

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年6月21日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/081342 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/06 (2006.01) C22C 9/10 (2006.01)
B21B 3/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
C22C 9/01 (2006.01) H01B 5/02 (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C22C 9/04 (2006.01) C22F 1/00 (2006.01)
C22C 9/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076082
- (22) 国際出願日: 2011年11月11日(11.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-277279 2010年12月13日(13.12.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社(JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 桑垣 寛 (KUWAGAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3170056 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱日石金属株式会社技術開発センター内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS Patent International); 〒1030027 東京都中央区日本橋3丁目13番11号油脂工業会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: Cu-Ni-Si-Co COPPER ALLOY FOR ELECTRON MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 電子材料用Cu-Ni-Si-Co系銅合金及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a Cu-Ni-Si-Co alloy strip having excellent balance between strength and electrical conductivity and in addition controlled sagging and curling. The copper alloy for an electron material comprises 1.0 to 2.5 mass% of Ni, 0.5 to 2.5 mass % of Co, 0.3 to 1.2 mass% of Si, and Cu and inevitable impurities as the balance. The copper alloy strip satisfies both of the following (a) and (b) as determined by means of X-ray diffraction pole figures in which the rolling surface serves as the criterion: (a) of the diffraction peak intensities obtained by β scanning at $\alpha = 20^\circ$ in a {200} pole figure, the height of the peak of β angle 145° is no more than 5.2 times that of standard copper powder; and (b) of the diffraction peak intensities obtained by β scanning at $\alpha = 75^\circ$ in a {111} pole figure, the height of the peak of β angle 185° is no less than 3.4 times that of standard copper powder.

(57) 要約: 強度及び導電率のバランスに優れ、しかも、垂下カールが抑制されたCu-Ni-Si-Co系合金条を提供する。Ni: 1.0~2.5質量%、Co: 0.5~2.5質量%、Si: 0.3~1.2質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる電子材料用銅合金条であって、圧延面を基準としたX線回折極点図測定により得られる結果で、下記の(a)及び(b)の両方を満たす銅合金条:
(a) {200}極点図において $\alpha = 20^\circ$ における β 走査による回折ピーク強度のうち、 β 角度 145° のピーク高さが標準銅粉末のそれに対して5.2倍以下であること; (b) {111}極点図において $\alpha = 75^\circ$ における β 走査による回折ピーク強度のうち、 β 角度 185° のピーク高さが標準銅粉末のそれに対して3.4倍以上であること。

WO 2012/081342 A1

明 細 書

発明の名称：

電子材料用Cu-Ni-Si-Co系銅合金及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は析出硬化型銅合金に関し、とりわけ各種電子部品に用いるのに好適なCu-Ni-Si-Co系銅合金に関する。

背景技術

[0002] コネクタ、スイッチ、リレー、ピン、端子、リードフレーム等の各種電子部品に使用される電子材料用銅合金には、基本特性として高強度及び高導電性（又は熱伝導性）を両立させることが要求される。近年、電子部品の高集積化及び小型化・薄肉化が急速に進み、これに対応して電子機器部品に使用される銅合金に対する要求レベルはますます高度化している。

[0003] 高強度及び高導電性の観点から、電子材料用銅合金として従来のりん青銅、黄銅等に代表される固溶強化型銅合金に替わり、析出硬化型の銅合金の使用量が増加している。析出硬化型銅合金では、溶体化処理された過飽和固溶体を時効処理することにより、微細な析出物が均一に分散して、合金の強度が高くなると同時に、銅中の固溶元素量が減少し電気伝導性が向上する。このため、強度、ばね性などの機械的性質に優れ、しかも電気伝導性、熱伝導性が良好な材料が得られる。

[0004] 析出硬化型銅合金のうち、コルソン系合金と一般に呼ばれるCu-Ni-Si系銅合金は比較的高い導電性、強度、及び曲げ加工性を兼備する代表的な銅合金であり、業界において現在活発に開発が行われている合金の一つである。この銅合金では、銅マトリックス中に微細なNi-Si系金属間化合物粒子を析出させることによって強度と導電率の向上が図られる。

[0005] 最近ではCu-Ni-Si系銅合金にCoを添加したCu-Ni-Si-Co系銅合金が注目されており、技術改良が進められている。特開2009-242890号公報（特許文献1）では、Cu-Ni-Si-Co系銅合

金の強度、導電性及びばね限界値を向上させるため、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の粒径をもつ第二相粒子の個数密度を $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 個/ mm^2 制御した発明が記載されている。

当該文献に記載の銅合金を製造する方法として、

- 所望の組成をもつインゴットを溶解鑄造する工程 1 と、
 - 950°C 以上 1050°C 以下で1時間以上加熱後に熱間圧延を行い、熱間圧延終了時の温度を 850°C 以上とし、 850°C から 400°C までの平均冷却速度を $15^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上として冷却する工程 2 と、
 - 冷間圧延工程 3 と、
 - 850°C 以上 1050°C 以下で溶体化処理を行い、材料温度が 650°C に低下するまでの平均冷却速度を $1^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上 $15^\circ\text{C}/\text{s}$ 未満として冷却し、 650°C から 400°C まで低下するときの平均冷却速度を $15^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上として冷却する工程 4 と、
 - 425°C 以上 475°C 未満で1～24時間行う第一の時効処理工程 5 と、
 - 冷間圧延工程 6 と、
 - 100°C 以上 350°C 未満で1～48時間行う第二の時効処理工程 5 と、
- を順に行なうことを含む製造方法が開示されている。

[0006] 特表2005-532477号公報（特許文献2）には、Cu-Ni-Si-Co系銅合金の製造工程における各焼鈍を段階的焼鈍プロセスとすることができ、典型的には、段階的焼鈍において、第一工程は、第二工程よりも高い温度であり、段階的焼鈍は、一定温度での焼鈍に比べて、強度と導電性のより良好な組合せをもたらすことが記載されている。

[0007] 特開2006-283059号公報（特許文献3）には、耐力が $700\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、導電率が35% IACS以上、かつ曲げ加工性にも優れたコルソン（Cu-Ni-Si系）銅合金板を得ることを目的として、銅合金鑄塊に対し、必要に応じて熱間圧延し急冷した後、冷間圧延を行い、連続焼鈍を行って溶体化再結晶組織を得た後、加工率20%以下の冷間圧延及び $400 \sim 600^\circ\text{C} \times 1 \sim 8$ 時間の時効処理を行い、続いて加工率1～20%の最終

冷間圧延後、400～550℃×30秒以下の短時間焼鈍を行う高強度銅合金板の製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2009-242890号公報
特許文献2：特表2005-532477号公報
特許文献3：特開2006-283059号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 特許文献1及び2に記載の銅合金製造方法によれば、強度、導電性、及びばね限界値が向上したCu-Ni-Si-Co系銅合金が得られるものの、工業的規模で条材を製造する場合には形状精度が不十分であり、とりわけ垂下カールが十分に制御できていないという問題があることを本発明者は見出した。垂下カールとは、材料が圧延方向に反るという現象である。条製品を製造する場合には、生産効率や製造設備の観点から、時効処理はバッチ炉で行うのが通常であるが、バッチ式だと材料をコイル状に巻いたままで加熱処理するため、巻き癖がついてしまう。その結果、形状（垂下カール）が悪くなってしまうのである。垂下カールが発生すると、電子材料用の端子をプレス加工する際、プレス加工後の形状が安定しない、すなわち寸法精度が低下するという問題が生じるので、極力抑制することが望まれる。

一方、特許文献3に記載の銅合金製造方法をCu-Ni-Si-Co系銅合金条の工業的生産に応用した場合、垂下カールの問題は生じないが、強度及び導電率のバランスが不十分であることを見出した。

- [0010] そこで、本発明は、強度及び導電率のバランスに優れ、しかも、垂下カールが抑制されたCu-Ni-Si-Co系銅合金条を提供することを課題とする。また、本発明は当該Cu-Ni-Si-Co系銅合金条の製造方法を提供することを別の課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意研究を重ねたところ、溶体化処理後に時効処理、冷間圧延を順に実施し、しかも、時効処理を特定の温度及び時間条件による3段階時効で実施して得られるCu-Ni-Si-Co系銅合金条は、強度及び導電性のバランスに優れ、しかも、垂下カールの抑制が可能となることを見出した。

そして、当該方法によって得られた銅合金条は、圧延面を基準としたX線回折極点図測定 of 各 α において、 β に対する回折強度の銅粉末に対する比を求めた結果、 $\{200\}$ 極点図において $\alpha = 20^\circ$ 、 $\beta = 145^\circ$ に見られるピーク高さの標準銅粉末のそれに対する比率が5.2倍以下であり、なおかつ、 $\{111\}$ 極点図において $\alpha = 75^\circ$ 、 $\beta = 185^\circ$ に見られるピーク高さの標準銅粉末のそれに対する比率が3.4倍以上であるという特異性を有することを見出した。このような回折ピークが得られた理由は不明であるが、第二相粒子の微細な分布状態が影響を与えていると考えられる。

[0012] 上記の知見を基礎として完成した本発明は一側面において、Ni:1.0~2.5質量%、Co:0.5~2.5質量%、Si:0.3~1.2質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる電子材料用銅合金条であって、圧延面を基準としたX線回折極点図測定により得られる結果で、下記の(a)及び(b)の両方を満たす銅合金条である。

(a) $\{200\}$ 極点図において $\alpha = 20^\circ$ における β 走査による回折ピーク強度のうち、 β 角度 145° のピーク高さが標準銅粉末のそれに対して5.2倍以下であること；

(b) $\{111\}$ 極点図において $\alpha = 75^\circ$ における β 走査による回折ピーク強度のうち、 β 角度 185° のピーク高さが標準銅粉末のそれに対して3.4倍以上であること。

[0013] 本発明に係る銅合金条は一実施形態において、圧延方向に平行な方向における垂下カールが35mm以下である。

[0014] 本発明に係る銅合金条は別の実施形態において、Niの含有量(質量%

)を[Ni]、Coの含有量(質量%)を[Co]、0.2%耐力をYS(MPa)としたときに、

$$\text{式ア: } -11 \times ([Ni] + [Co])^2 + 146 \times ([Ni] + [Co]) + 564 \geq YS \geq -21 \times ([Ni] + [Co])^2 + 202 \times ([Ni] + [Co]) + 436$$

を満たす。

[0015] 本発明に係る銅合金条は更に別の一実施形態において、0.2%耐力をYS(MPa)、導電率をEC(%IACS)としたときに、

$$673 \leq YS \leq 976, 42.5 \leq EC \leq 57.5, \text{式ウ: } -0.0563 \times [YS] + 94.1972 \leq EC \leq -0.0563 \times [YS] + 98.7040$$

を満たす。

[0016] 本発明に係る銅合金条は更に別の一実施形態において、母相中に析出した第二相粒子のうち、粒径が0.1 μ m以上1 μ m以下のものの個数密度が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 個/mm²である。

[0017] 本発明に係る銅合金条は更に別の一実施形態において、更にCr:0.03~0.5質量%を含有する。

[0018] 本発明に係る銅合金条は更に別の一実施形態において、Niの含有量(質量%)を[Ni]、Coの含有量(質量%)を[Co]、0.2%耐力をYS(MPa)としたときに、

$$\text{式イ: } -14 \times ([Ni] + [Co])^2 + 164 \times ([Ni] + [Co]) + 551 \geq YS \geq -22 \times ([Ni] + [Co])^2 + 204 \times ([Ni] + [Co]) + 447$$

を満たす。

[0019] 本発明に係る銅合金条は更に別の一実施形態において、0.2%耐力をYS(MPa)、導電率をEC(%IACS)としたときに、

$$679 \leq YS \leq 982, 43.5 \leq EC \leq 59.5, \text{式エ: } -0.0610 \times [YS] + 99.7465 \leq EC \leq -0.0610 \times [YS] + 104.$$

6291

を満たす。

[0020] 本発明に係る銅合金条は更に別の一実施形態において、更にMg、P、As、Sb、Be、B、Mn、Sn、Ti、Zr、Al、Fe、Zn及びAgの群から選ばれる少なくとも1種を総計で最大2.0質量%含有する。

[0021] 本発明は別の一側面において、
-以下の(1)～(3)から選ばれる組成をもつインゴットを溶解鑄造する工程1と、

(1) Ni: 1.0～2.5質量%、Co: 0.5～2.5質量%、Si: 0.3～1.2質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる組成

(2) Ni: 1.0～2.5質量%、Co: 0.5～2.5質量%、Si: 0.3～1.2質量%、Cr: 0.03～0.5質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる組成

(3) (1)又は(2)に、更にMg、P、As、Sb、Be、B、Mn、Sn、Ti、Zr、Al、Fe、Zn及びAgの群から選ばれる少なくとも1種を総計で最大2.0質量%含有する組成

-950℃以上1050℃以下で1時間以上加熱後に熱間圧延を行い、熱間圧延終了時の温度を850℃以上とし、850℃から400℃までの平均冷却速度を15℃/s以上として冷却する工程2と、

-冷間圧延工程3と、

-850℃以上1050℃以下で溶体化処理を行い、400℃までの平均冷却速度を毎秒10℃以上として冷却する工程4と、

-材料温度を400～500℃として1～12時間加熱する1段目と、次いで、材料温度を350～450℃として1～12時間加熱する2段目と、次いで、材料温度を260～340℃として4～30時間加熱する3段目を有し、1段目から2段目までの冷却速度及び2段目から3段目までの冷却速度

はそれぞれ1～8℃/分とし、1段目と2段目の温度差を20～60℃とし、2段目と3段目の温度差を20～180℃としてバッチ炉で材料をコイル状に巻いたまま多段時効する時効処理工程5と、

—冷間圧延工程6と、

を順に行うことを含む上記銅合金条の製造方法である。

[0022] 本発明に係る銅合金条の製造方法は一実施形態において、工程6の後に、材料温度を200～500℃として1秒～1000秒加熱する調質焼鈍を実施する。

[0023] 本発明に係る銅合金条の製造方法は別の実施形態において、工程4における溶体化処理は、400℃までの平均冷却速度を毎秒10℃以上として冷却する条件に替えて、材料温度が650℃に低下するまでの平均冷却速度を1℃/s以上15℃/s未満として冷却し、650℃から400℃まで低下するときの平均冷却速度を15℃/s以上として冷却する。

[0024] 本発明は更に別の側面において、本発明に係る銅合金条を加工して得られた伸銅品である。

[0025] 本発明は更に別の側面において、本発明に係る銅合金条を加工して得られた電子部品である。

発明の効果

[0026] 本発明によって、強度及び導電率のバランスに優れ、しかも、垂下カールが抑制されたCu-Ni-Si-Co系銅合金条が得られる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]発明例No. 137～139、No. 143～145、No. 149～151及び比較例No. 174、178、182について、Ni及びCoの合計質量%濃度(Ni+Co)をx軸に、YSをy軸にしてプロットした図である。

