

(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
2014 年 7 月 31 日(31.07.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/115342 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 9/04 (2006.01) *C22F 1/08* (2006.01)
C22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057808
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013)
- (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:
PCT/JP2013/051602 2013 年 1 月 25 日(25.01.2013) JP
- (71) 出願人: 三菱伸銅株式会社 (MITSUBISHI SHINDOH CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408550 東京都品川区北品川四丁目 7 番 3 5 号 Tokyo (JP). 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区大手町一丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大石 恵一郎(OISHI Keiichiro); 〒5900906 大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社三宝製作所内 Osaka (JP). 外園 孝(HOKAZONO Takashi); 〒5900906 大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社三宝製作所内 Osaka (JP). 高崎 教男(TAKASAKI Michio); 〒5900906 大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社三宝製作所内 Osaka (JP). 中里 洋介(NAKASATO Yosuke); 〒5900906 大阪府堺市堺区三宝町 8 丁 3 7 4 番地 三菱伸銅株式会社三宝製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 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, BN, 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, JP, 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, PA, 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), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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: COPPER-ALLOY PLATE FOR TERMINAL/CONNECTOR MATERIAL, AND METHOD FOR PRODUCING COPPER-ALLOY PLATE FOR TERMINAL/CONNECTOR MATERIAL

(54) 発明の名称: 端子・コネクタ材用銅合金板及び端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法

(57) Abstract: This copper-alloy plate for a terminal/connector material: contains 4.5-12.0 mass% of Zn, 0.40-0.9 mass% of Sn, 0.01-0.08 mass% of P and 0.20-0.85 mass% of Ni, with inevitable impurities and Cu constituting the remainder thereof; satisfies the relationship $7 \leq \text{Ni}/\text{P} \leq 40$ when satisfying the relationship $11 \leq \text{Zn} + 7.5 \times \text{Sn} + 16 \times \text{P} + 3.5 \times \text{Ni} \leq 19$ and containing 0.35-0.85 mass% of Ni; has an average crystal particle diameter of 2.0-8.0 μm ; has an average particle diameter of the circular or elliptical precipitate of 4.0-25.0nm, or contains a proportion of the number of precipitate particles having a particle diameter of 4.0-25.0nm among the precipitate particles of 70% or higher; has a conductivity of 29% IACS or higher; in terms of stress relaxation resistance properties, exhibits a percentage of stress relaxation after 1000 hours at 150°C of 30% or lower; has a bending workability when W-bending of $R/t \leq 0.5$; exhibits excellent solder wettability; and has a Young's modulus of $100 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ or higher.

(57) 要約: 4.5~12.0質量%のZnと、0.40~0.9質量%のSnと、0.01~0.08質量%のPと、0.20~0.85質量%のNiとを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、 $11 \leq [\text{Zn}] + 7.5 \times [\text{Sn}] + 16 \times [\text{P}] + 3.5 \times [\text{Ni}] \leq 19$ の関係を有し、かつ、Niが0.35~0.85質量%である場合には、 $7 \leq [\text{Ni}] / [\text{P}] \leq 40$ となる関係を有し、平均結晶粒径が2.0~8.0 μm であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が4.0~25.0nmであるか、又は、前記析出物の内で粒子径が4.0~25.0nmの析出物が占める個数の割合が70%以上であり、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性として150°C、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ 以上である。

WO 2014/115342 A1

明 細 書

発明の名称：

端子・コネクタ材用銅合金板及び端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、端子・コネクタ材用銅合金板及び端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法に関する。特に、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、応力緩和特性、はんだぬれ性に優れた端子・コネクタ材用銅合金板及び端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法に関する。

本願は、2013年01月25日に日本特許庁に国際出願されたPCT/JP2013/051602に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来より、電気部品、電子部品、自動車部品、通信機器、電子・電気機器等に使用されるコネクタ、端子、リレー、ばね、スイッチ、半導体、リードフレーム等の構成材として、高導電で、高強度を有する銅合金板が使用されている。しかしながら、近年のかかる機器の小型化、軽量化、高性能化に伴って、それらに使用される構成材料にも、極めて厳しい特性改善が要求されている。例えば、コネクタのバネ接点部には極薄板が使用されるが、かかる極薄板を構成する高強度銅合金には、薄肉化を図るために、高い強度や、伸びと強度との高度なバランスを有することが要求される。更に、生産性、経済性に優れること及び導電性、耐食性（耐応力腐食割れ、耐脱亜鉛腐食、耐マイグレーション）、応力緩和特性、はんだぬれ性等において問題のないことが要求される。

また、電気部品、電子部品、自動車部品、通信機器、電子・電気機器等々に使用されるコネクタ、端子、リレー、ばね、スイッチ、半導体、リードフレーム等の構成材においては、伸び、曲げ加工性に優れることを前提として、薄肉化の要請のために、より高い強度や、より高い導電率が必要な部品及び

部位が存在する。しかしながら、強度と導電率とは、相反する特性であり、強度が向上すれば、一般に導電率は下がる。この中で、高強度材であって、例えば 500 N/mm^2 又はそれ以上の引張強度で、より高い導電率（約 30 % IACS 以上、例えば 36 % IACS 程度）を求める部品がある。また、例えば自動車のエンジンルームに近いような使用環境温度が高いところで、応力緩和特性、耐熱性が更に優れることを求められる部品もある。

[0003] 高導電、高強度銅合金としては、一般に、ベリリウム銅、りん青銅、洋白、黄銅や Sn を添加した黄銅が周知であるが、これらの一般的な高強度銅合金には次のような問題があり、上記した要求に応えることができない。

ベリリウム銅は、銅合金中、最も高い強度を有するものであるが、ベリリウムが人体に非常に有害である（特に、熔融状態ではベリリウム蒸気が極微量であっても非常に危険である）。このため、ベリリウム銅製部材又はこれを含む製品の廃棄処理（特に焼却処理）が困難であり、製造に使用する溶解設備に要するイニシャルコストが極めて高くなる。したがって、所定の特性を得るために製造の最終段階で溶体化処理が必要となることも相俟って、製造コストを含む経済性に問題がある。

りん青銅、洋白は、熱間加工性が悪く、熱間圧延による製造が困難であるため、一般に横型連続鋳造により製造される。したがって、生産性が悪く、エネルギーコストが高く、歩留りも悪い。また、高強度の代表品種であるばね用りん青銅やばね用洋白には、高価な Sn, Ni が多量に含有されているため、導電性が悪く、経済性にも問題がある。

黄銅及び単に Sn を添加した黄銅は安価であるが、強度的に満足できるものでなく、応力緩和特性が悪く、導電性が悪く、耐食性に問題（応力腐食及び脱亜鉛腐食）があり、上記した小型化、高性能化を図る製品構成材としては不適當である。

したがって、このような一般的高導電・高強度銅合金は、前述した如く小型化、軽量化、高性能化される傾向にある各種機器の部品構成材として到底満足できるものではなく、新たな高導電、高強度銅合金の開発が強く要請さ

れている。

- [0004] 上記のような、高導電、高強度の要請を満たすための合金として、例えば特許文献1に示されるようなCu-Zn-Sn合金が知られている。しかしながら、特許文献1に係る合金においても、導電性や強度は十分でない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2007-056365号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は、上記の従来技術の問題を解決するためになされたものであり、引張強度、耐力、ヤング率、導電性、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、応力緩和特性、はんだぬれ性に優れた端子・コネクタ材用銅合金板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者は、0.2%耐力（永久ひずみが0.2%になるときの強度であり、以下においては、単に「耐力」ということもある）は結晶粒径Dの $-1/2$ 乗（ $D^{-1/2}$ ）に比例して上昇する、とするホール・ペッチ（Hall-Petch）の関係式（E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London. 64 (1951) 747. 及びN.J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174 (1953) 25. 参照）に着目して、結晶粒を微細化することにより、上述した時代の要請を満足しうる高強度銅合金を得ることができると考え、結晶粒の微細化について種々の研究、実験を行った。

その結果、以下の知見を得た。

添加元素次第で銅合金を再結晶させることによる結晶粒の微細化を実現できる。結晶粒（再結晶粒）をある程度以下に微細化させることにより、引張強度、耐力を主とする強度を顕著に向上させることができる。すなわち、平均結晶粒径が小さくなるに従って強度も増大される。

具体的には、結晶粒の微細化における添加元素の影響について種々の実験

を行った。これにより以下の事項を究明した。

Cuに対するZn、Snの添加は、再結晶核の核生成サイトを増加させる効果がある。更にCu-Zn-Sn合金に対するP、Ni、更にはCo、Feの添加は粒成長を抑制する効果がある。このため、これらの効果を利用することで、微細な結晶粒を有するCu-Zn-Sn-P-Ni系合金、Cu-Zn-Sn-P-Ni-Co系合金、Cu-Zn-Sn-P-Ni-Fe系合金、Cu-Zn-Sn-P-Ni-Co-Fe系合金を得ることが可能であることを究明した。

すなわち、再結晶核の核生成サイトの増加は、それぞれ原子価が2価、4価であるZn、Sn添加により、積層欠陥エネルギーを低くさせることが主要原因の1つであると考えられる。その生成した微細な再結晶粒を微細なまま維持させる結晶粒成長の抑制は、P、Ni、Co、Feの添加による微細な析出物の生成が原因していると考えられる。ただし、この中で再結晶粒の超微細化を目指すだけでは、強度、伸び、曲げ加工性のバランスが取れない。バランスを保つには、再結晶粒の微細化に余裕を持ち、ある範囲の大きさの結晶粒微細化領域が良いことが判明した。結晶粒の微細化又は超微細化については、JIS H 0501において、記載されている標準写真で最小の結晶粒度が0.010mmである。このことから、0.008mm以下程度の平均結晶粒を有するものは結晶粒が微細化されていると称し、平均結晶粒径が0.004mm（4ミクロン）以下のものを結晶粒が超微細化していると称しても差し支えないと考える。

[0008] 本発明は、上記の本発明者の知見に基づき完成されたものである。すなわち、前記課題を解決するため、以下の発明を提供する。

本発明は、4.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.20～0.85質量%のNiとを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]質量%と、Snの含有量[Sn]質量%と、Pの含有量[P]質量%と、Niの含有量[Ni]質量%とは、 $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16$

$\times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 Ni が $0.35 \sim 0.85$ 質量%である場合には、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ となる関係を有し、平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu m$ であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ の析出物が占める個数の割合が 70% 以上であり、導電率が $29\% IACS$ 以上であり、耐応力緩和特性として $150^\circ C$ 、 1000 時間で応力緩和率が 30% 以下であり、曲げ加工性が W 曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 N/mm^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板を提供する。

[0009] 本発明の端子・コネクタ材用銅合金板によれば、結晶粒の平均粒径と析出物の平均粒子径が所定の好ましい範囲内にあるので、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、はんだぬれ性等に優れる。

Ni が $0.35 \sim 0.85$ 質量%である場合には $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ であるので、応力緩和率が良くなる。

なお、円形又は楕円形の析出物には、完全な円形や楕円形だけでなく、円形や楕円形に近似した形状も対象に含まれる。

[0010] また、本発明は、 $4.5 \sim 12.0$ 質量%の Zn と、 $0.40 \sim 0.9$ 質量%の Sn と、 $0.01 \sim 0.08$ 質量%の P と、 $0.20 \sim 0.85$ 質量%の Ni とを含有し、かつ、 $0.005 \sim 0.08$ 質量%の Co 及び $0.004 \sim 0.04$ 質量%の Fe のいずれか一方又は両方を含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなり、 Zn の含有量 $[Zn]$ 質量%と、 Sn の含有量 $[Sn]$ 質量%と、 P の含有量 $[P]$ 質量%と、 Co の含有量 $[Co]$ 質量%と、 Ni の含有量 $[Ni]$ 質量%とは、 $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 Ni が $0.35 \sim 0.85$ 質量%である場合には、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ となる関係を有し、平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu m$ であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ の析出物が占め

る個数の割合が70%以上であり、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性として150℃、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板を提供する。

[0011] 本発明の端子・コネクタ材用銅合金板によれば、0.005～0.08質量%のCo及び0.004～0.04質量%のFeのいずれか一方又は両方を含有することにより、結晶粒を微細化し、強度を高めることができる。

[0012] さらに、本発明は、8.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.40～0.85質量%のNiとを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]質量%と、Snの含有量[Sn]質量%と、Pの含有量[P]質量%と、Niの含有量[Ni]質量%とは、 $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ 、かつ、 $0.55 \leq [Ni] / [Sn] \leq 1.9$ となる関係を有し、平均結晶粒径が2.0～8.0 μm であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が4.0～25.0nmであるか、又は、前記析出物の内で粒子径が4.0～25.0nmの析出物が占める個数の割合が70%以上であり、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性として150℃、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、耐応力腐食割れ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板を提供する。

[0013] また、本発明は、8.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.40～0.85質量%のNiとを含有し、かつ、0.005～0.08質量%のCo及び0.004～0.04質量%のFeのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]質量%と、Snの含有量[

S n] 質量%と、Pの含有量 [P] 質量%と、C oの含有量 [C o] 質量%と、N iの含有量 [N i] 質量%とは、 $17 \leq [Z n] + 7.5 \times [S n] + 16 \times [P] + 10 \times [C o] + 3.5 \times [N i] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [N i] / [P] \leq 40$ 、かつ、 $0.55 \leq [N i] / [S n] \leq 1.9$ となる関係を有し、平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu m$ であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ の析出物が占める個数の割合が70%以上であり、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性として150℃、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、耐応力腐食割れ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 N/mm^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板を提供する。

[0014] 本発明の端子・コネクタ材用銅合金板によれば、Z n量を8.5～12.0質量%、N i量を0.40～0.85質量%とし、 $17 \leq [Z n] + 7.5 \times [S n] + 16 \times [P] + 10 \times [C o] + 3.5 \times [N i] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [N i] / [P] \leq 40$ 、かつ、 $0.55 \leq [N i] / [S n] \leq 1.9$ とすることにより、高い強度が得られ、強度と耐応力緩和特性、曲げ加工性、耐応力腐食割れ、ヤング率のバランスを高めることができる。

[0015] 本発明に係る上記の4種類の端子・コネクタ材用銅合金板は、具体的には、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性として150℃、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性が $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 N/mm^2$ 以上である。

[0016] 本発明に係る上記の4種類の端子・コネクタ材用銅合金板は、好ましくは、平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu m$ であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ の析出物が占める個数の割合が70%以上である。

銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程と、必要に応じて前記仕上げ冷間圧延工程の後に実施される回復熱処理工程と、を含む製造工程によって製造され、導電率を C （％ＩＡＣＳ）とし、圧延方向に対して 0 度をなす方向での引張強度と耐力と伸びとをそれぞれ P_w （ N/mm^2 ）、 P_y （ N/mm^2 ）、 L （％）としたとき、前記仕上げ冷間圧延工程後、または前記回復熱処理工程後に、 $C \geq 29$ 、 $P_w \geq 500$ 、 $3200 \leq [P_w \times \{(100 + L) / 100\} \times C^{1/2}] \leq 4100$ であり、または、 $C \geq 29$ 、 $P_y \geq 480$ 、 $3100 \leq [P_y \times \{(100 + L) / 100\} \times C^{1/2}] \leq 4000$ であり、圧延方向に対して 0 度をなす方向の引張強度と圧延方向に対して 90 度をなす方向の引張強度との比が $0.95 \sim 1.05$ である、または圧延方向に対して 0 度をなす方向の耐力と圧延方向に対して 90 度をなす方向の耐力との比が $0.95 \sim 1.05$ である。

[0017] この場合、導電率と引張強度と伸びとのバランスに優れ、且つ、引張強度と耐力の方向性が無いので、コネクタ、端子を始め、リレー、ばね、スイッチ、半導体、リードフレーム等の構成材等に適している。

なお、本発明では、所定の粒径の結晶粒と、所定の粒子径の析出物を有する銅合金材料を冷間圧延しているが、冷間圧延をしても、圧延前の結晶粒と析出物を認識することができる。このため、圧延後に圧延前の結晶粒の粒径と、析出物の粒子径とを測定することができる。また、結晶粒と析出物は、圧延されてもその体積は同じなので、結晶粒の平均結晶粒径と析出物の平均粒子径は、冷間圧延の前後で変わらない。

[0018] また、本発明では、必要に応じて、前記仕上げ冷間圧延工程後に回復熱処理工程を実施してもよい。

前記仕上げ冷間圧延工程の後に回復熱処理工程を行う場合、前記回復熱処理工程後に、 $C \geq 29$ 、 $P_w \geq 500$ 、 $R/t \leq 0.5$ 、 $3200 \leq [P_w \times \{(100 + L) / 100\} \times C^{1/2}] \leq 4100$ 、または、 $C \geq 29$ 、 $P_y \geq 480$ 、 $R/t \leq 0.5$ 、 $3100 \leq [P_y \times \{(100 + L) / 100\} \times C^{1/2}] \leq 4000$ であり、圧延方向に対して 0 度をなす方向の引張強度

と圧延方向に対して90度をなす方向の引張強度との比が0.95～1.05であり、または、圧延方向に対して0度をなす方向の耐力と圧延方向に対して90度をなす方向の耐力との比が0.95～1.05であればよい。
この場合、回復熱処理を行うので、応力緩和率、ヤング率、ばね限界値、及び伸びが向上する。

[0019] 本発明に係る上記の4種類の端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法は、熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、前記仕上げ冷間圧延工程とを順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が800～940℃であって最終圧延後の温度、又は650℃から350℃までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が1℃/秒以上であり、前記冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を T_{max} (℃)とし、該銅合金材料の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を t_m (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を RE (%)としたときに、 $550 \leq T_{max} \leq 790$ 、 $0.04 \leq t_m \leq 2$ 、 $460 \leq \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} \leq 580$ である。

尚、銅合金板の板厚によっては、前記熱間圧延工程と前記冷間圧延工程との間に対となる冷間圧延工程と焼鈍工程とを1回又は複数回行ってよい。

[0020] 本発明に係る上記の端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法は、好ましくは、前記仕上げ冷間圧延工程の後に回復熱処理工程を実施し、前記回復熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を T_{max2} (℃)とし、該銅合金材料の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を t_{m2} (min)とし、前記仕上げ冷間圧延工程での冷間加工率を $RE2$ (%)としたときに、 $160 \leq T_{max2} \leq 650$ 、0.

