

(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
2011年10月13日(13.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/125558 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 9/06 (2006.01)	C22C 9/10 (2006.01)
C22C 9/00 (2006.01)	C22F 1/08 (2006.01)
C22C 9/02 (2006.01)	H01B 1/02 (2006.01)
C22C 9/04 (2006.01)	H01B 5/02 (2006.01)
C22C 9/05 (2006.01)	C22F 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2011/057441

(22) 国際出願日:

2011年3月25日(25.03.2011)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願 2010-083736 2010年3月31日(31.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J
X日鉱日石金属株式会社 (JX Nippon Mining &
Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代
田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新見 壽宏
(NIIMI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒2530101 神奈川県高
座郡寒川町倉見三番地J X日鉱日石金属株式
会社倉見工場内 Kanagawa (JP). 加藤 弘徳
(KATO, Hironori) [JP/JP]; 〒2530101 神奈川県高座

郡寒川町倉見三番地J X日鉱日石金属株式
会社倉見工場内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: アクシス国際特許業務法人 (AXIS Patent
International); 〒1030027 東京都中央区日本橋3
丁目13番11号油脂工業会館 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, 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.

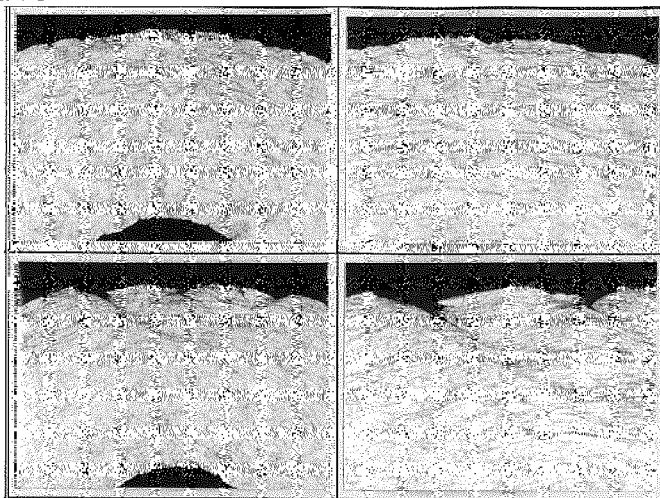
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CU-NI-SI ALLOY WITH EXCELLENT BENDABILITY

(54) 発明の名称: 曲げ加工性に優れたCu-Ni-Si系合金

[図3]



(57) Abstract: Disclosed is a Cu-Ni-Si alloy strip which contains 0.8-4.6 mass% Ni and 0.3-1.6 mass% Si and may contain one or more optional elements selected from Sn, Zn, Fe, Co, Cr, Mg, and Mn in a total amount of 2.0 mass% or less, and in which the number of shear bands in the surface layer is up to 1.0 time the number of shear bands in the sheet-thickness center part. The alloy strip has high strength and has an excellent appearance after being bent. Preferably, the number of shear bands in the surface layer is 10 or less per 10,000 μm^2 , and the number of 1-10 μm precipitate particles in the surface layer is 1.0×10^2 or less per mm^2 , the number of 1-10 μm precipitate particles in the surface layer being up to 1.0 time the number thereof in the center part.

(57) 要約: Ni O. 8~4.6 質
量%及びSi O. 3~1.6 質
量%、並びに任意成分Sn、Z
n、Fe、Co、Cr、Mg及び
Mnのうち1種以上を総量2.0
質量%以下含有し、表層のせん断

帯の線の本数が、板厚中央部のせん断帯の線の本数に対して1.0以下である、高強度で曲げ加工後の
外観に優れたCu-Ni-Si系合金条であり、好ましくは表層のせん断帯本数が10本/10000 μm^2
以下、表層の1~10 μm の析出物粒子個数が1.0 $\times 10^2$ 個/ mm^2 以下、表層の1~10 μm 析
出物粒子数が中央部の数に対し1.0以下である。

WO 2011/125558 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 曲げ加工性に優れたCu-Ni-Si系合金

技術分野

[0001] 本発明はリードフレームやコネクタ等の電子材料、車載コネクタ用端子などに利用される高強度銅合金に関する。詳細には、曲げ加工後の曲げ部外観にしわや割れを生じない優れた曲げ加工性及び曲げ部外観を示す高強度銅合金に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ等の電子機器や車載コネクタでの高密度実装化が進展し、その部品は著しく軽薄・短小化している。使用される材料も薄肉化の傾向が顕著で、材料にはより高強度なものが求められている。また、部品の形状も複雑化し、従来よりも厳しい曲げ加工が施されるケースが増えており、高強度化しても曲げ性は従来材と同等、もしくは箱曲げや180度密着曲げだけではなく、板厚を減厚させるつぶし加工後に曲げを行い割れが無いことなど、更に優れた曲げ加工性が要求されてきている。

[0003] これら電気機器用部材には強度と導電性及び曲げ性のバランスが優れているコルソン合金（Cu-Ni-Si系銅合金）が使用される。一般的には合金の強度を高めると曲げ性が悪化し、また、曲げ性が良いものは強度が低い。そこで、強度と曲げ性を両立させる改善が種々行われてきた。例えば特許文献1及び2では、特定元素を一定量含有するコルソン合金において、Ni及びSiからなる析出物並びに特定元素を含有する析出物それぞれの粒径及び個数を制御することにより、引張強度及び曲げ加工性、その他耐応力緩和特性に優れた銅合金を開示している。また、特許文献3では、コルソン合金表面を平滑化するとともに圧縮残留応力を付与して製品曲げによる引張応力に対抗させ、クラックの発生を抑制している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-161148号公報

特許文献2：特開2006-265731号公報

特許文献3：特開2005-48262号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] コルソン合金の曲げ部外観、特に曲げ軸が圧延方向と直行する曲げ（GW）の外観はりん青銅のそれよりも劣り、肌荒れが大きい特徴がある。もし端子において割れが発生した場合、端子に求められる特性の導電性およびバネ性が失われ、製品の信頼性が損なわれるため、製品曲げ部の外観検査が通常行われている。しかし、例えば、最先端の超小型端子の曲げ部の外観の状況を裸眼で確認するのは難しく、曲げプレス後の状況を確認する検査工程では拡大鏡を使用して目視する、またはCCDカメラによる表面検査装置により確認するなど治具や機械に頼らざるを得ない。この検査の際、実際には割れてはいないが、曲げ部外観の肌荒れが激しいため割れと区別が困難な場合は検査確認に時間がかかり検査効率が低下する。そこで、超小型電子機器材料に使用されるコルソン合金には、ただ曲げ部に割れが発生しなければ良いのではなく、曲げ部の肌荒れも小さいものが求められるようになってきている。

[0006] しかし、特許文献1、2の実施例中、最も曲げ性が良好なものでも MBR/t （割れが発生せずに曲げ可能な最小曲げ半径と板厚の比）は0.5で従来からあるコルソン合金の強度と曲げ性の関係から脱却しておらず、近年求められている厳しい曲げ加工には対応できない。更に、同実施例では最も曲げ性が良好な MBR/t が0.5以上であることから曲げ部のしわも大きいと考えられ、厳しい曲げ加工及びその外観検査が要求される超小型コネクタ端子用途には不向きである。

