



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월19일
 (11) 등록번호 10-1331339
 (24) 등록일자 2013년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
 C22F 1/02 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7014664
 (22) 출원일자(국제) 2009년11월20일
 심사청구일자 2011년06월24일
 (85) 번역문제출일자 2011년06월24일
 (65) 공개번호 10-2011-0088595
 (43) 공개일자 2011년08월03일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2009/069715
 (87) 국제공개번호 WO 2010/064547
 국제공개일자 2010년06월10일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-306266 2008년12월01일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2007169765 A
 JP2006265731 A
 W02008032738 A1
 전체 청구항 수 : 총 6 항

(73) 특허권자
 제이엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이사
 일본국 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고
 (72) 발명자
 구와가키 히로시
 일본 이바라키켄 히타치시 시로가네쵸 1-1-2 제이
 엑스 닛코 닛세키 킨조쿠 가부시카이가이사 기쥬츠
 가이하츠센타 나이
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

심사관 : 오준철

(54) 발명의 명칭 전자 재료용 Cu-Ni-Si-Co 계 구리 합금 및 그 제조 방법

(57) 요약

고차원으로 강도와 도전율을 달성함과 함께, 내피로성에 대해서도 우수한 Cu-Ni-Si-Co 계 구리 합금을 제공한다. Ni : 1.0 ~ 2.5 질량%, Co : 0.5 ~ 2.5 질량%, Si : 0.3 ~ 1.2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피 불순물로 이루어지는 전자 재료용 구리 합금으로서, 모상 중에 석출된 제 2 상 입자 중, 입경이 5 nm 이상 50 nm 이하인 것의 개수 밀도가 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14}$ 개/mm³ 이고, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 것의 개수 밀도는, 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 것의 개수 밀도에 대한 비로 나타내어 3 ~ 6 인 전자 재료용 구리 합금.

특허청구의 범위

청구항 1

Ni : 1.0 ~ 2.5 질량%, Co : 0.5 ~ 2.5 질량%, Si : 0.3 ~ 1.2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피 불순물로 이루어지는 전자 재료용 구리 합금으로서, 모상 중에 석출된 제 2 상 입자 중, 입경이 5 nm 이상 50 nm 이하인 것의 개수 밀도가 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14}$ 개/mm³ 이고, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 것의 개수 밀도는, 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 것의 개수 밀도에 대한 비로 나타내어 3 ~ 6 인 전자 재료용 구리 합금.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 개수 밀도가 $2 \times 10^{12} \sim 7 \times 10^{13}$ 이고, 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자의 개수 밀도가 $3 \times 10^{11} \sim 2 \times 10^{13}$ 인 전자 재료용 구리 합금.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하기 (a) 및 (b) 중 일방 또는 양방의 조성 조건을 만족하는 전자 재료용 구리 합금.

(a) 추가로 Cr 을 최대 0.5 질량% 함유.

(b) 추가로 Mg, P, As, Sb, Be, B, Mn, Sn, Ti, Zr, Al, Fe, Zn 및 Ag 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 총계로 최대 2.0 질량% 함유.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 전자 재료용 구리 합금의 제조 방법으로서,

- 잉곳을 용해 주조하는 공정 1 과,
- 재료 온도를 950 °C 이상 1050 °C 이하로 하여 1 시간 이상 가열 후에 열간 압연을 실시하는 공정 2 와,
- 선택적인 냉간 압연 공정 3 과,
- 재료 온도를 950 °C 이상 1050 °C 이하로 가열하는 용체화 처리를 실시하는 공정 4 와,
- 재료 온도를 400 °C 이상 500 °C 이하에서 1 ~ 12 시간 가열하는 제 1 시효 처리 공정 5 와,
- 압하율 30 ~ 50 % 의 냉간 압연 공정 6 과,
- 재료 온도를 300 °C 이상 400 °C 이하에서 3 ~ 36 시간 가열하고, 당해 가열 시간을 제 1 시효 처리에 있어서의 가열 시간의 3 ~ 10 배로 하는 제 2 시효 처리 공정 7 을 순서대로 실시하는 것을 포함하는 전자 재료용 구리 합금의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 전자 재료용 구리 합금으로 이루어지는 신동품.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 전자 재료용 구리 합금을 구비한 전자 부품.

청구항 7

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 석출 경화형 구리 합금에 관한 것이고, 특히 각종 전자 부품에 사용하기에 적합한 Cu-Ni-Si-Co 계 구리 합금에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 커넥터, 스위치, 릴레이, 핀, 단자, 리드 프레임 등의 각종 전자 부품에 사용되는 전자 재료용 구리 합금에는, 기본 특성으로서 고강도 및 고도전성 (또는 열전도성) 을 양립시킬 것이 요구된다. 최근, 전자 부품의 고집적화 및 소형화·박육화가 급속하게 진행되고 있고, 이에 대응하여 전자기기 부품에 사용되는 구리 합금에 대한 요구 레벨은 점점 더 고도화되고 있다.

[0003] 고강도 및 고도전성의 관점에서, 전자 재료용 구리 합금으로서 종래의 인청동, 황동 등으로 대표되는 고용 강화형 구리 합금 대신에 석출 경화형 구리 합금의 사용량이 증가하고 있다. 석출 경화형 구리 합금에서는, 용체화 처리된 과포화 고용체를 시효 처리함으로써, 미세한 석출물이 균일하게 분산되어 합금의 강도가 높아짐과 동시에 구리 중의 고용 원소량이 감소하여 전기 전도성이 향상된다. 이 때문에, 강도, 스프링성 등의 기계적 성질이 우수하고, 게다가 전기 전도성, 열전도성이 양호한 재료가 얻어진다.

[0004] 석출 경화형 구리 합금 중, 콜슨계 합금이라고 일반적으로 불리는 Cu-Ni-Si 계 구리 합금은 비교적 높은 도전성, 강도 및 굽힘 가공성을 겸비한 대표적인 구리 합금으로서, 업계에서 현재 활발하게 개발이 이루어지고 있는 합금 중 하나이다. 이 구리 합금에서는, 구리 매트릭스 중에 미세한 Ni-Si 계 금속 간 화합물 입자를 석출시킴으로써 강도와 도전율의 향상을 도모할 수 있다.