[図2]発明例No. 140～142、No. 146～148、No. 152～154及び比較例No. 175、179、183について、Ni及びCoの合計質量%濃度(Ni+Co)をx軸に、YSをy軸にしてプロットした図

である。

[図3]発明例No. 137~139、No. 143~145、No. 149~151及び比較例No. 174、178、182について、YSをx軸に、ECをy軸にしてプロットした図である。

[図4]発明例No. 140~142、No. 146~148、No. 152~154及び比較例No. 175、179、183について、YSをx軸に、ECをy軸にしてプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0028] Ni、Co及びSiの添加量

Ni、Co及びSiは、適当な熱処理を施すことにより金属間化合物を形成し、導電率を劣化させずに高強度化が図れる。

Ni、Co及びSiの添加量がそれぞれNi：1.0質量%未満、Co：0.5質量%未満、Si：0.3質量%未満では所望の強度が得られず、逆に、Ni：2.5質量%超、Co：2.5質量%超、Si：1.2質量%超では高強度化は図れるが導電率が著しく低下し、更には熱間加工性が劣化する。よってNi、Co及びSiの添加量はNi：1.0~2.5質量%、Co：0.5~2.5質量%、Si：0.3~1.2質量%とした。Ni、Co及びSiの添加量は好ましくは、Ni：1.5~2.0質量%、Co：0.5~2.0質量%、Si：0.5~1.0質量%である。

[0029] また、Siの質量濃度に対してNiとCoの合計質量濃度の比 $[(Ni+Co)/Si]$ が低すぎる、すなわち、NiとCoに対してSiの比率が高過ぎると、固溶Siにより導電率が低下したり、焼鈍工程において材料表層に SiO_2 の酸化皮膜を形成して半田付け性が劣化したりする。一方、Siに対するNi及びCoの割合が高すぎると、シリサイド形成に必要なSiが不足して高い強度が得られにくい。

そのため、合金組成中の $[(Ni+Co)/Si]$ 比は $4 \leq [(Ni+Co)/Si] \leq 5$ の範囲に制御することが好ましく、 $4.2 \leq [(Ni+Co)/Si] \leq 4.7$ の範囲に制御することがより好ましい。

[0030] C rの添加量

C rは溶解鑄造時の冷却過程において結晶粒界に優先析出するため粒界を強化でき、熱間加工時の割れが発生しにくくなり、歩留低下を抑制できる。すなわち、溶解鑄造時に粒界析出したC rは溶体化処理などで再固溶するが、続く時効析出時にC rを主成分としたb c c構造の析出粒子またはS iとの化合物を生成する。通常のC u-N i-S i系合金では添加したS i量のうち、時効析出に寄与しなかったS iは母相に固溶したまま導電率の上昇を抑制するが、珪化物形成元素であるC rを添加して、珪化物をさらに析出させることにより、固溶S i量を低減でき、強度を損なわずに導電率を上昇できる。しかしながら、C r濃度が0.5質量%を超えると粗大な第二相粒子を形成しやすくなるため、製品特性を損なう。従って、本発明に係るC u-N i-S i-C o系銅合金には、C rを最大で0.5質量%添加することができる。但し、0.03質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは0.03~0.5質量%、より好ましくは0.09~0.3質量%添加するのがよい。

[0031] M g、M n、A g及びPの添加量

M g、M n、A g及びPは、微量の添加で、導電率を損なわずに強度、応力緩和特性等の製品特性を改善する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮されるが、第二相粒子に含有されることで一層の効果を発揮させることもできる。しかしながら、M g、M n、A g及びPの濃度の総計が2.0質量%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、本発明に係るC u-N i-S i-C o系銅合金には、M g、M n、A g及びPから選択される1種又は2種以上を総計で最大2.0質量%、好ましくは最大1.5質量%添加することができる。但し、0.01質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは総計で0.01~1.0質量%、より好ましくは総計で0.04~0.5質量%添加するのがよい。

[0032] S n及びZ nの添加量

S n及びZ nにおいても、微量の添加で、導電率を損なわずに強度、応力

緩和特性、めっき性等の製品特性を改善する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮される。しかしながら、Sn及びZnの総計が2.0質量%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、本発明に係るCu-Ni-Si-Co系銅合金には、Sn及びZnから選択される1種又は2種を総計で最大2.0質量%添加することができる。但し、0.05質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは総計で0.05~2.0質量%、より好ましくは総計で0.5~1.0質量%添加するのがよい。

[0033] As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeの添加量

As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeにおいても、要求される製品特性に応じて、添加量を調整することで、導電率、強度、応力緩和特性、めっき性等の製品特性を改善する。添加の効果は主に母相への固溶により発揮されるが、第二相粒子に含有され、若しくは新たな組成の第二相粒子を形成することで一層の効果を発揮させることもできる。しかしながら、これらの元素の総計が2.0質量%を超えると特性改善効果が飽和するうえ、製造性を損なう。従って、本発明に係るCu-Ni-Si-Co系銅合金には、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeから選択される1種又は2種以上を総計で最大2.0質量%添加することができる。但し、0.001質量%未満ではその効果が小さいので、好ましくは総計で0.001~2.0質量%、より好ましくは総計で0.05~1.0質量%添加するのがよい。

[0034] 上記したMg、Mn、Ag、P、Sn、Zn、As、Sb、Be、B、Ti、Zr、Al及びFeの添加量が合計で3.0質量%を超えると製造性を損ないやすいので、好ましくはこれらの合計は2.0質量%以下とし、より好ましくは1.5質量%以下とする。

[0035] 結晶方位

本発明に係る銅合金は一実施形態において、圧延面を基準としたX線回折極点図測定の際の各 α において、 β に対する回折強度の銅粉末に対する比を求めた結果で、 $\{200\}$ 極点図において $\alpha = 20^\circ$ 、 $\beta = 145^\circ$ に見られる

ピーク高さの標準銅粉末のそれに対する比率が（以下、「 $\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さ比率」という。）が 5.2 倍以下である。

$\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さ比率は好ましくは 5.0 倍以下であり、より好ましくは 4.8 倍以下であり、典型的には 3.5 ~ 5.2 である。純銅標準粉末は 325 メッシュ (JIS Z8801) の純度 99.5% の銅粉末で定義される。

[0036] また、本発明に係る銅合金は一実施形態において、圧延面を基準とした X 線回折極点図測定の各 α において、 β に対する回折強度の銅粉末に対する比を求めた結果で、 $\{111\}$ 極点図において $\alpha = 75^\circ$ 、 $\beta = 185^\circ$ に見られるピーク高さの標準銅粉末のそれに対する比率が（以下、「 $\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さ比率」という。）が 3.4 倍以上である。

$\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さ比率は好ましくは 3.6 倍以上であり、より好ましくは 3.8 倍以上であり、典型的には 3.4 ~ 5.0 である。純銅標準粉末は 325 メッシュ (JIS Z8801) の純度 99.5% の銅粉末で定義される。

[0037] $\{200\}$ Cu 面の回折ピークでの $\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さ、及び、 $\{111\}$ Cu 面の回折ピークでの $\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さを制御することによって強度及び導電率のバランスに優れ、しかも、垂下カールが抑制される理由は必ずしも明らかではなく、あくまでも推定であるが、1 回目の時効処理を 3 段時効にすることで、1 段目及び 2 段目で析出した第 2 相粒子の成長及び 3 段目で析出した第 2 相粒子により、次工程の圧延で加工歪が蓄積されやすくなったためと考えられる。

[0038] $\{111\}$ Cu 面の回折ピークでの $\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さ、及び、 $\{200\}$ Cu 面の回折ピークでの $\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さは極点図測定で測定する。極点図測定は、ある 1 つの回折面 $\{hkl\}$ Cu に着目して、着目した $\{hkl\}$ Cu 面の 2θ

値に対し（検出器の走査角 2θ を固定し）、 α 軸走査をステップで行い、角 α 値に対して試料を β 軸走査（ $0 \sim 360^\circ$ まで面内回転（自転））させる測定方法である。なお、本発明の XRD 極点図測定では、試料面に垂直方向を $\alpha 90^\circ$ と定義し、測定の基準とする。また、極点図測定は、反射法（ $\alpha : -15^\circ \sim 90^\circ$ ）で測定する。

{111} Cu 面の回折ピークでの $\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さは、 $\alpha = 75^\circ$ において β 角度に対する強度をプロットして、 $\beta = 185^\circ$ のピーク値を読み取ることで測定でき、{200} Cu 面の回折ピークでの $\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さは、 $\alpha = 20^\circ$ において β 角度に対する強度をプロットして、 $\beta = 145^\circ$ のピーク値を読み取ることで測定できる。

[0039] 特性

本発明に係る銅合金条は一実施形態において、Ni の含有量（質量％）を [Ni]、Co の含有量（質量％）を [Co]、0.2% 耐力を YS (MPa) としたときに、式ア： $-11 \times ([Ni] + [Co])^2 + 146 \times ([Ni] + [Co]) + 564 \geq YS \geq -21 \times ([Ni] + [Co])^2 + 202 \times ([Ni] + [Co]) + 436$ を満たすことができる。

本発明に係る銅合金条は好ましい実施形態において、式ア'： $-11 \times ([Ni] + [Co])^2 + 146 \times ([Ni] + [Co]) + 554 \geq YS \geq -21 \times ([Ni] + [Co])^2 + 202 \times ([Ni] + [Co]) + 441$ を満たすことができる。

本発明に係る銅合金条は更に好ましい実施形態において、式ア''： $-11 \times ([Ni] + [Co])^2 + 146 \times ([Ni] + [Co]) + 544 \geq YS \geq -21 \times ([Ni] + [Co])^2 + 202 \times ([Ni] + [Co]) + 450$ を満たすことができる。

[0040] 本発明に係る Cr を 0.03~0.5 質量％を含有する銅合金条は一実施形態において、Ni の含有量（質量％）を [Ni]、Co の含有量（質量％）を [Co]、0.2% 耐力を YS (MPa) としたときに、式イ： -14

$\times ([Ni] + [Co])^2 + 164 \times ([Ni] + [Co]) + 551 \geq$
 $YS \geq -22 \times ([Ni] + [Co])^2 + 204 \times ([Ni] + [Co])$
 $+ 447$ を満たすことができる。

本発明に係るCrを0.03~0.5質量%を含有する銅合金条は好ましい実施形態において、式イ' : $-14 \times ([Ni] + [Co])^2 + 164 \times$
 $([Ni] + [Co]) + 541 \geq YS \geq -22 \times ([Ni] + [Co])^2$
 $+ 204 \times ([Ni] + [Co]) + 452$ を満たすことができる。

本発明に係るCrを0.03~0.5質量%を含有する銅合金条は更に好ましい実施形態において、式イ'' : $-14 \times ([Ni] + [Co])^2 + 164 \times$
 $([Ni] + [Co]) + 531 \geq YS \geq -21 \times ([Ni] + [Co])^2 + 198 \times$
 $([Ni] + [Co]) + 462$ を満たすことができる。

[0041] 本発明に係る銅合金条は一実施形態において、圧延方向に平行な方向における垂下カールが35mm以下であり、好ましくは20mm以下であり、より好ましくは15mm以下であり、例えば10~30mmである。

本発明において、圧延方向に平行な方向における垂下カールは以下の手順で求める。試験対象となる条材から、圧延方向に平行な長手方向に500mm×圧延方向に直角な幅方向に10mmの長さをもつ細長形状の測定用サンプルを切り出し、このサンプルの長手方向の一端を把持し、他端を下方へと垂下し、この他端の鉛直線に対する反り量を測定し、これを垂下カールとする。なお、本発明においては垂下カールを上記のように測定することとしているが、圧延方向に平行な長手方向の長さが500~1000mmで、圧延方向に直角な幅方向に10~50mmの長さをもつ細長形状のサンプルであれば、垂下カールの測定結果はほとんど変わらない。

[0042] 本発明に係る銅合金条は一実施形態において、0.2%耐力をYS (MPa)、導電率をEC (% IACS) としたときに、 $673 \leq YS \leq 976$ 、 $42.5 \leq EC \leq 57.5$ 、式ウ : $-0.0563 \times [YS] + 94.1972 \leq EC \leq -0.0563 \times [YS] + 98.7040$ を満たす。本発明に係る銅合金条は好ましい実施形態において、 $683 \leq YS \leq 966$ 、 43

$\leq EC \leq 57$ 、式ウ' : $-0.0563 \times [YS] + 94.7610 \leq EC$
 $\leq -0.0563 \times [YS] + 98.1410$ を満たす。本発明に係る銅合金条は更に好ましい実施形態において、 $693 \leq YS \leq 956$ 、 $43.5 \leq EC \leq 56.5$ 、式ウ'' : $-0.0563 \times [YS] + 95.3240 \leq EC$
 $\leq -0.0563 \times [YS] + 97.5770$ を満たす。

[0043] 本発明に係るCrを0.03~0.5質量%を含有する銅合金条は一実施形態において、0.2%耐力をYS (MPa)、導電率をEC (% IACS) としたときに、 $679 \leq YS \leq 982$ 、 $43.5 \leq EC \leq 59.5$ 、式エ : $-0.0610 \times [YS] + 99.7465 \leq EC \leq -0.0610 \times [YS] + 104.6291$ を満たす。本発明に係るCrを0.03~0.5質量%を含有する銅合金条は好ましい実施形態において、 $689 \leq YS \leq 972$ 、 $44 \leq EC \leq 59$ 、式エ' : $-0.0610 \times [YS] + 100.3568 \leq EC \leq -0.0610 \times [YS] + 104.0188$ を満たす。本発明に係る銅合金条は更に好ましい実施形態において、 $699 \leq YS \leq 962$ 、 $44.5 \leq EC \leq 58.5$ 、式エ'' : $-0.0610 \times [YS] + 100.9671 \leq EC \leq -0.0610 \times [YS] + 103.4085$ を満たす。

[0044] 第二相粒子の分布条件

本発明において、第二相粒子とは主にシリサイドを指すが、これに限られるものではなく、溶解鑄造の凝固過程に生ずる晶出物及びその後の冷却過程で生ずる析出物、熱間圧延後の冷却過程で生ずる析出物、溶体化処理後の冷却過程で生ずる析出物、及び時効処理過程で生ずる析出物のことを言う。

[0045] 本発明に係るCu-Ni-Si-Co系銅合金の好ましい実施形態では、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径をもつ第二相粒子の分布を制御している。これにより、更に強度、導電率及び垂下カールのバランスが向上する。具体的には、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下の粒径をもつ第二相粒子の個数密度を $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 個/ mm^2 、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ 個/ mm^2 、より好ましくは $5 \times 10^6 \sim 10 \times 10^6$ 個/ mm^2 とすることが望ましい。