$0.2 \leq t_{m2} \leq 200$ 、 $60 \leq \{T_{max2} - 40 \times t_{m2}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2/100)^{1/2}\} \leq 360$ である。

なお、本発明に係る端子・コネクタ材用銅合金板の用途上、仕上げ圧延後にSnめっきされる場合があるが、熔融Snめっき、リフローSnめっき等のめっき時にSnが熔融し、材料表面温度が上がるので、そのめっき処理工程を、前記回復熱処理条件を満たさなくとも本回復熱処理工程の代わりとすることが可能である。

回復熱処理工程を実施することにより、応力緩和率、ヤング率、ばね限界値、及び伸びを向上させることができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、端子・コネクタ材用銅合金板の引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、はんだぬれ性等が優れる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]合金No. 2（試験No. T18）の銅合金板の透過電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の一実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板について説明する。

本明細書では、合金組成を表すのに、[Cu]のように[]の括弧付の元素記号は当該元素の含有量値（質量%）を示すものとする。また、この含有量値の表示方法を用いて、本明細書において複数の計算式を提示する。しかしながら、Coの0.001質量%以下の含有量、Niの0.01質量%以下の含有量は銅合金板の特性への影響が少ない。従って、後述するそれぞれの計算式において、Coの0.001質量%以下の含有量、及びNiの0.01質量%以下の含有量は0として計算する。

また、不可避不純物もそれぞれの不可避不純物の含有量では、銅合金板の特性への影響が少ないので、後述するそれぞれの計算式に含めていない。例えば、0.01質量%以下のCrは不可避不純物としている。

また、本明細書では、Zn、Sn、P、Co、Niの含有量のバランスを表す指標として組成指数f₁を次のように定める。

$$\text{組成指数 } f_1 = [\text{Zn}] + 7.5 \times [\text{Sn}] + 16 \times [\text{P}] + 10 \times [\text{Co}] + 3.5 \times [\text{Ni}]$$

また、本明細書では、再結晶熱処理工程、及び回復熱処理工程における熱処理条件を表す指標として熱処理指数I_tを次のように定める。

それぞれの熱処理時の銅合金材料の最高到達温度をT_{max} (°C)、銅合金材料の最高到達温度より50°C低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間をt_m (min)とし、それぞれの熱処理（再結晶熱処理工程又は回復熱処理工程）と、それぞれの熱処理の前に行われた再結晶を伴う工程（熱間圧延や熱処理）との間に行われた冷間圧延の冷間加工率をR_E (%)としたとき、以下のように定める。

$$\text{熱処理指数 } I_t = T_{\text{max}} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - R_E / 100)^{1/2}$$

また、導電率と引張強度と伸びのバランスを表す指標としてバランス指数f₂、f₂₁を次のように定める。

導電率をC (% IACS)、引張強度をP_w (N/mm²)、耐力をP_y (N/mm²)、伸びをL (%)としたとき、以下のように定める。

$$\text{バランス指数 } f_2 = P_w \times \{ (100 + L) / 100 \} \times C^{1/2}$$

すなわち、バランス指数f₂は、P_wと(100+L)/100とC^{1/2}の積である。

$$\text{バランス指数 } f_{21} = P_y \times \{ (100 + L) / 100 \} \times C^{1/2}$$

すなわち、バランス指数f₂₁は、P_yと(100+L)/100とC^{1/2}の積である。

[0024] 第1の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が2.0～8.0 μmである。銅合金材料中に、円形又は楕円形の析出物が存在し、析出物の平均粒子径が4.0～25.0 nmであるか、又は、析出物の内で粒子径が

4. 0～25. 0 nmの析出物が占める個数の割合が70%以上である。そして、端子・コネクタ材用銅合金板は、4. 5～12. 0質量%のZnと、0. 40～0. 9質量%のSnと、0. 01～0. 08質量%のPと、0. 20～0. 85質量%のNiとを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる。Znの含有量[Zn] 質量%と、Snの含有量[Sn] 質量%と、Pの含有量[P] 質量%と、Niの含有量[Ni] 質量%とは、 $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ の関係を有し、Niが0. 35～0. 85質量%である場合に $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ である。

この端子・コネクタ材用銅合金板は、冷間圧延前の銅合金材料の結晶粒の平均粒径と析出物の平均粒子径が上記の所定の好ましい範囲内にあるので、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、はんだぬれ性等に優れる。また、Niが0. 35～0. 85質量%である場合には、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ であるので、さらに応力緩和率が良い。

結晶粒の平均粒径と析出物の平均粒子径の好ましい範囲については後述する。

[0025] 第2の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が2. 0～8. 0 μ mである。銅合金材料中に円形又は楕円形の析出物が存在し、該析出物の平均粒子径が4. 0～25. 0 nmであるか、又は、該析出物の内で粒子径が4. 0～25. 0 nmの析出物が占める個数の割合が70%以上である。そして、端子・コネクタ材用銅合金板は、4. 5～12. 0質量%のZnと、0. 40～0. 9質量%のSnと、0. 01～0. 08質量%のPと、0. 20～0. 85質量%のNiとを含有し、かつ0. 005～0. 08質量%のCo及び0. 004～0. 04質量%のFeのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなる。Znの含有量[Zn] 質量%と、Snの含有量[Sn] 質量%と、Pの含有量[P] 質量%と、Coの含有量[Co] 質量%と、Niの含有量[Ni] 質量%とは、 $11 \leq [Zn]$

$+7.5 \times [\text{Sn}] + 16 \times [\text{P}] + 10 \times [\text{Co}] + 3.5 \times [\text{Ni}] \leq 19$ の関係を有し、 Ni が $0.35 \sim 0.85$ 質量%である場合には、 $7 \leq [\text{Ni}] / [\text{P}] \leq 40$ なる関係を有する。

$0.005 \sim 0.08$ 質量%の Co 及び $0.004 \sim 0.04$ 質量%の Fe のいずれか一方又は両方を含有することにより、結晶粒を微細化し、強度を高めることができる。また、 Ni が $0.35 \sim 0.85$ 質量%である場合には、 $7 \leq [\text{Ni}] / [\text{P}] \leq 40$ であるので、さらに応力緩和率が良い。

[0026] 第3の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。銅合金材料中に円形又は楕円形の析出物が存在し、該析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ であるか、又は、該析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める個数の割合が 70% 以上である。そして、端子・コネクタ材用銅合金板は、 $8.5 \sim 12.0$ 質量%の Zn と、 $0.40 \sim 0.9$ 質量%の Sn と、 $0.01 \sim 0.08$ 質量%の P と、 $0.40 \sim 0.85$ 質量%の Ni とを含有し、残部が Cu 及び不可避不純物からなり、 Zn の含有量 $[\text{Zn}]$ 質量%と、 Sn の含有量 $[\text{Sn}]$ 質量%と、 P の含有量 $[\text{P}]$ 質量%と、 Ni の含有量 $[\text{Ni}]$ 質量%とは、 $17 \leq [\text{Zn}] + 7.5 \times [\text{Sn}] + 16 \times [\text{P}] + 3.5 \times [\text{Ni}] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [\text{Ni}] / [\text{P}] \leq 40$ 、かつ、 $0.55 \leq [\text{Ni}] / [\text{Sn}] \leq 1.9$ となる関係を有する。

[0027] 第4の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板は、銅合金材料が仕上げ冷間圧延されたものである。銅合金材料の平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ である。銅合金材料中に円形又は楕円形の析出物が存在し、該析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ であるか、又は、該析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める個数の割合が 70% 以上である。そして、端子・コネクタ材用銅合金板は、 $8.5 \sim 12.0$ 質量%の Zn と、 $0.40 \sim 0.9$ 質量%の Sn と、 $0.01 \sim 0.08$ 質量%の P と、 $0.40 \sim 0.85$ 質量%の Ni とを含有し、かつ、 $0.005 \sim 0.08$ 質

量%のC o及び0.004~0.04質量%のF eのいずれか一方又は両方を含有し、残部がC u及び不可避不純物からなり、Z nの含有量[Z n]質量%と、S nの含有量[S n]質量%と、Pの含有量[P]質量%と、C oの含有量[C o]質量%と、N iの含有量[N i]質量%とは、 $17 \leq [Z n] + 7.5 \times [S n] + 16 \times [P] + 10 \times [C o] + 3.5 \times [N i] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [N i] / [P] \leq 40$ 、かつ、 $0.55 \leq [N i] / [S n] \leq 1.9$ となる関係を有する。

[0028] Z n量を8.5~12.0質量%、N i量を0.40~0.85質量%とし、 $17 \leq [Z n] + 7.5 \times [S n] + 16 \times [P] + 10 \times [C o] + 3.5 \times [N i] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [N i] / [P] \leq 40$ 、かつ、 $0.55 \leq [N i] / [S n] \leq 1.9$ とすることにより、さらに高い強度が得られ、強度と耐応力緩和特性、曲げ加工性、耐応力腐食割れ、ヤング率のバランスを高めることができる。

[0029] 次に、本実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板の好ましい製造工程について説明する。

製造工程は、熱間圧延工程と、第1冷間圧延工程と、焼鈍工程と、第2冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、上述した仕上げ冷間圧延工程とを順に含む。各工程について必要な製造条件の範囲を設定し、この範囲を設定条件範囲という。なお、本実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板は、上述のように、仕上げ冷間圧延工程を有する製造工程によって製造されることから、以下において、端子・コネクタ材用銅合金板は、適宜、圧延板とも称する。

[0030] 熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、端子・コネクタ材用銅合金板が、4.5~12.0質量%のZ nと、0.40~0.9質量%のS nと、0.01~0.08質量%のPと、0.20~0.85質量%のN iとを含有し、残部がC u及び不可避不純物からなり、組成指数f₁が、 $11 \leq f_1 \leq 19$ の範囲になるように、N iが0.35~0.85質量%である場合には、 $7 \leq [N i] / [P] \leq 40$ となるように調整する。この組成の合金を第1発明合

金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、端子・コネクタ材用銅合金板が、4.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.20～0.85質量%のNiとを含有し、かつ0.005～0.08質量%のCo及び0.004～0.04質量%のFeのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、組成指数f1が、 $11 \leq f1 \leq 19$ の範囲になるように、Niが0.35～0.85質量%である場合には、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ となるように調整する。この組成の合金を第2発明合金と呼ぶ。

さらに、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、端子・コネクタ材用銅合金板が、8.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.40～0.85質量%のNiとを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、組成指数f1が、 $17 \leq f1 \leq 19$ の範囲になるように、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ になるように、かつ、 $0.55 \leq [Ni] / [Sn] \leq 1.9$ となるように調整する。この組成の合金を第3発明合金と呼ぶ。

また、熱間圧延に用いる鋳塊の組成は、端子・コネクタ材用銅合金板が、8.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.40～0.85質量%のNiとを含有し、かつ、0.005～0.08質量%のCo及び0.004～0.04質量%のFeのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、組成指数f1が、 $17 \leq f1 \leq 19$ の範囲になるように、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ になるように、かつ、 $0.55 \leq [Ni] / [Sn] \leq 1.9$ となるように調整する。この組成の合金を第4発明合金と呼ぶ。

これら第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金及び第4発明合金を合わせて発明合金と呼ぶ。

[0031] 熱間圧延工程は、熱間圧延開始温度が800～940℃であって最終圧延後の温度、又は650℃から350℃までの温度領域の圧延材の冷却速度が

1℃／秒以上である。

第1冷間圧延工程は、冷間加工率が55%以上である。

焼鈍工程は、後述するように、再結晶熱処理工程後の結晶粒径を D_1 とし、その前の焼鈍工程後の結晶粒径を D_0 とし、該再結晶熱処理工程と該焼鈍工程との間の第2冷間圧延の冷間加工率を RE (%) とすると、 $D_0 \leq D_1 \times 4 \times (RE / 100)$ を満たすような条件である。この条件は、例えば、焼鈍工程が銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、加熱ステップ後に銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、保持ステップ後に銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップとを具備する場合、銅合金材料の最高到達温度を T_{max} (℃)、銅合金材料の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を t_m (min) とし、前記第1冷間圧延工程での冷間加工率を RE (%) としたときに、 $420 \leq T_{max} \leq 800$ 、 $0.04 \leq t_m \leq 600$ 、 $390 \leq \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE / 100)^{1/2}\} \leq 580$ である。

焼鈍工程は、 $D_0 \leq D_1 \times 4 \times (RE / 100)$ を満たすことが重要で、当然バッチ式の熱処理でもよく、420℃～580℃の温度で、600分を超えて実施してもよい。

この第1冷間圧延工程と焼鈍工程は、圧延板の仕上げ冷間圧延工程後の板厚が、厚い場合には行わなくてもよいし、薄い場合には、第1冷間圧延工程と焼鈍工程とを複数回行ってもよい。第1冷間圧延工程と焼鈍工程との実施の有無や実施回数は、熱間圧延工程後の板厚と仕上げ冷間圧延工程後の板厚との関係で決まる。

[0032] 再結晶熱処理工程は、銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、加熱ステップ後に銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、保持ステップ後に銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップとを具備する。

ここで、銅合金材料の最高到達温度を T_{max} (℃)、銅合金材料の最高

到達温度より 50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を t_m (min) とすると、再結晶熱処理工程は、次の条件を満たす。

$$(1) \quad 550 \leq \text{最高到達温度 } T_{max} \leq 790$$

$$(2) \quad 0.04 \leq \text{保持時間 } t_m \leq 2$$

$$(3) \quad 460 \leq \text{熱処理指数 } I_t \leq 580$$

この再結晶熱処理工程の後に後述するように回復熱処理工程を行う場合もあるが、この再結晶熱処理工程が、銅合金材料に再結晶を行わせる最終の熱処理になる。

この再結晶熱処理工程後に、銅合金材料は、平均結晶粒径が 2.0～8.0 μm であって、円形又は楕円形の析出物が存在し、該析出物の平均粒子径が 4.0～25.0 nm、又は、該析出物の内で粒子径が 4.0～25.0 nm の析出物が占める割合が 70%以上である金属組織を有している。

[0033] 仕上げ冷間圧延工程は、冷間加工率が 20～65%である。

仕上げ冷間圧延工程の後に回復熱処理工程を行ってもよい。また、本実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板の用途上、仕上げ圧延後に Sn めっきされる場合があるが、熔融 Sn めっき、リフロー Sn めっき等のめっき時に Sn の熔融に伴い、材料表面温度が上がるので、そのめっき処理時の加熱プロセス工程を、本回復熱処理工程の代わりとすることが可能である。

回復熱処理工程は、銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、加熱ステップ後に銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、保持ステップ後に銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップとを具備する。

ここで、銅合金材料の最高到達温度を T_{max} (℃)、銅合金材料の最高到達温度より 50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を t_m (min) とすると、回復熱処理工程は、次の条件を満たす。

$$(1) \quad 160 \leq \text{最高到達温度 } T_{max} \leq 650$$

$$(2) \quad 0.02 \leq \text{保持時間 } t_m \leq 200$$

$$(3) \quad 60 \leq \text{熱処理指数 } I_t \leq 360$$

[0034] 次に、各元素の添加理由について説明する。

Znは発明を構成する主要な元素であり、原子価が2価で積層欠陥エネルギーを下げ、焼鈍時、再結晶核の生成サイトを増やし、再結晶粒を微細化、超微細化する。また、Znの固溶により、曲げ加工性を損なわずに引張強度や耐力、ばね特性等を向上させ、マトリックスの耐熱性、および応力緩和特性を向上させ、また、はんだめれ性、耐マイグレーション性を向上させる。

Znは、メタルコストが安価であり、銅合金の比重を下げ、経済的なメリットもある。Sn等の他の添加元素との関係にもよるが、前記の効果を発揮するためには、Znは、少なくとも4.5質量%以上含有する必要がある、好ましくは5.0質量%以上、最適には、5.5質量%以上である。一方、Sn等の他の添加元素との関係にもよるが、Znを、12.0質量%を超えて含有しても、結晶粒の微細化と強度の向上に関し、含有量に見合った顕著な効果が出なくなり始め、導電率が低下し、ヤング率が低くなり、伸び、曲げ加工性が悪くなり、耐熱性、応力緩和特性が低下し、応力腐食割れの感受性が高くなり、はんだめれ性も悪くなる。好ましくは、11質量%以下である。

Znが、本願での設定範囲、最適には、5.0質量%以上、11質量%以下であるとき、マトリックスの耐熱性が向上し、Ni、Sn、Pとの相互作用により、特に応力緩和特性が向上し、優れた曲げ加工性、高い強度、ヤング率、所望の導電性を備える。原子価が2価のZnの含有量が、上記の範囲であっても、Zn単独の添加であれば、結晶粒を微細化することは困難で、結晶粒を所定の粒径にまで微細にするためには、後述するSn、Ni、Pとの共添加と共に、組成指数f1の値を考慮する必要がある。同様に、耐熱性、応力緩和特性、強度・ばね特性を向上させるためには、後述するSn、Ni、Pとの共添加と共に、組成指数f1の値を考慮する必要がある。

なお、Znが、8.5質量%以上、さらには、9質量%以上のとき、高い引張強さと耐力を得ることができるが、前記のようにZnの増量に伴って、曲げ加工性、応力緩和特性、耐応力腐食割れ性が悪くなり、またヤング率が低くなる。これらの特性を向上させ、これら特性をよりすぐれたものにするた

めには、特にN i、或いはS nとの相互作用、および組成指数f 1の値がより重要となる。

[0035] S nは、発明を構成する主要な元素であり、原子価が4価で積層欠陥エネルギーを下げ、Z nの含有と相まって焼鈍時に、再結晶核の生成サイトを増やし、再結晶粒を微細化、超微細化する。特に4.5質量%以上、好ましくは5.0質量%以上、より好ましくは5.5質量%以上の2価のZ nとの共添加により、その効果は、S nが少量の含有であっても顕著に現れる。また、S nは、マトリックスに固溶し、引張強度や耐力、ばね特性等を向上させ、マトリックスの耐熱性を向上させ、応力緩和特性を向上させ、耐応力腐食割れ性も向上させる。前記の効果を発揮するためには、S nは、少なくとも0.40質量%以上含有する必要がある、好ましくは0.45質量%以上、最適には、0.50質量%以上である。一方、S nの含有は導電率を悪くし、Z n等の他の元素との関係にもよるが、S nの含有量が0.9質量%を超えると、概ね純銅の30%以上の29% IACS以上の高い導電率は得られないし、曲げ加工性、ヤング率、はんだぬれ性、応力緩和特性、耐応力腐食割れ性を低下させる。S nの含有量は、好ましくは、0.85質量%以下であり、最適には0.80質量%以下である。

[0036] Cuは、発明合金を構成する主元素であるので残部とする。ただし、本発明を達成する上で、Cu濃度に依存する導電性、耐応力腐食割れ性を確保し、応力緩和特性、伸び、ヤング率、応力緩和特性、はんだぬれ性を保持するためには、87質量%以上が好ましい。一方で、高強度を得るには、94質量%以下にすることが好ましい。

[0037] Pは、原子価が5価で結晶粒を微細化する作用と、再結晶粒の成長を抑制する作用を持つが、含有量が少ないので後者の作用が大きい。Pの一部は、後述するN i、さらにCo又はFeと化合して析出物を形成し、結晶粒成長抑制効果を更に強化することが出来る。結晶粒成長を抑制するためには、円形又は楕円形の析出物が存在し、その析出物の平均粒子径が4.0~25.0 nm、又は、析出粒子の中で粒子径が4.0~25.0 nmの析出粒子の占

める個数の割合が70%以上であることが必要である。この範囲に属する析出物は、析出強化よりも、焼鈍時の再結晶粒の成長を抑制する作用や効果のほうが大きく、単に析出による強化作用とは区別される。またこれらの析出物は、応力緩和特性を向上させる効果を持つ。そしてPは、本願範囲のZnとSnの含有のもと、Niとの相互作用により、本願の主題の1つである応力緩和特性を顕著に向上させる効果を有する。

これらの効果を発揮するためには、少なくとも0.010質量%以上必要であり、好ましくは0.015質量%以上、最適には0.020質量%以上である。一方、0.080質量%を超えて含有しても、析出物による再結晶粒成長の抑制効果は飽和し、却って析出物が過多に存在すると、伸び、曲げ加工性が低下する。Pは、0.070質量%以下が好ましい。

[0038] Niは、一部はPと結合し、又は、P、Coと結合し化合物を作り、その他は固溶する。Niは、本願で規定される濃度範囲で含有されるP、Zn、Snとの相互作用により、応力緩和特性を向上させ、合金のヤング率を高め、はんだめれ性、耐応力腐食割れ性を向上させ、形成される化合物により再結晶粒の成長を抑制させる。これらの作用を発揮するためには、少なくとも0.20質量%以上の含有が必要である。特に応力緩和特性は、0.35質量%のNiの含有で顕著な効果を発揮し、0.40質量%以上、さらに0.50質量%以上のNiの含有で一層顕著になる。一方、Niの増量は導電率を阻害し、応力緩和特性も飽和するので、Niの含有量は0.85質量%以下であり、最適には0.80質量%以下である。また、Snとの関係において、後述する組成の関係式を満足すると同時に、特に応力緩和特性、ヤング率、曲げ加工性を向上させるためには、Niの含有量は、Snの含有量の0.5倍以上、0.55倍以上含有されるのが好ましく、Snの含有量の0.6倍かそれ以上含有されると更に好ましい。これは、原子濃度において、Niの含有量がSnの含有量と同等か若しくは上回ることによって、応力緩和特性が向上する。一方で、強度、導電率、応力緩和特性の関係から、Niの含有量は、Snの含有量の2倍以下、さらには1.9倍以下、最適には1.8

倍以下に留めておくことが好ましい。整理すると優れた応力緩和特性と高い強度、導電率を兼ね備えるためには、 $[Ni] / [Sn]$ が、0.5以上、好ましくは0.55以上であり、2以下、好ましくは1.9以下であることが好ましい。

端子、コネクタに特に高い強度が必要な場合、後述する $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ であって、Znが8.5質量%以上の場合、Niが0.4質量%以上、より好ましくは、0.45質量%以上、さらに好ましくは0.5質量%以上であって、0.85質量%以下であり、かつ、 $[Ni] / [Sn]$ が0.55以上、好ましくは0.6以上で、1.9以下、好ましくは、1.8以下であると、応力緩和特性、耐応力腐食割れ性、曲げ加工性、ヤング率の良好な特性を備えた合金となる。これらの特性を良くするためには、Znが増えるにしたがって、Niを増量する必要がある、別の表現として、ZnとNiの関係において、関係式 $[Ni] / [Zn + 1.5]$ が0.04以上であると、高い強度と他の特性との間にバランスの良好な合金になる。

なお、NiはPとの配合比が重要であり、応力緩和特性を向上させるためには、Niが0.35～0.85質量%、または0.4～0.85質量%の時、 $[Ni] / [P]$ が7以上であることが好ましく、8以上でより顕著なものになる。また、8以上で曲げ加工性も良くなる。上限は、40以下がよく、30以下が好ましい。また、30以下で強度がより高くなる。

[0039] Coは、含有量の一部がPと結合しP、Niとともに結合して化合物を作り、その他は固溶する。Coは、再結晶粒の成長を抑制し、応力緩和特性を向上させる。その効果を発揮するためには、0.005質量%以上の含有が必要であり、0.010質量%以上が好ましい。一方、0.08質量%以上含有しても、効果が飽和するばかりでなく、結晶粒成長抑制効果が効きすぎて、所望の大きさの結晶粒が得られなくなり、製造工程によっては導電性が低下する。さらに析出物の数が多くなる、または、析出物粒径が細くなるので、曲げ加工性が低下するし、機械的性質に方向性が生じ易くなる。好ま