[0005] 콜슨 합금의 더 나은 특성의 향상을 목적으로 하여, Ni 및 Si 이외의 합금 성분의 첨가, 특성에 악영향을 미치는 성분의 배제, 결정 조직의 최적화, 석출 입자의 최적화와 같은 각종의 기술 개발이 이루어지고 있다. 예를 들어, Co 를 첨가하는 것이나 모상 (母相) 중에 석출되는 제 2 상 입자를 제어함으로써 특성이 향상된다는 것이 알려져 있으며, Cu-Ni-Si-Co 계 구리 합금의 최근의 개량 기술로는 이하와 같은 것을 들 수 있다.

[0006] 일본 공표특허공보 2005-532477호 (특허문헌 1) 에는, 중량으로, 니켈 : 1 % ~ 2.5 %, 코발트 0.5 ~ 2.0 %, 규소 : 0.5 % ~ 1.5 %, 및 잔부로서의 구리 및 불가피 불순물로 이루어지고, 니켈과 코발트의 합계 함유량이 1.7 % ~ 4.3 %, 비 (Ni + Co)/Si 가 2 : 1 ~ 7 : 1 인 단련 (鍛鍊) 구리 합금이 기재되어 있으며, 그 단련 구리 합금은, 40 %IACS 를 초과하는 도전성을 갖는 것으로 되어 있다. 코발트는 규소와 조합되고, 입자 성장을 제한하고 또한 내연화성을 향상시키기 위해, 시효 경화에 유효한 규화물을 형성하는 것으로 되어 있다. 그리고, 그 제조 공정에 있어서는, 용체화 처리 후에 중간 냉간 가공을 실시하지 않고, 제 2 상을 석출시키기 위해 유효한 제 1 시효 소둔 온도와 제 2 시간 길이로, 실질적으로 단일상인 상기 합금에 제 1 시효 소둔을 실시하여 규화물을 갖는 다상 합금을 형성하고, 다상 합금에 냉간 가공을 실시하여 제 2 단면적을 감소시키고, 석출된 입자의 용적분율을 증대시키기 위해 유효한 온도 (단, 제 2 시효 소둔 온도는 제 1 시효 소둔 온도보다 낮다) 및 시간 길이로 다상 합금에 제 2 시효 소둔을 실시하는 처리를 순차적으로 실행하는 공정을 포함하는 것이 기재되어 있다 (단락 0018). 그리고, 용체화 처리가 온도 750 °C ~ 1050 °C 에서 10 초 ~ 1 시간 행해지고 (단락 0042), 제 1 시효 소둔이 온도 350 °C ~ 600 °C 에서 30 분 ~ 30 시간 행해지고, 가공도 5 ~ 50 % 로 냉간 가공이 행해지고, 제 2 시효 소둔이 온도 350 °C ~ 600 °C 에서 10 초 ~ 30 시간 행해지는 것이 기재되어 있다 (단락 0045 ~ 0047).

[0007] 일본 공개특허공보 2007-169765호 (특허문헌 2) 에는, Ni 가 0.5 ~ 4.0 mass%, Co 가 0.5 ~ 2.0 mass%, Si 가 0.3 ~ 1.5 mass% 를 함유하고, 잔부가 구리와 불가피 불순물로 이루어지고, Ni 량과 Co 량의 합과 Si 량의 비 (Ni + Co)/Si 가 2 ~ 7 이고, 제 2 상의 밀도 (단위 면적당 개수) 가 $10^8 \sim 10^{12}$ 개/mm² 인 것을 특징으로 하는 강도, 도전율, 굽힘 가공성, 응력 완화 특성이 우수한 구리 합금에 있어서, 50 ~ 1000 nm 의 크기의 제 2 상의 밀도가 $10^4 \sim 10^8$ 개/mm² 인 것이 개시되어 있다.

[0008] 이 특허문헌에 의하면, 제 2 상의 밀도 (단위 면적당 개수) 가 $10^8 \sim 10^{12}$ 개/mm² 임으로써 우수한 제특성을 실현할 수 있는 것으로 여겨진다 (단락 0019). 또, 50 ~ 1000 nm 의 크기의 제 2 상의 밀도가 $10^4 \sim 10^8$ 개/mm² 임으로써, 제 2 상을 분산시킴으로써, 850 °C 이상 등의 고온에서의 용체화 열처리에 있어서, 결정 입경이 조대화되는 것을 억제함으로써 굽힘 가공성을 개선할 수 있는 것으로 여겨진다 (단락 0022). 한편, 제 2 상의 크기가 50 nm 미만인 경우에는, 입자 성장을 억제하는 효과가 낮아 바람직하지 않은 것으로 여겨진다 (단락

0023).

[0009] 상기 구리 합금은, 주괴의 균질화 열처리를 900 °C 이상에서 실시하고, 또한 그 후의 열간 가공에 있어서 850 °C 까지의 냉각 속도를 0.5 ~ 4°C/초로 실시하고, 그 후, 열처리와 냉간 가공을 각각 1 회 이상 실시함으로써 제조할 수 있다는 것이 기재되어 있다 (단락 0029).

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 2005-532477호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2007-169765호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 특허문헌 1 에 기재된 구리 합금은, 비교적 높은 강도, 도전율 및 굽힘 가공성을 얻을 수 있지만, 아직도 특성 개선의 여지가 있다. 특히, 스프링 재료로서 사용할 때에 발생하는 영구 변형인 내피로성에 대해서는 충분하지는 않다는 문제가 있었다. 특허문헌 2 에는 제 2 상 입자의 분포가 합금 특성에 미치는 영향에 대해 고찰하여 제 2 상 입자의 분포 상태를 규정하고 있지만, 아직도 충분하다고는 말할 수 없다.

[0012] 내피로성의 개선은 스프링재료로서의 신뢰성 향상으로 이어지기 때문에, 내피로성도 개선할 수 있으면 유리할 것이다. 그래서, 본 발명은 높은 강도, 도전율 및 굽힘 가공성을 달성함과 함께, 내피로성에 대해서도 우수한 Cu-Ni-Si-Co 계 구리 합금을 제공하는 것을 과제의 하나로 삼는다. 또, 본 발명은 그러한 Cu-Ni-Si-Co 계 합금의 제조 방법을 제공하는 것을 다른 과제의 하나로 삼는다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, Cu-Ni-Si-Co 계 합금의 조직을 관찰하면, 특허문헌 2 에 의하면 존재하는 것 자체가 바람직하지 않은 것으로 되어 있는 입경이 50 nm 이하 정도인 매우 미세한 제 2 상 입자의 개수 밀도가 강도, 도전율 및 내피로성의 향상에 중요한 영향을 미치고 있다는 것을 알아냈다. 그리고, 그 중에서도 5 nm 이상 20 nm 미만의 범위의 입경을 갖는 제 2 상 입자는 강도 및 초기의 내피로성의 향상에 기여하고, 20 nm 이상 50 nm 이하의 범위의 입경을 갖는 제 2 상 입자는 반복 내피로성의 향상에 기여한다는 점에서, 이들의 개수 밀도 및 비율을 제어함으로써 강도 및 내피로성을 균형을 이루며 향상시킬 수 있다는 것을 알아냈다.