[0046] 本発明においては、第二相粒子の粒径とは、下記条件で第二相粒子を観察したときの、該粒子を取り囲む最小円の直径のことを指す。

粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の第二相粒子の個数密度はFE-EPMAやFE-SEMなどの高倍率（例えば3000倍）で粒子を観察できる電子顕微鏡と画像解析ソフトの併用により観察可能であり、個数や粒径の測定が可能である。供試材の調整は、本発明組成で析出する粒子が溶解しないような一般的な電解研磨条件に従って母相をエッチングし、第二相粒子を現出させればよい。観察面は供試材の圧延面、断面の指定はない。

[0047] 製造方法

コルソン系銅合金の一般的な製造プロセスでは、まず大気溶解炉を用い、電気銅、Ni、Si、Co等の原料を溶解し、所望の組成の溶湯を得る。そして、この溶湯をインゴットに鑄造する。その後、熱間圧延を行い、冷間圧延と熱処理を繰り返して、所望の厚み及び特性を有する条や箔に仕上げる。熱処理には溶体化処理と時効処理がある。溶体化処理では、約 $700\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ の高温で加熱して、第二相粒子をCu母地中に固溶させ、同時にCu母地を再結晶させる。溶体化処理を、熱間圧延で兼ねることもある。時効処理では、約 $350\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1時間以上加熱し、溶体化処理で固溶させた第二相粒子をナノメートルオーダーの微細粒子として析出させる。この時効処理で強度と導電率が上昇する。より高い強度を得るために、時効前及び／又は時効後に冷間圧延を行なうことがある。また、時効後に冷間圧延を行なう場合には、冷間圧延後に歪取焼鈍（低温焼鈍）を行なうことがある。

上記各工程の間には適宜、表面の酸化スケール除去のための研削、研磨、ショットブラスト酸洗等が適宜行なわれる。

[0048] 本発明に係る銅合金においても上記の製造プロセスを経るが、最終的に得られる銅合金の特性が本発明で規定するような範囲となるためには、溶体化処理及びその後の工程を厳密に制御して行なうことが重要である。従来のCu-Ni-Si系コルソン合金とは異なり、本発明のCu-Ni-Co-S

i系合金は、時効析出硬化のための必須成分として第二相粒子の制御が難しいCo（場合によっては更にCr）を積極的に添加しているためである。CoはNiやSiと共に第二相粒子を形成するが、その生成及び成長速度が、熱処理の際の保持温度と冷却速度に敏感なためである。

[0049] まず、鋳造時の凝固過程では粗大な晶出物が、その冷却過程では粗大な析出物が不可避免的に生成するため、その後の工程においてこれらの第二相粒子を母相中に固溶する必要がある。950℃～1050℃で1時間以上保持後に熱間圧延を行い、熱間圧延終了時の温度を850℃以上とすればCo、更にCrを添加した場合であっても母相中に固溶することができる。950℃以上という温度条件は他のコルソン系合金の場合に比較して高い温度設定である。熱間圧延前の保持温度が950℃未満では固溶が不十分であり、1050℃を超えると材料が溶解する可能性がある。また、熱間圧延終了時の温度が850℃未満では固溶した元素が再び析出するため、高い強度を得ることが困難となる。よって高強度を得るためには850℃以上で熱間圧延を終了し、速やかに冷却することが望ましい。

[0050] 具体的には、熱間圧延の後、材料温度が850℃から400℃まで低下するときの冷却速度を15℃/s以上、好ましくは18℃/s以上、例えば15～25℃/s、典型的には15～20℃/sとするのがよい。本発明においては、熱間圧延後の、「850℃から400℃までの平均冷却速度」は材料温度が850℃から400℃まで低下するときの時間を計測し、“ $(850 - 400) (\text{℃}) / \text{冷却時間} (\text{s})$ ” によって算出した値(℃/s)をいう。

[0051] 溶体化処理では、溶解鋳造時の晶出粒子や、熱延後の析出粒子を固溶させ、溶体化処理以降の時効硬化能を高めることが目的である。このとき、第二相粒子の個数密度を制御するには、溶体化処理時の保持温度と時間、および保持後の冷却速度が重要となる。保持時間が一定の場合には、保持温度を高くすると、溶解鋳造時の晶出粒子や、熱延後の析出粒子を固溶させることが可能となり、面積率を低減することが可能となる。

溶体化処理は連続炉及びバッチ炉の何れで実施しても良いが、本発明のよ

うな条材を工業的に生産する上では、生産効率の観点から連続炉で実施することが好ましい。

[0052] 溶体化処理後の冷却速度は速いほど冷却中の析出を抑制できる。冷却速度が遅すぎる場合には、冷却中に第二相粒子が粗大化して、第二相粒子中のNi、Co、Si含有量が増加するため、溶体化処理で十分な固溶を行えず、時効硬化能が低減する。よって、溶体化処理後の冷却は急冷却とするのが好ましい。具体的には、850℃～1050℃で10～3600秒の溶体化処理後、平均冷却速度を毎秒10℃以上、好ましくは15℃以上、より好ましくは毎秒20℃以上として400℃まで冷却するのが効果的である。但し、平均冷却速度をあまりに高くすると、逆に強度上昇の効果が十分に得られなくなるため、好ましくは毎秒30℃以下、より好ましくは毎秒25℃以下である。ここでの、“平均冷却速度”は溶体化温度から400℃までの冷却時間を計測し、“(溶体化温度－400)(℃)／冷却時間(秒)”によって算出した値(℃／秒)をいう。

[0053] 溶体化処理後の冷却条件については特許文献1に記載のように2段階冷却条件とするのがより好ましい。すなわち、溶体化処理後、850～650℃までは緩冷却とし、その後の650℃～400℃までは、急冷却とする2段階冷却を採用するのがよい。これにより更に強度、及び導電率が向上する。

[0054] 具体的には、850℃～1050℃で溶体化処理後、材料温度が溶体化処理温度から650℃まで低下するときの平均冷却速度を1℃／s以上15℃／s未満、好ましくは5℃／s以上12℃／s以下に制御して、650℃から400℃まで低下するときの平均冷却速度を15℃／s以上、好ましくは18℃／s以上、例えば15～25℃／s、典型的には15～20℃／sとする。なお、第二相粒子の析出が著しいのは400℃程度までなので、400℃未満における冷却速度は問題とならない。

[0055] 溶体化処理後の冷却速度の制御は、850℃～1050℃の範囲に加熱した加熱帯に隣接して、徐冷帯および冷却帯を設けて各々の保持時間を調整す

ることで冷却速度を調整することができる。急冷が必要な場合には冷却方法に水冷を施せばよく、緩冷却の場合には炉内に温度勾配をつくれればよい。

[0056] 溶体化処理後の「650℃に低下するまでの平均冷却速度」は溶体化処理で保持した材料温度から650℃まで低下する冷却時間を計測し、“(溶体化処理温度－650)(℃)／冷却時間(s)”によって算出した値(℃／s)をいう。「650℃から400℃まで低下するときの平均冷却速度」とは同様に、“(650－400)(℃)／冷却時間(s)”によって算出した値(℃／s)をいう。

[0057] 熱間圧延後の冷却速度を管理せずに、溶体化処理後の冷却速度のみを制御しても、後の時効処理で粗大な第二相粒子を十分に抑制することはできない。熱間圧延後の冷却速度、及び溶体化処理後の冷却速度は共に制御する必要がある。

[0058] 冷却を速くする方法としては水冷が最も効果的である。ただし、水冷に使用する水の温度により冷却速度が変わるため、水温の管理をすることでより冷却を速くすることができる。水温が25℃以上だと所望の冷却速度を得ることができない場合があるため、25℃以下に保持するのが好ましい。水を溜めた槽内に材料を入れて水冷すると、水の温度は上昇し25℃以上になり易いため、材料が一定の水の温度(25℃以下)で冷却されるように霧状(シャワー状又はミスト状)にして噴霧したり、水槽に常時冷たい水を流すようにしたりして水温上昇を防ぐのが好ましい。また、水冷ノズルの増設や単位時間当たりにおける水量を増加することによっても冷却速度の上昇させることができる。

[0059] 本発明に係るCu-Ni-Co-Si系合金を製造する上では、溶体化処理後に時効処理、冷間圧延及び随意的な調質焼鈍を順に実施し、しかも、時効処理を特定の温度及び時間条件による3段階時効で実施することが有効である。すなわち、3段階時効を採用することによって強度及び導電率を向上させ、その後に冷間圧延を実施することで垂下カーブを低減する。溶体化処理後の時効処理を3段階時効にすることで強度及び導電率が有意に向上したのは

、 1 段目及び 2 段目で析出した第 2 相粒子の成長及び 3 段目で析出した第 2 相粒子により、次工程の圧延で加工歪が蓄積されやすくなったからと考えられる。

[0060] 3 段時効では、まず、材料温度を 400～500℃として 1～12 時間加熱する、好ましくは材料温度を 420～480℃として 2～10 時間加熱する、より好ましくは材料温度を 440～460℃として 3～8 時間加熱する 1 段目を行う。1 段目では第二相粒子の核生成及び成長による強度・導電率を高めるのが目的である。

[0061] 1 段目における材料温度が 400℃未満であったり、加熱時間が 1 時間未満であったりすると、第二相粒子の体積分率が小さく、所望の強度、導電率が得られにくい。一方、材料温度が 500℃超になるまで加熱した場合や、加熱時間が 12 時間を超えた場合には、第二相粒子の体積分率は大きくなるが、粗大化してしまい強度が低下する傾向が強くなる。

[0062] 1 段目の終了後、冷却速度を 1～8℃/分、好ましくは 3～8℃/分、より好ましくは 6～8℃/分として、2 段目の時効温度に移行する。このような冷却速度に設定したのは 1 段目で析出した第二相粒子を過剰に成長させないための理由による。ここでの冷却速度は、(1 段目時効温度－2 段目時効温度)(℃) / (1 段目時効温度から 2 段目時効温度に到達するまでの冷却時間(分)) で測定される。

[0063] 次いで、材料温度を 350～450℃として 1～12 時間加熱する、好ましくは材料温度を 380～430℃として 2～10 時間加熱する、より好ましくは材料温度を 400～420℃として 3～8 時間加熱する 2 段目を行う。2 段目では 1 段目で析出した第二相粒子を強度に寄与する範囲で成長させることにより導電率を高めることと、2 段目で新たに第二相粒子を析出させる(1 段目で析出した第二相粒子より小さい)ことで強度、導電率を高めることが目的である。

[0064] 2 段目における材料温度が 350℃未満であったり、加熱時間が 1 時間未満であったりすると 1 段目で析出した第二相粒子が成長できないため、導電

率を高めにくく、また2段目で新たに第二相粒子を析出させることができないため、強度、導電率を高めることができない。一方、材料温度が450℃超になるまで加熱した場合や、加熱時間が12時間を超えた場合1段目で析出した第二相粒子が成長しすぎて粗大化してしまい、強度が低下してしまう。

[0065] 1段目と2段目の温度差は、小さすぎると1段目で析出した第二相粒子が粗大化して強度低下を招く一方で、大きすぎると1段目で析出した第二相粒子がほとんど成長せず導電率を高めることができない。また、2段目で第二相粒子が析出しにくくなるので、強度及び導電率をたかめることができない。そのため、1段目と2段目の温度差は20～60℃とすべきであり、20～50℃とするのが好ましく、20～40℃とするのがより好ましい。

[0066] 2段目の終了後は、先と同様の理由から、冷却速度を1～8℃/分、好ましくは3～8℃/分、より好ましくは6～8℃/分として、3段目の時効温度に移行する。ここでの冷却速度は、(2段目時効温度－3段目時効温度)(℃) / (2段目時効温度から3段目時効温度に到達するまでの冷却時間(分))で測定される。

[0067] 次いで、材料温度を260～340℃として4～30時間加熱する、好ましくは材料温度を290～330℃として6～25時間加熱する、より好ましくは材料温度を300～320℃として8～20時間加熱する3段目を行う。3段目では1段目と2段目で析出した第二相粒子を少し成長させるためと、新たに第二相粒子を生成させることが目的である。

[0068] 3段目における材料温度が260℃未満であったり、加熱時間が4時間未満であったりすると、1段目と2段目で析出した第二相粒子を成長させることができず、また、新たに第二相粒子を生成させることができないため、所望の強度、導電率及びばね限界値が得られにくい。一方、材料温度が340℃超になるまで加熱した場合や、加熱時間が30時間を超えた場合には1段目と2段目で析出した第二相粒子が成長しすぎて粗大化してしまうため、所望の強度が得られにくい。

[0069] 2段目と3段目の温度差は、小さすぎると1段目、2段目で析出した第二相粒子が粗大化して強度の低下を招く一方で、大きすぎると1段目、2段目で析出した第二相粒子がほとんど成長せず導電率を高めることができない。また、3段目で第二相粒子が析出しにくくなるので、強度及び導電率をたかめることができない。そのため、2段目と3段目の温度差は、20～180℃とすべきであり、50～135℃とするのが好ましく、70～120℃とするのがより好ましい。

[0070] 一つの段における時効処理では、第二相粒子の分布が変化してしまうことから、温度は一定とするのが原則であるが、設定温度に対して±5℃程度の変動があっても差し支えない。そこで、各ステップは温度の振れ幅が10℃以内で行う。

[0071] 時効処理後には冷間圧延を行う。この冷間圧延では時効処理での不十分な時効硬化を加工硬化により補うことができると共に、時効処理によって生じる垂下カールの原因となる巻き癖を低減する効果がある。このときの加工度（圧下率）は所望の強度レベルに到達させ、そして、巻き癖を低減するために10～80%とするのが好ましく、より好ましくは20～60%である。加工度が高すぎると曲げ加工性が悪くなるという弊害が生じ、逆に低すぎると垂下カールの抑制が不十分となりやすい。

[0072] 冷間圧延後は、それ以上熱処理を行う必要はない。再度時効処理を行うと、冷間圧延によって低減した巻き癖が復活してしまうおそれがあるからである。ただし、調質焼鈍を実施することは許容される。

調質焼鈍を行う場合は200℃～500℃の温度範囲で1秒～1000秒の条件とする。調質焼鈍を実施することにより、ばね性の向上の効果が得られる。

[0073] 本発明のCu-Ni-Si-Co系銅合金条は種々の伸銅品、例えば板、箔、管、棒及び線に加工することができ、更に、本発明によるCu-Ni-Si-Co系銅合金は、リードフレーム、コネクタ、ピン、端子、リレー、スイッチ、二次電池用箔材等の電子部品等に加工して使用することができる