又、特許文献3は繰り返し曲げに対する疲労特性を向上させることを目的として製品表面粗さには着目しているが、曲げ加工後の曲げ部外観の改良を

目的としていない。従って、曲げ加工前の表面粗さのみ評価され、曲げ加工後は評価されていない。

本発明は、コルソン系銅合金の優れた曲げ性、詳しくは割れのみならず、GW (good way) の曲げ加工後の、従来注目されていなかった曲げ部の肌荒れを改良することを目的とした。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、GWの曲げ性及び曲げ部の肌荒れの改善を目的として研究した結果、異物や欠陥などの不均一伸びの起点となる部分を表面近くから排除し、板厚中央部（下記表層以外の部分）に比べて表層（材料表面から板厚の1/6深さまで）のせん断帯の形成を抑えることにより材料本来の引張強さ、0.2%耐力、ばね限界値などの機械的特性はそのままにGWの曲げ部の肌荒れを改善できることを発見して本発明を完成させた。

本発明は下記構成を有する。

(1) 質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する) $Ni: 0.8 \sim 4.6\%$ 及び $Si: 0.3 \sim 1.6\%$ 、並びに任意成分 Sn 、 Zn 、 Fe 、 Co 、 Cr 、 Mg 及び Mn のうち1種以上を総量で2.0%以下の範囲で含有し、残部が Cu 及び不可避免的不純物から成る銅合金であって、材料表面から板厚の1/6深さまで(以下「表層」と表記する)のせん断帯の線の本数 S_s と、材料表層以外の部分(以下「板厚中央部」と表記する。)のせん断帯の線の本数 S_c の比 S_s/S_c が1.0以下であることを特徴とする、高強度でかつ曲げ加工後の外観にも優れた $Cu-Ni-Si$ 系合金条。

(2) 材料表層のせん断帯の線の本数が10本/10000 μm^2 以下であることを特徴とする(1)に記載の $Cu-Ni-Si$ 系合金条。

(3) 材料表層では、粒径1~10 μm の析出物の個数が 1.0×10^2 個/ mm^2 以下であり、かつ表層における粒径1~10 μm の析出物の個数 N_s と、板厚中央部における粒径1~10 μm の析出物の個数 N_c の比 N_s/N_c が1.0以下であることを特徴とする(1)又は(2)に記載の $Cu-Ni-Si$ 系合金条。

発明の効果

[0008] 本発明は、端子、コネクタ等電子材料用銅合金として好適な優れた曲げ加工性及びしわのない曲げ部外観を示す高強度銅合金を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例4で製造された合金条の圧延方向と平行な板厚断面の表層部を撮影した光学顕微鏡写真（800倍）である。（曲げ変形前）

[図2]本発明品の合金条の板厚中心部を撮影した光学顕微鏡写真（800倍）である。（曲げ変形前、参考図）

[図3]実施例4（上）及び比較例34（下）で製造された合金条を曲げ加工性評価試験した後の、圧延方向と平行な板厚断面を撮影した光学顕微鏡写真（左200倍、右400倍）である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の特定要素を以下に説明する。

（1）銅合金の組成

Ni：NiはSiと反応してNi₂Si組成の化合物を生成しCuマトリックス中に析出して、導電性の低下を抑えて強度を大幅に向上させる。本発明の銅合金へのNi添加量は0.8～4.6%（質量%、以下同じ）であり、0.8%未満では析出量が少なく十分な強度が得られず、4.6%を超えると鑄造又は熱間加工時に強度向上に寄与しない析出物が生成し、添加量に見合う強度が得られないばかりか、熱間加工性や曲げ加工性に悪影響を及ぼし、又析出物が粗大化してリードフレーム端面から突出して貴金属めっきの密着性を悪化させる。

[0011] Si：Siは導電性に悪影響を及ぼすことなくNiと反応してNi₂Si組成の化合物を生成する。従ってNiの添加量が決まると最適なSi添加量が決まる。本発明の銅合金へのSi添加量は0.3～1.6%であり、0.3%未満では、Niの場合と同様に十分な強度が得られず、1.6%を超えるとNiの場合と同様の種々の問題が生じる。

[0012] Sn：Snを含有することにより強度が高くなる事が期待される。しかし

、通常は、S nめっきが施されたコネクタ等の電子材料をスクラップとして回収し、製錬工程無しに低コストで再利用する場合には不可避免的に再利用銅合金材料に含まれ、2. 0質量%を超えると導電率が低下することから、上限を2. 0質量%とした。

Z n : Z nは銅合金に錫めっきを行った場合の錫めっき層の耐熱剥離性などの耐熱性を向上させるが、2. 0質量%を超えると導電率が低下することから、上限を2. 0質量%とした。

M g : M gは応力緩和特性を向上させるが、めっきの耐熱剥離性を劣化させる成分であり2. 0質量%を超えるとめっきの耐熱剥離性が低下する。

F e、C o、C r、M n : F e及びC oはS iと反応して珪化物を形成して析出して、強度向上に寄与する。C r及びM nは更に熱間圧延性を改善する効果も有する。この理由は、これらの元素が硫黄との親和性が強いいため不可避免的に合金中に存在する硫黄と化合物を形成し、熱間圧延割れの原因となるインゴット粒界への硫黄の偏析を軽減するためである。これら元素1種以上の添加量は、総量で2. 0%以下であり、2. 0%を超えると、導電性の低下を招くので好ましくない。

[0013] (2) 曲げしわの原因

一般に、材料を曲げ加工する場合、曲げ部最外周に最も歪が付与される。曲げ加工において特定の歪値までは材料表面が均一に伸びるが、特定の歪値を境界に局部的に伸びが小さくなり、曲げしわが発生する。曲げ加工が進むとこのしわを起点に割れが入る。局部的に伸びが小さくなる（以降、不均一伸び）現象が生じる歪限界値は材料の機械的特性に依存するところも大きい。材料内に異物や欠陥などの不均一伸びの起点となる物が存在すると、材料本来の機械的特性に応じた歪限界値以下で不均一伸びが生じやすく、曲げ部のしわが大きくなる傾向がある。従って、これら不均一伸びが生じる起点を少なくすることにより曲げしわを小さくできる。

なお、材料内部に不均一伸びが生じる起点が存在すると、材料表面に存在する起点ほどではないが、これが原因で材料表面に影響を及ぼすため、材料

内部についても不均一伸びが生じる起点を少なくすることが望ましい。

不均一伸びの起点となる因子としては、材料表面の粗さ、表層に存在する析出物が挙げられる。材料表面の粗さは、最終圧延ロール表面の表面研磨等の従来手段で小さくすることは可能であるが、それだけでは最新の超小型端子に要求される曲げ加工に対応できない。