[0014] 상기의 지견을 기초로 하여 완성한 본 발명은, 일 측면에 있어서, Ni : 1.0 ~ 2.5 질량%, Co : 0.5 ~ 2.5 질량%, Si : 0.3 ~ 1.2 질량% 를 함유하고, 잔부가 Cu 및 불가피 불순물로 이루어지는 전자 재료용 구리 합금으로서, 모상 중에 석출된 제 2 상 입자 중, 입경이 5 nm 이상 50 nm 이하인 것의 개수 밀도가 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14}$ 개/mm³ 이고, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 것의 개수 밀도는, 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 것의 개수 밀도에 대한 비로 나타내어 3 ~ 6 인 전자 재료용 구리 합금이다.

[0015] 본 발명에 관련된 구리 합금은 일 실시형태에 있어서는, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 개수 밀도가 $2 \times 10^{12} \sim 7 \times 10^{13}$ 이고, 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자의 개수 밀도가 $3 \times 10^{11} \sim 2 \times 10^{13}$ 이다.

[0016] 본 발명에 관련된 구리 합금은 다른 일 실시형태에 있어서, 추가로 Cr 을 최대 0.5 질량% 함유한다.

[0017] 본 발명에 관련된 구리 합금은 또 다른 일 실시형태에 있어서, 추가로 Mg, P, As, Sb, Be, B, Mn, Sn, Ti, Zr, Al, Fe, Zn 및 Ag 로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 총계로 최대 2.0 질량% 함유한다.

[0018] 본 발명은 다른 일 측면에 있어서,

[0019] - 원하는 조성을 갖는 잉곳을 용해 주조하는 공정 1 과,

- [0020] - 재료 온도를 950 °C 이상 1050 °C 이하로 하여 1 시간 이상 가열 후에 열간 압연을 실시하는 공정 2 와,
- [0021] - 수의(隨意)적인 냉간 압연 공정 3 과,
- [0022] - 재료 온도를 950 °C 이상 1050 °C 이하로 가열하는 용체화 처리를 실시하는 공정 4 와,
- [0023] - 재료 온도를 400 °C 이상 500 °C 이하에서 1 ~ 12 시간 가열하는 제 1 시효 처리 공정 5 와,
- [0024] - 압하율 30 ~ 50 % 의 냉간 압연 공정 6 과,
- [0025] - 재료 온도를 300 °C 이상 400 °C 이하에서 3 ~ 36 시간 가열하고, 가열 시간을 제 1 시효 처리에 있어서의 가열 시간의 3 ~ 10 배로 하는 제 2 시효 처리 공정 7 을 순서대로 실시하는 것을 포함하는 전자 재료용 구리 합금의 제조 방법이다.
- [0026] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 구리 합금으로 이루어지는 신동품 (伸銅品) 이다.
- [0027] 본 발명은 또 다른 일 측면에 있어서, 본 발명에 관련된 구리 합금을 구비한 전자 부품이다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 의해, 강도, 도전율, 굽힘 가공성 및 내피로성의 밸런스가 향상된 Cu-Ni-Si-Co 계 구리 합금을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1 은 내피로성 시험의 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] Ni, Co 및 Si 의 첨가량
- [0031] Ni, Co 및 Si 는 적당한 열처리를 실시함으로써 금속 간 화합물을 형성하여, 도전율을 열화시키지 않고 고강도화를 도모할 수 있다.
- [0032] Ni, Co 및 Si 의 첨가량이 각각 Ni : 1.0 질량% 미만, Co : 0.5 질량% 미만, Si : 0.3 질량% 미만에서는 원하는 강도가 얻어지지 않고, 반대로 Ni : 2.5 질량% 초과, Co : 2.5 질량% 초과, Si : 1.2 질량% 초과에서는 고강도화는 도모할 수 있지만 도전율이 현저히 저하되고, 나아가서는 열간 가공성이 열화된다. 따라서, Ni, Co 및 Si 의 첨가량은 Ni : 1.0 ~ 2.5 질량%, Co : 0.5 ~ 2.5 질량%, Si : 0.3 ~ 1.2 질량% 로 하였다. Ni, Co 및 Si 의 첨가량은, 바람직하게는 Ni : 1.5 ~ 2.0 질량%, Co : 0.5 ~ 2.0 질량%, Si : 0.5 ~ 1.0 질량% 이다.
- [0033] Cr 의 첨가량
- [0034] Cr 은 용해 주조시의 냉각 과정에 있어서 결정립계에서 우선 석출되기 때문에 입계를 강화시킬 수 있고, 열간 가공시의 균열이 잘 발생하지 않게 되어 수율 저하를 억제할 수 있다. 즉, 용해 주조시에 입계 석출된 Cr 은 용체화 처리 등에 의해 재고용되지만, 계속되는 시효 석출시에 Cr 을 주성분으로 한 bcc 구조의 석출 입자 또는 Si 와의 화합물을 생성한다. 통상의 Cu-Ni-Si 계 합금에서는 첨가한 Si 량 중, 시효 석출에 기여하지 않은 Si 는 모상에 고용된 채로 도전율의 상승을 억제하지만, 규화물 형성 원소인 Cr 을 첨가하여 규화물을 더욱 석출시킴으로써, 고용 Si 량을 저감시킬 수 있어, 강도를 저해하지 않고 도전율을 상승시킬 수 있다. 그러나, Cr 농도가 0.5 질량% 를 초과하면 조대한 제 2 상 입자를 형성하기 쉬워지기 때문에 제품 특성을 저해한다. 따라서, 본 발명에 관련된 Cu-Ni-Si-Co 계 합금에는, Cr 을 최대 0.5 질량% 첨가할 수 있다. 단, 0.03 질량% 미만에서는 그 효과가 작기 때문에, 바람직하게는 0.03 ~ 0.5 질량%, 보다 바람직하게는 0.09 ~ 0.3 질량% 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0035] Mg, Mn, Ag 및 P 의 첨가량
- [0036] Mg, Mn, Ag 및 P 는 미량의 첨가로 도전율을 저해하지 않고 강도, 응력 완화 특성 등의 제품 특성을 개선시킨다. 첨가의 효과는 주로 모상에 대한 고용에 의해 발휘되지만, 제 2 상 입자에 함유됨으로써 더욱 효과를 발휘시킬 수도 있다. 그러나, Mg, Mn, Ag 및 P 의 농도의 총계가 2.0 질량% 를 초과하면 특성 개선 효과가 포화되는 데다가 제조성을 저해한다. 따라서, 본 발명에 관련된 Cu-Ni-Si-Co 계 합금에는, Mg, Mn,

Ag 및 P 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 총계로 최대 2.0 질량% 첨가하는 것이 바람직하다. 단, 0.01 질량% 미만에서는 그 효과가 작기 때문에, 보다 바람직하게는 총계로 0.01 ~ 2.0 질량%, 더욱더 바람직하게는 총계로 0.02 ~ 0.5 질량%, 전형적으로는 총계로 0.04 ~ 0.2 질량% 첨가한다.