しくは、0.04質量%以下であり、最適には0.03質量%以下である。

Coの結晶粒成長抑制効果をより一層発揮させ、導電率の低下を最小限にするためには、 $[Co] / [P]$ が、0.15以上であり、好ましくは0.3以上である。一方上限は、2.5以下であり、好ましくは2以下である。

[0040] Feは、Coと同様活用することが可能である。すなわち、Feが0.04質量%以上の含有で、Fe-Ni-P或いはFe-Ni-Co-Pの化合物形成により、Co含有と同様、結晶粒成長抑制効果を発揮し、強度、応力緩和特性を向上させる。しかしながら、形成されるFe-Ni-P等の化合物の粒径は、Ni-Co-Pの化合物より小さい。後述するように、該析出物の平均粒子径が4.0~25.0nm、又は、該析出物の内で粒子径が4.0~25.0nmの析出物が占める割合が70%以上である条件を満たす必要がある。さらに析出物粒子の数も問題になるので、Feの上限は、0.04質量%であり、好ましくは、0.03質量%である。P-Ni、P-Co-Niの組み合わせにFeを含有することにより、化合物の形態は、P-Ni-Fe、P-Co-Ni-Feになる。好ましい範囲にFe濃度を管理することにより、特に強度が高く、そして高導電で、曲げ加工性、応力緩和特性のバランスのよい材料となる。

したがって、Feは、本願課題を達成するために有効に活用することができる。

[0041] また、上述の第1の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板および第2の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板においては、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性が150℃、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性が、W曲げで $R / t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上とされている。

[0042] さらに、上述の第3の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板および第4の実施形態に係る端子・コネクタ材用銅合金板においては、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性が150℃、1000時間で応力

緩和率が30%以下であり、曲げ加工性が、W曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、耐応力腐食割れ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上とされている。

[0043] 次に、各特性について説明する。

高い強度を有するとともに、箱曲げ等厳しい曲げ加工性が端子、コネクタに要求されるので、W曲げで評価したときの曲げ加工性が、 $R/t \leq 0.5$ が必須の要件となる。特に、端子、コネクタ用途においては、圧延方向に対して、平行、および、垂直の両方向の曲げに対して、曲げ加工性が、W曲げで $R/t \leq 0.5$ であることが好ましい。一方、端子、コネクタにおいて、小さな変位で、大きな接触圧、ばね圧を得るには、ヤング率が 100 kN/mm^2 必要で、好ましくは、 110 kN/mm^2 以上である。なお、敢えて上限を示すのであれば 150 kN/mm^2 以下である。また、端子、コネクタは、例えば、自動車のエンジンルームに近い場所で使われるとき、 100°C 程度にまで温度上昇するので、 150°C で1000時間、合金の耐力の80%の応力を付加した状態で、少なくとも、応力緩和率が30%以下であることが必要である。応力緩和率が大きくなると、実質的に応力緩和率分の強度（接触圧、ばね圧）が損なわれてしまうからである。さらに、端子、コネクタは、通常、耐食性、接触抵抗、接合の点から、表面にSnめっきが施される。コイル（条）の状態では、溶融Snめっきされるか、リフローSnめっきされる、または、端子、コネクタ形状になってから、Snめっきが施される。したがって、端子・コネクタ材用途では、Snめっき性すなわち、はんだぬれ性がよいことが必要となる。なお、Snめっき性は、特にコイルの状態では問題はないが、端子、コネクタに成形された後に、Snめっき、特にPbフリーはんだめっきされる場合、生産の関係上、成形直後ではなく、ある期間放置されてから、めっきがされることがあり、その放置期間、表面酸化により、めっき性、はんだぬれ性が劣化する恐れがある。材質上、はんだぬれ性がよく、多少の表面酸化があっても、または表面酸化し難く、大気放置後のはんだぬれ性のよい銅合金が求められる。はんだぬれ性の評価は、様々であ

るが、工業性生産の観点から、はんだが早くぬれる時間で評価するのが適切である。

[0044] ところで、強度と伸びのバランス、高強度、高いばね特性、高導電、良好な応力緩和特性、高いヤング率、良好なはんだぬれ性を得るには、単に Zn、Sn、P、Ni、Co、Fe の配合量だけではなく、それぞれの元素の相互関係を考慮する必要がある。添加量が多く、原子価が 2 である Zn、原子価が 4 である Sn の含有により積層欠陥エネルギーを低くすることができるが、P、Ni、Co、Fe を含めた相乗効果による結晶粒微細化、強度と伸びのバランス、圧延方向に対し 0 度をなす方向と 90 度をなす方向での強度と曲げ加工性の差、導電率、応力緩和特性、耐応力腐食割れ性等を考慮に入れなければならない。発明者の研究から、各元素が発明合金の含有量の範囲内において、 $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ を満足する必要があることが判明した。なお、Fe に関しては、含有量自体が少ないことと、係数が小さいことにより、関係式にはほとんど影響を与えないので、無視できる。この関係を満足することにより、強度、曲げ加工性、応力緩和特性、導電性、ヤング率等に優れ、これら特性間に高度なバランスの取れた材料が出来上がる。（組成指数 $f_1 = [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni]$ ）

[0045] すなわち、最終の圧延材において、導電率が 29% IACS 以上の高電導で、引張強度が 500 N/mm² 以上、耐力が 480 N/mm² 以上の良好な強度であり、ヤング率が 100×10^3 N/mm² 以上で高く、耐熱性、応力緩和特性が 150℃、1000 時間で応力緩和率が 30% 以下で、高く、結晶粒径が細かく、強度の方向性が少なく、曲げ加工性が、W 曲げで $R/t \leq 0.5$ で優れ、良好な伸びを備え、はんだぬれ性が良好であるためには、 $11 \leq f_1 \leq 19$ を満足する必要がある。 $11 \leq f_1 \leq 19$ において、下限は、特に結晶粒の微細化、強度、そして応力緩和特性、耐熱性に係わり、好ましくは 11.5 以上である。そして、上限は、特に、導電性、曲げ加工性、

ヤング率、応力緩和特性、耐応力腐食割れ性、はんだぬれ性に係わり、好ましくは、 18.5 以下であり、最適には 18 以下である。より狭い範囲に主要含有元素である Zn 、 Sn 、 Ni 、 P 、 Co 、 Fe を管理することにより、より一層、導電性、強度と伸びのバランスの取れた圧延材になる。

そして、たとえば、引張強度が 550 N/mm^2 以上の高い強度を必要とする場合、 $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ で、 Zn が 8.5 質量%以上、特に 9 質量%以上であるとよい。しかし、合金の強度は高くなるが、応力緩和特性、耐応力腐食割れ性、曲げ加工性が悪くなり、ヤング率が低くなる。応力緩和特性、耐応力腐食割れ性、曲げ加工性を良好なものとし、ヤング率をより好ましい $110 \times 10^3\text{ N/mm}^2$ 以上とするためには、 Ni を 0.4 質量%以上、より好ましくは、 0.45 質量%以上で、さらに好ましくは 0.5 質量%以上で、 0.85 質量%以下であり、かつ、 $[Ni] / [P]$ が、 7 以上、好ましくは 8 以上で、 40 以下、好ましくは 30 以下であり、かつ、 $[Ni] / [Sn]$ が 0.55 以上好ましくは 0.6 以上で、 1.9 以下、好ましくは 1.8 以下であることが好ましい。また、 Zn と Ni の関係において、関係式 $[Ni] / [Zn + 1.5]$ が 0.04 以上であることが好ましい。

ばね限界値については、JIS H3130 7.4項に記載されているように、繰り返したわみ変形を与えたとき、永久変位量が 0.1 mm になるときの表面最大応力値、つまり、 $Kb0.1$ の値が 400 N/mm^2 以上であることが望ましい。なお、導電率の下限は、本端子・コネクタ用途において、概ね純銅の 30% 以上、数値化すれば、 $29\% \text{ IACS}$ 以上、好ましくは、 $31\% \text{ IACS}$ 以上、最適には、 $34\% \text{ IACS}$ 以上である。導電率の上限は、本件で対象とする部材は、 $44\% \text{ IACS}$ を超えることは特に必要とせず、より高強度、ヤング率、より良好な応力緩和特性、曲げ加工性、そしてはんだぬれ性の優れたものが、有益である。用途上、スポット溶接を施すものもあり、導電率が高すぎると不具合が生じることもあるので、導電率を好ましくは $44\% \text{ IACS}$ 以下、より好ましくは $42\% \text{ IACS}$ 以下に設定し

た。

[0046] ところで、結晶粒の超微細化に関し、本発明合金の組成範囲にある合金において再結晶粒を $1.5\mu\text{m}$ まで超微細化することは可能である。しかしながら、本合金の結晶粒を $1.5\mu\text{m}$ まで微細化すると、数原子程度の幅で形成される結晶粒界の占める割合が大きくなり、伸び、曲げ加工性、応力緩和特性が悪くなる。したがって、高強度と高い伸び、良好な応力緩和特性を備えるためには、平均結晶粒径は $2.0\mu\text{m}$ 以上が必要であり、好ましくは、 $2.5\mu\text{m}$ 以上で、より好ましくは $3.0\mu\text{m}$ 以上である。一方、結晶粒が大きくなるにつれ、良好な伸び、曲げ加工性を示すが、所望の引張強度、耐力が得られなくなる。少なくとも、平均結晶粒径を $8.0\mu\text{m}$ 以下に細かくする必要がある。より好ましくは、 $7.5\mu\text{m}$ 以下であり、強度を重視する場合は、 $6.0\mu\text{m}$ 以下であり、最適には $5.0\mu\text{m}$ 以下である。一方、応力緩和特性が必要な場合は、結晶粒が微細過ぎると応力緩和特性が悪くなるので、平均結晶粒は、 $2.5\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $3.0\mu\text{m}$ 以上がより好しい。このように、結晶粒径もより狭い範囲に設定することにより、曲げ加工性、伸び、強度、導電性、或いは、応力緩和特性の間で高度に優れたバランスを得ることが出来る。

[0047] ところで、例えば55%以上の冷間加工率で冷間圧延を施した圧延材を焼鈍する時、時間との関係もあるが、ある臨界の温度を超えると、加工ひずみの蓄積された結晶粒界を中心に再結晶核が生じる。合金組成にもよるが本発明合金の場合、核生成後にできた再結晶粒の粒径は、 $1\mu\text{m}$ や $2\mu\text{m}$ 、又はそれより小さな再結晶粒であるが、圧延材に熱を加えても、加工組織が一度にすべて再結晶粒に置き換わることはない。すべて、又は、例えば97%以上が再結晶粒に置き換わるには、再結晶の核生成が開始する温度よりも更に高い温度、又は再結晶の核生成が開始する時間よりも更に長い時間が必要である。この焼鈍の間、最初にできた再結晶粒は、温度、時間と共に再結晶粒が成長し、結晶粒径は大きくなる。微細な再結晶粒径を維持するためには、再結晶粒の成長を抑制する必要がある。その目的を達成するために、PとN

i、或いはC o、F eが含有される。再結晶粒の成長を抑制するためには、再結晶粒の成長を抑制するピンのようなものが必要であり、そのピンのようなものに当たるものが、本発明合金では、Pと、N i、C o、F eで生成する化合物であり、ピンのような役目を果たすために最適なものである。その化合物は、ピンの役目を果たすには、化合物そのものの性質と化合物の粒径が重要である。すなわち、研究結果から、本発明の組成範囲において、Pと、N i、C o、F eで生成する化合物は、基本的に伸びを阻害することが少なく、特に化合物の粒径が4.0～25.0nmであれば、伸びを阻害することが少なく結晶粒成長を効果的に抑制することが分かった。更に化合物の性質から、C o、F eの含有の有無に関わらず、 $[N i] / [P]$ が、7を超えると応力緩和特性がよくなり、そして、曲げ加工性、方向性（0度、90度の特性差）が良くなり、更には、8を超えると効果がより一層生じ、より顕著なものになることが判明した。同様に、 $[N i] / [P]$ が、40より小さいと応力緩和特性がよくなり、強度が高くなり、方向性がよくなり、更には、30より小さいと効果がより一層生じ、より顕著なものになる。なお、形成される析出物は、Pと、N iと、C o、またはF eが共添加される場合、析出物の平均粒径が、4.0～20.0nmであり、C o、F eの含有量が多いほど、析出物の粒径が小さく、N i含有量が多いほど、析出粒径は大きくなる。そして、PとN iの共添加の場合は、5.0～25.0nmであり、析出粒径が大きい。PとN iの共添加の場合は、結晶粒成長抑制効果は小さくなるが、伸びに与える影響は更に少ない。なお、PとN iの共添加の場合は、析出物の化合状態は、主として $N i_3P$ 、又は $N i_2P$ と思われる、PとN i、C oまたはF eの場合は、析出物の化合状態は、 $N i_xC o_yP$ 、 $N i_xF e_yP$ （x、yは、N i、C o、F eの含有量により変化）と思われる。なお、本願で得られる析出物は、応力緩和特性にプラスの作用がある。なお、析出物の粒径が細かい、Niに加え、C oまたは、F eとPの化合物の場合、C o含有量が0.08質量%、またはF e含有量が0.04質量%を超えて含有すると、析出物の量が多くなり過ぎ、再結晶粒成長の抑制作用

が効きすぎて、一層、再結晶の粒径が細くなり、却って応力緩和特性、曲げ加工性を悪くする。

[0048] 析出物の性質は重要であり、 $P-Ni$ 、 $P-Co-Ni$ 、 $P-Fe-Ni$ 、 $P-Co-Fe-Ni$ の組み合わせがよいが、たとえば、 Mn 、 Mg 、 Cr なども P と化合物を形成し、ある一定以上の量が含まれると、析出物の組成が変わり、伸びを阻害する虞がある。

したがって、 Cr 等の元素を影響が及ぼさない濃度に管理しなければならない。その条件は、少なくとも各々、 0.03 質量%以下、好ましくは 0.02 質量%以下、又は、 P と化合する Cr 等の元素の合計の含有量が、 0.04 質量%以下、好ましくは 0.03 質量%以下にしておかねばならない。 Cr 等が含有すると、析出物の組成、構造が変化することにより、特に、伸び、曲げ加工性、はんだめれ性に大きな影響を与える。なお、 P と化合する Cr 等の元素の合計の含有量が、 0.04 質量%以下であれば、 $f1$ の関係式にほとんど影響を与えない。また、伸銅品の組成において、 Ag は Cu に含まれるとされることが一般的であり、 Ag の外にも O 、 S 、 Mg 、 Ti 、 Si 、 As 、 Ga 、 Zr 、 In 、 Sb 、 Pb 、 Bi 、 Te 等の元素が不可避免的に混入することがあるが、これら元素の合計の含有量が、 0.2 質量%以下であれば、 $f1$ の関係式、特性にほとんど影響を与えない。

強度、伸び、導電性の間で高度にバランスが取れた合金を表す指標として、これらの積が高いことで評価することが出来る。導電率が $29\% IACS$ 以上、上限をあえて示すと $44\% IACS$ 以下であることを前提として、導電率を $C (\% IACS)$ 、引張強度 $Pw (N/mm^2)$ 、伸びを $L (\%)$ 、としたとき、再結晶熱処理後の材料の Pw と $(100+L)/100$ と $C^{1/2}$ の積が 2700 以上、 3500 以下である。再結晶熱処理後での圧延材の強度、伸び、電気伝導性のバランス等は、仕上げ冷間圧延後の圧延材、 Sn めっき後の圧延材、及び最終の回復熱処理後（低温焼鈍後）の特性に大きな影響を与える。すなわち、 Pw と $(100+L)/100$ と $C^{1/2}$ の積が、 2700 未満であると、最終の圧延材において、高度に諸特性のバランスの取れた合

金になりえない。好ましくは、 2750 以上である（バランス指数 $f_2 = P_w \times \{ (100 + L) / 100 \} \times C^{1/2}$ ）。

[0049] そして、仕上げ冷間圧延後の圧延材、又は仕上げ冷間圧延後に回復熱処理を施した圧延材、またはリフローSnめっき、或いは、溶融Snめっきを施した圧延材においては、W曲げ試験において $R/t = 0.5$ （ R は曲げ部の曲率半径、 t は圧延材の厚み）で割れが生じず、最適には、 $R/t = 0$ で割れが生じず、引張強度が 500 N/mm^2 以上、導電率が $29\% \text{ IACS}$ 以上、 $44\% \text{ IACS}$ 以下であることが前提で、バランス指数 f_2 が 3200 以上、 4100 以下であることである。回復熱処理後の圧延材においては、更に優れたバランスを備えるためには、バランス指数 f_2 が、 3300 以上、さらには、 3400 以上であるが望ましい。又は、使用上、引張強度より耐力が重要視されることが多いので、 P_w の引張強度の代わりに耐力 P_y を用い、耐力の P_y と $(100 + L) / 100$ と $C^{1/2}$ の積が、 3100 以上、好ましくは 3200 以上、最適には、 3300 以上であって、 4000 以下を満たすことが好ましい（バランス指数 $f_{21} = P_y \times \{ (100 + L) / 100 \} \times C^{1/2}$ ）。なお、本発明合金において、耐力は、引張強さの $0.94 \sim 0.97$ に相当する。

ここでW曲げ試験の基準は、圧延方向に平行および垂直に採取した試験片で試験したときに、両方の試験片で割れが発生しないことを指す。また、バランス指数 f_2 、 f_{21} で用いる引張強度および耐力は、圧延方向に平行に採取した試験片の値を採用した。何故なら、圧延方向に平行に採取した試験片の引張強度および耐力は、垂直に採取した試験片の引張強度および耐力と同等か、または低いことによる。但し一般的には、曲げ加工は、圧延方向に垂直に採取した試験片の曲げ加工性は、平行に採取した試験片の曲げ加工性より悪い。

[0050] 更に、本発明合金の場合、仕上げ冷間圧延工程で、 $20\% \sim 65\%$ 、好ましくは $30\% \sim 55\%$ の加工率を加えることにより、曲げ加工性を大きく損なわずに、すなわち少なくともW曲げで、 R/t が 0.5 以下で割れが発生

せず、加工硬化により引張強度、耐力を高めることが出来る。一般的に、仕上げ冷間圧延材の金属組織を観察すると、圧延方向に、結晶粒が伸び、厚さ方向に圧縮された様相を呈し、圧延方向に採取した試験片と、垂直方向に採取した試験片では、引張強度、耐力、曲げ加工性において差が生じる。具体的な金属組織は、結晶粒は圧延面に平行の断面を見れば、伸長した結晶粒であり、横断面で見れば、厚み方向に圧縮された結晶粒になり、圧延方向に垂直に採取した圧延材は、平行方向に採取した圧延材よりも、引張強度、耐力が高く、その比率は、1.05を超え、1.1に達することもある。その比率が1より高くなるにしたがって圧延方向に垂直に採取した試験片の曲げ加工性は悪くなる。稀には耐力において、逆に、0.95未満になることもある。本願で対象としている端子、コネクタ等の各種部材は、実際の使用、圧延材から製品へ加工の際に、圧延方向、垂直方向、つまり圧延方向に対して平行方向と垂直方向の両方向が使用されることが多く、実使用面、製品加工面から、圧延方向、垂直方向で、引張強度、耐力、曲げ加工性等の特性差がないことが望まれている。本発明品は、Zn、Sn、P、Ni、Coの相互作用、すなわち $11 \leq f1 \leq 19$ の関係式を満たし、平均結晶粒径を $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ とし、PとNi、さらにはCo、Feで形成される析出物の大きさと、それら元素間の割合を所定の数値にコントロールし、次に述べる製造プロセスで圧延材を作ることにより、圧延方向に対して0度をなす方向と90度をなす方向で採取した圧延材の引張強度、耐力の差が無くなる。なお、結晶粒は、強度、曲げ加工面の肌荒れ、しわの発生の観点から、細かい方がよいが、結晶粒が微細すぎると金属組織中に占める結晶粒界の割合が多くなり、却って、曲げ加工性が悪くなる。したがって、平均結晶粒径は、好ましくは $7.5 \mu\text{m}$ 以下、強度を重視する場合は、 $6.0 \mu\text{m}$ 以下であり、最適には $5.0 \mu\text{m}$ 以下で、下限は $2.5 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、応力緩和特性を重視する場合は、 $3.0 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、より好ましくは $3.5 \mu\text{m}$ 以上である。圧延方向に対して0度をなす方向の引張強度、耐力に対する90度をなす方向の引張強度、または耐力の割合は0.95～1.05であり

、更に、 $1.1 \leq f_1 \leq 1.9$ の関係式と、平均結晶粒径をより好ましい状態にすれば、より方向性の少ない $0.98 \sim 1.03$ という値が達成される。曲げ加工性においても、前記金属組織から判断できるように圧延方向に対して 90° 度をなす方向に採取して、曲げ試験すると、 0° 度をなす方向に採取した試験片よりも悪くなるが、本発明合金では、引張強度、耐力に方向性がないのと同時に、 0° 度をなす方向と 90° 度をなす方向で、ほぼ同等の優れた曲げ加工性を備える。

