

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298931

(P2005-298931A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl.⁷

C 2 2 C 9/00
 C 2 2 C 9/06
 C 2 2 F 1/08
 // C 2 2 F 1/00

F I

C 2 2 C 9/00
 C 2 2 C 9/06
 C 2 2 F 1/08 B
 C 2 2 F 1/00 6 O 1
 C 2 2 F 1/00 6 6 1 A

テーマコード (参考)

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-118968 (P2004-118968)

(22) 出願日 平成16年4月14日 (2004.4.14)

(71) 出願人 000176822

三菱伸銅株式会社
 東京都千代田区二番町3番地

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 詔男

(74) 代理人 100089037

弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100094400

弁理士 鈴木 三義

(74) 代理人 100107836

弁理士 西 和哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅合金及びその製造方法

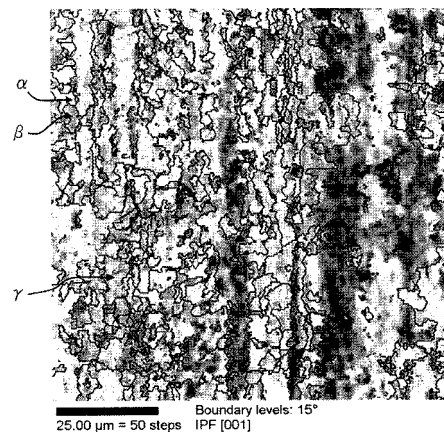
(57) 【要約】

【課題】 銅合金からなる母材の強度を増大させると共に、その伸びも向上させることができ、ひいては良好な曲げ加工性を備え、耐熱クリープ性にも優れた銅合金及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る銅合金は、少なくともジルコニウムを重量%で、0.005以上0.5以下の範囲で含有する銅合金であって、結晶粒径が1.5 μm 以下の結晶粒からなる第一粒子群と、結晶粒の形状が一方方向に伸びており、結晶粒径が1.5 μm より大きく7 μm より小さな結晶粒からなる第二粒子群と、結晶粒径が7 μm 以上の結晶粒からなる第三粒子群とを備え、結晶粒径について集計した単位面積に占める、前記第一粒子群の合計面積比を、前記第二粒子群の合計面積比を、前記第三粒子群の合計面積比を、 $+ + = 1$ と定義したとき、前記と前記の和は前記より大きく、かつ、前記は前記より小さいことを特徴としている。

。

【選択図】 図1

100×100 μm 

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともジルコニウムを重量%で、0.005以上0.5以下の範囲で含有する銅合金であって、

結晶粒径が1.5 μm 以下の結晶粒からなる第一粒子群と、結晶粒の形状が一方向に伸びており、結晶粒径が1.5 μm より大きく7 μm より小さな結晶粒からなる第二粒子群と、結晶粒径が7 μm 以上の結晶粒からなる第三粒子群とを備え、

結晶粒径について集計した単位面積に占める、前記第一粒子群の合計面積比を、前記第二粒子群の合計面積比を、前記第三粒子群の合計面積比を、 $+ + = 1$ と定義したとき、

前記と前記の和は前記より大きく、かつ、前記は前記より小さいことを特徴とする銅合金。

【請求項 2】

前記は0.02以上0.40以下であり、かつ、前記は0.40以上0.70以下であることを特徴とする請求項1に記載の銅合金。

【請求項 3】

前記第二粒子群及び前記第三粒子群をなす結晶粒において、長軸方向の長さをa、短軸方向の長さをb、前記bを前記aで除した値をアスペクト比と定義したとき、前記第二粒子群及び前記第三粒子群のアスペクト比の平均値は0.24以上0.45以下であることを特徴とする請求項1に記載の銅合金。

【請求項 4】

前記銅合金は、ランダム方位に対する $\{110\} <112>$ 結晶方位の強度比が10倍以上であり、かつ、ランダム方位に対する $\{112\} <111>$ 結晶方位の強度比が20倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の銅合金。

【請求項 5】

前記銅合金は、クロム、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、チタニウム、ニッケル、リン、スズ、亜鉛、カルシウム、コバルトのいずれか1種又は2種以上の元素を選択して、重量%で、0.001以上3.0以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1に記載の銅合金。

【請求項 6】

前記銅合金は、炭素、酸素、および、クロム、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、チタニウム、ニッケル、リン、スズ、亜鉛、カルシウム、コバルトのいずれか1種又は2種以上の元素の酸化物、のいずれか1つ又は2つ以上を選択して、重量%で、0.0005以上0.005以下の範囲で含有することを特徴とする請求項1に記載の銅合金。

【請求項 7】

少なくともジルコニウムを重量%で、0.005以上0.5以下の範囲で含有する銅合金からなる母材に対して、溶体化処理または熱間圧延処理を施す第一工程と、

前記第一工程を経た母材に対して、圧延率が90%以上の冷間圧延を施す第二工程と、を少なくとも具備したことを特徴とする銅合金の製造方法。

【請求項 8】

前記第二工程を経た母材に対して、時効処理または歪取り焼鈍処理を施す第三工程を備えたことを特徴とする請求項7に記載の銅合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細な結晶粒から構成され、結晶粒の形状とその配列形態を制御した銅合金及びその製造方法に係る。より詳細には、端子、コネクタ、リードフレーム、銅合金箔等として利用した際に、良好な曲げ特性を示す銅合金及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、銅合金からなる母材に圧延法を用いて、例えば溶体化処理後、圧延と時効処理を施し、微細な析出物を分散させた後に強加工を施し、母材内に歪を高密度に蓄積させて、低温型動的再結晶（または動的連続再結晶とも呼ぶ）を発生させることにより、結晶粒を微細化させる技術が知られている（例えば、特許文献1を参照）。

【0003】

このような技術を用い純銅及び銅合金に対して上記の強加工を施すと、加工熱により加工処理の途中で回復または再結晶が起こり、母材内に所望の歪を蓄積させることは困難である。また、加工後は熱的に不安定であり、時効または歪取り焼鈍を行うと、銅合金の伸びは向上するが、その強度は低下してしまう傾向がある。

10

【0004】

これに対して、銅合金にZrを含めると、上記の強加工を施した際の様相が変わる。すなわち、Zrを含有させた銅合金からなる母材に強加工を施すと、加工処理の途中で加工熱による回復または再結晶が起こりにくくなり、母材内に所望の歪を蓄積させることが可能となる。しかしながら、Zrを含有させた銅合金からなる母材であっても、一旦析出させた後に強加工を施すと、銅合金の伸びの向上は少なかった。

【0005】

また、強加工してから析出させた場合に比較して、耐熱クリープ及びばね性に劣る。図8は、Cu-Zr系化合物の析出状態を説明するための模式図である。図8から明らかなように、Cu-Zr系析出物83は粒界析出タイプであることから、析出させてから結晶粒81の微細化を図るよりも、先ず結晶粒81の微細化を図り粒界82の表面積を増大させてからCu-Zr系析出物83を析出させた方が有効に働くためと思われる。なお、図8において80は顕微鏡の視野を表す。

20

【0006】

ところで、加工硬化能の高い母材としてTiやNi、Snを高濃度を含む銅合金が用いられている。しかしながら、このような銅合金は、強加工自体が困難であり、生産性が低いという問題があった。Zrを高濃度を含む銅合金においては、過剰なZrが粒界に偏析してめっき性を劣化させることが知られている。

