



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0043773
(43) 공개일자 2012년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 9/04 (2006.01) C22C 9/06 (2006.01)
C22F 1/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7008954(분할)
(22) 출원일자(국제) 2008년02월14일
심사청구일자 2012년04월06일
(62) 원출원 특허 10-2009-7016823
원출원일자(국제) 2008년02월14일
심사청구일자 2009년08월12일
(85) 번역문제출일자 2012년04월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/052455
(87) 국제공개번호 WO 2008/099892
국제공개일자 2008년08월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2007-035726 2007년02월16일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 고베 세이코쇼
일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키노하마초 2초메 10반26고
(72) 발명자
후고노 아키라
일본 야마구치켄 시모노세키시 쇼후미나토마치 1 4반 1고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 쇼후 제조소 내
사카모토 히로시
일본 야마구치켄 시모노세키시 쇼후미나토마치 1 4반 1고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 쇼후 제조소 내
(74) 대리인
제일특허법인

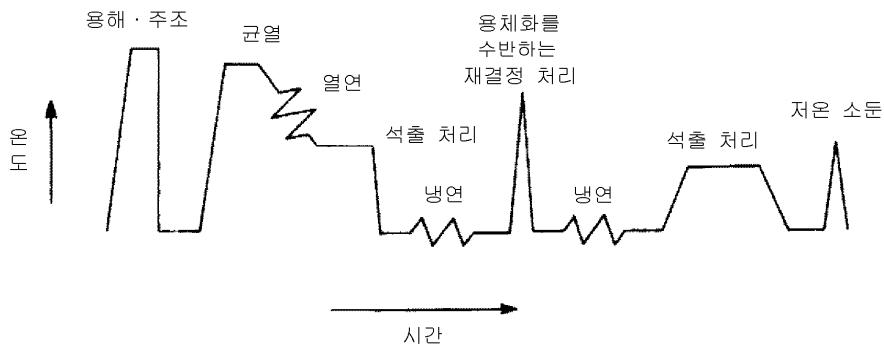
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 강도와 성형성이 우수한 전기전자 부품용 구리 합금판

(57) 요약

본 발명은 고강도와 우수한 굽힘 가공성을 양립시킨 전기전자 부품용 Cu-Ni-Si계 구리 합금판을 얻는다. Ni: 1.5?4.5%(질량%, 이하 동일), Si: 0.3?1.0%를 포함하며, 필요에 따라 Sn: 0.01?1.3%, Mg: 0.005?0.2%, Zn: 0.01?5%, Mn: 0.01?0.5%, Cr: 0.001?0.3% 중 1종 또는 2종 이상을 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어진다. 평균 결정 입경이 10 μ m 이하, 결정 입경의 표준 편차 σ 가 $2\sigma < 10\mu$ m, 결정립계 상에 존재하는 입경 30?300nm의 분산 입자의 존재량이 500개/mm 이상이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

Ni: 1.5?4.5%(질량%, 이하 동일) 및 Si: 0.3?1.0%를 포함하고, 추가로 Mn: 0.01?0.5% 또는 Mn: 0.01?0.5% 및 Cr: 0.001?0.3%를 포함하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 결정립 성장 억제제 핀고정 효과를 갖는 분산 입자가 용체화 처리 전에 다수 존재하는 중간재를 이용하여 제조되고, 평균 결정 입경이 0 μ m 초과 10 μ m 이하, 또한 결정 입경의 표준 편차 σ 가 $2\sigma < 10\mu$ m를 만족시키고, 결정립계 상에 존재하는 입경 30?300nm의 분산 입자의 존재량이 500개/mm 이상인 것을 특징으로 하는 강도와 성형성이 우수한 전기전자 부품용 구리 합금 판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 단자?커넥터, 릴레이 등 전기전자 부품, 반도체용 재료(리드 프레임, 방열판), 전기 회로용 재료(자동차 JB(junction block), 민생용(household) 전기 부품용 회로) 등에 이용되는 전기전자 부품용 구리 합금판에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 자동차 분야에 있어서 환경 규제 대응, 쾌적성, 안전성의 추구로 많은 전기전자 부품이 탑재되게 되어, 사용되는 단자?커넥터나 릴레이 부품 등에 대하여 한층 더 협(挾)피치화나 소형화가 요구되고 있다. 또한, 정보 통신이나 민생 분야에 있어서도 마찬가지로의 요구가 있다. Cu-Ni-Si계 합금은 고강도, 고내열성, 높은 내응력완화 특성 및 비교적 높은 도전율을 겸비하는 합금으로서 이들 용도에 널리 사용되고 있다.