。

[0074] 本発明に係る銅合金条の板厚は特に限定はされないが、例えば0.005 mm～1.500 mmである。また、好ましくは0.030 mm～0.900 mm、更に好ましくは0.040 mm～0.800 mm、特に好ましくは0.050 mm～0.400 mmである。

実施例

[0075] 以下に本発明の実施例を比較例と共に示すが、これらの実施例は本発明及びその利点をよりよく理解するために提供するものであり、発明が限定されることを意図するものではない。

[0076] 時効条件が合金特性に与える影響

表1に記載の各添加元素を含有し、残部が銅及び不純物からなる銅合金(10kg)を、高周波溶解炉で1300℃で溶製し、厚さ30mmのインゴットに鑄造した。次いで、このインゴットをバッチ炉で1000℃で3時間加熱後、上り温度(熱間圧延終了温度)を900℃として板厚10mmまで熱間圧延し、熱間圧延終了後は速やかに15℃/sの冷却速度で400℃まで冷却した。その後は空气中に放置して冷却した。次いで、表面のスケール除去のため厚さ9mmまで面削を施した後、冷間圧延により長さ80m×幅50mm×厚さ0.286mmの板とした。次に連続炉で950℃で溶体化処理を120秒行い、その後冷却した。冷却条件は発明例No.1～136及び比較例No.1～173、186～191では溶体化温度から400℃までの平均冷却速度を20℃/sとして水冷し、発明例No.137～154及び比較例No.174～185では溶体化処理温度から650℃までの冷却速度を5℃/s、650℃から400℃までの平均冷却速度を18℃/sとした。その後は空气中に放置して冷却した。次いで、不活性雰囲気中、表2に記載の各条件で第一の時効処理を施した。その後、0.20mmまで冷間圧延した(圧下率:30%)。最後に、試験条によっては、バッチ炉でコイル状に巻いた材料を不活性雰囲気中、表3に記載の各条件で調質焼鈍を実施するか、又は第二の時効処理を順に実施して、各試験条を製造した。比

較例N o. 190及び191については第二の時効処理の後に冷間圧延（圧下率：20%）を更に実施した。なお、多段時効を行う場合の各段における材料温度は表2及び表3に記載された設定温度±3℃以内に維持した。

[0077]

[表1-1]

No	組成(質量%)						
	発明例	Ni	Co	Si	Cr	その他	Ni+Co
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							
23	1.8	1.0	0.65	—	—		2.8
24							
25							
26							
27							
28							
29							
30							
31							
32							
33							
34							
35							
36							
37							
38							
39							
40							
41							
42							
43							
44							
45							

[0078] [表1-2]

No	組成(質量%)						
	発明例	Ni	Co	Si	Cr	その他	Ni+Co
46							
47							
48							
49							
50							
51							
52							
53							
54							
55							
56							
57							
58							
59							
60							
61							
62							
63							
64							
65							
66							
67							
68	1.8	1.0	0.65	0.1	—	2.8	
69							
70							
71							
72							
73							
74							
75							
76							
77							
78							
79							
80							
81							
82							
83							
84							
85							
86							
87							
88							
89							
90							

[0079] [表1-3]

No	組成(質量%)						
	発明例	Ni	Co	Si	Cr	その他	Ni+Co
91	1	0.5	0.34	—	—	—	1.5
92							
93							
94	2.5	1.5	0.91	—	—	—	4
95							
96							
97	1	0.5	0.34	0.1	—	—	1.5
98							
99							
100	2.5	1.5	0.91	0.1	—	—	4
101							
102							
103	1.8	1.0	0.65	—	—	0.5Sn	2.8
104							
105							
106	1.8	1.0	0.65	—	—	0.5Zn	2.8
107							
108							
109	1.8	1.0	0.65	—	—	0.1Ag	2.8
110							
111							
112	1.8	1.0	0.65	—	—	0.1Mg	2.8
113							
114							
115	1.8	1.0	0.65	0.1	—	0.5Sn	2.8
116							
117							
118	1.8	1.0	0.65	0.1	—	0.5Zn	2.8
119							
120							
121	1.8	1.0	0.65	0.1	—	0.1Ag	2.8
122							
123							
124	1.8	1.0	0.65	0.1	—	0.1Mg	2.8
125							
126							
127	1.8	1.0	0.65	—	—	0.5Mn,0.1Mg,0.5Zn, 0.5Ag	2.8
128	2.5	2.5	1.1	—	—	—	5.0
129	1.8	1.0	0.65	0.5	—	—	2.8

[0080]

[表1-4]

No	組成(質量%)					
	発明例	Ni	Co	Si	Cr	その他
130	1.8	1.0	0.65	0.1	0.01P, 0.01As, 0.01Sb, 0.01Be, 0.01B, 0.01Ti, 0.01Zr, 0.01Al, 0.01Fe, 0.01Zn	2.8
131	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
132	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
133	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
134	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
135	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
136	1.8	1.0	0.65	0.5	—	2.8
137	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
138	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
139	1.8	1.0	0.65	—	—	2.8
140	1.8	1.0	0.65	0.1	—	2.8
141	1.8	1.0	0.65	0.1	—	2.8
142	1.8	1.0	0.65	0.1	—	2.8
143	1.0	0.5	0.34	—	—	1.5
144	1.0	0.5	0.34	—	—	1.5
145	1.0	0.5	0.34	—	—	1.5
146	1.0	0.5	0.34	0.1	—	1.5
147	1.0	0.5	0.34	0.1	—	1.5
148	1.0	0.5	0.34	0.1	—	1.5
149	2.5	1.5	0.91	—	—	4.0
150	2.5	1.5	0.91	—	—	4.0
151	2.5	1.5	0.91	—	—	4.0
152	2.5	1.5	0.91	0.1	—	4.0
153	2.5	1.5	0.91	0.1	—	4.0
154	2.5	1.5	0.91	0.1	—	4.0

[0081]

[表1-5]

No	組成(質量%)						
	比較例	Ni	Co	Si	Cr	その他	Ni+Co
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							
21							
22							
23							
24							
25		1.8	1	0.65	—	—	2.8
26							
27							
28							
29							
30							
31							
32							
33							
34							
35							
36							
37							
38							
39							
40							
41							
42							
43							
44							
45							
46							
47							
48							
49							

[0082] [表1-6]

No	組成(質量%)						
	比較例	Ni	Co	Si	Cr	その他	Ni+Co
50	1.8	1.0	0.65	-	-	-	2.8
51							
52							
53							
54							
55							
56							
57							
58							
59	1.8	1	0.65	0.1	-	-	2.8
60							
61							
62							
63							
64							
65							
66							
67							
68							
69							
70							
71							
72							
73							
74							
75							
76							
77							
78							
79							
80							
81							
82							
83							
84							
85							
86							
87							
88							
89							
90							
91							
92							
93							
94							
95							
96							
97							
98							

[0083] [表1-7]

No	組成(質量%)						
	比較例	Ni	Co	Si	Cr	その他	Ni+Co
99	1.8	1	0.65	0.1	-		2.8
100							
101							
102							
103							
104							
105							
106							
107							
108							
109							
110							
111							
112							
113							
114							
115							
116							
117							
118							
119							
120							
121							
122							
123							
124							
125							
126	1	0.5	0.34	-	-		1.5
127							
128							
129							
130	2.5	1.5	0.91	-	-		4
131							
132							
133							
134	1	0.5	0.34	0.1	-		1.5
135							
136							
137							
138	2.5	1.5	0.91	0.1	-		4
139							
140							
141	1.8	1.0	0.65	-	0.5Sn		2.8
142							
143							
144							
145	1.8	1.0	0.65	-	0.5Zn		2.8
146							
147							
148							
149							

[0084] [表1-8]

No	組成(質量%)					
	比較例	Ni	Co	Si	Cr	その他
150	1.8	1.0	0.65	-	0.1Ag	2.8
151						
152						
153						
154	1.8	1.0	0.65	-	0.1Mg	2.8
155						
156						
157						
158	1.8	1.0	0.65	0.1	0.5Sn	2.8
159						
160						
161						
162	1.8	1.0	0.65	0.1	0.5Zn	2.8
163						
164						
165						
166	1.8	1.0	0.65	0.1	0.1Ag	2.8
167						
168						
169						
170	1.8	1.0	0.65	0.1	0.1Mg	2.8
171						
172						
173						
174	1.8	1.0	0.65	-	-	2.8
175	1.8	1.0	0.65	0.1	-	2.8
176	1.8	1.0	0.65	-	-	2.8
177	1.8	1.0	0.65	0.1	-	2.8
178	1	0.5	0.34	-	-	1.5
179	1	0.5	0.34	0.1	-	1.5
180	1	0.5	0.34	-	-	1.5
181	1	0.5	0.34	0.1	-	1.5
182	2.5	1.5	0.91	-	-	4.0
183	2.5	1.5	0.91	0.1	-	4.0
184	2.5	1.5	0.91	-	-	4.0
185	2.5	1.5	0.91	0.1	-	4.0
186	1.8	1	0.65	-	-	2.8
187	1.8	1	0.65	0.1	-	2.8
188	1.8	1	0.65	-	-	2.8
189	1.8	1	0.65	0.1	-	2.8
190	1.8	1.0	0.65	-	-	2.8
191	1.8	1.0	0.65	0.5	-	2.8

[0085] [表2-1]

No	第1時効処理							
	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)	3段目 時間 (hr)
1	400		360		330	6	12	6
2						6	12	10
3						6	12	15
4						12	6	6
5						12	6	10
6						12	6	15
7						12	12	6
8						12	12	10
9						12	12	15
10	460		420		270	3	6	15
11						3	6	25
12						3	6	30
13						6	6	15
14						6	6	25
15						6	6	30
16						6	12	15
17						6	12	25
18						6	12	30
19	460	6	420	6	300	3	6	15
20						3	6	10
21						3	6	6
22						6	6	6
23						6	6	10
24						6	6	15
25						6	12	6
26						6	12	10
27						6	12	15
28	460		420		330	3	6	4
29						3	6	6
30						3	6	10
31						6	6	4
32						6	6	6
33						6	6	10
34						6	12	4
35						6	12	6
36						6	12	10
37	500		450		270	1	3	15
38						1	3	25
39						1	3	30
40						1	6	15
41						1	6	25
42						1	6	30
43						3	3	15
44						3	3	25
45						3	3	30

[0086] [表2-2]

No	第1時効処理							
	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)	3段目 時間 (hr)
46	400		360		330	6	12	6
47						6	12	10
48						6	12	15
49						12	6	6
50						12	6	10
51						12	6	15
52						12	12	6
53						12	12	10
54						12	12	15
55						460		420
56	3	6	25					
57	3	6	30					
58	6	6	15					
59	6	6	25					
60	6	6	30					
61	6	12	15					
62	6	12	25					
63	6	12	30					
64	460	6	420	6	300			
65						3	6	10
66						3	6	6
67						6	6	6
68						6	6	10
69						6	6	15
70						6	12	6
71						6	12	10
72						6	12	15
73						460		420
74	3	6	6					
75	3	6	10					
76	6	6	4					
77	6	6	6					
78	6	6	10					
79	6	12	4					
80	6	12	6					
81	6	12	10					
82	500		450		270			
83						1	3	25
84						1	3	30
85						1	6	15
86						1	6	25
87						1	6	30
88						3	3	15
89						3	3	25
90						3	3	30

[0087] [表2-3]

No	第1時効処理							
発明例	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)	3段目 時間 (hr)
91	460	6	420	6	300	3	6	6
92						3	6	10
93						3	6	15
94	460		420		300	3	6	6
95						3	6	10
96						3	6	15
97	460		420		300	3	6	6
98						3	6	10
99						3	6	15
100	460		420		300	3	6	6
101						3	6	10
102						3	6	15
103	460		420		300	3	6	6
104						3	6	10
105						3	6	15
106	460		420		300	3	6	6
107						3	6	10
108						3	6	15
109	460		420		300	3	6	6
110						3	6	10
111						3	6	15
112	460		420		300	3	6	6
113						3	6	10
114						3	6	15
115	460		420		300	3	6	6
116						3	6	10
117		3		6		15		
118	460	420	300	3	6	6		
119				3	6	10		
120				3	6	15		
121	460	420	300	3	6	6		
122				3	6	10		
123				3	6	15		
124	460	420	300	3	6	6		
125				3	6	10		
126				3	6	15		
127	460	6	420	6	300	3	6	15
128	460	6	420	6	300	3	6	15
129	460	6	420	6	300	3	6	15

[0088]

[表2-4]

No	第1時効処理							
発明例	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)	3段目 時間 (hr)
130	460	6	420	6	300	3	6	15
131	460	2	420	2	300	3	6	15
132	460	8	420	8	300	3	6	15
133	460	2	420	8	300	3	6	15
134	460	8	420	2	300	3	6	15
135	460	6	420	6	300	3	6	15
136	460	6	420	6	300	3	6	15
137	460	6	420	6	300	3	6	10
138	460	6	420	6	300	3	6	15
139	460	6	420	6	300	6	12	6
140	460	6	420	6	300	3	6	10
141	460	6	420	6	300	3	6	15
142	460	6	420	6	300	6	12	6
143	460	6	420	6	300	3	6	10
144	460	6	420	6	300	3	6	15
145	460	6	420	6	300	6	12	6
146	460	6	420	6	300	3	6	10
147	460	6	420	6	300	3	6	15
148	460	6	420	6	300	6	12	6
149	460	6	420	6	300	3	6	10
150	460	6	420	6	300	3	6	15
151	460	6	420	6	300	6	12	6
152	460	6	420	6	300	3	6	10
153	460	6	420	6	300	3	6	15
154	460	6	420	6	300	6	12	6

[0089]

[表2-5]

No	第1時効処理									
	比較例	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)	3段目 時間 (hr)	
1	-	-	420	6	300	-	-	6	15	
2				6				6	10	
3				6				6	6	
4	460	6	-	6	300	3	-	6	15	
5		6		6				10		
6		6		6				6		
7	460	6	-	-	-	3	-	-	-	
8		6								12
9		6								
10	-	-	-	-	300	-	-	15		
11								10		
12								6		
13	460	6	420	-	-	3	6	-		
14	400	6	360	6	330	6	12	0		
15		6		6		1				
16		6		6		3				
17		6		6		0				
18		6		6		1				
19		6		6		3				
20		6		6		0				
21		6		6		1				
22		6		6		3				
23		460		6		420	6	270	3	6
24	6		6	1						
25	6		6	3						
26	6		6	0						
27	6		6	1						
28	6		6	3						
29	6		6	0						
30	6		6	1						
31	6	6	3							
32	460	6	420	6	300	3	6	0		
33		6		6		1				
34		6		6		3				
35		6		6		0				
36		6		6		1				
37		6		6		3				
38		6		6		0				
39		6		6		1				
40		6		6		3				
41	460	6	420	6	330	3	6	0		
42		6		6		1				
43		6		6		3				
44		6		6		0				
45		6		6		1				
46		6		6		3				
47		6		6		0				
48		6		6		1				
49		6		6		3				