[0037] Sn 및 Zn 의 첨가량

[0038] Sn 및 Zn 에 있어서도, 미량의 첨가로 도전율을 저해하지 않고 강도, 응력 완화 특성, 도금성 등의 제품 특성을 개선시킨다. 첨가의 효과는 주로 모상에 대한 고용에 의해 발휘된다. 그러나, Sn 및 Zn 의 총계가 2.0 질량% 를 초과하면 특성 개선 효과가 포화되는 데다가 제조성을 저해한다. 따라서, 본 발명에 관련된 Cu-Ni-Si-Co 계 합금에는, Sn 및 Zn 에서 선택되는 1 종 또는 2 종을 총계로 최대 2.0 질량% 첨가할 수 있다. 단, 0.05 질량% 미만에서는 그 효과가 작기 때문에, 바람직하게는 총계로 0.05 ~ 2.0 질량%, 보다 바람직하게는 총계로 0.5 ~ 1.0 질량% 첨가하는 것이 바람직하다.

[0039] As, Sb, Be, B, Ti, Zr, Al 및 Fe 의 첨가량

[0040] As, Sb, Be, B, Ti, Zr, Al 및 Fe 에 있어서도, 요구되는 제품 특성에 따라 첨가량을 조정함으로써, 도전율, 강도, 응력 완화 특성, 도금성 등의 제품 특성을 개선시킨다. 첨가의 효과는 주로 모상에 대한 고용에 의해 발휘되지만, 제 2 상 입자에 함유되거나 혹은 새로운 조성의 제 2 상 입자를 형성함으로써 더 나은 효과를 발휘시킬 수도 있다. 그러나, 이들 원소의 총계가 2.0 질량% 를 초과하면 특성 개선 효과가 포화되는 데다가 제조성을 저해한다. 따라서, 본 발명에 관련된 Cu-Ni-Si-Co 계 합금에는, As, Sb, Be, B, Ti, Zr, Al 및 Fe 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 총계로 최대 2.0 질량% 첨가할 수 있다. 단, 0.001 질량% 미만에서는 그 효과가 작기 때문에, 바람직하게는 총계로 0.001 ~ 2.0 질량%, 보다 바람직하게는 총계로 0.05 ~ 1.0 질량% 첨가한다.

[0041] 상기한 Mg, P, As, Sb, Be, B, Mn, Sn, Ti, Zr, Al, Fe, Zn 및 Ag 의 첨가량이 합계로 2.0 질량% 를 초과하면 제조성을 저해하기 쉽기 때문에, 바람직하게는 이들의 합계는 2.0 질량% 이하로 하고, 보다 바람직하게는 1.5 질량% 이하로 하고, 더욱더 바람직하게는 1.0 질량% 이하로 한다.

[0042] 제 2 상 입자의 분포 조건

[0043] 본 발명에 있어서, 제 2 상 입자란 주로 실리사이드를 가리키지만, 이것에 한정되는 것은 아니며, 용해 주조의 응고 과정에 발생하는 정출물 및 그 후의 냉각 과정에서 발생하는 석출물, 열간 압연 후의 냉각 과정에서 발생하는 석출물, 용체화 처리 후의 냉각 과정에서 발생하는 석출물, 및 시효 처리 과정에서 발생하는 석출물을 말한다.

[0044] 일반적인 쿨슨 합금에서는 적절한 시효 처리를 실시함으로써 금속 간 화합물을 주체로 하는 나노미터 오더 (일반적으로는 0.1 μm 미만) 의 미세한 제 2 상 입자가 석출되어, 도전율을 열화시키지 않고 고강도화를 도모할 수 있다는 것이 알려져 있다. 그러나, 이와 같이 미세한 제 2 상 입자 중에서도 강도에 기여하기 쉬운 입경 범위와 내피로성에 기여하기 쉬운 입경 범위가 있어, 이들의 석출 상태를 적절하게 제어함으로써 더욱 강도와 내피로성을 균형을 이루며 향상시킬 수 있다는 것은 알려져 있지 않았다.

[0045] 본 발명자는 입경이 50 nm 이하 정도인 매우 미세한 제 2 상 입자의 개수 밀도가 강도, 도전율 및 내피로성의 향상에 중요한 영향을 미치고 있다는 것을 알아냈다. 그리고, 그 중에서도 5 nm 이상 20 nm 미만의 범위의 입경을 갖는 제 2 상 입자는 강도 및 초기의 내피로성의 향상에 기여하고, 20 nm 이상 50 nm 이하의 범위의 입경을 갖는 제 2 상 입자는 반복 내피로성의 향상에 기여한다는 점에서, 이들의 개수 밀도 및 비율을 제어함으로써 강도 및 내피로성을 균형을 이루며 향상시킬 수 있다는 것을 알아냈다.

[0046] 구체적으로는, 먼저 입경이 5 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자의 개수 밀도를 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{14}$ 개/ mm^2 , 바람직하게는 $5 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{13}$ 개/ mm^2 로 제어하는 것이 중요하다. 당해 제 2 상 입자의 개수 밀도가 $1 \times 10^{12}/\text{mm}^2$ 미만이면, 석출 강화에 의한 이익이 거의 얻어지지 않기 때문에, 원하는 강도와 도전율을 얻을 수 없고, 내피로성도 나빠진다. 한편, 당해 제 2 상 입자의 개수 밀도는 실현 가능한 레벨에서는 높게 하면 할수록 특성이 향상되는 것으로 생각할 수 있지만, 개수 밀도를 높이고자 하여 제 2 상 입자의 석출을 촉진시키면 제 2 상 입자가 조대화되기 쉬워져, $1 \times 10^{14}/\text{mm}^2$ 를 초과하는 개수 밀도를 제작하는 것은 곤란하다.

