



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I571519 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：102139497 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 31 日

(51)Int. Cl. : C22C9/06 (2006.01) C22C9/10 (2006.01)
C22F1/08 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/31 日本 2012-239934

(71)申請人：同和金屬股份有限公司 (日本) DOWA METALTECH CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：鎌田俊哉 KAMADA, TOSHIYA (JP)；木村崇 KIMURA, TAKASHI (JP)；高維林
GAO, WEILIN (CN)；佐佐木史明 SASAKI, FUMIAKI (JP)；菅原章 SUGAWARA,
AKIRA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：
CN 101503770A

審查人員：李惟德

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱

Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材及其製造方法

CU-NI-CO-SI BASED COPPER ALLOY SHEET MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種以高等級兼具高強度化及彎曲撓度係數降低之銅合金板材。

本發明之銅合金板材，係在 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材中，存在於母相中之第二相粒子中，粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^9 個/mm² 以上，粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下，粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下，且 I{200}係在該銅合金板材板面的{200}結晶面之 X 射線繞射強度、與在純銅標準粉末試樣的{200}結晶面之 X 射線繞射強度之比 $I\{200\}/I_0\{200\}$ 為 3.0 以上。

This invention provides a copper alloy sheet material that renders a high strength while enabling the lowering of the deflection coefficient.

The copper alloy sheet material is a Cu-Ni-Co-Si based copper alloy sheet material having second phase particles in a parent phase. The second phase particles include: ultrafine second phase particle having a particle diameter of 2nm or larger to less than 10nm and a number density of 1.0×10^9 pcs/mm² or more, fine second phase particles having a particle diameter of 10nm or larger to less than 100nm and a number density of 5.0×10^7 pcs/mm² or less, and coarse second phase particles having a particle diameter of 100nm or larger to 3.0 μ m or smaller and a number density of 1.0×10^5 pcs/mm² or more to 1.0×10^6 pcs/mm² or less. The material has an X-ray diffraction strength of I{200} crystal face at the surface of the copper alloy sheet, and

I571519

TW I571519 B

an X-ray diffraction strength of $I_{0\{200\}}$ crystal face of a pure copper standard powder specimen, in a ratio of $I_{\{200\}}/I_{0\{200\}} \geq 3.0$.

| |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

發明摘要

※申請案號：102139497

※申請日：102.10.31

※IPC 分類：C22C 9/06 (2006.01)

9/10 (2006.01)

C22F 1/08 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材及其製造方法

Cu-Ni-Co-Si BASED COPPER ALLOY SHEET MATERIAL AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明之課題在於提供一種以高等級兼具高強度化及彎曲撓度係數降低之銅合金板材。

本發明之銅合金板材，係在 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材中，存在於母相中之第二相粒子中，粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^9 個/mm² 以上，粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下，粒徑 100nm 以上 3.0 μm 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下，且 $I_{\{200\}}$ 係在該銅合金板材板面的 {200} 結晶面之 X 射線繞射強度、與在純銅標準粉末試樣的 {200} 結晶面之 X 射線繞射強度之比 $I_{\{200\}}/I_0\{200\}$ 為 3.0 以上。

【英文】

This invention provides a copper alloy sheet material that renders a high strength while enabling the lowering of the deflection coefficient.

The copper alloy sheet material is a Cu-Ni-Co-Si based copper alloy sheet material having second phase particles in a parent phase. The second phase particles include: ultrafine second phase particle having a particle diameter of 2nm or larger to less than 10nm and a number density of 1.0×10^9 pcs/mm² or more, fine second phase particles having a particle diameter of 10nm or larger to less than 100nm and a number density of 5.0×10^7 pcs/mm² or less, and coarse second phase particles having a particle diameter of 100nm or larger to $3.0 \mu\text{m}$ or smaller and a number density of 1.0×10^5 pcs/mm² or more to 1.0×10^6 pcs/mm² or less. The material has an X-ray diffraction strength of I{200} crystal face at the surface of the copper alloy sheet, and an X-ray diffraction strength of I₀{200} crystal face of a pure copper standard powder specimen, in a ratio of $I\{200\}/I_0\{200\} \geq 3.0$.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材及其製造方法

Cu-Ni-Co-Si BASED COPPER ALLOY SHEET MATERIAL AND
MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】本發明關於一種在適用於連接器、導線架、繼電器、開關等的電氣·電子零件之 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材中，尤其要謀求降低彎曲撓度係數者以及其製造方法。

【先前技術】

【0002】使用於作為連接器、導線架、繼電器、開關等的通電零件之電氣·電子零件的材料中，為了抑制因通電所產生之焦耳熱，而要求良好的「導電性」，並且要求高「強度」以承受在電氣·電子的組裝時或啟動時所造成的應力。此外，連接器等之電氣·電子零件，一般是在沖壓鑿穿後藉由彎曲加工所成形，故亦要求優異的彎曲加工性。

【0003】尤其，近年來連接器等之電氣·電子零件有朝向小型化及輕量化發展之傾向，伴隨此，對於原材料之銅合金的板材之薄層化的要求(例如板厚 0.15mm 以下，進一步為 0.10mm 以下)。因此，對原材料所要求之強度等級、導電性等級變得更嚴苛。具體而言，係期望一種兼具 0.2%保證應力(proof stress) 950MPa 以上之強度等級以及導電率 30%IACS 以上之導電性等級之原材料。

【0004】此外，連接器等之電氣·電子零件，一般係在沖壓

鑿穿後藉由彎曲加工而成形，故在設計時會採用「彎曲撓度係數」。所謂彎曲撓度係數係彎曲試驗時的彈性係數，彎曲撓度係數愈低，愈可增大在開始產生永久變形為止之彎曲撓度量。尤其，近來除了可容許原材料的板厚或殘留應力之變動差異的設計外，尚爲了應附著重端子部分的「插入感」之實際使用上的需求，要求可增大簧片的移位之構造。因此，在原材料的機械特性中，在軋壓方向的彎曲撓度係數爲 95GPa 以下，較佳係以 90GPa 以下者爲有利。

● 【0005】代表性的高強度銅合金係可列舉出 Cu-Be 系合金(例如 C17200；Cu-2%Be)、Cu-Ti 系合金(例如 C19900；Cu-3.2%Ti)、Cu-Ni-Sn 系合金(例如 C72700；Cu-9%Ni-6%Sn)等。然而，從成本與環境負荷之觀點來看，近年來避免使用 Cu-Be 系合金之傾向(亦即除去鈹之傾向)逐漸增強。此外，Cu-Ti 系合金及 Cu-Ni-Sn 系合金，係具有固溶元素於母相內具有週期性濃度變動之調變構造(離相分解構造)，雖然強度高，但具有導電率例如爲較低的 10 至 15%IACS 之缺點。

● 【0006】另一方面，Cu-Ni-Si 系合金(亦即 Corson 合金)係作爲強度與導電性的特性均衡性比較優異之材料而受到矚目。例如，Cu-Ni-Si 系銅合金板材係藉由以固溶化處理、冷軋壓、時效處理、精加工冷軋壓及低溫回火爲基礎之步驟，可維持比較高的導電率(30 至 50%IACS)同時並調整爲 700MPa 以上的 0.2%保證應力。然而，該合金系中未必容易應付進一步的高強度化。