【0007】

上述した圧延法を銅合金に適用し、その圧延率が90%以下の場合には、Zrを含まない銅合金はもとより、Zrを含有させた銅合金であっても、その結晶粒の粒径が大きく、銅合金の伸びが小さいことが分かっている。また、Zrを含まない銅合金はもとより、Zrを含有させた銅合金であっても、図6に示すように、結晶方位{110}<112>面の強度は10倍より低く、結晶方位{112}<111>面の強度比が20倍を越えていた。

30

【0008】

銅合金を加工処理する方法としては、上記圧延法の他に、ECA P (Equal Channel Angular Pressing) 法（例えば、特許文献2参照）、ARB (Accumulative Roll Bonding) 法（例えば、特許文献3参照）、メカニカルミリング (Mechanical Milling) 法（例えば、特許文献4参照）、多軸多段加工法（例えば、特許文献5参照。）、等が挙げられる。

40

【0009】

前記特許文献1～5に開示されたような方法を用いることにより、銅合金を加工処理し、その結晶粒を微細化させることは可能であるが、これらの各方法は均一に1μm以下の微細な結晶粒を形成してしまうため、結晶粒の表面積が通常の結晶組織に比べて極端に大きくなってしまふ。そのため、室温以上の高い温度環境下での粒界拡散による応力緩和が大きく、耐熱クリープ性に劣る。よって、これらの各方法を採用した場合に結晶粒微細化による強度向上と耐熱クリープ性を両立させることは極めて困難であった。

【0010】

上述したように、従来は、圧延法により銅合金の強度を高めようとする場合、圧延率を

50

高くする手法が採用されてきた。しかし、圧延率を高く設定するとこの処理を経た銅合金の強度は上がる反面、その伸びは小さくなり、曲げ加工性も悪くなる傾向にあった。したがって、強度、伸びおよび曲げ加工性の3点が共に優れる銅合金や、耐熱クリープ性を兼ね備えた結晶組織制御方法の開発が期待されていた。

【特許文献1】特開2002-356728号公報

【特許文献2】古川、堀田、根本、T G . L a n d o n : 金属、70、11(2000)971

【特許文献3】西山、佐海、斉藤：銅と銅合金、41、1(2002)246

【特許文献4】高木、木村：まてりあ、34、8(1995)959

【特許文献5】第42回銅及び銅合金技術研究会講演大会講演概要集、P. 55

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、圧延法を用いて母材の強度を高めようとする際、圧延率を高くした場合に、銅合金からなる母材の強度を増大させると共に、その伸びも向上させることができ、ひいては良好な曲げ加工性を備え、耐熱クリープ特性にも優れた銅合金及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る銅合金は、少なくともジルコニウムを重量%で、0.005以上0.5以下の範囲で含有する銅合金であって、結晶粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の結晶粒からなる第一粒子群と、結晶粒の形状が一方向に伸びており、結晶粒径が $1.5\mu\text{m}$ より大きく $7\mu\text{m}$ より小さな結晶粒からなる第二粒子群と、結晶粒径が $7\mu\text{m}$ 以上の結晶粒からなる第三粒子群とを備え、結晶粒径について集計した単位面積に占める、前記第一粒子群の合計面積比を、前記第二粒子群の合計面積比を、前記第三粒子群の合計面積比を、 $+ + = 1$ と定義したとき、前記と前記の和は前記より大きく、かつ、前記は前記より小さいことを特徴としている。

20

【0013】

上記銅合金は、3つの粒子群、すなわち第一粒子群と第二粒子群と第三粒子群が混在した形態をなしている。特に、第一粒子群は平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の結晶粒からなるのに対して、第二粒子群は結晶粒の形状が一方向に伸びており、結晶粒径が $1.5\mu\text{m}$ より大きく $7\mu\text{m}$ より小さな結晶粒からなり、また第三粒子群は第二粒子群よりさらに大きな結晶粒すなわち結晶粒径が $7\mu\text{m}$ 以上という結晶粒からなる。第一粒子群は、 $1.5\mu\text{m}$ 以下の極めて微細な結晶粒から構成されているので、銅合金に強度と伸びのバランスをもたらす。第二粒子群と第三粒子群は、第一粒子群を構成する結晶粒より大きな結晶粒からなるので、耐熱クリープ性の劣化を抑える。また、第二粒子群と第三粒子群を結晶粒径 $7\mu\text{m}$ で区別したのは、 $7\mu\text{m}$ 以下の合計面積比が0.5を越えると強度及び伸びの向上が見られるためである。このような3つの粒子群からなる形態は、少なくともジルコニウムを重量%で、0.005以上0.5以下の範囲で含有する銅合金において確認される。

30

【0014】

また、結晶粒径について集計した単位面積に占める、前記第一粒子群の合計面積比を、前記第二粒子群の合計面積比を、前記第三粒子群の合計面積比を、 $+ + = 1$ と定義したとき、前記と前記の和が前記より大きく、かつ、前記が前記より小さい、という条件を満たす銅合金は、高い強度、大きな曲げ加工性および優れた耐熱クリープ性を兼ね備えることができる。

40

【0015】

さらに、かかる構成において、組成をCu-0.101Zrとした場合、前記が0.02以上0.40以下であり、かつ、前記が0.40以上0.70以下である銅合金は、 390N/mm^2 以上の引張強度と、4%以上の伸びと、 205×1000 時間の加熱後も70%以上の耐熱クリープ性とを兼ね備えていることから、強度、伸び、曲げ加

50

工性および耐熱クリープ性のバランスが最適となるのでより好ましい。

【0016】

これに加えて、第二粒子群及び第三粒子群をなす結晶粒において、長軸方向の長さを a 、短軸方向の長さを b 、前記 b を前記 a で除した値をアスペクト比と定義したとき、第二粒子群及び第三粒子群のアスペクト比の平均値を 0.24 以上 0.45 以下の範囲内に限定すると、機械的性質の異方性の拡大を抑えた銅合金の提供が可能となる。微細な結晶粒と大きな結晶粒とを組み合わせた形態は、結晶粒同士の界面において生じるクロススベリを抑制するように働き、銅合金に強度と伸びのバランスをもたらすとともに、微細な結晶粒のみで構成された場合に見られる熱クリープ特性の劣化も防止する、と本発明者らは考えている。少なくともジルコニウムを重量%で、 0.005 以上 0.5 以下の範囲で含有する銅合金において、このように、強度と伸びをバランスよく備えるとともに、良好な曲げ加工性も併せ持つことが確認された。

10

【0017】

前記銅合金は、ランダム方位に対する $\{110\} <112>$ 結晶方位の強度比が 10 倍以上であり、かつ、ランダム方位に対する $\{112\} <111>$ 結晶方位の強度比が 20 倍以下であることが好ましい。

かかる構成は、銅合金において、オイラー角 ($F a i$) とランダム方位に対する X 線回折強度との関係性を評価することにより検証される。このような強度比の関係は、本発明に係る銅合金の圧延集合組織が、純 Cu 型から Brass 型へ変わったことを示しており、この圧延集合組織の変化はせん断帯の形成を促進し、結晶粒微細化をもたらすことから好ましい。