但し、Znが8.5質量%、さらには、9質量%を超え、 $1.7 \leq f_1 \leq 1.9$ であると、 0° 度をなす方向と 90° 度をなす方向で、引張強度、耐力に方向性が生じ、 90° 度をなす方向で、曲げ加工性が悪くなる。特に最終の冷間圧延率を高くするとより顕著になる。Niを0.4質量%以上、0.45質量%以上、より好ましくは0.5質量%以上で、0.85質量%以下とし、かつ、 $[Ni] / [P]$ が、7以上で、40以下とし、かつ、 $[Ni] / [Sn]$ が0.55以上で、1.9以下の組成にすることによって、バランス特性 f_2 、 f_{21} を含め改善される。

[0051] 熱間圧延の開始温度は、各元素を固溶状態にするために 800°C 以上、好ましくは 840°C 以上とし、また、エネルギーコスト、熱間延性の点から 940°C 以下、好ましくは 920°C 以下とする。そしてP、Ni、Co、さらには、Feをより固溶状態にするために、少なくともこれらの析出物が伸びを阻害するような粗大な析出物とならないように、最終圧延終了時の温度又は 650°C から 350°C の温度領域を $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の冷却速度で冷却することが好ましい。 $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下の冷却速度で冷却すると、固溶していた、P、Ni、Co、さらにはFeの析出物が析出し始め、冷却過程で析出物が粗大化する。熱間圧延段階で析出物が粗大化すると、後の焼鈍工程等の熱処理で消滅させることが難しく、最終圧延品の伸びを阻害する。

そして、再結晶熱処理工程前の冷間加工率が55%以上であり、最高到達温度が $550 \sim 790^\circ\text{C}$ で「最高到達温度 -50°C 」から最高到達温度までの範囲での保持時間が0.04～2分の熱処理であって、熱処理指数 I_t が

、 $460 \leq t \leq 580$ である再結晶熱処理工程が施される。

[0052] 再結晶熱処理工程で目標とする混粒の無い、均一で細かな再結晶粒を得るためには、積層欠陥エネルギーを低くするだけでは不十分なので、再結晶核の生成サイトを増やすために、冷間圧延によるひずみ、具体的には、結晶粒界でのひずみの蓄積が必要である。そのために、再結晶熱処理工程前の冷間圧延での冷間加工率が55%以上必要であり、好ましくは、60%以上であり、最適には65%以上である。一方、再結晶熱処理工程前の冷間圧延の冷間加工率を上げ過ぎると、ひずみ等の問題が生じるので97%以下が望ましく、最適には93%以下である。すなわち、物理的な作用による再結晶核の生成サイトを増やすためには、冷間加工率を高くすることが有効であり、製品のひずみを許容できる範囲で、高い加工率を付加することにより、より微細な再結晶粒を得ることができる。

[0053] そして、最終の目的とする結晶粒の大きさが微細であり、且つ均一にするためには、再結晶熱処理工程の1つ前の熱処理である焼鈍工程後の結晶粒径と再結晶熱処理工程前の第2冷間圧延の加工率の関係を規定しておく必要がある。すなわち、再結晶熱処理工程後の結晶粒径を D_1 とし、その前の焼鈍工程後の結晶粒径を D_0 とし、該焼鈍工程と該再結晶熱処理工程との間の冷間圧延の冷間加工率を RE (%) とすると、 RE が55～97において、 $D_0 \leq D_1 \times 4 \times (RE / 100)$ を満たすことが好ましい。なおこの数式は RE が40から97の範囲で適応が可能である。結晶粒の微細を実現させ、該再結晶熱処理工程後の再結晶粒を微細でより均一なものにするために、焼鈍工程後の結晶粒径を、該再結晶熱処理工程後の結晶粒径の4倍と、 $RE / 100$ との積以内にしておくことが好ましい。冷間加工率が高いほど、再結晶核の核生成サイトが増えるので、焼鈍工程後の結晶粒径が、該再結晶熱処理工程後の結晶粒径より3倍以上の大きさであっても微細でより均一な再結晶粒が得られる。

焼鈍工程後の結晶粒径が大きいと、再結晶熱処理工程後に混粒となり、仕上げ冷間圧延工程後の特性が悪くなるが、焼鈍工程と再結晶熱処理工程との

間の冷間圧延の冷間加工率を高くすることにより、焼鈍工程後の結晶粒径が多少大きくても、仕上げ冷間圧延工程後の特性は悪くならない。

そして、再結晶熱処理工程では、短時間の熱処理がよく、最高到達温度が $550 \sim 790^{\circ}\text{C}$ で「最高到達温度 -50°C 」から最高到達温度までの温度範囲での保持時間が $0.04 \sim 2$ 分、より好ましくは、最高到達温度が $580 \sim 780^{\circ}\text{C}$ で「最高到達温度 -50°C 」から最高到達温度までの範囲での保持時間が $0.05 \sim 1.5$ 分の短時間焼鈍であって、熱処理指数 I_t が、 $460 \leq I_t \leq 580$ の関係を満たすことが必要である。 $460 \leq I_t \leq 580$ の関係式において、下限側は、 470 以上が好ましく、 480 以上が更に好ましく、上限側は、 570 以下が好ましく、 560 以下が更に好ましい。

なお、再結晶熱処理工程は、前記の熱処理条件に変えてバッチ式の焼鈍でも、平均結晶粒径、および析出物の粒径が、前記の所定の大きさの範囲にあれば実施可能であり、 410°C から 580°C の範囲の温度で、 1 時間から 24 時間保持することにより実施できる。

[0054] 再結晶粒の成長を抑制する P と Ni 、または Co 、場合によっては Fe を含む析出物は、再結晶熱処理工程の段階で、円形又は楕円形の析出物が存在し、その析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0\text{ nm}$ 、又は、析出粒子の中で粒子径 $4.0 \sim 25.0\text{ nm}$ の個数の占める割合が 70% 以上であればよい。好ましくは、平均粒子径が $5.0 \sim 20.0\text{ nm}$ 、又は、析出粒子のうち粒子径 $4.0 \sim 25.0\text{ nm}$ の占める割合が 80% 以上である。析出物の平均粒径が小さくなると、析出物の析出強化と、結晶粒成長の抑制効果が効き過ぎて再結晶粒が小さくなり、圧延材の強度は上がるが、曲げ加工性が悪くなる。また析出物が 50 nm を超え、例えば 100 nm にも達すると、ほとんど結晶粒成長の抑制効果もなくなり、曲げ加工性が悪くなる。尚、円形又は楕円形の析出物には、完全な円形や楕円形だけでなく、円形や楕円形に近似した形状も対象に含まれる。

[0055] 再結晶熱処理工程の条件で、最高到達温度、保持時間、又は熱処理指数 I

t の範囲の下限を下回ると、未再結晶部分が残る、または、平均結晶粒径が $2.0\ \mu\text{m}$ より小さな超微細結晶粒の状態になる。また、再結晶熱処理工程の条件の最高到達温度、保持時間、又は熱処理指数 I_t の範囲の上限を超えて焼鈍すると、過度の析出物の再固溶がおり、所定の結晶粒成長の抑制効果が機能しなくなり、平均結晶粒径が $8\ \mu\text{m}$ 以下の微細な金属組織が得られない。そして、過度の固溶により導電性が悪くなる。

再結晶熱処理工程の条件は、目的とする再結晶粒径を得ることと、過度の再固溶又は析出物の粗大化を防ぐ条件であり、数式内の適正な熱処理がされれば、再結晶粒の成長の抑制効果と、適量の P と Ni 、または Co 、或いは Fe の再固溶が起り、寧ろ圧延材の伸びを向上させる。つまり、 P と Ni 、または Co 、或いは Fe との析出物は、圧延材の温度が 500°C を越え始めると、析出物の再固溶が始まり、曲げ加工性に悪い影響を与える粒径 $4\ \text{nm}$ より小さな析出物が主として消滅する。熱処理温度が高くなり、時間が長くなるにつれ再固溶する割合が増えていく。析出物は、主として、再結晶粒の抑制効果のために使われるので、析出物として、粒径 $4\ \text{nm}$ 以下の微細なもの、また粒径 $25\ \text{nm}$ 以上の粗大なものが多く残留すると圧延材の曲げ加工性や伸びを阻害する。なお、再結晶熱処理工程の冷却時には、「最高到達温度 -50°C 」から 350°C までの温度領域において、 $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の条件で冷却することが好ましい。冷却速度が遅いと、粗大な析出物が出現し、圧延材の伸びを阻害する。

[0056] さらに、仕上げ冷間圧延後に、最高到達温度が $160\sim650^\circ\text{C}$ で、「最高到達温度 -50°C 」から最高到達温度までの温度領域での保持時間が $0.02\sim200$ 分の熱処理であって、熱処理指数 I_t が $60\leq I_t\leq 360$ の関係を満たす回復熱処理工程を行ってもよい。

この回復熱処理工程は、再結晶を伴わず、低温又は短時間の回復熱処理により、圧延材の応力緩和率、ばね限界値、曲げ加工性及び伸びを向上させ、また、冷間圧延により低下した導電率を回復させるための熱処理である。なお、熱処理指数 I_t において、下限側は、 100 以上が好ましく、 130 以

上が更に好ましく、上限側は、345以下が好ましく、330以下が更に好ましい。前記の回復熱処理工程を施すことにより、熱処理前に比べ、応力緩和率は1/2程度になり、応力緩和特性が向上し、ばね限界値は、1.5倍～2倍に向上し、導電率は、0.5～1% IACS向上する。

なお、熔融SnめっきやリフローSnめっき等のSnめっき工程において、約200℃～約300℃で、短時間であるが圧延材、場合によっては端子、コネクタに成形後、加熱される。このSnめっき工程は、回復熱処理後に行っても、回復熱処理後の特性にほとんど影響を与えない。一方で、Snめっき工程の加熱工程は、回復熱処理工程の代替の工程になり、圧延材の応力緩和特性、ばね強度、曲げ加工性を向上させる。

[0057] 本発明の一実施形態として、熱間圧延工程と、第1冷間圧延工程と、焼鈍工程と、第2冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、仕上げ冷間圧延工程とを順に含む製造工程を例として示したが、再結晶熱処理工程までの工程を必ずしも行わなくてもよい。仕上げ冷間圧延工程前の銅合金材料の金属組織が、平均結晶粒径が2.0～8.0 μm であり、円形又は楕円形の析出物が存在し、該析出物の平均粒子径が4.0～25.0 nm、又は、該析出物の内で粒子径が4.0～25.0 nmの析出物が占める個数の割合が70%以上であればよく、例えば、熱間押出や鍛造や熱処理等の工程によって、そのような金属組織の銅合金材料を得てもよい。

実施例

[0058] 上述した第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金、第4発明合金及び比較用の組成の銅合金を用い、製造工程を変えて試料を作成した。なお、第3発明合金は第1発明合金に、第4発明合金は第2発明合金に含まれる。

表1及び表2は、試料として作成した第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金、第4発明合金及び比較用の銅合金の組成を示す。ここで、Coが0.001質量%以下の場合、Niが0.01質量%以下の場合、Feが0.003質量%以下の場合は空欄にしている。

[0059]

[表1]

	合金 No.	合金組成(mass%)								f1	Ni/P	Ni/Sn
		Cu	Zn	Sn	P	Co	Ni	Fe	他			
第1発明合金	1	Rem.	6.3	0.58	0.04		0.58			13.32	14.5	1.00
第2発明合金	2	Rem.	6.7	0.60	0.04	0.03	0.39			13.51	9.75	0.65
	3	Rem.	7.8	0.62	0.05		0.64	0.020		15.49	12.8	1.03
	5	Rem.	6.5	0.54	0.05	0.02	0.80	0.008		14.35	16.0	1.48
第1発明合金	6	Rem.	5.4	0.80	0.06		0.62			14.53	10.3	0.78
第4発明合金	7	Rem.	10.1	0.47	0.05	0.010	0.71			17.01	14.2	1.51
	8	Rem.	10.5	0.53	0.05	0.010	0.59	0.006		17.44	11.8	1.11
第3発明合金	9	Rem.	9.7	0.69	0.04		0.57			17.51	14.3	0.83
第1発明合金	12	Rem.	7.6	0.62	0.03		0.24			13.57	8.00	0.39
第2発明合金	14	Rem.	6.1	0.77	0.04		0.25	0.008		13.39	6.25	0.33
第1発明合金	15	Rem.	7.6	0.51	0.05		0.65			14.50	13.0	1.28
	16	Rem.	5.5	0.62	0.05		0.71			13.44	14.2	1.15
第2発明合金	161	Rem.	5.6	0.59	0.04	0.01	0.69	0.006		13.18	17.3	1.17
	162	Rem.	5.6	0.56	0.04	0.01	0.52			12.36	13.0	0.93
	163	Rem.	5.3	0.57	0.03	0.01	0.39			11.52	13.0	0.68
	166	Rem.	9.2	0.53	0.04	0.02	0.54			15.91	13.5	1.02
	167	Rem.	6.4	0.80	0.04	0.01	0.45			14.72	11.3	0.56
	168	Rem.	7.0	0.42	0.04	0.01	0.77			13.59	19.3	1.83
	169	Rem.	6.6	0.62	0.04	0.01	0.54			13.88	13.5	0.87
	17	Rem.	7.5	0.63	0.03		0.28	0.030		13.69	9.33	0.44
	172	Rem.	6.4	0.51	0.05	0.02	0.53	0.008		13.08	10.6	1.04
第4発明合金	180	Rem.	11.1	0.52	0.04	0.01	0.77	0.007		18.44	19.3	1.48
	181	Rem.	10.5	0.58	0.06	0.01	0.47			17.56	7.8	0.81
	182	Rem.	10.0	0.73	0.04		0.43	0.008		17.62	10.8	0.59
	183	Rem.	11.3	0.60	0.04	0.01	0.56			18.50	14.0	0.93
第3発明合金	184	Rem.	11.1	0.41	0.04		0.76			17.48	19.0	1.85
第4発明合金	185	Rem.	9.8	0.58	0.02	0.03	0.71			17.26	35.5	1.22

[表2]

	合金 No.	合金組成(mass%)								f1	Ni/P	Ni/Sn
		Cu	Zn	Sn	P	Co	Ni	Fe	他			
比較例	21	Rem.	8.2	0.60	0.03	0.02	0.13			13.84	4.33	0.22
	22	Rem.	6.8	0.61	0.007	0.04	0.36			13.15	51.4	0.59
	23	Rem.	7.8	0.63	0.04	0.11	0.25			15.14	6.25	0.40
	24	Rem.	6.9	0.66	0.11	0.07	0.55			16.24	5.00	0.83
	25	Rem.	7.2	0.63	0.04		0.14			13.06	3.50	0.22
	26	Rem.	3.9	0.60	0.04	0.03	0.53			11.20	13.3	0.88
	34	Rem.	5.0	0.41	0.02		0.90			11.55	45.0	2.20
	28	Rem.	6.9	0.33	0.03		0.44			11.40	14.7	1.33
	29	Rem.	7.0	0.51	0.07		0.38			13.28	5.43	0.75
	30	Rem.	8.5	0.96	0.03		0.23			16.99	7.67	0.24
	31	Rem.	5.8	0.41	0.03		0.30			10.41	10.0	0.73
	35	Rem.	5.1	0.44	0.03		0.44			10.42	14.7	1.00
	36	Rem.	5.5	0.41	0.03	0.02	0.35			10.48	11.7	0.85
	38	Rem.	7.6	0.78	0.04		0.35		Cr:0.05	15.32	8.75	0.45
	39	Rem.	30.2									
	40	Rem.	12.8	0.47	0.03		0.45			18.38	15.0	0.96
	41	Rem.	11.4	0.79	0.03		0.52			19.63	17.3	0.66
	42	Rem.	10.9	0.78	0.05	0.02	0.55			19.68	11.0	0.71
	43	Rem.	11.2	0.72	0.03	0.01	0.14			17.67	4.7	0.19
	44	Rem.	10.4	0.61	0.07	0.01	0.42			17.67	6.0	0.69
	45	Rem.	10.2	0.45	0.015	0.01	0.66			16.23	44.0	1.47
	46	Rem.	11.5	0.30	0.04	0.02	0.52			16.41	13.0	1.73

[0061] 合金No. 21、25、43は、発明合金の組成範囲よりもNiの含有量が少ない。

合金No. 22は、発明合金の組成範囲よりもPの含有量が少ない。

合金No. 23は、発明合金の組成範囲よりもCoの含有量が多い。

合金No. 24は、発明合金の組成範囲よりもPの含有量が多い。

合金No. 26は、発明合金の組成範囲よりもZnの含有量が少ない。

合金No. 28、46は、発明合金の組成範囲よりもSnの含有量が少ない。

合金No. 29は、Niが0.38質量%であって、 $[Ni] / [P]$ が発明合金の範囲よりも小さい。

合金No. 30は、発明合金の組成範囲よりもSnの含有量が多い。

合金No. 31、35、36は、組成指数f1が発明合金の範囲よりも小さい。

合金No. 34は、発明合金の組成範囲よりもNiの含有量が多い。

合金No. 38は、Crを含有している。

合金No. 39は、一般の黄銅であり、回復熱処理は施していない。

合金No. 40は、発明合金の組成範囲よりもZnの含有量が多い。

合金No. 41、42は、組成指数f1が発明合金の範囲よりも大きい。

合金No. 44は、Niが0.42質量%、Pが0.07質量%であって、 $[Ni] / [P]$ が発明合金の範囲よりも小さい。

合金No. 45は、Niが0.66質量%、Pが0.015質量%であって、 $[Ni] / [P]$ が発明合金の範囲よりも大きい。

試料の製造工程はA、B、Cの3種類で行い、それぞれの製造工程で更に製造条件を変化させた。製造工程Aは、実際の量産設備で行い、製造工程B、Cは実験設備で行った。表3は、各製造工程の製造条件を示す。

[0062]

[表3]

工程 No.		熱間圧延工程	冷却工程	ミーリング工程	第1冷間 圧延工程	焼鈍工程	第2冷間圧延工程		再結晶熱処理工程		仕上げ冷間圧 延工程		回復熱処理工程	
							板厚	Red	熱処理条件	It	板厚	Red	熱処理条件	It
A1	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
A11	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.56mm	65%	690°C×0.09min	527	0.3mm	46.4%	420°C×0.05min	204
A2	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	660°C×0.08min	491	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
A3	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	720°C×0.1min	566	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
A31	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.56mm	65%	690°C×0.09min	527	0.3mm	46.4%	420°C×0.05min	204
A4	比較例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	630°C×0.07min	451	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
A41	比較例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.46mm	71%	630°C×0.07min	452	0.3mm	34.8%	420°C×0.05min	201
A5	比較例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	780°C×0.07min	601	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
A6	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	なし	
A7	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	条件1	
A8	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	条件2	
A9	実施例	860°C、13mm	3°C/秒	12mm	1.6mm	470°C×4Hr	0.48mm	70%	450°C×4Hr	529	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
B1	実施例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	1.6mm	610°C×0.23min	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
B21	比較例	860°C、8mm	0.3°C/秒	酸洗	1.6mm	610°C×0.23min	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
B31	実施例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	1.2mm	470°C×4Hr	0.48mm	60%	690°C×0.09min	525	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
B32	比較例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	0.8mm	470°C×4Hr	0.48mm	40%	690°C×0.09min	518	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
B41	実施例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	1.6mm	510°C×4Hr	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
B42	比較例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	1.6mm	580°C×4Hr	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
B43	実施例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	なし	なし	0.48mm	94%	690°C×0.09min	544	0.3mm	37.5%	420°C×0.05min	202
C1	実施例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	1.6mm	610°C×0.23min	0.48mm	70%	690°C×0.09min	529	0.3mm	37.5%	540°C×0.04min	301
C3	実施例	860°C、8mm	3°C/秒	酸洗	1.6mm	610°C×0.23min	0.56mm	65%	690°C×0.09min	527	0.3mm	46.4%	540°C×0.04min	303

[0063] 工程A4、A41、A5は、熱処理指数Itが本発明の設定条件範囲から

外れている。

工程 B 2 1 は、熱間圧延後の冷却速度が本発明の好ましい設定条件範囲から外れている。

工程 B 3 2 は、第 2 冷間圧延工程の $R e d.$ が本発明の好ましい設定条件範囲から外れている。

工程 B 4 2 では、本発明の好ましい設定条件： $D 0 \leq D 1 \times 4 \times (R E / 1 0 0)$ から外れている。

[0064] 製造工程 A (A 1, A 1 1, A 2, A 3, A 3 1, A 4, A 4 1, A 5, A 6, A 7, A 8, A 9) は、内容積 1 0 トンの中周波溶解炉で原料を溶解し、半連続鋳造で断面が厚み 1 9 0 mm、幅 6 3 0 mm の鋳塊を製造した。鋳塊は、各々長さ 1. 5 m に切断し、その後、熱間圧延工程 (板厚 1 3 mm) — 冷却工程 — ミーリング工程 (板厚 1 2 mm) — 第 1 冷間圧延工程 (板厚 1. 6 mm) — 焼鈍工程 (4 7 0 °C、4 時間保持) — 第 2 冷間圧延工程 (板厚 0. 4 8 mm、冷間加工率 7 0 %、但し、A 4 1 は、板厚 0. 4 6 mm、冷間加工率 7 1 %、A 1 1、A 3 1 は、板厚 0. 5 6 mm、冷間加工率 6 5 %) — 再結晶熱処理工程 — 仕上げ冷間圧延工程 (板厚 0. 3 mm、冷間加工率 3 7. 5 %、但し、A 4 1 は、冷間加工率 3 4. 8 %、A 1 1、A 3 1 は、冷間加工率 4 6. 4 %) — 回復熱処理工程を行った。