【0007】Cu-Ni-Si 系銅合金板材的高強度化手段，已知有 Ni、Si 的大量添加、或時效處理後之精加工軋壓(調質處理)率的

增大等之一般手法。伴隨著 Ni、Si 之添加量的增大，強度亦增大。然而，若超過某程度的添加量(例如 Ni：3%、Si：約 0.7%)時，強度的增大有飽和之傾向，非常難以達成 950MPa 以上的 0.2%保證應力。此外，Ni、Si 的過剩添加係容易導致導電率的降低，或是因 Ni-Si 系析出物的粗大化所造成之彎曲加工性的降低。另一方面，即使藉由時效處理後之精加工軋壓率的增大亦可提昇強度。然而，當精加工軋壓率變高時，彎曲加工性，尤其以軋壓方向為彎曲軸之「BadWay 彎曲」中的彎曲加工性會顯著惡化。因此，即使強度等級提高，有時亦無法對電氣・電子零件進行加工。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻 1]日本特開 2008-248333 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2009-7666 號公報

[專利文獻 3]日本 WO2011/068134 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2011-252188 號公報

[專利文獻 5]日本特開 2011-84764 號公報

[專利文獻 6]日本特開 2011-231393 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之課題)

【0009】就 Cu-Ni-Si 系合金的改良系而言，已知有添加 Co 之 Cu-Ni-Co-Si 系合金。Co 係與 Ni 同樣地與 Si 形成化合物，故可得到由 Co-Si 系析出物所帶來之強度提昇效果。使用 Cu-Ni-Co-Si 系合金以達到特性改善之例子，可列舉出下列文獻。

【0010】於專利文獻 1 中，係記載有在 Cu-Ni-Co-Si 系合金中，藉由抑制粗大析出物來控制第二相粒子的個數密度，並且組合加工硬化以提昇強度。然而，該強度等級為 0.2%保證應力約 810 至 920MPa，未到達 950MPa。於專利文獻 2 中，係記載有控制平均晶粒徑及集合組織以提昇特性，但該強度等級係低至 0.2%保證應力 652 至 867MPa。於專利文獻 4 中係記載有藉由使析出物的粒度分布達到適當化，尤其可改善耐耗竭性。此時亦無法實現 0.2%保證應力為 950MPa 以上之高強度。

【0011】於專利文獻 3 中，亦揭示有藉由控制集合組織來提昇特性，其中係已實現 0.2%保證應力 1000MPa 之 Cu-Ni-Co-Si 系合金。然而，在將 0.2%保證應力調整為 940MPa 以上之材料中，彎曲撓度係數高達 100GPa 以上，可知難以同時兼具高強度及低撓度係數。

【0012】於專利文獻 5 中，係例示 X 射線繞射強度比 $I_{\{200\}}/I_0$ 為 0.2 至 3.5 之 Cu-Ni-Co-Si 系合金。然而，在 $I_{\{200\}}/I_0$ 為 3.0 以上者中，無法實現 950MPa 以上的 0.2%保證應力。於專利文獻 6 中，係揭示一種高的 Cube 方位粒之面積率，且 0.2%保證應力 950MPa 以上之 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材。然而，若根據發明人等的探討，可知藉由該文獻的技術，難以得到彎曲撓度係數低至 95GPa 以下者。

【0013】如上所述，可得知不易以高等級同時兼具銅合金板材的高強度化及彎曲撓度係數的降低。本發明係鑒於如此之習知的問題點，目的在於提供一種可維持 30%IACS 以上的導電率與良好的彎曲加工性，同時並具有 0.2%保證應力 950MPa 以上的高強

度，並且可同時具有 95GPa 以下的彎曲撓度係數與優異的彎曲加工性之 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材。

(用以解決課題之手段)

【0014】上述目的係可藉由下述銅合金板材來達成，該銅合金板材係具有：以質量%計為 Ni:0.80 至 3.50%、Co:0.50 至 2.00%、Si:0.30 至 2.00%、Fe:0 至 0.10%、Cr:0 至 0.10%、Mg:0 至 0.10%、Mn:0 至 0.10%、Ti:0 至 0.30%、V:0 至 0.20%、Zr:0 至 0.15%、Sn:0 至 0.10%、Zn:0 至 0.15%、Al:0 至 0.20%、B:0 至 0.02%、P:0 至 0.10%、Ag:0 至 0.10%、Be:0 至 0.15%、REM(稀土族元素):0 至 0.10%、且剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質之化學組成，存在於母相中之第二相粒子中，粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^9 個/mm² 以上，粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下，粒徑 100nm 以上 3.0 μm 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下，並具有滿足下述式(1)之結晶配向；

$$I\{200\}/I_0\{200\} \geq 3.0 \cdot \cdot \cdot (1)$$

其中， $I\{200\}$ 為該銅合金板材板面的 {200} 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度， $I_0\{200\}$ 為純銅標準粉末的 {200} 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度。

【0015】該銅合金板材係具有在軋壓方向的 0.2% 保證應力為 950MPa 以上，彎曲撓度係數為 95GPa 以下，導電率為 30%IACS 以上之特性。本發明中，係以 Y(鈹)作為 REM(稀土族元素)來處理。

【0016】此外，係提供一種具有下列步驟之製造方法作為上

述銅合金板材的製造方法，亦即具有：對於具有上述化學組成，且經過在 1060°C 以下 850°C 以上的溫度範圍施以軋壓率 85% 以上的軋壓加工之處理，並且具有粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下，粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下之金屬組織之銅合金板材中間製品，以使 800°C 至 950°C 為止的昇溫速度成為 50°C/sec 以上之方式昇溫至 950°C 以上之後，以保持在 950 至 1020°C 之加熱模式，施以固熔化處理之步驟；以及

以 350 至 500°C 對具有前述固熔化處理後的金屬組織及結晶配向之材料施以時效處理之步驟。

在前述固熔化處理中，可得到滿足上述式(1)之結晶配向。

【0017】上述銅合金板材中間製品係可藉由對於具有上述化學組成之銅合金鑄片，在 1060°C 以下 850°C 以上的溫度範圍施以軋壓率 85% 以上，且在未達 850°C 且為 700°C 以上的溫度範圍施以軋壓率 30% 以上之熱軋壓，然後經過冷軋壓而製造出。

【0018】在時效處理後，在維持滿足前述式(1)之結晶配向之軋壓率的範圍施以精加工冷軋壓，在提高強度等級上很有效。在精加工冷軋壓後，可於 150 至 550°C 的範圍施以低溫回火。

(發明之效果)

【0019】若根據本發明，可實現一種具有導電率為 30%IACS 以上、0.2%保證應力為 950MPa 以上、彎曲撓度係數為 95GPa 以下之特性之彎曲加工性良好的銅合金板材。由於彎曲撓度係數小，所以可增大在開始產生永久變形為止之彎曲撓度量，且由於

0.2%保證應力高，所以在連接器、導線架等之通電零件中，可改善端子部分的「插入感」。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0020】本發明人等在進行研究後，得到如下之發現。

(a)在 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材中，將粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」與粒徑 100nm 以上 $3.0\mu\text{m}$ 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度控制在既定範圍，並增大具有平行於板面之{200}結晶面之結晶粒的比率，可降低彎曲撓度係數。

(b)藉由充分地確保粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第二相粒子」的個數密度，可在不損及上述彎曲撓度係數的降低下，得到高強度等級。

(c)在藉由熱軋壓充分地生成「粗大第二相粒子」後，進行以昇溫過程的急速加熱為要件之固溶化處理，可實現具有上述(a)(b)的金屬組織及結晶配向之銅合金板材。

本發明係根據該發現而完成者。

[第二相粒子]

Cu-Ni-Co-Si 系合金係呈現在由 fcc 結晶所構成之母相(基質)中存在有第二相粒子之金屬組織。第二相粒子為於鑄造步驟的凝固時所生成之結晶物及在其後的製造步驟中所生成之析出物，於該合金時，主要是由 Co-Si 系金屬化合物相與 Ni-Si 系金屬化合物相所構成。本說明書中，係將 Cu-Ni-Co-Si 系合金中所觀測到之第二相粒子分類為以下之 4 種類。