[0003] 한편, 전기전자 부품의 소형화에 따라, 전기전자 부품용 구리 합금판은 고강도, 고도전율은 물론, 밀착 굽힘(180 bending) 또는 노칭 후 90 $^\circ$ 굽힘(90 bending after notching) 등에 견디는 우수한 굽힘 가공성이 요구되는 경우가 많아져 오고 있다. 더구나, 전기전자 부품의 소형화에 따라, 종래 엄격한 굽힘 가공은 압연 방향에 직각인 굽힘 선으로 행해지는(이른바 G.W.(good way)) 것이 통레이던 것이, 압연 방향에 평행한 굽힘 선으로 행해지는(이른바 B.W.(bad way)) 경우가 많아져 오고 있다.

[0004] 하기 특허문헌 1 내지 5에는, Cu-Ni-Si계 합금의 굽힘 가공성을 G.W. 및 B.W의 양쪽에 있어서 개선하는 수단이 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 1, 2에서는 Cu-Ni-Si계 합금의 조성 및 가공 열처리 조건을 한정함으로써, 특허문헌 3에서는 판 표면에서의 결정 방위의 집적도를 제어함으로써, 특허문헌 4에서는 내력/인장강도 비, 균일 신장/전체 신장 비 및 가공 경화 지수를 한정함으로써, 특허문헌 5에서는 용체화(溶體化) 소둔 후의 도전율과 압연 평행 및 직각 방향의 내력값을 제어하고, 또한 용체화 소둔 후의 마무리 냉간 압연의 가공률을 규정함으로써 각각 굽힘 가공성을 개선하고 있다.

[0006] 특허문헌 1: 일본 특허공개 평5-59505호 공보

[0007] 특허문헌 2: 일본 특허공개 평5-179377호 공보

[0008] 특허문헌 3: 일본 특허공개 2000-80428호 공보

[0009] 특허문헌 4: 일본 특허공개 2002-266042호 공보

[0010] 특허문헌 5: 일본 특허공개 2006-219733호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 그러나, Cu-Ni-Si계 합금에 있어서, 고강도와 굽힘 가공성의 양립은 어려운 것이 현상(現狀)이었다.