20

ただし、上記結晶方位は、圧延した板を構成する一つの結晶粒において、圧延面に平行に (hkl) 面、圧延方向に平行に $[uvw]$ 方向が向いているとき、この結晶粒の結晶方位は $(hkl)[uvw]$ 方位とする定義に基づく表記である。

【0018】

前記銅合金は、クロム、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、チタニウム、ニッケル、リン、スズ、亜鉛、カルシウム、コバルトのいずれか 1 種又は 2 種以上の元素を選択して、重量%で、 0.001 以上 3.0 以下の範囲で含有してもよい。

銅合金にこれらの元素を適宜含有させることにより、さらに強度の向上を図ることができるので好ましい。

30

【0019】

また、前記銅合金は、炭素、酸素、および、クロム、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、チタニウム、ニッケル、リン、スズ、亜鉛、カルシウム、コバルトのいずれか 1 種又は 2 種以上の元素の酸化物、のいずれか 1 つ又は 2 つ以上を選択して、重量%で、 0.0005 以上 0.005 以下の範囲で含有しても構わない。

銅合金にこれらの元素を適宜含有させることにより、プレス打ち抜き加工時における破断起点として有効に作用し、プレス打ち抜き性を良好にし、ひいては金型摩耗が少なくなることから好ましい。

【0020】

本発明に係る銅合金の製造方法は、少なくともジルコニウム (Zr) を重量%で、 0.005 以上 0.5 以下の範囲で含有する銅合金からなる母材に対して、溶体化処理または熱間圧延を施す第一工程と、前記第一工程を経た母材に対して、 90% 以上の冷間圧延を施す第二工程と、を少なくとも具備したことを特徴としている。

40

【0021】

Zr を僅かに含んでなる銅合金の母材を溶体化処理する第一工程と、この第一工程を経た母材に対して 90% 以上の冷間圧延を施す第二工程とを少なくとも備えることにより、銅合金をなす結晶粒を微細化させ、その銅合金の強度及び伸びを向上させることができる。したがって、本発明に係る製造方法によれば、圧延法を用いて母材の強度を高めようとする際、圧延率を高くした場合に、銅合金からなる母材の強度を増大させると共に、その伸びも向上させることができ、ひいては良好な曲げ加工性を備えた銅合金を製造できる。

50

【 0 0 2 2 】

また、本発明に係る製造方法を構成する第一工程と第二工程は既存の量産設備にて対応できることから、製造コストの増加を招くことなく、更なる低コスト化を図りつつ、上述した強度と伸びをバランスよく備えるとともに、良好な曲げ加工性も併せ持つ銅合金の大量生産をもたらす。

【 0 0 2 3 】

上記銅合金の製造方法は、前記第二工程を経た母材に対して、時効処理または歪取り焼鈍を施す第三工程を備えてもよい。

第二工程を経た母材に対して時効処理を施すことによって、Zrとその他の元素を析出させることにより更に高い強度で、かつ、大きな伸びを有する銅合金を製造できることから好ましい。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 4 】

本発明に係る銅合金は、少なくともジルコニウムを微量含有し、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の結晶粒からなる第一粒子群とこの第一粒子群より大きな結晶粒からなる第二粒子群及び第三粒子群からなり、かつ、結晶粒径について集計した単位面積に占める、前記第一粒子群の合計面積比、前記第二粒子群の合計面積比、および前記第三粒子群の合計面積比が、との和がより大きく、かつ、がより小さい、という条件を満たしているので、高い強度、大きな曲げ加工性および優れた耐熱クリープ性を兼ね備えることができる。したがって、本発明の銅合金は、優れた耐久性と柔軟性とを兼ね備えた端子やコネクタ、リードフレーム、銅合金箔等の提供を可能とする。

【 0 0 2 5 】

本発明に係る銅合金の製造方法は、少なくともジルコニウム(Zr)を重量%で、0.005以上0.5以下の範囲で含有する銅合金からなる母材に対して、溶体化処理(または熱間圧延)を施す第一工程を経た母材に対して、90%以上の冷間圧延を施す第二工程を行うことにより、圧延法を用いて母材の強度を高めようとする際、圧延率を高くした場合に、銅合金からなる母材の強度を最大限増大させると共に、その伸びも最大限向上させることができ、ひいては良好な曲げ加工性を備えた銅合金を製造できる。

【 0 0 2 6 】

ゆえに、本発明によれば、従来、圧延法により銅合金の強度を高めようとする場合、圧延率を高くする手法を用いたときの課題、すなわち、圧延率を高く設定するとこの処理を経た銅合金の強度は上がる反面、その伸びは小さくなり、曲げ加工性も悪くなるという問題が解消される。また、上記2つの工程は既存の量産設備にて対応できることから、上述した強度と伸びをバランスよく備えるとともに、良好な曲げ加工性も併せ持つ銅合金の大量生産に貢献する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 7 】

以下では、本発明に係る銅合金の一実施形態を図面に基づいて説明する。図1～図4は、本発明に係る銅合金が第一粒子群と第二粒子群が混在した形態からなる等の特徴を有することを示している。

【 0 0 2 8 】

図1は本発明に係る銅合金(実施例3)の表面をリン酸水溶液で電解研磨後SEMのEBSP解析を用いて $100\mu\text{m}$ 角の視野にわたって観察した結果であり、IPF像を表した画像である。図1において、紙面の縦方向が圧延方向で、横方向が圧延方向と垂直をなす方向である。図1において灰色の領域は結晶方位差が 2° であることを、黒色の領域は 15° であることを示している。ここで、IPF[001]とは、Inverse Pole Figure[001]の略称であり、解析方向がND軸の逆極点図と定義される。本発明では 15° 以上の領域を1つの結晶粒とみなした。図1の画像から、本発明に係る銅合金は、略円形をなし粒径が極めて小さい結晶粒と、圧延方向に長く伸び粒径が結晶粒より大きな結晶粒と、粒径が結晶粒より大きな結晶粒とが混在しており、結晶粒と結晶粒は圧延

10

20

30

40

50

方向に伸びた形状を有することが分かった。

【0029】

図2は、図1に示した銅合金について、これを構成する結晶粒の粒径とその頻度を調べた結果を表すグラフである。

図2より、本発明に係る銅合金は、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ 以下の結晶粒からなる第一粒子群と、この第一粒子群を構成する結晶粒より平均粒径が大きく、粒径が $1.5\mu\text{m}$ から $7\mu\text{m}$ の間に分布する結晶粒からなる第二粒子群と、この第二粒子群を構成する結晶粒より平均粒径が大きな粒径をもつ第三粒子群から構成されていることが分かった。特に、上述したように、結晶粒と結晶粒はその形状が一方向（圧延方向）に伸びているという特徴も備えている。

10

【0030】

図3は、圧延率を変更して作製した銅合金において、結晶粒径について集計した単位面積に占める、前記第一粒子群の合計面積比、前記第二粒子群の合計面積比、および前記第三粒子群の合計面積比を示すグラフの一例である。図4は、図3において圧延率が99.7以上の領域を拡大して示すグラフである。

【0031】

図3および図4より、以下の点が明らかとなった。

(1) 関係式 $+ <$ が成立する領域

圧延率が低い場合（図3において90%より小さな圧延率の場合）、第一粒子群～第三粒子群の各合計面積比は、 $+ <$ の関係にある（図3において領域（1）、領域（2）で示す範囲）。作製された銅合金は強度・伸びが低く、耐熱クリープは良好となる（詳細は下記表1を参照）。

