



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0127911
(43) 공개일자 2014년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 9/04 (2006.01) *C22F 1/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7027070
(22) 출원일자(국제) 2013년03월19일
심사청구일자 2014년10월01일
(85) 번역문제출일자 2014년09월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/057808
(87) 국제공개번호 WO 2014/115342
국제공개일자 2014년07월31일
(30) 우선권주장
PCT/JP2013/051602 2013년01월25일 일본(JP)

(71) 출원인
미쓰비시 신도 가부시키가이샤
일본 도쿄도 시나가와구 키다시나가와 4쵸메 7반
35고

미츠비시 마테리알 가부시키가이샤
일본 도쿄도 씨요다구 오오떼마찌 1쵸메 3-2

(72) 발명자
오이시 케이치로
일본 오사카후 사카이시 사카이쿠 삼보초 8초 37
4반치 미쓰비시신도가부시키가이샤 삼보세이사쿠
쇼 나이
호카조노 타카시
일본 오사카후 사카이시 사카이쿠 삼보초 8초 37
4반치 미쓰비시신도가부시키가이샤 삼보세이사쿠
쇼 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 단자·커넥터재용 구리 합금판 및 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법

(57) 요 약

4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지고, 또한, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되는 관계를 가지며, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이고, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이며, 도전율이 29%IACS 이상이고, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이며, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이고, 땜납 젖음성이 뛰어나며, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상이다.

(72) 발명자

타카사키 미치오

일본 오사카후 사카이시 사카이쿠 삼보초 8초 374
반치 미쓰비시신도가부시키가이샤 삼보세이사쿠쇼
나이

나카사토 요스케

일본 오사카후 사카이시 사카이쿠 삼보초 8초 374
반치 미쓰비시신도가부시키가이샤 삼보세이사쿠쇼
나이

특허청구의 범위

청구항 1

4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%)와, P의 함유량 [P](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지고, 또한, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되는 관계를 가지며, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이고, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이며, 도전율이 29%IACS 이상이고, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이며, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이고, 땜납 젖음성이 뛰어나며, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판.

청구항 2

4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한, 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%)와, P의 함유량 [P](질량%)와, Co의 함유량 [Co](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지고, 또한, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되는 관계를 가지고, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이며, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이고, 도전율이 29%IACS 이상이며, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이고, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이며, 땜납 젖음성이 뛰어나고, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판.

청구항 3

8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%)와, P의 함유량 [P](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지고, 또한, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 가 되는 관계를 가지며, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이고, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이며, 도전율이 29%IACS 이상이고, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이며, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이고, 땜납 젖음성이 뛰어나며, 내응력 부식 균열성이 뛰어나고, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판.

청구항 4

8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한, 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%)와, P의 함유량 [P](질량%)와, Co의 함유량 [Co](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지고, 또한, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 과, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 가 되는 관계를 가지고, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이며, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이고, 도전율이 29%IACS 이상이며, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이고, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이며, 땜납 젖음성이 뛰어나고, 내응력 부식 균열성이 뛰어나며, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이며, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상인 구리 합금 재료가 냉간 압연되는 마무리 냉간 압연 공정과, 필요에 따라 상기 마무리 냉간 압연 공정 후에 실시되는 회복 열처리 공정을 포함하는 제조 공정에 의하여 제조되고,

도전율을 C(%IACS)로 하며, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향에서의 인장 강도와 내력과 신도를 각각 $P_w(\text{N/mm}^2)$, $P_y(\text{N/mm}^2)$, L(%)로 하였을 때, 상기 마무리 냉간 압연 공정 후, 또는 상기 회복 열처리 공정 후에, $C \geq 29$, $P_w \geq 500$, $3200 \leq [P_w \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}] \leq 4100$, 또는, $C \geq 29$, $P_y \geq 480$, $3100 \leq [P_y \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}] \leq 4000$ 이며, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향의 인장 강도와 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향의 인장 강도와의 비가 $0.95\sim1.05$ 이거나, 또는 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향의 내력과 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향의 내력과의 비가 $0.95\sim1.05$ 인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 기재된 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법으로서, 열간 압연 공정과, 냉간 압연 공정과, 재결정 열처리 공정과, 마무리 냉간 압연 공정을 이 순서대로 포함하고, 상기 열간 압연 공정의 열간 압연 개시 온도가 $800\sim940^\circ\text{C}$ 이며, 최종 압연 후의 온도 또는 650°C 부터 350°C 까지의 온도 영역의 구리 합금 재료의 냉각 속도가 $1^\circ\text{C}/\text{초}$ 이상이고, 상기 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률이 55% 이상이며, 상기 재결정 열처리 공정은, 상기 구리 합금 재료를 소정의 온도로 소정 시간 유지하는 유지 스텝과, 상기 유지 스텝 후에 상기 구리 합금 재료를 소정의 온도까지 냉각하는 냉각 스텝을 구비하고, 상기 재결정 열처리 공정에 있어서, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 $T_{\text{max}}(\text{ }^\circ\text{C})$ 로 하며, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간을 $t_m(\text{min})$ 으로 하고, 상기 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률을 $RE(\%)$ 로 하였을 때에, $550 \leq T_{\text{max}} \leq 790$, $0.04 \leq t_m \leq 2$, $460 \leq \{T_{\text{max}} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1-RE/100)^{1/2}\} \leq 580$ 인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 마무리 냉간 압연 공정 후에 회복 열처리 공정을 실시하고, 상기 회복 열처리 공정에 있어서, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 $T_{\text{max}2}(\text{ }^\circ\text{C})$ 로 하며, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간을 $t_m2(\text{min})$ 으로 하고, 상기 마무리 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률을 $RE2(\%)$ 로 하였을 때에, $160 \leq T_{\text{max}2} \leq 650$, $0.02 \leq t_m2 \leq 200$, $60 \leq \{T_{\text{max}2} - 40 \times t_m2^{-1/2} - 50 \times (1-RE2/100)^{1/2}\} \leq 360$ 인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은, 단자·커넥터재용 구리 합금판 및 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 응력 완화 특성, 땜납 젖음성이 뛰어난 단자·커넥터재용 구리 합금판 및 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002]

본원은, 2013년 1월 25일에 일본 특허청에 국제 출원된 PCT/JP2013/051602에 근거하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배경 기술

[0003]

종래부터, 전기 부품, 전자 부품, 자동차 부품, 통신 기기, 전자·전기 기기 등에 사용되는 커넥터, 단자, 릴레이, 스프링, 스위치, 반도체, 리드 프레임 등의 구성재로서, 고도전이며, 고강도를 가지는 구리 합금판이 사용되고 있다. 그러나, 최근 이러한 기기의 소형화, 경량화, 고성능화에 따라, 이들에 사용되는 구성 재료에도, 매

우 업격한 특성 개선이 요구되고 있다. 예를 들면, 커넥터의 스프링 접점부에는 극박판이 사용되는데, 이러한 극박판을 구성하는 고강도 구리 합금에는, 박육화를 도모하기 위하여, 높은 강도나, 신도와 강도와의 고도의 밸런스를 가지는 것이 요구된다. 또한, 생산성, 경제성이 뛰어난 것 및 도전성, 내식성(내응력 부식 균열, 내탈아연 부식, 내마이그레이션), 응력 완화 특성, 땜납 젖음성 등에 있어서 문제가 없는 것이 요구된다.

[0004] 또, 전기 부품, 전자 부품, 자동차 부품, 통신 기기, 전자·전기 기기 등에 사용되는 커넥터, 단자, 릴레이, 스프링, 스위치, 반도체, 리드 프레임 등의 구성재에 있어서는, 신도, 굽힘 가공성이 뛰어난 것을 전제로 하여, 박육화의 요청을 위하여, 보다 높은 강도나, 보다 높은 도전율이 필요한 부품 및 부위가 존재한다. 그러나, 강도와 도전율은, 상반되는 특성으로, 강도가 향상되면, 일반적으로 도전율은 떨어진다. 이 중에서, 고강도재로서, 예를 들면 $500N/mm^2$ 또는 그 이상의 인장 강도로, 보다 높은 도전율(약 30%IACS 이상, 예를 들면 36%IACS 정도)을 요구하는 부품이 있다. 또, 예를 들면 자동차의 엔진 룸에 가까운 곳과 같은 사용 환경 온도가 높은 곳에서, 응력 완화 특성, 내열성이 더욱 뛰어난 것이 요구되는 부품도 있다.

[0005] 고도전, 고강도 구리 합금으로서는, 일반적으로, 베릴륨동, 인청동, 양백, 황동이나 Sn을 첨가한 황동이 널리 알려져 있지만, 이를 일반적인 고강도 구리 합금에는 다음과 같은 문제가 있어, 상기한 요구에 응할 수 없다.

[0006] 베릴륨동은, 구리 합금 중, 가장 높은 강도를 가지는 것이지만, 베릴륨이 인체에 매우 유해하다(특히, 용융 상태에서는 베릴륨 증기가 극미량이더라도 매우 위험함). 이로 인하여, 베릴륨동제 부재 또는 이것을 포함하는 제품의 폐기 처리(특히 소각 처리)가 곤란하며, 제조에 사용하는 용해 설비에 필요로 하는 이니셜 코스트가 매우 비싸진다. 따라서, 소정의 특성을 얻기 위하여 제조의 최종 단계에서 용체화 처리가 필요하게 됨과 함께, 제조 코스트를 포함하는 경제성에 문제가 있다.

[0007] 인청동, 양백은, 열간 가공성이 나쁘고, 열간 압연에 의한 제조가 곤란하기 때문에, 일반적으로 가로형 연속 주조에 의하여 제조된다. 따라서, 생산성이 나쁘고, 에너지 코스트가 높으며, 수율도 나쁘다. 또, 고강도의 대표 품종인 스프링용 인청동이나 스프링용 양백에는, 고가의 Sn, Ni가 다량으로 함유되어 있기 때문에, 도전성이 나쁘며, 경제성에도 문제가 있다.

[0008] 황동 및 단순히 Sn을 첨가한 황동은 저가이지만, 강도적으로 만족할 수 있는 것이 아니고, 응력 완화 특성이 나쁘며, 도전성이 나쁘고, 내식성에 문제(응력 부식 및 탈아연 부식)가 있어, 상기한 소형화, 고성능화를 도모하는 제품 구성재로서는 부적당하다.

[0009] 따라서, 이러한 일반적인 고도전·고강도 구리 합금은, 상술한 바와 같이 소형화, 경량화, 고성능화되는 경향에 있는 각종 기기의 부품 구성재로서 도저히 만족할 수 있는 것은 아니며, 새로운 고도전, 고강도 구리 합금의 개발이 강하게 요청되고 있다.

[0010] 상기와 같은, 고도전, 고강도의 요청을 충족시키기 위한 합금으로서, 예를 들면 특히 문헌 1에 나타나는 바와 같은 Cu-Zn-Sn합금이 알려져 있다. 그러나, 특히 문헌 1에 관한 합금에 있어서도, 도전성이나 강도는 충분하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2007-056365호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은, 상기의 종래 기술의 문제를 해결하기 위하여 이루어진 것으로서, 인장 강도, 내력, 영률, 도전성, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 응력 완화 특성, 땜납 젖음성이 뛰어난 단자·커넥터재용 구리 합금판을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자는, 0.2% 내력(영구 변형이 0.2%가 될 때의 강도이며, 이하에 있어서는, 간단히 "내력"이라고 하는 경 우도 있음)은 결정 입경(D)의 $-1/2$ 승($D^{-1/2}$)에 비례하여 상승한다고 하는 홀·펫치(Hall-Petch)의 관계식(E. O. Hall, Proc. Phys. Soc. London. 64(1951) 747. 및 N. J. Petch, J. Iron Steel Inst. 174(1953) 25. 참조)에 착안하여, 결정립을 미세화함으로써, 상술한 시대의 요청을 만족시킬 수 있는 고강도 구리 합금을 얻을 수 있다고 생각하여, 결정립의 미세화에 대하여 다양한 연구, 실험을 행하였다.
- [0014] 그 결과, 이하의 지견을 얻었다.
- [0015] 첨가 원소에 따라 구리 합금을 재결정시킴으로써 결정립의 미세화를 실현할 수 있다. 결정립(재결정립)을 어느 정도 이하로 미세화시킴으로써, 인장 강도, 내력을 주로 하는 강도를 현저하게 향상시킬 수 있다. 즉, 평균 결정 입경이 작아짐에 따라 강도도 증대된다.
- [0016] 구체적으로는, 결정립의 미세화에 있어서의 첨가 원소의 영향에 대하여 다양한 실험을 행하였다. 이로써 이하의 사항을 구명하였다.
- [0017] Cu에 대한 Zn, Sn의 첨가는, 재결정핵의 핵생성 사이트를 증가시키는 효과가 있다. 또한 Cu-Zn-Sn합금에 대한 P, Ni, 나아가서는 Co, Fe의 첨가는 입성장을 억제하는 효과가 있다. 이로 인하여, 이러한 효과를 이용함으로써, 미세한 결정립을 가지는 Cu-Zn-Sn-P-Ni계 합금, Cu-Zn-Sn-P-Ni-Co계 합금, Cu-Zn-Sn-P-Ni-Fe계 합금, Cu-Zn-Sn-P-Ni-Co-Fe계 합금을 얻는 것이 가능한 것을 구명하였다.
- [0018] 즉, 재결정핵의 핵생성 사이트의 증가는, 각각 원자가가 2가, 4가인 Zn, Sn첨가에 의하여, 적층 결함 에너지를 낮추는 것이 주원인 중 하나라고 생각된다. 그 생성된 미세한 재결정립을 미세한 채로 유지시키는 결정립 성장의 억제는, P, Ni, Co, Fe의 첨가에 의한 미세한 석출물의 생성이 원인이 되고 있다고 생각된다. 단, 이 중에서 재결정립의 초미세화를 목표로 하는 것만으로는, 강도, 신도, 굽힘 가공성의 밸런스가 잡히지 않는다. 밸런스를 유지하려면, 재결정립의 미세화에 여유를 가지는, 소정 범위의 크기의 결정립 미세화 영역이 바람직한 것이 판명되었다. 결정립의 미세화 또는 초미세화에 대해서는, JIS H 0501에 있어서, 기재되어 있는 표준 사진에서 최소의 결정립도가 0.010mm이다. 이러한 점에서, 0.008mm 이하 정도의 평균 결정 입경을 가지는 것은 결정립이 미세화되어 있는 것으로 하고, 평균 결정 입경이 0.004mm(4미크론) 이하인 것을 결정립이 초미세화되어 있는 것으로 하여도 문제가 없다고 생각한다.
- [0019] 본 발명은, 상기의 본 발명자의 지견에 근거하여 완성된 것이다. 즉, 상기 과제를 해결하기 위하여, 이하의 발명을 제공한다.
- [0020] 본 발명은, 4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%) 와, P의 함유량 [P](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지고, 또한, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되는 관계를 가지며, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이고, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이며, 도전율이 29%IACS 이상이고, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이며, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 R/t ≤ 0.5이고, 땀납 젖음성이 뛰어나며, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 단자·커넥터재용 구리 합금판에 의하면, 결정립의 평균 입경과 석출물의 평균 입자 직경이 소정의 바람직한 범위 내에 있으므로, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땀납 젖음성 등이 뛰어나다.
- [0022] Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는 $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이므로, 응력 완화율이 양호해진다.
- [0023] 다만, 원형 또는 타원형의 석출물에는, 완전한 원형이나 타원형뿐만 아니라, 원형이나 타원형과 근사한 형상도 대상에 포함된다.

[0024] 또, 본 발명은, 4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한, 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%)와, P의 함유량 [P](질량%)와, Co의 함유량 [Co](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지며, 또한, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되는 관계를 가지고, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이며, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이고, 도전율이 29%IACS 이상이며, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이고, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이며, 땜납 젖음성이 뛰어나고, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판을 제공한다.

[0025] 본 발명의 단자·커넥터재용 구리 합금판에 의하면, 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유함으로써, 결정립을 미세화시켜, 강도를 높일 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명은, 8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%)와, P의 함유량 [P](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지고, 또한, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 가 되는 관계를 가지며, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이고, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이며, 도전율이 29%IACS 이상이고, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이며, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이고, 땜납 젖음성이 뛰어나며, 내응력 부식 균열성이 뛰어나고, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판을 제공한다.

[0027] 또, 본 발명은, 8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한, 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, Zn의 함유량 [Zn](질량%)와, Sn의 함유량 [Sn](질량%)와, P의 함유량 [P](질량%)와, Co의 함유량 [Co](질량%)와, Ni의 함유량 [Ni](질량%)는, $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지며, 또한, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 가 되는 관계를 가지고, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이며, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이고, 도전율이 29%IACS 이상이며, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이고, 굽힘 가공성이 W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이며, 땜납 젖음성이 뛰어나고, 내응력 부식 균열성이 뛰어나며, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상인 것을 특징으로 하는 단자·커넥터재용 구리 합금판을 제공한다.

[0028] 본 발명의 단자·커넥터재용 구리 합금판에 의하면, Zn량을 8.5~12.0질량%, Ni량을 0.40~0.85질량%로 하고, $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지며, 또한, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 로 함으로써, 높은 강도가 얻어지고, 강도와 내응력 완화 특성, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열, 영률의 밸런스를 높일 수 있다.

[0029] 본 발명에 관한 상기 4종류의 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 구체적으로는, 도전율이 29%IACS 이상이며, 내응력 완화 특성으로서 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이고, 굽힘 가공성이 $R/t \leq 0.5$ 이며, 땜납 젖음성이 뛰어나고, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상이다.

- [0030] 본 발명에 관한 상기 4종류의 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 바람직하게는, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm 이며, 원형상 또는 타원형상의 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm이거나, 또는, 상기 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상인 구리 합금 재료가 냉간 압연되는 마무리 냉간 압연 공정과, 필요에 따라 상기 마무리 냉간 압연 공정 후에 실시되는 회복 열처리 공정을 포함하는 제조 공정에 의하여 제조되고, 도전율을 C(%IACS)로 하며, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향에서의 인장 강도와 내력과 신도를 각각 $P_w(\text{N/mm}^2)$, $Py(\text{N/mm}^2)$, $L(\%)$ 로 하였을 때, 상기 마무리 냉간 압연 공정 후, 또는 상기 회복 열처리 공정 후에, $C \geq 29$, $P_w \geq 500$, $3200 \leq [P_w \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}] \leq 4100$ 이고, 또는, $C \geq 29$, $Py \geq 480$, $3100 \leq [Py \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}] \leq 4000$ 이며, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향의 인장 강도와 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향의 인장 강도와의 비가 0.95~1.05이거나, 또는 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향의 내력과 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향의 내력과의 비가 0.95~1.05이다.
- [0031] 이 경우, 도전율과 인장 강도와 신도와의 밸런스가 뛰어나고, 또한, 인장 강도와 내력의 방향성이 없기 때문에, 커넥터, 단자를 비롯하여, 릴레이, 스프링, 스위치, 반도체, 리드 프레임 등의 구성재 등에 적합하다.
- [0032] 다만, 본 발명에서는, 소정의 입경의 결정립과, 소정의 입자 직경의 석출물을 가지는 구리 합금 재료를 냉간 압연하고 있지만, 냉간 압연을 하여도, 압연 전의 결정립과 석출물을 인식할 수 있다. 이로 인하여, 압연 후에 압연 전의 결정립의 입경과, 석출물의 입자 직경을 측정할 수 있다. 또, 결정립과 석출물은, 압연되어도 그 체적은 동일하므로, 결정립의 평균 결정 입경과 석출물의 평균 입자 직경은, 냉간 압연의 전후에서 변함없다.
- [0033] 또, 본 발명에서는, 필요에 따라, 상기 마무리 냉간 압연 공정 후에 회복 열처리 공정을 실시하여도 된다.
- [0034] 상기 마무리 냉간 압연 공정 후에 회복 열처리 공정을 행하는 경우, 상기 회복 열처리 공정 후에, $C \geq 29$, $P_w \geq 500$, $R/t \leq 0.5$, $3200 \leq [P_w \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}] \leq 4100$, 또는, $C \geq 29$, $Py \geq 480$, $R/t \leq 0.5$, $3100 \leq [Py \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}] \leq 4000$ 이고, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향의 인장 강도와 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향의 인장 강도와의 비가 0.95~1.05이며, 또는, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향의 내력과 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향의 내력과의 비가 0.95~1.05이면 된다.
- [0035] 이 경우, 회복 열처리를 행하므로, 응력 완화율, 영률, 스프링 한계치, 및 신도가 향상된다.
- [0036] 본 발명에 관한 상기 4종류의 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법은, 열간 압연 공정과, 냉간 압연 공정과, 재결정 열처리 공정과, 상기 마무리 냉간 압연 공정을 순서대로 포함하고, 상기 열간 압연 공정의 열간 압연 개시 온도가 800~940°C이며 최종 압연 후의 온도, 또는 650°C부터 350°C까지의 온도 영역의 구리 합금 재료의 냉각 속도가 1°C/초 이상이고, 상기 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률이 55% 이상이며, 상기 재결정 열처리 공정은, 상기 구리 합금 재료를 소정의 온도로 가열하는 가열 스텝과, 상기 가열 스텝 후에 상기 구리 합금 재료를 소정의 온도로 소정 시간 유지하는 유지 스텝과, 상기 유지 스텝 후에 상기 구리 합금 재료를 소정의 온도까지 냉각하는 냉각 스텝을 구비하고, 상기 재결정 열처리 공정에 있어서, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 T_{max} (°C)로 하며, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간을 t_m (min)으로 하고, 상기 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률을 RE(%)로 하였을 때에, $550 \leq T_{max} \leq 790$, $0.04 \leq t_m \leq 2$, $460 \leq \{T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} \leq 580$ 이다.
- [0037] 다만, 구리 합금판의 판 두께에 따라서는, 상기 열간 압연 공정과 상기 냉간 압연 공정과의 사이에서 한 쌍을 이루는 냉간 압연 공정과 소둔 공정을 1회 또는 복수회 행하여도 된다.
- [0038] 본 발명에 관한 상기의 단자·커넥터재용 구리 합금판의 제조 방법은, 바람직하게는, 상기 마무리 냉간 압연 공정 후에 회복 열처리 공정을 실시하고, 상기 회복 열처리 공정에 있어서, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 T_{max2} (°C)로 하며, 상기 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의

온도 영역에서의 유지 시간을 t_m^2 (min)로 하고, 상기 마무리 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률을 RE2(%)로 하였을 때에, $160 \leq T_{max2} \leq 650$, $0.02 \leq t_m^2 \leq 200$, $60 \leq \{T_{max2} - 40 \times t_m^2^{-1/2} - 50 \times (1 - RE2/100)^{1/2}\} \leq 360$ 이다.