熱間圧延工程での熱間圧延開始温度は 8 6 0 °C とし、板厚 1 3 mm まで熱間圧延した後、冷却工程でシャワー水冷した。本明細書では、熱間圧延開始温度と鋳塊加熱温度とは同一の意味としている。冷却工程での平均冷却速度は、最終の熱間圧延後の圧延材温度、又は、圧延材の温度が 6 5 0 °C のときから 3 5 0 °C までの温度領域での平均の冷却速度とし、圧延板の後端において測定した。測定した平均冷却速度は 3 °C / 秒であった。

[0065] 冷却工程でのシャワー水冷は次のように行った。シャワー設備は、熱間圧延時に圧延材を送る搬送ローラ上であって熱間圧延のローラから離れた個所に設けられている。圧延材は、熱間圧延の最終パスが終了すると、搬送ローラによってシャワー設備に送られ、シャワーが行われている個所を通過しな

がら先端から後端にかけて順に冷却される。そして、冷却速度の測定は次のように行った。圧延材の温度の測定個所は、熱間圧延の最終パスにおける圧延材の後端の部分（正確には圧延材の長手方向において、圧延先端から圧延材長さの90%の位置）とし、最終パスが終了しシャワー設備に送られる直前と、シャワー水冷が終了した時点で温度を測定し、このときの測定温度と測定を行った時間間隔に基づいて冷却速度を算出した。温度測定は放射温度計によって行った。放射温度計は高千穂精機株式会社の赤外線温度計 F l u k e - 5 7 4 を用いた。このために、圧延材後端がシャワー設備に到達し、シャワー水が圧延材にかかるまでは空冷の状態となり、そのときの冷却速度は遅くなる。また、最終板厚が薄いほどシャワー設備に到達するまでの時間がかかるので、冷却速度は遅くなる。

[0066] 焼鈍工程は、圧延材を所定の温度に加熱する加熱ステップと、加熱ステップ後に圧延材を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、保持ステップ後に圧延材を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備している。最高到達温度を470℃とし、保持時間を4時間とした。

再結晶熱処理工程では、圧延材の最高到達温度 T_{max} (℃) と、圧延材の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間 t_m (min) とを、(690℃ - 0.09 min)、(660℃ - 0.08 min)、(720℃ - 0.1 min)、(630℃ - 0.07 min)、(780℃ - 0.07 min) に変化させた。なお、工程A9の再結晶熱処理は、バッチ焼鈍、450℃で4時間保持の条件で実施した。

そして、上述したように仕上げ冷間圧延工程の冷間加工率を37.5%（但し、A41は、34.8%、A11、A31は、46.4%）とした。

回復熱処理工程では、圧延材の最高到達温度 T_{max} (℃) を420 (℃) とし、圧延材の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間 t_m (min) を0.05分とした。ただし、製造工程A6は、回復熱処理工程を行わなかった。また、A7、A8は、A6および、A1で得られた試料を、350℃の油浴に3秒間浸漬し、空冷した試料で

ある。この熱処理は、溶融S nめっき処理に相当する熱処理条件である（表3、回復熱処理の項の条件1は、工程A6で得た試料を350℃の油浴に3秒間浸漬し、空冷したものであり、条件2は、工程A1で得た試料を350℃の油浴に3秒間浸漬し、空冷したものである）。

[0067] また、製造工程B（B1，B21，B31，B32，B41，B42，B43）は、次のように行った。

製造工程Aの鋳塊から厚み40mm、幅120mm、長さ190mmのラボ試験用鋳塊を切り出し、その後、熱間圧延工程（板厚8mm）－冷却工程（シャワー水冷）－酸洗工程－第1冷間圧延工程－焼鈍工程－第2冷間圧延工程（厚み0.48mm）－再結晶熱処理工程－仕上げ冷間圧延工程（板厚0.3mm、加工率37.5%）－回復熱処理工程を行った。

熱間圧延工程は、860℃に鋳塊を加熱し、厚み8mmにまで熱間圧延した。冷却工程での冷却速度（熱間圧延後の圧延材温度、又は、圧延材の温度が650℃のときから350℃までの冷却速度）は、主に3℃/秒で行い、一部を0.3℃/秒で行った。

冷却工程後に表面を酸洗し、第1冷間圧延工程で1.6mm、1.2mm、又は0.8mmまで冷間圧延し、焼鈍工程の条件を（610℃、0.23分保持）、（470℃、4時間保持）、（510℃、4時間保持）、（580℃、4時間保持）に変化させて行った。その後、第2冷間圧延工程で、0.48mmに圧延した。

再結晶熱処理工程は、Tmaxを690（℃）、保持時間tmを0.09分の条件で行った。そして、仕上げ冷間圧延工程で0.3mmまで冷間圧延（冷間加工率：37.5%）し、回復熱処理工程は、Tmaxを420（℃）、保持時間tmを0.05分の条件で実施した。

なお、B43工程は、第1冷間圧延工程、および焼鈍工程を省略し、第2冷間圧延工程で厚み0.48mmに圧延し、Tmaxを690（℃）、保持時間tmを0.09分の条件の再結晶熱処理を施した。そして、仕上げ冷間圧延工程で0.3mmまで冷間圧延し、回復熱処理工程は、Tmaxを420

(℃)、保持時間 t_m を 0.05 分の条件で実施した。

製造工程 B 及び後述する製造工程 C においては、製造工程 A で、連続焼鈍ライン等で行う短時間の熱処理に相当する工程は、ソルトバスに圧延材を浸漬することにより代用とし、最高到達温度をソルトバスの液温度とし、浸漬時間を保持時間とし、浸漬後空冷した。なお、ソルト（溶液）は、BaCl、KCl、NaCl の混合物を使用した。

[0068] さらに、実験室テストとして工程 C（C1、C3）を次のように行った。実験室の電気炉で所定の成分になるように溶解、鑄造し、厚み 40 mm、幅 120 mm、長さ 190 mm のラボ試験用鑄塊を得た。以後、前述の工程 B と同じプロセスで製作した。すなわち、860℃に鑄塊を加熱し、厚み 8 mm にまで熱間圧延し、熱間圧延後に、圧延材の温度が熱間圧延後の圧延材温度、又は、650℃のときから 350℃までの温度範囲を冷却速度 3℃/秒で冷却した。冷却後に表面を酸洗し、第 1 冷間圧延工程で 1.6 mm まで冷間圧延した。冷間圧延後に焼鈍工程を 610℃、0.23 分の条件で行い、第 2 冷間圧延工程で C1 は、0.48 mm に、C3 は、板厚 0.56 mm に冷間圧延した。再結晶熱処理工程は、 T_{max} を 690 (℃)、保持時間 t_m を 0.09 分の条件で実施した。そして、仕上げ冷間圧延工程で 0.3 mm に冷間圧延（C1 の冷間加工率：37.5%、C3 の冷間加工率：46.4%）し、回復熱処理工程は、 T_{max} を 540 (℃)、保持時間 t_m を 0.04 分の条件で実施した。

[0069] 上述した方法により作成した銅合金の評価として、引張強度、耐力、伸び、導電率、曲げ加工性、応力緩和率、耐応力腐食割れ性、ばね限界値を測定した。また、金属組織を観察して平均結晶粒径を測定した。また、析出物の平均粒径と、全ての大きさの析出物の中で粒径が所定の値以下の析出物の個数の割合を測定した。

上記の各試験の結果を表 4 乃至表 18 に示す。ここで各試験 No. の試験結果は、表 4 と表 5 と表 6 のように 3 つずつの表に示している。尚、製造工程 A6 は、回復熱処理工程を行っていないので、回復熱処理工程後のデータ

の欄には、仕上げ冷間圧延工程後のデータを記載している。

また、図 1 は、合金 N o. 2（試験 N o. T 1 8）の端子・コネクタ材用銅合金板の透過電子顕微鏡写真を示す。析出物の平均粒径が約 7 n m であり、均一に分布している。

[0070]

[表4]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	焼鈍工程後 の平均結晶 粒径DO (μm)	再結晶熱処理工程後		回復熱処理工程後					
				平均結晶 粒径D1 (μm)	析出粒子 平均粒径 (nm)	4～25nmの 粒子の割合(%)	圧延材の特性(0度方向)			導電率 (%IACS)	ヤング率 (kN/mm ²)
							引張強度 (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)		
T1	1	A1	5	3.8	10.0	94	528	515	9	36.2	127
T2		A11		3.8	10.0	94	577	560	5	36.0	128
T3		A2		3.2	9.4	92	539	522	8	36.5	128
T4		A4		1.8	3.6	65	553	538	4	36.7	124
T5		A3		5.0	13.0	88	511	503	9	35.8	126
T6		A31		5.0	13.0	88	558	545	7	35.6	126
T7		A5		13.0	60.0	20	473	455	10	35.1	122
T8		A6		3.8	10.0	94	542	521	4	35.0	121
T9		A7		3.8	10.0	94	535	516	6	35.4	124
T10		A8		3.8	10.0	94	526	512	10	36.4	127
T11		A9		4.0	11.0	93	523	508	8	36.4	126
T12		B1	5	3.9	11.0	94	526	515	8	36.1	127
T13		B21		8.5	27.0	65	490	473	7	36.0	124
T14		B31	5	4.1	12.0	92	519	507	8	36.1	126
T15		B32	5	4.5	26.0	68	511	496	6	36.2	122
T16		B41	6	4.1	13.0	91	519	504	8	36.3	124
T17		B42	19	4.7	27.0	69	511	492	6	36.4	122
T171	B43		3.5	9.5	92	533	519	8	36.0	125	
T18	2	A1	4.5	3.4	7.0	91	537	526	9	36.9	125
T19		A11		3.4	7.0	91	588	568	5	36.6	125
T20		A2		2.7	6.3	87	550	538	8	37.4	126
T21		A4		1.8	3.5	40	575	553	6	38.0	123
T22		A3		4.4	11.0	92	522	507	10	36.4	124
T23		A31		4.4	11.0	92	566	547	6	36.2	123
T24		A5		10.5	45.0	25	471	456	11	35.6	121
T25		A7		3.4	7.0	91	543	530	6	36.2	122
T26		A8		3.4	7.0	91	535	527	9	36.9	125
T27		A9		3.6	7.0	90	532	522	8	37.0	124
T28		A41		1.8	3.5	45	557	536	7	38.0	123

[表5]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後									
			バランス 指数f2	バランス 指数f21	圧延材の特性 (90度方向)		90度/0度引 張強度比	90度/0度耐 力比	曲げ加工性			
					引張強度 (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)			90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way		
T1	1	A1	3463	3377	534	518	1.011	1.006	S	S		
T2		A11	3635	3528	595	577	1.031	1.030	A	S		
T3		A2	3517	3406	545	525	1.011	1.006	S	S		
T4		A4	3484	3390	583	567	1.054	1.054	B	S		
T5		A3	3333	3280	523	513	1.023	1.020	S	S		
T6		A31	3562	3479	572	560	1.025	1.028	A	S		
T7		A5	3083	2965	497	482	1.051	1.059	A	S		
T8		A6	3335	3206	555	528	1.024	1.013	S	S		
T9		A7	3374	3254	542	522	1.013	1.012	S	S		
T10		A8	3491	3398	531	516	1.010	1.008	S	S		
T11		A9	3408	3310	532	515	1.017	1.014	S	S		
T12		B1	3413	3342	532	516	1.011	1.002	S	S		
T13		B21	3146	3037	514	493	1.049	1.042	A	S		
T14		B31	3368	3290	529	516	1.019	1.018	S	S		
T15		B32	3259	3163	538	525	1.053	1.058	B	S		
T16		B41	3377	3279	526	515	1.013	1.022	A	S		
T17		B42	3268	3146	541	521	1.059	1.059	B	S		
T171	B43	3454	3363	545	527	1.023	1.015	S	S			
T18	2	A1	3556	3483	544	528	1.013	1.004	S	S		
T19		A11	3735	3608	605	582	1.029	1.025	A	S		
T20		A2	3633	3553	565	546	1.027	1.015	S	S		
T21		A4	3757	3613	608	588	1.057	1.063	C	B		
T22		A3	3464	3365	538	522	1.031	1.030	S	S		
T23		A31	3610	3489	585	568	1.034	1.038	A	S		
T24		A5	3119	3020	500	482	1.062	1.057	B	S		
T25		A7	3463	3380	560	542	1.031	1.023	S	S		
T26		A8	3542	3489	541	525	1.011	0.996	S	S		
T27		A9	3495	3429	543	526	1.021	1.008	S	S		
T28		A41	3674	3535	588	565	1.056	1.054	B	B		

[0072]

[表6]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後									
			応力緩和率		耐応力腐食割れ			ばね限界値		はんだ濡れ性		
				(%)	応力 腐食1	応力 腐食2	応力 腐食3	0度方向 (N/mm ²)	90度方向 (N/mm ²)	-1	-2	-11
T1	1	A1	S	15	A	A	S	487	507	S	S	S
T2		A11	S	17	A	A	S	526	538	S	S	S
T3		A2	A		A	A	S	480	505	S	S	S
T4		A4	B		A	A		523	542			
T5		A3	S	14	A	A	S					
T6		A31	S	15	A	A	S	515	526	S	S	S
T7		A5	A		A	A						
T8		A6	A		A	A	S			S	S	S
T9		A7	A	20	A	A	S	440	478			
T10		A8	S	15	A	A	S	485	504			
T11		A9	S	18	A	A	S	483	506	S	S	S
T12		B1	S	15	A	A	S			S	S	S
T13		B21	A		A	A						
T14		B31	S		A	A						
T15		B32	B		A	A	S					
T16		B41	A		A	A	S					
T17		B42	B		A	A	S					
T171		B43	S	17	A	A	S	493	518	S	S	S
T18	2	A1	A	22	A	A	S	493	510	S	S	S
T19		A11	A	23	A	A				S	S	S
T20		A2	A		A	A		506	524			
T21		A4	B		A	A		533	554			
T22		A3	A	20	A	A	S			S	S	S
T23		A31	A	22	A	A						
T24		A5	A		A	A						
T25		A7	A	28	A	A		435	477			
T26		A8	A	22	A	A		490	515			
T27		A9	A	25	A	A	S	487	505	S	S	S
T28		A41	B		A	A		517	530			

[0073]

[表7]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	焼鈍工程後 の平均結晶 粒径DO (μm)	再結晶熱処理工程後			回復熱処理工程後				
				平均結晶 粒径D1 (μm)	析出粒子		圧延材の特性(0度方向)			導電率 (%IACS)	ヤング率 (kN/mm^2)
					平均粒径 (nm)	4~25nmの 粒子の割合(%)	引張強度 (N/mm^2)	耐力 (N/mm^2)	伸び (%)		
T29	3	A1	4	3.3	7.0	90	543	527	7	34.2	127
T30		A11		3.3	7.0	90	590	571	4	34.0	129
T31		A2		2.8	6.0	87	555	539	7	34.4	127
T32		A4		1.9	3.5	50	575	560	3	34.6	125
T33		A3		4.2	12.0	94	527	516	8	34.0	126
T34		A31		4.2	12.0	94	573	559	6	33.8	125
T35		A5		10.0	40.0	25	486	467	8	33.4	122
T36		A6		3.3	7.0	90	556	533	4	33.5	121
T37		A7		3.3	7.0	90	553	532	5	33.7	125
T38		A8		3.3	7.0	90	543	527	7	34.2	127
T39		A9		3.5	7.0	88	540	525	6	34.4	127
T40		B1	4	3.3	7.0	90	541	525	7	34.1	126
T41		B21		7.0	25.0	65	488	475	7	34.3	125
T42		B31	4	3.5	9.0	89	543	528	6	34.2	126
T43		B32	4	4.0	湿粒		531	513	5	34.2	124
T44		B41	5	3.8	10.0	89	537	519	6	34.3	126
T45		B42	16	5.0	湿粒		510	491	4	34.4	125
T46	5	A41		1.8	3.4	50	558	543	4	34.6	125
T47		A1	5.2	3.8	9.0	94	524	510	9	35.2	130
T48		A11		3.8	9.0	94	570	552	5	35.0	130
T49		A2		3.3	7.0	91	540	527	7	35.5	131
T50		A3		5.4	16.0	90	512	500	10	34.5	128
T51		A31		5.4	16.0	90	557	544	6	34.4	127
T52		A5		14.0	55.0	15	468	450	8	33.8	126
T53		A6		3.8	9.0	94	542	520	5	34.0	123
T54		A7		3.8	9.0	94	540	519	6	34.2	126
T55		A8		3.8	9.0	94	523	508	10	35.4	130
T56		B1	5.4	3.8	10.0	90	526	515	9	35.0	129
T57		B21		8.5	17.0	65	490	473	7	35.7	128
T58		B31	5.2	4.0	12.0	88	522	505	9	35.2	128
T59		B32	5.2	5.4	湿粒		518	498	6	35.5	127
T60		B41	7.0	4.5	12.0	89	516	497	9	35.8	130
T61		B42	22.0	6.0	湿粒		500	480	7	35.7	127
T611		B43		3.5	9.0	90	534	520	8	34.9	128

[0074]

[表8]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後							
			バランス 指数f2	バランス 指数f21	圧延材の特性(90度方向)		90度/0度引 張強度比	90度/0度耐 力比	曲げ加工性	
					引張強度 (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)			90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way
T29	3	A1	3398	3298	553	537	1.018	1.019	S	S
T30		A11	3578	3463	608	587	1.031	1.028	A	S
T31		A2	3483	3383	567	553	1.022	1.026	A	S
T32		A4	3484	3393	606	589	1.054	1.052	B	A
T33		A3	3319	3249	538	526	1.021	1.019	S	S
T34		A31	3531	3445	587	575	1.024	1.029	A	S
T35		A5	3033	2915	512	491	1.053	1.051	A	S
T36		A6	3347	3208	577	550	1.038	1.032	A	S
T37		A7	3371	3243	573	548	1.036	1.030	S	S
T38		A8	3398	3298	553	537	1.018	1.019	S	S
T39		A9	3357	3264	552	536	1.022	1.021	S	S
T40		B1	3380	3280	552	535	1.020	1.019	S	S
T41		B21	3058	2977	513	496	1.051	1.044	A	S
T42		B31	3366	3273	557	539	1.026	1.021	A	S
T43		B32	3261	3150	565	547	1.064	1.066	B	S
T44		B41	3334	3222	549	530	1.022	1.021	S	S
T45		B42	3111	2995	538	518	1.055	1.055	B	S
T46	5	A41	3414	3322	587	569	1.052	1.048	A	A
T47		A1	3389	3298	532	517	1.015	1.014	S	S
T48		A11	3541	3429	585	566	1.026	1.025	A	S
T49		A2	3443	3360	552	532	1.022	1.009	S	S
T50		A3	3308	3231	522	510	1.020	1.020	S	S
T51		A31	3463	3382	575	560	1.032	1.029	A	S
T52		A5	2939	2825	494	475	1.056	1.056	B	S
T53		A6	3318	3184	556	530	1.026	1.019	A	S
T54		A7	3347	3217	555	532	1.028	1.025	S	S
T55		A8	3423	3325	530	517	1.013	1.018	S	S
T56		B1	3392	3321	537	524	1.021	1.017	S	S
T57		B21	3133	3024	516	497	1.053	1.051	A	S
T58		B31	3376	3266	536	520	1.027	1.030	S	S
T59		B32	3272	3145	545	523	1.052	1.050	B	S
T60		B41	3365	3241	533	512	1.033	1.030	A	S
T61		B42	3197	3069	528	507	1.056	1.056	B	S
T611		B43	3407	3318	545	531	1.021	1.021	S	S

[0075]

[表9]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後									
			応力緩和率		耐応力腐食割れ			ばね限界値		はんだ濡れ性		
				(%)	応力 腐食1	応力 腐食2	応力 腐食3	0度方向 (N/mm ²)	90度方向 (N/mm ²)	-1	-2	-11
T29	3	A1	S	15	A	A	S	500	520	S	S	S
T30		A11	S	16	A	A				S	S	S
T31		A2	S		A	A						
T32		A4	B		A	A						
T33		A3	S	13	A	A				S	S	S
T34		A31	S	14	A	A	S			S	S	S
T35		A5	B		A	A						
T36		A6	A		A	A	S			S	S	S
T37		A7	A	23	A	A						
T38		A8	S	15	A	A						
T39		A9	S	18	A	A	S			S	S	S
T40		B1	S		A	A	S	490	515	S	S	S
T41		B21	A		A	A						
T42		B31	S		A	A						
T43		B32	B		A	A						
T44		B41	A		A	A						
T45		B42	B		A	A						
T46		A41	B		A	A						
T47	5	A1	S	13	A	A	S	485	500	S	S	S
T48		A11	S	14	A	A	S			S	S	S
T49		A2	S		A	A		500	520			
T50		A3	S	13	A	A						
T51		A31	S	13	A	A	S			S	S	S
T52		A5	A		A	A						
T53		A6	A		A	A	S			S	S	S
T54		A7	S	18	A	A						
T55		A8	S	13	A	A						
T56		B1	S	14	A	A	S	482	502	S	S	S
T57		B21	A		A	A						
T58		B31	S		A	A						
T59		B32	A		A	A						
T60		B41	S		A	A						
T61		B42	A		A	A						
T611		B43	S	15	A	A	S	488	510	S	S	S