[0090] [表2-6]

No	第1時効処理								
	比較例	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)	3段目 時間 (hr)
50	500	500	6	450	6	270	1	3	0
51							1	3	1
52							1	3	3
53							1	6	0
54							1	6	1
55							1	6	3
56							3	3	0
57							3	3	1
58							3	3	3
59							-	-	420
60	-	6	10						
61	-	6	6						
62	460	6	-	6	300	3	-	15	
63						3	-	10	
64						3	-	6	
65	460	6	-	-	-	3	-	-	
66						6	-	-	
67						12	-	-	
68	-	-	-	-	300	-	-	15	
69								10	
70								6	
71								460	6
72	400	400	6	360	6	330	6	12	0
73							6	12	1
74							6	12	3
75							6	6	0
76							6	6	1
77							6	6	3
78							6	12	0
79							6	12	1
80							6	12	3
81							460	460	6
82	3	6	1						
83	3	6	3						
84	6	6	0						
85	6	6	1						
86	6	6	3						
87	6	12	0						
88	6	12	1						
89	6	12	3						
90	460	460	6	420	6	300			
91							3	6	1
92							3	6	3
93							6	6	0
94							6	6	1
95							6	6	3
96							6	12	0
97							6	12	1
98							6	12	3

[0091] [表2-7]

No	第1時効処理							
	比較例	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
99	460	6	420	6	330	3	6	0
100								1
101								3
102								0
103								1
104								3
105								0
106								1
107	3							
108	500	6	450	6	270	1	3	0
109								1
110								3
111								0
112								1
113								3
114								0
115								1
116	3							
117	460	6	420	6	200	3	6	6
118								10
119								15
120	460	6	420	6	400	3	6	6
121								10
122								15
123	460	6	420	6	300	3	6	40
124								60
125								80
126	460	6	420	6	300	3	6	0
127								1
128								3
129								-
130	460	6	420	6	300	3	6	0
131								1
132								3
133	460	6	420	-	-	3	6	-
134	460	6	420	6	300	3	6	0
135								1
136								3
137	460	6	420	-	-	3	6	-
138	460	6	420	6	300	3	6	0
139								1
140								3
141	460	6	420	-	-	3	6	-
142	460	6	420	6	300	3	6	0
143								1
144								3
145	460	6	420	-	-	3	6	-
146	460	6	420	6	300	3	6	0
147								1
148								3
149	460	6	420	-	-	3	6	-

[0092] [表2-8]

No	第1時効処理							
	比較例	1段目 温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	2段目 →3段目 冷却速度 (°C/分)	3段目 温度 (°C)	1段目 時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
150	460	6	420	6	300	3	6	<u>0</u>
151		6		6		3	6	<u>1</u>
152		6		6		3	6	<u>3</u>
153	460	6	420	-	-	3	6	-
154	460	6	420	6	300	3	6	<u>0</u>
155		6		6		3	6	<u>1</u>
156		6		6		3	6	<u>3</u>
157	460	6	420	-	-	3	6	-
158	460	6	420	6	300	3	6	<u>0</u>
159		6		6		3	6	<u>1</u>
160		6		6		3	6	<u>3</u>
161	460	6	420	-	-	3	6	-
162	460	6	420	6	300	3	6	<u>0</u>
163		6		6		3	6	<u>1</u>
164		6		6		3	6	<u>3</u>
165	460	6	420	-	-	3	6	-
166	460	6	420	6	300	3	6	<u>0</u>
167		6		6		3	6	<u>1</u>
168		6		6		3	6	<u>3</u>
169	460	6	420	-	-	3	6	-
170	460	6	420	6	300	3	6	<u>0</u>
171		6		6		3	6	<u>1</u>
172		6		6		3	6	<u>3</u>
173	460	6	420	-	-	3	6	-
174	460	6	-	-	-	3	-	-
175	460	6	-	-	-	3	-	-
176	460	6	420	-	-	3	6	-
177	460	6	420	-	-	3	6	-
178	460	6	-	-	-	3	-	-
179	460	6	-	-	-	3	-	-
180	460	6	420	-	-	3	6	-
181	460	6	420	-	-	3	6	-
182	460	6	-	-	-	3	-	-
183	460	6	-	-	-	3	-	-
184	460	6	420	-	-	3	6	-
185	460	6	420	-	-	3	6	-
186	460	<u>15</u>	420	<u>15</u>	300	3	6	15
187	460	<u>15</u>	420	<u>15</u>	300	3	6	15
188	460	<u>0.1</u>	420	<u>0.1</u>	300	3	6	15
189	460	<u>0.1</u>	420	<u>0.1</u>	300	3	6	15
190	460	6	420	6	300	3	6	15
191	460	6	420	6	300	3	6	15

[0093] [表3-1]

No	第2時効処理又は調質焼鈍				
	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
1	300	-	-	0.02	-
2	300	-	-	0.02	-
3	300	-	-	0.02	-
4	300	-	-	0.02	-
5	300	-	-	0.02	-
6	300	-	-	0.02	-
7	300	-	-	0.02	-
8	300	-	-	0.02	-
9	300	-	-	0.02	-
10	300	-	-	0.02	-
11	300	-	-	0.02	-
12	300	-	-	0.02	-
13	300	-	-	0.02	-
14	300	-	-	0.02	-
15	300	-	-	0.02	-
16	300	-	-	0.02	-
17	300	-	-	0.02	-
18	300	-	-	0.02	-
19	300	-	-	0.02	-
20	300	-	-	0.02	-
21	300	-	-	0.02	-
22	300	-	-	0.02	-
23	300	-	-	0.02	-
24	300	-	-	0.02	-
25	300	-	-	0.02	-
26	300	-	-	0.02	-
27	300	-	-	0.02	-
28	300	-	-	0.02	-
29	300	-	-	0.02	-
30	300	-	-	0.02	-
31	300	-	-	0.02	-
32	300	-	-	0.02	-
33	300	-	-	0.02	-
34	300	-	-	0.02	-
35	300	-	-	0.02	-
36	300	-	-	0.02	-
37	300	-	-	0.02	-
38	300	-	-	0.02	-
39	300	-	-	0.02	-
40	300	-	-	0.02	-
41	300	-	-	0.02	-
42	300	-	-	0.02	-
43	300	-	-	0.02	-
44	300	-	-	0.02	-
45	300	-	-	0.02	-

[0094] [表3-2]

No	第2時効処理又は調質焼鈍				
	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
46	300	-	-	0.02	-
47	300	-	-	0.02	-
48	300	-	-	0.02	-
49	300	-	-	0.02	-
50	300	-	-	0.02	-
51	300	-	-	0.02	-
52	300	-	-	0.02	-
53	300	-	-	0.02	-
54	300	-	-	0.02	-
55	300	-	-	0.02	-
56	300	-	-	0.02	-
57	300	-	-	0.02	-
58	300	-	-	0.02	-
59	300	-	-	0.02	-
60	300	-	-	0.02	-
61	300	-	-	0.02	-
62	300	-	-	0.02	-
63	300	-	-	0.02	-
64	300	-	-	0.02	-
65	300	-	-	0.02	-
66	300	-	-	0.02	-
67	300	-	-	0.02	-
68	300	-	-	0.02	-
69	300	-	-	0.02	-
70	300	-	-	0.02	-
71	300	-	-	0.02	-
72	300	-	-	0.02	-
73	300	-	-	0.02	-
74	300	-	-	0.02	-
75	300	-	-	0.02	-
76	300	-	-	0.02	-
77	300	-	-	0.02	-
78	300	-	-	0.02	-
79	300	-	-	0.02	-
80	300	-	-	0.02	-
81	300	-	-	0.02	-
82	300	-	-	0.02	-
83	300	-	-	0.02	-
84	300	-	-	0.02	-
85	300	-	-	0.02	-
86	300	-	-	0.02	-
87	300	-	-	0.02	-
88	300	-	-	0.02	-
89	300	-	-	0.02	-
90	300	-	-	0.02	-

[0095] [表3-3]

No	第2時効処理又は調質焼鈍				
	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
91	300	-	-	0.02	-
92	300	-	-	0.02	-
93	300	-	-	0.02	-
94	300	-	-	0.02	-
95	300	-	-	0.02	-
96	300	-	-	0.02	-
97	300	-	-	0.02	-
98	300	-	-	0.02	-
99	300	-	-	0.02	-
100	300	-	-	0.02	-
101	300	-	-	0.02	-
102	300	-	-	0.02	-
103	300	-	-	0.02	-
104	300	-	-	0.02	-
105	300	-	-	0.02	-
106	300	-	-	0.02	-
107	300	-	-	0.02	-
108	300	-	-	0.02	-
109	300	-	-	0.02	-
110	300	-	-	0.02	-
111	300	-	-	0.02	-
112	300	-	-	0.02	-
113	300	-	-	0.02	-
114	300	-	-	0.02	-
115	300	-	-	0.02	-
116	300	-	-	0.02	-
117	300	-	-	0.02	-
118	300	-	-	0.02	-
119	300	-	-	0.02	-
120	300	-	-	0.02	-
121	300	-	-	0.02	-
122	300	-	-	0.02	-
123	300	-	-	0.02	-
124	300	-	-	0.02	-
125	300	-	-	0.02	-
126	300	-	-	0.02	-
127	300	-	-	0.02	-
128	300	-	-	0.02	-
129	300	-	-	0.02	-

[0096]

[表3-4]

No	第2時効処理又は調質焼鈍				
	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
130	300	-	-	0.02	-
131	300	-	-	0.02	-
132	300	-	-	0.02	-
133	300	-	-	0.02	-
134	300	-	-	0.02	-
135	-	-	-	-	-
136	-	-	-	-	-
137	-	-	-	-	-
138	-	-	-	-	-
139	-	-	-	-	-
140	-	-	-	-	-
141	-	-	-	-	-
142	-	-	-	-	-
143	-	-	-	-	-
144	-	-	-	-	-
145	-	-	-	-	-
146	-	-	-	-	-
147	-	-	-	-	-
148	-	-	-	-	-
149	-	-	-	-	-
150	-	-	-	-	-
151	-	-	-	-	-
152	-	-	-	-	-
153	-	-	-	-	-
154	-	-	-	-	-

[0097]

[表3-5]

No	第2時効処理又は調質焼鈍				
	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
1	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-
13	300	6	260	3	6
14	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-
19	-	-	-	-	-
20	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-
22	-	-	-	-	-
23	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	-
28	-	-	-	-	-
29	-	-	-	-	-
30	-	-	-	-	-
31	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-
34	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-
38	-	-	-	-	-
39	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-
41	-	-	-	-	-
42	-	-	-	-	-
43	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-
46	-	-	-	-	-
47	-	-	-	-	-
48	-	-	-	-	-
49	-	-	-	-	-

[0098] [表3-6]

No	第2時効処理又は調質焼鈍					
	比較例	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
50	-	-	-	-	-	
51	-	-	-	-	-	
52	-	-	-	-	-	
53	-	-	-	-	-	
54	-	-	-	-	-	
55	-	-	-	-	-	
56	-	-	-	-	-	
57	-	-	-	-	-	
58	-	-	-	-	-	
59	-	-	-	-	-	
60	-	-	-	-	-	
61	-	-	-	-	-	
62	-	-	-	-	-	
63	-	-	-	-	-	
64	-	-	-	-	-	
65	-	-	-	-	-	
66	-	-	-	-	-	
67	-	-	-	-	-	
68	-	-	-	-	-	
69	-	-	-	-	-	
70	-	-	-	-	-	
71	-	300	6	260	3	6
72	-	-	-	-	-	
73	-	-	-	-	-	
74	-	-	-	-	-	
75	-	-	-	-	-	
76	-	-	-	-	-	
77	-	-	-	-	-	
78	-	-	-	-	-	
79	-	-	-	-	-	
80	-	-	-	-	-	
81	-	-	-	-	-	
82	-	-	-	-	-	
83	-	-	-	-	-	
84	-	-	-	-	-	
85	-	-	-	-	-	
86	-	-	-	-	-	
87	-	-	-	-	-	
88	-	-	-	-	-	
89	-	-	-	-	-	
90	-	-	-	-	-	
91	-	-	-	-	-	
92	-	-	-	-	-	
93	-	-	-	-	-	
94	-	-	-	-	-	
95	-	-	-	-	-	
96	-	-	-	-	-	
97	-	-	-	-	-	
98	-	-	-	-	-	

[0099] [表3-7]

No	第2時効処理又は調質焼鈍				
	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
99	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	-
101	-	-	-	-	-
102	-	-	-	-	-
103	-	-	-	-	-
104	-	-	-	-	-
105	-	-	-	-	-
106	-	-	-	-	-
107	-	-	-	-	-
108	-	-	-	-	-
109	-	-	-	-	-
110	-	-	-	-	-
111	-	-	-	-	-
112	-	-	-	-	-
113	-	-	-	-	-
114	-	-	-	-	-
115	-	-	-	-	-
116	-	-	-	-	-
117	-	-	-	-	-
118	-	-	-	-	-
119	-	-	-	-	-
120	-	-	-	-	-
121	-	-	-	-	-
122	-	-	-	-	-
123	-	-	-	-	-
124	-	-	-	-	-
125	-	-	-	-	-
126	-	-	-	-	-
127	-	-	-	-	-
128	-	-	-	-	-
129	300	6	260	3	6
130	-	-	-	-	-
131	-	-	-	-	-
132	-	-	-	-	-
133	300	6	260	3	6
134	-	-	-	-	-
135	-	-	-	-	-
136	-	-	-	-	-
137	300	6	260	3	6
138	-	-	-	-	-
139	-	-	-	-	-
140	-	-	-	-	-
141	300	6	260	3	6
142	-	-	-	-	-
143	-	-	-	-	-
144	-	-	-	-	-
145	300	6	260	3	6
146	-	-	-	-	-
147	-	-	-	-	-
148	-	-	-	-	-
149	300	6	260	3	6

[0100] [表3-8]