[0039] 다만, 본 발명에 관한 단자·커넥터제용 구리 합금판의 용도상, 마무리 압연 후에 Sn도금되는 경우가 있는데, 용융 Sn도금, 리플로 Sn도금 등의 도금시에 Sn이 용융되어, 재료 표면 온도가 올라가므로, 그 도금 처리 공정을, 상기 회복 열처리 조건을 충족하지 않아도 본 회복 열처리 공정 대신에 하는 것이 가능하다.

[0040] 회복 열처리 공정을 실시함으로써, 응력 완화율, 영률, 스프링 한계치, 및 신도를 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0041] 본 발명에 의하면, 단자·커넥터제용 구리 합금판의 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땜납 젖음성 등이 뛰어나다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 합금 No. 2(시험 No. T18)의 구리 합금판의 투과 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명의 일 실시형태에 관한 단자·커넥터제용 구리 합금판에 대하여 설명한다.

[0044] 본 명세서에서는, 합금 조성을 나타내는 데에, [Cu]와 같이 []의 괄호가 붙은 원소 기호는 당해 원소의 함유량 값(질량%)을 나타내는 것으로 한다. 또, 이 함유량값의 표시 방법을 이용하여, 본 명세서에 있어서 복수의 계산식을 제시한다. 그러나, Co의 0.001질량% 이하의 함유량, Ni의 0.01질량% 이하의 함유량은 구리 합금판의 특성에 대한 영향이 적다. 따라서, 후술하는 각각의 계산식에 있어서, Co의 0.001질량% 이하의 함유량, 및 Ni의 0.01질량% 이하의 함유량은 0으로서 계산한다.

[0045] 또, 불가피적 불순물도 각각의 불가피적 불순물의 함유량에서는, 구리 합금판의 특성에 대한 영향이 적기 때문에, 후술하는 각각의 계산식에 포함하고 있지 않다. 예를 들면, 0.01질량% 이하의 Cr은 불가피적 불순물로 하고 있다.

[0046] 또, 본 명세서에서는, Zn, Sn, P, Co, Ni의 함유량의 밸런스를 나타내는 지표로서 조성 지수(f1)를 다음과 같이 정한다.

$$\text{조성 지수}(f1) = [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni]$$

[0048] 또, 본 명세서에서는, 재결정 열처리 공정, 및 회복 열처리 공정에 있어서의 열처리 조건을 나타내는 지표로서 열처리 지수(It)를 다음과 같이 정한다.

[0049] 각각의 열처리 시의 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 T_{max} (°C), 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간을 t_m (min)으로 하고, 각각의 열처리(재결정 열처리 공정 또는 회복 열처리 공정)와, 각각의 열처리 전에 행해진 재결정을 수반하는 공정(열간 압연이나 열처리)과의 사이에 행해진 냉간 압연의 냉간 가공률을 RE(%)로 하였을 때, 이하와 같이 정한다.

$$\text{열처리 지수}(It) = T_{max} - 40 \times t_m^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}$$

[0051] 또, 도전율과 인장 강도와 신도의 밸런스를 나타내는 지표로서 밸런스 지수(f2, f21)를 다음과 같이 정한다.

[0052] 도전율을 $C(\%IACS)$, 인장 강도를 $P_w(N/mm^2)$, 내력을 $Py(N/mm^2)$, 신도를 $L(%)$ 로 하였을 때, 이하와 같이 정한다.

$$\text{밸런스 지수}(f2) = P_w \times \{(100 + L)/100\} \times C^{1/2}$$

[0054] 즉, 밸런스 지수(f2)는, P_w 와 $(100 + L)/100$ 과 $C^{1/2}$ 의 곱이다.

$$\text{밸런스 지수}(f21) = Py \times \{(100 + L)/100\} \times C^{1/2}$$

[0056] 즉, 밸런스 지수(f21)는, Py 와 $(100 + L)/100$ 과 $C^{1/2}$ 의 곱이다.

[0057]

제1 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 구리 합금 재료가 마무리 냉간 압연된 것이다. 구리 합금 재료의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이다. 구리 합금 재료 중에, 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 이거나, 또는, 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이다. 그리고, 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어진다. Zn의 함유량 $[\text{Zn}]$ (질량%)와, Sn의 함유량 $[\text{Sn}]$ (질량%)와, P의 함유량 $[\text{P}]$ (질량%)와, Ni의 함유량 $[\text{Ni}]$ (질량%)는, $11\leq[\text{Zn}]+7.5\times[\text{Sn}]+16\times[\text{P}]+3.5\times[\text{Ni}]\leq19$ 의 관계를 가지고, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에 $7\leq[\text{Ni}]/[\text{P}]\leq40$ 이다.

[0058]

이 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 냉간 압연 전의 구리 합금 재료의 결정립의 평균 입경과 석출물의 평균 입자 직경이 상술한 소정의 바람직한 범위 내에 있으므로, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땀납 젖음성 등이 뛰어나다. 또, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7\leq[\text{Ni}]/[\text{P}]\leq40$ 이므로, 더욱 응력 완화율이 양호하다.

[0059]

결정립의 평균 입경과 석출물의 평균 입자 직경의 바람직한 범위에 대해서는 후술한다.

[0060]

제2 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 구리 합금 재료가 마무리 냉간 압연된 것이다. 구리 합금 재료의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이다. 구리 합금 재료 중에 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 그 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 이거나, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이다. 그리고, 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어진다. Zn의 함유량 $[\text{Zn}]$ (질량%)와, Sn의 함유량 $[\text{Sn}]$ (질량%)와, P의 함유량 $[\text{P}]$ (질량%)와, Co의 함유량 $[\text{Co}]$ (질량%)와, Ni의 함유량 $[\text{Ni}]$ (질량%)는, $11\leq[\text{Zn}]+7.5\times[\text{Sn}]+16\times[\text{P}]+10\times[\text{Co}]+3.5\times[\text{Ni}]\leq19$ 의 관계를 가지고, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7\leq[\text{Ni}]/[\text{P}]\leq40$ 이 되는 관계를 가진다.

[0061]

0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유함으로써, 결정립을 미세화하여, 강도를 높일 수 있다. 또, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7\leq[\text{Ni}]/[\text{P}]\leq40$ 이므로, 더욱 응력 완화율이 양호하다.

[0062]

제3 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 구리 합금 재료가 마무리 냉간 압연된 것이다. 구리 합금 재료의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이다. 구리 합금 재료 중에 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 그 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 이거나, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이다. 그리고, 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, Zn의 함유량 $[\text{Zn}]$ (질량%)와, Sn의 함유량 $[\text{Sn}]$ (질량%)와, P의 함유량 $[\text{P}]$ (질량%)와, Ni의 함유량 $[\text{Ni}]$ (질량%)는, $17\leq[\text{Zn}]+7.5\times[\text{Sn}]+16\times[\text{P}]+3.5\times[\text{Ni}]\leq19$ 의 관계를 가지고, 또한, $7\leq[\text{Ni}]/[\text{P}]\leq40$, 또한, $0.55\leq[\text{Ni}]/[\text{Sn}]\leq1.9$ 가 되는 관계를 가진다.

[0063]

제4 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 구리 합금 재료가 마무리 냉간 압연된 것이다. 구리 합금 재료의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이다. 구리 합금 재료 중에 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 그 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 이거나, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이다. 그리고, 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한, 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, Zn의 함유량 $[\text{Zn}]$ (질량%)와, Sn의 함유량 $[\text{Sn}]$ (질량%)와, P의 함유량 $[\text{P}]$ (질량%)와, Co의 함유량 $[\text{Co}]$ (질량%)와, Ni의 함유량 $[\text{Ni}]$ (질량%)는, $17\leq[\text{Zn}]+7.5\times[\text{Sn}]+16\times[\text{P}]+10\times[\text{Co}]+3.5\times[\text{Ni}]\leq19$ 의 관계를 가지고, 또한, $7\leq[\text{Ni}]/[\text{P}]\leq40$, 또한, $0.55\leq[\text{Ni}]/[\text{Sn}]\leq1.9$ 가 되는 관계를 가진다.

- [0064] Zn량을 8.5~12.0질량%, Ni량을 0.40~0.85질량%로 하고, $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 의 관계를 가지며, 또한, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 로 함으로써, 더욱 높은 강도가 얻어지고, 강도와 내응력 완화 특성, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열, 영률의 벨런스를 높일 수 있다.
- [0065] 다음으로, 본 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판의 바람직한 제조 공정에 대하여 설명한다.
- [0066] 제조 공정은, 열간 압연 공정과, 제1 냉간 압연 공정과, 소둔 공정과, 제2 냉간 압연 공정과, 재결정 열처리 공정과, 상술한 마무리 냉간 압연 공정을 순서대로 포함한다. 각 공정에 대하여 필요한 제조 조건의 범위를 설정하고, 이 범위를 설정 조건 범위라고 한다. 다만, 본 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 상술과 같이, 마무리 냉간 압연 공정을 가지는 제조 공정에 의하여 제조되는 점에서, 이하에 있어서, 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 적절히, 압연판이라고도 한다.
- [0067] 열간 압연에 이용하는 주괴의 조성은, 단자·커넥터재용 구리 합금판이, 4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, 조성 지수(f1)가, $11 \leq f1 \leq 19$ 의 범위가 되도록, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되도록 조정한다. 이 조성의 합금을 제1 발명 합금이라고 부른다.
- [0068] 또, 열간 압연에 이용하는 주괴의 조성은, 단자·커넥터재용 구리 합금판이, 4.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.20~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 조성 지수(f1)가, $11 \leq f1 \leq 19$ 의 범위가 되도록, Ni가 0.35~0.85질량%인 경우에는, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되도록 조정한다. 이 조성의 합금을 제2 발명 합금이라고 부른다.
- [0069] 또한, 열간 압연에 이용하는 주괴의 조성은, 단자·커넥터재용 구리 합금판이, 8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지며, 조성 지수(f1)가, $17 \leq f1 \leq 19$ 의 범위가 되도록, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되도록, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 가 되도록 조정한다. 이 조성의 합금을 제3 발명 합금이라고 부른다.
- [0070] 또, 열간 압연에 이용하는 주괴의 조성은, 단자·커넥터재용 구리 합금판이, 8.5~12.0질량%의 Zn과, 0.40~0.9질량%의 Sn과, 0.01~0.08질량%의 P와, 0.40~0.85질량%의 Ni를 함유하고, 또한, 0.005~0.08질량%의 Co 및 0.004~0.04질량%의 Fe 중 어느 일방 또는 양방을 함유하며, 잔부가 Cu 및 불가피적 불순물로 이루어지고, 조성 지수(f1)가, $17 \leq f1 \leq 19$ 의 범위가 되도록, $7 \leq [Ni]/[P] \leq 40$ 이 되도록, 또한, $0.55 \leq [Ni]/[Sn] \leq 1.9$ 가 되도록 조정한다. 이 조성의 합금을 제4 발명 합금이라고 부른다.
- [0071] 이들 제1 발명 합금, 제2 발명 합금, 제3 발명 합금 및 제4 발명 합금을 합쳐 발명 합금이라고 부른다.
- [0072] 열간 압연 공정은, 열간 압연 개시 온도가 800~940°C이며 최종 압연 후의 온도, 또는 650°C부터 350°C까지의 온도 영역의 압연재의 냉각 속도가 1°C/초 이상이다.
- [0073] 제1 냉간 압연 공정은, 냉간 가공률이 55% 이상이다.
- [0074] 소둔 공정은, 후술하는 바와 같이, 재결정 열처리 공정 후의 결정 입경을 D1로 하고, 그 전의 소둔 공정 후의 결정 입경을 D0으로 하며, 그 재결정 열처리 공정과 그 소둔 공정과의 사이의 제2 냉간 압연의 냉간 가공률을 RE(%)로 하면, $D0 \leq D1 \times 4 \times (RE/100)$ 를 충족하는 조건이다. 이 조건은, 예를 들면, 소둔 공정이 구리 합금 재료를 소정의 온도로 가열하는 가열 스텝과, 가열 스텝 후에 구리 합금 재료를 소정의 온도로 소정 시간 유지하는 유지 스텝과, 유지 스텝 후에 구리 합금 재료를 소정의 온도까지 냉각하는 냉각 스텝을 구비하는 경우, 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 Tmax(°C), 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간을 tm(min)으로 하고, 상기 제1 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률을 RE(%)로 하였을 때에, $420 \leq Tmax \leq 800$, $0.04 \leq tm \leq 600$, $390 \leq \{Tmax - 40 \times tm^{-1/2} - 50 \times (1 - RE/100)^{1/2}\} \leq 580$ 이다.
- [0075] 소둔 공정은, $D0 \leq D1 \times 4 \times (RE/100)$ 를 충족하는 것이 중요하며, 당연히 배치식의 열처리여도 되고, 420°C~580°C의 온도에서, 600분을 넘게 실시하여도 된다.

- [0076] 이 제1 냉간 압연 공정과 소둔 공정은, 압연판의 마무리 냉간 압연 공정 후의 판 두께가, 두꺼운 경우에는 행하지 않아도 되고, 얇은 경우에는, 제1 냉간 압연 공정과 소둔 공정을 복수회 행하여도 된다. 제1 냉간 압연 공정과 소둔 공정의 실시의 유무나 실시 횟수는, 열간 압연 공정 후의 판 두께와 마무리 냉간 압연 공정 후의 판 두께와의 관계로 정해진다.
- [0077] 재결정 열처리 공정은, 구리 합금 재료를 소정의 온도로 가열하는 가열 스텝과, 가열 스텝 후에 구리 합금 재료를 소정의 온도로 소정 시간 유지하는 유지 스텝과, 유지 스텝 후에 구리 합금 재료를 소정의 온도까지 냉각하는 냉각 스텝을 구비한다.
- [0078] 여기에서, 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 T_{max} (°C), 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간을 t_m (min)으로 하면, 재결정 열처리 공정은, 다음의 조건을 충족한다.
- [0079] (1) $550 \leq \text{최고 도달 온도} (T_{max}) \leq 790$
- [0080] (2) $0.04 \leq \text{유지 시간} (t_m) \leq 2$
- [0081] (3) $460 \leq \text{열처리 지수} (I_t) \leq 580$
- [0082] 이 재결정 열처리 공정 후에 후술하는 바와 같이 회복 열처리 공정을 행하는 경우도 있지만, 이 재결정 열처리 공정이, 구리 합금 재료에 재결정을 행하게 하는 최종 열처리가 된다.
- [0083] 이 재결정 열처리 공정 후에, 구리 합금 재료는, 평균 결정 입경이 $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 이며, 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 그 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0 \sim 25.0 \text{nm}$, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0 \sim 25.0 \text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 비율이 70% 이상인 금속 조직을 가지고 있다.
- [0084] 마무리 냉간 압연 공정은, 냉간 가공률이 20~65%이다.
- [0085] 마무리 냉간 압연 공정 후에 회복 열처리 공정을 행하여도 된다. 또, 본 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판의 용도상, 마무리 압연 후에 Sn도금되는 경우가 있지만, 용융 Sn도금, 리플로 Sn도금 등의 도금 시에 Sn의 용융에 따라, 재료 표면 온도가 올라가므로, 그 도금 처리 시의 가열 프로세스 공정을, 본회복 열처리 공정 대신에 하는 것이 가능하다.
- [0086] 회복 열처리 공정은, 구리 합금 재료를 소정의 온도로 가열하는 가열 스텝과, 가열 스텝 후에 구리 합금 재료를 소정의 온도로 소정 시간 유지하는 유지 스텝과, 유지 스텝 후에 구리 합금 재료를 소정의 온도까지 냉각하는 냉각 스텝을 구비한다.
- [0087] 여기에서, 구리 합금 재료의 최고 도달 온도를 T_{max} (°C), 구리 합금 재료의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간을 t_m (min)으로 하면, 회복 열처리 공정은, 다음의 조건을 충족한다.
- [0088] (1) $160 \leq \text{최고 도달 온도} (T_{max}) \leq 650$
- [0089] (2) $0.02 \leq \text{유지 시간} (t_m) \leq 200$
- [0090] (3) $60 \leq \text{열처리 지수} (I_t) \leq 360$
- [0091] 다음으로, 각 원소의 첨가 이유에 대하여 설명한다.
- [0092] Zn은 발명을 구성하는 주요한 원소이고, 원자가가 2가이며 적층 결합 에너지를 낮추고, 소둔 시, 재결정핵의 생성 사이트를 늘려, 재결정립을 미세화, 초미세화한다. 또, Zn의 고용(固溶)에 의하여, 굽힘 가공성을 해치지 않고 인장 강도나 내력, 스프링 특성 등을 향상시키고, 매트릭스의 내열성, 및 응력 완화 특성을 향상시키며, 또, 땀납 젖음성, 내마이그레이션성을 향상시킨다. Zn은, 메탈 코스트가 저가이고, 구리 합금의 비중을 낮춰, 경제적인 메리트도 있다. Sn 등의 다른 첨가 원소와의 관계에도 영향을 받지만, 상기의 효과를 발휘하기 위해서는, Zn은, 적어도 4.5질량% 이상 함유할 필요가 있고, 바람직하게는 5.0질량% 이상, 가장 바람직하게는, 5.5질량% 이상이다. 한편, Sn 등의 다른 첨가 원소와의 관계에도 영향을 받지만, Zn을, 12.0질량%를 넘게 함유하여도, 결

정립의 미세화와 강도의 향상에 관하여, 함유량에 알맞은 현저한 효과가 나타나지 않기 시작하고, 도전율이 저하되며, 영률이 낮아지고, 신도, 굽힘 가공성이 나빠지며, 내열성, 응력 완화 특성이 저하되고, 응력 부식 균열의 감수성이 높아져, 땜납 젖음성도 나빠진다. 바람직하게는, 11질량% 이하이다. Zn이, 본원에서의 설정 범위, 가장 바람직하게는, 5.0질량% 이상, 11질량% 이하일 때, 매트릭스의 내열성이 향상되고, Ni, Sn, P와의 상호작용에 의하여, 특히 응력 완화 특성이 향상되며, 뛰어난 굽힘 가공성, 높은 강도, 영률, 원하는 도전성을 구비한다. 원자가가 2가인 Zn의 함유량이, 상기의 범위여도, Zn 단독의 첨가이면, 결정립을 미세화하는 것은 곤란하고, 결정립을 소정의 입경까지 미세하게 하기 위해서는, 후술하는 Sn, Ni, P와의 공첨가(共添加)와 함께, 조성 지수(f1)의 값을 고려할 필요가 있다. 마찬가지로, 내열성, 응력 완화 특성, 강도·스프링 특성을 향상시키기 위해서는, 후술하는 Sn, Ni, P와의 공첨가와 함께, 조성 지수(f1)의 값을 고려할 필요가 있다.