[0014] (3) 金属組織内のせん断帯

一般的に銅合金は、金属結晶の粒径（結晶微細化）や析出物の量、粒径、分布（析出強化）等の調整により強化できるが、最終冷間圧延の加工度調整によっても強化できる（加工強化）。圧延では、長手方向に張力が負荷された材料に対し、鉛直方向から圧延ロールによる荷重が加えられ、材料が変形（圧延）されていく。この圧延の際には、せん断的な変形が局所的に集中し、結晶粒組織が変形破壊されてせん断帯と呼ばれる帯状の組織が結晶方位とは無関係に形成される。

本発明のせん断帯の線とは、圧延加工された材料の圧延方向に平行な板厚断面を観察した場合に認められる、圧延方向に平行に並ぶ扁平結晶粒組織と約 $10 \sim 60^\circ$ の角度で交差して存在する線をいう。例えば、図2の楕円で囲まれた部分では左下から右上に続く複数のせん断帯が平行に並んでいるのを確認できる。

[0015] せん断帯は変形が局部的に集中した組織、すなわち歪が多くたまって転位密度が増加している部分であり、周りの組織に比べ変形しにくい。このため、せん断帯が存在する材料では、曲げ加工した際にせん断帯を起点に不均一伸びが生じ、不均一伸びが表面まで達する場合にはしわや割れが発生する。しかし、せん断帯が形成されるまで圧延加工をしないと加工強化はできず、要求される合金強度を達成することができないため、最終冷間圧延後の製品は必然的にせん断帯を内在させている。

本発明者らはせん断帯の分布に着目し、材料表面近くのせん断帯が少ないほど表面に達する不均一伸びが生じにくいため、割れやしわが少なくなることを見出した。即ち、せん断帯として具現化される歪が板厚中央部より表層

で少ない場合には、曲げ加工の際に割れやしわが発生しにくい。具体的には、最終圧延後の材料表層に観察されるせん断帯の線の本数 S_s と、板厚中央部（表層以外の部分）のせん断帯の線の本数 S_c の比 S_s/S_c が1.0以下、好ましくは0.95以下であれば、激しい曲げ加工の際にも曲げしわの発生が少なくなる。

更に、最終圧延後の材料表層のせん断帯の線の本数が好ましくは10本/ $10000\mu m^2$ 以下、更に好ましくは5本/ $10000\mu m^2$ 以下であれば、曲げしわの発生がより少なくなる。

なお、最終圧延での総加工度を低くして加工強化を充分に行わず、材料の表層でも板厚中央部でもせん断帯が少なかった場合は、高強度な本発明の合金条を得ることはできない。

[0016] ここで、せん断帯は、圧延方向に平行な板厚断面を機械研磨後、希硫酸や希硝酸等の酸性水溶液に浸漬させてエッチングし、結晶粒界とせん断帯を現出させた後、光学顕微鏡を用いて200～800倍程度の倍率で観察できる（図1～3参照）。せん断帯の線は、圧延方向に対して約10～60°の傾きで、結晶粒界と1ヶ所以上で交差している長さ5 μm 以上の線である。せん断帯の通常の大きさは、幅1 μm 以下、長さ5～30 μm である。

なお、図1～3で示される写真では左右両方向に向けてリバース圧延を行ったので、せん断帯もそれぞれの方向に対して形成され、せん断帯の線の角度は左右両方向に向かっている。

[0017] （4）析出物の粒径及び数

せん断帯は歪がたまる部分に発生しやすい。そして、歪は組織が不連続となる部分、すなわちコルソン系合金では析出物粒子の周辺に局所的にたまりやすい。よって、析出物粒子の密度が低ければ歪の局所化も抑えられ、せん断帯も発生しにくくなる。ここで、本発明の「析出物」は、鑄造時の凝固過程に生じる晶出物、溶解時の溶湯内での反応により生じる酸化物や硫化物等、鑄塊凝固後の冷却過程、熱間圧延後、溶体化処理後の冷却過程及び時効処理時にCuマトリックス母材中に析出する析出物等の金属化合物を包括して

総称する。従って、析出物粒子は、Ni及びSiからなる粒子もあれば、この粒子に更に添加合金元素が加わったもの、Ni及びSiのいずれか一方を含まない、もしくは両方を含まないものもある。

析出物の粒径及び数は、材料を塩化第二鉄水溶液でエッチング後に、FE-SEM（電解放射型走査電子顕微鏡）を用いて200～2000倍程度の倍率で観察できる。粒子解析ソフト及びEDS（エネルギー分散型X線分析）を用いて成分を測定し、母材成分とは異なる成分で構成される粒子を析出物として判定した。析出物のそれぞれの粒径を測定して個数を数えた。ここで、析出物に外接する円の直径を析出物の粒径とする。

[0018] 理論によって本発明を制限するものではないが、時効処理後の材料の表面から1/6板厚深さまでの表層において、粒径1～10 μ mの析出物の個数が 1.0×10^2 個/mm²以下であれば、せん断帯発生の起点となる析出物の密度が低いため、表層部分でのせん断帯の発生が少なくなり、曲げ部に発生するしわも小さくできる。一方、 1.0×10^2 個/mm²を超えると表層でのせん断帯の発生が多くなり、曲げ部に発生するしわが大きくなる。表層における粒径1～10 μ mの析出物の個数は好ましくは 1×10^{-6} 個/mm²以上であり、それ未満であると材料全体として析出が少ない状態であり、強度上昇効果が得られず導電性も低い傾向がある。

また、表層における粒径1～10 μ mの析出物粒子の個数 N_s と、板厚中央部の粒径1～10 μ mの析出物粒子の個数 N_c の比 N_s/N_c が1.0以下、好ましくは0.95以下であれば、激しい曲げ加工後にもしわの発生が少なくなる。これは、板厚中央部よりも表層で析出物粒子の個数が少ないため表層に歪がたまらず、せん断帯が少なくなり、曲げ加工の際に割れやしわが発生しにくいからである。

[0019] なお、コルソン合金では微細な析出物が均一に存在することにより強度向上効果が見られるが、粒径1 μ m以上の析出物は、析出物の分布密度及び粒界面積の低下を引き起こすため強度向上の観点から余り好ましくないとされていた。しかし、本発明では、圧延加工による歪を局在化させてせん断帯が

形成される原因となりやすい粒径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の析出物に着目し、その分布を調整して目的の特性を達成している。

粒径 $1 \mu\text{m}$ 未満の析出物粒子は、析出強化に寄与するが歪の局在化には余り寄与せず、せん断帯の発生にほとんど影響しないため曲げ部のしわにも影響しない。更に、粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の析出物粒子は、析出物であるか否かの成分判断ができないほど小さすぎる。一方、表層及び板厚中央部を含む全体において粒径 $10 \mu\text{m}$ を超える析出物は割れの原因になるため、その個数は好ましくは $1 \text{個}/\text{mm}^2$ 以下、更に好ましくは $0 \text{個}/\text{mm}^2$ である。