[0076]

[表10]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	焼鈍工程後 の平均結晶 粒径D0 (μm)	再結晶熱処理工程後		回復熱処理工程後					
				平均結晶 粒径D1 (μm)	析出粒子 平均粒径 (nm)	4~25nmの 粒子の割合(%)	引張強度 (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)	伸び (%)	導電率 (%IACS)	ヤング率 (kN/mm ²)
T62	6	A1	4.5	4.3	10.0	95	525	510	9	35.2	128
T63		A11		4.3	10.0	95	574	558	5	35.2	128
T64		A3		5.0	14.0	90	512	498	10	35.0	127
T65		A31		5.0	14.0	90	557	542	6	34.8	126
T66		A6		4.3	10.0	95	535	512	4	34.3	120
T67		A7		4.3	10.0	95	532	515	5	34.5	123
T68		A8		4.3	10.0	95	525	509	9	35.2	128
T690		A1	4.0		3.5	11.0	94	568	557	8	31.7
T691	A11			3.5	11.0	94	616	599	7	31.5	120
T692	A2			3.2	9.5	92	584	570	5	31.8	119
T693	A3			5.0	14.0	90	550	540	9	31.5	121
T694	A31			5.0	14.0	90	594	575	7	31.4	121
T695	A5			9.0	55.0	20	514	489	9	31.0	117
T696	A6			3.5	11.0	94	583	568	3	30.7	116
T697	A7			3.5	11.0	94	578	565	4	31.2	117
T698	A8			3.5	11.0	94	567	554	8	31.8	120
T699	A9			3.6	11.0	93	565	553	7	31.7	120
T700	B1			3.6	11.0	93	566	555	7	31.7	121
T701	B21			8.0	30.0	55	516	503	8	31.5	119
T702	B31			3.8	13.0	90	558	544	6	31.6	122
T703	B32			4.5	27.0	65	552	533	5	31.6	118
T704	B41			4.0	13.0	90	560	538	6	31.7	120
T705	B42			5.0	30.0	65	537	516	4	31.8	118
T706	B43			3.3	9.5	92	573	561	7	31.5	120
T710	A1	4.0		3.2	8.0	94	578	567	7	31.2	118
T711	A2			2.8	6.0	85	597	583	5	31.3	116
T712	A3			3.8	12.0	92	561	540	8	31.1	118
T713	A31			3.8	12.0	92	604	587	7	31.0	118
T714	A4			1.8	4.0	55	612	588	3	31.5	116
T715	A7			3.2	8.0	94	595	570	3	30.6	114
T716	A8			3.2	8.0	94	577	564	5	31.3	116
T717	A9			3.2	8.0	93	578	564	7	31.3	117

[0077]

[表11]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後							
			バランス 指数f2	バランス 指数f21	圧延材の特性(90度方向)		90度/0度引 張強度比	90度/0度耐 力比	曲げ加工性	
					引張強度 (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)			90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way
T62	6	A1	3395	3298	533	518	1.015	1.016	S	S
T63		A11	3576	3476	590	575	1.028	1.030	A	S
T64		A3	3332	3241	523	505	1.021	1.014	S	S
T65		A31	3483	3389	573	558	1.029	1.030	S	S
T66		A6	3259	3119	551	524	1.030	1.023	S	S
T67		A7	3281	3176	547	526	1.028	1.021	S	S
T68		A8	3395	3292	532	518	1.013	1.018	S	S
T690		A1	3454	3387	583	568	1.026	1.020	S	S
T691	7	A11	3699	3597	640	607	1.039	1.013	A	S
T692		A2	3458	3375	606	585	1.038	1.026	A	A
T693		A3	3365	3304	564	550	1.025	1.019	S	S
T694		A31	3562	3448	617	590	1.039	1.026	A	S
T695		A5	3119	2968	544	512	1.058	1.047	A	S
T696		A6	3327	3242	605	575	1.038	1.012	A	S
T697		A7	3358	3282	598	570	1.035	1.009	A	S
T698		A8	3453	3374	581	565	1.025	1.020	S	S
T699		A9	3404	3331	582	562	1.030	1.016	A	S
T700		B1	3410	3344	582	567	1.028	1.022	S	S
T701		B21	3128	3049	545	529	1.056	1.052	A	S
T702	B31	3325	3242	575	555	1.030	1.020	A	S	
T703	B32	3258	3146	584	560	1.058	1.051	B	A	
T704	B41	3342	3211	578	552	1.032	1.026	S	S	
T705	B42	3149	3026	568	543	1.058	1.052	B	S	
T706	B43	3441	3369	592	577	1.033	1.029	S	S	
T710	8	A1	3455	3389	595	580	1.029	1.023	A	S
T711		A2	3507	3425	621	599	1.040	1.027	A	A
T712		A3	3379	3252	575	552	1.025	1.022	S	S
T713		A31	3598	3497	628	604	1.040	1.029	A	S
T714		A4	3538	3399	650	614	1.062	1.044	B	B
T715		A7	3390	3248	618	576	1.039	1.011	A	S
T716		A8	3390	3313	593	575	1.028	1.020	A	S
T717		A9	3460	3376	597	578	1.033	1.025	A	S

[0078]

[表12]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後									
			応力緩和率 (%)		耐応力腐食割れ			ばね限界値		はんだ濡れ性		
					応力 腐食1	応力 腐食2	応力 腐食3	0度方向 (N/mm ²)	90度方向 (N/mm ²)			
T62	6	A1	S	14	A	A	S	480	495	S	-2	-11
T63		A11	S	15	A	A						S
T64		A3	S	13	A	A	S			S	S	S
T65		A31	S	15	A	A						
T66		A6	A		A	A	S			S	S	S
T67		A7	A	21	A	A						
T68		A8	S	14	A	A						
T690		7	A1	S	15	A	A	S	527	550	S	S
T691	A11		S	17	A	A	A	562	590			
T692	A2		S		A	A	A					
T693	A3		S	14	A	A	S	507	530			
T694	A31		S	15	A	A	S			S	S	S
T695	A5		B		A	A	A					
T696	A6		A		A	A	A			S	S	S
T697	A7		A	22	A	A	A					
T698	A8		S	16	A	A	S	522	550			
T699	A9		S	17	A	A	S	515	542	S	S	S
T700	B1		S	16	A	A	S	525	548	S	S	S
T701	B21		B		A	A	S					
T702	B31	S		A	A	S	510	533				
T703	B32	B		A	A	A						
T704	B41	A		A	A	S						
T705	B42	B		A	A	A						
T706	B43	S	17	A	A	S	533	558	S	S	S	
T710	8	A1	S	17	A	A	A	540	565	S	S	S
T711		A2	S		A	B	B					
T712		A3	S	17	A	A	S			S	S	S
T713		A31	S	18	A	A	A	562	585			
T714		A4	B		B	B	C					
T715		A7	A	24	A	A	A	495	530			
T716		A8	S	18	A	A	S	535	562			
T717		A9	A	19	A	A	A	533	560	S	S	S

[0079]

[表13]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	焼鈍工程後 の平均結晶 粒径D0 (μm)	再結晶熱処理工程後		回復熱処理工程後						
				平均結晶 粒径D1 (μm)	析出粒子 4~25nmの 粒子の割合(%)	圧延材の特性(0度方向)		導電率 (%IACS)	ヤング率 (kN/mm^2)			
						引張強度 (N/mm^2)	耐力 (N/mm^2)			伸び (%)		
T720	9	A1		3.5	11.0	94	585	568	7	30.7	117	
T721		A2		3.2	9.5	92	602	578	5	30.8	116	
T722		A3		5.0	14.0	92	569	551	8	31.8	116	
T723		A31		5.0	14.0	93	615	588	5	33.8	118	
T724		A6		3.5	11.0	94	605	581	3	30.0	117	
T725		A7		3.5	11.0	94	600	580	4	30.1	117	
T726		A8		3.5	11.0	94	584	566	6	30.8	118	
T727		A9		3.6	11.0	93	581	563	7	30.6	117	
T728		B1		3.5	11.0	94	584	566	7	30.8	117	
T729		B43		3.3	10.0	93	590	570	6	30.7	116	
T73		12	C1		3.9	13.0	95	536	520	9	37.0	123
T74		14	C1		3.5	8.5	90	537	520	8	38.1	124
T75		15	C1		3.7	12.0	94	538	525	8	34.7	126
T76		16	C1		5.5	14.0	95	512	500	9	36.0	130
T77			C3			14.0	94	554	535	5	35.8	130
T78	161	C1		4.2	8.0	90	522	507	8	36.3	129	
T79	162	C1		5.0	9.0	92	513	501	9	39.1	128	
T80		C3			10.0	92	560	543	5	38.9	128	
T81	163	C1		5.2	12.0	95	505	490	9	40.3	122	
T82	166	C1		3.5	6.0	85	547	530	7	33.2	123	
T83	167	C1		3.5	10.0	92	546	529	8	34.8	125	
T84	168	C1		4.5	12.0	95	507	494	9	36.7	129	
T85	169	C1		3.8	11.0	95	533	519	9	35.2	125	
T86		C3			12.0	94	580	561	5	35.1	124	
T87	17	C1		2.8	4.9	82	539	515	7	36.1	121	
T88	172	C1	5.0	3.2	6.5	87	531	520	8	36.3	125	
T880	180	C1		3.0	7.5	93	590	575	7	30.3	114	
T881	181	C1		3.2	8.0	94	582	559	6	31.1	113	
T882	182	C1		3.0	7.0	90	588	565	7	31.0	109	
T883	183	C1		2.8	8.0	93	593	564	6	30.2	112	
T884	184	C1		3.6	10.0	90	555	529	6	31.1	114	
T885	185	C1		4.0	12.0	90	561	537	7	31.3	118	

[0080]

[表14]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後							
			バランス 指数f2	バランス 指数f21	圧延材の特性(90度方向)		90度/0度引 張強度比	90度/0度耐 力比	曲げ加工性	
					引張強度 (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)			90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way
T720	9	A1	3468	3367	602	577	1.029	1.016	A	S
T721		A2	3508	3368	628	597	1.043	1.033	A	S
T722		A3	3465	3356	586	562	1.030	1.020	S	S
T723		A31	3754	3589	642	604	1.044	1.027	A	S
T724		A6	3413	3278	631	600	1.043	1.033	A	S
T725		A7	3423	3309	624	591	1.040	1.019	A	S
T726		A8	3436	3330	600	574	1.027	1.014	A	S
T727		A9	3439	3332	601	574	1.034	1.020	A	S
T728		B1	3468	3361	600	576	1.027	1.018	A	S
T729		B43	3465	3348	608	582	1.031	1.021	A	S
T73	12	C1	3554	3448	548	531	1.022	1.021	S	S
T74	14	C1	3580	3466	552	533	1.028	1.025	S	S
T75	15	C1	3423	3340	550	531	1.022	1.011	S	S
T76	16	C1	3348	3270	516	505	1.008	1.010	S	S
T77		C3	3480	3361	570	552	1.029	1.032	S	S
T78	161	C1	3397	3299	530	514	1.015	1.014	S	S
T79	162	C1	3496	3415	523	508	1.019	1.014	S	S
T80		C3	3667	3556	580	561	1.036	1.033	A	S
T81	163	C1	3494	3391	511	495	1.012	1.010	S	S
T82	166	C1	3372	3268	565	545	1.033	1.028	A	S
T83	167	C1	3479	3370	558	536	1.022	1.013	S	S
T84	168	C1	3348	3262	519	504	1.024	1.020	S	S
T85	169	C1	3447	3356	542	524	1.017	1.010	S	S
T86		C3	3608	3490	598	578	1.031	1.030	A	S
T87	17	C1	3465	3311	557	530	1.033	1.029	A	S
T88	172	C1	3455	3384	547	534	1.030	1.027	S	S
T880	180	C1	3475	3387	614	588	1.041	1.023	A	S
T881	181	C1	3440	3304	608	583	1.045	1.043	A	S
T882	182	C1	3503	3366	614	584	1.044	1.034	A	S
T883	183	C1	3454	3285	619	585	1.044	1.037	A	A
T884	184	C1	3281	3127	579	551	1.043	1.042	A	S
T885	185	C1	3358	3215	583	552	1.039	1.028	A	S

[0081]

[表15]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後										
			応力緩和率		耐応力腐食割れ			ばね限界値			はんだ濡れ性		
	(%)	応力 腐食1	応力 腐食2	応力 腐食3	0度方向 (N/mm ²)	90度方向 (N/mm ²)	-1	-2	-11				
T720	9	A1	S	18	A	A	A	530	555	S	S	S	
T721		A2	A		A	A	B						
T722		A3	S	17	A	A	A						
T723		A31	S	18	A	B	B			S	S	S	
T724		A6	A		A	A	B			S	S	S	
T725		A7	A		A	A	A	505	555				
T726		A8	S	18	A	A	A	527	550				
T727		A9	A	20	A	A	A			S	S	S	
T728		B1	S		A	A	A	525	552	S	S	S	
T729		B43	S		A	A	A	531	560	S	S	S	
T73		12	C1	A	28	A	A			S	A	S	
T74		14	C1	A	28	A	A			S	A	S	
T75		15	C1	S	14	A	A			S	S	S	
T76		16	C1	S	14	A	A			S	S	S	
T77			C3	S	16	A	A						
T78	161	C1	S	13	A	A		470	485	S	S	S	
T79	162	C1	S	16	A	A				S	S	S	
T80		C3	S	17	A	A							
T81	163	C1	A	26	A	A				S	S	S	
T82	166	C1	A	22	A	A				S	A	S	
T83	167	C1	A	27	A	A				S	S	S	
T84	168	C1	A	19	A	A				S	S	S	
T85	169	C1	S	15	A	A		485	495	S	S	S	
T86		C3	S	17	A	A		515	520				
T87	17	C1	A	28	A	A		495	520	S	S	S	
T88	172	C1	A	19	A	A		504	516				
T880	180	C1	A	23	A	A	B	545	567	S	S	S	
T881	181	C1	A	27	A	B	B	540	565	S	A	S	
T882	182	C1	A	28	A	A	B	542	567	S	A	S	
T883	183	C1	A	24	A	B	B	545	570	S	A	S	
T884	184	C1	A	26	A	A	A			S	S	S	
T885	185	C1	A	26	A	A	A	497	522	S	S	S	

[0082]

[表16]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	再結晶熱処理工程後			回復熱処理工程後				
			焼鈍工程後 の平均結晶 粒径D0 (μm)	析出粒子		圧延材の特性(0度方向)			導電率 (%IACS)	ヤング率 (kN/mm^2)
				平均結晶 粒径D1 (μm)	平均粒径 (nm)	4~25nmの 粒子の割合(%)	引張強度 (N/mm^2)	耐力 (N/mm^2)		
T89	21	C1		3.8			527	511	9	35.2
T90	22	C1		10.0	40.0	45	470	445	9	35.8
T91		C3		10.0			507	483	5	35.5
T92	23	C1		1.9	3.2	30	548	530	4	35.2
T93	24	C1		2.2	3.4	30	542	528	4	34.8
T94	25	C1		5.0	15.0	85	510	492	8	36.8
T95		C3					556	538	4	36.4
T96	26	C1		8.5	18.0	85	457	436	9	39.2
T97		C3					496	472	4	38.8
T98	34	C1		9.0	27.0	65	453	430	9	37.8
T100	28	C1		8.5	14.0	88	464	445	8	38.5
T101	29	C1		5.0	15.0	85	506	483	7	36.5
T102	30	C1		2.8	7.0	87	558	538	4	31.5
T103	31	C1		9.3	27.0	60	446	431	8	41.5
T105	35	C1		10.0	35.0	40	444	419	9	41.0
T106	36	C1		7.5	19.0	70	453	430	9	41.6
T107		C3					489	467	5	41.3
T108	38	C1		1.8			550	522	3	34.8
T109	39	C1		25.0			532	486	4	28.0
T110	40	C1		3.8	12.0	90	584	555	5	29.8
T111	41	C1		3.5	11.0	90	593	562	6	28.3
T112	42	C1		2.8	7.0	90	600	570	5	28.4
T113	43	C1		3.5	10.0	95	588	565	5	30.9
T114	44	C1		3.2	8.0	94	581	557	7	31.1
T115	45	C1		6.0	16.0	82	533	511	8	31.5
T116	46	C1		6.0	14.0	85	540	512	6	32.6
										108

[表17]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後							
			バランス 指数f2	バランス 指数f2 1	圧延材の特性(90度方向)		90度/0度引 張強度比	90度/0度耐 力比	曲げ加工性	
					引張強度 (N/mm ²)	耐力 (N/mm ²)			90度方向 Bad Way	0度方向 Good Way
T89	21	C1	3408	3305	543	524	1.030	1.025	A	S
T90	22	C1	3065	2902	487	460	1.036	1.034	S	S
T91		C3	3172	3022	530	503	1.045	1.041	B	S
T92	23	C1	3381	3270	590	565	1.077	1.066	C	A
T93	24	C1	3325	3239	590	566	1.089	1.072	C	A
T94	25	C1	3341	3223	524	505	1.027	1.026	S	S
T95		C3	3489	3376	575	555	1.034	1.032	S	S
T96	26	C1	3119	2975	476	453	1.042	1.039	S	S
T97		C3	3213	3058	520	495	1.048	1.049	A	S
T98	34	C1	3036	2882	470	443	1.038	1.030	A	S
T100	28	C1	3109	2982	484	463	1.043	1.040	S	S
T101	29	C1	3271	3122	524	502	1.036	1.039	S	S
T102	30	C1	3257	3140	585	562	1.048	1.045	A	S
T103	31	C1	3103	2999	466	448	1.045	1.039	S	S
T105	35	C1	3099	2924	464	435	1.045	1.038	S	S
T106	36	C1	3185	3023	470	444	1.038	1.033	S	S
T107		C3	3300	3151	514	490	1.051	1.049	A	S
T108	38	C1	3342	3172	591	560	1.075	1.073	C	B
T109	39	C1	2928	2675	578	528	1.086	1.086	C	B
T110	40	C1	3347	3181	617	588	1.057	1.059	B	S
T111	41	C1	3344	3169	627	591	1.057	1.052	B	A
T112	42	C1	3357	3190	635	600	1.058	1.053	B	S
T113	43	C1	3432	3298	620	593	1.054	1.050	B	A
T114	44	C1	3467	3324	614	591	1.057	1.061	B	A
T115	45	C1	3231	3097	563	540	1.056	1.057	A	A
T116	46	C1	3268	3099	568	539	1.052	1.053	B	S

[0084]

[表18]

試験 No.	合金 No.	工程 No.	回復熱処理工程後									
			応力緩和率		耐応力腐食割れ			ばね限界値		はんだ濡れ性		
				(%)	応力 腐食1	応力 腐食2	応力 腐食3	0度方向 (N/mm ²)	90度方向 (N/mm ²)	-1	-2	-11
T89	21	C1	B	34	A	A		420	475			
T90	22	C1	B	33	A	A		380	425			
T91		C3	B	35	A	A		440	470			
T92	23	C1	C	44	A	A		480	515			
T93	24	C1	A	26	A	B						
T94	25	C1	B	36	A	A						
T95		C3	B	37	A	A						
T96	26	C1	B	33	A	A		352	388			
T97		C3	B	34	A	A						
T98	34	C1	A	27	A	A						
T100	28	C1	B	32	A	A		355	390			
T101	29	C1	B	32	A	A		405	450			
T102	30	C1	C	42	A	B						
T103	31	C1	C	40	A	A						
T105	35	C1	B	32	A	A						
T106	36	C1	B	36	A	A		348	387			
T107		C3	B	37	A	A						
T108	38	C1	C	50	A	A						
T109	39	C1	C	70	C	C	C			S	C	A
T110	40	C1	B	34	B	B	C			S	A	A
T111	41	C1	B	35	A	B	C					
T112	42	C1	B	33	A	B	B					
T113	43	C1	C	46	B	B	C					
T114	44	C1	B	36	A	B	B					
T115	45	C1	B	35	A	A	A	500	522			
T116	46	C1	B	34	A	B	B					