[0012] 따라서, 본 발명은 Cu-Ni-Si계 구리 합금에 있어서, 고강도와 우수한 굽힘 가공성을 양립시킨 전기전자 부품용

구리 합금판을 얻는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은 Cu-Ni-Si계 합금판의 굽힘 가공성에 대하여 여러 가지 검토한 결과, 평균 결정 입경과 그 격차를 나타내는 표준 편차(σ)가 Cu-Ni-Si계 합금판의 굽힘 가공성에 크게 영향을 주는 것을 알아내고, 그 지견에 기초하여 본 발명에 도달하였다.
- [0014] 본 발명에 따른 강도와 성형성이 우수한 전기전자 부품용 구리 합금판은 Ni: 1.5?4.5%, Si: 0.3?1.0%를 포함하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 평균 결정 입경이 10 μ m 이하, 또한 결정 입경의 표준 편차 σ 가 $2\sigma < 10\mu$ m를 만족시키는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 이 평균 결정 입경 및 표준 편차를 얻기 위해서는, 결정립계 상에 존재하는 30?300nm의 분산 입자의 존재량을 500개/mm 이상으로 할 필요가 있다.
- [0016] 상기 Cu-Ni-Si계 합금은 Ni, Si 외에, 필요에 따라 Sn: 0.01?1.3%, Mg: 0.005?0.2%, Zn: 0.01?5%, Mn: 0.01?0.5%, Cr: 0.001?0.3% 중 1종 또는 2종 이상을 함유할 수 있다. 또한, 필요에 따라, B, C, P, S, Ca, V, Ga, Ge, Nb, Mo, Hf, Ta, Bi, Pb의 군으로부터 1종 또는 2종 이상을 각 원소: 0.0001?0.1%, 2종 이상의 경우는 합계로 0.1% 이하, Be, Al, Ti, Fe, Co, Zr, Ag, Cd, In, Sb, Te, Au의 군으로부터 1종 또는 2종 이상을 각 원소: 0.001?1%, 2종 이상의 경우는 합계로 1% 이하, 또한 양 원소군의 합계로 1% 이하 함유할 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의하면, Cu-Ni-Si계 구리 합금에 있어서, 고강도와, 압연 평행 방향과 압연 수직 방향의 양쪽에 있어서 우수한 굽힘 가공성을 갖는 전기전자 부품용 구리 합금판을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 구리 합금판의 제조 방법을 모식적으로 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태
- [0020] 이하, 본 발명에 따른 전기전자 부품용 구리 합금판에 대하여 상세히 설명한다. 우선, 본 발명에 따른 구리 합금의 조성에 대하여 설명한다.
- [0021] Ni, Si는 Ni₂Si의 석출물을 생성하여 합금의 강도를 향상시키는 원소이다. 그러나, Ni가 1.5% 미만 또는/및 Si가 0.3% 미만이면 강도가 부족하고, 한편 Ni가 4.5%를 초과 또는/및 Si가 1%를 초과하면, 주조시에 Ni 또는 Si가 정출(晶出) 또는 석출되어 열간 가공성이 열화된다. 따라서, Ni의 함유량은 1.5?4.5%, Si의 함유량은 0.3?1.0%로 한다. Ni 함유량은 바람직하게는 1.7?3.9%, 더욱 바람직하게는 1.7?3.3%이며, Si 함유량은 바람직하게는 0.35?0.90%, 더욱 바람직하게는 0.35?0.75%이다. 한편, Ni와 Si의 함유량 비율(Ni/Si 비)은 4.0?5.0, 특히 약 4.5가 바람직하고, Ni/Si 비가 이 비율로부터 크게 벗어나면, 과잉으로 된 Ni 또는 Si가 Cu 매트릭스 중에 고용(固溶)하여 도전율을 저하시킨다.
- [0022] 본 발명의 구리 합금은 부성분으로서, Sn, Mg, Zn, Mn, Cr, 그 밖의 것을 더 첨가할 수 있다.
- [0023] Sn은 Cu 매트릭스 중에 고용하여 강도를 향상시킨다. 그것을 위해서는 0.01% 이상의 첨가가 필요하다. 한편, 1.3%를 초과하면 도전율을 저하시키고, 열간 가공성을 열화시킨다. 따라서, Sn 함유량은 0.01?1.3%로 한다. 바람직하게는 0.01?0.6%, 더욱 바람직하게는 0.01?0.3%이다.
- [0024] Mg는 Cu 매트릭스 중에 고용하여 강도를 향상시킨다. 그것을 위해서는 0.005% 이상의 첨가가 필요하다. 한편, 0.2%를 초과하면 굽힘 가공성 및 도전율을 저하시킨다. 따라서, Mg의 함유량은 0.005?0.2%로 한다. 바람직하게는 0.005?0.15%, 더욱 바람직하게는 0.005?0.05%이다.
- [0025] Zn은 구리 합금판의 Sn 도금 박리성을 향상시킨다. 그것을 위해서는 0.01% 이상의 첨가가 필요하다. 한편, 5%를 초과하면 굽힘 가공성 및 도전율을 저하시킨다. 따라서, Zn 함유량은 0.01?5%로 한다. 바람직하게는 0.01?2%, 더욱 바람직하게는 0.01?1.2%이다.