[0020] (5) 本発明の合金条の製造方法

次に、本発明の合金を得るための製造方法について説明する。

通常、コルソン合金の鋳塊の製造は半連続鋳造法で行なわれる。鋳造条件の温度、時間及び冷却速度を制御して、鋳造時の凝固過程において粗大な $\text{Ni}-\text{Si}$ 系析出物を生成させないことが好ましい。ある大きさ以下の $\text{Ni}-\text{Si}$ 系析出物は、鋳造後に行われる熱間圧延の加熱を強化することにより Cu マトリックス中に固溶できるが、全ての粗大な析出物をマトリックス中に固溶させるために加熱温度を上昇させると加熱炉の炉体耐火物寿命が短くなり、加熱時間を長時間化させるとリードタイムが長くなり生産性が極端に悪化する等の問題が生じる。

[0021] 800°C 以上の温度で 1 時間以上加熱後に、終了温度を 650°C 以上とする熱間圧延を行なうと、鋳造で析出・晶出したある大きさ以下の析出物は Cu マトリックス中に固溶される。その場合、高温で加熱すると鋳造時に析出・晶出した析出物を Cu マトリックス中に固溶させることができるが、熱間圧延前の加熱温度が 1000°C 以上では、大量のスケールの発生、熱間圧延時の割れの発生といった問題が生じるので、熱間圧延前の加熱温度は 800°C 以上 1000°C 未満が好ましい。

[0022] コルソン合金は、上記熱間圧延加工後、加熱して鋳造や熱間圧延で析出した $\text{Ni}-\text{Si}$ 系析出物を Cu マトリックス中に固溶させる溶体化処理と、溶体化処理温度より低い温度で熱処理して溶体化処理で固溶した Ni と Si を

析出させる時効処理、時効処理の前後で加工硬化させる圧延を組み合わせた工程で製造されることが多い。一般的には溶体化処理、圧延、時効処理、圧延、歪取り焼鈍の工程で製造される。時効処理前後の圧延は要求される引張強さや0.2%耐力といった機械的特性および曲げ加工性を考慮し、時効前後のどちらか一方の圧延を省略することは可能である。

この場合、溶体化処理温度が高い方がNi、SiのCuマトリックス中への固溶量が増加し、時効処理時にマトリックス中からNi-Si系の金属間化合物が析出して強度を向上させる。この効果を得るための溶体化処理温度は、700℃以上、好ましくは800～950℃である。なお、本発明の銅合金は950℃程度であれば、Ni、Siがマトリックス中に充分固溶されるが、950℃を超える温度では、溶体化加熱処理時に材料表面の酸化が激しく、酸化層を除去するための酸洗工程の負荷が大きくなるため950℃以下の処理温度が好ましい。

[0023] 通常、溶体化処理工程ではNi及びSiの固溶状態を可能な限り維持するために急冷される。本発明では、実際にはいくら急冷しても溶体化処理の冷却過程で、ある程度の量のNi-Si金属間化合物が材料内部にほぼ均一に析出してしまうことに着目し、あえて溶体化処理工程での冷却速度を遅くすることにより、溶体化の冷却過程で表層と板厚中央部に温度勾配をつけ、粒径1～10 μ mの析出物数が表層から板厚中央部に向けて段階的に増加するように変化させて、最終冷間圧延後の表層せん断帯本数を少なくし、曲げ加工後でも優れた表面外観を示す合金条を得た。理論によって本発明を制限するものではないが、冷却速度を遅くすることにより表層と板厚中央部とで冷却速度の差が大きくなり、表層付近は急冷されて析出物が少なく、板厚中央部では徐冷されて析出物は多くなると考えられる。

[0024] 溶体化温度から400℃までの平均冷却速度は、好ましくは500℃/分以下、さらに好ましくは500～300℃/分、最も好ましくは500～400℃/分である。上記範囲であると表層では急冷されるため粒径1 μ m以上の析出物数が低下し、中央部では徐冷されるため粒径1～10 μ mの析出

物が発生する。500℃/分を超えると材料内部にほぼ均一に析出してしまうため、曲げ性及び曲げ加工後の外観に劣る。300℃/分未満であると板厚中央部の析出物が粗大化して時効での析出強化の効果が十分に得られない。

400℃から70℃までの平均冷却速度は、好ましくは300℃/分以下、さらに好ましくは300～100℃/分である。300℃/分を超えると材料内部にほぼ均一に析出してしまうため、曲げ加工後の外観に劣る。一方100℃/分未満であると板厚中央部の析出物が粗大化して時効での析出強化の効果が十分に得られない。その上、時間もかかるため工業的にも好ましくない。

本発明では溶体化温度からの冷却において冷却速度を一定にすることは実際には難しいので平均冷却速度を用いている。本発明の平均冷却速度は、溶体化温度と400℃、又は400℃と70℃との差を、冷却にかかった時間で割ったものである。

また、理論的な溶体化温度はNiおよびSi含有量に応じて変化し、実際の溶体化処理はCu-Ni₂Siの状態図の各Ni₂Si濃度の固溶限温度から+50～200℃の範囲で実施した。

[0025] 時効処理は溶体化処理後の材料中に微細析出物を成長させ、所望の強度及び導電性を得るために行われる。時効処理温度は好ましくは300～700℃、更に好ましくは400～650℃にする。300℃未満では時効処理に時間がかかり経済的でなく、650℃を超えるとNi-Si粒子は粗大化し、更に700℃を超えるとNi及びSiが固溶してしまい、強度及び導電性が向上しないためである。300～700℃の範囲で時効処理する際、時効処理時間は、1～10時間であれば十分な強度、導電性が得られる。

[0026] せん断帯は材料内に導入された歪が局所化することにより発生する。上記記載の通り粒径1～10μmの析出物の個数を表層部で少なく、板厚中央部で多く調整した材料へ、表層及び板厚中央部に対して均一に変形（圧延）を加えると、せん断帯が表層で少なく板厚中央部では加工強化に十分な程度に

多く発生する。

最終冷間圧延において、材料の幅方向の長さ1mm当たりの圧延荷重は好ましくは50～150kg/mm、更に好ましくは70～150kg/mmである。50kg/mm未満であると充分圧下することができない。一方、150kg/mmを超えると材料表面に歪が集中しやすく表層のせん断帯が多くなる。

[0027] また、最終冷間圧延で表層と中央部とで均一に加工変形が生じるように、圧延油の粘度は低い方がよい。圧延油の粘度は好ましくは11～7cST、更に好ましくは10～8cSTである。7cST未満であると十分ロールと材料の間に噛み込まず圧延油の役目を果たさない。一方、11cSTを超えると圧延の際に圧延油が材料表面に噛み込まれて表面平滑性に劣ると共に表層に歪がたまり、表層のせん断帯の本数が多くなる。

[0028] なお、冷間圧延の総加工度は15～80%で、要求される引張強さ、0.2%耐力といった機械的特性および曲げ加工性に対して任意に選択できる。1パスあたりの加工度は、5%を超え、好ましくは10%以上である。5%以下であるとパス回数が多くなり、表層のせん断帯の本数が多くなる。