(i)超微細第二相粒子；粒徑 2nm 以上且未達 10nm，於固熔化處理後的時效處理中生成。有益於強度提昇。

(ii)微細第二相粒子；粒徑 10nm 以上且未達 100nm，幾乎無益於強度提昇，而會導致彎曲撓度係數的上昇。

(iii)粗大第二相粒子；粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下，幾乎無益於強度提昇，而會導致彎曲撓度係數的上昇。惟可得知在固熔化處理中，對於增大具有平行於板面之{200}結晶面之晶粒的比率為有效。

(iv)超粗大第二相粒子；為超過粒徑 3.0 μ m 者，於鑄造步驟的凝固時生成。無益於強度提昇。若殘存於製品，容易成為彎曲加工時之破裂的起點。

【0021】 [第二相粒子的分布]

粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第二相粒子」，係在得到 0.2%保證應力 950MPa 以上之高強度上很重要。經過種種探討，結果超微細第二相粒子的個數密度必須確保 1.0×10^9 個/mm² 以上。少於該值時，在未大幅提高加工冷軋壓時的軋壓率下，難以得到 0.2%保證應力 950MPa 以上之高強度。精加工冷軋壓率過大時，板面之{200}結晶面的配向比率降低，導致彎曲撓度係數的上昇。超微細第二相粒子之個數密度的上限並不需特別規定，但在本發明中構成爲對象之化學組成範圍中，一般成爲 5.0×10^9 個/mm² 以下的範圍。此外，超微細第二相粒子的個數密度較佳爲 1.5×10^9 個/mm² 以上。

【0022】粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」，幾乎無益於強度提昇，亦無益於彎曲加工性的提昇。此外，

成爲提昇彎曲撓度係數的因素。因此，本發明中，係以降低不必要之微細第二相粒子的存在比率，且因應該減少量，如上述般地充分確保有益於強度提昇之超微細第二相粒子的量之金屬組織作爲對象。具體而言，微細第二相粒子的個數密度限制在 5.0×10^7 個/mm² 以下，尤佳爲 4.0×10^7 個/mm² 以下。

【0023】粒徑 100nm 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下之「粗大第二相粒子」，藉由在提供至固熔化處理之中間製品的階段中充分地存在，於固熔化處理時可發揮下列作用，亦即形成具有對於彎曲撓度係數的降低極爲有利之結晶配向之再結晶集合組織(後述的{200}配向)。然而，當粗大第二相粒子過多時，會導致彎曲撓度係數的上昇。因此，本發明中，係使粗大第二相粒子的個數密度爲 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下。少於該值時，結晶配向的形成不足，難以得到彎曲撓度係數的降低效果。多於該值時，容易導致彎曲撓度係數的上昇，且無法充分確保超微細第二相粒子量，容易導致強度降低。粗大第二相粒子的個數密度，尤佳爲 5.0×10^5 個/mm² 以下。

【0024】超過粒徑 $3.0 \mu\text{m}$ 之「超粗大第二相粒子」，係於本發明中無益，故盡可能愈少者愈佳。惟當存在有阻礙彎曲加工性之程度的大量超粗大第二相粒子時，原本難以如上述般充分地確保超微細第二相粒子及粗大第二相粒子的存在量。因此，本發明中，超粗大第二相粒子的個數密度並不須特別規定。

【0025】 [結晶配向]

在經過軋壓所製造之銅系材料的板材中，{200}結晶面與板面平行且〈001〉方向與軋壓方向平行之結晶的方位，稱爲 Cube 方

位。Cube 方位的結晶係在板厚方向(ND)、軋壓方向(RD)、與軋壓方向及板厚方向垂直之方向(TD)的 3 方向上顯示同等的變形特性。{200}結晶面上的滑移線，係相對於彎曲軸而言呈對稱性高之 45° 及 135° ，所以可在不形成剪切帶下進行彎曲變形。因此，Cube 方位的晶粒，本質上彎曲加工性良好。

【0026】 Cube 方位係常為人所知者為純銅型再結晶集合組織的主方位。然而，於銅合金中，在一般的步驟條件下難以使 Cube 方位發展。本發明人等在經過精心研究後，發現到藉由組合特定條件下的熱軋壓與固溶化處理之步驟(後述)，於 Cu-Ni-Co-Si 系合金中，可實現{200}結晶面與板面幾乎平行之晶粒的存在比率多之集合組織(以下有時僅稱為「{200}配向」)。此外，並發現到{200}配向的 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材，不僅彎曲加工性良好，且對於彎曲撓度係數的降低極為有效。

【0027】 具體而言，藉由形成為具有滿足下述式(1)之結晶配向之銅合金板材，可實現 95GPa 以下的低撓度係數。滿足下列式(1)'者效果更佳。

$$I_{\{200\}}/I_0_{\{200\}} \geq 3.0 \cdots (1)$$

$$I_{\{200\}}/I_0_{\{200\}} \geq 3.5 \cdots (1)'$$

其中， $I_{\{200\}}$ 為該銅合金板材板面的{200}結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度， $I_0_{\{200\}}$ 為純銅標準粉末的{200}結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度。

【0028】 對於可得到 95GPa 以下的彎曲撓度係數之{200}配向的 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板材，測定板面的{220}結晶面及{211}結晶面之 X 射線繞射強度時，分別如下述式(2)及式(3)所示。

$$I_{\{220\}}/I_0\{220\} \leq 3.0 \cdot \cdot \cdot (2)$$

$$I_{\{211\}}/I_0\{211\} \leq 2.0 \cdot \cdot \cdot (3)$$

其中， $I_{\{220\}}$ 為該銅合金板材板面的 $\{220\}$ 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度， $I_0\{220\}$ 為純銅標準粉末的 $\{220\}$ 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度。同樣地， $I_{\{211\}}$ 為該銅合金板材板面的 $\{211\}$ 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度， $I_0\{211\}$ 為純銅標準粉末的 $\{211\}$ 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度。

【0029】 [化學組成]

接著說明本發明中成為對象之 Cu-Ni-Co-Si 系合金的成分元素。以下，關於合金元素的「%」，在無特別指明時，係意指「質量%」。

Ni 係形成 Ni-Si 系析出物以提昇銅合金板材的強度與導電性之元素。為了充分發揮該作用，Ni 含量須為 0.80%以上，1.30%以上更有效。另一方面，含有過剩的 Ni，係成為導致導電率的降低或因粗大生成物的析出所造成之彎曲加工時的破裂之因素。經過各種探討，Ni 含量被限制在 3.50%以下的範圍，亦可控制在 3.00%以下。

【0030】 Co 為形成 Co-Si 系析出物以提昇銅合金板材的強度與導電性之元素。此外，具有分散 Ni-Si 系析出物之作用。由兩種析出物的共存所帶來之相乘效果，可進一步提昇強度。為了充分發揮此等作用，較佳係確保 0.50%以上的 Co 含量。惟 Co 為熔點較 Ni 更高之金屬，當 Co 含量過高時，於固熔化處理時難以完全固熔，未固熔之 Co，無法使用在對於強度提昇有效之 Co-Si 系析出物的形成。因此，Co 含量較佳為 2.00%以下，更佳為 1.8%以下。