- [0026] Mn, Cr은 열간 압연성을 향상시킨다. 그것을 위해서는 Mn은 0.01% 이상, Cr은 0.001% 이상의 첨가가 필요하다. 한편, Mn은 0.5%를 초과하면 도전율을 저하시키고, Cr은 0.3%를 초과하면 정출물(晶出物)을 생성하여 성형성 등 여러 특성을 저하시킨다. 따라서, Mn 함유량은 0.01~0.5%, Cr 함유량은 0.001~0.3%로 한다. 바람직하게는 각각 0.01~0.3%, 0.001~0.1%이다.
- [0027] B, C, P, S, Ca, V, Ga, Ge, Nb, Mo, Hf, Ta, Bi, Pb의 각 원소는 프레스 편칭성(punching quality)을 향상시키는 작용을 갖는다. 이들 원소는 0.0001% 미만에서는 효과가 없고, 0.1%를 초과하면 열간 압연성이 열화된다. 또한, Be, Al, Ti, Fe, Co, Zr, Ag, Cd, In, Sb, Te, Au의 각 원소는 프레스 편칭성을 향상시키는 작용을 갖고, 또한 Ni₂Si의 석출물과의 공존에 의해 강도를 향상시킨다. Ti, Zr에 대해서는, 열간 압연성을 더욱 향상시키는 효과가 있다. 이들 원소는 0.001% 미만에서는 효과가 없고, 1%를 초과하면 열간 및 냉간 압연성이 열화된다. 따라서, 상기 원소를 첨가하는 경우는, B?Pb에 대해서는 각 원소 0.0001~0.1%(2종 이상 첨가하는 경우는 합계로 0.1% 이하), Be?Au에 대해서는 각 원소 0.001~1%로 하고, 양쪽의 합계로 1% 이하로 한다.
- [0028] 본 발명에 따른 구리 합금판의 결정 조직에 대하여 설명한다.
- [0029] 본 발명에 따른 구리 합금판은 평균 결정 입경이 10 μ m 이하, 또한 결정 입경의 표준 편차 σ 가 $2\sigma < 10\mu\text{m}$ 를 만족시킨다. 한편, 결정 입경의 표준 편차 σ 는 개개의 결정립의 입경의 평균 결정 입경으로부터의 벗어남의 평균이다. 결정 입경의 분포가 정규 분포에 근사하고 있는 것이면, 평균 결정 입경을 d로 했을 때 본 발명에 따른 구리 합금판에 있어서 전체 결정립의 약 95%가 $(d-2\sigma) \sim (d+2\sigma)\mu\text{m}$ 의 범위 내의 결정 입경을 갖는다. 즉 평균 결정 입경을 크게 초과하는 조대한 결정립의 존재 비율은 매우 작다.
- [0030] 평균 결정 입경이 10 μ m를 초과하거나, 또는 결정 입경의 표준 편차 σ 가 $2\sigma < 10\mu\text{m}$ 를 만족시키지 않는 경우, G.W. 및 B.W.의 양쪽에 있어서 굽힘 가공성이 저하되고, R=0.05mm의 W 굽힘 가공에서 균열이 발생한다. 평균 결정 입경 d와 표준 편차 σ 는 바람직하게는 $d \leq 2\sigma$ 의 관계를 만족시키고, 평균 결정 입경은 바람직하게는 5 μ m 이하이다. 평균 결정 입경 d도 표준 편차 σ 도 작은 편이 좋고, 그 하한치는 특별히 규정하지 않지만, 본 발명 조성의 구리 합금판에 있어서 평균 결정 입경은 3.0 μ m 전후가 현시점에서의 실조업상의 한도이다.
- [0031] 본 발명 조성의 구리 합금판에 있어서 종래의 표준적인 제조 방법은 용해?주조→균열 처리→열간 압연→열간 압연 후의 급냉→냉간 압연→재결정+용체화 처리→냉간 압연→석출 처리→저온 소둔이며, 열간 압연 후에 급냉함으로써 Ni₂Si의 석출을 억제하고, 용체화 처리에 있어서 거의 완전한 용체화를 행하고, 계속되는 석출 처리에 있어서 미세한 Ni₂Si를 석출시킨다고 하는 것이었다. 이 제조 방법에 의하면, 용체화 처리에 있어서 동시에 재결정이 행해지고, 이때 재결정립이 조대화되어 버린다.
- [0032] 이에 반하여, 본 발명 조성의 구리 합금판에 있어서 본 발명에서 규정하는 평균 결정 입경 및 결정립의 표준 편차를 얻기 위해서는, 용체화 처리에 있어서 재결정립의 조대화를 방지할 필요가 있다. 이 때문에 본 발명자들은 결정립 성장 억제(grain growth inhibition)의 핀고정 효과(pinning effect)를 갖는 분산 입자를, 용체화 처리의 시점에서 구리 합금 중에 다수 존재시켜 놓는 것으로 하였다. 그 수단으로서, 이것에 한정되는 것은 아니지만, 예컨대 열간 압연 후 즉시 실온까지 급냉하는 것이 아니라, 냉각 도중에서 소정 온도로 소정 시간 유지하여 석출 처리를 행하는 방법이 있다. 그리고, 용체화 처리에서는 석출물이 완전히 용체화되지 않는 조건을 선택한다(본원 명세서에서는, 이러한 처리를, 종래의 용체화 처리를 구별하는 의미에서, 용체화를 수반하는 재결정 처리라고 칭한다).
- [0033] 한편, 일반적으로 석출 강화형 구리 합금의 입계 상에 존재하는 분산 입자는 굽힘 가공시의 균열의 기점이 된다고 하여(예컨대 일본 특허공개 2005-97639호 공보 참조), 이것을 저감하기 위해 열간 압연 후에는 즉시 급냉하고, 용체화 처리에서는 완전한 용체화를 목표로 하고 있었다.
- [0034] 이 제조 방법은, 도 1에 모식적으로 나타내는 바와 같이, 용해?주조→균열 처리→열간 압연→열간 압연 후의 석출 처리→냉간 압연→용체화를 수반하는 재결정 처리→냉간 압연→석출 처리→저온 소둔으로 된다. 각 공정의 바람직한 조건에 대하여 이하 설명한다.
- [0035] 균열 처리는 850 $^{\circ}$ C 이상에서 10분간 이상 유지하는 조건으로 하고, 계속해서 열간 압연을 행한다. 열간 압연 개시로부터 700 $^{\circ}$ C까지의 냉각 속도는 열간 압연 중을 포함하여 20 $^{\circ}$ C/분 이상으로 한다. 700 $^{\circ}$ C까지의 냉각 속도가 이것보다 느리면, 조대화된 석출 입자가 생성되어, 후의 용체화를 수반하는 재결정 처리에 있어서 핀고정 효

과를 발휘하는 석출 입자가 부족하고, 또한 강화 작용을 갖는 미세한 석출 입자의 석출을 저해하기 때문이다.