[0093] 다만, Zn이, 8.5질량% 이상, 또, 9질량% 이상일 때, 높은 인장 강도와 내력을 얻을 수 있지만, 상기와 같이 Zn의 중량에 따라, 굽힘 가공성, 응력 완화 특성, 내응력 부식 균열성이 나빠지고, 또 영률이 낮아진다. 이러한 특성을 향상시켜, 이들 특성을 보다 뛰어난 것으로 하기 위해서는, 특히 Ni, 혹은 Sn과의 상호작용, 및 조성 지수(f1)의 값이 보다 중요해진다.

[0094] Sn은, 발명을 구성하는 주요한 원소이고, 원자가가 4가이며 적층 결합 에너지를 낮추고, Zn의 함유와 함께 소둔시에, 재결정핵의 생성 사이트를 늘려, 재결정립을 미세화, 초미세화한다. 특히 4.5질량% 이상, 바람직하게는 5.0질량% 이상, 보다 바람직하게는 5.5질량% 이상의 2가의 Zn과의 공첨가에 의하여, 그 효과는, Sn이 소량으로 함유되어도 현저하게 나타난다. 또, Sn은, 매트릭스에 고용되어, 인장 강도나 내력, 스프링 특성 등을 향상시키고, 매트릭스의 내열성을 향상시키며, 응력 완화 특성을 향상시키고, 내응력 부식 균열성도 향상시킨다. 상기의 효과를 발휘하기 위해서는, Sn은, 적어도 0.40질량% 이상 함유할 필요가 있고, 바람직하게는 0.45질량% 이상, 가장 바람직하게는, 0.50질량% 이상이다. 한편, Sn의 함유는 도전율을 악화시키고, Zn 등의 다른 원소와의 관계에도 영향을 받지만, Sn의 함유량이 0.9질량%를 넘으면, 대체로 순 구리의 30% 이상인 29%IACS 이상의 높은 도전율은 얻어지지 않고, 굽힘 가공성, 영률, 땜납 젖음성, 응력 완화 특성, 내응력 부식 균열성을 저하시킨다. Sn의 함유량은, 바람직하게는, 0.85질량% 이하이고, 가장 바람직하게는 0.80질량% 이하이다.

[0095] Cu는, 발명 합금을 구성하는 주원소이므로 잔부로 한다. 단, 본 발명을 달성하는 데 있어서, Cu농도에 의존하는 도전성, 내응력 부식 균열성을 확보하고, 응력 완화 특성, 신도, 영률, 응력 완화 특성, 땜납 젖음성을 유지하기 위해서는, 87질량% 이상이 바람직하다. 한편으로, 고강도를 얻으려면, 94질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0096] P는, 원자가가 5가이고 결정립을 미세화하는 작용과, 재결정립의 성장을 억제하는 작용을 가지지만, 함유량이 적기 때문에 후자의 작용이 크다. P의 일부는, 후술하는 Ni, 나아가서는 Co 또는 Fe와 화합하여 석출물을 형성하고, 재결정립 성장 억제 효과를 더욱 강화할 수 있다. 재결정립 성장을 억제하기 위해서는, 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 그 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm, 또는, 석출 입자 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출 입자가 차지하는 개수의 비율이 70% 이상인 것이 필요하다. 이 범위에 속하는 석출물은, 석출 강화보다, 소둔 시의 재결정립의 성장을 억제하는 작용이나 효과가 크고, 단순히 석출에 의한 강화 작용과는 구별된다. 또 이들 석출물은, 응력 완화 특성을 향상시키는 효과를 가진다. 그리고 P는, 본원 범위의 Zn과 Sn의 함유하에서, Ni와의 상호작용에 의하여, 본원의 주제의 하나인 응력 완화 특성을 현저하게 향상시키는 효과를 가진다.

[0097] 이러한 효과를 발휘하기 위해서는, P는 적어도 0.010질량% 이상 필요하고, 바람직하게는 0.015질량% 이상, 가장 바람직하게는 0.020질량% 이상이다. 한편, 0.080질량%를 넘게 함유하여도, 석출물에 의한 재결정립 성장의 억제 효과는 포화되고, 오히려 석출물이 과다하게 존재하면, 신도, 굽힘 가공성이 저하된다. P는, 0.070질량% 이하가 바람직하다.

[0098] Ni는, 일부는 P와 결합하고, 또는, P, Co와 결합하여 화합물을 만들며, 그 외는 고용된다. Ni는, 본원에서 규정되는 농도 범위로 함유되는 P, Zn, Sn과의 상호작용에 의하여, 응력 완화 특성을 향상시키고, 합금의 영률을 높여, 땜납 젖음성, 내응력 부식 균열성을 향상시키며, 형성되는 화합물에 의하여 재결정립의 성장을 억제시킨다.

이들 작용을 발휘하기 위해서는, 적어도 0.20질량% 이상의 함유가 필요하다. 특히 응력 완화 특성은, 0.35질량%의 Ni의 함유로 현저한 효과를 발휘하고, 0.40질량% 이상, 또한 0.50질량% 이상의 Ni의 함유로 더욱 현저해진다. 한편, Ni의 증량은 도전율을 저해하고, 응력 완화 특성도 포화되므로, Ni의 함유량은 0.85질량% 이하이며, 가장 바람직하게는 0.80질량% 이하이다. 또, Sn과의 관계에 있어서, 후술하는 조성의 관계식을 만족함과 동시에, 특히 응력 완화 특성, 영률, 굽힘 가공성을 향상시키기 위해서는, Ni의 함유량은, Sn의 함유량의 0.5배 이상, 0.55배 이상 함유되는 것이 바람직하고, Sn의 함유량의 0.6배나 그 이상 함유되면 더욱 바람직하다. 이것은, 원자 농도에 있어서, Ni의 함유량이 Sn의 함유량과 동등하거나 혹은 상회함으로써, 응력 완화 특성이 향상된다. 한편으로, 강도, 도전율, 응력 완화 특성의 관계로부터, Ni의 함유량은, Sn의 함유량의 2배 이하, 나아가서는 1.9배 이하, 가장 바람직하게는 1.8배 이하로 하는 것이 바람직하다. 정리하면 뛰어난 응력 완화 특성과 높은 강도, 도전율을 겸비하기 위해서는, $[Ni]/[Sn]$ 가, 0.5 이상, 바람직하게는 0.55 이상이며, 2 이하, 바람직하게는 1.9 이하인 것이 바람직하다.

[0099] 단자, 커넥터에 특히 높은 강도가 필요한 경우, 후술하는 $17 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 이며, Zn이 8.5질량% 이상인 경우는, Ni가 바람직하게는 0.4질량% 이상, 보다 바람직하게는, 0.45질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이상이고, 0.85질량% 이하이며, 또한, $[Ni]/[Sn]$ 가 0.55 이상, 바람직하게는 0.6 이상이고, 1.9 이하, 바람직하게는, 1.8 이하이면, 응력 완화 특성, 내응력 부식 균열성, 굽힘 가공성, 영률의 양호한 특성을 구비한 합금이 된다. 이들 특성을 양호하게 하기 위해서는, Zn이 증가함에 따라, Ni를 증량할 필요가 있고, 다른 표현으로서, Zn과 Ni의 관계에 있어서, 관계식 $[Ni]/[Zn+1.5]$ 가 0.04 이상이면, 높은 강도와 다른 특성과의 사이에서 밸런스가 양호한 합금이 된다.

[0100] 다만, Ni는 P와의 배합비가 중요하고, 응력 완화 특성을 향상시키기 위해서는, Ni가 0.35~0.85질량%, 또는 0.4~0.85질량%일 때, $[Ni]/[P]$ 가 7 이상인 것이 바람직하고, 8 이상에서 보다 현저한 것이 된다. 또, 8 이상에서 굽힘 가공성도 양호해진다. 상한은, 40 이하가 양호하고, 30 이하가 바람직하다. 또, 30 이하에서 강도가 보다 높아진다.

[0101] Co는, 함유량의 일부가 P와 결합하고 P, Ni와 함께 결합하여 화합물을 만들며, 그 외는 고용된다. Co는, 재결정법의 성장을 억제하고, 응력 완화 특성을 향상시킨다. 그 효과를 발휘하기 위해서는, 0.005질량% 이상의 함유가 필요하고, 0.010질량% 이상이 바람직하다. 한편, 0.08질량% 이상 함유하여도, 효과가 포화될뿐만 아니라, 결정법 성장 억제 효과가 지나치게 작용하여, 원하는 크기의 결정법이 얻어지지 않게 되며, 제조 공정에 따라서는 도전성이 저하된다. 또한 석출물의 수가 많아지거나, 또는, 석출물 입경이 미세해지므로, 굽힘 가공성이 저하되어, 기계적 성질에 방향성이 발생하기 쉬워진다. 바람직하게는, 0.04질량% 이하이며, 가장 바람직하게는 0.03질량% 이하이다.

[0102] Co의 결정법 성장 억제 효과를 보다 더 발휘시켜, 도전율의 저하를 최소한으로 하기 위해서는, $[Co]/[P]$ 가, 0.15 이상이며, 바람직하게는 0.3 이상이다. 한편 상한은, 2.5 이하이며, 바람직하게는 2 이하이다.

[0103] Fe는, Co와 동일하게 활용하는 것이 가능하다. 즉, Fe가 0.004질량% 이상의 함유로, Fe-Ni-P 혹은 Fe-Ni-Co-P의 화합물 형성에 의하여, Co함유와 마찬가지로, 결정법 성장 억제 효과를 발휘하여, 강도, 응력 완화 특성을 향상시킨다. 그러나, 형성되는 Fe-Ni-P 등의 화합물의 입경은, Ni-Co-P의 화합물보다 작다. 후술하는 바와 같이, 그 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 비율이 70% 이상인 조건을 충족할 필요가 있다. 또한 석출물 입자의 수도 문제가 되므로, Fe의 상한은, 0.04질량%이며, 바람직하게는, 0.03질량%이다. P-Ni, P-Co-Ni의 조합에 Fe를 함유함으로써, 화합물의 형태는, P-Ni-Fe, P-Co-Ni-Fe가 된다. 바람직한 범위로 Fe농도를 관리함으로써, 특히 강도가 높고, 그리고 고도전이며, 굽힘 가공성, 응력 완화 특성의 밸런스가 양호한 재료가 된다.

[0104] 따라서, Fe는, 본원 과제를 달성하기 위하여 유효하게 활용할 수 있다.

[0105] 또, 상술의 제1 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판 및 제2 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판에 있어서는, 도전율이 29%IACS 이상이고, 내응력 완화 특성이 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이며, 굽힘 가공성이, W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이고, 땜납 젖음성이 뛰어나며, 영률이 $100 \times 10^3 N/mm^2$ 이상으로

되어 있다.

[0106] 또한, 상술의 제3 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판 및 제4 실시형태에 관한 단자·커넥터재용 구리 합금판에 있어서는, 도전율이 29%IACS 이상이고, 내응력 완화 특성이 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하이며, 굽힘 가공성이, W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 이고, 땜납 젖음성이 뛰어나며, 내응력 부식 균열성이 뛰어나고, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상으로 되어 있다.

[0107] 다음으로, 각 특성에 대하여 설명한다.

[0108] 높은 강도를 가짐과 함께, 박스 굽힘 등 업격한 굽힘 가공성이 단자, 커넥터에 요구되므로, W 굽힘으로 평가하였을 때의 굽힘 가공성이, $R/t \leq 0.5$ 가 필수의 요건이 된다. 특히, 단자, 커넥터 용도에 있어서는, 압연 방향에 대하여, 평행, 및, 수직의 양방향의 굽힘에 대하여, 굽힘 가공성이, W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 인 것이 바람직하다. 한편, 단자, 커넥터에 있어서, 작은 변위로, 큰 접촉압, 스프링압을 얻으려면, 영률이 100 kN/mm^2 필요하고, 바람직하게는, 110 kN/mm^2 이상이다. 다만, 굳이 상한을 나타낸다면 150 kN/mm^2 이하이다. 또, 단자, 커넥터는, 예를 들면, 자동차의 엔진 룸에 가까운 장소에서 사용될 때, 100°C 정도로까지 온도 상승하므로, 150°C에서 1000시간, 합금의 내력의 80%의 응력을 부가한 상태로, 적어도, 응력 완화율이 30% 이하인 것이 필요하다. 응력 완화율이 커지면, 실질적으로 응력 완화율 분의 강도(접촉압, 스프링압)가 손상되어 버리기 때문이다. 또한, 단자, 커넥터는, 통상, 내식성, 접촉 저항, 접합의 접에서, 표면에 Sn도금이 실시된다. 코일(띠)의 상태에서, 용융 Sn도금되거나, 리플로 Sn도금되거나, 또는, 단자, 커넥터 형상이 된 후, Sn도금이 실시된다. 따라서, 단자·커넥터재 용도로는, Sn도금성 즉, 땜납 젖음성이 양호한 것이 필요해진다. 다만, Sn도금성은, 특히 코일 상태에서는 문제는 없지만, 단자, 커넥터에 성형된 후에, Sn도금, 특히 Pb프리 땜납 도금되는 경우, 생산의 관계상, 성형 직후가 아닌, 소정 기간 방치된 후, 도금되는 경우가 있어, 그 방치 기간 동안, 표면 산화에 의하여, 도금성, 땜납 젖음성이 열화될 우려가 있다. 재질상, 땜납 젖음성이 양호하고, 다소 표면 산화가 있어도, 대기 방치 후의 땜납 젖음성이 양호하거나, 또는 표면 산화되기 어려워도, 대기 방치 후의 땜납 젖음성이 양호한 구리 합금이 요구된다. 땜납 젖음성의 평가는, 다양하지만, 공업성 생산의 관점에서, 땜납이 빨리 젖는 시간으로 평가하는 것이 적절하다.

[0109] 그런데, 강도와 신도의 밸런스, 고강도, 높은 스프링 특성, 고도전, 양호한 응력 완화 특성, 높은 영률, 양호한 땜납 젖음성을 얻으려면, 단순히 Zn, Sn, P, Ni, Co, Fe의 배합량뿐만 아니라, 각각의 원소의 상호 관계를 고려할 필요가 있다. 첨가량이 많고, 원자가가 2인 Zn, 원자가가 4인 Sn의 함유에 의하여 적층 결합 에너지를 낮게 할 수 있지만, P, Ni, Co, Fe를 포함시킨 상승효과에 의한 결정립 미세화, 강도와 신도의 밸런스, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 강도와 굽힘 가공성의 차, 도전율, 응력 완화 특성, 내응력 부식 균열성 등을 고려하여야 한다. 발명자의 연구로부터, 각 원소가 발명 합금의 함유량의 범위 내에 있어서, $11 \leq [Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni] \leq 19$ 를 만족할 필요가 있는 것이 판명되었다. 다만, Fe에 관해서는, 함유량 자체가 적은 것과, 계수가 작음으로써, 관계식에는 거의 영향을 주지 않기 때문에, 무시할 수 있다. 이 관계를 만족함으로써, 강도, 굽힘 가공성, 응력 완화 특성, 도전성, 영률 등이 뛰어나고, 이를 특성 간에 고도의 밸런스가 잡힌 재료가 완성된다. (조성 지수(f_1)= $[Zn] + 7.5 \times [Sn] + 16 \times [P] + 10 \times [Co] + 3.5 \times [Ni]$)

[0110] 즉, 최종 압연재에 있어서, 도전율이 29%IACS 이상의 고전도이고, 인장 강도가 500 N/mm^2 이상, 내력이 480 N/mm^2 이상의 양호한 강도이며, 영률이 $100 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 이상으로 높고, 내열성, 응력 완화 특성이 150°C, 1000시간에서 응력 완화율이 30% 이하로, 높고, 결정 입경이 미세하며, 강도의 방향성이 적고, 굽힘 가공성이, W 굽힘으로 $R/t \leq 0.5$ 로 뛰어나며, 양호한 신도를 구비하고, 땜납 젖음성이 양호하기 위해서는, $11 \leq f_1 \leq 19$ 를 만족할 필요가 있다. $11 \leq f_1 \leq 19$ 에 있어서, 하한은, 특히 결정립의 미세화, 강도, 그리고 응력 완화 특성, 내열성과 관계되며, 바람직하게는 11.5 이상이다. 그리고, 상한은, 특히, 도전성, 굽힘 가공성, 영률, 응력 완화 특성, 내응력 부식 균열성, 땜납 젖음성과 관계되고, 바람직하게는, 18.5 이하이며, 가장 바람직하게는 18 이하이다. 보다 좁은 범위로 주요 함유 원소인 Zn, Sn, Ni, P, Co, Fe를 관리함으로써, 보다 더, 도전성, 강도와 신도의 밸런스가 잡힌

압연재가 된다.

[0111] 그리고, 예를 들면, 인장 강도가 550N/mm^2 이상의 높은 강도를 필요로 하는 경우, $17 \leq [\text{Zn}] + 7.5 \times [\text{Sn}] + 16 \times [\text{P}] + 10 \times [\text{Co}] + 3.5 \times [\text{Ni}] \leq 19$ 로, $[\text{Zn}] \geq 8.5\%$ 이상, 특히 9% 이상이면 된다. 그러나, 합금의 강도는 높아지지만, 응력 완화 특성, 내응력 부식 균열성, 굽힘 가공성이 나빠져, 영률이 낮아진다. 응력 완화 특성, 내응력 부식 균열성, 굽힘 가공성을 양호한 것으로 하고, 영률을 보다 바람직한 $110 \times 10^3 \text{N/mm}^2$ 이상으로 하기 위해서는, $[\text{Ni}]$ 가 바람직하게는 0.4% 이상, 보다 바람직하게는, 0.45% 이상이며, 더욱 바람직하게는 0.5% 이상이고, 0.85% 이하이며, 또한, $[\text{Ni}]/[\text{P}]$ 가, 7 이상, 바람직하게는 8 이상이고, 40 이하, 바람직하게는 30 이하이며, 또한, $[\text{Ni}]/[\text{Sn}]$ 가 0.55 이상 바람직하게는 0.6 이상이고, 1.9 이하, 바람직하게는 1.8 이하인 것이 바람직하다. 또, $[\text{Zn}]/[\text{Ni}]$ 의 관계에 있어서, 관계식 $[\text{Ni}]/[\text{Zn}+1.5]$ 가 0.04 이상인 것이 바람직하다.

[0112] 스프링 한계치에 대해서는, JIS H 3130 7. 4항에 기재되어 있는 바와 같이, 반복 굽힘 변형을 부여하였을 때, 영구 변위량이 0.1mm 가 될 때의 표면 최대 응력치, 즉, $Kb0.1$ 의 값이 400N/mm^2 이상인 것이 바람직하다. 다만, 도전율의 하한은, 본 단자·커넥터 용도에 있어서, 대체로 순 구리의 30% 이상, 수치화하면, 29%IACS 이상, 바람직하게는, 31%IACS 이상, 가장 바람직하게는, 34%IACS 이상이다. 도전율의 상한은, 본건에서 대상으로 하는 부재는, 44%IACS를 넘는 것은 특별히 필요로 하지 않고, 보다 고강도, 영률, 보다 양호한 응력 완화 특성, 굽힘 가공성, 그리고 땜납 젖음성이 뛰어난 것이, 유익하다. 용도상, 스포 용접을 실시하는 것도 있고, 도전율이 너무 높으면 문제가 발생하는 경우도 있으므로, 도전율을 바람직하게는 44%IACS 이하, 보다 바람직하게는 42%IACS 이하로 설정하였다.

[0113] 그런데, 결정립의 초미세화에 관하여, 본 발명 합금의 조성 범위에 있는 합금에 있어서 재결정립을 $1.5\mu\text{m}$ 까지 초미세화하는 것은 가능하다. 그러나, 본 합금의 결정립을 $1.5\mu\text{m}$ 까지 미세화하면, 원자 수 개 정도의 폭으로 형성되는 결정립계가 차지하는 비율이 커져, 신도, 굽힘 가공성, 응력 완화 특성이 나빠진다. 따라서, 고강도와 높은 신도, 양호한 응력 완화 특성을 구비하기 위해서는, 평균 결정 입경은 $2.0\mu\text{m}$ 이상이 필요하고, 바람직하게는, $2.5\mu\text{m}$ 이상이며, 보다 바람직하게는 $3.0\mu\text{m}$ 이상이다. 한편, 결정립이 커짐에 따라, 양호한 신도, 굽힘 가공성을 나타내지만, 원하는 인장 강도, 내력이 얻어지지 않게 된다. 적어도, 평균 결정 입경을 $8.0\mu\text{m}$ 이하로 미세하게 할 필요가 있다. 보다 바람직하게는, $7.5\mu\text{m}$ 이하이며, 강도를 중시하는 경우는, $6.0\mu\text{m}$ 이하이고, 가장 바람직하게는 $5.0\mu\text{m}$ 이하이다. 한편, 응력 완화 특성이 필요한 경우는, 결정립이 너무 미세하면 응력 완화 특성이 나빠지므로, 평균 결정 입경은, $2.5\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $3.0\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하다. 이와 같이, 평균 결정 입경도 보다 좁은 범위로 설정함으로써, 굽힘 가공성, 신도, 강도, 도전성, 혹은, 응력 완화 특성 간에서 고도로 뛰어난 벨런스를 얻을 수 있다.