[0047] 또, 강도와 내피로성을 균형을 이루며 향상시키기 위해서는, 강도 향상에 기여하기 쉬운 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 개수 밀도와, 내피로성 향상에 기여하기 쉬운 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2

상 입자의 개수 밀도의 비율을 제어할 필요가 있다. 구체적으로는, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 개수 밀도가, 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자의 개수 밀도에 대한 비로 나타내어 3 ~ 6 으로 제어한다. 당해 비가 3 보다 낮으면, 강도에 기여하는 제 2 상 입자의 비율이 지나치게 작아져 강도와 내피로성의 밸런스가 나빠지기 때문에, 강도가 저하되고, 또한 초기의 내피로성도 나빠진다. 한편, 당해 비가 6 보다 크면, 내피로성에 기여하는 제 2 상 입자의 비율이 지나치게 작아져 역시 강도와 내피로성의 밸런스가 나빠지기 때문에, 이번에는 반복 내피로성이 나빠진다.

[0048] 바람직한 일 실시형태에 있어서는, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 개수 밀도가 $2 \times 10^{12} \sim 7 \times 10^{13}$ 개/mm³ 이고, 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자의 개수 밀도가 $3 \times 10^{11} \sim 2 \times 10^{13}$ 개/mm³ 이다.

[0049] 또, 강도는 입경이 50 nm 를 초과하는 제 2 상 입자의 개수 밀도에 의해서도 좌우되지만, 입경이 5 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자의 개수 밀도를 상기와 같이 제어함으로써, 입경이 50 nm 를 초과하는 제 2 상 입자의 개수 밀도는 자연스럽게 적절한 범위로 안정된다.

[0050] 본 발명에 관련된 구리 합금은 바람직한 일 실시형태에 있어서, JIS H 3130 에 따라 Badway 의 W 굽힘 시험을 실시했을 때의 균열이 발생하지 않는 최소 반경 (MBR) 의 관두께 (t) 에 대한 비인 MBR/t 값이 2.0 이하이다. MBR/t 값은 전형적으로는 1.0 ~ 2.0 의 범위로 할 수 있다.

[0051] 제조 방법

[0052] 콜슨계 구리 합금의 일반적인 제조 프로세스에서는, 먼저 대기 용해로를 사용하여 전기 구리, Ni, Si, Co 등의 원료를 용해시켜 원하는 조성의 용탕을 얻는다. 그리고, 이 용탕을 잉곳으로 주조한다. 그 후, 열간 압연을 실시하고, 냉간 압연과 열처리를 반복하여 원하는 두께 및 특성을 갖는 스트립이나 박으로 마무리한다. 열처리에는 용체화 처리와 시효 처리가 있다. 용체화 처리에서는 약 700 ~ 약 1000 °C 의 고온에서 가열하여 제 2 상 입자를 Cu 모지 (母地) 중에 고용시키고, 동시에 Cu 모지를 재결정시킨다. 용체화 처리를 열간 압연으로 겸하는 경우도 있다. 시효 처리에서는 약 350 ~ 약 550 °C 의 온도 범위에서 1 시간 이상 가열하고, 용체화 처리로 고용시킨 제 2 상 입자를 나노미터 오더의 미세 입자로서 석출시킨다. 이 시효 처리로 강도와 도전율이 상승한다. 보다 높은 강도를 얻기 위해, 시효 전 및/또는 시효 후에 냉간 압연을 실시하는 경우가 있다. 또, 시효 후에 냉간 압연을 실시하는 경우에는, 냉간 압연 후에 변형 제거 소둔 (저온 소둔) 을 실시하는 경우가 있다.

[0053] 상기 각 공정 사이에는 적절히 표면의 산화 스케일 제거를 위한 연삭, 연마, 숏블라스트 산세 등이 적절히 실시된다.

[0054] 본 발명에 관련된 구리 합금에 있어서도 기본적으로는 상기의 제조 프로세스를 거치지만, 최종적으로 얻어지는 구리 합금에 있어서, 제 2 상 입자의 분포 형태를 본 발명에서 규정하는 바와 같은 범위로 하기 위해서는, 열간 압연, 용체화 처리 및 시효 처리 조건을 엄밀하게 제어하여 실시하는 것이 중요하다. 종래의 Cu-Ni-Si 계 콜슨 합금과는 상이하게, 본 발명의 Cu-Ni-Co-Si 계 합금은, 시효 석출 경화를 위한 필수 성분으로서 제 2 상 입자가 조대화되기 쉬운 Co (경우에 따라서는 추가로 Cr) 를 적극적으로 첨가하고 있기 때문이다. 이것은 첨가한 Co 가 Ni 나 Si 와 함께 형성하는 제 2 상 입자의 생성 및 성장 속도가, 열처리시의 유지 온도와 냉각 속도에 민감하다는 이유에 의한 것이다.

[0055] 먼저, 주조시의 응고 과정에서는 조대한 정출물이, 그 냉각 과정에서는 조대한 석출물이 불가피적으로 생성되기 때문에, 그 후의 공정에서 이들 제 2 상 입자를 모상 중에 고용할 필요가 있다. 950 °C ~ 1050 °C 에서 1 시간 이상 유지 후에 열간 압연을 실시하고, 열간 압연 종료시의 온도를 850 °C 이상으로 하면 Co, 추가로 Cr 을 첨가한 경우라 하더라도 모상 중에 고용할 수 있다. 950 °C 이상이라고 하는 온도 조건은 다른 콜슨계 합금의 경우와 비교하여 높은 온도 설정이다. 열간 압연 전의 유지 온도가 950 °C 미만에서는 고용이 불충분하고, 1050 °C 를 초과하면 재료가 용해될 가능성이 있다. 또, 열간 압연 종료시의 온도가 850 °C 미만에서는 고용된 원소가 다시 석출되기 때문에, 높은 강도를 얻는 것이 곤란해진다. 따라서, 고강도를 얻기 위해서는 850 °C 에서 열간 압연을 종료하고 급랭시키는 것이 바람직하다. 급랭은 수행에 의해 달성할 수 있다.