No	第2時効処理又は調質焼鈍				
	1段目温度 又は 焼鈍温度 (°C)	1段目 →2段目 冷却速度 (°C/分)	2段目 温度 (°C)	1段目 時間 又は 焼鈍時間 (hr)	2段目 時間 (hr)
150	-	-	-	-	-
151	-	-	-	-	-
152	-	-	-	-	-
153	300	6	260	3	6
154	-	-	-	-	-
155	-	-	-	-	-
156	-	-	-	-	-
157	300	6	260	3	6
158	-	-	-	-	-
159	-	-	-	-	-
160	-	-	-	-	-
161	300	6	260	3	6
162	-	-	-	-	-
163	-	-	-	-	-
164	-	-	-	-	-
165	300	6	260	3	6
166	-	-	-	-	-
167	-	-	-	-	-
168	-	-	-	-	-
169	300	6	260	3	6
170	-	-	-	-	-
171	-	-	-	-	-
172	-	-	-	-	-
173	300	6	260	3	6
174	-	-	-	-	-
175	-	-	-	-	-
176	300	6	260	3	6
177	300	6	260	3	6
178	-	-	-	-	-
179	-	-	-	-	-
180	300	6	260	3	6
181	300	6	260	3	6
182	-	-	-	-	-
183	-	-	-	-	-
184	300	6	260	3	6
185	300	6	260	3	6
186			-	-	-
187			-	-	-
188			-	-	-
189			-	-	-
190	300	6	260	3	6
191	300	6	260	3	6

- [0101] このようにして得られた各試験条につき、第二相粒子の個数密度、合金特性を以下のようにして測定した。
- [0102] 粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \mu\text{m}$ 以下の第二相粒子を観察するときは、まず、材料表面（圧延面）を電解研磨してCuの母地を溶解し、第二相粒子を溶け残して現出した。電解研磨液はリン酸、硫酸、純水を適当な比率で混合したものを使用した。FE-EPMA（電解放射型EPMA：日本電子（株）製JXA-8500F）により、加速電圧を $5\sim 10\ \text{kV}$ 、試料電流を $2\times 10^{-8}\sim 10^{-10}\ \text{A}$ 、分光結晶はLDE、TAP、PET、LIFを使用して、観察倍率3000倍（観察視野 $30\ \mu\text{m}\times 30\ \mu\text{m}$ ）で任意の10箇所分散する粒径 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ の第二相粒子全てを観察および分析し、析出物の個数を数え、 $1\ \text{mm}^2$ 当たりの個数を算出した。
- [0103] 強度についてはJIS Z2241に準拠して圧延平行方向の引っ張り試験を行って 0.2% 耐力（YS：MPa）を測定した。
- [0104] 導電率（EC；%IACS）についてはJIS H0505に準拠してダブルブリッジによる体積抵抗率測定により求めた。
- [0105] 「 $\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さ比率」及び「 $\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さ比率」については、先述した測定方法により、リガク社製型式RINT-2500VのX線回折装置を使用して求めた。
- [0106] 垂下カールについては、先述した測定方法により求めた。
- [0107] 曲げ加工性については、Badway（曲げ軸が圧延方向と同一方向）のW曲げ試験として、W字型の金型を用いて試料板厚と曲げ半径の比が3となる条件で 90° 曲げ加工を行った。続いて、曲げ加工部表面を光学顕微鏡で観察し、クラックが観察されない場合を実用上問題ないと判断して○（良好）とし、クラックが認められた場合を×（不良）とした。
- [0108] 各試験片の試験結果を表4に示す。
- [0109]

[表4-1]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子 $\times 10^5$ 個 /mm ²	ピーク高さ 比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	ピーク高さ 比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	曲げ 加工性
発明例							
1	805	42	12	1.3	4.7	4.1	○
2	809	43	14	1.2	4.5	4.2	○
3	814	43	13	1.1	4.8	4	○
4	807	42	13	1.3	4.9	4.1	○
5	815	43	15	2	4.7	4.4	○
6	819	43	13	2	4.6	4.5	○
7	815	43	8	1.2	4.2	4.2	○
8	820	44	23	1.9	4.3	4.2	○
9	825	44	11	1.9	4.5	4	○
10	830	44	22	0.9	4.8	4.1	○
11	835	44	18	0.8	4.9	4.4	○
12	840	45	15	0.7	4.9	4.5	○
13	815	46	14	0.9	4.7	4.2	○
14	820	46	16	1.6	4.6	4.1	○
15	825	47	15	1.6	4.2	4.5	○
16	805	46	15	0.8	4.4	4.2	○
17	810	47	14	1.5	4.5	3.7	○
18	815	48	20	1.5	4.8	4	○
19	840	45	14	1.4	4.9	3.7	○
20	835	45	13	1.3	4.3	4.1	○
21	830	44	13	1.2	4.5	4.2	○
22	810	45	15	1.4	4.8	4	○
23	815	45	13	2.1	4.6	4.1	○
24	820	46	8	2.1	4.9	4.4	○
25	805	45	14	1.3	5.0	4.3	○
26	810	45	16	2	4.6	4.2	○
27	815	46	15	2	4.2	4.1	○
28	835	45	15	1.5	4.4	4.1	○
29	825	46	14	1.4	4.5	4.3	○
30	820	46	12	1.3	5.2	4.5	○
31	825	45	14	1.5	4.2	4.1	○
32	815	46	13	2.2	4.4	4.2	○
33	810	46	13	2.2	4.5	4	○
34	815	46	15	1.4	4.8	4.1	○
35	810	47	13	2.1	4.9	4.2	○
36	805	47	9	2.1	4.3	4	○
37	810	43	18	1.2	4.5	4.1	○
38	820	44	10	1.1	4.8	4.4	○
39	825	44	14	1	4.9	4.5	○
40	805	45	15	1.2	5.0	4.2	○
41	810	46	12	1.9	4.6	4.2	○
42	815	46	13	1.9	4.2	4	○
43	805	45	18	1.1	4.2	4.1	○
44	810	46	19	1.8	4.4	4.4	○
45	815	46	21	1.8	4.5	4.2	○

[0110] [表4-2]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子 $\times 10^5$ 個 /mm ²	ピーク高さ		曲げ 加工性
発明例					比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	
46	820	43	18	1.8	4.3	4	○
47	823	44	15	1.7	5.0	4.2	○
48	828	44	14	1.6	4.6	3.7	○
49	820	43	16	1.8	4.2	4.2	○
50	830	44	15	2.5	4.4	4.2	○
51	834	44	15	2.5	4.5	4	○
52	830	44	14	1.7	4.8	4.1	○
53	835	45	20	2.4	4.9	4.3	○
54	840	45	14	2.4	4.3	4	○
55	840	45	13	1.4	5.0	4.2	○
56	845	45	13	1.3	4.6	4.1	○
57	850	46	15	1.2	4.6	4.5	○
58	825	47	13	1.4	4.2	4.2	○
59	830	47	15	2.1	4.4	3.7	○
60	835	48	15	2.1	4.5	4	○
61	820	47	14	1.3	5.2	3.7	○
62	825	48	12	2	5.1	3.9	○
63	835	49	14	2	5.0	4	○
64	850	46	13	1.9	5.0	3.8	○
65	845	46	18	1.8	4.2	3.7	○
66	840	45	15	1.7	4.4	4.2	○
67	830	46	9	1.9	4.5	4.2	○
68	835	46	18	2.6	4.7	4.1	○
69	840	47	10	2.6	4.8	4	○
70	820	46	14	1.8	4.3	4.2	○
71	825	46	15	2.5	4.5	3.7	○
72	830	47	12	2.5	4.2	4.2	○
73	850	46	15	2	4.4	4.2	○
74	840	47	15	1.9	4.5	4	○
75	835	47	14	1.8	5.2	4.1	○
76	840	46	20	2	4.2	4.4	○
77	835	47	14	2.7	4.0	4.5	○
78	830	47	13	2.7	4.2	4.2	○
79	830	47	13	1.9	4.4	4.2	○
80	823	48	15	2.6	4.5	4.1	○
81	820	48	13	2.6	5.0	3.9	○
82	825	44	8	1.7	4.6	3.8	○
83	835	45	14	1.6	4.2	3.7	○
84	840	45	16	1.5	4.4	3.9	○
85	820	46	15	1.7	4.5	4.1	○
86	823	47	15	2.4	4.0	4.2	○
87	828	47	14	2.4	4.2	4	○
88	820	46	12	1.6	4.4	4.3	○
89	823	47	15	2.3	4.5	4.6	○
90	830	47	13	2.3	5.0	4	○

[0111] [表4-3]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子 $\times 10^5$ 個 /mm ²	ピーク高 さ比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	ピーク高 さ比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	曲げ 加工性
発明例							
91	697	51	8	0.1	4.4	4.2	○
92	702	52	10	0.2	4.5	4.2	○
93	710	52	11	0.2	4.8	4	○
94	909	39	21	2.5	4.9	4.1	○
95	915	40	24	2.5	4.3	4.3	○
96	920	40	31	2.8	5.0	4	○
97	707	52	10	0.2	4.6	4.2	○
98	712	53	10	0.3	4.6	4.1	○
99	720	53	11	0.3	4.2	4.5	○
100	919	39	20	2.7	4.4	4.2	○
101	925	40	25	2.8	4.5	4	○
102	930	40	30	2.9	5.2	4.2	○
103	840	41	14	1.6	4.2	3.7	○
104	845	42	16	1.6	4.4	4.1	○
105	850	43	15	1.7	4.5	4.2	○
106	840	41	15	1.4	4.8	4	○
107	845	42	14	1.5	5.0	4.1	○
108	850	42	18	1.7	4.6	3.9	○
109	825	43	15	1.7	4.2	4	○
110	830	43	12	1.8	4.4	4.2	○
111	840	44	15	1.9	4.4	4	○
112	855	42	16	1.5	4.5	4.1	○
113	860	42	15	1.6	5.2	4.4	○
114	865	43	15	1.6	5.1	4.2	○
115	845	44	14	1.9	5.0	4.2	○
116	850	44	12	1.8	4.5	4.1	○
117	860	45	15	1.7	4.8	4	○
118	835	42	15	1.6	4.9	3.5	○
119	840	43	12	1.8	4.8	3.6	○
120	850	44	13	1.9	5.0	4.2	○
121	840	44	21	1.9	4.6	4.2	○
122	845	44	19	1.9	4.2	3.9	○
123	850	45	18	2	4.8	4	○
124	865	43	13	1.7	4.9	4.3	○
125	870	43	14	1.8	4.7	3.8	○
126	875	44	20	1.9	4.6	3.9	○
127	880	41	18	1.8	4.2	4.1	○
128	930	37	12	1.4	4.3	4.5	○
129	855	47	13	1.7	4.6	4.2	○

[0112]

[表4-4]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子 $\times 10^5$ 個 /mm ²	ピーク高 さ比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	ピーク高 さ比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	曲げ 加工性
発明例							
130	870	42	20	3.5	4.8	4	○
131	835	44	14	1.4	4.2	4.3	○
132	835	46	16	1.5	4.5	4	○
133	840	44	20	1.4	5.0	3.8	○
134	835	45	18	1.6	4.6	3.9	○
135	845	45	15	1.5	4.8	4.3	○
136	850	46	15	1.7	4.8	4.2	○
137	861	49	15	52	4.9	3.9	○
138	866	49	16	52.1	5.1	3.7	○
139	845	49	17	52	5.0	4.3	○
140	867	51	16	57.3	4.8	4.2	○
141	872	51	17	57.4	5.0	4	○
142	851	51	18	57.3	4.9	4.6	○
143	728	56	13	31.2	5.0	3.7	○
144	733	56	14	31.3	5.2	3.5	○
145	703	56	15	31.2	5.1	4.1	○
146	734	58	17	35.4	4.9	3.8	○
147	739	58	18	35.5	5.1	3.6	○
148	709	58	19	35.4	5.0	4.2	○
149	941	44	14	63.2	4.6	4.3	○
150	946	44	15	63.3	4.8	4.1	○
151	916	44	16	63.2	4.7	4.7	○
152	947	45	15	67.1	4.3	4.4	○
153	952	45	16	67.2	4.5	4.2	○
154	922	45	17	67.1	4.4	4.8	○

[0113]

[表4-5]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子	ピーク高さ		曲げ 加工性
比較例					比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	
1	760	40	18	1.7	5.7	3	○
2	755	40	15	1.6	5.5	2.9	○
3	750	39	14	1.4	6.0	3	○
4	765	41	16	1.6	5.8	2.7	○
5	760	41	15	2.2	5.5	3.1	○
6	755	40	15	2.3	6.0	2.6	○
7	760	40	14	1.4	5.5	3.2	○
8	755	41	15	2.1	5.6	3.1	○
9	745	42	12	2.2	5.7	2.8	○
10	475	24	9	1.4	5.5	3.1	○
11	465	23	8	1.3	5.8	2.9	○
12	460	22	8	1.2	5.5	2.9	○
13	820	45	48	1.4	5.6	3.3	○
14	765	41	15	1.3	5.9	3.1	○
15	770	42	14	1.1	6.3	3	○
16	775	42	15	1.4	5.4	2.8	○
17	770	41	12	1.9	5.5	2.8	○
18	775	42	15	2.1	5.6	3	○
19	780	42	12	1.3	5.3	3.2	○
20	775	42	15	1.9	5.7	2.7	○
21	780	43	16	1.5	5.4	3.3	○
22	785	43	15	1	5.8	3.2	○
23	780	43	15	1	5.6	2.9	○
24	785	43	14	0.9	5.4	3.1	○
25	789	44	12	0.9	5.3	3	○
26	770	45	15	1.5	5.6	3	○
27	775	45	15	1.6	5.3	3	○
28	780	46	15	0.9	5.7	3.2	○
29	765	45	13	1.5	5.7	3.1	○
30	772	46	8	1.6	5.8	3.1	○
31	775	47	14	1.5	6.3	3.2	○
32	780	44	16	1.4	6.0	2.9	○
33	785	44	15	1.3	5.4	3	○
34	789	43	15	1.4	5.6	2.9	○
35	770	44	14	2.2	5.3	3	○
36	780	44	12	2.1	5.7	3.1	○
37	785	45	12	1.3	6.3	3.3	○
38	765	44	15	1.9	5.4	3.1	○
39	775	44	12	2	6.0	3.1	○
40	780	45	15	1.6	5.4	3.2	○
41	780	44	16	1.4	6.0	2.9	○
42	785	45	13	1.2	5.3	2.8	○
43	788	45	13	1.5	5.6	3	○
44	770	44	15	2.1	5.3	3	○
45	775	45	13	2.2	5.6	3.2	○
46	780	45	8	1.3	6.2	3.3	○
47	765	45	14	2.1	5.4	3.1	○
48	775	46	16	2	5.9	3.2	○
49	780	46	15	1.2	5.4	3.2	○