[0114] 그런데, 예를 들면 55% 이상의 냉간 가공률로 냉간 압연을 실시한 압연재를 소둔할 때, 시간과의 관계도 있지만, 소정 임계의 온도를 넘으면, 가공 변형이 축적된 결정립계를 중심으로 재결정핵이 발생한다. 합금 조성에 따라 다르기도 하지만 본 발명 합금의 경우, 핵생성 후에 생성된 재결정립의 입경은, $1\mu\text{m}$ 나 $2\mu\text{m}$, 또는 그것 보다 작은 재결정립이지만, 압연재에 열을 가하여도, 가공 조작이 한 번에 전부 재결정립으로 치환되는 것은 아니다. 전부, 또는, 예를 들면 97% 이상이 재결정립으로 치환되려면, 재결정의 핵생성이 개시되는 온도보다 더욱 높은 온도, 또는 재결정의 핵생성이 개시되는 시간보다 더욱 긴 시간이 필요하다. 이 소둔 동안, 최초로 생성된 재결정립은, 온도, 시간과 함께 성장하여, 결정 입경은 커진다. 미세한 재결정 입경을 유지하기 위해서는, 재결정립의 성장을 억제하기 필요가 있다. 그 목적을 달성하기 위하여, P 와 Ni , 나아가서는 Co , Fe 가 함유된다. 재결정립의 성장을 억제하기 위해서는, 재결정립의 성장을 억제하는 핀과 같은 것이 필요하고, 그 핀과 같은 것에 해당되는 것이, 본 발명 합금에서는, P 와, Ni , Co , Fe 로 생성하는 화합물이며, 핀과 같은 역할을 하는 데 가장 바람직한 것이다. 그 화합물은, 핀의 역할을 하려면, 화합물 자체의 성질과 화합물의 입경이 중요하다. 즉, 연구 결과로부터, 본 발명의 조성 범위에 있어서, P 와, Ni , Co , Fe 로 생성하는 화합물은, 기본적으로 신도를 저해하는 일이 적고, 특히 화합물의 입경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 이면, 신도를 저해하는 일이 적어 결정립 성장을 효과적으로 억제하는 것을 알 수 있었다. 또한 화합물의 성질로부터, Co , Fe 의 함유의 유무에 관계없이, $[\text{Ni}]/[\text{P}]$ 가, 7을 넘으면 응력 완화 특성이 양호해지고, 그리고, 굽힘 가공성, 방향성(0도, 90도의 특성 차)이 양호해지며, 나아가서는, 8을 넘으면 효과가 보다 더 발생하여, 보다 현저한 것이 되는 것이 판명되었다. 마찬가지로, $[\text{Ni}]/[\text{P}]$ 가, 40보다 작으면 응력 완화 특성이 양호해지고, 강도가 높아지며, 방향성이 양호해지고, 나아가서는, 30보다

작으면 효과가 보다 더 발생하여, 현저한 것이 된다. 다만, 형성되는 석출물은, P와, Ni와 Co, 또는 Fe가 공첨 가되는 경우, 석출물의 평균 입경이, 4.0~20.0nm이며, Co, Fe의 함유량이 많을수록, 석출물의 입경이 작고, Ni 함유량이 많을수록, 석출 입경은 커진다. 그리고, P와 Ni의 공첨가의 경우는, 5.0~25.0nm이며, 석출 입경이 크다. P와 Ni의 공첨가의 경우는, 결정립 성장 억제 효과는 작아지지만, 신도에 주는 영향은 더욱 적다. 다만, P와 Ni의 공첨가의 경우는, 석출물의 화합 상태는, 주로 Ni_3P , 또는 Ni_2P 라고 생각되고, P와 Ni, Co 또는 Fe의 공첨가의 경우는, 석출물의 화합 상태는, $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{P}$, $\text{Ni}_x\text{Fe}_y\text{P}$ (x, y는, Ni, Co, Fe의 함유량에 의하여 변화)라고 생각된다. 다만, 본원에서 얻어지는 석출물은, 응력 완화 특성에 플러스의 작용이 있다. 다만, 석출물의 입경이 미세하고, Ni에 더해, Co 또는, Fe와 P의 화합물을 경우, Co함유량이 0.08질량%, 또는 Fe함유량이 0.04질량%를 넘게 함유하면, 석출물의 양이 너무 많아지고, 재결정립 성장의 억제 작용이 지나쳐, 더욱, 재결정립의 입경이 미세해져, 오히려 응력 완화 특성, 굽힘 가공성을 악화시킨다.

[0115] 석출물의 성질은 중요하고, P-Ni, P-Co-Ni, P-Fe-Ni, P-Co-Fe-Ni의 조합이 양호하지만, 예를 들면, Mn, Mg, Cr 등도 P와 화합물을 형성하고, 어느 일정 이상의 양이 포함되면, 석출물의 조성이 바뀌어, 신도를 저해할 우려가 있다.

[0116] 따라서, Cr 등의 원소를 영향이 미치지 않는 농도로 관리해야 한다. 그 조건은, 적어도 각각, 0.03질량% 이하, 바람직하게는 0.02질량% 이하, 또는, P와 화합하는 Cr 등의 원소의 합계의 함유량이, 0.04질량% 이하, 바람직하게는 0.03질량% 이하로 해 두어야 한다. Cr 등이 함유되면, 석출물의 조성, 구조가 변화됨으로써, 특히, 신도, 굽힘 가공성, 땜납 젖음성에 큰 영향을 준다. 다만, P와 화합하는 Cr 등의 원소의 합계의 함유량이, 0.04질량% 이하이면, f1의 관계식에 거의 영향을 주지 않는다. 또, 신동품의 조성에 있어서, Ag는 Cu에 포함된다고 여겨지는 것이 일반적이고, Ag 외에도 O, S, Mg, Ti, Si, As, Ga, Zr, In, Sb, Pb, Bi, Te 등의 원소가 불가피적으로 혼입되는 경우가 있지만, 이들 원소 합계의 함유량이, 0.2질량% 이하이면, f1의 관계식, 특성에 거의 영향을 주지 않는다.

[0117] 강도, 신도, 도전성 간에서 고도로 밸런스가 잡힌 합금을 나타내는 지표로서, 이를 굽이 높은 것으로 평가할 수 있다. 도전율이 29%IACS 이상, 상한을 굳이 나타내면 44%IACS 이하인 것을 전제로 하여, 도전율을 C(%IACS), 인장 강도를 $P_w(\text{N/mm}^2)$, 신도를 L(%)로 하였을 때, 재결정 열처리 후의 재료의 $P_w(100+L)/100$ 과 $C^{1/2}$ 의 굽이 2700 이상, 3500 이하이다. 재결정 열처리 후에 있어서의 압연재의 강도, 신도, 전기 전도성의 밸런스 등은, 마무리 냉간 압연 후의 압연재, Sn도금 후의 압연재, 및 최종 회복 열처리 후(저온 소둔 후)의 특성에 큰 영향을 준다. 즉, $P_w(100+L)/100$ 과 $C^{1/2}$ 의 굽이, 2700 미만이면, 최종 압연재에 있어서, 고도로 제특성의 밸런스가 잡힌 합금이 될 수 없다. 바람직하게는, 2750 이상이다(밸런스 지수(f2)= $P_w \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}$).

[0118] 그리고, 마무리 냉간 압연 후의 압연재, 또는 마무리 냉간 압연 후에 회복 열처리를 실시한 압연재, 또는 리플로 Sn도금, 혹은, 용융 Sn도금을 실시한 압연재에 있어서는, W 굽힘 시험에 있어서 $R/t=0.5$ (R은 굽힘부의 곡률 반경, t는 압연재의 두께)에서 균열이 발생하지 않고, 가장 바람직하게는, $R/t=0$ 에서 균열이 발생하지 않으며, 인장 강도가 500N/mm^2 이상, 도전율이 29%IACS 이상, 44%IACS 이하인 것을 전제로, 밸런스 지수(f2)가 3200 이상, 4100 이하인 것이다. 회복 열처리 후의 압연재에 있어서는, 더욱 뛰어난 밸런스를 구비하기 위해서는, 밸런스 지수(f2)가, 3300 이상, 또, 3400 이상인 것이 바람직하다. 또는, 사용상, 인장 강도보다 내력이 중요시되는 경우가 많기 때문에, P_w 의 인장 강도 대신에 내력(Py)을 이용하여, 내력의 Py 와 $(100+L)/100$ 과 $C^{1/2}$ 의 굽이, 3100 이상, 바람직하게는 3200 이상, 가장 바람직하게는, 3300 이상이며, 4000 이하를 충족하는 것이 바람직하다(밸런스 지수(f21)= $Py \times \{(100+L)/100\} \times C^{1/2}$). 다만, 본 발명 합금에 있어서, 내력은, 인장 강도의 0.94~0.97에 상당한다.

[0119] 여기에서 W 굽힘 시험의 기준은, 압연 방향에 평행 및 수직으로 채취한 시험편으로 시험하였을 때에, 양방의 시험편에서 균열이 발생하지 않는 것을 나타낸다. 또, 밸런스 지수(f2, f21)로 이용하는 인장 강도 및 내력은, 압연 방향에 평행으로 채취한 시험편의 값을 채용하였다. 왜냐하면, 압연 방향에 평행으로 채취한 시험편의 인장 강도 및 내력은, 수직으로 채취한 시험편의 인장 강도 및 내력과 동등하거나, 또는 낮기 때문이다. 단 일반적으로는, 굽힘 가공은, 압연 방향에 수직으로 채취한 시험편의 굽힘 가공성은, 평행으로 채취한 시험편의 굽힘 가

공성보다 나쁘다.

[0120] 또한, 본 발명 합금의 경우, 마무리 냉간 압연 공정에서, 20%~65%, 바람직하게는 30%~55%의 가공률을 가함으로써, 굽힘 가공성을 크게 해치지 않고, 즉 적어도 W 굽힘으로, R/t 가 0.5 이하에서 균열이 발생하지 않고, 가공 경화에 의하여 인장 강도, 내력을 높일 수 있다. 일반적으로, 마무리 냉간 압연재의 금속 조직을 관찰하면, 압연 방향으로, 결정립이 신장하여, 두께 방향으로 압축된 양상을 나타내고, 압연 방향으로 채취한 시험편과, 수직 방향으로 채취한 시험편에서는, 인장 강도, 내력, 굽힘 가공성에 있어서 차가 발생한다. 구체적인 금속 조직은, 결정립은 압연면에 평행한 단면을 보면, 신장된 결정립이며, 횡단면에서 보면, 두께 방향으로 압축된 결정립이 되고, 압연 방향에 수직으로 채취한 압연재는, 평행 방향으로 채취한 압연재보다, 인장 강도, 내력이 높고, 그 비율은, 1.05를 넘어, 1.1에 달하는 경우도 있다. 그 비율이 1보다 높아짐에 따라 압연 방향에 수직으로 채취한 시험편의 굽힘 가공성은 나빠진다. 드물게는 내력에 있어서, 반대로, 0.95 미만이 되는 경우도 있다. 본 원에서 대상으로 하고 있는 단자, 커넥터 등의 각종 부재는, 실제의 사용, 압연재로부터 제품으로 가공할 때에, 압연 방향, 수직 방향, 즉 압연 방향에 대하여 평행 방향과 수직 방향의 양방향이 사용되는 경우가 많아, 실 사용면, 제품 가공면으로부터, 압연 방향, 수직 방향에서, 인장 강도, 내력, 굽힘 가공성 등의 특성 차가 없는 것이 요망되고 있다. 본 발명품은, Zn, Sn, P, Ni, Co의 상호작용, 즉 $11 \leq f_1 \leq 19$ 의 관계식을 충족하고, 평균 결정 입경을 $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 로 하며, P와 Ni, 또 Co, Fe로 형성되는 석출물의 크기와, 이들 원소 간의 비율을 소정의 수치로 컨트롤하여, 다음에 서술하는 제조 프로세스로 압연재를 만듦으로써, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서 채취한 압연재의 인장 강도, 내력의 차가 없어진다. 다만, 결정립은, 강도, 굽힘 가공면의 거침, 주름 발생의 관점에서, 미세한 것이 좋지만, 결정립이 너무 미세하면 금속 조직 중에 차지하는 결정립계의 비율이 많아져, 오히려, 굽힘 가공성이 나빠진다. 따라서, 평균 결정 입경은, 바람직하게는 $7.5 \mu\text{m}$ 이하, 강도를 중시하는 경우는, $6.0 \mu\text{m}$ 이하이며, 가장 바람직하게는 $5.0 \mu\text{m}$ 이하이고, 하한은 $2.5 \mu\text{m}$ 이상이 바람직하며, 응력 완화 특성을 중시하는 경우는, $3.0 \mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 $3.5 \mu\text{m}$ 이상이다. 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향의 인장 강도, 내력에 대한, 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향의 인장 강도, 또는 내력의 비율은 각각 $0.95 \sim 1.05$ 이며, 또한, $11 \leq f_1 \leq 19$ 의 관계식과, 평균 결정 입경을 보다 바람직한 상태로 하면, 보다 방향성이 적은 $0.98 \sim 1.03$ 이라는 값이 달성된다. 굽힘 가공성이 있어서도, 상기 금속 조직으로부터 판단할 수 있도록 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향에서 채취하여, 굽힘 시험하면, 0도를 이루는 방향에서 채취한 시험편보다 나빠지지만, 본 발명 합금에서는, 인장 강도, 내력에 방향성이 없음과 동시에, 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서, 대략 동등한 뛰어난 굽힘 가공성을 구비한다. 단, Zn이 8.5 질량%, 나아가서는, 9질량%를 넘어, $17 \leq f_1 \leq 19$ 이면, 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서, 인장 강도, 내력에 방향성이 발생하고, 90도를 이루는 방향에서, 굽힘 가공성이 나빠진다. 특히 최종 냉간 압연율을 높게 하면 보다 현저해진다. Ni를 0.4질량% 이상, 바람직하게는 0.45질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.5질량% 이상이며, 0.85질량% 이하로 하고, 또한, $[\text{Ni}]/[\text{P}]$ 가, 7 이상, 40 이하로 하고, 또한, $[\text{Ni}]/[\text{Sn}]$ 가 0.55 이상, 1.9 이하의 조성으로 함으로써, 밸런스 특성(f_2 , f_{21})을 포함하여 개선된다.

[0121] 열간 압연의 개시 온도는, 각 원소를 고용상태로 하기 위하여 800°C 이상, 바람직하게는 840°C 이상으로 하고, 또, 에너지 코스트, 열간 연성의 점에서 940°C 이하, 바람직하게는 920°C 이하로 한다. 그리고 P, Ni, Co, 나아가서는, Fe를 보다 고용상태로 하기 위하여, 적어도 이들의 석출물이 신도를 저해하는 조대한 석출물이 되지 않도록, 최종 압연 종료 시의 온도 또는 650°C 부터 350°C 의 온도 영역을 $1^\circ\text{C}/\text{초}$ 이상의 냉각 속도로 냉각하는 것이 바람직하다. $1^\circ\text{C}/\text{초}$ 이하의 냉각 속도로 냉각하면, 고용되어 있던, P, Ni, Co, 또 Fe의 석출물이 석출되기 시작하여, 냉각 과정에서 석출물이 조대화된다. 열간 압연 단계에서 석출물이 조대화되면, 이후의 소둔 공정 등의 열처리에서 소멸시키는 것이 어렵고, 최종 압연품의 신도를 저해한다.

[0122] 그리고, 재결정 열처리 공정 전의 냉간 가공률이 55% 이상이고, 최고 도달 온도가 $550 \sim 790^\circ\text{C}$ 로 "최고 도달 온도- 50°C "부터 최고 도달 온도까지의 범위에서의 유지 시간이 0.04~2분의 열처리로서, 열처리 지수(It)가, $460 \leq It \leq 580$ 인 재결정 열처리 공정이 실시된다.

[0123] 재결정 열처리 공정에서 목표로 하는 혼립이 없는, 균일하고 미세한 재결정립을 얻기 위해서는, 적층 결함 에너지를 낮추는 것 만으로는 불충분하므로, 재결정책의 생성 사이트를 늘리기 위하여, 냉간 압연에 의한 변형, 구체적으로는, 결정립계에서의 변형의 축적이 필요하다. 이로 인하여, 재결정 열처리 공정 전의 냉간 압연에서의

냉간 가공률이 55% 이상 필요하고, 바람직하게는, 60% 이상이며, 가장 바람직하게는 65% 이상이다. 한편, 재결정 열처리 공정 전의 냉간 압연의 냉간 가공률을 너무 올리면, 변형 등의 문제가 발생하므로 97% 이하가 바람직하고, 가장 바람직하게는 93% 이하이다. 즉, 물리적인 작용에 의한 재결정핵의 생성 사이트를 늘리기 위해서는, 냉간 가공률을 높게 하는 것이 유효하고, 제품의 변형을 허용할 수 있는 범위에서, 높은 가공률을 부가함으로써, 보다 미세한 재결정립을 얻을 수 있다.

[0124] 그리고, 최종 목적으로서는 결정립의 크기가 미세하고, 또한 균일하게 하기 위해서는, 재결정 열처리 공정의 하나 전의 열처리인 소둔 공정 후의 결정 입경과 재결정 열처리 공정 전의 제2 냉간 압연의 가공률의 관계를 규정해 둘 필요가 있다. 즉, 재결정 열처리 공정 후의 결정 입경을 D1로 하고, 그 전의 소둔 공정 후의 결정 입경을 D0으로 하며, 그 소둔 공정과 그 재결정 열처리 공정과의 사이의 냉간 압연의 냉간 가공률을 RE(%)로 하면, RE가 55~97에 있어서, $D0 \leq D1 \times 4 \times (RE/100)$ 을 충족하는 것이 바람직하다. 다만 이 수식은 RE가 40에서 97의 범위로 적용 가능하다. 결정립의 미세를 실현시키고, 그 재결정 열처리 공정 후의 재결정립을 미세하며 보다 균일한 것으로 하기 위하여, 소둔 공정 후의 결정 입경을, 그 재결정 열처리 공정 후의 결정 입경의 4배와, RE/100과의 곱 이내로 해 두는 것이 바람직하다. 냉간 가공률이 높을수록, 재결정핵의 핵생성 사이트가 증가하므로, 소둔 공정 후의 결정 입경이, 그 재결정 열처리 공정 후의 결정 입경보다 3배 이상의 크기여도 미세하며 보다 균일한 재결정립을 얻을 수 있다.

[0125] 소둔 공정 후의 결정 입경이 크면, 재결정 열처리 공정 후에 혼립되어, 마무리 냉간 압연 공정 후의 특성이 나빠지지만, 소둔 공정과 재결정 열처리 공정과의 사이의 냉간 압연의 냉간 가공률을 높게 함으로써, 소둔 공정 후의 결정 입경이 다소 커도, 마무리 냉간 압연 공정 후의 특성은 나빠지지 않는다.

[0126] 그리고, 재결정 열처리 공정에서는, 단시간의 열처리가 양호하고, 최고 도달 온도가 550~790°C로 "최고 도달 온도-50°C"부터 최고 도달 온도까지의 온도 범위에서의 유지 시간이 0.04~2분, 보다 바람직하게는, 최고 도달 온도가 580~780°C로 "최고 도달 온도-50°C"부터 최고 도달 온도까지의 범위에서의 유지 시간이 0.05~1.5분인 단시간 소둔으로서, 열처리 지수(It)가, $460 \leq It \leq 580$ 의 관계를 충족하는 것이 필요하다. $460 \leq It \leq 580$ 의 관계식에 있어서, 하한측은, 470 이상이 바람직하고, 480 이상이 더욱 바람직하며, 상한측은, 570 이하가 바람직하고, 560 이하가 더욱 바람직하다.

[0127] 다만, 재결정 열처리 공정은, 상기의 열처리 조건 대신 배치식의 소둔이어도, 평균 결정 입경, 및 석출물의 입경이, 상기의 소정의 크기의 범위에 있으면 실시 가능하고, 410°C에서 580°C의 범위의 온도로, 1시간에서 24시간 유지함으로써 실시할 수 있다.