本発明の銅合金において、最終冷間圧延後に熱処理（歪取り焼鈍）を行うことも可能である。

[0029] 本発明の銅合金は、曲げ加工後の表面外観の変化を評価するので材料表面外観が重要である。表面粗さの調整は、例えば、圧延、研磨などにより行うことが出来る。実際の操業においては表面粗度を調整した圧延ロール等を用いて圧延することにより、銅合金の表面粗度を調整することが出来る。また、圧延後の工程で材料表面に対して例えば、目の粗さが違うバフ研磨を実施することにより表面粗度を調整することも可能である。

本発明の合金条の下記曲げ加工評価後の表面平均粗さRaは、2.0μm以下、好ましくは1.5μm以下である。

実施例

[0030] 以下に本発明に係るCu-Ni-Si系合金の製造例および特性試験の結果

を示すが、これらは本発明およびその利点をより良く理解するために提供するのであり、本発明が限定されることを意図するものではないことに留意すべきである。

[0031] (製造方法)

高周波溶解炉にて各種成分組成の銅合金を溶製し、厚さ20mm、幅50mm、長さ150mmのインゴットを鑄造した。次に、Ni及びSiをマトリックス中に十分固溶させるためにこのインゴットを加熱温度800℃以上900℃未満の温度で2時間以上加熱した後、厚さ8mmまで終了温度が650℃以上となるように熱間圧延を行った。次いで、表面のスケール除去のため面削を施した後、所定の板厚まで圧延した。

次いで板厚に応じて850～950℃の温度で10分間の溶体化処理を行った後、溶体化温度～400℃および400℃～70℃におけるそれぞれの平均冷却速度を所定の速度に調節しながら冷却し、表層および板厚中央部の粒径1～10μmの析出物個数を調整した。

その後、実施例1～29、比較例32～45については各組成で析出強化により最高の強度が得られる温度(400～600℃)で5時間の時効処理を行い、次に0.25mmまで冷間圧延した。冷間圧延で、圧延荷重および圧延油の粘度を種々選択し、試料表層のせん断帯の本数を調整した。使用した圧延油は、出光興産社製 商品名ダフニーステンレスオイルX-60(粘度9.5cST)又は出光興産社製 商品名ダフニーステンレスオイルX-3K粘度(12cST)であった。粘度12cSTの圧延油又は粘度9.5cSTの圧延油へ鉱油を添加して圧延油の粘度を調整とした。

また、実施例30及び31については実施例1～29、比較例32～45と同様上述の溶体化処理を行った後、0.25mmまで冷間圧延した。冷間圧延で、圧延荷重および圧延油の粘度を種々選択し、試料表層のせん断帯の本数を調整した。使用した圧延油は上記と同様である。その後、各組成で析出強化により最高の強度が得られる温度(400～600℃)で5時間の時効処理を行った。

実施例 1 ～ 3 1、比較例 3 2 ～ 4 3 での最終圧延のパス回数は、例えば総加工度 1 5 ～ 3 0 % の場合は 1 パス、総加工度 3 0 ～ 5 0 % の場合は 2 パス、これ以上は 3 パスというように加工度に応じて変更した。従って、1 パスあたりの加工率は最小でも 1 0 % 以上であった。

[0032] 本実施例の内、実施例 1 ～ 2 9、比較例 3 2 ～ 4 5 については、時効処理後に冷間圧延したため、その後、歪取り焼鈍（5 5 0 °C、1 5 秒）を実施した。本発明では、時効処理の前に圧延しても良く、その場合は時効後の歪取り焼鈍は省略可能である。実施例 3 0 及び 3 1 では時効後の歪取り焼鈍を省略した。また、時効処理前後に冷間圧延する場合は、最終の冷間圧延後に歪取り焼鈍を行う。

[0033] （評価方法）

実施例 1 ～ 2 9、比較例 3 2 ～ 4 5 については、歪取り焼鈍後の試料について、せん断帯の本数、析出物粒子の個数、結晶平均粒径、強度、導電性、曲げ加工性評価、引張試験、導電率試験を行った。

実施例 3 0 及び 3 1 については、時効処理後の試料について、同様の試験を行った。

（a）せん断帯の本数

せん断帯の観察は圧延平行の板厚断面に対して、3 μ m のダイヤモンドペーストを使用して機械研磨後、塩化第二鉄 5 g + 塩酸 3 0 m l + 水 1 0 0 m l の溶液に 5 ～ 1 5 秒程度浸漬させ、結晶粒界とせん断帯を現出させた後、表面から板厚の 1 / 6 深さまでの間でランダムに選んだ合計視野 2 m m² を 8 0 0 倍の光学顕微鏡を用いて観察した。同様に表層以外の板厚中央部（板厚の 1 / 6 深さから 5 / 6 深さまでの間）を観察した。せん断帯は、圧延方向と 1 0 ～ 6 0 ° の角度を成し結晶粒界を 1 つ以上またいでいる長さ 5 μ m 以上の線として評価した。

[0034] （b）析出物粒子の個数

圧延平行かつ板厚直角断面を 4 7 ボーメの塩化第二鉄水溶液で室温において 2 分間エッチング後に、F E - S E M（電解放射型走査電子顕微鏡、フィ

リップス社製型番XL30/SFEG/TMP)で表層(表面から板厚の1/6までの深さ)及び板厚中央部(前記表層以外の部分)からランダムに選んだ合計視野 2 mm^2 の二次電子像を撮影し、付属の粒子解析ソフトを用いてまず析出物部とそれ以外の部分を2値化し、EDS(エネルギー分散型X線分析)を用いて成分を測定し、母材成分とは異なる成分で構成される析出物を同定した。これら同定した析出物粒子のうち粒径 $1\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の個数を粒子解析ソフト(フェニックス社製EDS粒子/相解析ソフトウェア)を用いて数えた。なお、全ての実施例及び比較例において、粒径 $10\text{ }\mu\text{ m}$ を超える析出物は表層及び板厚中央部に存在しなかった。

[0035] (c) 平均結晶粒径

結晶粒径はJISで規定する切断法(JISH0501)をもとに測定した。具体的には試料を観察面が圧延方向に対し直角となるように樹脂埋めし、観察面を機械研磨にて鏡面仕上げ後、水100容量部に対して濃度36%の塩酸10容量部の割合で混合した溶液に、その溶液の重量の5%の重量の塩化第二鉄を溶解した。こうして出来上がった溶液中に試料を10秒間浸漬して金属組織を現出させた。次に、前記金属組織を光学顕微鏡で1000倍に拡大して写真に撮り、JISで規定する切断法(JISH0501)により、写真上に200mmの線分を試料の板幅方向に対して平行な線5本および直角な線5本の合計10本をそれぞれ25mmの間隔で引き、前記線分で切られる結晶粒数 n を数え、 $[200\text{ mm}\times 10/(n\times 1000)]$ の式から求めた。観察した視野数は、各試料に対して板厚中央部の任意に選定した1視野である。