[0085] 引張強度、耐力、及び伸びの測定は、J I S Z 2201、J I S Z 2241 に規定される方法に従い、試験片の形状は、5号試験片で実施した

。ヤング率は、引張り試験時の応力-ひずみ曲線から算出した。

[0086] 導電率の測定は、日本フェルスター株式会社製の導電率測定装置 (SIGMATE ST D2.068) を用いた。なお、本明細書においては、「電気伝導」と「導電」の言葉を同一の意味に使用している。また、熱伝導性と電気伝導性は強い相関があるので、導電率が高い程、熱伝導性が良いことを示す。

[0087] 曲げ加工性は、J I S H 3 1 1 0で規定されている曲げ角度90度のW曲げで評価した。曲げ試験 (W曲げ) は、次のように行った。曲げ治具の先端の曲げ半径 (R) は、材料の厚さ (t) の0.67倍 ($0.3\text{ mm} \times 0.67 = 0.201\text{ mm}$ 曲げ半径 = 0.2 mm , $R/t = 0.67$)、0.5倍 ($0.3\text{ mm} \times 0.5 = 0.15\text{ mm}$ 曲げ半径 = 0.15 mm , $R/t = 0.5$)、及び、0倍 ($0.3\text{ mm} \times 0 = 0\text{ mm}$ 曲げ半径 = 0 mm , $R/t = 0$) とした。サンプルは、いわゆるバッドウェイ (Bad Way) と言われる方向で圧延方向に対して90度をなす方向、及びグッドウェイ (Good Way) と言われる方向で圧延方向に0度をなす方向から採取した。曲げ加工性の判定は、20倍の実体顕微鏡で観察してクラックの有無で判定し、曲げ半径が、材料の厚さの0.5倍 ($R/t = 0.5$) で、クラックが生じなかったものを評価A、曲げ半径が、材料の厚さの0.67倍 ($R/t = 0.67$) で、クラックが生じなかったものを評価B、材料の厚さの0.67倍 ($R/t = 0.67$) で、クラックが生じたものを評価Cとした。特に曲げ加工性の良い材料として厚さの0倍 ($R/t = 0$) で、クラックが生じなかったものを評価Sとした。本願の課題は、強度などのトータルバランス、および曲げ加工性が優れることを特徴としているので、本曲げ加工性の評価は、厳しいものとなった。なお、曲げ加工性が $R/t \leq 0.5$ とは、曲げ半径が材料の厚さの0.5倍 ($R/t = 0.5$) 以下の曲げ試験で、クラックが生じないことである。

[0088] 応力緩和率の測定は、次のように行った。供試材の応力緩和試験には片持ち梁ねじ式治具を使用した。試験片は圧延方向に0度 (平行) をなす方向から採取し、試験片の形状は、板厚 t × 幅 10 mm × 長さ 60 mm とした。供

試材への負荷応力は0.2%耐力の80%とし、150℃の雰囲気中に1000時間暴露した。応力緩和率は、

$$\text{応力緩和率} = (\text{開放後の変位} / \text{応力負荷時の変位}) \times 100 (\%)$$

として求めた。本発明においては、応力緩和率は値が小さいのが好ましい。

圧延方向に平行に採取した試験片において、応力緩和率が30%以下を評価A（優れる）とし、30%超え40%以下を評価B（不可）とし、40%を超えるものを評価C（不可、特に悪い）とした。応力緩和率が18%以下を評価S（特に優れる）とした。

なお、製造工程A1、A11、A3、A31、A7、A8、A9、製造工程B1、B43および製造工程C1、C3で作成した圧延材については、圧延方向に90度（垂直）をなす方向からも試験片を採取し、試験した。これらの試料については、圧延方向に平行な方向から採取した試験片と、圧延方向に垂直な方向から採取した試験片の両方での応力緩和率の平均を表6、表9、表12、表15及び表18に記載した。圧延方向に垂直な方向から採取した試験片の応力緩和率は、平行な方向から採取したものより大きく、つまり応力緩和特性が悪い。

[0089] 耐応力腐食割れ性の測定は、JIS H 3250に規定された試験容器と試験液とを使用して行い、等量のアンモニア水と水を混合した液を使用して行った。

まず、主として圧延材に残留応力を加え、耐応力腐食割れ性を評価した。前記の曲げ加工性の評価に使用した方法を用い、板厚の2倍のR（半径0.6mm）でW曲げを行った試験片をアンモニア雰囲気中に暴露して評価した。JIS H 3250に規定された試験器及び試験液を使用して行った。等量のアンモニア水と水を混合した液を用いてアンモニア暴露を行った上、硫酸で洗った後に10倍の実体顕微鏡で割れの有無を調査し、耐応力腐食割れ性の評価を行った。48時間暴露で割れないものを、耐応力腐食割れ性に優れるものとして評価Aとし、48時間暴露では割れを生じたが24時間暴露では割れないものを、耐応力腐食割れ性が良好なもの（実用上の問題

はない)として評価Bとし、24時間暴露で割れを生じたものを、耐応力腐食割れ性に劣るもの(実用多少問題あり)として評価Cとした。この結果を、表6、表9、表12、表15及び表18では、耐応力腐食割れ性の応力腐食1の欄に示した。

[0090] また、上記の評価とは別に、もう一つの方法で耐応力腐食割れ性を評価した。

もう一つの応力腐食割れ試験は、付加応力に対する応力腐食割れの感受性を調べるため、樹脂製の片持ち梁ねじ式治具を用い、耐力の80%の曲げ応力を加えた圧延材を、上記のアンモニア雰囲気中に暴露し、応力緩和率から、耐応力腐食割れ性の評価を行った。つまり、微細なクラックが発生しておれば、元には戻らず、そのクラックの度合いが大きくなると応力緩和率が大きくなるので、耐応力腐食割れ性を評価できる。48時間暴露で応力緩和率が25%以下のものを、耐応力腐食割れ性に優れるものとして評価Aとし、応力緩和率が48時間暴露では25%を超えても24時間暴露では25%以下のものを、耐腐食割れ性が良好なもの(実用上の問題はない)として評価Bとし、24時間暴露で応力緩和率が25%を超えるものを、耐応力腐食割れ性に劣るもの(実用上問題あり)として評価Cとした。この結果を、表6、表9、表12、表15及び表18では、耐応力腐食割れ性の応力腐食2の欄に示した。

なお、本願で求める耐応力腐食割れ性は、高い信頼性や過酷な場合を想定したものである。

[0091] 更にもう1つの耐応力腐食割れ性の測定として、通信機械工業技術標準(1978.2.24改正のCES M0010-4)の雰囲気を採用した。すなわち、塩化アンモニウム(NH_4Cl)107gを700mlの蒸留水に溶解し、その溶液は、水酸化ナトリウム(NaOH)60gを250mlの蒸留水に溶解させた液を加え、PHが10.1になったとき、全量を1000mlになるように蒸留水で調整して試験液を得た。デシケータの底にこの試験液を入れ、試験片から70mm離れた位置で暴露した。デシケータは、

室温が20～22℃の場所で、72時間放置した。なお、本試験液、試験装置、および試験方法については、ASTM B858-06 Standard Test Method for Ammonia Vapor Test for Determining Susceptibility to Stress Corrosion Cracking in Copper Alloysに規定される方法に準じている。本願で求める耐応力腐食割れ性は、高い信頼性やより過酷な場合を想定したものであるもので、ASTMの方法では、24時間の暴露に対し、本願では72時間の暴露とした。

試験片は、前記と同様、付加応力に対する応力腐食割れの感受性を調べるため、樹脂製の片持ち梁ねじ式治具を用い、耐力の80%の曲げ応力を加えた圧延材を、上記の雰囲気中に暴露し、応力緩和率から、耐応力腐食割れ性の評価を行った。

72時間暴露で、応力緩和率が15%以下のものを、耐応力腐食割れ性に特に優れるものとして評価Sとし、応力緩和率が30%以下のものを耐応力腐食割れ性が優れるとして評価Aとし、応力緩和率が45%以下のものを、耐腐食割れ性が良好なもの（実用上の問題はない）とし評価Bとした。応力緩和率が45%以上、および、酸洗後、クラックが目視で観察された場合は、応力緩和率に関わらず、耐応力腐食割れ性に劣るもの（実用上問題あり）として評価Cとした。この結果を、表6、表9、表12、表15及び表18では、耐応力腐食割れ性の応力腐食3の欄に示した。

[0092] ばね限界値の測定は、JIS H 3130に記載される方法に従い、繰返ししたわみ式試験によって評価し、永久たわみ量が0.1mmを超えるまで試験を行った。

[0093] はんだぬれ性は、メニスコグラフ法で実施した。試験設備は、PHESCA（レスカ）製 型式：SAT-5200である。圧延方向から試験片を採取し、 $t: 0.3 \times W: 10 \times L: 25$ (mm) に切断した。使用したはんだは、Sn-3.5%Ag-0.7%Cuと純Snである。前処理として、アセトン脱脂→15%硫酸洗浄→水洗→アセトン脱脂、を実施した。フラックスとして、標準ロジンフラックス（株式会社タムラ製作所製NA200）を用いた。はんだ

浴温度を270℃、浸漬深さを2mm、浸漬速度を15mm/sec、浸漬時間15secの条件で評価試験を実施した。

はんだぬれ性の評価は、ゼロクロスタイムで行った。すなわち、はんだが浴に浸漬後、完全にぬれるまでに要する時間であり、ゼロクロスタイムが5秒以内、すなわちはんだ浴に浸漬後5秒以内に完全にぬれれば、はんだぬれ性が実用上問題がないとして評価Aとし、ゼロクロスタイムが2秒以内の場合は、特に優れるとして評価Sとした。ゼロクロスタイムが5秒を超えると、実用上問題があるので評価Cとした。なお、試料は、仕上げ圧延、または、回復熱処理の最終工程後、硫酸で洗浄、表面を800番の研磨紙で研磨し、酸化のない表面を得、1日間、室内環境で放置したものを使用した。なお、Sn-3.5%Ag-0.7%Cuについては、10日間、室内環境で放置したものも使用した。表6、表9、表12、表15及び表18で、「-1」は、1日後のSn-3.5%Ag-0.7%Cuでの試験結果、「-2」は10日後のSn-3.5%Ag-0.7%Cuでの試験結果、「-11」は、1日後の純Snでの試験結果である。

[0094] 再結晶粒の平均粒径の測定は、600倍、300倍、及び150倍等の金属顕微鏡写真で結晶粒の大きさに応じ、適宜倍率を選定し、JIS H 0501における伸銅品結晶粒度試験方法の求積法に準じて測定した。なお、双晶は結晶粒とはみなさない。金属顕微鏡から判断が困難なものは、FE-SEM-EBS P (Electron Back Scattering diffraction Pattern) 法によって求めた。すなわち、FE-SEMは日本電子株式会社製 JSM-7000F、解析にはTSLソリューションズOIM-Ver. 5.1を使用し、平均結晶粒度は解析倍率200倍と500倍の粒度マップ (Grain マップ) から求めた。平均結晶粒径の算出方法は求積法 (JIS H 0501) による。

なお、1つの結晶粒は、圧延により伸ばされるが、結晶粒の体積は、圧延によってほとんど変化することは無い。板材を圧延方向に平行、および圧延方向に垂直に切断した断面において、各々求積法によって測定された平均結

晶粒径の平均値を取れば、再結晶段階での平均結晶粒径を推定することが可能である。

[0095] 析出物の平均粒径は次のようにして求めた。500,000倍及び150,000倍（検出限界はそれぞれ、1.0nm、3nm）のTEMによる透過電子像を画像解析ソフト「WinROOF」を用いて析出物のコントラストを楕円近似し、長軸と短軸の相乗平均値を視野内の中の全ての析出粒子に対して求め、その平均値を平均粒子径とした。なお、50万倍、15万倍の測定で、粒径の検出限界をそれぞれ1.0nm、3nmとし、それ未満のものは、ノイズとして扱い、平均粒径の算出には含めなかった。なお、平均粒径が、概ね8nmを境にしてそれ以下のものは、500,000倍で、それ以上のものは、150,000倍で測定した。透過型電子顕微鏡の場合、冷間加工材では転位密度が高いため析出物の情報を正確に把握することは難しい。また、析出物の大きさは、冷間加工によっても変化しないので、今回の観察は、仕上げ冷間圧延工程前の再結晶熱処理工程後の再結晶部分を観察した。測定位置は、圧延材の表面、裏面の両面から板厚の1/4の長さ入った2箇所とし、2箇所の測定値を平均した。

[0096] 試験の結果を下記に示す。

（1）第1発明合金であって、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が2.0～8.0 μ mであり、析出物の平均粒子径が4.0～25.0nm、又は、該析出物の内で粒子径が4.0～25.0nmの析出物が占める個数の割合が70%以上であった圧延材を仕上げ冷間圧延したものは、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐力腐食割れ性、はんだぬれ性等に優れる（試験No. T8、T66参照）。

（2）第2発明合金であって、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が2.0～8.0 μ mであり、析出物の平均粒子径が4.0～25.0nm、又は、該析出物の内で粒子径が4.0～25.0nmの析出物が占める個数の割合が70%以上であった圧延材を仕上げ冷間圧延したものは、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐力腐食割れ性、はんだぬれ性等に優

れる（試験No. T36、T53参照）。

（3）第3発明合金であって、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ であり、析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ 、又は、該析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める個数の割合が70%以上であった圧延材を仕上げ冷間圧延したもの、あるいは、冷間圧延後に回復熱処理したものは、は、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、はんだぬれ性等に優れる（試験No. T720、T884等参照）。

（4）第4発明合金であって、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ であり、析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ 、又は、該析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める個数の割合が70%以上であった圧延材を仕上げ冷間圧延したもの、あるいは、冷間圧延後に回復熱処理したものは、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、はんだぬれ性等に優れる（試験No. T696、T712、T880等参照）。

（5）第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金及び第4発明合金であって、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ であり、析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ 、又は、該析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める割合が70%以上であった圧延材を仕上げ冷間圧延したものは、導電率が29% IACS以上、引張強度が 500 N/mm^2 以上、 $3200 \leq f_2 \leq 4100$ であり、圧延方向に対して0度をなす方向と90度をなす方向とでの引張強度の比が $0.95 \sim 1.05$ であり、圧延方向に対して0度をなす方向と90度をなす方向とでの耐力の比が $0.95 \sim 1.05$ であった。これらの銅合金板は、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性、はんだぬれ性等に優れる（試験No. T8、T36、T53、T66、T696、T724参照）。

（6）第1発明合金、第2発明合金、第3発明合金及び第4発明合金であって、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ であり、析出

物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ 、又は、該析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める割合が70%以上であった圧延材を仕上げ冷間圧延し、回復熱処理したものは、導電率が29% IACS以上、引張強度が 500 N/mm^2 以上、 $3200 \leq f_2 \leq 4100$ であり、圧延方向に対して0度をなす方向と90度をなす方向とでの引張強度の比が $0.95 \sim 1.05$ であり、圧延方向に対して0度をなす方向と90度をなす方向とでの耐力の比が $0.95 \sim 1.05$ であった。これらの銅合金板は、引張強度、耐力、ヤング率、導電率、曲げ加工性、はんだぬれ性、耐応力腐食割れ性、ばね限界値等に優れる（試験No. T1、T2、T18、T22、T47、T48、T64、T690、T710、T76、T78、T883、T884等参照）。

[0097] (7) 熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、仕上げ冷間圧延工程とを順に含み、熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が $800 \sim 940^\circ\text{C}$ であって最終圧延後の温度、又は 650°C から 350°C までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上であり、冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、再結晶熱処理工程における圧延材の最高到達温度 T_{max} ($^\circ\text{C}$) が $550 \leq T_{\text{max}} \leq 790$ 、であり、保持時間 t_m (min) が $0.04 \leq t_m \leq 2$ 、であり、熱処理指数 I_t が $460 \leq I_t \leq 580$ である製造条件によって、上記(5)で述べた銅合金板を得ることができる（試験No. T8、T36、T53、T66、T696、T724参照）。

(8) 熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、仕上げ冷間圧延工程と、回復熱処理工程とを順に含み、熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が $800 \sim 940^\circ\text{C}$ であって最終圧延後の温度、又は 650°C から 350°C までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が $1^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上であり、冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、再結晶熱処理工程における圧延材の最高到達温度 T_{max} ($^\circ\text{C}$) が $550 \leq T_{\text{max}} \leq 790$ 、であり、保持時間 t_m (min) が $0.04 \leq t_m \leq 2$ 、であり、熱処理指数 I_t が $460 \leq I_t \leq 580$ であり、回復熱処理工程における圧延材の最高到達温度 T

T_{max2} (°C) が $160 \leq T_{max2} \leq 650$ 、であり、保持時間 t_{m2} (min) が $0.02 \leq t_{m2} \leq 200$ 、であり、熱処理指数 I_t が $60 \leq I_t \leq 360$ である製造条件によって、上記 (6) で述べた銅合金板を得ることができる (試験 No. T1、T2、T18、T22、T47、T48、T64、T690、T710、T720、T76、T78、T883、T884 等参照)。

[0098] 発明合金を用いた場合において、下記のようにであった。

(1) 量産設備を用いた製造工程 A と実験設備を用いた製造工程 B の実施例合金では、製造条件が同等なら、両工程の再結晶熱処理後の金属組織は、結晶粒および析出物の大きさも揃い、それらの平均粒径もほぼ同等であり、ほぼ同等の特性が得られる (試験 No. T1、T12、T29、T40、T47、T56 等参照)。

(2) 製造条件が本発明の設定条件範囲内であり、Ni 量が 0.35% 以上、または 0.4% 以上で、且つ、 $[Ni] / [P]$ が 7 以上である場合には、応力緩和率が良好である (試験 No. T5、T31、T58、T65、T693 等参照)。

(3) 製造条件が本発明の設定条件範囲内であれば、Ni 量が少なくても応力緩和率は A 以上である (試験 No. T73、T87 等参照)。

Co、Fe を含有すると平均結晶粒径が小さくなり、引張強さ、耐力が高くなるが、伸びは低く、曲げ加工性は少し悪くなる。

Zn が 8.5% 以上であって、指数 f_1 が 17 以上の場合、ほとんどの工程で引張り強さが、 550 N/mm^2 以上の高強度合金が得られる。一方で、ヤング率が少し低くなり、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性が悪くなる。Ni 量が 0.4% 以上、且つ、 $[Ni] / [P]$ を 7 以上、40 以下、 $[Ni] / [Sn]$ を、0.55 以上、1.9 以下にすることにより、前記特性、およびバランス指数 f_2 、 f_{21} の悪化を最小限にすることができる。

(合金 No. 7 等 / 試験 No. T690、T710、T880、T884 等参照)

(4) 平均結晶粒径が、 $2 \sim 3.5 \mu\text{m}$ よりも、 $3.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ で大きいほど、または、工程 A 1、A 1 1 より、工程 A 3、A 3 1 のほうが、引張強さは少し低いが、応力緩和特性が少しよくなる（試験 N o. T 1 8、T 1 9、T 2 2、T 2 3 等参照）。

仕上げ圧延率が低い方ほど、工程 A 1 1、A 3 1 より、工程 A 1、A 3 のほうが、引張強さは少し低いが、圧延方向に対して 0 度をなす方向と 90 度をなす方向とでの引張強度、耐力の比が、1.0 に近く、応力緩和特性が少し良くなる。

(5) 再結晶熱処理工程後の平均再結晶粒径が $2.5 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であると、引張強度、耐力、導電率、曲げ加工性、耐応力腐食割れ性等の各特性が良好である（試験 N o. T 1、T 2、T 1 8、T 2 9、T 4 7 等参照）。また、平均再結晶粒径が $2.5 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であると、圧延方向に対して 0 度をなす方向と 90 度をなす方向とでの引張強度、耐力の比が $0.98 \sim 1.03$ であり、方向性がほとんど無い（試験 N o. T 1、T 1 4、T 2 6、T 2 9、T 8 5 等参照）。

(6) 再結晶熱処理工程後の平均再結晶粒径が $2.5 \mu\text{m}$ より小さく、特に $2.0 \mu\text{m}$ より小さいと、曲げ加工性が悪くなる（試験 N o. T 2 1、T 3 2、T 9 2 等参照）。また、圧延方向に対して 0 度をなす方向と 90 度をなす方向とでの引張強度、耐力の比が悪くなる。また、応力緩和特性も悪くなる。

平均再結晶粒径が $2.0 \mu\text{m}$ より小さいと、最終の仕上げ冷間圧延の冷間加工率を低くしても、曲げ加工性や、方向性は、余り改善されない（試験 N o. T 2 8、T 4 6 参照）。

(7) 再結晶熱処理工程後の平均再結晶粒径が $8.0 \mu\text{m}$ より大きいと、引張強度が低くなる（試験 N o. T 7、T 2 4、T 3 5、T 5 2、T 9 0、T 1 0 5 等参照）。

(8) 再結晶熱処理工程での熱処理指数 I_t が 460 より小さいと、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が小さくなり、曲げ加工性、応力緩和率が悪化

する（試験N o. T 4等参照）。また、I t が460より小さいと、析出粒子の平均粒径が小さくなり、曲げ加工性が悪くなる（試験N o. T 4、T 21、T 32等参照）。また、圧延方向に対して0度をなす方向と90度をなす方向とでの引張強度、耐力の比が悪くなる。