[0056] 용체화 처리에서는 용해 주조시의 정출 입자나, 열연 후의 석출 입자를 고용시켜, 용체화 처리 이후의 시효 경화능을 높이는 것이 목적이다. 이 때, 제 2 상 입자의 개수 밀도를 제어하려면, 용체화 처리시의 유지 온도

와 시간이 중요해진다. 유지 시간이 일정한 경우에는, 유지 온도를 높게 하면, 용해 주조시의 정출 입자나 열연 후의 석출 입자를 고용시킬 수 있게 되어, 면적율을 저감시킬 수 있게 된다. 구체적으로는, 용체화 처리 온도가 950 °C 미만이면 고용이 불충분하여, 원하는 강도를 얻을 수 없는 한편, 용체화 처리 온도가 1050 °C 초과이면 재료가 용해될 가능성이 있다. 따라서, 재료 온도를 950 °C 이상 1050 °C 이하로 가열하는 용체화 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 용체화 처리의 시간은 60 초 ~ 1 시간으로 하는 것이 바람직하다. 용체화 처리 후의 냉각 속도는 고용 된 제 2 상 입자의 석출을 방지하기 위해 급랭시키는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에 관련된 Cu-Ni-Co-Si 계 합금을 제조하는 데에 있어서는, 용체화 처리 후에 경도의 시효 처리를 2 단계로 나누어 실시하고, 2 회기의 시효 처리 동안에 냉간 압연을 실시하는 것이 유효하다. 이로써, 석출물의 조대화가 억제되어, 본 발명에서 규정하는 바와 같은 제 2 상 입자의 분포 상태를 얻을 수 있다.

[0058] 먼저, 제 1 시효 처리에서는 석출물의 미세화에 유용하다고 하여 관용적으로 실시되고 있는 조건보다 약간 낮은 온도를 선택하여, 미세한 제 2 상 입자의 석출을 촉진시키면서, 제 2 용체화로 석출될 가능성이 있는 석출물의 조대화를 방지한다. 제 1 시효 처리를 400 °C 미만으로 하면, 반복 내피로성을 향상시키는 20 nm ~ 50 nm 의 크기의 제 2 상 입자의 밀도가 낮아지기 쉬운 한편, 1 회째의 시효를 500 °C 초과로 하면 과시효 조건이 되어, 강도 및 초기 내피로성에 기여하는 5 nm ~ 20 nm 의 크기의 제 2 상 입자의 밀도가 낮아지기 쉽다. 따라서, 제 1 시효 처리는 400 °C 이상 500 °C 이하의 온도 범위에서 1 ~ 12 시간으로 하는 것이 바람직하고, 450 °C 이상 480 °C 이하의 온도 범위에서 3 ~ 9 시간으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0059] 제 1 시효 처리 후에는 냉간 압연을 실시한다. 이 냉간 압연에서는 제 1 시효 처리에서의 불충분한 시효 경화를 가공 경화에 의해 보충할 수 있다. 이 때의 압하율은 30 % 이하이면 석출 사이트가 되는 변형이 적기 때문에, 2 회째의 시효로 석출되는 제 2 상 입자가 균일하게 잘 석출되지 않는다. 냉간 압연의 가공도 50 % 이상이면 굽힘 가공성이 나빠지기 쉽다. 또, 1 회째에 시효로 석출된 제 2 상 입자가 재고용되고 만다. 따라서, 제 1 시효 처리 후의 냉간 압연의 압하율은 30 ~ 50 % 로 하는 것이 바람직하고, 35 ~ 40 % 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0060] 제 2 시효 처리에서는, 제 1 시효 처리로 석출된 제 2 상 입자를 최대한 성장시키지 않고, 제 1 시효 처리로 석출된 제 2 상 입자보다 미세한 제 2 상 입자를 새로 석출시키는 것이 목적이다. 제 2 시효 온도를 높게 설정하면, 이미 석출되어 있는 제 2 상 입자가 지나치게 성장해 버려 본 발명이 의도하는 제 2 상 입자의 개수 밀도 분포를 얻을 수 없게 된다. 따라서, 제 2 시효 처리는 저온에서 실시하는 것에 유의한다. 단, 제 2 시효 처리의 온도가 지나치게 낮아도 새로 제 2 상 입자가 석출되지 않는다. 따라서, 제 2 시효 처리는 300 °C 이상 400 °C 이하의 온도 범위에서 3 ~ 36 시간으로 하는 것이 바람직하고, 300 °C 이상 350 °C 이하의 온도 범위에서 9 ~ 30 시간으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0061] 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 개수 밀도를 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자의 개수 밀도에 대한 비로 나타내어 3 ~ 6 으로 제어하는 데에 있어서는, 제 2 시효 처리의 시간과 제 1 시효 처리의 시간의 관계도 중요해진다. 구체적으로는 제 2 시효 처리의 시간을 제 1 시효 처리의 시간의 3 배 이상으로 함으로써, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자가 상대적으로 많이 석출되어, 상기 개수 밀도비를 3 이상으로 할 수 있다. 제 2 시효 처리의 시간이 제 1 시효 처리의 시간의 3 배 미만이면, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자가 상대적으로 적어져, 상기 개수 밀도비가 3 미만이 되기 쉽다.

[0062] 그러나, 제 2 시효 처리의 시간이 제 1 시효 처리의 시간에 비해 매우 긴 경우 (예 : 10 배 이상) 에는, 입경이 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자는 증가하지만, 1 회째의 시효 처리로 석출된 석출물의 성장 및 2 회째의 시효 처리로 석출된 석출물의 성장에 의해 입경이 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자도 증가하기 때문에, 상기 개수 밀도비는 역시 3 미만이 되기 쉽다.

[0063] 따라서, 제 2 시효 처리의 시간을 제 1 시효 처리의 시간의 3 ~ 10 배로 하는 것이 바람직하고, 3 ~ 5 배로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0064] 본 발명의 Cu-Ni-Si-Co 계 합금은 여러 가지의 신동품, 예를 들어 판, 스트립, 관, 봉 및 선으로 가공할 수 있고, 또한 본 발명에 의한 Cu-Ni-Si-Co 계 구리 합금은, 리드 프레임, 커넥터, 핀, 단자, 릴레이, 스위치, 2 차 전지용 박재 등의 전자 부품에 사용할 수 있고, 특히 스프링재로서의 사용에 적합하다.