[0128] 재결정립의 성장을 억제하는 P와 Ni, 또는 Co, 경우에 따라서는 Fe를 포함하는 석출물은, 재결정 열처리 공정의 단계에서, 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 그 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0nm, 또는, 석출 입자 중에서 입자 직경 4.0~25.0nm의 개수가 차지하는 비율이 70% 이상이면 된다. 바람직하게는, 평균 입자 직경이 5.0~20.0nm, 또는, 석출 입자 중 입자 직경 4.0~25.0nm가 차지하는 비율이 80% 이상이다. 석출물의 평균 입경이 작아지면, 석출물의 석출 강화와, 결정립 성장의 억제 효과가 지나치게 작용하여 재결정립이 작아져, 압연재의 강도는 올라가지만, 굽힘 가공성이 나빠진다. 또 석출물이 50nm를 넘어, 예를 들면 100nm에까지 도달하면, 거의 결정립 성장의 억제 효과도 없어져, 굽힘 가공성이 나빠진다. 다만, 원형 또는 타원형의 석출물에는, 완전한 원형이나 타원형뿐만 아니라, 원형이나 타원형에 근사한 형상도 대상에 포함된다.

[0129] 재결정 열처리 공정의 조건으로, 최고 도달 온도, 유지 시간, 또는 열처리 지수(It)의 범위의 하한을 하회하면, 미재결정 부분이 남거나, 또는, 평균 결정 입경이 $2.0\mu\text{m}$ 보다 작은 초미세 결정립 상태가 된다. 또, 재결정 열처리 공정의 조건의 최고 도달 온도, 유지 시간, 또는 열처리 지수(It)의 범위의 상한을 넘어 소둔되면, 과도한 석출물의 재고용이 일어나, 소정의 결정립 성장의 억제 효과가 기능하지 않게 되어, 평균 결정 입경이 $8\mu\text{m}$ 이하인 미세한 금속 조직이 얻어지지 않는다. 그리고, 과도한 고용에 의하여 도전성이 나빠진다.

[0130] 재결정 열처리 공정의 조건은, 목적으로 하는 재결정 입경을 얻는 것과, 과도한 재고용 또는 석출물의 조대화를 방지하는 조건이며, 수식 내의 적정한 열처리가 이루어지면, 재결정립의 성장의 억제 효과와, 적당량의 P와 Ni, 또는 Co, 혹은 Fe의 재고용이 일어나, 오히려 압연재의 신도를 향상시킨다. 즉, P와 Ni, 또는 Co, 혹은 Fe와의 석출물은, 압연재의 온도가 500°C를 넘기 시작하면, 석출물의 재고용이 시작되어, 굽힘 가공성에 나쁜 영향을

주는 입경 4nm보다 작은 석출물이 주로 소멸된다. 열처리 온도가 높아지고, 시간이 길어짐에 따라 재고용되는 비율이 증가해 간다. 석출물은, 주로, 재결정법의 억제 효과를 위하여 사용되므로, 석출물로서, 입경 4nm 이하의 미세한 것, 또 입경 25nm 이상의 조대한 것이 많이 잔류하면 압연재의 굽힘 가공성이나 신도를 저해한다. 다만, 재결정 열처리 공정의 냉각 시에는, "최고 도달 온도-50°C"에서 350°C까지의 온도 영역에 있어서, 1°C/초 이상의 조건으로 냉각하는 것이 바람직하다. 냉각 속도가 느리면, 조대한 석출물이 출현하여, 압연재의 신도를 저해한다.

[0131] 또한, 마무리 냉간 압연 후에, 최고 도달 온도가 160~650°C로, "최고 도달 온도-50°C"부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간이 0.02~200분인 열처리로서, 열처리 지수(It)가 $60 \leq It \leq 360$ 의 관계를 충족하는 회복 열처리 공정을 행하여도 된다.

[0132] 이 회복 열처리 공정은, 재결정을 수반하지 않고, 저온 또는 단시간의 회복 열처리에 의하여, 압연재의 응력 완화율, 스프링 한계치, 굽힘 가공성 및 신도를 향상시키고, 또, 냉간 압연에 의하여 저하된 도전율을 회복시키기 위한 열처리이다. 다만, 열처리 지수(It)에 있어서, 하한측은, 100 이상이 바람직하고, 130 이상이 더욱 바람직하며, 상한측은, 345 이하가 바람직하고, 330 이하가 더욱 바람직하다. 상기의 회복 열처리 공정을 실시함으로써, 열처리 전에 비하여, 응력 완화율은 1/2 정도가 되어, 응력 완화 특성이 향상되고, 스프링 한계치는, 1.5배 ~2배로 향상되며, 도전율은, 0.5~1%IACS 향상된다.

[0133] 다만, 용융 Sn도금이나 리플로 Sn도금 등의 Sn도금 공정에 있어서, 약 200°C~약 300°C로, 단시간이지만 압연재, 경우에 따라서는 단자, 커넥터에 성형 후, 가열된다. 이 Sn도금 공정은, 회복 열처리 후에 행하여도, 회복 열처리 후의 특성에 거의 영향을 주지 않는다. 한편으로, Sn도금 공정의 가열 공정은, 회복 열처리 공정의 대체 공정이 되어, 압연재의 응력 완화 특성, 스프링 강도, 굽힘 가공성을 향상시킨다.

[0134] 본 발명의 일 실시형태로서, 열간 압연 공정과, 제1 냉간 압연 공정과, 소둔 공정과, 제2 냉간 압연 공정과, 재결정 열처리 공정과, 마무리 냉간 압연 공정을 순서대로 포함하는 제조 공정을 예로서 나타냈지만, 재결정 열처리 공정까지의 공정을 반드시 행하지 않아도 된다. 마무리 냉간 압연 공정 전의 구리 합금 재료의 금속 조직이, 평균 결정 입경이 $2.0 \sim 8.0 \mu\text{m}$ 이며, 원형 또는 타원형의 석출물이 존재하고, 그 석출물의 평균 입자 직경이 4.0 ~25.0nm, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 4.0~25.0nm인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이면 되고, 예를 들면, 열간 압출이나 단조나 열처리 등의 공정에 의하여, 그러한 금속 조직의 구리 합금 재료를 얻어도 된다.

[0135] 실시예

[0136] 상술한 제1 발명 합금, 제2 발명 합금, 제3 발명 합금, 제4 발명 합금 및 비교용의 조성의 구리 합금을 이용하여, 제조 공정을 바꿔 시료를 작성하였다. 다만, 제3 발명 합금은 제1 발명 합금에, 제4 발명 합금은 제2 발명 합금에 포함된다.

[0137] 표 1 및 표 2는, 시료로서 작성한 제1 발명 합금, 제2 발명 합금, 제3 발명 합금, 제4 발명 합금 및 비교용의 구리 합금의 조성을 나타낸다. 여기에서, Co가 0.001질량% 이하인 경우, Ni가 0.01질량% 이하인 경우, Fe가 0.003질량% 이하인 경우는 공란으로 하였다.

표 1

	합금 No.	합금 조성(mass%)							f1	Ni/P	Ni/Sn
		Cu	Zn	Sn	P	Co	Ni	Fe			
제1 발명 합금	1	Rem.	6.3	0.58	0.04		0.58		13.32	14.5	1.00
	2	Rem.	6.7	0.60	0.04	0.03	0.39		13.51	9.75	0.65
제2 발명 합금	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
제1 발명 합금	6	Rem.	5.4	0.80	0.06		0.62		14.53	10.3	0.78
제4 발명 합금	7	Rem.	10.1	0.47	0.05	0.010	0.71		17.01	14.2	1.51
제3 발명 합금	8	Rem.	10.5	0.53	0.05	0.010	0.59	0.006	17.44	11.8	1.11
제1 발명 합금	9	Rem.	9.7	0.69	0.04		0.57		17.51	14.3	0.83
제1 발명 합금	12	Rem.	7.6	0.62	0.03		0.24		13.57	8.00	0.39
제2 발명 합금	14	Rem.	6.1	0.77	0.04		0.25	0.008	13.39	6.25	0.33
제1 발명 합금	15	Rem.	7.6	0.51	0.05		0.65		14.50	13.0	1.28
제1 발명 합금	16	Rem.	5.5	0.62	0.05		0.71		13.44	14.2	1.15
제2 발명 합금	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
제4 발명 합금	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
제3 발명 합금	184	Rem.	11.1	0.41	0.04		0.76		17.48	19.0	1.85
제4 발명 합금	185	Rem.	9.8	0.58	0.02	0.03	0.71		17.26	35.5	1.22

[0138]

표 2

	합금 No.	합금 조성(mass%)							f1	Ni/P	Ni/Sn
		Cu	Zn	Sn	P	Co	Ni	Fe			
비교예	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

[0139]

- [0140] 합금 No. 21, 25, 43은, 발명 합금의 조성 범위보다 Ni의 함유량이 적다.
- [0141] 합금 No. 22는, 발명 합금의 조성 범위보다 P의 함유량이 적다.
- [0142] 합금 No. 23은, 발명 합금의 조성 범위보다 Co의 함유량이 많다.
- [0143] 합금 No. 24는, 발명 합금의 조성 범위보다 P의 함유량이 많다.
- [0144] 합금 No. 26은, 발명 합금의 조성 범위보다 Zn의 함유량이 적다.
- [0145] 합금 No. 28, 46은, 발명 합금의 조성 범위보다 Sn의 함유량이 적다.
- [0146] 합금 No. 29는, Ni가 0.38질량%이며, [Ni]/[P]가 발명 합금의 범위보다 작다.

- [0147] 합금 No. 30은, 발명 합금의 조성 범위보다 Sn의 함유량이 많다.
- [0148] 합금 No. 31, 35, 36은, 조성 지수(f1)가 발명 합금의 범위보다 작다.
- [0149] 합금 No. 34는, 발명 합금의 조성 범위보다 Ni의 함유량이 많다.
- [0150] 합금 No. 38은, Cr을 함유하고 있다.
- [0151] 합금 No. 39는, 일반 황동이며, 회복 열처리는 실시하고 있지 않다.
- [0152] 합금 No. 40은, 발명 합금의 조성 범위보다 Zn의 함유량이 많다.
- [0153] 합금 No. 41, 42는, 조성 지수(f1)가 발명 합금의 범위보다 크다.
- [0154] 합금 No. 44는, Ni가 0.42질량%, P가 0.07질량%이며, $[Ni]/[P]$ 가 발명 합금의 범위보다 작다.
- [0155] 합금 No. 45는, Ni가 0.66질량%, P가 0.015질량%이며, $[Ni]/[P]$ 가 발명 합금의 범위보다 크다.
- [0156] 시료의 제조 공정은 A, B, C 3종류로 행하고, 각각의 제조 공정에서 더욱 제조 조건을 변화시켰다. 제조 공정 A는, 실제의 양산 설비에서 행하고, 제조 공정 B, C는 실험 설비에서 행하였다. 표 3은, 각 제조 공정의 제조 조건을 나타낸다.

五 3

[0157]

[0158]

공정 A4, A41, A5는, 열처리 지수(I_t)가 본 발명의 설정 조건 범위로부터 벗어나 있다.

[0159]

공정 B21은, 열간 압연 후의 냉각 속도가 본 발명의 바람직한 설정 조건 범위로부터 벗어나 있다.

[0160]

공정 B32는, 제2 냉간 압연 공정의 Red. 가 본 발명의 바람직한 설정 조건 범위로부터 벗어나 있다.

[0161]

공정 B42에서는, 본 발명의 바람직한 설정 조건: $D0 \leq D1 \times 4 \times (RE/100)$ 로부터 벗어나 있다.

[0162]

제조 공정 A(A1, A11, A2, A3, A31, A4, A41, A5, A6, A7, A8, A9)는, 내용적 10톤의 중주파 용해로에서 원료를 용해하고, 반연속 주조로 단면이 두께 190mm, 폭 630mm의 주괴를 제조하였다. 주괴는, 각각 길이 1.5m로 절단하고, 그 후, 열간 압연 공정(판 두께 13mm)-냉각 공정-밀링 공정(판 두께 12mm)-제1 냉간 압연 공정(판 두께

1.6mm)-소둔 공정(470°C, 4시간 유지)-제2 냉간 압연 공정(판 두께 0.48mm, 냉간 가공률 70%, 단, A41은, 판 두께 0.46mm, 냉간 가공률 71%, A11, A31은, 판 두께 0.56mm, 냉간 가공률 65%)-재결정 열처리 공정-마무리 냉간 압연 공정(판 두께 0.3mm, 냉간 가공률 37.5%, 단, A41은, 냉간 가공률 34.8%, A11, A31은, 냉간 가공률 46.4%)-회복 열처리 공정을 행하였다.

[0163] 열간 압연 공정에서의 열간 압연 개시 온도는 860°C로 하고, 판 두께 13mm까지 열간 압연한 후, 냉각 공정에서 샤워 수냉하였다. 본 명세서에서는, 열간 압연 개시 온도와 주괴 가열 온도는 동일한 의미로 하고 있다. 냉각 공정에서의 평균 냉각 속도는, 최종 열간 압연 후의 압연재 온도, 또는, 압연재의 온도가 650°C일 때부터 350°C 까지의 온도 영역에서의 평균의 냉각 속도로 하여, 압연판의 후단에 있어서 측정하였다. 측정한 평균 냉각 속도는 3°C/초였다.

[0164] 냉각 공정에서의 샤워 수냉은 다음과 같이 행하였다. 샤워 설비는, 열간 압연 시에 압연재를 보내는 반송 률러 상에 열간 압연의 률러로부터 떨어진 곳에 설치되어 있다. 압연재는, 열간 압연의 최종 패스가 종료되면, 반송 률러에 의하여 샤워 설비에 보내지고, 샤워가 행해지고 있는 개소를 통과하면서 선단부터 후단에 걸쳐 순서대로 냉각된다. 그리고, 냉각 속도의 측정은 다음과 같이 행하였다. 압연재의 온도의 측정 개소는, 열간 압연의 최종 패스에 있어서의 압연재의 후단의 부분(정화하게는 압연재의 길이 방향에 있어서, 압연 선단으로부터 압연재 길이의 90%의 위치)으로 하고, 최종 패스가 종료되어 샤워 설비에 보내지기 직전과, 샤워 수냉이 종료된 시점에서 온도를 측정하여, 이때의 측정 온도와 측정을 행한 시간 간격에 근거하여 냉각 속도를 산출하였다. 온도 측정은 방사 온도계에 의하여 행하였다. 방사 온도계는 타카치호정기주식회사(Takachiho Seiki Co.,Ltd.)의 적외선 온도계 Fluke-574를 이용하였다. 이로 인하여, 압연재 후단이 샤워 설비에 도달하고, 샤워수가 압연재에 가해질 때 까지는 공냉 상태가 되며, 그때의 냉각 속도는 느려진다. 또, 최종 판 두께가 얇을수록 샤워 설비에 도달할 때 까지의 시간이 걸리므로, 냉각 속도는 느려진다.

[0165] 소둔 공정은, 압연재를 소정의 온도로 가열하는 가열 스텝과, 가열 스텝 후에 압연재를 소정의 온도로 소정 시간 유지하는 유지 스텝과, 유지 스텝 후에 압연재를 소정의 온도까지 냉각하는 냉각 스텝을 구비하고 있다. 최고 도달 온도를 470°C로 하고, 유지 시간을 4시간으로 하였다.

[0166] 재결정 열처리 공정에서는, 압연재의 최고 도달 온도(T_{max})(°C)와, 압연재의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간(t_m)(min)을, (690°C-0.09min), (660°C-0.08min), (720°C-0.1min), (630°C-0.07min), (780°C-0.07min)로 변화시켰다. 다만, 공정 A9의 재결정 열처리는, 배치 소둔, 450°C에서 4시간 유지의 조건으로 실시하였다.

[0167] 그리고, 상술한 바와 같이 마무리 냉간 압연 공정의 냉간 가공률을 37.5%(단, A41은, 34.8%, A11, A31은, 46.4%)로 하였다.

[0168] 회복 열처리 공정에서는, 압연재의 최고 도달 온도(T_{max})(°C)를 420(°C)로 하고, 압연재의 최고 도달 온도보다 50°C 낮은 온도부터 최고 도달 온도까지의 온도 영역에서의 유지 시간(t_m)(min)을 0.05분으로 하였다. 단, 제조 공정 A6은, 회복 열처리 공정을 행하지 않았다. 또, A7, A8는, A6 및, A1에서 얻어진 시료를, 350°C의 유욕에 3초간 침지하고, 공냉한 시료이다. 이 열처리는, 용융 Sn도금 처리에 상당하는 열처리 조건이다(표 3, 회복 열처리의 항의 조건 1은, 공정 A6에서 얻은 시료를 350°C의 유욕에 3초간 침지하여, 공냉한 것이고, 조건 2는, 공정 A1에서 얻은 시료를 350°C의 유욕에 3초간 침지하여, 공냉한 것이다).

[0169] 또, 제조 공정 B(B1, B21, B31, B32, B41, B42, B43)는, 다음과 같이 행하였다.

[0170] 제조 공정 A의 주괴로부터 두께 40mm, 폭 120mm, 길이 190mm의 래버러토리 시험용 주괴를 절출하고, 그 후, 열간 압연 공정(판 두께 8mm)-냉각 공정(샤워 수냉)-산 세정 공정-제1 냉간 압연 공정-소둔 공정-제2 냉간 압연 공정(두께 0.48mm)-재결정 열처리 공정-마무리 냉간 압연 공정(판 두께 0.3mm, 가공률 37.5%)-회복 열처리 공정을 행하였다.

[0171] 열간 압연 공정은, 860°C로 주괴를 가열하고, 두께 8mm까지 열간 압연하였다. 냉각 공정에서의 냉각 속도(열간 압연 후의 압연재 온도, 또는, 압연재의 온도가 650°C일 때부터 350°C까지의 냉각 속도)는, 주로 3°C/초로 행하

고, 일부를 0.3°C/초로 행하였다.

[0172] 냉각 공정 후에 표면을 산 세정하고, 제1 냉간 압연 공정에서 1.6mm, 1.2mm, 또는 0.8mm까지 냉간 압연하여, 소둔 공정의 조건을 (610°C, 0.23분 유지), (470°C, 4시간 유지), (510°C, 4시간 유지), (580°C, 4시간 유지)로 변화시켜 행하였다. 그 후, 제2 냉간 압연 공정에서, 0.48mm로 압연하였다.

[0173] 재결정 열처리 공정은, Tmax를 690(°C), 유지 시간(t_m)을 0.09분의 조건으로 행하였다. 그리고, 마무리 냉간 압연 공정에서 0.3mm까지 냉간 압연(냉간 가공률: 37.5%)하고, 회복 열처리 공정은, Tmax를 420(°C), 유지 시간(t_m)을 0.05분의 조건으로 실시하였다.

[0174] 다만, B43 공정은, 제1 냉간 압연 공정, 및 소둔 공정을 생략하고, 제2 냉간 압연 공정으로 두께 0.48mm로 압연하여, Tmax를 690(°C), 유지 시간(t_m)을 0.09분의 조건의 재결정 열처리를 실시하였다. 그리고, 마무리 냉간 압연 공정에서 0.3mm까지 냉간 압연하고, 회복 열처리 공정은, Tmax를 420(°C), 유지 시간(t_m)을 0.05분의 조건으로 실시하였다.

[0175] 제조 공정 B 및 후술하는 제조 공정 C에 있어서는, 제조 공정 A에서, 연속 소둔 라인 등에서 행하는 단시간의 열처리에 상당하는 공정은, 솔트 바스(Salt Bath)에 압연재를 침지함으로써 대용하고, 최고 도달 온도를 솔트 바스의 액온도로 하며, 침지 시간을 유지 시간으로 하여, 침지 후 공냉하였다. 다만, 솔트(용액)는, BaCl, KCl, NaCl의 혼합물을 사용하였다.

[0176] 또한, 실험실 테스트로서 제조 공정 C(C1, C3)를 다음과 같이 행하였다. 실험실의 전기로에서 소정의 성분이 되도록 용해, 주조하고, 두께 40mm, 폭 120mm, 길이 190mm의 래버러토리 시험용 주괴를 얻었다. 이후, 상술의 제조 공정 B와 동일한 프로세스로 제작하였다. 즉, 860°C로 주괴를 가열하고, 두께 8mm까지 열간 압연하여, 열간 압연 후에, 압연재의 온도가 열간 압연 후의 압연재 온도, 또는, 650°C일 때부터 350°C까지의 온도 범위를 냉각 속도 3°C/초로 냉각하였다. 냉각 후에 표면을 산 세정하고, 제1 냉간 압연 공정에서 1.6mm까지 냉간 압연하였다. 냉간 압연 후에 소둔 공정을 610°C, 0.23분의 조건으로 행하고, 제2 냉간 압연 공정에서 C1은, 0.48mm로, C3은, 판 두께 0.56mm로 냉간 압연하였다. 재결정 열처리 공정은, Tmax를 690(°C), 유지 시간(t_m)을 0.09분의 조건으로 실시하였다. 그리고, 마무리 냉간 압연 공정에서 0.3mm로 냉간 압연(C1의 냉간 가공률: 37.5%, C3의 냉간 가공률: 46.4%)하고, 회복 열처리 공정은, Tmax를 540(°C), 유지 시간(t_m)을 0.04분의 조건으로 실시하였다.