【0031】 Si 為形成 Ni-Si 系析出物及 Co-Si 系析出物所需之元素。可想到 Ni-Si 系析出物為以 Ni_2Si 為主體之化合物，可想到 Co-Si 系析出物為以 Co_2Si 為主體之化合物。惟，合金中的 Ni、Co 及 Si 並不限於因時效處理而使全部成為析出物，某種程度會以固熔於母相中之狀態存在。固熔狀態的 Ni、Co 及 Si 會提昇些許銅合金的強度，但與析出狀態相比，該效果較小，此外，成為導電性降低之原因。因此，Si 含量較佳係盡可能地接近於析出物 Ni_2Si 及 Co_2Si 的組成比。因此，較佳係將 $(\text{Ni}+\text{Co})/\text{Si}$ 質量比調整為 3.0 至 6.0，調整為 3.0 至 5.0 更有效果。從如此之觀點，本發明中，係以 Si 含量在於 0.30 至 2.00% 的範圍之合金為對象，尤佳為 0.50 至 1.20% 的範圍。

【0032】 上述以外的任意添加元素，可依需要而添加 Fe、Cr、Mg、Mn、Ti、V、Zr、Sn、Zn、Al、B、P、Ag、Be、REM(稀土族元素)等。例如，Sn 具有提昇耐應力緩和性之作用，Zn 具有改善銅合金板材的焊接性及鑄造性之作用，Mg 亦具有提昇耐應力緩和性之作用。Fe、Cr、Mn、Ti、V、Zr 等係具有提昇強度之作用。Ag 係在不會大幅降低導電率而達到固熔強化上很有效。P 具有去氧作用，B 具有使鑄造組織達到微細化之作用，分別對於熱加工性的提昇為有效。此外，Ce、La、Dy、Nd、Y 等之 REM(稀土族元素)係對於晶粒的微細化或析出物的分散化上有效。

【0033】 當大量地添加此等任意添加元素時，亦具有與 Ni、Co、Si 形成化合物之元素，而變得難以滿足本發明所規定之第二相粒子的大小與分布之關係。此外，有時亦會使導電率降低，或是對熱加工性、冷加工性造成不良影響。在經過各種探討後，此

等元素的含量，較佳分別為 Fe：0 至 0.10%、Cr：0 至 0.10%、Mg：0 至 0.10%、Mn：0 至 0.10%、Ti：0 至 0.30%，較佳為 0 至 0.25%、V：0 至 0.20%、Zr：0 至 0.15%、Sn：0 至 0.10%、Zn：0 至 0.15%、Al：0 至 0.20%、B：0 至 0.02%、P：0 至 0.10%、Ag：0 至 0.10%、Be：0 至 0.15%、REM(稀土族元素)：0 至 0.10%的範圍。此外，此等任意添加元素係以總量計較佳為 2.0%以下，亦可控制在 1.0%以下或 0.5%以下。

【0034】 [特性]

適用於連接器等之電氣・電子零件的原材料，在零件的端子部分(插入部分)中，必須具有不會因插入時的應力負荷而產生挫曲、變形之強度。尤其為了應付於件的小型化及薄型化，對強度等級之要求變得更嚴苛。考量到今後對小型化及薄型化之需求，原材料之銅合金板材的強度等級，在軋壓方向的 0.2%保證應力較佳為 950MPa 以上。一般可為 950MPa 以上且未達 1000MPa 之範圍，亦可控制在 950MPa 以上且未達 990MPa，或 950MPa 以上且未達 980MPa。

【0035】為了因應著重於端子部分的「插入感」之實際使用上的需求，以增大作為簧片的彈性移位之方式降低彎曲撓度係數乃極為有效。因此，在呈現如上述之高強度之板材中，彎曲撓度係數較佳為 95GPa 以下，尤佳為 90GPa 以下。

【0036】此外，連接器等之通電零件，係為了應付電氣・電子機器的高積體化、密裝化及大電流化，更優於以往之高導電率的要求高漲。具體而言，較佳為 30%IACS 以上的導電率，尤佳可確保 35%IACS 以上的導電率。

【0037】 [製造方法]

上述銅合金板材係可經由「熱軋壓→冷軋壓→固熔化處理→時效處理」之程序來製造。惟在熱軋壓及固熔化處理中，需投注心力在製造條件上。於熱軋壓與固熔化處理之間所進行之冷軋壓中，可施以控制在既定條件之中間回火。於時效處理後，可進行「加工冷軋壓」。此外，之後可施以「低溫回火」。可例示「熔解/鑄造→熱軋壓→冷軋壓→固熔化處理→時效處理→精加工冷軋壓→低溫回火」之製成作為一連串的製程。以下例示各步驟的製造條件。

【0038】 [熔解/鑄造]

藉由與一般銅合金的熔製方法相同之方法，熔解銅合金的原料後，可藉由連續鑄造或半連續鑄造等而製造鑄片。為了防止 Co 與 Si 的氧化，較佳係以木炭或碳等來被覆熱熔液，或是在反應室內於惰性氣體環境中或真空中進行熔解。鑄造後，依鑄造組織之狀態，可依需要而使鑄片進行均質化回火。均質化回火係例如只要在 1000 至 1060°C 加熱 1 至 10 小時之條件下進行即可。均質化回火係亦可利用如下步驟之熱軋壓中的加熱步驟。

【0039】 [熱軋壓]

將鑄片加熱至 1000 至 1060°C 後，在 1060°C 以下 850°C 以上的溫度範圍實施軋壓率 85% 以上(較佳為軋壓率 85 至 95%)的軋壓，且在未達 850°C 且為 700°C 以上的溫度範圍施以軋壓率 30% 以上之軋壓，對於得到用以提供至後述固熔化處理之「銅合金板材中間製品」上極為有效。

【0040】 在鑄造時的凝固過程中，不可避免地會生成粒徑超

過 $3.0\ \mu\text{m}$ 之粗大結晶物，在其冷卻過程中，係不可避免地會生成粒徑超過 $3.0\ \mu\text{m}$ 之粗大析出物。此等結晶物及析出物係介入於鑄片中作為超粗大第二相粒子。藉由在 850°C 以上的高溫區域中施以軋壓率 85% 以上的軋壓加工，可一邊使上述超粗大第二相粒子分解一邊促進固熔，而達到組織的均質化。當該高溫區中的軋壓率低於 85% 時，超粗大第二相粒子的固熔不足，所殘留之超粗大第二相粒子於後續步驟中亦不會固熔而殘存，所以使時效處理中之超微細第二相粒子的析出量減少，且強度降低。此外，所殘存之粒徑超過 $3.0\ \mu\text{m}$ 之粒子，會成為彎曲加工時之破裂的起點，故有時彎曲加工性會惡化。

【0041】接著在未達 850°C 且為 700°C 以上的溫度區中確保 30% 以上的軋壓率。藉此促進析出，在用以提供至固熔化處理之「銅合金板材中間製品」中，可將粒徑 100nm 以上 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下之粗大第二相粒子的個數密度確保在上述既定範圍。如此，於熱軋壓步驟中，藉由預先控制粗大第二相粒子的個數密度，可在固熔化處理中得到 {200} 配向。此外，藉由採用上述熱處理條件，可使粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之微細第二相粒子的個數密度，在銅合金板材中間製品中不會超過上述既定量。若在未達 850°C 且為 700°C 以上的溫度區域之軋壓率低於 30%，第二相粒子的析出及朝粗大第二相粒子之粒成長不足。此時，對於強度提昇、{200} 配向的形成均無益之粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之微細第二相粒子的個數密度會提高，而容易導致強度的降低、彎曲撓度係數的上昇、彎曲加工性的惡化。此外，當在未達 850°C 且為 700°C 以上的溫度區域之軋壓率不足時，容易導致微細第二相粒子的增