20

【0032】

(2) 関係式 $< +$ が成立する領域

圧延率が高い場合（図3において90%を超える圧延率の場合）、第一粒子群～第三粒子群の各合計面積比は、 $< +$ の関係にある（図3において領域（3）で示す範囲）。 $< +$ の関係が成立する条件下で作製された銅合金は、強度・伸びが高く、耐熱クリープも良好となる（詳細は下記表1を参照）。

【0033】

(3) 関係式 $<$ が成立する領域

圧延率が極端に高い場合（図3及び図4において99.975%を超える圧延率の場合）、第一粒子群～第三粒子群の各合計面積比は、 $<$ の関係にある（図4において領域（4）で示す範囲）。 $<$ の関係が成立する条件下で作製された銅合金は、強度・伸びについては高いが、耐熱クリープが低下してしまう（詳細は下記表1を参照）。

30

表1は、図3および図4に示した銅合金において、引張強さ、伸び、耐熱クリープについて測定した結果を纏めたものである。

【0034】

【表 1】

第二粒子群の 合計面積比 β	第一粒子群の合計面積比 α		
	0~0.02	0.02~0.40	0.40~1
0~0.40	第三粒子群：0.58~1 [図 3 (1)] 圧延率：約 72% 以下 特徴：圧延率が低い為、強度・伸び不足だが、結晶粒径が大きい為、耐熱クリープは良好。 引張強さ：380 N/mm ² 以下 伸び：— 耐熱クリープ：70% 以上	×：第一粒子群がこの範囲にあるとき、第二粒子群は 0.40 以上となるので、請求項 7 に記載の製造方法の範囲内では、実質的には存在しない。	第三粒子群：0~0.20 [図 4 (4)] 圧延率：99.98% 以上 特徴：圧延率が高く結晶粒が非常に微細化されているので、強度・伸びが高いが、耐熱クリープ低下。 引張強さ：500 N/mm ² 以上 伸び：6% 以上 耐熱クリープ：70% 以下
0.40~0.70	第三粒子群：0.28~0.60 [図 3 (2)] 圧延率：約 72%~88% 特徴：圧延率が不十分な為、強度・伸び不足だが、結晶粒微細化が不十分なので、耐熱クリープ良好。 引張強さ：390 N/mm ² 以下 伸び：4% 以下 耐熱クリープ：70% 以上	第三粒子群：0.50~0.16 図 3 (3)、図 4 (3)] 圧延率：約 88%~99.98% 特徴：圧延率が十分なので強度があり結晶粒微細化が進んで伸びもある。結晶粒径のバランスが良いので耐熱クリープ低下せず良好。 引張強さ：390 N/mm ² 以上 伸び：4% 以上 耐熱クリープ：70% 以上	×：第一粒子群がこの範囲にあるとき、第二粒子群は 0.40 以下となるので、請求項 7 に記載の製造方法の範囲内では、実質的には存在しない。
0.70~1	×：初期の結晶粒径を非常に小さくしなければならないので、圧延法では実現が困難。圧延法以外の方法で作製できたとしてもコストが嵩み、耐熱クリープ性も芳しくない。		

10

20

30

【0035】

表 1 より、Cu - 0.101 重量% Zr の組成の場合において、第一粒子群の合計面積比が 0.02 ~ 0.4、かつ、第二粒子群の合計面積比が 0.4 ~ 0.7 にあるとき、大きな引張強さ (390 N/mm² 以上) と伸び (4% 以上) に加えて、優れた耐熱クリープ性 (70% 以上) も備えた銅合金が得られることが分かった。

【0036】

図 5 は、図 1 に示した銅合金の表面を構成し第二粒子群をなす結晶粒と第三粒子群をなす結晶粒について、アスペクト比とその面積比の関係を示すグラフ (a) と、アスペクト比の定義を示す模式図 (b) である。なお、(a) においてアスペクト比 0.92 以上は第一粒子群を示す。図 5 (b) に示すように、アスペクト比は、結晶粒および結晶粒において、長軸方向の長さを a、短軸方向の長さを b、前記 b を前記 a で除した値と定義した。図 5 (a) の結果から、結晶粒のアスペクト比は 0.32 付近に極大値を有することが分かった。なお、アスペクト比が 0.3 で極大値を示すということは、長手 (長軸方向) に 3 倍伸びた結晶粒が多く存在することを意味する。

40

【0037】

表 2 及び表 3 は、第二及び第三粒子群の平均アスペクト比について測定した結果を纏めたものである。

表 3 の条件 C より、第二及び第三粒子群の平均アスペクト比が 0.24 ~ 0.45 にあ

50

るとき、大きな引張強さ（ 390 N/mm^2 以上）と伸び（ 4% 以上）、及び、優れた耐熱クリープ性（ 70% 以上）が得られる。また、アスペクト比が低すぎないので異方性が 0.6 以上あっても問題にならないことが分かった。

【0038】

上述したように、本発明に係る銅合金は、第一粒子群と第二粒子群が混在した形態をなしている。第一粒子群は、 $1.5 \mu\text{m}$ 以下の極めて微細な結晶粒から構成されているので、銅合金に強度と伸びのバランスをもたらし、第二粒子群は、第一粒子群を構成する結晶粒より大きな結晶粒からなるので、耐熱クリープ性の低下を抑制する。その結果、強度と伸びをバランスよく備え、かつ耐熱クリープ性に優れた銅合金が得られる。

【0039】

【表2】

条件	α	β	第二及び第三粒子群の平均アスペクト比		
			0~0.24	0.24~0.45	0.45~1
A	0~0.02	0~0.40	圧延率：約50%~72% 圧延率が不十分な為、強度が不足。加工硬化しているので伸びは小さい。 また、結晶粒が圧延方向に伸びているので異方性が大きい。	圧延率：約30%~50% 圧延率が低い為、強度が低い。加工硬化し始めているので伸びは良くない。 また、結晶粒が圧延方向に伸び始めているので異方性が出始めている。	圧延率：0~約30% 圧延率が低い為、強度が低い。加工硬化していないので伸びは良い。また、結晶粒が圧延方向に伸びていないので異方性も殆どない。
			引張強さ： 380 N/mm^2 以下	引張強さ： 340 N/mm^2 以下	引張強さ： 320 N/mm^2 以下
			伸び：4% 以下	伸び：4% 以上	伸び：4% 以上
			異方性：0.6 以下	異方性：0.6 以上	異方性：0.8 以上
B	0~0.02	0.40~0.70	耐熱クリープ：70% 以上	耐熱クリープ：70% 以上	耐熱クリープ：70% 以上
			圧延率：約72%~88% 圧延率が不十分な為、強度が不足。加工硬化しているので伸びは小さい。 また、結晶粒が圧延方向に伸びているので異方性が大きい。	×：第一及び第二粒子群の合計面積比が左記の範囲にあるとき、第二及び第三粒子群の平均アスペクト比は0.24以下となるので、請求項7に記載の製造方法の範囲内では、実質的には存在しない。	
			引張強さ： 390 N/mm^2 以下		
			伸び：4% 以下		
			異方性：0.6 以下		
			耐熱クリープ：70% 以上		