[0114] [表4-6]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子	ピーク高さ		曲げ 加工性
比較例					比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	
50	760	42	15	1.1	6.0	3.3	○
51	765	43	14	1.1	5.3	3.1	○
52	775	43	12	1.3	5.5	3	○
53	755	44	15	1.8	5.3	2.8	○
54	760	45	13	1.7	5.6	2.9	○
55	765	45	14	1.1	6.1	3	○
56	755	44	16	1.7	5.4	3.2	○
57	760	45	15	1.8	5.9	2.7	○
58	770	45	15	1.9	5.4	3.3	○
59	770	41	13	1.9	5.6	3.1	○
60	765	41	8	1.8	5.4	3	○
61	760	40	14	1.6	5.9	3.1	○
62	775	42	16	1.8	5.7	2.8	○
63	770	42	15	2.4	5.4	3.2	○
64	765	41	15	2.5	5.9	2.7	○
65	770	41	14	1.6	5.4	3.3	○
66	765	40	12	2.3	5.5	3.2	○
67	755	42	12	2.4	5.6	2.9	○
68	485	25	15	1.5	5.4	3.2	○
69	475	24	12	1.4	5.7	3	○
70	470	23	11	1.3	5.4	3	○
71	825	46	52	1.5	5.7	3.3	○
72	775	42	16	2.2	6.0	2.9	○
73	780	43	15	2.1	5.4	2.8	○
74	785	43	15	1.4	5.6	3	○
75	780	42	14	2	5.3	3	○
76	785	43	12	2.1	5.7	3.2	○
77	790	43	15	1.9	6.3	3.3	○
78	785	43	13	1.8	5.4	3.1	○
79	790	44	14	1.6	6.0	3.2	○
80	795	44	16	1.9	5.6	3.2	○
81	790	44	15	2.4	5.3	3.3	○
82	792	44	15	2.6	5.4	3.1	○
83	797	45	16	1.7	5.7	3	○
84	780	46	15	2.1	5.5	2.8	○
85	787	46	15	2.5	5.6	2.9	○
86	792	47	14	2.1	5.8	2.8	○
87	775	46	12	1.9	5.7	3.2	○
88	782	47	15	1.7	5.4	2.7	○
89	789	48	15	1.9	5.4	3.2	○
90	790	45	15	2.5	5.3	3	○
91	795	45	13	2.7	5.6	2.9	○
92	799	46	8	1.8	5.9	3.1	○
93	780	45	14	2.6	5.5	3.3	○
94	790	45	16	2.4	5.6	3.1	○
95	795	46	15	1.6	5.4	3.2	○
96	775	45	15	1.3	5.7	3.2	○
97	785	45	14	1.4	5.3	3.3	○
98	790	46	12	1.7	5.4	3.2	○

[0115] [表4-7]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子	ピーク高さ		曲げ 加工性
比較例					比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	
99	790	45	15	2.2	5.3	3.1	○
100	795	46	15	2.4	5.4	2.8	○
101	799	46	14	1.5	5.7	2.9	○
102	780	45	12	2.4	5.5	2.7	○
103	785	46	15	2.5	5.7	3.2	○
104	790	46	15	2.3	5.6	2.7	○
105	775	46	15	2.1	5.7	3.2	○
106	785	47	13	2	5.4	3.1	○
107	790	47	8	2.1	5.9	3.1	○
108	770	43	14	1.8	5.7	3.2	○
109	775	44	16	1.9	5.4	3.3	○
110	785	44	15	1.7	5.9	3.1	○
111	765	45	15	1.8	5.4	3.2	○
112	770	46	14	1.9	5.5	3.1	○
113	775	46	16	1.9	5.6	3.3	○
114	765	45	9	1.5	5.4	3.1	○
115	770	46	13	1.8	5.7	3	○
116	780	46	15	2	5.4	2.8	○
117	790	45	14	1.5	5.7	2.9	○
118	795	45	16	1.6	5.4	3.1	○
119	799	46	14	1.7	5.9	3.2	○
120	797	47	16	2.1	5.4	2.7	○
121	792	48	13	2.3	5.3	2.8	○
122	790	48	18	2.3	6.2	2.9	○
123	795	47	17	2.3	6.4	2.8	○
124	790	48	15	2.4	5.6	3.2	○
125	785	49	13	2.4	5.4	2.8	○
126	645	51	11	0.1	5.3	3	○
127	650	51	10	0.2	5.4	3.2	○
128	655	52	12	0.2	5.5	3.1	○
129	650	51	39	0.3	5.6	3.2	○
130	855	39	15	2.5	5.4	3.3	○
131	860	39	17	2.6	5.7	3	○
132	870	40	19	2.8	5.4	2.7	○
133	870	39	50	0.4	5.9	3.1	○
134	655	52	12	0.4	5.7	2.9	○
135	660	53	14	0.6	5.7	3	○
136	670	53	13	0.6	5.7	3.3	○
137	670	52	38	0.7	5.4	3.3	○
138	865	39	14	2.7	5.7	2.8	○
139	870	39	15	2.8	5.4	3	○
140	875	40	17	2.9	5.8	2.7	○
141	880	39	51	3	5.4	3.1	○
142	775	42	13	1.5	5.5	2.6	○
143	780	42	14	1.6	5.6	2.5	○
144	784	43	13	1.7	5.4	3	○
145	810	42	45	1.8	5.7	3	○
146	775	41	12	1.3	5.3	3.2	○
147	780	41	13	1.5	5.5	3	○
148	784	42	14	1.8	5.3	3.1	○
149	810	41	43	1.9	5.4	2.8	○

[0116] [表4-8]

No	YS (MPa)	EC (%IACS)	垂下カール (mm)	第2相 粒子	ピーク高さ		曲げ 加工性
比較例					比率① $\alpha=20^\circ$ $\beta=145^\circ$	比率② $\alpha=75^\circ$ $\beta=185^\circ$	
150	765	43	15	1.7	5.7	3.2	○
151	770	43	18	1.8	5.3	2.7	○
152	774	44	16	1.9	5.7	3.3	○
153	800	43	40	2	6.3	3.2	○
154	790	42	12	1.4	5.4	2.9	○
155	795	42	16	1.5	6.0	3.2	○
156	799	43	14	1.4	5.4	3	○
157	825	42	48	1.6	5.6	3	○
158	765	43	13	1.8	5.3	3.2	○
159	770	43	14	1.7	5.4	2.9	○
160	774	44	14	1.7	5.5	2.8	○
161	820	43	48	1.7	5.6	2.9	○
162	765	42	12	1.6	5.4	3	○
163	770	42	16	1.8	5.7	2.7	○
164	774	43	18	1.9	6.3	3.3	○
165	820	42	45	1.8	5.4	3.1	○
166	755	44	11	1.8	6.0	3.2	○
167	760	44	12	1.9	5.5	3.3	○
168	764	45	13	2	5.6	3.2	○
169	810	44	45	1.9	5.5	2.9	○
170	780	43	12	1.6	5.4	3.1	○
171	785	43	11	1.8	5.5	3	○
172	789	44	14	1.8	5.5	3	○
173	835	43	50	1.7	5.6	3	○
174	831	47	13	51.3	5.3	3	○
175	840	48	13	54.5	5.4	3	○
176	854	49	45	58.2	5.7	2.9	○
177	860	51	50	61.5	5.8	3	○
178	687	53	16	27.5	5.3	2.8	○
179	698	55	17	29.2	5.3	2.9	○
180	710	55	42	31.2	5.6	2.8	○
181	718	57	43	32.9	5.7	2.9	○
182	900	41	14	55.0	5.4	3	○
183	905	42	13	58.4	5.5	3.1	○
184	923	43	49	62.4	5.8	3	○
185	925	44	50	65.9	5.9	3.1	○
186	770	48	8	1.5	5.6	2.8	○
187	780	49	10	2.1	5.4	3.2	○
188	775	45	14	1.6	6.0	3.1	○
189	785	46	13	2	5.9	3	○
190	870	44	14	1.4	6.0	3	×
191	880	45	16	1.7	5.8	2.8	×

[0117] <考察>

発明例N o. 1～154は、「 $\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さ比率」が5.2倍以下であり、「 $\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さ比率」が3.4倍以上であり、強度及び導電率のバランスに優れ、しかも、垂下カールが抑制されていることが分かる。更に、曲げ加工性も優れていることが分かる。また、溶体化処理後の冷却条件を好ましい条件に変更した発明例N o. 137～154では、母相中に析出した第二相粒子のうち、粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 以下のものの個数密度が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 個/ mm^2 の範囲にあり、より優れた特性のバランスを達成した。

比較例N o. 7～12、65～70、174、175、178、179、182、183は、第一の時効を1段時効で行った例である。

比較例N o. 1～6、13、59～64、71、129、133、137、141、145、149、153、157、161、165、169、173、176、177、180、181、184、185は第一の時効を2段時効で行った例である。

比較例N o. 14～58、72～116、126～128、130～132、134～136、138～140、142～144、146～148、150～152、154～156、158～160、162～164、166～168、170～172は3段目の時効時間が短かった例である。

比較例N o. 117～119は3段目の時効温度が低かった例である。

比較例N o. 120～122は3段目の時効温度が高かった例である。

比較例N o. 123～125は3段目の時効時間が長かった例である。

比較例N o. 186及び187は1段目から2段目、2段目から3段目への冷却速度が高すぎた例である。

比較例N o. 188及び189は1段目から2段目、2段目から3段目への冷却速度が低すぎた例である。

比較例N o. 190及び191は第1の時効処理後に冷間圧延を実施するまでは発明例の工程と同じであるが、その後には第二の時効処理及び冷間圧延

を行った例である。

比較例No. 13、71、129、133、137、141、145、149、153、157、161、165、169、173、176、177、180、181、184、185、190、191においては第二の時効処理も実施した。

比較例は何れも「 $\alpha = 20^\circ$ における β 角度 145° のピーク高さ比率」が5.2倍を超え、「 $\alpha = 75^\circ$ における β 角度 185° のピーク高さ比率」が3.4倍未満であり、発明例に比べて強度、導電性及び垂下カールのバランスに劣っていることが分かる。

[0118] 溶体化処理後の冷却条件を好ましい条件に変更した発明例No. 137～154及び比較例No. 174～185に関して、Ni及びCoの合計質量%濃度(Ni+Co)をx軸に、YSをy軸にしてプロットした図を図1(Cr添加無し)及び図2(Cr添加有り)に、Ni及びCoの合計質量%濃度(Ni+Co)をx軸に、ECをy軸にしてプロットした図を図3(Cr添加無し)及び図4(Cr添加有り)にそれぞれ示す。

図1より、Crを添加しない発明例では、式ア： $-11 \times ([Ni] + [Co])^2 + 146 \times ([Ni] + [Co]) + 564 \geq YS \geq -21 \times ([Ni] + [Co])^2 + 202 \times ([Ni] + [Co]) + 436$ の関係を満たすことが分かる。

図2より、Crを添加した発明例では、式イ： $-14 \times ([Ni] + [Co])^2 + 164 \times ([Ni] + [Co]) + 551 \geq YS \geq -22 \times ([Ni] + [Co])^2 + 204 \times ([Ni] + [Co]) + 447$ の関係を満たすことが分かる。

図3より、Crを添加しない発明例では、式ウ： $-0.0563 \times [YS] + 94.1972 \leq EC \leq -0.0563 \times [YS] + 98.7040$ の関係を満たすことが分かる。

図4より、Crを添加した発明例では、式エ： $-0.0610 \times [YS] + 99.7465 \leq EC \leq -0.0610 \times [YS] + 104.6291$ の

関係を満たすことが分かる。

請求の範囲

[請求項1] Ni : 1.0 ~ 2.5 質量%、Co : 0.5 ~ 2.5 質量%、Si : 0.3 ~ 1.2 質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる電子材料用銅合金条であって、圧延面を基準としたX線回折極点図測定により得られる結果で、下記の(a)及び(b)の両方を満たす銅合金条：

(a) {200} 極点図において $\alpha = 20^\circ$ における β 走査による回折ピーク強度のうち、 β 角度 145° のピーク高さが標準銅粉末のそれに対して5.2倍以下であること；

(b) {111} 極点図において $\alpha = 75^\circ$ における β 走査による回折ピーク強度のうち、 β 角度 185° のピーク高さが標準銅粉末のそれに対して3.4倍以上であること。

[請求項2] 圧延方向に平行な方向における垂下カールが3.5mm以下である請求項1に記載の銅合金条。

[請求項3] Niの含有量(質量%)を[Ni]、Coの含有量(質量%)を[Co]、0.2%耐力をYS(MPa)としたときに、
式ア： $-11 \times ([Ni] + [Co])^2 + 146 \times ([Ni] + [Co]) + 564 \geq YS \geq -21 \times ([Ni] + [Co])^2 + 202 \times ([Ni] + [Co]) + 436$
を満たす請求項1又は2に記載の銅合金条。

[請求項4] 0.2%耐力をYS(MPa)、導電率をEC(%IACS)としたときに、
 $673 \leq YS \leq 976$ 、 $42.5 \leq EC \leq 57.5$ 、式ウ： $-0.0563 \times [YS] + 94.1972 \leq EC \leq -0.0563 \times [YS] + 98.7040$
を満たす請求項1～3の何れか一項に記載の銅合金条。

[請求項5] 母相中に析出した第二相粒子のうち、粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1 \mu\text{m}$ 以下のものの個数密度が $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ 個/ mm^2 である請求項

1～4の何れか一項に記載の銅合金条。

[請求項6] 更にCr：0.03～0.5質量%を含有する請求項1、2又は5に記載の銅合金条。

[請求項7] Niの含有量（質量%）を[Ni]、Coの含有量（質量%）を[Co]、0.2%耐力をYS（MPa）としたときに、
式イ： $-14 \times ([Ni] + [Co])^2 + 164 \times ([Ni] + [Co]) + 551 \geq YS \geq -22 \times ([Ni] + [Co])^2 + 204 \times ([Ni] + [Co]) + 447$
を満たす請求項6に記載の銅合金条。

[請求項8] 0.2%耐力をYS（MPa）、導電率をEC（%IACS）としたときに、

$679 \leq YS \leq 982$ 、 $43.5 \leq EC \leq 59.5$ 、式エ： $-0.0610 \times [YS] + 99.7465 \leq EC \leq -0.0610 \times [YS] + 104.6291$

を満たす請求項6又は7に記載の銅合金条。

[請求項9] 更にMg、P、As、Sb、Be、B、Mn、Sn、Ti、Zr、Al、Fe、Zn及びAgの群から選ばれる少なくとも1種を総計で最大2.0質量%含有する請求項1～8何れか一項記載の銅合金条。

[請求項10] 以下の(1)～(3)から選ばれる組成をもつインゴットを溶解鋳造する工程1と、

(1) Ni：1.0～2.5質量%、Co：0.5～2.5質量%、Si：0.3～1.2質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる組成

(2) Ni：1.0～2.5質量%、Co：0.5～2.5質量%、Si：0.3～1.2質量%、Cr：0.03～0.5質量%を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる組成