大，而成爲彎曲撓度係數的上昇因素。此外，該溫度區域之軋壓率尤佳爲 60%以下。

【0042】軋壓率係由下述式(4)表示。

$$\text{軋壓率 } R(\%) = (h_0 - h_1) / h_0 \times 100 \cdot \cdot \cdot (4)$$

其中， h_0 爲軋壓前的板厚(mm)， h_1 爲軋壓後的板厚(mm)。

熱軋壓之總軋壓率可爲 85 至 98%。

以對於厚度 100mm 的鑄片在 850°C 以上的高溫區域中進行軋壓率 90%的軋壓，且在未達 850°C 的溫度區域中進行軋壓率 40%的軋壓之情形爲例子而進行說明。首先，關於軋壓率 90%的軋壓，若將 100mm 代入於式(4)的 h_0 ，將 90%代入於 R ，可得到軋壓率 90%的軋壓後之板厚 h_1 爲 10mm。接著，關於軋壓率 40%的軋壓，若將 10mm 代入於式(4)的 h_0 ，將 40%代入於 R ，可得到軋壓率 40%的軋壓後之板厚 h_1 爲 6mm。因此，此時，熱軋壓的初期板厚爲 100mm，最終板厚爲 6mm，所以若再次將 100mm 代入於式(4)的 h_0 ，將 6mm 代入於 h_1 ，可得到熱軋壓的總軋壓率爲 94%。

於熱軋壓終止後，較佳係藉由水冷等來進行急冷。此外，於熱軋壓後，可依需要而進行面切削或酸洗。

【0043】 [冷軋壓]

對於藉由上述熱軋壓調整第二相粒子的粒度後之熱軋壓材，爲了得到既定厚度而進行冷軋壓，而能夠形成用以提供至固溶化處理之「銅合金板材中間製品」。可依需要而在冷軋壓步驟的中途施以中間回火。藉由冷軋壓，多少會使粗大的第二相粒子往軋壓方向被延展，但在未施以中間回火時，可保持第二相粒子的體積。當施以中間回火時，會產生第二相的析出，但只要在粒徑 10nm

以上且未達 100nm 之微細第二相粒子的個數密度維持在 5.0×10^7 個/mm² 以下的範圍之條件下進行回火即無問題。本發明中，如後述般，粗大第二相粒子的個數密度，係採用藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)對平行於板面之剖面進行觀察所測得之值，但根據本發明人等的探討，對於由該手法所決定之粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之粗大第二相粒子的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下之銅合金板材中間製品，施以後述之具有專一加熱模式之固熔化處理，可得到期望的結晶配向。在上述熱軋壓的條件範圍中，可將該冷軋壓後之「粗大第二相粒子」的個數密度控制在上述範圍。在此處的冷軋壓，一般可設為軋壓率 99% 以下的範圍。在熱軋壓中只要可達到期望的板厚，亦可不實施冷軋壓，但從促進固熔化處理的再結晶化之觀點來看，施以軋壓率為 50% 以下的冷軋壓為有利。在未施以中間回火時，固熔化處理步驟為熱軋壓後的最初熱處理。

【0044】 [固熔化處理]

對於如上述般調整粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度後之銅合金板材中間製品，施以固熔化處理。一般而言，固熔化處理係以使溶質元素再固熔於基質中，以及充分地進行再結晶化者為主要目的。本發明中，更以得到{200}配向的再結晶集合組織者為重要目的。

【0045】 依循本發明之固熔化處理，於昇溫過程中，重要的是以使 800°C 至 950°C 為止的昇溫速度成為 50°C/sec 以上之方式昇溫至 950°C 以上。在對於如上述般地調整粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度之 Cu-Ni-Co-Si 系銅合金板

材，施以如此的急速昇溫時，可得到{200}配向增大，且{220}面、{211}面的板面 X 射線繞射強度低之結晶配向。關於可得到如此結晶配向之機制，在目前時點仍有許多不明確之處，但認為係上述粒徑的粗大第二相粒子具有抑制由再結晶所導致的晶粒成長之作用，在如此的粒子適量分散時，若藉由急速昇溫而急遽地引起再結晶，不會形成過剩的晶粒成長，結果可得到{200}配向。當 800℃ 至 950℃ 為止的昇溫速度遲於 50℃/sec 時，再結晶的進行速度變慢，難以得到穩定的{200}配向。

● **【0046】** 藉由 950℃ 以上的加熱保持，使溶質元素的再固熔充分地進行。當保持溫度低於 950℃ 時，再固熔及再結晶容易變得不足。另一方面，當保持溫度超過 1020℃ 時，容易導致晶粒之粗大化。此等任一情形中，最終均難以得到彎曲加工性優異之高強度材。因此，保持溫度設為 950 至 1020℃。於該溫度區域中的保持時間，例如只要設為 5sec 至 5min 即可。保持後的冷卻，為了防止固熔之第二相粒子的析出，較佳為急冷。藉由具有如此加熱模式之固熔化處理，可得到具有滿足上述式(1)，較佳為式(1)' 之{200}配向之板材。

● **【0047】 [時效處理]**

在時效處理中係以強度及導電性的提昇為主要目的。有益於強度之超微細第二相粒子盡可能地大量析出，並且必須防止第二相粒子的粗大化。當時效處理溫度過高時，析出物容易粗大化，由於超微細第二相粒子的粗大化，導致強度降低、彎曲撓度係數的上昇。另一方面，當時效溫度過低時，無法充分地得到改善上述特性之效果，時效時間過長而不利於生產性。具體而言，時效

處理較佳係在 350 至 500°C 的溫度範圍進行。時效處理時間，如一般所實施般，使硬度成爲峰值(最大)之大約 1 至 10 小時，可得到良好結果。

【0048】 [精加工冷軋壓]

於該精加工冷軋壓中，可進一步提昇強度等級。惟，伴隨著冷軋壓率的增大，以{220}爲主方位成分之軋壓集合組織逐漸發達起來。當軋壓率過高時，{220}方位的軋壓集合組織相對變得過於優勢，而難以同時兼具高強度與低彎曲撓度係數。因此，必須在維持滿足上述式(1)，更佳爲式(1)'之結晶配向之軋壓率的範圍實施精加工冷軋壓。本發明人等在經過詳細研究，結果得知較佳係在軋壓率不超過 60%的範圍進行精加工冷軋壓，尤佳爲 50%以下的範圍。

【0049】 [低溫回火]

在精加工冷軋壓後，以降低銅合金板材的殘留應力，提昇簧片臨界值與耐應力緩和特性爲目的，可施以低溫回火。加熱溫度較佳係設定在 150 至 550°C 的範圍。更佳爲 300 至 500°C 的範圍。藉此可降低板材內部的殘留應力，且可在幾乎不伴隨強度的降低下提昇彎曲加工性。此外，亦有提昇導電率之效果。當該加熱溫度過高時，會於短時間內軟化，不論是分批式或連續式，均容易產生特性之變動差異。另一方面，當加熱溫度過低時，無法充分得到改善上述特性之效果。加熱時間可設定在 5sec 以上的範圍。更佳設定在 30sec 至 1 小時的範圍。

[實施例]

【0050】 於高頻熔解爐中熔解第 1 表所示之化學組成的銅合

金，得到厚度 60mm 的鑄片。以 1030°C 使各鑄片進行 4 小時的均質化回火。然後，藉由熱軋壓→冷軋壓→固溶化處理→時效處理→精加工冷軋壓→低溫回火之步驟，得到板厚 0.15mm 的銅合金板材(測試材)。

【0051】熱軋壓係以使鑄片加熱至 1000°C，在從 1000°C 至 850°C 為止的高溫區域中以各種之軋壓率進行軋壓，接著在未達 850°C 至 700°C 為止的溫度區域中以各種軋壓率進行軋壓之手法來進行。各溫度區域中的軋壓率如第 1 表中所示。最終傳遞溫度為 700°C 以上，於熱軋壓後藉由水冷使材料急冷。在藉由機械研磨去除所得之熱軋壓材的表面氧化層後，施以冷軋壓而形成板厚 0.20mm 的「銅合金板材中間製品」。