注1）異方性とは、（TD方向の伸び／LD方向の伸び）を表す。

注2）異方性が1に近いほど、異方性がないことを示す。

【0040】

10

20

30

40

【表 3】

条件	α	β	第二及び第三粒子群の平均アスペクト比		
			0~0.24	0.24~0.45	0.45~1
C	0.02 ~ 0.40	0.40 ~ 0.70	×：第一及び第二粒子群の合計面積比が左記の範囲にあるとき、第二及び第三粒子群の平均アスペクト比は0.24以上となるので、請求項7に記載の製造方法の範囲内では、実質的には存在しない。	[本発明]圧延率：約88%~99.98% 特徴：圧延率が十分なので強度があり結晶粒微細化が進んで伸びもある。 また、アスペクト比が低すぎないので異方性も問題にならない。 ----- 引張強さ：390 N/mm ² 以上 伸び：4% 以上 ----- 異方性：0.6 以上 ----- 耐熱クリープ：70% 以上	×：第一及び第二粒子群の合計面積比が左記の範囲にあるとき、第二及び第三粒子群の平均アスペクト比は0.45以下となるので、請求項7に記載の製造方法の範囲内では、実質的には存在しない。
D	0.40 ~ 1	0 ~ 0.40	×：第一及び第二粒子群の合計面積比が左記の範囲にあるとき、第二及び第三粒子群の平均アスペクト比は0.45以上となるので、請求項7に記載の製造方法の範囲内では、実質的には存在しない。	圧延率：99.98%以上 圧延率が高く結晶粒が非常に微細化されているので、強度、伸びが高く、異方性もほとんど無いが、耐熱クリープ性が極端に悪い。 ----- 引張強さ：495 N/mm ² 以上 伸び：5% 以上 ----- 異方性：0.6 以上 ----- 耐熱クリープ：70% 以下	

10

20

【0041】

30

表4及び表5は、本発明に係る銅合金において、添加元素（クロム、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、チタニウム、ニッケル、リン、スズ、亜鉛、カルシウム、コバルト、炭素、酸素のいずれか1種又は2種以上の元素を選択した場合）を加えたとき観測された各種特性〔（イ）第一粒子群の平均粒径とアスペクト比の平均、（ロ）第二粒子群の平均粒径とアスペクト比の平均、（ハ）採取方向ごとの引張強さ、伸び、パネ限界値、（ニ）導電率、（ホ）ランダム方位に対する{110}<112>結晶方位の強度比、ランダム方位に対する{112}<111>結晶方位の強度比〕を纏めたものである。

【0042】

表4及び表5より、以下の点が明らかとなった。

40

（1）銅合金にこれらの元素（クロム、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、チタニウム、ニッケル、リン、スズ、亜鉛、カルシウム、コバルトのいずれか1種又は2種以上の元素）を、重量%で、0.001以上3.0以下の範囲で含有させることにより、さらに強度の向上を図ることができる。

【0043】

（2）前記銅合金は、炭素、酸素、および、クロム、シリコン、マグネシウム、アルミニウム、鉄、チタニウム、ニッケル、リン、スズ、亜鉛、カルシウム、コバルトのいずれか1種又は2種以上の元素の酸化物、のいずれか1つ又は2つ以上を選択して、重量%で、0.0005以上0.005以下の範囲で含有させることにより、プレス打ち抜き加工時における破断起点として有効に作用し、プレス打ち抜き性を良好にし、ひいては金型摩耗が少なくなるのでより好ましい。

50

【 0 0 4 4 】

(3) ランダム方位に対する { 1 1 0 } < 1 1 2 > 結晶方位の強度比が 1 0 倍以上、かつ、ランダム方位に対する { 1 1 2 } < 1 1 1 > 結晶方位の強度比が 2 0 倍以下の範囲とした本発明に係る銅合金は、その圧延集合組織が、純 C u 型から B r a s s 型へ変化したこと (図 6) を示しており、この圧延集合組織の変化はせん断帯の形成を促進し、結晶粒微細化をもたらす。

【 0 0 4 5 】

【 表 4 】

		成分 [重量%]					合計面積比			平均 アスペクト比
		Cu	Zr	Cu, Zr, C, O 以外の 元素	C	O	第一 粒子 群	第二 粒子 群	第三 粒子 群	第二及び 第三粒子 群
実 施 例	1	残	0.101	--	0.0003	0.0003	0.077	0.563	0.360	0.31
	2	残	0.103	Cr=0.273	0.0002	0.0007	0.057	0.553	0.390	0.35
	3	残	0.098	Cr=0.246, Si=0.018	0.0003	0.0009	0.053	0.578	0.369	0.30
	4	残	0.095	Cr=0.256, Si=0.024, Mg=0.030	0.0004	0.0005	0.055	0.568	0.377	0.28
	5	残	0.073	Cr=0.296, Si=0.021, Co=0.05	0.0003	0.0007	0.055	0.542	0.403	0.35
	6	残	0.085	Cr=0.302, Al=0.054, Ca=0.004	0.0003	0.0006	0.051	0.587	0.362	0.33
	7	残	0.075	Cr=0.144, Al=0.053, Fe=0.187, Ti=0.100	0.0003	0.0006	0.044	0.548	0.408	0.32
	8	残	0.100	Mg=0.68, P=0.004	0.0003	0.0003	0.043	0.586	0.371	0.38
	9	残	0.076	Si=0.39, Ni=1.58, Sn=0.41, Zn=0.48	0.0002	0.0007	0.056	0.587	0.357	0.26
	10	残	0.080	Fe=2.21, P=0.032, Zn=0.13	0.0003	0.0009	0.042	0.563	0.395	0.39
比 較 例	1	残	0.098	Cr=0.246, Si=0.018	0.0003	0.0009	0.015	0.396	0.589	0.16
	2	残	0.098	Cr=0.246, Si=0.018	0.0003	0.0009	0.480	0.358	0.162	0.47
	3	残	0.004	Cr=0.252, Si=0.021	0.0003	0.0009	0.019	0.388	0.593	0.19

【 0 0 4 6 】

【表 5】

		採取 方向	引張 強さ [N/mm ²]	伸 び [%]	バネ 限界値 [N/mm ²]	導電率 [%IACS]	ランダム方 位に対する {110}<112> 結晶方位の 強度比	ランダム方 位に対する {112}<111> 結晶方位の 強度比	205℃×1000時間 暴露後の 残留応力率 [%]
実 施 例	1	L.D.	503	10	306	87	19.3	12.2	77.3
		T.D.	506	9	335				
	2	L.D.	567	11	390	85	23.3	9.3	77.8
		T.D.	572	10	390				
	3	L.D.	585	10	425	85	22.3	8.9	80.7
		T.D.	589	11	464				
	4	L.D.	644	9	532	79	22.9	9.9	76.9
		T.D.	668	10	599				
	5	L.D.	588	11	423	83	23.8	10.8	79.2
		T.D.	591	12	431				
	6	L.D.	583	12	405	84	22.7	12.1	77.9
		T.D.	587	10	417				
	7	L.D.	636	10	525	76	23.6	12.1	80.6
		T.D.	638	9	547				
	8	L.D.	615	9	432	61	23.2	10.0	72.2
		T.D.	637	8	512				
	9	L.D.	753	8	572	43	23.1	11.3	74.5
		T.D.	755	8	647				
	10	L.D.	574	7	303	59	22.3	10.5	71.3
		T.D.	583	6	332				
比 較 例	1	L.D.	514	4	372	88	6.6	26.9	89.3
		T.D.	501	1	380				
	2	L.D.	591	12	432	84	23.4	8.2	62.1
		T.D.	593	11	431				
	3	L.D.	482	18	335	91	9.7	21.2	65.4
		T.D.	512	6	385				