[0065] 실시예

[0066] 이하에 본 발명의 실시예를 비교예와 함께 나타내지만, 이들 실시예는 본 발명 및 그 이점을 보다 잘 이해시키

기 위해 제공하는 것으로서, 발명이 한정되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0067]

1. 본 발명의 실시예

[0068]

표 1 에 기재된 각 성분 조성의 구리 합금을, 고주파 용해로에서 1300 ℃ 에서 용체하여 두께 30 mm 의 잉곳으로 주조하였다. 이어서, 이 잉곳을 1000 ℃ 에서 3 시간 가열 후, 종료 온도 (열간 압연 종료 온도) 를 900 ℃ 로 하여 판두께 10 mm 까지 열간 압연하고, 열간 압연 종료 후에는 신속하게 실온까지 수행시켰다. 이어서, 표면의 스케일 제거를 위해 두께 9 mm 까지 면삭을 실시한 후, 냉간 압연에 의해 두께 0.15 mm 의 판으로 하였다. 다음으로, 각 온도 및 시간으로 용체화 처리를 실시하고, 용체화 처리 종료 후에는 신속하게 실온까지 수행시켰다. 이어서, 불활성 분위기 중, 각 온도 및 시간으로 제 1 시효 처리를 실시하고, 각 압하율로 냉간 압연하고, 마지막으로 불활성 분위기 중, 각 온도 및 시간으로 제 2 시효 처리를 하여 각 시험편을 제조하였다.

표 1

No	조성 (질량%)					용체화		1회째 시효		냉간압연 압하율 (%)	2회째 시효	
	Ni	Co	Si	Cr	기타	온도 (°C)	시간 (s)	온도 (°C)	시간 (hr)		온도 (°C)	시간 (hr)
1	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	40	350	9
2	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	40	325	15
3	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	40	300	30
4	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	30	325	15
5	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	50	300	30
6	1.8	1.0	0.65			1000	60	450	9	40	300	30
7	1.8	1.0	0.65			1000	60	450	9	40	300	30
8	1.8	1.0	0.65			1000	60	450	9	30	300	30
9	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	40	350	9
10	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	40	325	15
11	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	40	300	30
12	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	30	325	15
13	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	50	300	30
14	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	450	9	40	300	30
15	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	450	9	40	300	30
16	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	450	9	30	300	30
17	1.8	0.6	0.54			950	60	480	3	40	350	9
18	1.8	0.6	0.54			950	60	480	3	40	325	15
19	1.8	0.6	0.54			950	60	480	3	40	300	30
20	1.8	0.6	0.54			950	60	450	9	40	300	30
21	1.8	0.6	0.54			950	60	450	9	40	300	30
22	1.8	0.6	0.54	0.2		950	60	480	3	40	350	9
23	1.8	0.6	0.54	0.2		950	60	480	3	40	325	15
24	1.8	0.6	0.54	0.2		950	60	480	3	40	300	30
25	1.8	0.6	0.54	0.2		950	60	450	9	40	300	30
26	1.8	0.6	0.54	0.2		950	60	450	9	40	30	30
27	1.8	1.5	0.81			1020	60	480	3	40	350	9
28	1.8	1.5	0.81			1020	60	480	3	40	325	15
29	1.8	1.5	0.81			1020	60	480	3	40	300	30
30	1.8	1.5	0.81			1020	60	450	9	40	300	30
31	1.8	1.5	0.81			1020	60	450	9	40	300	30
32	1.8	1.5	0.81	0.2		1020	60	480	3	40	350	9
33	1.8	1.5	0.81	0.2		1020	60	480	3	40	325	15
34	1.8	1.5	0.81	0.2		1020	60	480	3	40	300	30
35	1.8	1.5	0.81	0.2		1020	60	450	9	40	300	30
36	1.8	1.5	0.81	0.2		1020	60	450	9	40	300	30
37	1.5	1.0	0.6			970	60	480	3	40	325	15
38	1.5	1.0	0.6	0.2		970	60	480	3	40	325	15
39	2	1.0	0.75			1020	60	480	3	40	325	15
40	2	1.0	0.75	0.2		1020	60	480	3	40	325	15
41	1.8	1.0	0.65		0.1Mg	1000	60	480	3	40	325	15
42	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	1000	60	480	3	40	325	15
43	1.8	1.0	0.65		0.5Sn	1000	60	480	3	40	325	15
44	1.8	1.0	0.65		0.5Zn	1000	60	480	3	40	325	15
45	1.8	1.0	0.65		0.1Ag	1000	60	480	3	40	325	15
46	1.8	1.0	0.65	0.2	0.5Sn	1000	60	480	3	40	325	15
47	1.8	1.0	0.65	0.2	0.5Zn	1000	60	480	3	40	325	15
48	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Ag	1000	60	480	3	40	325	15
49	1.8	1.0	0.65	0.2	0.005B	1000	60	480	3	40	325	15
50	1.8	1.0	0.65	0.2	0.03Ti +0.03Fe	1000	60	480	3	40	325	15

[0069]

[0070]

- [0071] 이와 같이 하여 얻어진 각 시험편에 대하여, 제 2 상 입자의 개수 밀도, 합금 특성을 이하와 같이 하여 측정하였다.
- [0072] 각 시험편을 0.1 ~ 0.2 μm 정도의 두께로 박막 연마한 후, 투과형 현미경 (HITACHI-H-9000) 으로 100,000 배의 사진을 임의로 5 시야 관찰 (입사 방위는 임의의 방위) 하여, 그 사진 상에서 제 2 상 입자 각각의 입경을 측정하였다. 제 2 상 입자의 입경은 (장경 + 단경)/2 로 하였다. 장경이란 입자의 중심을 통과하고, 입자의 경계선과의 교점을 양단에 갖는 선분 중에서 가장 긴 선분의 길이를 가리키고, 단경이란 입자의 중심을 통과하고, 입자의 경계선과의 교점을 양단에 갖는 선분 중에서 가장 짧은 선분의 길이를 가리킨다. 입경의 측정 후, 각 입경 범위의 개수를 단위 체적당 환산하여 각 입경 범위의 개수 밀도를 구하였다.
- [0073] 강도에 대해서는 압연 평행 방향의 인장 시험을 실시하여 0.2 % 내력 (YS : MPa) 을 측정하였다.
- [0074] 도전율 (EC ; %IACS) 에 대해서는, 더블 브릿지에 의한 체적 저항률 측정에 의해 구하였다.
- [0075] 내피로성은 도 1 과 같이 폭 1 mm \times 길이 100 mm \times 두께 0.08 mm 로 가공 한 각 시험편에 바이스를 사이에 두고 표점 거리 = 5 mm 이고, 스트로크 = 1 mm 인 굽힘 응력을 나이프 에지를 사용하여 실온에서 5 초 부하한 후의 표 2 에 나타내는 영구 변형량 (피로) 을 측정하였다. 초기의 내피로성은 나이프 에지에 의한 부하의 횟수를 1 회로 하고, 반복 내피로성은 나이프 에지에 의한 부하의 횟수를 10 회로 하여 평가하였다.
- [0076] 굽힘 가공성의 평가는, JIS H 3130 에 따라, Badway (굽힘축이 압연 방향과 동일 방향) 의 W 굽힘 시험을 실시하여 균열이 발생하지 않는 최소 반경 (MBR) 의 관두께 (t) 에 대한 비인 MBR/t 값을 측정하였다. MBR/t 는 대체로 이하와 같이 평가할 수 있다.
- [0077] $\text{MBR}/t \leq 1.0$ 매우 우수하다
- [0078] $1.0 < \text{MBR}/t \leq 2.0$ 우수하다
- [0079] $2.0 < \text{MBR}/t$ 불충분하다
- [0080] 각 시험편의 측정 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