[0177] 상술한 방법에 의하여 작성한 구리 합금의 평가로서, 인장 강도, 내력, 신도, 도전율, 굽힘 가공성, 응력 완화율, 내응력 부식 균열성, 스프링 한계치를 측정하였다. 또, 금속 조직을 관찰하여 평균 결정 입경을 측정하였다. 또, 석출물의 평균 입경과, 모든 크기의 석출물 중에서 입경이 소정의 값 이하인 석출물의 개수의 비율을 측정하였다.

[0178] 상기의 각 시험의 결과를 표 4 내지 표 18에 나타낸다. 여기에서 각 시험 No.의 시험 결과는, 표 4와 표 5와 표 6과 같이 3개씩의 표에 나타내고 있다. 다만, 제조 공정 A6은, 회복 열처리 공정을 행하지 않았기 때문에, 회복 열처리 공정 후의 데이터의 란에는, 마무리 냉간 압연 공정 후의 데이터를 기재하였다.

[0179] 또, 도 1은, 합금 No. 2(시험 No. T18)의 단자·커넥터재용 구리 합금판의 투과 전자현미경 사진을 나타낸다. 석출물의 평균 입경이 약 7nm이며, 균일하게 분포되어 있다.

五 4

[0180]

표 5

시험 No.	접근 No.	종류 No.	밸런스 지수(2)	밸런스 지수(2)	각연재의 특성		90도/0도 인장/경도비		90도/0도 내력 비		90도/0도 인장/경도비		90도/0도 내력 비		90도/0도 인장/경도비		90도/0도 내력 비		기공성	
					인장 인장 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)														
T1		A1	34633	3377	534	518	1.011		1.006		S									
T2		A11	3635	3528	595	577	1.031		1.030		A									
T3		A2	3517	3406	545	525	1.011		1.006		S									
T4		A4	3484	3390	583	567	1.054		1.054		B									
T5		A3	3333	3280	523	513	1.023		1.020		S									
T6		A31	3562	3479	572	560	1.025		1.028		A									
T7		A5	3083	2965	497	482	1.051		1.059		A									
T8		A6	3335	3206	555	528	1.024		1.013		S									
T9	1	A7	3374	3254	542	522	1.013		1.012		S									
T10		A8	3491	3398	531	516	1.010		1.008		S									
T11		A9	3408	3310	532	515	1.017		1.014		S									
T12		B1	3413	3342	532	516	1.011		1.002		S									
T13		B21	3146	3037	514	493	1.049		1.042		A									
T14		B31	3368	3290	529	516	1.019		1.018		S									
T15		B32	3259	3163	538	525	1.053		1.058		B									
T16		B41	3377	3279	526	515	1.022		1.022		A									
T17		B42	3263	3146	541	521	1.013		1.013		S									
T171		B43	3454	3363	545	527	1.023		1.015		S									
T18		A1	3556	3483	544	528	1.013		1.004		S									
T19		A11	3735	3608	605	582	1.029		1.025		A									
T20		A2	3633	3553	565	546	1.027		1.015		S									
T21		A4	3757	3613	608	588	1.057		1.063		C									
T22	2	A3	3464	3365	538	522	1.031		1.030		S									
T23		A31	3610	3489	585	568	1.034		1.038		A									
T24		A5	3119	3020	500	482	1.062		1.057		B									
T25		A7	3463	3380	560	542	1.031		1.023		S									
T26		A8	3542	3489	541	525	1.011		0.996		S									
T27		A9	3495	3429	543	526	1.021		1.008		S									
T28		A41	3674	3555	588	565	1.056		1.054		B									

표 6

시험 No.	접두 No.	접두 No.	접두 No.	기초 험적									
				기초 험적		기초 험적		기초 험적		기초 험적		기초 험적	
				기초 험적									
T1		A1	S	15	A	A	S	487	507	S	S	S	-11
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	S	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	S						
T8		A6	A		A	A	S			S	S	S	
T9		A7	A	20	A	A	S	440	478				
T10	1	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	S						
T14		B31	S		A	A	S						
T15		B32	B		A	A	S						
T16		B41	A		A	A	S						
T17		B42	B		A	A	S						
T171		A43	S	17	A	A	S	493	518	S	S	S	
T18		A1	A	22	A	A	S	493	510	S	S	S	
T19		A11	A	23	A	A	S			S	S	S	
T20		A2	A		A	A	S	506	524				
T21		A4	B		A	A	S	533	554				
T22		A3	A	20	A	A	S			S	S	S	
T23	2	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	S	517	530				

표 7

시험 No.	접두 No.	접두 No.	소둔 공정 후의 평균 접두 평균 (D0) (μm)	제결정 열처리 공정 후				제결정 열처리 공정 후			
				평균 접두 면적 (D1) (μm)	4~25mm 면적 비율(%)	4~25mm 면적 비율(%)	평균 접두 면적 (N/mm ²)	평균 접두 면적 (N/mm ²)	특성(0.5 면적 면적 (N/mm ²) (%))	특성(0.5 면적 면적 (N/mm ²) (%))	도渣율 (%IACS)
T29		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	3	A7	3.3	7.0	90	553	532	5	33.7	123	
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	123
T42		B31	4	3.5	9.0	89	543	528	6	34.2	126
T43		B32	4	4.0	※※	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	※※	510	491	4	34.4	125	
T46		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	5	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	※※	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	※※	500	480	7	35.7	127	
T611		B43		3.5	9.0	90	534	520	8	34.9	128

표 8

시험 No.	형급 No.	공정 No.	밸런스 지수(F2)	밸런스 지수(F2)			90도/0도 인장 강도 (N/mm ²)	90도/0도 인장 강도 (N/mm ²)	90도/0도 인장 강도 (N/mm ²)			90도/0도 인장 강도 (N/mm ²)	
				밸런스 지수(F2)	밸런스 지수(F2)	밸런스 지수(F2)			밸런스 지수(F2)	밸런스 지수(F2)	밸런스 지수(F2)		
T29		A1	3398	3298	553	537	1,018	1,019					
T30		A11	3378	3463	608	587	1,031	1,028					
T31		A2	3483	3383	567	553	1,022	1,026					
T32		A4	3484	3393	606	589	1,054	1,052					
T33		A3	3319	3249	538	526	1,021	1,019					
T34		A31	3331	3445	587	575	1,024	1,029					
T35		A5	3033	2915	512	491	1,053	1,051					
T36		A6	3347	3208	577	550	1,038	1,032					
T37	3	A7	3271	3243	573	548	1,036	1,030					
T38		A8	3398	3298	553	537	1,018	1,019					
T39		A9	3357	3264	552	536	1,022	1,021					
T40		B1	3380	3280	552	535	1,020	1,019					
T41		B21	3058	2977	513	496	1,051	1,044					
T42		B31	3366	3273	557	539	1,026	1,021					
T43		B32	3261	3150	565	547	1,064	1,066					
T44		B41	3334	3222	549	530	1,022	1,021					
T45		B42	3111	2995	538	518	1,055	1,055					
T46		A41	3414	3322	587	569	1,052	1,048					
T47		A1	3389	3298	532	517	1,015	1,014					
T48		A11	3541	3429	585	566	1,026	1,025					
T49		A2	3443	3360	552	532	1,022	1,009					
T50		A3	3308	3231	522	510	1,020	1,020					
T51		A31	3463	3382	575	560	1,032	1,029					
T52	5	A5	2939	2825	494	475	1,056	1,056					
T53		A6	3318	3184	556	530	1,026	1,019					
T54		A7	3347	3217	555	532	1,028	1,025					
T55		A8	3423	3325	530	517	1,013	1,018					
T56		B1	3392	3321	537	524	1,021	1,017					
T57		B21	3133	3024	516	497	1,053	1,051					
T58		B31	3376	3266	536	520	1,027	1,030					
T59		B32	3272	3145	545	523	1,052	1,050					
T60		B41	3365	3241	533	512	1,033	1,030					
T61		B42	3197	3069	528	507	1,056	1,056					
T611		B43	3407	3318	545	531	1,021	1,021					

五 9

[0185]

표 10

시험 No.	접두 No.	공정 No.	소두 공정 후의 평균 결정 입자(D0) (μm)	제결정 열처리 공정 후				제한 열처리 풍화 후			
				평균 결정 입자(D1) (μm)	4~25mm 깊이 입자(%)	인장 강도 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)	신도 (%)	도전율 (%)	영광 (%)	(kN/mm ²)
T62		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	6	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	121
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	7	A8	3.5	11.0	94	557	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	538	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	567	7	31.5	120	
T710		A1	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	8	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	

표 11

시험 No.	접근 No.	공정 No.	밸런스 지수(02)	압밀체의 특성			90도/0도 인장/경화비			90도/0도 인장/경화비			90도/0도 인장/경화비			90도/0도 인장/경화비		
				인장 강도 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)	(90도 방향)	인장 강도 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)	(90도/0도 인장/경화비)	인장 강도 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)	(90도/0도 인장/경화비)	인장 강도 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)	(90도/0도 인장/경화비)	인장 강도 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)	(90도/0도 인장/경화비)
T62		A1	3395	3298	533	518	1,015	1,016										
T63		A11	3516	3476	590	575	1,028	1,030										
T64		A3	3332	3241	523	505	1,021	1,014										
T65	6	A31	3483	3389	573	558	1,029	1,030										
T66		A6	3249	3119	551	524	1,030	1,023										
T67		A7	3281	3176	547	526	1,028	1,021										
T68		A8	3395	3292	532	518	1,013	1,018										
T690		A1	3454	3387	583	568	1,026	1,020										
T691		A11	3659	3597	640	607	1,039	1,013										
T692		A2	3458	3375	606	585	1,038	1,026										
T693		A3	3365	3304	564	550	1,025	1,019										
T694		A31	3562	3448	617	590	1,039	1,026										
T695		A5	3119	2968	544	512	1,058	1,047										
T696		A6	3327	3242	605	575	1,038	1,012										
T697		A7	3358	3282	598	570	1,035	1,009										
T698	7	A8	3453	3374	581	565	1,025	1,020										
T699		A9	3404	3331	582	562	1,030	1,016										
T700		B1	3410	3344	582	567	1,028	1,022										
T701		B21	3128	3049	545	529	1,056	1,052										
T702		B31	3325	3242	575	555	1,030	1,020										
T703		B32	3248	3146	584	560	1,058	1,051										
T704		B41	3342	3211	578	552	1,032	1,026										
T705		B42	3149	3026	568	543	1,058	1,052										
T706		B43	3141	3069	592	577	1,033	1,029										
T710		A1	3455	3389	595	580	1,029	1,023										
T711		A2	3507	3425	621	599	1,040	1,027										
T712	8	A3	3379	3252	575	552	1,025	1,022										
T713		A31	3368	3497	628	604	1,040	1,029										
T714		A4	3358	3399	650	614	1,062	1,044										
T715		A7	3390	3218	618	576	1,039	1,011										
T716		A8	3390	3313	593	575	1,028	1,020										
T717		A9	3460	3376	597	578	1,033	1,025										

표 12

시험 No.	번호 No.	단계 No.	응력 단위	기본 열처리 조건			소모열 처리			법률 첫째	
				기초 흡수 (%)		0.5% 방열 (N/mm ²)	90도 방열 (N/mm ²)				
				응력 단위 1	응력 단위 2						
T62		A1	S	14	A	480	495	S	S	S	
T63		A11	S	15	A	S		S	S	S	
T64	6	A3	S	13	A	S		S	S	S	
T65		A31	S	15	A	S		S	S	S	
T66		A6	A		A	S		S	S	S	
T67		A7	A	21	A	S		S	S	S	
T68		A8	S	14	A	S		S	S	S	
T690		A1	S	15	A	S	527	550	S	S	
T691		A11	S	17	A	A	562	590			
T692		A2	S		A	A					
T693		A3	S	14	A	A					
T694		A31	S	15	A	A	507	530	S	S	
T695		A5	B		A	A					
T696		A6	A		A	A			S	S	
T697	7	A7	A	22	A	A					
T698		A8	S	16	A	A					
T699		A9	S	17	A	A					
T700		B1	S	16	A	A					
T701		B21	B		A	A					
T702		B31	S		A	A					
T703		B32	B		A	A					
T704		B41	A		A	A					
T705		B42	B		A	A					
T706		B43	S	17	A	A					
T710		A1	S	17	A	A					
T711		A2	S		A	B					
T712	8	A3	S	17	A	A					
T713		A31	S	18	A	A					
T714		A4	B		B	C					
T715		A7	A	24	A	A	495	530			
T716		A8	S	18	A	A	535	562			
T717		A9	A	19	A	A	533	560	S	S	

표 13

시험 No.	검수 No.	공정 No.	수도 공정 후의 화학적 성질 D(D0) (μm)	제결정 열처리			화학 열처리			화학 열처리		
				화학 열처리 D(D1) (μm)	제거 온도 (°C)	제거 온도 (°C)	화학 온도 (°C)	화학 온도 (°C)	화학 온도 (°C)	화학 온도 (°C)	화학 온도 (°C)	화학 온도 (°C)
T720		A1		3.5	11.0	9.5	9.5	92	602	568	7	30.7
T721		A2		3.2	11.0	9.5	9.5	92	569	578	5	30.8
T722		A3		5.0	14.0	14.0	9.5	93	615	551	8	31.8
T723		A31		5.0	14.0	9.5	9.5	94	605	588	5	33.8
T724	9	A6		3.5	11.0	9.5	9.5	94	600	581	3	30.0
T725		A7		3.5	11.0	9.5	9.5	94	584	580	4	30.1
T726		A8		3.5	11.0	9.5	9.5	94	584	566	6	30.8
T727		A9		3.6	11.0	9.5	9.5	93	581	563	7	30.6
T728		B1		3.5	11.0	9.5	9.5	94	584	566	7	30.8
T729		B43		3.3	10.0	9.5	9.5	93	590	570	6	30.7
T73	12	C1		3.9	13.0	9.5	9.5	95	536	520	9	37.0
T74	14	C1		3.5	8.5	9.5	9.5	90	537	520	8	38.1
T75	15	C1		3.7	12.0	9.5	9.5	94	538	525	8	34.7
T76	16	C1		5.5	14.0	9.5	9.5	95	512	500	9	36.0
T77		C3		14.0	9.4	9.5	9.5	94	554	535	5	35.8
T78	161	C1		4.2	8.0	9.0	9.0	90	522	507	8	36.3
T79	162	C1		5.0	9.0	9.2	9.2	92	513	501	9	39.1
T80		C3		10.0	9.2	9.5	9.5	92	560	513	5	38.9
T81	163	C1		5.2	12.0	9.5	9.5	95	505	490	9	40.3
T82	166	C1		3.5	6.0	8.5	8.5	85	547	530	7	33.2
T83	167	C1		3.5	10.0	9.2	9.2	92	546	529	8	34.8
T84	168	C1		4.5	12.0	9.5	9.5	95	507	494	9	36.7
T85	169	C1		3.8	11.0	9.5	9.5	95	533	519	9	35.2
T86		C3		12.0	9.4	9.5	9.5	95	580	561	5	35.1
T87	17	C1		2.8	4.9	82	82	87	539	515	7	36.1
T88	172	C1		5.0	3.2	6.5	6.5	93	531	520	8	36.3
T880	180	C1		3.0	7.5	93	93	93	590	575	7	30.3
T881	181	C1		3.2	8.0	94	94	94	582	559	6	31.1
T882	182	C1		3.0	7.0	90	90	90	588	565	7	31.0
T883	183	C1		2.8	8.0	93	93	93	593	564	6	30.2
T884	184	C1		3.6	10.0	90	90	90	555	529	6	31.1
T885	185	C1		4.0	12.0	90	90	90	561	537	7	31.3

시험 No.	합금 No.	표상 No.	밸런스 지수(I2)	밸런스 지수(I2)	90도/0도 인장/휨도 비력		90도/0도 인장/휨도 비력		90도/0도 인장/휨도 비력		
					(90도 인장 N/mm ²)	(90도 휨도 N/mm ²)	(90도/0도 인장 N/mm ²)	(90도/0도 휨도 N/mm ²)	90도/0도 인장 비력비	90도/0도 인장 비력비	
T720		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	
9	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	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	3180	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	3410	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

豆 15

시험 No.	합금 No.	공정 No.	강철 품질 원자재율 (%)	내응력 부식 판열			외부 열차단 판열			강철 품질 판열			스프링 품질 판열			판급 첫음성		
				응력 부식 1		응력 부식 2	응력 부식 3		응력 부식 4	0.5% 압축 (N/mm ²)	90도 압축 (N/mm ²)	한계치	0.5% 압축 (N/mm ²)	90도 압축 (N/mm ²)	한계치	0.5% 압축 (N/mm ²)	90도 압축 (N/mm ²)	
				응력 (%)	부식 (%)	응력 (%)	부식 (%)	응력 (%)	부식 (%)	응력 (%)	부식 (%)	응력 (%)	부식 (%)	응력 (%)	부식 (%)	응력 (%)	부식 (%)	
9	T720	A1	S	18	A	A	A	A	A	530	555	S	S	S	S	-1	-2	-11
	T721	A2	A	17	A	A	A	A	B									
	T722	A3	S	18	A	B	A	B	B									
	T723	A31	S	18	A	A	A	A	B									
	T724	A46	A	18	A	A	A	A	B									
	T725	A7	A	18	A	A	A	A	A	505	555	S	S	S	S			
	T726	A8	S	18	A	A	A	A	A	527	530	S	S	S	S			
	T727	A9	A	20	A	A	A	A	A	525	552	S	S	S	S			
	T728	B1	S	18	A	A	A	A	A	531	560	S	S	S	S			
12	T729	B43	S	18	A	A	A	A	A									
	T73	C1	A	28	A	A	A	A	A									
	T74	C1	A	28	A	A	A	A	A									
	T75	C1	S	14	A	A	A	A	A									
	T76	C1	S	14	A	A	A	A	A									
	T77	C3	S	16	A	A	A	A	A									
	T78	C1	S	13	A	A	A	A	A	470	485	S	S	S	S			
	T79	C1	S	16	A	A	A	A	A									
	T80	C3	S	17	A	A	A	A	A									
14	T81	C1	A	26	A	A	A	A	A									
	T82	C1	A	22	A	A	A	A	A									
	T83	C1	A	27	A	A	A	A	A									
	T84	C1	A	19	A	A	A	A	A									
	T85	C1	S	15	A	A	A	A	A	485	495	S	S	S	S			
	T86	C3	S	17	A	A	A	A	A	515	520	S	S	S	S			
	T87	C1	A	28	A	A	A	A	A	495	520	S	S	S	S			
	T88	C1	A	19	A	A	A	A	A	504	516	S	S	S	S			
	T880	C1	A	23	A	A	A	A	A	545	567	S	S	S	S			
16	T881	C1	A	27	A	A	A	A	B	540	565	S	A	S	S			
	T882	C1	A	28	A	A	A	A	B	542	567	S	A	S	S			
	T883	C1	A	24	A	A	A	B	B	545	570	S	A	S	S			
	T884	C1	A	26	A	A	A	B	B									
	T885	C1	A	26	A	A	A	A	A	497	522	S	S	S	S			

[0191]

표 16

시험 No.	하나글 No.	상자 No.	소재 공정 주의	제질정 일처리 공정 후		인장 강도(N/mm ²)	인장 계약률(0.2% 강화)(%)					
				평균 결정 D1(μm)	평균 결정 D2(μm)							
T89	21	C1		10.0	40.0	45	470	445	9	35.2	117	
T90	22	C1		10.0	40.0	45	507	483	5	35.5	118	
T91	23	C3		1.9	3.2	30	548	530	4	35.2	119	
T92	24	C1		2.2	3.4	30	542	528	4	34.8	120	
T93	24	C1		5.0	15.0	85	510	492	8	36.8	123	
T94	25	C1		5.0	15.0	85	556	538	4	36.4	117	
T95	25	C3		8.5	18.0	85	457	436	9	39.2	118	
T96	26	C1		9.0	27.0	65	496	472	4	38.8	117	
T97	26	C3		8.5	14.0	88	464	445	8	37.8	118	
T98	34	C1		5.0	15.0	85	506	483	7	36.5	122	
T100	28	C1		2.8	7.0	87	558	538	4	31.5	119	
T101	29	C1		9.3	27.0	60	446	431	8	41.5	117	
T102	30	C1		10.0	35.0	40	444	419	9	41.0	117	
T103	31	C1		7.5	19.0	70	453	430	9	41.6	116	
T105	35	C1		1.8			489	467	5	41.3	115	
T106	36	C1		25.0			550	522	3	34.8	121	
T107	38	C3		3.8			532	486	4	28.0	98	
T109	39	C1		3.8	12.0	90	584	555	5	29.8	105	
T110	40	C1		3.5	11.0	90	593	562	6	28.3	107	
T111	41	C1		2.8	7.0	90	600	570	5	28.4	113	
T112	42	C1		3.5	10.0	95	588	565	5	30.9	107	
T113	43	C1		3.2	8.0	94	581	557	7	31.1	113	
T114	44	C1		6.0	16.0	82	533	511	8	31.5	122	
T115	45	C1		6.0	14.0	85	540	512	6	32.6	108	
T116	46	C1										