(3) (1)又は(2)に、更にMg、P、As、Sb、Be、B、Mn、Sn、Ti、Zr、Al、Fe、Zn及びAgの群から選ば

れる少なくとも1種を総計で最大2.0質量%含有する組成

- 950℃以上1050℃以下で1時間以上加熱後に熱間圧延を行い、熱間圧延終了時の温度を850℃以上とし、850℃から400℃までの平均冷却速度を15℃/s以上として冷却する工程2と、
- 冷間圧延工程3と、
- 850℃以上1050℃以下で溶体化処理を行い、400℃までの平均冷却速度を毎秒10℃以上として冷却する工程4と、
- 材料温度を400～500℃として1～12時間加熱する一段目と、次いで、材料温度を350～450℃として1～12時間加熱する二段目と、次いで、材料温度を260～340℃として4～30時間加熱する三段目を有し、一段目から二段目までの冷却速度及び二段目から三段目までの冷却速度はそれぞれ1～8℃/分とし、一段目と二段目の温度差を20～60℃とし、二段目と三段目の温度差を20～180℃としてバッチ炉で材料をコイル状に巻いたまま多段時効する時効処理工程5と、
- 冷間圧延工程6と、

を順に行うことを含む請求項1～9の何れか一項に記載の銅合金条の製造方法。

[請求項11] 工程6の後に、材料温度を200～500℃として1秒～1000秒加熱する調質焼鈍を実施する請求項10に記載の製造方法。

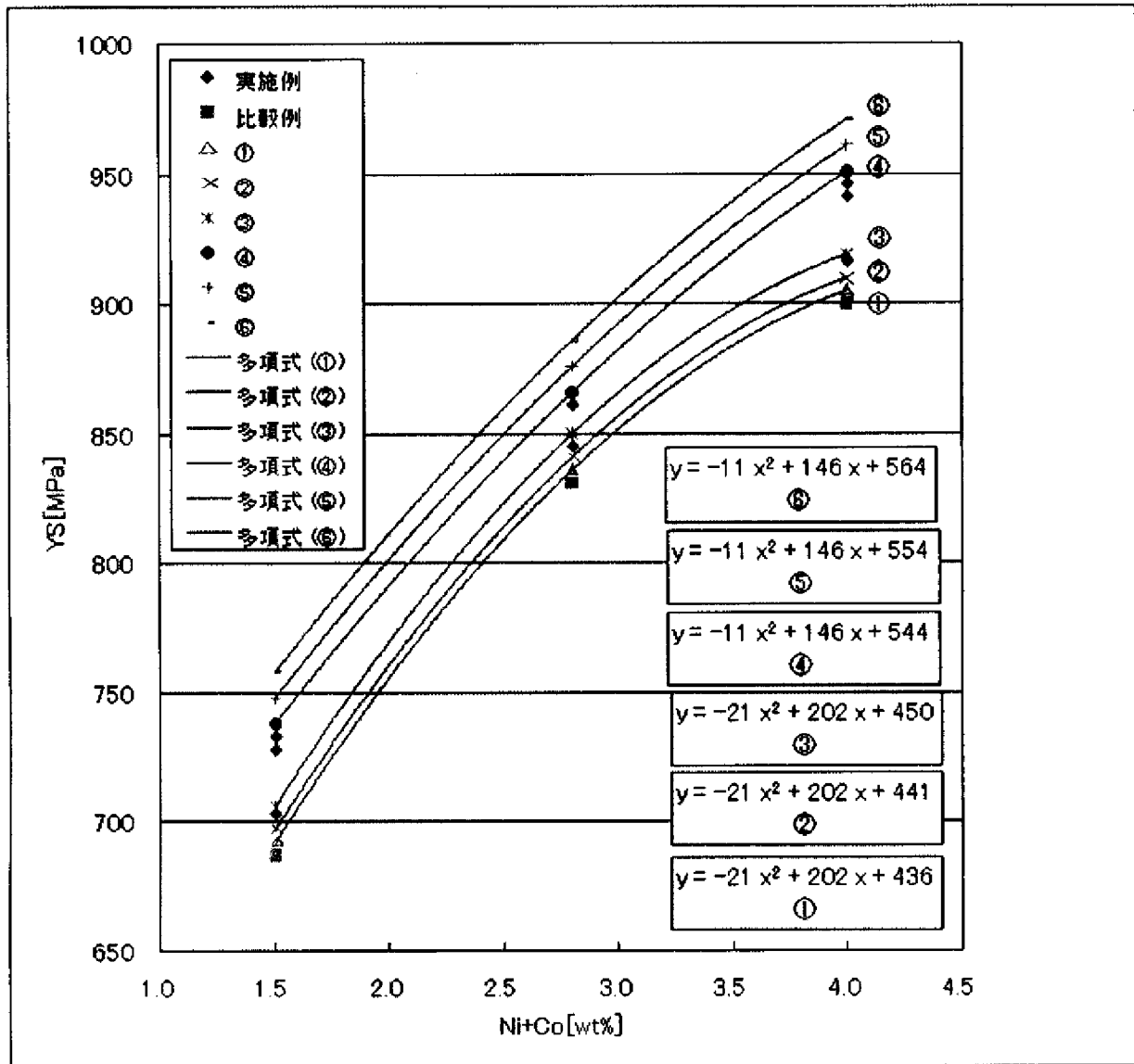
[請求項12] 工程4における溶体化処理は、400℃までの平均冷却速度を毎秒10℃以上として冷却する条件に替えて、材料温度が650℃に低下するまでの平均冷却速度を1℃/s以上15℃/s未満として冷却し、650℃から400℃まで低下するときの平均冷却速度を15℃/s以上として冷却する請求項10又は11に記載の製造方法。

[請求項13] 請求項1～9の何れか一項に記載の銅合金条を加工して得られた伸銅品。

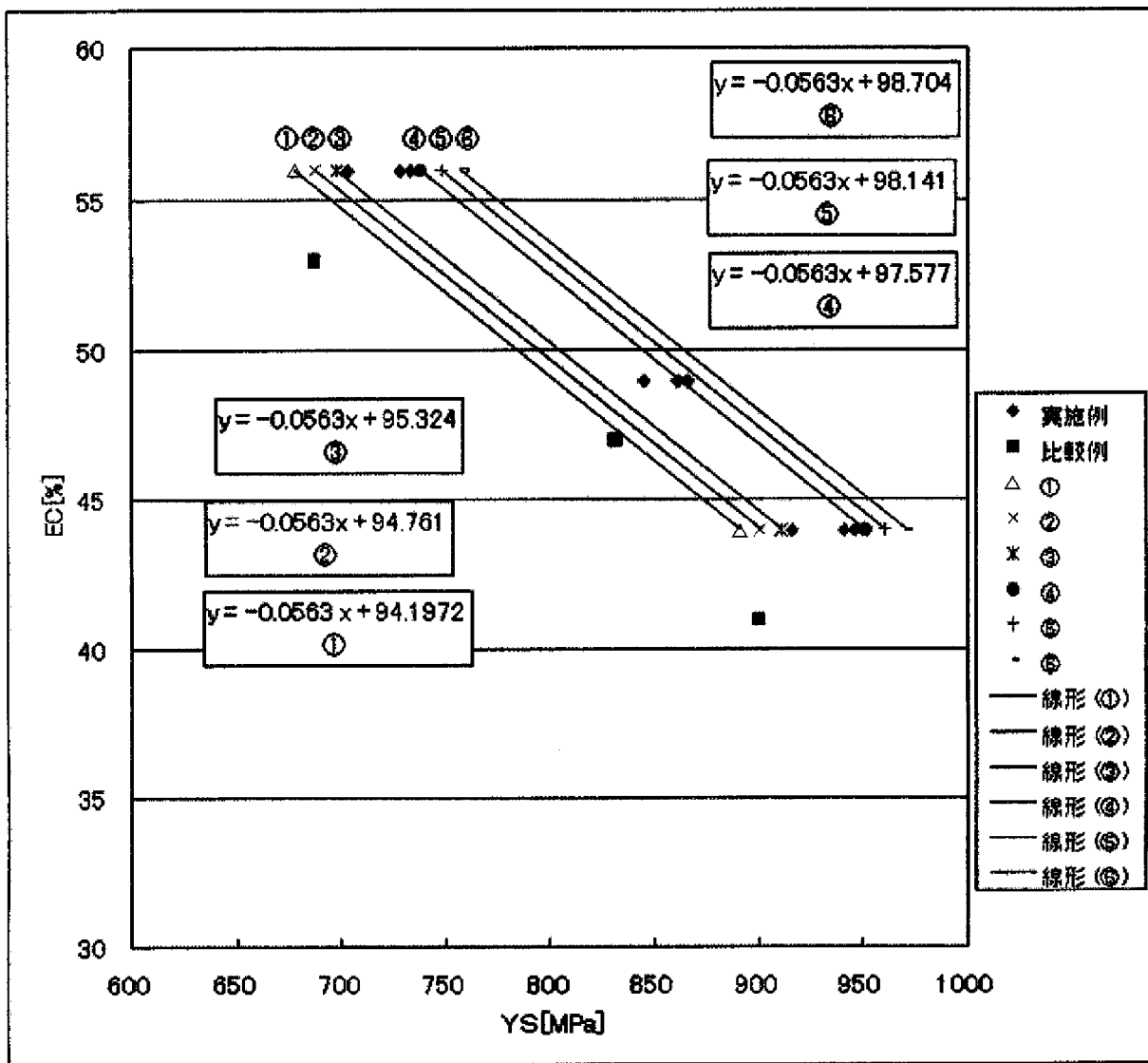
[請求項14] 請求項1～9の何れか一項に記載の銅合金条を加工して得られた電

子部品。

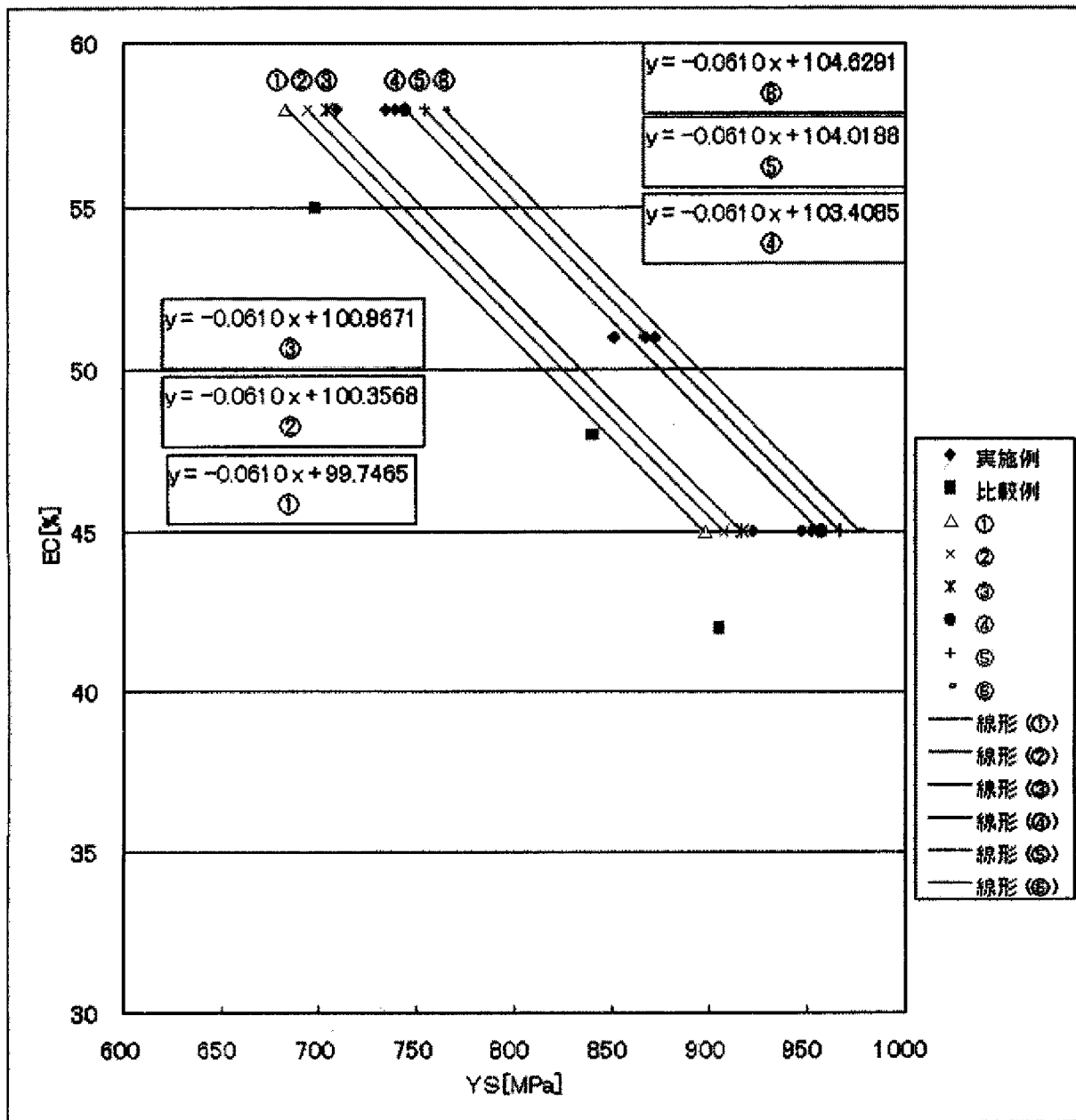
[図1]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/06(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i,
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C9/06, B21B3/00, C22C9/00, C22C9/01, C22C9/02, C22C9/04, C22C9/05, C22C9/10, C22F1/08, H01B1/02, H01B5/02, H01B13/00, C22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-242890 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text (Family: none)	1-14
A	JP 2010-215976 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text (Family: none)	1-14

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 February, 2012 (01.02.12)Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076082

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-242921 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text & US 2011/0027122 A1 & WO 2009/123137 A1 & KR 10-2010-0113644 A & CN 101983249 A	1-14
A	JP 2008-13836 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), entire text (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076082

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01B5/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C9/06(2006.01)i, B21B3/00(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/01(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C22C9/06, B21B3/00, C22C9/00, C22C9/01, C22C9/02, C22C9/04, C22C9/05, C22C9/10, C22F1/08, H01B1/02, H01B5/02, H01B13/00, C22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-242890 A (日鉱金属株式会社) 2009. 10. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-215976 A (古河電気工業株式会社) 2010. 09. 30, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2009-242921 A (日鉱金属株式会社) 2009. 10. 22, 全文 & US 2011/0027122 A1 & WO 2009/123137 A1 & KR 10-2010-0113644 A & CN 101983249 A	1-14

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.02.2012

国際調査報告の発送日

14.02.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岸 智之

4 K

4427

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-13836 A (D O W A ホールディングス株式会社) 2008.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-14