- [0036] 열간 압연 후의 석출 처리는 열간 압연 후의 냉각 도중의 300~600℃의 온도역에서 10분 이상 유지하는 조건에서 행하고, 이어서 급냉한다. 한편, 700℃로부터 이 석출 처리의 유지 온도까지는, 열간 압연 개시로부터 700℃까지의 냉각에 계속해서 20℃/분 이상의 냉각 속도로 냉각하면 좋지만, 이것은 필수는 아니다. 이 석출 처리에 의해, 후의 재결정 처리에 있어서 핀고정 효과를 발휘하는 분산 입자를 석출시킨다. 유지 온도가 300℃ 미만 또는 600℃를 초과하거나, 또는 10분 미만이면 석출이 불충분해지고, 핀고정 효과를 발휘하는 분산 입자가 부족하다.
- [0037] 열간 압연 후의 냉간 압연은 50% 이상, 바람직하게는 80% 이상으로 한다. 이 냉간 압연에 의해 재결정의 핵생성 사이트(nucleation site)가 도입된다.
- [0038] 용체화를 수반하는 재결정 처리는 석출물이 완전히 용체화되지 않는 조건을 선택한다. 구체적으로는, 600~950℃의 온도 범위, 바람직하게는 650~900℃에서 3분 이하의 유지라는 조건으로부터 선택하면 좋다. 단, 구리 합금 중의 Ni, Si 함유량에 따라서 적합한 재결정 처리의 온도가 있어, Ni, Si 함유량이 적은 경우는 상기 범위 내에서 보다 저온측, Ni, Si 함유량이 많은 경우는 보다 고온측에서 유지할 필요가 있다. 구체적으로는 상기 범위 내에서 Ni, Si 함유량에 거의 비례한 온도가 선택된다. 구체적인 바람직한 온도는 실시예에 나타나고 있다. 이 온도 범위에 있어서 유지 온도에 평행하는 석출 고용 반응이 생겨 일정한 석출물이 존재하거나, 또는 가열 중에 성장한 석출물이 단시간 가열 때문에 완전히는 용체화되지 않고, 이 석출물이 재결정 처리 동안 핀고정 효과를 발휘하여 재결정립의 조대화를 방지한다. 바람직한 유지 시간은 Ni, Si 함유량과 유지 온도에 따라 변화되지만, 일반적으로 고온에서 유지하는 경우일수록 단시간으로 된다. 이 처리 후, 50℃/sec 이상의 냉각 속도로 냉각한다.
- [0039] 용체화를 수반하는 재결정 처리 후의 냉간 압연을 50% 이하의 가공률로 행한다. 이 냉간 압연의 가공률이 높으면 굽힘 가공성이 열화되기 때문에, 가공률은 50% 이하가 바람직하다. 이 냉간 압연에 의해 석출물의 핵생성 사이트가 도입된다.
- [0040] 계속해서 350~500℃에서 30분~24시간의 석출 처리를 행한다. 이 조건 자체는 종래와 동일하며, 유지 온도가 350℃ 미만이면 Ni₂Si의 석출이 불충분해지고, 500℃를 초과하면 구리 합금판의 강도가 저하되어, 필요한 내력이 얻어지지 않는다. 또한, 30분 미만에서는 Ni₂Si의 석출이 불충분해지고, 24시간을 초과하면 생산성이 저해된다.
- [0041] 저온 소둔은 변형을 취하기 위해, 필요에 따라 300~600℃에서 1초~1분간 유지의 조건에서 실시한다.
- [0042] 한편, 이상 기술한 제조 방법에 있어서, 열연 후에 냉간 압연과 용체화를 수반하는 재결정 처리를 반복하여 행하거나, 최종 냉간 압연을 석출 처리 후에 행하거나, 저온 소둔을 생략할 수도 있다. 석출 처리 후에 냉간 압연을 행하는 경우, 그 가공률은 석출 처리 전의 냉간 압연의 가공률과 합쳐서 50% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0043] 본 발명에서 규정하는 평균 결정 입경 d 및 결정 입경의 표준 편차 σ를 갖는 구리 합금판에 있어서, 결정립계 상의 분산 입자의 분포 상태를 보면, 입경 30~300nm의 분산 입자가 500개/mm 이상 존재한다. 용체화 처리 후 급냉한 후의 석출 처리에 있어서 석출된 석출물은 미세하고, 일반적으로 입경이 수 nm~30nm 미만(대부분은 10nm 미만)이며, 한편 정출물은 조대하고 일반적으로 입경이 300nm를 초과하는 것이 많기 때문에, 최종의 구리 합금판에 있어서 결정립계 상에 보이는 입경 30~300nm의 분산 입자는, 전부 또는 대부분이, 열연 후의 석출 처리에 있어서 석출된 석출물(Ni₂Si)이, 용체화를 수반하는 재결정 처리 동안 완전히 용체화되지 않고서 잔류한 것이며, 이것이 재결정 처리 동안 결정립계에서 핀고정 효과를 발휘하여 재결정립의 조대화를 방지한 것으로 추측된다. 입경 30~300nm의 분산 입자의 존재량은 바람직하게는 1000개/mm 이상이며, 특별히 상한은 없지만, 10000개/mm에서 효과가 거의 포화된다고 생각된다.
- [0044] [실시예]
- [0045] 표 1, 2에 나타내는 조성의 구리 합금을, 크립틀 노(cryptol furnace)에서 대기 중에서 목탄 피복하에 용해, 주조하였다. 주괴를 950℃에서 1시간 유지하는 균질화 가열을 행하고, 계속해서 열간 압연을 행하고, 700℃ 이상에서 열간 압연을 종료하여 두께 20mm로 하고, No. 1~30에 대해서는 냉각 도중의 500℃에서 120분간 유지한 후,