【 0 0 4 7 】

【表 6】

	Cu	Zr	Cr	Si	C	0	打抜き加工による金型摩耗の 平均変化率の相対比（比較例 4を1とした）
実施例 3	残	0.098	0.246	0.018	0.0003	0.0009	0.49
比較例 4	残	0.103	0.257	0.022	<0.0001	<0.0001	1.00

【 0 0 4 8 】

< 抜打ち加工による金型摩耗試験 >

市販のWC基超硬合金製金型を用い、各種条材（薄板をコイル状に巻いた部材）に直径2mmの円孔をプレス打抜きにより100万個あけた。この時、条材に形成される初期1

10

20

30

40

50

0 個の平均孔径と最後の 10 個の平均孔径の変化量を 100 万で割って平均変化率を求めた。この求めた平均変化率のうち、比較例 4 の条材の平均変化率を 1 として、これに対する相対割合を求め評価した（表 6）。したがって平均変化率が小さいほど金型を摩耗させない条材であることを示す。

【0049】

本発明に係る銅合金は、少なくともジルコニウム（Zr）を重量％で、0.005 以上 0.5 以下の範囲で含有する銅合金からなる母材に対して、溶体化処理（または熱間圧延）を施す第一工程と、前記第一工程を経た母材に対して、90％以上の冷間圧延を施す第二工程とを少なくとも備えた製造方法により作製することができる。この 2 つの工程により、銅合金をなす結晶粒を微細化させ、その銅合金の強度及び伸びを向上させることができる。また、第二工程を経た母材に対して時効処理を施すことによって、Zr とその他の元素を析出させることにより、更に高い強度で、かつ、大きな伸びを有する銅合金を製造できることからより好ましい。

10

【0050】

上記第一工程をなす溶体化処理とは、980 程度の温度で行う熱間圧延処理と、その後に行われる水冷を用いた急冷処理を指す。上記第二工程をなす 90％以上の冷間圧延とは、圧延率が 90％以上の冷間強圧延であり、例えば 98％～99％の圧延率において 16 パス（圧延回数）にて肉厚を 0.25～0.13 t とする条件が好ましい。上記第三工程をなす時効は、例えば 400 の雰囲気温度に 4～5 時間放置する条件が採られる。その後、テンションレベラー（TL）を用いた形状修正処理や、400～450 の温度で歪取焼鈍を適宜施してもよい。

20

【0051】

これに対して、従来の銅合金の製造方法は、二段階の圧延処理が採られていた。すなわち、溶体化した後、まず 1 段目の冷間圧延（90％以下の圧延率で、肉厚を 1.0～4.0 t 程度にする条件）を行い、時効処理を介して、2 段目の冷間圧延（およそ 70～98％の圧延率で、肉厚を 0.15 t 程度にする条件）を行うものが利用されていた。

【0052】

このように製造工程に大きな違いが見られる銅合金について、引張強さ、伸び、ビッカース硬さ、バネ限界値、導電率を調べた結果を、表 7 に纏めて示す。従来の製造工程は、溶体化処理または熱間圧延処理後の圧延率が低い場合であり、本発明の製造工程は、従来より高い圧延率を施したものである。表 7 では、本発明の製法により得られた銅合金を試料 1（実施例 3）と、従来の製法によるものは試料 2 と呼称する。

30

【0053】

なお、引張強さ $[N/mm^2]$ とは、インストロン型万能試験機を用いて、JIS 5 号試験片により測定した数値である。伸び $[\%]$ とは、標点距離 50 mm における破断伸びにより測定した数値である。ビッカース硬さ $[HV]$ とは、JIS (Z 2244) により測定した数値である。バネ限界値 $Kb_{0.1} [N/mm^2]$ とは、JIS (H 3130) により測定した数値である。導電率 $[\% IACS]$ とは、JIS (H 0505) により測定した数値である。

【0054】

40

【表 7】

試料	引張強さ [N/mm ²]	伸び [%]	ビッカース硬さ [HV]	バネ限界値 Kb _{0.1} [N/mm ²]	導電率 [%IACS]
1	585	10.4	168	425	85
2	535	9.9	157	336	79

【0055】

50

表 7 から明らかなように、本発明に係る製法で得られた銅合金（試料 1）は、従来の製法による銅合金（試料 2）に比べて、すべての評価項目において改善された数値を有することが分かった。この結果より、本発明に係る製法は、強度と伸びをバランスよく備えるとともに、良好な曲げ加工性も併せ持つ銅合金を作製できると判断した。

【0056】

図 7 は、表 4 及び表 5 の実施例 3、比較例 1 及び比較例 2 について耐熱クリープ特性を調べた結果を示すグラフであり、横軸は温度が 205 の雰囲気中に暴露した時間 [hr]、縦軸は残留応力率 [%] である。残留応力率とは、所定時間暴露後の永久歪の測定により求めた数値である。

残留応力試験は片持ち式を用い、治具で曲げ応力を幅 10 mm、長さ 80 mm の試験片に負荷した。負荷応力は、各材料の 0.2 % 耐力の 80 % となるように、初期たわみ変位 δ_0 を与えた。加熱前に、室温で負荷応力を加えた状態で一定時間放置し、応力を除荷した後の位置を基準面とした。加熱は、恒温槽内大気中で所定の時間暴露した。その後、応力を除荷した後、基準面からの永久たわみ変位 δ_t を測定し、残留応力率を算出した。その算出には、残留応力率 [%] = $(1 - \delta_t / \delta_0) \times 100$ 、という式を用いた。

【0057】

図 7 より、比較例 2 で得られた銅合金は、暴露時間がおおよそ 50 時間という極めて短い時間のうちに残留応力率は 80 % を下回ってしまい、その後も時間の経過にともない残留応力率は緩やかに下降する傾向を示す。一方、本発明に係る製法で得られた実施例 3 の銅合金（試料 1）は、暴露時間の経過にともない残留応力率は減少傾向を示すが、暴露時間が 1000 時間経った後も残留応力率は 80 % を上回る数値を維持している。この結果から、本発明に係る実施例 3 の銅合金（試料 1）は優れた耐熱クリープ特性を有することが判明した。

【0058】

本発明者らは、溶体化処理または熱間圧延処理後の圧延率を 2 種類変化させて、同じ組成の銅合金からなる母材を用いた際に得られた銅合金の集合組織を調べた。

図 6 は、図 1 に示した銅合金について集合組織を調べた結果を示すグラフであり、横軸はオイラー角 Φ (deg) であり、縦軸はランダム方位に対する強度比である。オイラー角が 0 (deg) の強度比は、ランダム方位に対する {110} < 112 > 結晶方位の強度比を表す。同様に、25 (deg) の強度比はランダム方位に対する {123} < 634 > 結晶方位の強度比を、45 (deg) の強度比はランダム方位に対する {112} < 111 > 結晶方位の強度比を、それぞれ表している。