[0036] (d) 引張り試験

JIS Z 2241に準じ、JIS13B号引張試験片を用い、圧延方向と平行に引張試験を行い、引張強度(引張強さ、MPa)を求めた。本発明のCu-Ni-Si系合金条において、高強度とは、上記測定法において、引張強さを通常680MPa以上、好ましくは780MPa以上、更に好ましくは800MPa以上をいう。

(e) 導電率

導電率(% IACS)をJIS H 0505に準拠した四端子法により測定した。好ましくは44.0% IACS以上、更に好ましくは45.0% IACS以上である。

(f) 曲げ加工性評価

JIS Z 2248に従いGOOD WAY曲げ加工($R=0.125$ 、 $R/t=0.5$)を行い、曲げ表面を観察した。観察方法はレーザーテック社製コンフォーカル顕微鏡HD100を用いて曲げ表面を撮影し、付属のソフトウェアを用いて平均粗さ R_a を測定し、比較した。なお、曲げ加工前の試料表面はコンフォーカル顕微鏡を用いて観察したところ凹凸は確認できなかった。曲げ加工後の表面平均粗さ R_a が $2.0\mu m$ を超える場合を曲げ加工後の外観に劣ると評価した。なお、本発明において「曲げ加工後の外観に優れる」とは、上記曲げ加工後の表面平均粗さ R_a が $2.0\mu m$ 以下であることをいう。

[0037] 以上のようにして作製した材料の製造条件および特性を表1～3に示す。表1において、実施例1～16はその他の金属成分を添加しない本発明の合金条であり、表2において、実施例17～31は、その他の任意の金属成分を範囲内で加えた例であり、せん断帯の本数の表層/板厚中央部比 S_s/S_c が1.0未満であり、表層のせん断帯の本数 S_s が10本/ $10000\mu m^2$ 以下である。そのため、曲げ加工後の表面部の外観に優れるものであった。なお、実施例30及び31は溶体化の後に圧延、時効を順次行い、最終の歪取り焼鈍は実施しない例であるが、表層のせん断帯の本数 S_s 、 S_s/S_c などを本発明内に調整することにより、本発明と同様の特性が得られることがわかる。

[0038] 表3において、比較例32はNiおよびSiの添加量が少ないため、実施例と同様の条件で製造したにもかかわらず引張強さが643MPaと低かった。比較例33はNiを5.0%添加したため、熱間圧延時に割れがひどく発生し、その後の工程を進めることができなかった。

比較例 3 4 は溶体化温度から 4 0 0 °C までの平均冷却速度を 6 5 0 °C / 分と速めた例である。表層での粒径 1 ~ 1 0 μ m の析出物の個数と板厚中央部の析出物の個数の比 N_s / N_c が 1 より大きく、その結果表層のせん断帯本数が中央部よりも多くなり曲げ加工後の曲げ部表面外観が劣った。比較例 3 5 では逆に溶体化温度から 4 0 0 °C までの平均冷却速度を 1 0 0 °C / 分と遅くした例であるが、表層の析出物個数が比較的多く、表層のせん断帯の本数が多いために曲げ肌が悪く、さらには析出物が粗大化した影響のためか引張強さが低かった。

比較例 3 6 及び 3 7 は 4 0 0 °C から 7 0 °C までの平均冷却速度を変化させた例である。比較例 3 6 は平均冷却速度を速くした結果、表層での粒径 1 ~ 1 0 μ m の析出物の個数と板厚中央部の析出物の個数の比 N_s / N_c が 1 より大きく、その結果表層のせん断帯本数が中央部よりも多くなり曲げ加工後の曲げ部表面外観が劣った。比較例 3 7 では冷却速度が遅すぎたために、表層の 1 ~ 1 0 μ m の析出物の個数が多い。また、板厚中央部の析出物が凝集して粗大化した。その結果、表層での粒径 1 ~ 1 0 μ m の析出物の個数と板厚中央部の析出物の個数の比 N_s / N_c が 1 より大きくなり、表層のせん断帯の本数が多くなり、曲げ部外観が劣った。また、析出物が粗大化した影響のためか引張強さが低かった。

[0039] 比較例 3 8 及び 3 9 は溶体化温度 ~ 7 0 °C までの平均冷却速度が一定であるが、比較例 3 8 は、4 0 0 °C から 7 0 °C までの平均冷却速度が速く、比較例 3 9 は、溶体化温度から 4 0 0 °C までの平均冷却速度及び 4 0 0 °C から 7 0 °C までの平均冷却速度がいずれも速いため、いずれも板厚中央部に比べ表層での 1 ~ 1 0 μ m の析出物量が多く、その結果表層のせん断帯の本数が多くなり、曲げ部外観が劣った。

比較例 4 0 では圧延荷重が大きすぎたため、表層のせん断帯本数が多く、曲げ部外観が劣った。比較例 4 1 では圧延荷重が小さく圧下力が少ないため圧延パス回数が 2 0 パスでも所定の板厚まで圧延できず、工業的ではないと判断して途中で評価を中断した。

比較例 4 2 は圧延油の粘度が高すぎたため、表層のせん断帯の本数が多く、曲げ部外観が劣った。比較例 4 3 は圧延油の粘度が低く、材料と圧延ロールの間にスリップが発生し、それが原因で材料表面がひどく傷ついたため、以降の評価は行わなかった。

比較例 4 4 は、最終圧延時の 1 パスあたりの加工度を 5 % とした例である。1 パスあたりの加工度を小さくしたため、パス回数は 10 回と多く生産性は悪い。また、表層に集中的に塑性変形が与えられたため、表層のせん断帯の本数が 31 本と多く、曲げ加工後の肌荒れが大きかった。比較例 4 5 は、比較例 4 4 と同じ条件で最終圧延を行った後の歪取り焼鈍条件を 600℃×1 分に変更した例であるが、表層の析出物個数が 42 個とわずかに減少したものの、表層のせん断帯の本数は依然として 30 本と多く、曲げ部外観が劣った。

[0040] 以上、説明したように本発明によれば、曲げ加工後の曲げ部外観にしわや割れを生じない優れた曲げ部外観を示す高強度銅合金が得られ、端子、コネクタ等電子材料用銅合金として好適である。

[0041]

[表1]