실온까지 수냉하였다. 열간 압연 개시로부터 500℃까지 냉각하는 동안의 냉각 속도는 50℃/분으로 하였다. No. 31733에 대해서는, 열간 압연 개시로부터 700℃까지의 냉각 속도를 50℃/분으로 하고, 700℃부터 수냉하였다.

표 1

No	화합 조성							냉각 속도 ℃/min	유지 시간 min	재결정 처리			평균 결정 크기 μm	표준 편차 σ μm	결정립계 상의 석출 입자 개수 10 ³ 개/mm ²	내력 MPa	기계적 특성	
	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	Mg	Cr			온도 ℃	시간 sec	결정 크기 μm					도전율 %IACS	꺾임률 R=0.05
1	1.8	0.40	0.1	1.10	0.015	0.020	-	50	120	720	60	3.3	4.4	3.5	560	44	LD	
2	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	120	800	60	3.4	4.1	5.0	750	40	LD	
3	3.2	0.70	0.1	1.00	0.02	-	-	50	120	820	60	9.0	5.3	1.5	760	39	LD	
4	3.2	0.70	0.1	1.00	0.02	-	-	50	120	840	60	9.0	7.5	0.7	770	38	LD	
5	3.6	0.80	0.1	0.80	0.06	-	-	50	120	850	60	3.2	3.9	5.0	800	38	LD	
6	4.2	0.93	0.1	0.80	0.045	-	-	50	120	880	60	3.5	4.0	6.5	850	35	LD	
7	3.2	0.70	-	0.30	0.02	-	-	50	120	800	60	3.1	3.8	5.0	730	47	LD	
8	3.2	0.70	-	-	-	-	-	50	120	800	60	3.8	4.4	5.0	720	50	LD	
9	3.2	0.70	0.02	-	-	-	-	50	120	800	60	3.7	4.6	5.0	730	48	LD	
10	3.2	0.70	-	-	-	0.006	-	50	120	800	60	3.6	4.4	5.0	725	49	LD	
11	3.2	0.70	-	0.02	-	-	-	50	120	800	60	3.9	4.2	5.0	720	49	LD	
12	3.2	0.70	-	4.5	-	-	-	50	120	800	60	4.0	4.8	5.0	750	35	LD	
13	3.2	0.70	-	-	-	-	0.002	50	120	800	60	3.7	4.3	5.0	720	50	LD	
14	3.2	0.70	-	-	-	-	0.29	50	120	800	60	3.1	3.8	5.5	740	47	LD	
15	3.2	0.70	1.25	0.30	0.02	-	-	50	120	800	60	3.4	4.6	5.5	780	30	LD	
16	3.2	0.70	0.2	1.00	0.06	0.080	0.005	50	120	800	60	3.6	4.7	4.0	760	38	LD	
17	1.6	0.35	0.5	0.40	-	-	-	50	120	660	60	3.4	4.3	2.5	560	47	LD	

[0046]