【0052】對上述銅合金板材中間製品施以固溶化處理。於昇溫時，改變各種在 800 至 950°C 中之昇溫速度，並昇溫至 1000°C 的保持溫度。藉由安裝於試樣表面的熱電偶，測定 800 至 950°C 的昇溫速度。到達 1000°C 後，保持 1min，然後以 50°C/sec 以上的冷卻速度急冷(水冷)至常溫。800 至 950°C 的昇溫速度如第 1 表中所示。

【0053】時效處理溫度係設為 430°C，時效時間係依照合金組成而調整為在 430°C 的時效中使硬度成為峰值之時間。惟在比較例 No.38 中，將時效處理溫度設為 530°C，時效時間係設為在 530°C 的時效中使硬度成為峰值之時間。時效處理後，施以精加工冷軋壓以成為板厚 0.15mm，最終於 425°C 施以 1min 的低溫回火而得到測試材。

【0054】在比較例 No.37 中，將熱軋壓材進行機械研磨後，

於 550°C 施以 6 小時的中間回火。中間回火後，施以冷軋壓而形成板厚 0.20mm 的「銅合金板材中間製品」，並在與本發明例相同之條件下依序施以固溶化處理→時效處理→精加工冷軋壓→低溫回火，得到板厚 0.15mm 的銅合金板材(測試材)。

【0055】 [第 1 表]

| 區分 | No. | 化學組成(質量%) | | | | | 熱軋壓 | | 熔化處理 |
|------|------|-----------|------|------|-----------|-------------------------|-------------------|--------------------|---------------------------------|
| | | Cu | Ni | Co | Si | 其他 | 850°C以上 軋壓率(%) | 未達 850°C 軋壓率(%) | 800 至 950°C 昇溫速度 (°C/sec) |
| 本發明例 | 1 | 剩餘部分 | 2.48 | 1.33 | 0.87 | — | 89 | 37 | 62 |
| | 2 | 剩餘部分 | 2.64 | 1.25 | 0.92 | V : 0.15 | 86 | 49 | 60 |
| | 3 | 剩餘部分 | 2.33 | 1.41 | 0.80 | Fe : 0.07, Zn : 0.13 | 89 | 38 | 61 |
| | 4 | 剩餘部分 | 2.05 | 1.15 | 0.64 | REM : 0.06 | 90 | 31 | 55 |
| | 5 | 剩餘部分 | 2.81 | 1.13 | 0.95 | Ti : 0.24, Sn : 0.06 | 87 | 44 | 63 |
| | 6 | 剩餘部分 | 1.35 | 1.80 | 0.71 | Mn : 0.07 | 89 | 38 | 62 |
| | 7 | 剩餘部分 | 1.81 | 1.60 | 0.81 | Al : 0.16, Ag : 0.06 | 90 | 33 | 60 |
| | 8 | 剩餘部分 | 2.22 | 1.50 | 0.83 | Mn : 0.07 | 89 | 36 | 54 |
| | 9 | 剩餘部分 | 2.40 | 1.44 | 0.84 | — | 86 | 49 | 55 |
| | 10 | 剩餘部分 | 1.94 | 1.25 | 0.75 | — | 88 | 43 | 60 |
| | 11 | 剩餘部分 | 3.42 | 0.52 | 0.91 | — | 89 | 38 | 53 |
| | 12 | 剩餘部分 | 2.35 | 1.55 | 0.97 | B : 0.003, Cr : 0.07 | 89 | 35 | 62 |
| | 13 | 剩餘部分 | 2.39 | 1.21 | 0.81 | — | 89 | 37 | 60 |
| | 14 | 剩餘部分 | 2.21 | 1.40 | 0.83 | Zr : 0.12, P : 0.06 | 87 | 45 | 61 |
| | 15 | 剩餘部分 | 2.61 | 1.27 | 0.90 | Be : 0.12 | 88 | 44 | 57 |
| | 16 | 剩餘部分 | 3.10 | 1.43 | 1.19 | — | 87 | 46 | 59 |
| 比較例 | 31 | 剩餘部分 | 2.48 | 1.33 | 0.87 | — | 89 | 37 | <u>30</u> |
| | 32 | 剩餘部分 | 2.40 | 1.44 | 0.84 | — | 86 | 49 | <u>15</u> |
| | 33 | 剩餘部分 | 2.22 | 1.50 | 0.83 | Mn : 0.04 | 90 | <u>20</u> | 55 |
| | 34 | 剩餘部分 | 2.22 | 1.50 | 0.83 | Mn : 0.04 | 93 | <u>0</u> | 53 |
| | 35 | 剩餘部分 | 2.22 | 1.50 | 0.83 | Mn : 0.04 | <u>70</u> | 56 | 54 |
| | 36 | 剩餘部分 | 2.20 | 1.50 | 0.83 | Mn : 0.04 | <u>50</u> | 85 | 56 |
| | 37 | 剩餘部分 | 2.31 | 1.45 | 0.85 | — | 89 | 39 | 60 |
| | 38 | 剩餘部分 | 2.38 | 1.37 | 0.82 | — | 88 | 43 | 59 |
| 39 | 剩餘部分 | 2.39 | 1.21 | 0.81 | Cr : 0.34 | 90 | 33 | 61 | |

底線：本發明之規定範圍外

【0056】 [第二相粒子的個數密度]

對於各測試材測定粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第

二相粒子」、粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」、及粒徑 100nm 以上 3.0 μm 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度。

對於超微細第二相粒子及微細第二相粒子，係藉由穿透型電子顯微鏡(TEM)，在隨機選擇的 10 個視野中拍攝 100000 倍的照片，並在此等的照片上，計算相當於超微細第二相粒子或微細第二相粒子之粒子數，以算出個數密度。

對於粗大第二相粒子係藉由掃描型電子顯微鏡(SEM)來觀察平行於板面之電解研磨表面，在隨機選擇的 10 個視野中拍攝 3000 倍的照片，並在此等的照片上，計算相當於粗大第二相粒子之粒子數，以算出個數密度。電解研磨係採用磷酸、乙醇、純水之混合溶液。

粒徑均設為包圍各粒子之最小圓的直徑。

關於粗大第二相粒子及微細第二相粒子，亦對於上述銅合金板材中間製品確認個數密度。

【0057】此外，從各測試材中採集試樣，並以下列方式測定 X 射線繞射強度、0.2%保證應力、彎曲撓度係數、導電率、彎曲加工性。

[X 射線繞射強度]

使用 X 射線繞射裝置，在 $\text{Mo-K}\alpha_1$ 射線及 $\text{K}\alpha_2$ 射線、管電壓 40kV、管電流 30mA 的條件下，對試樣的板面(軋壓面)測定 {200} 面之繞射峰值的積分強度 $I\{200\}$ 、{220} 面之繞射峰值的積分強度 $I\{220\}$ 及 {211} 面之繞射峰值的積分強度 $I\{211\}$ ，並且測定純銅標準粉末的 {200} 面之繞射峰值的積分強度 $I_0\{200\}$ 、{220} 面之繞射峰值的積分強度 $I_0\{220\}$ 及 {211} 面之繞射峰值的積分強度

I₀{211}。當試樣軋壓面上明顯觀察到氧化時，係使用進行酸洗或以#1500 耐水紙進行研磨精加工後之試樣。純銅標準粉末係使用325 網目(JIS Z8801)且純度 99.5%之市售的銅粉末。

【0058】 [0.2%保證應力]

分別各採集 3 個與銅合金板材(測試材)的軋壓方向平行之抗拉試驗用的試驗片(JIS ZJ2241 的 5 號試驗片)，依循 JIS ZJ2241 進行抗拉試驗，並藉由其平均值來求取 0.2%保證應力。