合金組成(mass)					溶体化温度 (°C)	溶体化処理後の 平均冷却速度		最終圧延			粒径1・10μm 析出物		せん断帯		材料特性		
Ni	Si	その他		-400°C °C/分		400-70°C °C/分	加工度 %	荷重 kg/mm	圧延油粘度 cST	Ns 個/mm ²	Ns/NC 本/10000μm ²	Ss	Ss/Sc	引張強さ MPa	導電率 %IACS	Ra μm	
		%	%														
実施例1	0.9	0.32	-	700	400	150	45	60	7	30	0.14	9	0.97	685	65.3	1.41	
実施例2	1.8	0.42	-	800	450	200	30	100	8	25	0.25	4	0.45	755	55	0.82	
実施例3	4.5	1.05	-	950	500	280	15	150	9.5	1	0.87	1	0.16	965	44.2	0.56	
実施例4	3.0	0.65	-	900	480	250	25	125	11	26	0.27	8	0.49	831	46.2	1.37	
実施例5	3.0	0.65	-	900	480	250	25	125	7	56	0.57	7	0.48	832	45.7	0.92	
実施例6	2.8	0.60	-	875	480	250	25	125	10.5	1	0.77	9	0.52	825	46.5	1.13	
実施例7	2.8	0.60	-	875	350	250	25	125	10.5	18	0.19	8	0.48	831	46.8	1.29	
実施例8	2.8	0.60	-	875	300	250	25	125	10.5	12	0.12	2	0.26	815	47.1	0.52	
実施例9	3.2	0.68	-	900	480	250	20	125	9.5	49	0.52	9	0.9	835	45.8	1.45	
実施例10	1.6	0.39	-	800	400	300	40	75	8	27	0.36	8	0.73	751	57.3	1.03	
実施例11	1.6	0.39	-	800	400	200	40	75	8	16	0.16	7	0.63	748	57.7	0.87	
実施例12	1.6	0.39	-	800	400	100	40	75	8	1	0.85	1	0.21	747	57.4	0.46	
実施例13	2.5	0.51	-	850	450	200	30	145	8	45	0.44	9	0.92	794	48.2	1.32	
実施例14	2.5	0.51	-	850	450	200	30	101	8	36	0.39	5	0.32	805	49.2	0.87	
実施例15	2.5	0.51	-	850	450	200	30	70	8	42	0.46	2	0.11	801	49.7	0.74	
実施例16	3.8	0.85	-	950	480	280	20	150	8	39	0.79	8	0.68	925	44.9	1.39	

[0042] [表2]

	合金組成(mass)				溶体化 温度 (°C)	溶体化処理後の 平均冷却速度		最終圧延			粒径 1-10 μm 析出物		せん断帯		材料特性			
	Ni %	Si %	その他 %	%		-400°C °C/分	400-70°C °C/分	加工度 %	荷重 kg/mm	圧延油粘度 cST	Ns 個/mm ²	Ns/Nc	Ss 本/10000μm ²	Ss/Sc	引張強さ MPa	導電率 %IACS	Ra μm	
実施例17	3.0	0.65	Mg : 0.15	900	480	250	25	100	9.5	54	0.89	6	0.54	827	47.5	0.88		
実施例18	3.0	0.65	Sn : 0.5	900	480	250	25	100	9.5	32	0.52	7	0.53	812	46.7	1.24		
実施例19	2.8	0.60	Sn : 0.5 Zn : 0.4	875	480	250	25	125	10	35	0.54	7	0.54	855	45.1	1.23		
実施例20	3.2	0.70	Sn : 0.5 Zn : 1.0	900	480	250	20	125	10	45	0.66	8	0.87	848	44.7	1.09		
実施例21	1.6	0.39	Sn : 0.5 Zn : 0.4	800	400	200	35	80	10	18	0.18	6	0.23	754	47.5	1.01		
実施例22	1.8	0.42	Sn : 0.1 Zn : 1.1	800	400	200	30	90	10	20	0.27	6	0.37	764	46.2	0.95		
実施例23	1.8	0.65	Co : 1.1 Cr : 0.1	800	400	100	35	95	9.5	24	0.10	8	0.47	851	46.3	1.31		
実施例24	2.8	0.60	Zn : 0.5	875	480	200	20	125	9.5	56	0.72	9	0.93	834	46.5	1.11		
実施例25	1.6	0.39	Zn : 0.1	800	400	100	35	90	9.5	24	0.13	7	0.67	747	48.7	1.05		
実施例26	3.8	0.85	Mn : 0.15 Mg : 0.15	950	450	200	20	150	9.5	22	0.25	9	0.87	937	45.9	1.38		
実施例27	2.5	0.45	Fe : 0.5	850	450	150	25	100	9.5	27	0.18	8	0.73	806	46.1	0.97		
実施例28	1.8	0.65	Co : 1.1	800	450	100	35	100	9.5	30	0.16	8	0.65	774	49.3	1.18		
実施例29	2.6	0.53	Sn:0.15 Zn:1.1 Ag:0.004	850	400	150	30	150	10	40	0.32	9	0.34	826	47.1	1.27		
実施例30	2.8	0.60	Sn : 0.5 Zn : 0.4	875	450	250	45	125	10	50	0.77	9	0.38	855	45.1	1.48		
実施例31	1.6	0.39	Sn : 0.5 Zn : 0.4	800	400	200	60	90	10	40	0.43	8	0.27	754	47.5	1.25		

[0043] [表3]

	合金組成(mass)				溶体化 温度 (℃)	溶体化処理後の 平均冷却速度			最終圧延			粒径 1-10μm 析出物			せん断帯			材料特性		
	Ni %	Si %	その他			-400℃ ℃/分	400 ℃/分	150 ℃/分	加工度 %	荷重 kg/mm	圧延油粘度 cST	Ns 個/mm ²	Ns/Nc 本/10000μm ²	Ss 本/10000μm ²	Ss/Sc	引張強さ MPa	導電率 %IACS	Ra μm		
比較例32	0.5	0.25	-	-	650	400	150	70	100	9.5	28	0.56	1	0.15	643	69.4	1.47			
比較例33	5.0	1.70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-			
比較例34	2.8	0.65	-	-	875	650	300	25	125	10.5	15	1.1	15	1.2	843	46.7	2.21			
比較例35	2.8	0.65	-	-	875	100	300	25	125	10.5	78	0.95	17	1.2	672	46.8	2.87			
比較例36	1.6	0.39	-	-	800	450	400	25	125	10.5	44	1.1	14	1.1	745	54.2	2.89			
比較例37	1.6	0.39	-	-	800	450	50	25	125	10.5	105	1.7	20	1.4	617	53.1	3.01			
比較例38	1.6	0.39	-	-	800	500	500	25	125	10.5	21	1.1	11	1.1	744	54.7	2.09			
比較例39	1.6	0.39	-	-	800	800	800	25	125	10.5	15	1.1	11	1.1	746	54.9	2.01			
比較例40	2.8	0.65	-	-	800	450	300	25	200	10.5	17	0.24	14	1.4	825	45.8	2.77			
比較例41	2.8	0.65	-	-	800	450	300	25	10	10.5	16	0.23	-	-	-	-	-			
比較例42	2.8	0.65	-	-	800	450	300	25	125	12	15	0.18	11	1.4	836	46.7	2.11			
比較例43	2.8	0.65	-	-	800	450	300	25	125	5	24	0.20	-	-	-	-	-			
比較例44	3.0	0.70	-	-	800	300	300	40	125	10.5	47	0.35	31	3.53	726	42.1	3.46			
比較例45	3.0	0.70	-	-	800	300	300	40	125	10.5	42	0.36	30	3.14	714	41.5	3.33			