【0059】

図 6 において、点線 (3AR) と二点鎖線 (4AH) は本発明の製法で作製した銅合金の場合であり、前者は第二工程を施したものの (As Rolled 材) を、後者は第三工程を施したものの (時効材) を表す。実線 (1AR) と一点鎖線 (2AH) は本発明の範囲を外れた圧延率の低い条件で作製した銅合金の場合であり、前者および後者の意味は同様である。

【0060】

図 6 から明らかなように、本発明の製法により作製された銅合金は、ランダム方位に対する {110} < 112 > 結晶方位の強度比が 10 倍以上であり、かつ、ランダム方位に対する {112} < 111 > 結晶方位の強度比が 20 倍以下である、という特徴を備えている。これに対して、圧延率の低い条件 (比較例 1) で得られた銅合金は、結晶方位 {110} < 112 > 面の強度は 10 倍より低く、結晶方位 {112} < 111 > 面の強度比が 20 倍を越えていた。このように、本発明に係る銅合金の集合組織は、圧延率の低い条件で作製された銅合金のそれと大きく相違していることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明に係る銅合金は、圧延法を用いて母材の強度を高めようとする際、圧延率を高めた場合に、銅合金からなる母材の強度を増大させると共に、その伸びも向上させること

ができ、ひいては良好な曲げ加工性を備えており、かつ耐熱クリープ特性にも優れているので、優れた耐久性と柔軟性とを兼ね備えた端子やコネクタ、リードフレーム、銅合金箔等を作製するのに有効である。そして、この銅合金を用いた端子等は耐熱性に優れ、耐衝撃性を緩和する作用・効果をもつことができるので、比較的高い温度雰囲気を用いられる電気・電子機器や耐振動特性を求められる機器において、高い電氣的な接続安定性をもたらす。

【0062】

本発明に係る銅合金の製造方法は、既存の量産設備にて対応できることから量産性に優れていると共に、従来要した2回にわたる冷間圧延処理が1回で済むことから、大幅なコストダウンが図れるので、銅合金の低コスト化に寄与する。

10

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明に係る銅合金の表面をSEMを用いて観察した結果を示す図である。

【図2】図1の銅合金について、これを構成する結晶粒の粒径とその面積比との関係を示すグラフである。

【図3】圧延率を変更して作製した銅合金において、結晶粒径について集計した単位面積に占める第一乃至第三粒子群の合計面積比、 $\frac{A_1}{A}$ 、 $\frac{A_2}{A}$ 、 $\frac{A_3}{A}$ を示すグラフの一例である。