시험 No.	합금 No.	공정 No.	밸런스 지수(12)	밸런스 지수(21)	압연제의 특성(90도 인장 강도)		90도/0도 인장 강도비		90도/0도 내력비		90도 방향 Bad Way		90도 방향 Good Way	
					인장 강도 (N/mm ²)	내력 (N/mm ²)	인장 강도비	90도/0도 인장 강도비	90도/0도 내력비	인장 강도비	90도/0도 내력비	인장 강도비	90도/0도 내력비	
T89	21	C1	340.8	330.5	543	524	1.030	1.025	A	0.953	0.953	S	S	
T90	22	C1	306.5	290.2	487	460	1.036	1.034	S	0.953	0.953	S	S	
T91	23	C3	317.2	302.2	530	503	1.045	1.041	B	0.953	0.953	B	S	
T92	23	C1	338.1	327.0	590	565	1.077	1.066	C	1.066	1.066	A	A	
T93	24	C1	332.5	323.9	590	566	1.089	1.072	C	1.072	1.072	A	A	
T94	25	C1	334.1	322.3	524	505	1.027	1.026	S	0.953	0.953	S	S	
T95	25	C3	348.9	337.6	575	555	1.034	1.032	S	0.953	0.953	S	S	
T96	26	C1	311.9	297.5	476	453	1.042	1.039	S	0.953	0.953	S	S	
T97	34	C1	321.3	305.8	520	495	1.048	1.049	A	1.049	1.049	A	S	
T100	28	C1	303.6	288.2	470	443	1.038	1.038	A	1.038	1.038	A	S	
T101	29	C1	327.1	312.2	524	502	1.036	1.036	S	0.953	0.953	S	S	
T102	30	C1	325.7	314.0	585	562	1.048	1.045	A	1.045	1.045	A	S	
T103	31	C1	310.3	299.9	466	448	1.045	1.039	S	0.953	0.953	S	S	
T105	35	C1	309.9	292.4	464	435	1.045	1.038	S	0.953	0.953	S	S	
T106	36	C1	318.5	302.3	470	444	1.038	1.033	S	0.953	0.953	S	S	
T107	38	C1	334.2	317.2	514	490	1.051	1.049	A	1.049	1.049	A	S	
T109	39	C1	292.8	267.5	591	560	1.075	1.073	C	1.073	1.073	B	B	
T110	40	C1	334.7	318.1	617	588	1.086	1.086	C	1.086	1.086	B	S	
T111	41	C1	334.4	316.9	627	591	1.057	1.059	B	1.059	1.059	A	A	
T112	42	C1	335.7	319.0	635	600	1.058	1.053	B	1.053	1.053	S	S	
T113	43	C1	343.2	320.8	620	593	1.054	1.050	B	1.050	1.050	A	A	
T114	44	C1	346.7	332.4	614	591	1.057	1.061	B	1.061	1.061	A	A	
T115	45	C1	323.1	309.7	563	540	1.056	1.057	A	1.057	1.057	A	S	
T116	46	C1	326.8	309.9	568	539	1.052	1.053	B	1.053	1.053	B	S	

표 18

시험 No.	합금 No.	공정 No.	화복 열처리 공정 후						스프링 헌재치	밸브 첫음성		
			내응력 푸식		외응력 푸식		응력 푸식 3					
			응력 푸식 1 (%)	응력 푸식 2 (%)	응력 푸식 3 (%)	응력 푸식 4 (%)	응력 푸식 5 (%)	응력 푸식 6 (%)				
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		C1	B	33	A	A						
T97	26	C3	B	34	A	A			352	388		
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						
T110	40	C1	B	34	B	B						
T111	41	C1	B	35	A	B						
T112	42	C1	B	33	A	B						
T113	43	C1	C	46	B	B						
T114	44	C1	B	36	A	B						
T115	45	C1	B	35	A	A			500	522		
T116	46	C1	B	34	A	B						

[0194]

인장 강도, 내력, 및 신도의 측정은, JIS Z 2201, JIS Z 2241에 규정되는 방법에 따라, 시험편의 형상은, 5호 시험편으로 실시하였다. 영률은, 인장 시험 시의 응력-변형 곡선으로부터 산출하였다.

[0196]

도전율의 측정은, 일본헬스터주식회사(Foerster Japan Limited.) 제조의 도전율 측정 장치(SIGMATEST D2.068)를 이용하였다. 다만, 본 명세서에 있어서는, "전기 전도"와 "도전"의 어휘를 동일한 의미로 사용하고 있다. 또, 열전도성과 전기 전도성은 강한 상관관계가 있으므로, 도전율이 높을수록, 열전도성이 양호한 것을 나타낸다.

[0197]

굽힘 가공성은, JIS H 3110에서 규정되어 있는 굽힘 각도 90도의 W 굽힘으로 평가하였다. 굽힘 시험(W 굽힘)은, 다음과 같이 행하였다. 굽힘 지그의 선단의 굽힘 반경(R)은, 재료의 두께(t)의 0.67배($0.3\text{mm} \times 0.67 = 0.201\text{mm}$) 굽힘 반경= 0.2mm , $R/t=0.67$), 0.5배($0.3\text{mm} \times 0.5 = 0.15\text{mm}$) 굽힘 반경= 0.15mm , $R/t=0.5$), 및, 0배($0.3\text{mm} \times 0 = 0\text{mm}$) 굽힘

반경=0mm, $R/t=0$)로 하였다. 샘플은, 이른바 배드 웨이(Bad Way)라고 불리는 방향에서 압연 방향에 대하여 90도를 이루는 방향, 및 굿 웨이(Good Way)라고 불리는 방향에서 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향으로부터 채취하였다. 굽힘 가공성의 판정은, 20배의 실체 현미경으로 관찰하여 크랙의 유무로 판정하고, 굽힘 반경이, 재료의 두께의 0.5배($R/t=0.5$)이고, 크랙이 발생하지 않았던 것을 평가 A, 굽힘 반경이, 재료의 두께의 0.67배($R/t=0.67$)이고, 크랙이 발생하지 않았던 것을 평가 B, 굽힘 반경이, 재료의 두께의 0.67배($R/t=0.67$)이고, 크랙이 발생하지 않았던 것을 평가 C로 하였다. 특히 굽힘 가공성이 양호한 재료로서 두께의 0배($R/t=0$)이고, 크랙이 발생하지 않았던 것을 평가 S로 하였다. 본원의 과제는, 강도 등의 토탈 밸런스, 및 굽힘 가공성이 뛰어난 것을 특징으로 하고 있으므로, 본 굽힘 가공성의 평가는, 엄격한 것이 되었다. 다만, 굽힘 가공성이 $R/t \leq 0.5$ 란, 굽힘 반경이 재료 두께의 0.5배($R/t=0.5$) 이하의 굽힘 시험에서, 크랙이 발생하지 않은 것이다.

[0198] 응력 완화율의 측정은, 다음과 같이 행하였다. 공시재(供試材)의 응력 완화 시험에는 편측 지지 빔 나사식 지그를 사용하였다. 시험편은 압연 방향으로 0도(평행)를 이루는 방향으로부터 채취하고, 시험편의 형상은, 판 두께(t)×폭 10mm×길이 60mm로 하였다. 공시재에 대한 부하 응력은 0.2% 내력의 80%로 하고, 150°C의 분위기 중에 1000시간 노출하였다. 응력 완화율은,

응력 완화율=(개방 후의 변위/응력 부하시의 변위)×100(%)

로 하여 구하였다. 본 발명에 있어서는, 응력 완화율은 값이 작은 것이 바람직하다.

[0201] 압연 방향에 평행으로 채취한 시험편에 있어서, 응력 완화율이 30% 이하를 평가 A(뛰어남)로 하고, 30% 초과 40% 이하를 평가 B(불가)로 하며, 40%를 초과하는 것을 평가 C(불가, 특히 나쁨)로 하였다. 응력 완화율이 18% 이하를 평가 S(특히 뛰어남)로 하였다.

[0202] 다만, 제조 공정 A1, A11, A3, A31, A7, A8, A9, 제조 공정 B1, B43 및 제조 공정 C1, C3에서 작성한 압연재에 대해서는, 압연 방향으로 90도(수직)를 이루는 방향으로부터도 시험편을 채취하고, 시험하였다. 이들 시료에 대해서는, 압연 방향에 평행한 방향으로부터 채취한 시험편과, 압연 방향에 수직인 방향으로부터 채취한 시험편의 양방에서의 응력 완화율의 평균을 표 6, 표 9, 표 12, 표 15 및 표 18에 기재하였다. 압연 방향에 수직인 방향으로부터 채취한 시험편의 응력 완화율은, 평행한 방향으로부터 채취한 것보다 크고, 즉 응력 완화 특성이 나쁘다.

[0203] 내응력 부식 균열성의 측정은, JIS H 3250에 규정된 시험 용기와 시험액을 사용하여 행하고, 등량의 암모니아수와 물을 혼합한 액을 사용하여 행하였다.

[0204] 먼저, 주로 압연재에 잔류 응력을 가하여, 내응력 부식 균열성을 평가하였다. 상기의 굽힘 가공성의 평가에 사용한 방법을 이용하여, 판 두께의 2배의 R (반경 0.6mm)로 W 굽힘을 행한 시험편을 암모니아 분위기 중에 노출하여 평가하였다. JIS H 3250에 규정된 시험용기 및 시험액을 사용하여 행하였다. 등량의 암모니아수와 물을 혼합한 액을 이용하여 암모니아 노출을 행한 후, 황산으로 씻은 후에 10배의 실체 현미경으로 균열의 유무를 조사하고, 내응력 부식 균열성의 평가를 행하였다. 48시간 노출에서 균열이 없는 것을, 내응력 부식 균열성이 뛰어난 것으로 하여 평가 A로 하고, 48시간 노출에서는 균열이 발생하였지만 24시간 노출에서는 균열이 없는 것을, 내응력 부식 균열성이 양호한 것(실용상의 문제는 없음)으로 하여 평가 B로 하며, 24시간 노출에서 균열이 발생한 것을, 내응력 부식 균열성이 뒤떨어지는 것(실용상 다소 문제 있음)으로 하여 평가 C로 하였다. 이 결과를, 표 6, 표 9, 표 12, 표 15 및 표 18에서는, 내응력 부식 균열성의 응력 부식 1의 란에 나타냈다.

[0205] 또, 상기의 평가와는 별도로, 다른 한 방법으로 내응력 부식 균열성을 평가하였다.

[0206] 다른 한 방법 응력 부식 균열 시험은, 부가 응력에 대한 응력 부식 균열의 감수성을 조사하기 위하여, 수지제의 편측 지지 빔 나사식 지그를 이용하여, 내력의 80%의 굽힘 응력을 가한 압연재를, 상기의 암모니아 분위기 중에 노출하고, 응력 완화율로부터, 내응력 부식 균열성의 평가를 행하였다. 즉, 미세한 크랙이 발생하고 있으면, 원래대로는 돌아오지 않고, 그 크랙의 정도가 커지면 응력 완화율이 커지므로, 내응력 부식 균열성을 평가할 수 있다. 48시간 노출에서 응력 완화율이 25% 이하인 것을, 내응력 부식 균열성이 뛰어난 것으로 하여 평가 A로 하고, 응력 완화율이 48시간 노출에서는 25%를 넘어도 24시간 노출에서는 25% 이하인 것을, 내응력 부식 균열성이 양호한 것(실용상의 문제는 없음)으로 하여 평가 B로 하며, 24시간 노출에서 응력 완화율이 25%를 넘는 것을,

내응력 부식 균열성이 뒤떨어지는 것(실용상 문제 있음)으로 하여 평가 C로 하였다. 이 결과를, 표 6, 표 9, 표 12, 표 15 및 표 18에서는, 내응력 부식 균열성의 응력 부식 2의 란에 나타냈다.

[0207] 다만, 본원에서 요구하는 내응력 부식 균열성은, 높은 신뢰성이나 가혹한 경우를 상정한 것이다.

[0208] 또 다른 하나의 내응력 부식 균열성의 측정으로서, 통신기계공업기술표준(1978. 2. 24 개정의 CES M0010-4)의 분위기를 채용하였다. 즉, 염화암모늄(NH₄Cl) 107g을 700ml의 중류수에 용해하고, 그 용액은, 수산화나트륨(NaOH) 60g을 250ml의 중류수에 용해시킨 액을 더하여, pH가 10.1이 되었을 때, 전량을 1000ml가 되도록 중류수로 조정하여 시험액을 얻었다. 데시케이터의 바닥에 이 시험액을 넣어, 시험편으로부터 70mm 떨어진 위치에서 노출하였다. 데시케이터는, 실온이 20~22°C인 장소에서, 72시간 방치하였다. 다만, 본 시험액, 시험 장치, 및 시험 방법에 대해서는, ASTM B858-06 Standard Test Method for Ammonia Vapor Test for Determining Susceptibility to Stress Corrosion Cracking in Copper Alloys에 규정되는 방법에 준하고 있다. 본원에서 요구하는 내응력 부식 균열성은, 높은 신뢰성이나 보다 가혹한 경우를 상정한 것이므로, ASTM의 방법에서는, 24시간의 노출에 대하여, 본원에서는 72시간의 노출로 하였다.

[0209] 시험편은, 상기와 마찬가지로, 부가 응력에 대한 응력 부식 균열의 감수성을 조사하기 위하여, 수지제의 편측지지 빔 나사식 지그를 이용하여, 내력의 80%의 굽힘 응력을 가한 압연재를, 상기의 분위기 중에 노출하고, 응력 완화율로부터, 내응력 부식 균열성의 평가를 행하였다.

[0210] 72시간 노출에서, 응력 완화율이 15% 이하인 것을, 내응력 부식 균열성이 특히 뛰어난 것으로 하여 평가 S로 하고, 응력 완화율이 30% 이하인 것을 내응력 부식 균열성이 뛰어난 것으로 하여 평가 A로 하며, 응력 완화율이 45% 이하인 것을, 내응력 부식 균열성이 양호한 것(실용상의 문제는 없음)으로 하여 평가 B로 하였다. 응력 완화율이 45% 이상, 및, 산 세정 후, 크랙이 육안으로 관찰된 경우는, 응력 완화율에 관계없이, 내응력 부식 균열성이 뒤떨어지는 것(실용상 문제 있음)으로 하여 평가 C로 하였다. 이 결과를, 표 6, 표 9, 표 12, 표 15 및 표 18에서는, 내응력 부식 균열성의 응력 부식 3의 란에 나타냈다.

[0211] 스프링 한계치의 측정은, JIS H 3130에 기재되는 방법에 따라, 반복 변형 시험에 의하여 평가하고, 영구 변형량이 0.1mm를 넘을 때까지 시험을 행하였다.

[0212] 땜납 젓음성은, 메니스코그래프법으로 실시하였다. 시험 설비는, PHESCA(레스카(Rhesca Co., Ltd.) 제조 모델: SAT-5200이다. 압연 방향으로부터 시험편을 채취하고, t: 0.3×W: 10×L: 25(mm)로 절단하였다. 사용한 땜납은, Sn-3.5%Ag-0.7%Cu와 순Sn이다. 전 처리로서, 아세톤 탈지→15% 황산 세정→물 세정→아세톤 탈지를 실시하였다. 플러스로서, 표준 로진 플러스(주식회사 타무라제작소(TAMURA Corporation) 제조 NA200)를 이용하였다. 땜납온도를 270°C, 침지 깊이를 2mm, 침지 속도를 15mm/sec, 침지 시간 15sec의 조건으로 평가 시험을 실시하였다.

[0213] 땜납 젓음성의 평가는, 제로 크로스 타임으로 행하였다. 즉, 땜납을 배스(bath)에 침지 후, 완전히 젓기까지 필요로 하는 시간이며, 제로 크로스 타임이 5초 이내, 즉 땜납온도에 침지 후 5초 이내에 완전히 젓으면, 땜납 젓음성이 실용상 문제가 없다고 하여 평가 A로 하고, 제로 크로스 타임이 2초 이내의 경우는, 특히 뛰어난 것으로 하여 평가 S로 하였다. 제로 크로스 타임이 5초를 넘으면, 실용상 문제가 있으므로 평가 C로 하였다. 다만, 시료는, 마무리 압연, 또는, 회복 열처리의 최종 공정 후, 황산으로 세정, 표면을 800번의 연마자로 연마하여, 산화가 없는 표면을 얻어, 1일간, 실내 환경에서 방치한 것을 사용하였다. 다만, Sn-3.5%Ag-0.7%Cu에 대해서는, 10일간, 실내 환경에서 방치한 것도 사용하였다. 표 6, 표 9, 표 12, 표 15 및 표 18에서, "-1"은, 1일 후의 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu에서의 시험 결과, "-2"는 10일 후의 Sn-3.5%Ag-0.7%Cu에서의 시험 결과, "-11"은, 1일 후의 순Sn에서의 시험 결과이다.

[0214] 재결정립의 평균 입경의 측정은, 600배, 300배, 및 150배 등의 금속 현미경 사진으로 결정립의 크기에 따라, 적절 배율을 선정하고, JIS H 0501에 있어서의 신동품 결정 입도 시험 방법의 구적법에 준하여 측정하였다. 다만, 쌍정(雙晶)은 결정립으로는 간주하지 않는다. 금속 현미경으로 판단이 곤란한 것은, FE-SEM-EBSP(Electron Back Scattering diffraction Pattern)법에 의하여 구하였다. 즉, FE-SEM은 일본전자주식회사(JEOL Ltd.) 제조 JSM-

7000F, 해석에는 TSL 솔루션즈 OIM-Ver.5.1을 사용하고, 평균 결정립도는 해석 배율 200배와 500배의 입도 맵(Grain Map)으로 구하였다. 평균 결정 입경의 산출 방법은 구적법(JIS H 0501)에 따른다.

[0215] 다만, 1개의 결정립은, 압연에 의하여 신장되지만, 결정립의 체적은, 압연에 의하여 거의 변화하는 일은 없다. 판재를 압연 방향에 평행, 및 압연 방향에 수직으로 절단한 단면에 있어서, 각각 구적법에 의하여 측정된 평균 결정 입경의 평균치를 취하면, 재결정 단계에서의 평균 결정 입경을 추정하는 것이 가능하다.

[0216] 석출물의 평균 입경은 다음과 같이 하여 구하였다. 500,000배 및 150,000배(검출 한계는 각각, 1.0nm, 3nm)의 TEM에 의한 투과 전자상을 화상 해석 소프트 "Win ROOF"를 이용하여 석출물의 콘트라스트를 타원 근사하고, 긴 축과 짧은 축의 상승 평균치를 시야 내 중의 모든 석출 입자에 대해 구하여, 그 평균치를 평균 입자 직경으로 하였다. 다만, 50만 배, 15만 배의 측정에서, 입경의 검출 한계를 각각 1.0nm, 3nm로 하고, 그 미만의 것은, 노이즈로서 취급하여, 평균 입경의 산출에는 포함시키지 않았다. 다만, 평균 입경이, 대체로 8nm를 경계로 하여 그 이하의 것은, 500,000배로, 그 이상의 것은, 150,000배로 측정하였다. 투과형 전자현미경의 경우, 냉간 가공재에서는 전위 밀도가 높기 때문에 석출물의 정보를 정확하게 파악하는 것은 어렵다. 또, 석출물의 크기는, 냉간 가공에 의해서는 변화되지 않으므로, 이번 관찰은, 마무리 냉간 압연 공정 전의 재결정 열처리 공정 후의 재결정 부분을 관찰하였다. 측정 위치는, 압연재의 표면, 이면의 양면으로부터 판 두께의 1/4만큼 들어간 2개소하고, 2개소의 측정치를 평균하였다.

[0217] 시험의 결과를 하기에 나타낸다.

[0218] (1) 제1 발명 합금으로서, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이며, 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이었던 압연재를 마무리 냉간 압연한 것은, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땜납 젖음성 등이 뛰어나다(시험 No. T8, T66 참조).