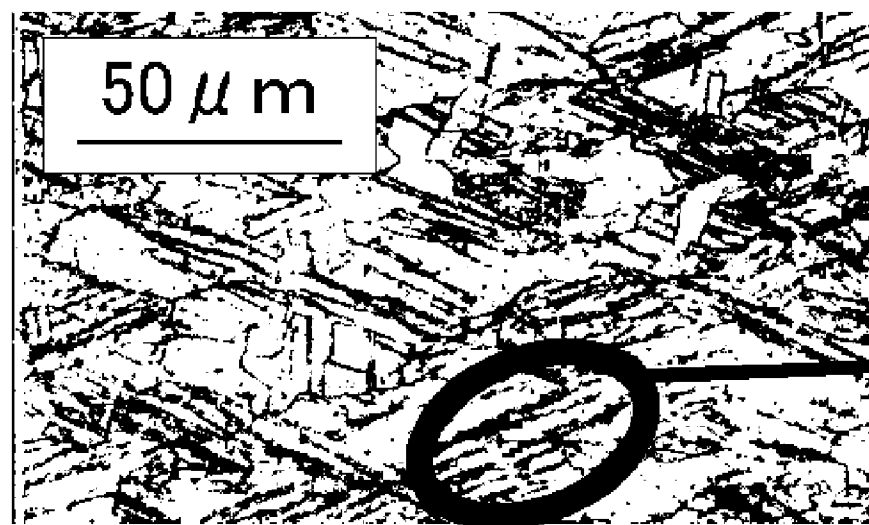
請求の範囲

- [請求項1] 質量百分率(%)に基づいて(以下、%と表記する) $Ni: 0.8 \sim 4.6\%$ 及び $Si: 0.3 \sim 1.6\%$ 、並びに任意成分 Sn 、 Zn 、 Fe 、 Co 、 Cr 、 Mg 及び Mn のうち1種以上を総量で 2.0% 以下の範囲で含有し、残部が Cu 及び不可避免の不純物から成る銅合金であって、材料表面から板厚の $1/6$ 深さまで(以下「表層」と表記する)のせん断帯の線の本数 S_s と、材料表層以外の部分(以下「板厚中央部」と表記する。)のせん断帯の線の本数 S_c の比 S_s/S_c が 1.0 以下であることを特徴とする、高強度でかつ曲げ加工後の外観にも優れた $Cu-Ni-Si$ 系合金条。
- [請求項2] 材料表層のせん断帯の線の本数が 10 本/ $10000 \mu m^2$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の $Cu-Ni-Si$ 系合金条。
- [請求項3] 材料表層では、粒径 $1 \sim 10 \mu m$ の析出物の個数が 1.0×10^2 個/ mm^2 以下であり、かつ表層における粒径 $1 \sim 10 \mu m$ の析出物の個数 N_s と、板厚中央部における粒径 $1 \sim 10 \mu m$ の析出物の個数 N_c の比 N_s/N_c が 1.0 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の $Cu-Ni-Si$ 系合金条。

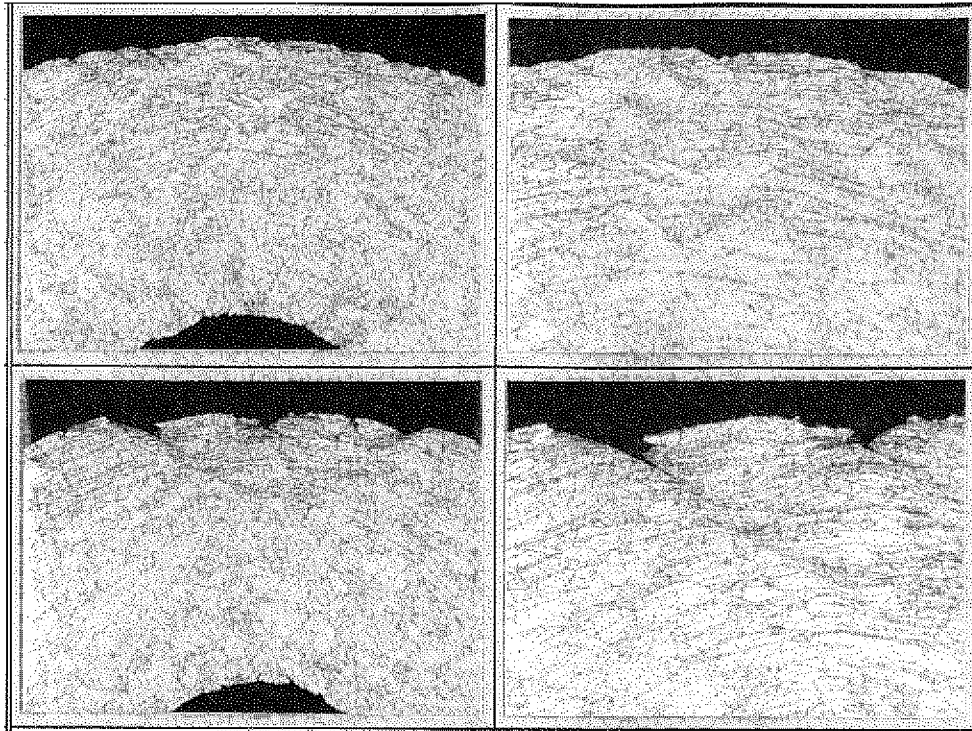
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C9/06(2006.01)i, C22C9/00(2006.01)i, C22C9/02(2006.01)i, C22C9/04(2006.01)i, C22C9/05(2006.01)i, C22C9/10(2006.01)i, C22F1/08(2006.01)i, H01B1/02(2006.01)i, H01B5/02(2006.01)i, C22F1/00(2006.01)n

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-242921 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text & WO 2009/123137 A1 & KR 10-2010-0113644 A	1-3
A	JP 6-100984 A (Nippon Steel Corp.), 12 April 1994 (12.04.1994), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2008-75152 A (Kobe Steel, Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), entire text & US 2009/0101243 A1 & EP 2048251 A1 & WO 2007/138956 A1 & KR 10-2008-0106986 A	1-3

☒ 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
20 June, 2011 (20.06.11)

Date of mailing of the international search report
28 June, 2011 (28.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057441

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 2006-161148 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), entire text & US 2005/0236074 A1 & WO 2005/083137 A1 & KR 10-2006-0130183 A & CN 1926253 A	1-3
A	JP 2007-182615 A (Dowa Holdings Co., Ltd.), 19 July 2007 (19.07.2007), entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-242921 A (日鉱金属株式会社) 2009.10.22, 全文 & WO 2009/123137 A1 & KR 10-2010-0113644 A	1-3
A	JP 6-100984 A (新日本製鐵株式会社) 1994.04.12, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2008-75152 A (株式会社神戸製鋼所) 2008.04.03, 全文 & US 2009/0101243 A1 & EP 2048251 A1 & WO 2007/138956 A1 & KR 10-2008-0106986 A	1-3

☒ 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 0 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 1

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)

岸 智之

4 K

4 4 2 7

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 2006-161148 A (古河電気工業株式会社) 2006.06.22, 全文 & US 2005/0236074 A1 & WO 2005/083137 A1 & KR 10-2006-0130183 A & CN 1926253 A	1-3
A	JP 2007-182615 A (DOWAホールディングス株式会社) 2007.07.19, 全文 (ファミリーなし)	1-3