（9）再結晶熱処理工程での熱処理指数I t が580より大きいと、再結晶熱処理工程後の析出粒子の平均粒径が大きくなり、引張強度、及び導電率が低下する。また、引張強度や耐力の方向性が悪化する（試験N o. T 7、T 24、T 35、T 52等参照）。

（10）熱間圧延後の冷却速度が設定条件範囲より遅いと、析出粒子の平均粒径がやや大きく、不均一な析出状態になり、引張強度が低く、応力緩和特性も悪くなる（試験N o. T 13、T 41、T 57等参照）。

再結晶熱処理工程での熱処理指数I t の条件範囲（460～580）の上限付近のI t が565及び566で熱処理を施した銅合金板は、平均結晶粒径が、約5 μ mでやや大きくなるが、引張強度がやや低いが、析出粒子が均一に分布しており、応力緩和特性はよい（試験N o. T 5、T 6、T 22、T 23、T 33、T 34、T 50、T 51等参照）。最終の仕上げ冷間圧延の冷間加工率を高く取ると、本願発明合金圧延材は、曲げ加工性、応力緩和特性を損なわずに、強度が向上する（試験N o. T 2、T 19、T 63、T 80、T 6、T 23等参照）。

（11）焼鈍工程の温度条件が580℃×4時間の場合、又は、第2冷間圧延工程での冷間加工率が設定条件範囲より小さいと、 $D0 \leq D1 \times 4 \times (RE / 100)$ の関係を満たさなくなり、再結晶熱処理工程後の析出粒子が大きくなり、再結晶粒が大きい結晶粒と小さい結晶粒が混在した混粒状態になる。その結果、平均結晶粒径がやや大きくなり、引張強度や耐力の方向性が生じ、曲げ加工性が悪化する（試験N o. T 17、T 45等参照）。

（12）第2冷間圧延率が低いと、再結晶熱処理工程後の析出粒子が大きくなり、再結晶粒が大きい結晶粒と小さい結晶粒が混在した混粒状態になる。その結果、平均結晶粒径がやや大きくなり、引張強度や耐力の方向性が生じ

、曲げ加工性が悪化する（試験No. T15、T43等参照）。

ヤング率は、本発明合金ですべて、 100 kN/mm^2 以上であるが、Ni含有量が多いほど、またはZn含有量が少ない方が、高い。また、回復熱処理を行うと高くなる。比較例合金No. 39は 100 kN/mm^2 に達しなかった。

はんだめれ性は、本発明合金すべて優れるまたは良好であった。10日間放置しても、はんだめれ性の低下する合金が少なく、Ni含有量が高いほど、Zn含有量が少ないほど良い結果であった。

（13）仕上げ圧延後の銅合金材をSnめっきに相当する条件で熱処理すれば、銅合金材の応力緩和特性、曲げ加工性、バランス指数 f_2 、 f_{21} 、伸び、方向性、導電率等が向上する。回復熱処理を省いても、良好な特性を備える（試験No. T9、T25、T37等参照）。

（14）回復熱処理後、Snめっきに相当する条件で熱処理しても、回復熱処理前の銅合金材と同等の引張強さ、耐力、方向性、ばね特性、ヤング率、応力緩和特性、曲げ加工性、伸び、導電率、耐食性、バランス指数 f_2 、 f_{21} 等良好な特性は維持される（試験No. T10、T26、T38等参照）。

（15）最終の熱処理を $450^\circ\text{C} \times 4$ 時間のバッチ焼鈍で実施しても、平均結晶粒径、析出物の大きさが、本願で規定されている範囲にあれば、高温の短時間焼鈍に比べ、引張強さ、耐力、方向性、ばね特性、応力緩和特性、伸び、およびバランス指数 f_2 、 f_{21} が少し悪くなるが、良好な特性を備える（試験No. T11、T27、T39等参照）。

（16）第1冷間圧延工程、および焼鈍工程を省略し、第2冷間圧延工程と再結晶熱処理工程だけで実施しても（工程B43）、再結晶熱処理工程後の金属組織は、結晶粒および析出粒子の大きさが揃い、平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0\text{ }\mu\text{m}$ 、析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0\text{ nm}$ であるので、第1冷間圧延工程、および焼鈍工程を含んだ工程で作られた合金（工程B1）と、ほぼ同等の引張強さ、耐力、方向性、ばね特性、ヤング率、応力緩和特

性、曲げ加工性、伸び、導電率、耐食性、バランス指数 f_2 、 f_{21} 等の特性が得られる（試験 No. T12、T171、T56、T611 等参照）。

[0099] 組成について、下記のようにあった。

(1) P、Co の含有量が第 2 発明合金の条件範囲より多いと、P、Co、Fe の固有の影響、及び再結晶熱処理工程後の析出粒子の平均粒径が小さくなることにより、平均結晶粒径が小さくなり、バランス指数 f_2 、 f_{21} が小さくなる。引張強度や耐力の方向性、曲げ加工性、応力緩和率が悪化する（合金 No. 23、24 / 試験 No. T92、T93 等参照）。

(2) Zn、Sn の含有量が第 1、第 2 発明合金の条件範囲より少ないと、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が大きくなり、引張強度が低くなり、バランス指数 f_2 、 f_{21} が小さくなる。また、引張強度や耐力の方向性が悪くなり、応力緩和率が悪化し、ヤング率も低くなる（合金 No. 26、28 / 試験 No. T96、T100 等参照）。特に Ni を含有しても Ni 含有量に見合った効果が得られず、応力緩和特性が悪い。

Zn 量 4.5 質量% 付近が、バランス指数 f_2 、 f_{21} 、引張強度、応力緩和特性を満足するための、境界値である（合金 No. 6、16、161、162、163 等参照）。

Sn 量 0.4 質量% 付近が、バランス指数 f_2 、 f_{21} 、引張強度、応力緩和特性を満足するための、境界値である。（合金 No. 7、168、184 等参照）

(3) Zn の含有量が発明合金の条件範囲より多いと、バランス指数 f_2 、 f_{21} が小さく、導電率、引張強度や耐力の方向性、応力緩和率、曲げ加工性が悪化する。また、耐応力腐食割れ性も悪化し、ヤング率も低くなる（合金 No. 40 / 試験 No. T110 等参照）。

Sn 含有量が多いと、導電率が悪くなり、曲げ加工性もあまりよくない（合金 No. 30 / 試験 No. T102 参照）。

Ni 量が 0.35 質量% を超える応力緩和特性に優れる合金において、Ni / P の値が、7 ~ 40 から外れると、また、Ni / Sn の値が、好ましい

範囲である0.55～1.9から外れると、Ni含有量に見合った効果が得られず、応力緩和特性があまりよくない（合金No. 29、44、45等参照）。Niが多く含有するとヤング率が高くなる。特に応力緩和特性に関し、 $Ni/Sn:0.55$ 、 $Ni/Sn:1.9$ が、Znが8.5%以上、 f_1 が1.7以上の合金の場合の1つの閾値と思われる（合金No. 182、184等参照）。同様に、 $Ni/P:7$ 、および $Ni/P:40$ が、1つの閾値と思われる（合金No. 181、185等参照）。

（4）組成指数 f_1 が発明合金の条件範囲よりも小さいと、再結晶熱処理工程後の平均結晶粒径が大きく、引張強度が低く、引張強度や耐力の方向性も悪い。また、応力緩和率が悪い（試験No. T103、T105、T106等参照）。特にNiを0.35%以上含有しても、Ni含有量に見合った効果が得られず、応力緩和特性が悪い。また、組成指数 f_1 の値、約1.1が、バランス指数 f_2 、 f_{21} 、引張強度、応力緩和特性を満足するための、境界値である（合金No. 163等参照）。また、組成指数 f_1 の値が1.2を超えると、さらに、バランス指数 f_2 、 f_{21} 、引張強度、応力緩和特性がよくなる（合金No. 166、167等参照）。

（5）組成指数 f_1 が発明合金の条件範囲よりも大きいと導電率が低く、バランス指数 f_2 、 f_{21} が小さく、引張強度や耐力の方向性、曲げ加工性も悪い。また、ヤング率が低く、耐応力腐食割れ性、応力緩和率も悪い（試験No. T111、112等参照）。また、組成指数 f_1 の値、約1.9が、バランス指数 f_2 、 f_{21} 、導電率、曲げ加工性、ヤング率、耐応力腐食割れ性、応力緩和特性、方向性を満足するための、境界値である（合金No. 183、41、42等参照）。さらに、組成指数 f_1 の値が1.8より小さいと、バランス指数 f_2 、 f_{21} 、導電率、耐応力腐食割れ性、応力緩和特性、引張強度や耐力の方向性、曲げ加工性がよくなる（合金No. 7、8、9等参照）。

以上のように、Zn、Sn、Ni、P、Co、Feの濃度が、所定の濃度範囲にあっても、組成指数 f_1 の値が1.1～1.9の範囲から外れると、バラ

ンス指数 f_2 、 f_{21} 、導電率、耐応力腐食割れ性、応力緩和特性、方向性のいずれかを満足しない。

(6) C_r を0.05質量%含有すると、平均結晶粒径が小さくなり、曲げ加工性、方向性が悪くなる(合金No. 38/試験No. T108参照)。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の端子・コネクタ材用銅合金板は、強度が高く、ヤング率が高く、耐食性がよく、導電率と引張強度と伸びとのバランスに優れ、はんだぬれ性に優れ、且つ、引張強度と耐力の方向性が無い。このため、本発明の端子・コネクタ材用銅合金板は、コネクタ、端子は勿論のこと、リレー、ばね、スイッチ、半導体用途、リードフレーム等の構成材等として好適に適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 4.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.20～0.85質量%のNiとを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]質量%と、Snの含有量[Sn]質量%と、Pの含有量[P]質量%と、Niの含有量[Ni]質量%とは、 $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ の関係を有し、かつ、Niが0.35～0.85質量%である場合には、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ となる関係を有し、平均結晶粒径が2.0～8.0 μm であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が4.0～25.0nmであるか、又は、前記析出物の内で粒子径が4.0～25.0nmの析出物が占める個数の割合が70%以上であり、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性として150℃、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板。
- [請求項2] 4.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.20～0.85質量%のNiとを含有し、かつ、0.005～0.08質量%のCo及び0.004～0.04質量%のFeのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]質量%と、Snの含有量[Sn]質量%と、Pの含有量[P]質量%と、Coの含有量[Co]質量%と、Niの含有量[Ni]質量%とは、 $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ の関係を有し、かつ、Niが0.35～0.85質量%である場合には、 $7 \leq [Ni] / [P] \leq 40$ となる関係を有し、平均結晶粒径が2.0～8.0 μm であり、円形状又は楕円形状

の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める個数の割合が70%以上であり、導電率が $29\% \text{ IACS}$ 以上であり、耐応力緩和特性として 150°C 、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板。

[請求項3] 8.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.40～0.85質量%のNiとを含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]質量%と、Snの含有量[Sn]質量%と、Pの含有量[P]質量%と、Niの含有量[Ni]質量%とは、 $17 \leq [\text{Zn}] + 7.5 \times [\text{Sn}] + 16 \times [\text{P}] + 3.5 \times [\text{Ni}] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [\text{Ni}] / [\text{P}] \leq 40$ 、かつ、 $0.55 \leq [\text{Ni}] / [\text{Sn}] \leq 1.9$ となる関係を有し、平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 \text{ nm}$ の析出物が占める個数の割合が70%以上であり、導電率が $29\% \text{ IACS}$ 以上であり、耐応力緩和特性として 150°C 、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、耐応力腐食割れ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板。

[請求項4] 8.5～12.0質量%のZnと、0.40～0.9質量%のSnと、0.01～0.08質量%のPと、0.40～0.85質量%のNiとを含有し、かつ、0.005～0.08質量%のCo及び0.004～0.04質量%のFeのいずれか一方又は両方を含有し、残部がCu及び不可避不純物からなり、Znの含有量[Zn]質量%と、

S nの含有量 [S n] 質量%と、Pの含有量 [P] 質量%と、C oの含有量 [C o] 質量%と、N iの含有量 [N i] 質量%とは、 $17 \leq [Z n] + 7.5 \times [S n] + 16 \times [P] + 10 \times [C o] + 3.5 \times [N i] \leq 19$ の関係を有し、かつ、 $7 \leq [N i] / [P] \leq 40$ と、かつ、 $0.55 \leq [N i] / [S n] \leq 1.9$ なる関係を有し、平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu m$ であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ の析出物が占める個数の割合が70%以上であり、導電率が29% IACS以上であり、耐応力緩和特性として150℃、1000時間で応力緩和率が30%以下であり、曲げ加工性がW曲げで $R/t \leq 0.5$ であり、はんだぬれ性に優れ、耐応力腐食割れ性に優れ、ヤング率が $100 \times 10^3 N/mm^2$ 以上であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板。

[請求項 5]

平均結晶粒径が $2.0 \sim 8.0 \mu m$ であり、円形状又は楕円形状の析出物の平均粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ であるか、又は、前記析出物の内で粒子径が $4.0 \sim 25.0 nm$ の析出物が占める個数の割合が70%以上である銅合金材料が冷間圧延される仕上げ冷間圧延工程と、必要に応じて前記仕上げ冷間圧延工程の後に実施される回復熱処理工程と、を含む製造工程によって製造され、導電率をC (% IACS) とし、圧延方向に対して0度をなす方向での引張強度と耐力と伸びとをそれぞれ $P_w (N/mm^2)$ 、 $P_y (N/mm^2)$ 、L (%) としたとき、前記仕上げ冷間圧延工程後、または前記回復熱処理工程後に、 $C \geq 29$ 、 $P_w \geq 500$ 、 $3200 \leq [P_w \times \{(100 + L) / 100\} \times C^{1/2}] \leq 4100$ 、または、 $C \geq 29$ 、 $P_y \geq 480$ 、 $3100 \leq [P_y \times \{(100 + L) / 100\} \times C^{1/2}] \leq 4000$ であり、圧延方向に対して0度をなす方向の引張強度と圧延方向に対して90度をなす方向の引張強度との比が $0.95 \sim 1.05$ である、または圧延方向に対して0度をなす方

向の耐力と圧延方向に対して90度をなす方向の耐力との比が0.95～1.05であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の端子・コネクタ材用銅合金板。

[請求項6]

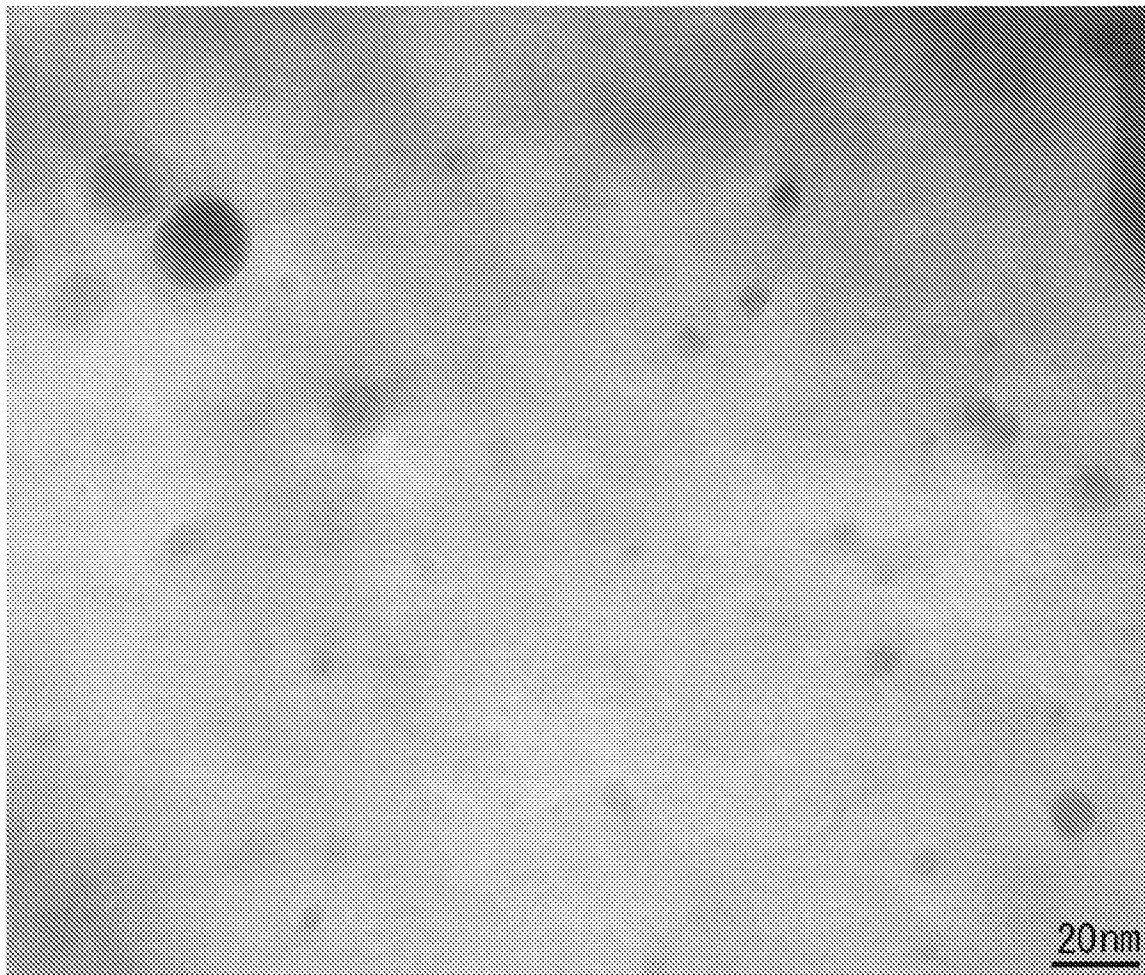
請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法であって、熱間圧延工程と、冷間圧延工程と、再結晶熱処理工程と、仕上げ冷間圧延工程とをこの順に含み、前記熱間圧延工程の熱間圧延開始温度が800～940℃であって、最終圧延後の温度又は650℃から350℃までの温度領域の銅合金材料の冷却速度が1℃/秒以上であり、前記冷間圧延工程での冷間加工率が55%以上であり、前記再結晶熱処理工程は、前記銅合金材料を所定の温度に加熱する加熱ステップと、該加熱ステップ後に該銅合金材料を所定の温度に所定の時間保持する保持ステップと、該保持ステップ後に該銅合金材料を所定の温度まで冷却する冷却ステップを具備し、前記再結晶熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を T_{max} (℃)とし、該銅合金材料の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を t_m (min)とし、前記冷間圧延工程での冷間加工率を RE (%)としたときに、 $550 \leq T_{max} \leq 790$ 、 $0.04 \leq t_m \leq 2$ 、 $460 \leq \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} \leq 580$ であることを特徴とする端子・コネクタ材用銅合金板の製造方法。

[請求項7]

前記仕上げ冷間圧延工程の後に回復熱処理工程を実施し、前記回復熱処理工程において、該銅合金材料の最高到達温度を T_{max2} (℃)とし、該銅合金材料の最高到達温度より50℃低い温度から最高到達温度までの温度領域での保持時間を t_{m2} (min)とし、前記仕上げ冷間圧延工程での冷間加工率を $RE2$ (%)としたときに、 $160 \leq T_{max2} \leq 650$ 、 $0.02 \leq t_{m2} \leq 200$ 、 $60 \leq \{T_{max2} - 40 \times t_{m2}^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2/100)^{1/2}\} \leq 360$ であることを特徴とする請求項6に記載の端子・コネクタ材用銅

合金板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/04(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/08(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)

C22C9/04, C22F1/00, C22F1/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2008-231492 A (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2009-62610 A (Dowa Metaltech Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2005-163127 A (Kobe Steel, Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), entire text (Family: none)	1-7

☒ 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
26 April, 2013 (26.04.13)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057808

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 6-184679 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 05 July 1994 (05.07.1994), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 1-189805 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 31 July 1989 (31.07.1989), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2002-294368 A (Kobe Steel, Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), entire text (Family: none)	1-7
P,A	JP 5153949 B1 (JX Nippon Mining & Metals Corp.), 27 February 2013 (27.02.2013), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C22C9/04(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. C22C9/04, C22F1/00, C22F1/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 2008-231492 A（DOWAメタルテック株式会社）2008. 10. 02, 文書全体（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2009-62610 A（DOWAメタルテック株式会社）2009. 03. 26, 文書全体（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2005-163127 A（株式会社神戸製鋼所）2005. 06. 23, 文書全体（ファミリーなし）	1-7

☒ 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

2 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

宮部 裕一

4 K

3 8 4 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 5

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 6-184679 A (三井金属鉱業株式会社) 1994. 07. 05, 文書全体 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 1-189805 A (同和鉱業株式会社) 1989. 07. 31, 文書全体 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2002-294368 A (株式会社神戸製鋼所) 2002. 10. 09, 文書全体 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 5153949 B1 (J X日鉱日石金属株式会社) 2013. 02. 27, 文書全体 (ファミリーなし)	1-7