【図4】図3において圧延率が99.7以上の領域を拡大して示すグラフである。

【図5】図1の銅合金を構成し第二粒子群をなす結晶粒及び第三粒子群をなす結晶粒について、アスペクト比とその面積比の関係を示すグラフである。

20

【図6】図1（実施例3）の銅合金及び製造条件を変えて得た銅合金について集合組織を調べた結果を示すグラフである。

【図7】本発明に係る銅合金とその範囲を外れた場合の銅合金について耐熱クリープ特性を調べた結果を示すグラフである。

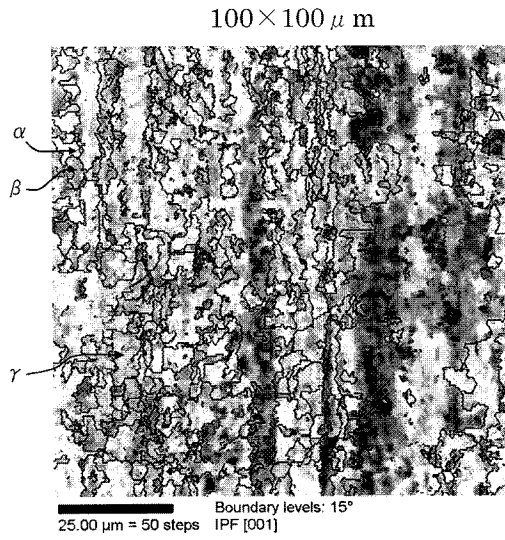
【図8】Cu-Zr系化合物の析出状態を説明するための模式図である。

【符号の説明】

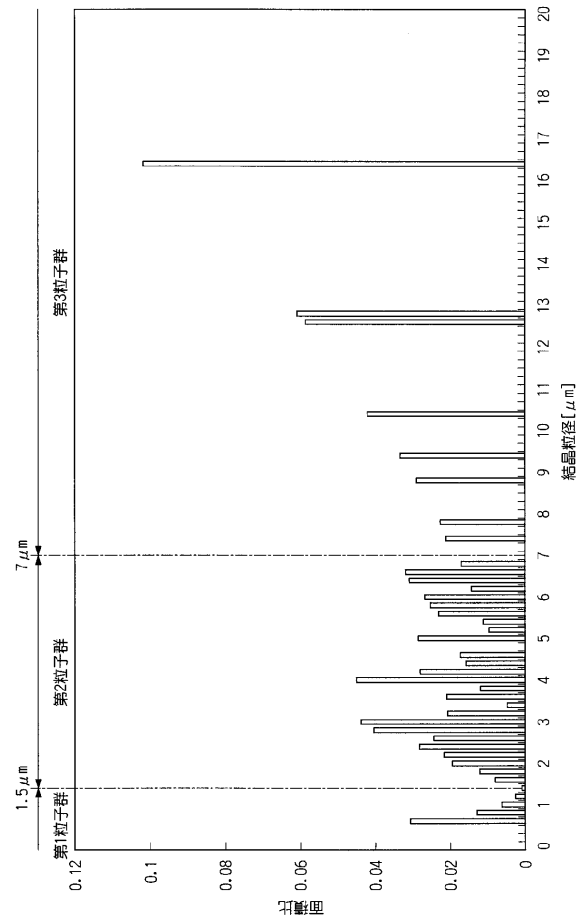
【0064】

80 視野、81 結晶粒、82 粒界、83 Cu-Zr系析出物。

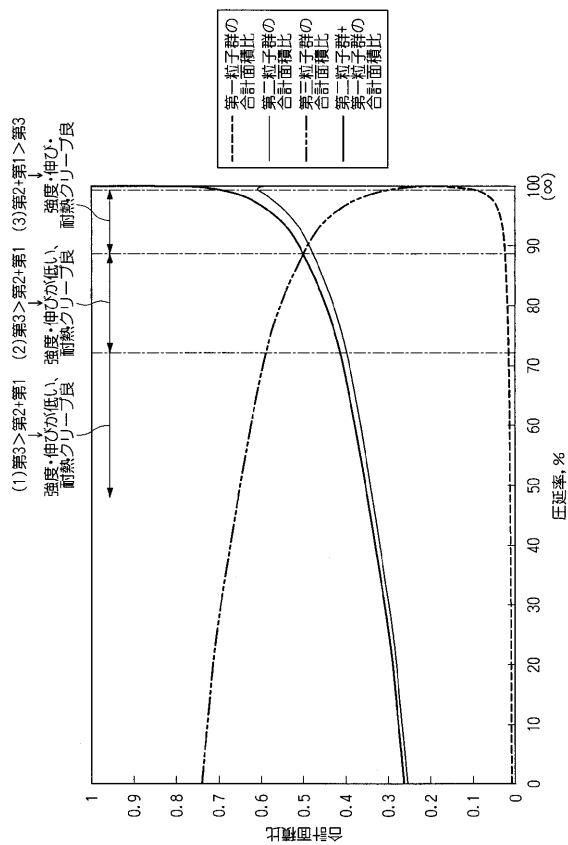
【図 1】



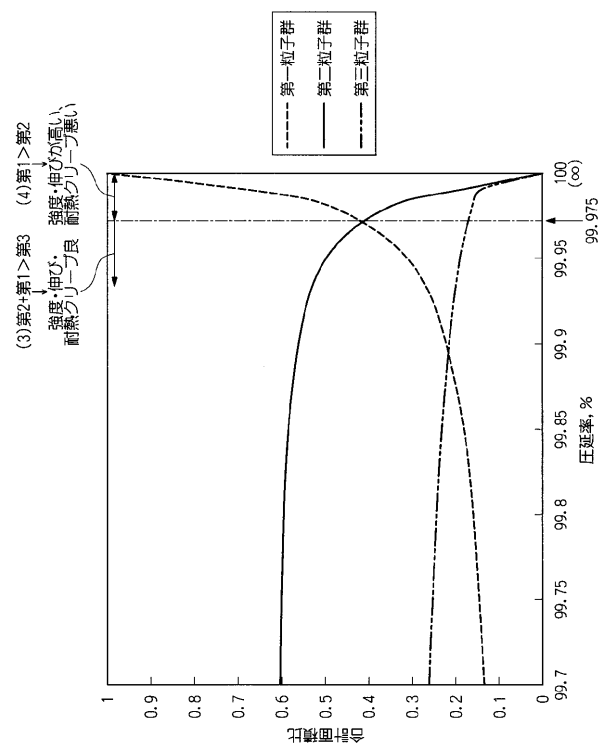
【図 2】



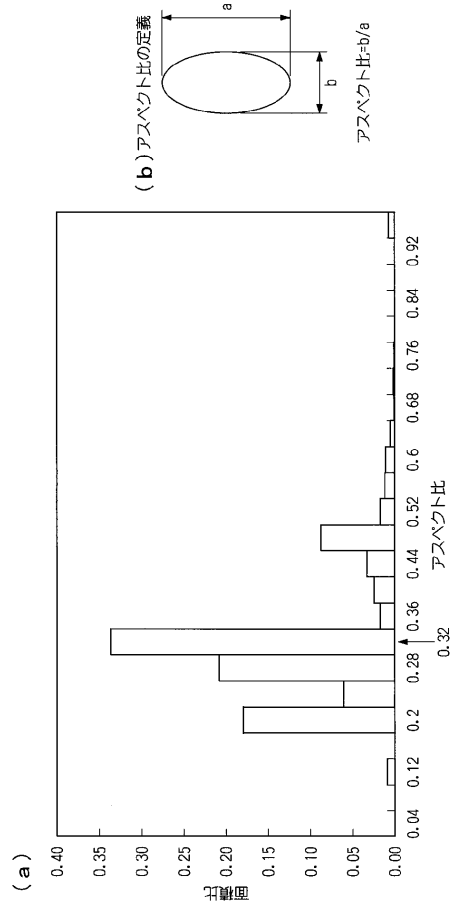
【図 3】



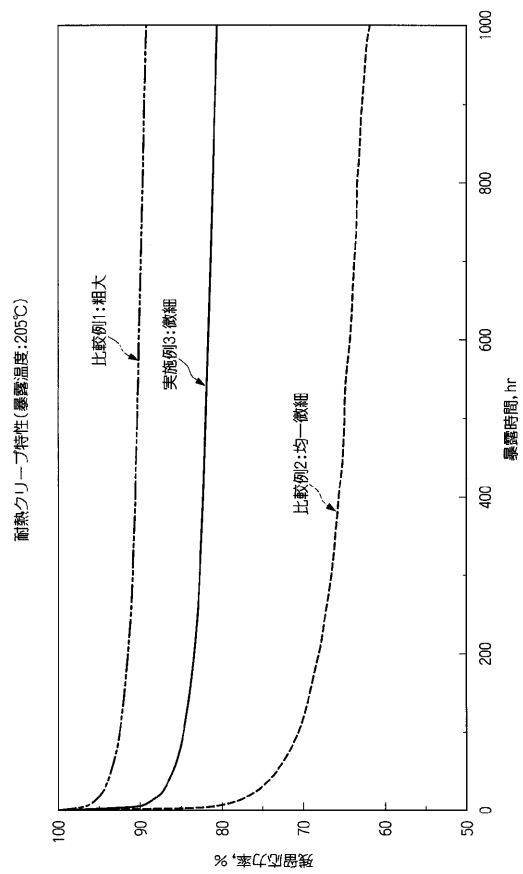
【図 4】



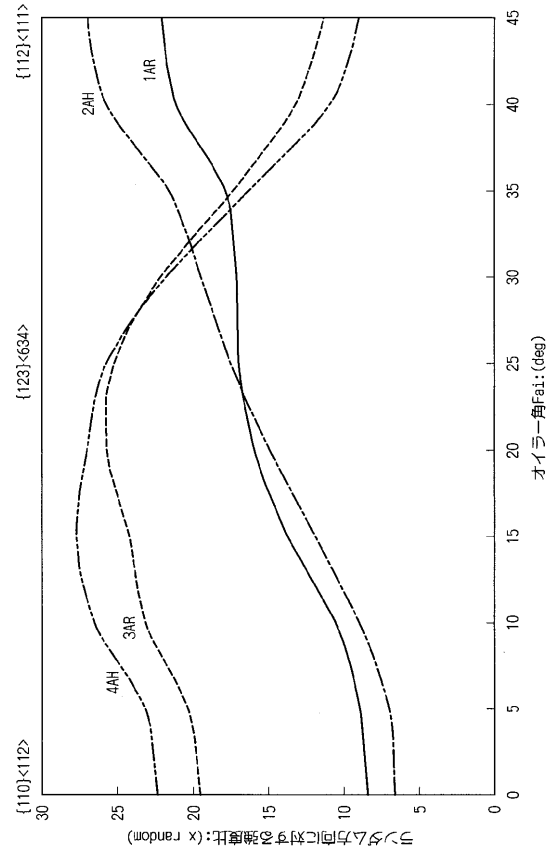
【図 5】



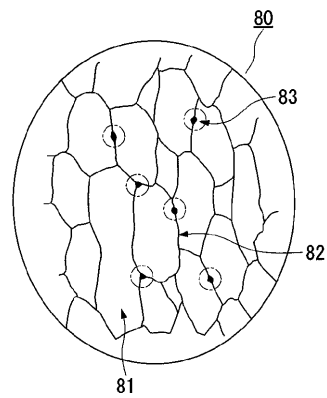
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
	C 2 2 F 1/00	6 8 3
	C 2 2 F 1/00	6 8 5 Z
	C 2 2 F 1/00	6 8 6 A
	C 2 2 F 1/00	6 9 4 A

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(72)発明者 石田 雅彦

福島県会津若松市扇町 1 2 8 の 7 三菱伸銅株式会社若松製作所内

(72)発明者 熊谷 淳一

福島県会津若松市扇町 1 2 8 の 7 三菱伸銅株式会社若松製作所内

(72)発明者 鈴木 竹四

福島県会津若松市扇町 1 2 8 の 7 三菱伸銅株式会社若松製作所内

【要約の続き】