[0219] (2) 제2 발명 합금으로서, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이며, 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이었던 압연재를 마무리 냉간 압연한 것은, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땜납 젖음성 등이 뛰어나다(시험 No. T36, T53 참조).

[0220] (3) 제3 발명 합금으로서, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이며, 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이었던 압연재를 마무리 냉간 압연한 것, 혹은, 냉간 압연 후에 회복 열처리한 것은, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땜납 젖음성 등이 뛰어나다(시험 No. T720, T884 등 참조).

[0221] (4) 제4 발명 합금으로서, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이며, 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 개수의 비율이 70% 이상이었던 압연재를 마무리 냉간 압연한 것, 혹은, 냉간 압연 후에 회복 열처리한 것은, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땜납 젖음성 등이 뛰어나다(시험 No. T696, T712, T880 등 참조).

[0222] (5) 제1 발명 합금, 제2 발명 합금, 제3 발명 합금 및 제4 발명 합금으로서, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이며, 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 비율이 70% 이상이었던 압연재를 마무리 냉간 압연한 것은, 도전율이 29%IACS 이상, 인장 강도가 500N/mm^2 이상, $3200\leq f_2\leq4100$ 이며, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 인장 강도의 비가 $0.95\sim1.05$ 이며, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 내력의 비가 $0.95\sim1.05$ 였다. 이러한 구리 합금판은, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성, 땜납 젖음성 등이 뛰어나다(시험 No. T8, T36, T53, T66, T696, T724 참조).

[0223] (6) 제1 발명 합금, 제2 발명 합금, 제3 발명 합금 및 제4 발명 합금으로서, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 $2.0\sim8.0\mu\text{m}$ 이며, 석출물의 평균 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$, 또는, 그 석출물 중에서 입자 직경이 $4.0\sim25.0\text{nm}$ 인 석출물이 차지하는 비율이 70% 이상이었던 압연재를 마무리 냉간 압연하고, 회복 열처리한 것은, 도

전율이 29%IACS 이상, 인장 강도가 $500N/mm^2$ 이상, $3200 \leq f2 \leq 4100$ 이며, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 인장 강도의 비가 0.95~1.05이고, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 내력의 비가 0.95~1.05였다. 이러한 구리 합금판은, 인장 강도, 내력, 영률, 도전율, 굽힘 가공성, 땜납 젖음성, 내응력 부식 균열성, 스프링 한계치 등이 뛰어나다(시험 No. T1, T2, T18, T22, T47, T48, T64, T690, T710, T76, T78, T883, T884 등 참조).

[0224] (7) 열간 압연 공정과, 냉간 압연 공정과, 재결정 열처리 공정과, 마무리 냉간 압연 공정을 순서대로 포함하고, 열간 압연 공정의 열간 압연 개시 온도가 800~940°C이며 최종 압연 후의 온도, 또는 650°C부터 350°C까지의 온도 영역의 구리 합금 재료의 냉각 속도가 1°C/초 이상이고, 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률이 55% 이상이며, 재결정 열처리 공정에 있어서의 압연재의 최고 도달 온도(T_{max})(°C)가 $550 \leq T_{max} \leq 790$ 이고, 유지 시간(t_m)(min)이 $0.04 \leq t_m \leq 2$ 이며, 열처리 지수(I_t)가 $460 \leq I_t \leq 580$ 인 제조 조건에 의하여, 상기 (5)에서 서술한 구리 합금판을 얻을 수 있다(시험 No. T8, T36, T53, T66, T696, T724 등 참조).

[0225] (8) 열간 압연 공정과, 냉간 압연 공정과, 재결정 열처리 공정과, 마무리 냉간 압연 공정과, 회복 열처리 공정을 순서대로 포함하고, 열간 압연 공정의 열간 압연 개시 온도가 800~940°C이며 최종 압연 후의 온도, 또는 650°C부터 350°C까지의 온도 영역의 구리 합금 재료의 냉각 속도가 1°C/초 이상이고, 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률이 55% 이상이며, 재결정 열처리 공정에 있어서의 압연재의 최고 도달 온도(T_{max})(°C)가 $550 \leq T_{max} \leq 790$ 이고, 유지 시간(t_m)(min)이 $0.04 \leq t_m \leq 2$ 이며, 열처리 지수(I_t)가 $460 \leq I_t \leq 580$ 이고, 회복 열처리 공정에 있어서의 압연재의 최고 도달 온도(T_{max2})(°C)가 $160 \leq T_{max2} \leq 650$ 이고, 유지 시간(t_{m2})(min)이 $0.02 \leq t_{m2} \leq 200$ 이며, 열처리 지수(I_t)가 $60 \leq I_t \leq 360$ 인 제조 조건에 의하여, 상기 (6)에서 서술한 구리 합금판을 얻을 수 있다(시험 No. T1, T2, T18, T22, T47, T48, T64, T690, T710, T720, T76, T78, T883, T884 등 참조).

[0226] 발명 합금을 이용한 경우에 있어서, 하기와 같았다.

[0227] (1) 양산 설비를 이용한 제조 공정 A와 실험 설비를 이용한 제조 공정 B의 실시예 합금에서는, 제조 조건이 동등하면, 양 공정의 재결정 열처리 후의 금속 조직은, 결정립 및 석출물의 크기도 동일하고, 그들 평균 입경도 거의 동등하여, 거의 동등한 특성을 얻을 수 있다(시험 No. T1, T12, T29, T40, T47, T56 등 참조).

[0228] (2) 제조 조건이 본 발명의 설정 조건 범위 내이며, Ni량이 0.35% 이상, 또는 0.4% 이상이고, 또한, $[Ni]/[P]$ 가 7 이상인 경우에는, 응력 완화율이 양호하다(시험 No. T5, T31, T58, T65, T693 등 참조).

[0229] (3) 제조 조건이 본 발명의 설정 조건 범위 내이면, Ni량이 적어도 응력 완화율은 A 이상이다(시험 No. T73, T87 등 참조).

[0230] Co, Fe를 함유하면 평균 결정 입경이 작아져, 인장 강도, 내력이 높아지지만, 신도는 낮고, 굽힘 가공성은 조금 나빠진다.

[0231] $Zn \leq 8.5\%$ 이상이며, 조성 지수($f1$)가 17 이상인 경우, 대부분의 공정에서 인장 강도가, $550N/mm^2$ 이상인 고강도 합금을 얻을 수 있다. 한편으로, 영률이 조금 낮아져, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성이 나빠진다. Ni량이 0.4% 이상, 또한, $[Ni]/[P]$ 를 7 이상, 40 이하, $[Ni]/[Sn]$ 을, 0.55 이상, 1.9 이하로 함으로써, 상기 특성, 및 밸런스 지수($f2$, $f21$)의 악화를 최소한으로 할 수 있다. (합금 No. 7 등/시험 No. T690, T710, T880, T884 등 참조)

[0232] (4) 평균 결정 입경이, $2 \sim 3.5 \mu m$ 보다, $3.5 \sim 5.0 \mu m$ 로 클수록, 또는, 공정 A1, A11보다, 공정 A3, A31이, 인장 강도는 조금 낮지만, 응력 완화 특성이 조금 양호해진다(시험 No. T18, T19, T22, T23 등 참조).

[0233] 마무리 압연율이 낮은 것일수록, 공정 A11, A31보다, 공정 A1, A3이, 인장 강도는 조금 낮지만, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 인장 강도, 내력의 비가, 1.0에 가까워, 응력 완화 특성이 조금 양호해진다.

[0234] (5) 재결정 열처리 공정 후의 평균 재결정 입경이 $2.5 \sim 4.0 \mu m$ 이면, 인장 강도, 내력, 도전율, 굽힘 가공성, 내응력 부식 균열성 등의 각 특성이 양호하다(시험 No. T1, T2, T18, T29, T47 등 참조). 또, 평균 재결정 입경이 $2.5 \sim 5.0 \mu m$ 이면, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 인장 강도, 내력의 비가

0.98~1.03이며, 방향성이 거의 없다(시험 No. T1, T14, T26, T29, T85 등 참조).

[0235] (6) 재결정 열처리 공정 후의 평균 재결정 입경이 $2.5\mu\text{m}$ 보다 작고, 특히 $2.0\mu\text{m}$ 보다 작으면, 굽힘 가공성이 나빠진다(시험 No. T21, T32, T92 등 참조). 또, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 인장 강도, 내력의 비가 나빠진다. 또, 응력 완화 특성도 나빠진다.

[0236] 평균 재결정 입경이 $2.0\mu\text{m}$ 보다 작으면, 최종 마무리 냉간 압연의 냉간 가공률을 낮게 해도, 굽힘 가공성이거나, 방향성은, 그다지 개선되지 않는다(시험 No. T28, T46 참조).

[0237] (7) 재결정 열처리 공정 후의 평균 재결정 입경이 $8.0\mu\text{m}$ 보다 크면, 인장 강도가 낮아진다(시험 No. T7, T24, T35, T52, T90, T105 등 참조).

[0238] (8) 재결정 열처리 공정에서의 열처리 지수(It)가 460보다 작으면, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 작아져, 굽힘 가공성, 응력 완화율이 악화된다(시험 No. T4 등 참조). 또, It 가 460보다 작으면, 석출 입자의 평균 입경이 작아져, 굽힘 가공성이 나빠진다(시험 No. T4, T21, T32 등 참조). 또, 압연 방향에 대하여 0도를 이루는 방향과 90도를 이루는 방향에서의 인장 강도, 내력의 비가 나빠진다.

[0239] (9) 재결정 열처리 공정에서의 열처리 지수(It)가 580보다 크면, 재결정 열처리 공정 후의 석출 입자의 평균 입경이 커져, 인장 강도, 및 도전율이 저하된다. 또, 인장 강도나 내력의 방향성이 나빠진다(시험 No. T7, T24, T35, T52 등 참조).

[0240] (10) 열간 압연 후의 냉각 속도가 설정 조건 범위보다 느리면, 석출 입자의 평균 입경이 약간 커지고, 불균일한 석출 상태가 되어, 인장 강도가 낮고, 응력 완화 특성도 나빠진다(시험 No. T13, T41, T57 등 참조).

[0241] 재결정 열처리 공정에서의 열처리 지수(It)의 조건 범위($460\sim580$)의 상한 부근의 It 가 565 및 566으로 열처리를 실시한 구리 합금판은, 평균 결정 입경이, 약 $5\mu\text{m}$ 로 약간 커지는데, 인장 강도가 약간 낮지만, 석출 입자가 균일하게 분포하고 있어, 응력 완화 특성은 양호하다(시험 No. T5, T6, T22, T23, T33, T34, T50, T51 등 참조). 최종 마무리 냉간 압연의 냉간 가공률을 높게 취하면, 본원 발명 합금 압연재는, 굽힘 가공성, 응력 완화 특성을 해치지 않고, 강도가 향상된다(시험 No. T2, T19, T63, T80, T6, T23 등 참조).

[0242] (11) 소둔 공정의 온도 조건이 $580^\circ\text{C} \times 4$ 시간인 경우, 또는, 제2 냉간 압연 공정에서의 냉간 가공률이 설정 조건 범위보다 작으면, $D0 \leq D1 \times 4 \times (RE/100)$ 의 관계를 충족하지 않게 되어, 재결정 열처리 공정 후의 석출 입자가 커져, 재결정립이 큰 결정립과 작은 결정립이 혼재한 혼입 상태가 된다. 그 결과, 평균 결정 입경이 약간 커져, 인장 강도나 내력의 방향성이 발생하여, 굽힘 가공성이 악화된다(시험 No. T17, T45 등 참조).

[0243] (12) 제2 냉간 압연율이 낮으면, 재결정 열처리 공정 후의 석출 입자가 커져, 재결정립이 큰 결정립과 작은 결정립이 혼재한 혼입 상태가 된다. 그 결과, 평균 결정 입경이 약간 커져, 인장 강도나 내력의 방향성이 발생하여, 굽힘 가공성이 악화된다(시험 No. T15, T43 등 참조).

[0244] 영률은, 본 발명 합금에서 모두, 100kN/mm^2 이상인데, Ni함유량이 많을수록, 또는 Zn함유량이 적은 것이, 높다. 또, 회복 열처리를 행하면 높아진다. 비교예 합금 No. 39는 100kN/mm^2 에 도달하지 않았다.

[0245] 땜납 젖음성은, 본 발명 합금 모두 뛰어나거나 또는 양호하였다. 10일간 방치하여도, 땜납 젖음성이 저하되는 합금이 적고, Ni함유량이 많을수록, Zn함유량이 적을수록 양호한 결과였다.

[0246] (13) 마무리 압연 후의 구리 합금재를 Sn도금에 상당하는 조건으로 열처리하면, 구리 합금재의 응력 완화 특성, 굽힘 가공성, 밸런스 지수(f2, f21), 신도, 방향성, 도전율 등이 향상된다. 회복 열처리를 생략하여도, 양호한 특성을 구비한다(시험 No. T9, T25, T37 등 참조).

[0247] (14) 회복 열처리 후, Sn도금에 상당하는 조건으로 열처리하여도, 회복 열처리 전의 구리 합금재와 동등한 인장 강도, 내력, 방향성, 스프링 특성, 영률, 응력 완화 특성, 굽힘 가공성, 신도, 도전율, 내식성, 밸런스 지수(f2, f21) 등 양호한 특성은 유지된다(시험 No. T10, T26, T38 등 참조).

[0248] (15) 최종 열처리를 $450^\circ\text{C} \times 4$ 시간의 배치 소둔으로 실시하여도, 평균 결정 입경, 석출물의 크기가, 본원에서 규정되어 있는 범위에 있으면, 고온의 단시간 소둔에 비해, 인장 강도, 내력, 방향성, 스프링 특성, 응력 완화 특성, 신도, 및 밸런스 지수(f2, f21)가 조금 나빠지지만, 양호한 특성을 구비한다(시험 No. T11, T27, T39 등 참조).

[0249] (16) 제1 냉간 압연 공정, 및 소둔 공정을 생략하고, 제2 냉간 압연 공정과 재결정 열처리 공정만으로 실시하여

도(공정 B43), 재결정 열처리 공정 후의 금속 조직은, 결정립 및 석출 입자의 크기가 동일하여, 평균 결정 입경이 2.0~8.0 μm , 석출물의 평균 입자 직경이 4.0~25.0 nm 이므로, 제1 냉간 압연 공정, 및 소둔 공정을 포함한 공정으로 만들어진 합금(공정 B1)과, 거의 동등한 인장 강도, 내력, 방향성, 스프링 특성, 영률, 응력 완화 특성, 굽힘 가공성, 신도, 도전율, 내식성, 밸런스 지수(f2, f21) 등의 특성이 얻어진다(시험 No. T12, T171, T56, T611 등 참조).

[0250] 조성에 대해서는, 하기와 같다.

[0251] (1) P, Co의 함유량이 제2 발명 합금의 조건 범위보다 많으면, P, Co, Fe의 고유의 영향, 및 재결정 열처리 공정 후의 석출 입자의 평균 입경이 작아짐으로써, 평균 결정 입경이 작아져, 밸런스 지수(f2, f21)가 작아진다. 인장 강도나 내력의 방향성, 굽힘 가공성, 응력 완화율이 악화된다(합금 No. 23, 24/시험 No. T92, T93 등 참조).

[0252] (2) Zn, Sn의 함유량이 제1, 제2 발명 합금의 조건 범위보다 적으면, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 커지고, 인장 강도가 낮아져, 밸런스 지수(f2, f21)가 작아진다. 또, 인장 강도나 내력의 방향성이 나빠져, 응력 완화율이 악화되어, 영률도 낮아진다(합금 No. 26, 28/시험 No. T96, T100 등 참조). 특히 Ni를 함유하여도 Ni 함유량에 알맞은 효과가 얻어지지 않아, 응력 완화 특성이 나쁘다.

[0253] Zn량 4.5질량% 부근이, 밸런스 지수(f2, f21), 인장 강도, 응력 완화 특성을 만족하기 위한, 경계치이다(합금 No. 6, 16, 161, 162, 163 등 참조).

[0254] Sn량 0.4질량% 부근이, 밸런스 지수(f2, f21), 인장 강도, 응력 완화 특성을 만족하기 위한, 경계치이다. (합금 No. 7, 168, 184 등 참조)

[0255] (3) Zn의 함유량이 발명 합금의 조건 범위보다 많으면, 밸런스 지수(f2, f21)가 작고, 도전율, 인장 강도나 내력의 방향성, 응력 완화율, 굽힘 가공성이 악화된다. 또, 내응력 부식 균열성도 악화되어, 영률도 낮아진다(합금 No. 40/시험 No. T110 등 참조).

[0256] Sn함유량이 많으면, 도전율이 나빠져, 굽힘 가공성도 그다지 양호하지 않다(합금 No. 30/시험 No. T102 참조).

[0257] Ni량이 0.35질량%를 넘는 응력 완화 특성이 뛰어난 합금에 있어서, Ni/P의 값이, 7~40에서 벗어나면, 또, Ni/Sn의 값이, 바람직한 범위인 0.55~1.9에서 벗어나면, Ni 함유량에 알맞은 효과가 얻어지지 않아, 응력 완화 특성이 그다지 양호하지 않다(합금 No. 29, 44, 45 등 참조). Ni가 많이 함유되면 영률이 높아진다. 특히 응력 완화 특성에 관하여, Ni/Sn: 0.55, Ni/Sn: 1.9가, Zn이 8.5% 이상, f1이 17 이상의 합금인 경우 하나의 임계값이라고 생각된다(합금 No. 182, 184 등 참조). 마찬가지로, Ni/P: 7, 및 Ni/P: 40이, 1개의 임계값이라고 생각된다(합금 No. 181, 185 등 참조).

[0258] (4) 조성 지수(f1)가 발명 합금의 조건 범위보다 작으면, 재결정 열처리 공정 후의 평균 결정 입경이 크고, 인장 강도가 낮아, 인장 강도나 내력의 방향성도 나쁘다. 또, 응력 완화율이 나쁘다(시험 No. T103, T105, T106 등 참조). 특히 Ni를 0.35% 이상 함유하여도, Ni 함유량에 알맞은 효과가 얻어지지 않아, 응력 완화 특성이 나쁘다. 또, 조성 지수(f1)의 값, 약 11이, 밸런스 지수(f2, f21), 인장 강도, 응력 완화 특성을 만족하기 위한, 경계치이다(합금 No. 163 등 참조). 또, 조성 지수(f1)의 값이 12를 넘으면, 또한, 밸런스 지수(f2, f21), 인장 강도, 응력 완화 특성이 양호해진다(합금 No. 166, 167 등 참조).

[0259] (5) 조성 지수(f1)가 발명 합금의 조건 범위보다 크면 도전율이 낮고, 밸런스 지수(f2, f21)가 작아, 인장 강도나 내력의 방향성, 굽힘 가공성도 나쁘다. 또, 영률이 낮고, 내응력 부식 균열성, 응력 완화율도 나쁘다(시험 No. T111, 112 등 참조). 또, 조성 지수(f1)의 값, 약 19가, 밸런스 지수(f2, f21), 도전율, 굽힘 가공성, 영률, 내응력 부식 균열성, 응력 완화 특성, 방향성을 만족하기 위한, 경계치이다(합금 No. 183, 41, 42 등 참조). 또한, 조성 지수(f1)의 값이 18보다 작으면, 밸런스 지수(f2, f21), 도전율, 내응력 부식 균열성, 응력 완화 특성, 인장 강도나 내력의 방향성, 굽힘 가공성이 양호해진다(합금 No. 7, 8, 9 등 참조).

[0260] 이상과 같이, Zn, Sn, Ni, P, Co, Fe의 농도가, 소정의 농도 범위에 있어도, 조성 지수(f1)의 값이 11~19의 범위로부터 벗어나면, 밸런스 지수(f2, f21), 도전율, 내응력 부식 균열성, 응력 완화 특성, 방향성 중 어느 것을 만족하지 않는다.

[0261] (6) Cr을 0.05질량% 함유하면, 평균 결정 입경이 작아져, 굽힘 가공성, 방향성이 나빠진다(합금 No. 38/시험

No. T108 참조).

산업상 이용가능성

[0262] 본 발명의 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 강도가 높고, 영률이 높으며, 내식성이 양호하고, 도전율과 인장 강도와 신도의 밸런스가 뛰어나며, 땜납 젖음성이 뛰어나고, 또한, 인장 강도와 내력의 방향성이 없다. 이로 인하여, 본 발명의 단자·커넥터재용 구리 합금판은, 커넥터, 단자는 물론, 릴레이, 스프링, 스위치, 반도체 용도, 리드 프레임 등의 구성재 등으로서 적합하게 적용할 수 있다.

도면

도면1