표 2

No	화학 조성						냉각 속도 °C/min	유지 시간 min	재결정 처리		평균 결정 입경 d μm	표준 편차 σ μm	결정립계 상의 석출 입자 개수 10 ³ 개/mm ²	기계적 특성			
	Ni	Si	Sn	Zn	Mn	Mg			Cr	온도 °C				시간 sec	내력 MPa	도전율 %IACS	W 굽힘 R=0.05
18	1.8	0.45	0.5	0.80	-	0.18	-	50	120	720	60	3.2	3.5	3.5	580	40	LD
19	2.8	0.60	0.5	0.50	-	-	-	50	120	780	60	3.8	4.1	4.5	700	38	LD
20	2.3	0.50	0.2	0.55	-	0.100	-	50	120	750	60	3.5	3.8	4.0	630	40	LD
21	3.8	0.80	-	-	0.30	0.100	-	50	120	860	60	3.1	3.9	5.5	810	37	LD
22	2.7	0.60	0.3	1.25	-	-	-	50	120	780	60	3.7	4.8	4.5	700	37	LD
23	2.7	0.60	-	0.80	-	-	-	50	120	780	60	3.5	4.5	4.5	680	40	LD
24	2.0	0.40	-	-	-	0.100	-	50	120	730	60	3.4	3.7	3.5	600	42	LD
25	4.7 *	1.20	0.1	1.00	0.04	-	-	50	120	-	-	-	-	-	-	-	LD
26	1.3 *	0.25	0.1	1.00	0.04	-	-	50	120	650	60	4.2	6.5	1.5	470	52	LD
27	3.2	0.70	1.5 *	1.00	0.04	-	-	50	120	-	-	-	-	-	-	-	LD
28	3.2	0.70	1.2	6.00	0.04	-	-	50	120	800	60	3.5	4.7	5.0	790	32	LD
29	3.2	0.70	0.1	1.00	-	0.300	-	50	120	800	60	3.4	3.9	5.0	770	33	LD
30	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	120	900	60	12.0 *	7.4	0.3 *	775	37	LD
31	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	-	800	60	6.0	11.0 *	2.0	750	40	LD
32	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	-	900	60	13.0 *	7.4	0.3 *	775	33	LD
33	3.2	0.70	0.2	1.00	0.02	-	-	50	-	950	60	30.0 *	18.0 *	0 *	780	32	LD

[0047]

[0048]

다음으로, 판의 양면을 1mm씩 면삭(面削)한 후, 두께 0.25mm까지 냉간 압연(가공률 98.6%)하고, 표 1, 2에 나타내는 조건에서 용체화를 수반하는 재결정 처리를 행하고, 이어서 수냉하였다. 단, No. 25는 Ni, Si 함유량이 과잉, No. 27은 Sn 함유량이 과잉이어서, 열간 압연에서 균열이 생겼기 때문에, 이 냉간 압연을 포함하여 이후의 공정은 수행하지 않았다.

[0049]

계속해서, 두께 0.2mm까지 냉간 압연(가공률 20%)한 후, 500°C×2시간의 석출 처리를 행하였다.

[0050]

No. 1?24, 26, 28?33에 대하여, 얻어진 구리 합금판으로부터 잘라낸 시험편을 이용하고, 인장 시험에 의한 강도(0.2% 내력) 측정, 도전율 측정, W 굽힘 시험, 결정 입경의 측정, 및 결정립계 상의 분산 입자의 측정을 하기로 하였으며 행하였다. 그 결과를 표 1, 2에 나타낸다.

[0051]

(인장 시험)

[0052]

압연 방향을 긴 방향으로 한 JIS 5호 시험편을 이용하여, JISZ2241의 규정에 준거하여 인장 시험을 행하여 0.2% 내력을 구하였다. 내력은 500MPa 이상을 합격으로 한다.

[0053]

(도전율 측정)

[0054]

압연 방향을 긴 방향으로 한 폭 10mm×길이 300mm의 시험편을 이용하여, JISH0505에 나타내진 비철 금속 재료

도전을 측정법에 준거하여, 더블 브리지(double bridge)식 전기저항 측정 장치에 의해 전기저항을 측정하고, 평균 단면적법(average cross section method)에 의해 도전을 산출하였다.