【0059】 [彎曲撓度係數]

依循日本伸銅協會技術標準(JCBA T312)來測定。試驗片的寬度為 10mm，長度為 15mm，進行懸臂的彎曲試驗，並從荷重及撓度移位測定撓度係數。

[導電率]

依循 JIS H0505 的導電率測定方法來測定。

【0060】 [彎曲加工性]

從銅合金板材(測試材)中採集長度方向為 TD(與軋壓方向呈直角)方向之彎曲試驗片(寬度 1.0mm，長度 30mm)，依循 JIS H3110 來進行 90°的 W 彎曲試驗。對該試驗後的試驗片，藉由光學顯微鏡並以 100 倍的倍率來觀察彎曲加工部的表面，求取未產生破裂之最小彎曲半徑 R，並以銅合金板材的板厚 t 除上該最小彎曲半徑 R，藉此求取 TD 的 R/t 值。該 R/t 值為 1.0 以下者，係可判斷為在加工成連接器等之電氣·電子零件時具有充分的彎曲加工性。

以上結果如第 2 表中所示。

【0061】 [第 2 表]

| 區分 | No. | 第二相粒子的個體密度 | | | X 射線繞射強度比 | | | 導電率 (%IACS) | 2% 保證 應力 (MPa) | 彎曲 精加 工性 R/t | 彎曲 撓度 係數 (GPa) |
|------|-----|---|--|--|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|
| | | 超微細 2 至 10nm 未達($\times 10^9$ 個/mm ³) | 微細 10 至 100nm 未 達($\times 10^7$ 個 /mm ³) | 粗大 100nm 至 3 μ m($\times 10^5$ 個/mm ³) | I{200}/ I ₀ {200} | I{220}/ I ₀ {220} | I{211}/ I ₀ {211} | | | | |
| 本發明例 | 1 | 2.1 | 1.4 | 2.1 | 4.1 | 1.6 | 1.2 | 40 | 954 | 0.0 | 89 |
| | 2 | 2.0 | 1.1 | 2.3 | 4.3 | 1.2 | 0.8 | 40 | 968 | 0.0 | 87 |
| | 3 | 1.7 | 1.6 | 2.5 | 3.8 | 2.1 | 1.4 | 39 | 958 | 0.0 | 91 |
| | 4 | 2.9 | 2.3 | 1.2 | 3.5 | 2.3 | 1.6 | 36 | 952 | 0.0 | 91 |
| | 5 | 1.8 | 2.3 | 2.5 | 3.4 | 2.0 | 1.3 | 37 | 965 | 0.7 | 94 |
| | 6 | 1.7 | 1.4 | 1.4 | 4.1 | 1.7 | 1.0 | 43 | 951 | 0.0 | 89 |
| | 7 | 2.5 | 2.5 | 2.0 | 4.2 | 1.7 | 1.1 | 40 | 962 | 0.0 | 86 |
| | 8 | 2.0 | 1.6 | 2.1 | 3.8 | 2.1 | 1.5 | 38 | 967 | 0.3 | 92 |
| | 9 | 2.2 | 1.1 | 1.9 | 3.7 | 1.9 | 1.2 | 38 | 958 | 0.0 | 91 |
| | 10 | 2.1 | 2.3 | 1.4 | 3.6 | 2.3 | 1.4 | 42 | 965 | 0.7 | 90 |
| | 11 | 2.9 | 2.5 | 2.5 | 3.4 | 2.2 | 1.6 | 35 | 973 | 0.7 | 93 |
| | 12 | 3.1 | 2.0 | 2.4 | 3.9 | 1.7 | 1.3 | 36 | 964 | 0.3 | 91 |
| | 13 | 2.4 | 1.4 | 2.0 | 4.2 | 1.4 | 0.8 | 41 | 961 | 0.0 | 88 |
| | 14 | 1.9 | 1.6 | 1.9 | 3.9 | 1.9 | 1.0 | 41 | 954 | 0.0 | 91 |
| | 15 | 2.2 | 2.3 | 2.5 | 3.7 | 2.0 | 1.3 | 39 | 963 | 0.3 | 92 |
| | 16 | 2.8 | 2.7 | 2.5 | 3.1 | 2.2 | 1.8 | 35 | 970 | 0.7 | 94 |
| 比較例 | 31 | 2.1 | 1.4 | 2.1 | <u>2.1</u> | 3.3 | 2.3 | 40 | 965 | 1.7 | 106 |
| | 32 | 2.2 | 1.1 | 1.9 | <u>1.9</u> | 3.3 | 2.5 | 38 | 972 | 2.9 | 109 |
| | 33 | 2.4 | <u>7.1</u> | <u>0.74</u> | <u>1.6</u> | 3.5 | 2.5 | 38 | 952 | 2.0 | 107 |
| | 34 | 3.4 | <u>9.1</u> | <u>0.41</u> | <u>1.2</u> | 3.8 | 2.8 | 37 | 964 | 2.3 | 111 |
| | 35 | <u>0.80</u> | 3.4 | 2.2 | 3.5 | 1.7 | 1.3 | 38 | 920 | 0.3 | 93 |
| | 36 | <u>0.67</u> | 2.0 | 4.1 | 3.2 | 2.2 | 1.5 | 37 | 880 | 0.3 | 91 |
| | 37 | 1.3 | <u>6.8</u> | 5.8 | 3.1 | 2.4 | 2.0 | 39 | 954 | 0.3 | 108 |
| | 38 | 1.1 | 2.0 | <u>13.0</u> | 3.4 | 1.9 | 1.4 | 41 | 951 | 0.7 | 98 |
| | 39 | <u>0.86</u> | 4.5 | <u>13.4</u> | 3.2 | 1.8 | 1.1 | 42 | 925 | 0.7 | 104 |

底線：本發明之規定範圍外

【0062】從第 2 表可得知第二相粒子的個數密度及結晶配向位於適當範圍之本發明例，係任一者均具有導電率為 30%IACS 以上、0.2%保證應力為 950MPa 以上、彎曲撓度係數為 95GPa 以下之特性，且彎曲加工性亦良好。於此等本發明例中，在提供至固熔化處理之「銅合金板材中間製品」的階段中，已可確認出粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度在於 1.0 $\times 10^5$ 個/mm² 以上 1.0 $\times 10^6$ 個/mm² 以下的範圍，並且粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度在於 5.0 $\times 10^7$ 個/mm² 以下的範圍。認為此階段中之粗大第二相粒子的適度存在，於固

熔化處理中有益於滿足式(1)之{200}配向的形成。

【0063】然而，比較例 No.31 及 No.32 分別為與 No.1 及 No.8 相同組成之合金，且粗大第二相粒子的個數密度在於 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下的範圍，但由於固熔化處理中之 800 至 950°C 的昇溫速度過慢，所以無法得到滿足式(1)之{200}配向，而彎曲撓度係數差。在 No.31、No.32 被提供至固熔化處理之「銅合金板材中間製品」中，可確認出粒徑 100nm 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度在於 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下的範圍，並且粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度在於 5.0×10^7 個/mm² 以下的範圍。

【0064】比較例 No.33、34 係任一者均為與 No.8 相同組成之合金，但由於在熱軋壓中，於未達 850°C 的溫度區域之軋壓率過低，或是在該溫度區域中未施以軋壓，所以在用以提供至固熔化處理之銅合金板材中間製品之粗大第二相粒子的個數密度未達 1.0×10^5 個/mm²。其結果，可確認出無法得到滿足式(1)之{200}配向，而彎曲撓度係數差在 No.33、No.34 被提供至固熔化處理之「銅合金板材中間製品」中，微細第二相粒子的個數密度超過 5.0×10^7 個/mm²。

【0065】No.35、36 亦為與 No.8 相同組成之合金，由於在熱軋壓中，於 850°C 以上的高溫區域的軋壓率不足，所以超粗大第二相粒子的固熔不足。其結果，可確認出在時效處理中，超微細第二相粒子的析出量減少，強度降低。在 No.35、36 被提供至固熔化處理之「銅合金板材中間製品」中，粗大第二相粒子之個數密度在於 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下的範圍，微細第

二相粒子的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下。

【0066】 No.37 係藉由在熱軋壓步驟與固熔化處理步驟之間追加中間回火步驟(於 550°C 的再結晶回火)之步驟所製造者。認為彎曲加工性及強度等級相對良好，但起因於施以中間回火而粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度成為超過 5.0×10^7 個/mm² 之值，故彎曲撓度係數未充分地降低。可確認出在 No.37 被提供至固熔化處理之「銅合金板材中間製品」中，粗大第二相粒子的個數密度在於 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下的範圍，微細第二相粒子的個數密度超過 5.0×10^7 個/mm²。

【0067】 No.38 係藉由時效處理溫度為 530°C 之步驟所製造者。彎曲加工性及強度等級相對良好，但起因於時效處理溫度過高而使粒徑 100nm 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度成為超過 1.0×10^6 個/mm² 之值，故彎曲撓度係數未充分地降低。可確認出在 No.38 被提供至熔化處理之「銅合金板材中間製品」中，粗大第二相粒子的個數密度超過 1.0×10^6 個/mm²，微細第二相粒子的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下。

【0068】 No.39 係 Cr 量為高達 0.34% 之組成的合金。認為因 Cr 量多，形成許多 Cr-Si 系粗大第二相粒子，粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第二相粒子」的個數密度低於 1.0×10^9 個/mm²，故強度不足，因粒徑 100nm 以上 $3.0 \mu\text{m}$ 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度成為超過 1.0×10^6 個/mm² 之值，故彎曲撓度係數未充分地降低。可確認出在 No.39 被提供至熔化處理之「銅合金板材中間製品」中，粗大第二相粒子的個數密度超過 1.0×10^6 個/mm²，微細第二相粒子的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下。

【0069】關於在熱軋壓終止時點之粗大第二相粒子的個數密度，本發明例 No.1 至 16、及比較例 No.31、32、35 至 38 為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下的範圍，比較例 No.33、34 較 1.0×10^5 個/mm² 更少，比較例 No.39 超過 1.0×10^5 個/mm²。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種銅合金板材，其係具有：以質量%計為 Ni：0.80 至 3.50%、Co：0.50 至 2.00%、Si：0.30 至 2.00%、Fe：0 至 0.10%、Cr：0 至 0.10%、Mg：0 至 0.10%、Mn：0 至 0.10%、Ti：0 至 0.30%、V：0 至 0.20%、Zr：0 至 0.15%、Sn：0 至 0.10%、Zn：0 至 0.15%、Al：0 至 0.20%、B：0 至 0.02%、P：0 至 0.10%、Ag：0 至 0.10%、Be：0 至 0.15%、REM(稀土族元素)：0 至 0.10%、且剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質之化學組成，存在於母相中之第二相粒子中，粒徑 2nm 以上且未達 10nm 之「超微細第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^9 個/mm² 以上，粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下，粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下，並具有滿足下述式(1)之結晶配向；

$$I_{\{200\}}/I_0_{\{200\}} \geq 3.0 \dots (1)$$

其中， $I_{\{200\}}$ 為該銅合金板材板面的 $\{200\}$ 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度， $I_0_{\{200\}}$ 為純銅標準粉末試樣的 $\{200\}$ 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之銅合金板材，其中在軋壓方向的 0.2% 保證應力為 950MPa 以上，彎曲撓度係數為 95GPa 以下，導電率為 30%IACS 以上。
3. 一種銅合金板材的製造方法，其係具有下列步驟：

對於下述銅合金板材中間製品，藉由以使 800°C 至 950°C 為止的昇溫速度成為 50°C/sec 以上之方式，昇溫至 950°C 以上

之後以保持在 950 至 1020°C 之加熱模式，施以固溶化處理之步驟，而該銅合金板材中間製品係具有以質量%計為 Ni：0.80 至 3.50%、Co：0.50 至 2.00%、Si：0.30 至 2.00%、Fe：0 至 0.10%、Cr：0 至 0.10%、Mg：0 至 0.10%、Mn：0 至 0.10%、Ti：0 至 0.30%、V：0 至 0.20%、Zr：0 至 0.15%、Sn：0 至 0.10%、Zn：0 至 0.15%、Al：0 至 0.20%、B：0 至 0.02%、P：0 至 0.10%、Ag：0 至 0.10%、Be：0 至 0.15%、REM(稀土族元素)：0 至 0.10%、且剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質之化學組成，且經過在 1060°C 以下 850°C 以上的溫度範圍施以軋壓率 85% 以上的軋壓加工之處理，並且具有粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下，粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下之金屬組織；以及

以 350 至 500°C 對具有前述固溶化處理後之金屬組織及結晶配向之材料施以時效處理之步驟。

4. 一種銅合金板材的製造方法，其係具有下列步驟：

對於下述銅合金鑄片，在 1060°C 以下 850°C 以上的溫度範圍施以軋壓率 85% 以上，且在未達 850°C 且為 700°C 以上的溫度範圍施以軋壓率 30% 以上之熱軋壓，然後經過冷軋壓，而得到：具有粒徑 100nm 以上 3.0 μ m 以下之「粗大第二相粒子」的個數密度為 1.0×10^5 個/mm² 以上 1.0×10^6 個/mm² 以下，粒徑 10nm 以上且未達 100nm 之「微細第二相粒子」的個數密度為 5.0×10^7 個/mm² 以下之金屬組織之銅合金板材中間製品之步驟，該銅合金鑄片係具有以質量%計為 Ni：0.80 至 3.50%、Co：

0.50 至 2.00%、Si：0.30 至 2.00%、Fe：0 至 0.10%、Cr：0 至 0.10%、Mg：0 至 0.10%、Mn：0 至 0.10%、Ti：0 至 0.30%、V：0 至 0.20%、Zr：0 至 0.15%、Sn：0 至 0.10%、Zn：0 至 0.15%、Al：0 至 0.20%、B：0 至 0.02%、P：0 至 0.10%、Ag：0 至 0.10%、Be：0 至 0.15%、REM(稀土族元素)：0 至 0.10%、且剩餘部分為 Cu 及不可避免的雜質之化學組成；

對於前述銅合金板材中間製品，藉由以使 800°C 至 950°C 為止的昇溫速度成為 50°C/sec 以上之方式昇溫至 950°C 以上之後保持在 950 至 1020°C 之加熱模式，施以固溶化處理之步驟；以及

以 350 至 500°C 對具有前述固溶化處理後的金屬組織及結晶配向之材料施以時效處理之步驟。

5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項所述之銅合金板材的製造方法，其中在前述固溶化處理中，得到滿足下述式(1)之結晶配向；

$$I_{\{200\}}/I_{0\{200\}} \geq 3.0 \dots (1)$$

其中， $I_{\{200\}}$ 為該銅合金板材板面的 {200} 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度， $I_{0\{200\}}$ 為純銅標準粉末的 {200} 結晶面之 X 射線繞射峰值的積分強度。

6. 如申請專利範圍第 3 或 4 項所述之銅合金板材的製造方法，其中在前述時效處理後，在可維持滿足前述式(1)之結晶配向之軋壓率的範圍施以精加工冷軋壓。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之銅合金板材的製造方法，其中在前述精加工冷軋壓後，於 150 至 550°C 的範圍施以低溫回火。