- [0055] (W 굽힘 시험)
- [0056] JCBA T307에 나타내진 W 굽힘 시험에 준거하여, 압연 방향에 대하여 평행(longitudinal to rolling direction, 이하 생략하여 L.D.) 및 압연 방향에 대하여 수직(transverse to rolling direction, 이하 생략하여 T.D.)의 각 방향을 긴 방향으로 하는 폭 10mm×길이 30mm의 시험편을 이용하여, 굽힘 반경 R=0.05mm로 하여 W 굽힘 시험을 행하였다. W 굽힘 시험 후, 50배의 배율로 광학 현미경으로 굽힘 외측을 외관 관찰하여, 균열의 유무를 판정하였다. 균열 없는 경우는 ○(합격), 균열 있는 경우는 ×(불합격)로 하였다.
- [0057] (결정 입경의 측정)
- [0058] TSL사제 후방 산란 전자 회절상 시스템(back scatter electron diffraction pattern system)을 탑재한 전계방출형 주사 전자 현미경(field-emission electron microscope)을 이용하여 결정 방위 해석법(crystal orientation analytic method)에 의해 측정하였다. 측정 영역 125×125 μ m에 대하여 0.4 μ m 스텝으로 전자선을 조사하여, 결정 방위차가 15° 이상을 결정립계라고 간주하였다. 측정 영역 내의 각 결정립의 면적을 측정하고, 결정 입경(원 상당 직경)을 구하였다. 측정된 결정립의 수를 n, 각 결정립의 면적을 an, 각 결정 입경을 dn, 전체 면적을 A로 했을 때, 각 결정립의 전체 면적에 대한 점유율을 Fn(=an/A)으로 하면, 평균 결정 입경은 $\Sigma(dn \cdot Fn)$ 으로 표시된다. 결정 입경 dn과 결정립의 전체 면적에 대한 점유율 Fn으로부터 결정 입경의 표준 편차 σ 를 구하였다.
- [0059] (결정립계 상의 분산 입자의 측정)
- [0060] 전해 연마에 의해 박막 샘플을 작성하고, 전계방출형 전자 현미경을 이용하여 배율 50000배로 얻어진 명시야(明視野) 상(像)을 이용하여, 입계 상에 존재하는 30?300nm의 입자의 개수를 측정하였다.
- [0061] 표 1, 2에 나타내는 바와 같이, No. 1?24는 본 발명에서 규정하는 조성을 갖고, 평균 결정 입경이 10 μ m 이하, 및 결정 입경의 표준 편차 σ 가 $2\sigma < 10\mu$ m라는 본 발명의 요건도 만족시킨다. 또한, 결정립계 상에 존재하는 입경 30?300nm의 분산 입자의 존재량은 어느 것이나 500개/mm 이상으로 되어 있다. 특히 No. 1, 2, 5?24는 분산 입자의 존재량이 많고, 평균 결정 입경이 5 μ m 이하로 작으며, 또한 $d \leq 2\sigma$ 를 만족시킨다. 그 특성을 보면, No. 1?24는 어느 것이나 강도 및 W 굽힘 가공성(L.D.와 T.D.의 쌍방)이 우수하다.
- [0062] 한편, No. 26, 28, 29는 평균 결정 입경과 결정 입경의 표준 편차, 및 결정립계 상에 존재하는 입경 30?300nm의 분산 입자의 존재량이 본 발명의 규정을 만족시키지만, No. 26은 Ni 및 Si 함유량이 적기 때문에 강도가 뒤떨어지고, No. 28은 Zn 함유량이 과잉, No. 29는 Mg 함유량이 과잉이기 때문에 각각 굽힘 가공성이 뒤떨어진다.
- [0063] No. 30은 평균 결정 입경이 규정을 초과하고, 또한 입계 상의 분산 입자의 수가 적어, 굽힘 가공성이 뒤떨어진다. Ni, Si 함유량에 비해서 재결정 처리 온도가 높아, 석출 입자가 재고용하고 입계 상의 분산 입자가 부족하여, 재결정 처리에 있어서 결정립이 조대화된 것으로 생각된다.
- [0064] No. 31은 결정 입경의 표준 편차가 규정을 초과하여, 굽힘 가공성이 뒤떨어진다. 최종 제품에 있어서 분산 입자의 조건이 만족시켜져 있더라도 재결정 처리에 있어서 결정 입경의 표준 편차가 커진 것은, 열간 압연 후의 석출 처리를 행하지 않은 것이 영향을 준 것으로 생각된다.
- [0065] No. 32는 평균 결정 입경이 규정을 초과하고, 또한 입계 상의 분산 입자의 수가 적어, 굽힘 가공성이 뒤떨어진다. 열간 압연 후의 석출 처리가 행해지지 않고, 더욱이 Ni, Si 함유량에 비해서 재결정 처리 온도가 높기 때문에 용체화가 진행하고, 입계 상의 분산 입자가 부족하여, 재결정 처리에 있어서 결정립이 조대화된 것으로 생각된다.
- [0066] No. 33은 평균 결정 입경과 결정 입경의 표준 편차가 규정을 초과하고, 또한 입계 상에 소정 입경의 분산 입자의 수가 없어, 굽힘 가공성이 뒤떨어진다. 열간 압연 후의 석출 처리가 행해지지 않고, 더욱이 Ni, Si 함유량에 비해서 재결정 처리 온도가 높아 용체화가 진행하고, 입계 상에 핀고정 입자가 존재하지 않게 되어, 재결정 처리에 있어서 결정립이 조대화되고 또한 입경의 표준 편차가 커진 것으로 생각된다.

도면

도면1