No	석출물의 밀도 (a=입경; nm)			석출물 의 비	강도 YS (MPa)	도전을 EC (%IACS)	초기 피로 (mm)	반복 피로 (mm)	급형 가공성
	5 ≤ a ≤ 50 (×10 ¹¹ 개/mm ³)	5 ≤ a < 20 (×10 ¹¹ 개/mm ³)	20 ≤ a ≤ 50 (×10 ¹¹ 개/mm ³)						
1	160.0	124.4	35.6	3.5	850	48	0	0.02	1.5
2	80.0	65.5	14.5	4.5	860	45	0.01	0.05	1.5
3	40.0	33.8	6.2	5.5	855	43	0.04	0.09	1.5
4	40.0	32.0	8.0	4	850	44	0.03	0.07	1.0
5	40.0	33.3	6.7	5	865	44	0.03	0.08	2.0
6	120.0	96.0	24.0	4	860	46	0.01	0.04	1.5
7	40.0	33.3	6.7	5	850	43	0.03	0.08	1.5
8	40.0	32.0	8.0	4	845	43	0.03	0.07	1.0
9	160.0	124.4	35.6	3.5	860	48	0	0.02	1.5
10	80.0	65.5	14.5	4.5	870	46	0.01	0.05	1.5
11	40.0	33.8	6.2	5.5	865	44	0.04	0.09	1.5
12	40.0	32.0	8.0	4	860	45	0.04	0.08	1.0
13	40.0	33.3	6.7	5	875	45	0.03	0.08	2.0
14	120.0	96.0	24.0	4	870	47	0	0.04	1.5
15	40.0	33.3	6.7	5	860	44	0.03	0.08	1.5
16	40.0	32.0	8.0	4	855	44	0.03	0.07	1.0
17	40.0	31.1	8.9	3.5	835	49	0	0.02	1.2
18	32.0	26.2	5.8	4.5	845	46	0.02	0.06	1.5
19	24.0	20.3	3.7	5.5	840	44	0.04	0.09	1.5
20	36.0	28.8	7.2	4	835	46	0	0.04	1.2
21	32.0	26.7	5.3	5	850	44	0.02	0.07	1.5
22	40.0	31.1	8.9	3.5	845	48	0	0.02	1.5
23	32.0	26.2	5.8	4.5	835	47	0.02	0.06	1.2
24	24.0	20.3	3.7	5.5	840	45	0.03	0.08	1.5
25	36.0	28.8	7.2	4	865	46	0.01	0.04	1.5
26	32.0	26.7	5.3	5	865	45	0.02	0.07	1.5
27	800.0	622.2	177.8	3.5	900	44	0	0.01	2.0
28	400.0	327.3	72.7	4.5	910	43	0	0.03	2.0
29	360.0	304.6	55.4	5.5	905	42	0.01	0.06	2.0
30	400.0	320.0	80.0	4	910	43	0	0.02	2.0
31	400.0	333.3	66.7	5	900	42	0	0.04	2.0
32	800.0	622.2	177.8	3.5	910	45	0	0.01	2.0
33	400.0	327.3	72.7	4.5	920	43	0	0.03	2.0
34	360.0	304.6	55.4	5.5	915	43	0.01	0.06	2.0
35	400.0	320.0	80.0	4	920	44	0	0.02	2.0
36	400.0	333.3	66.7	5	910	43	0	0.04	2.0
37	80.0	65.5	14.5	4.5	850	46	0.01	0.05	1.5
38	80.0	64.0	16.0	4	860	47	0.01	0.04	1.5
39	120.0	98.2	21.8	4.5	875	44	0	0.04	1.5
40	120.0	98.2	21.8	4.5	885	45	0.01	0.05	2.0
41	160.0	124.4	35.6	3.5	880	45	0	0.02	1.5
42	160.0	124.4	35.6	3.5	900	43	0	0.01	2.0
43	80.0	65.5	14.5	4.5	860	44	0	0.04	1.5
44	80.0	65.5	14.5	4.5	860	43	0	0.04	1.5
45	120.0	96.0	24.0	4	850	46	0.01	0.04	1.5
46	80.0	64.0	16.0	4	870	45	0	0.03	1.5
47	80.0	65.5	14.5	4.5	870	44	0.01	0.05	1.5
48	120.0	96.0	24.0	4	860	47	0	0.04	1.5
49	80.0	65.5	14.5	4.5	860	42	0.01	0.05	1.5
50	80.0	64.0	16.0	4	870	43	0	0.04	1.5

[0081]

[0082]

[0083]

2. 비교예

[0084]

표 3 에 기재된 각 성분 조성의 구리 합금을 고주파 용해로에서 1300 ℃ 에서 용제하여 두께 30 mm 의 잉곳으로 주조하였다. 이어서, 이 잉곳을 1000 ℃ 에서 3 시간 가열 후, 종료 온도 (열간 압연 종료 온도) 를 900 ℃ 로 하여 판두께 10 mm 까지 열간 압연하고, 열간 압연 종료 후에는 신속하게 실온까지 수랭시켰다. 이어서, 표면의 스케일 제거를 위해 두께 9 mm 까지 면삭을 실시한 후, 냉간 압연에 의해 두께 0.15 mm 의 판으로 하였다. 다음으로, 각 온도 및 시간으로 용체화 처리를 실시하고, 용체화 처리 종료 후에는 신속하게 실온까지 수랭시켰다. 이어서, 불활성 분위기 중, 각 온도 및 시간으로 제 1 시효 처리를 실시하고, 각 압하율로 냉간 압연하고, 마지막으로 불활성 분위기 중, 각 온도 및 시간으로 제 2 시효 처리를 하여 각 시험편을 제조하였다.

표 3

No	조성 (질량%)					용체화		1회째 시효		냉간압연 압하율 (%)	2회째 시효	
	Ni	Co	Si	Cr	기타	온도 (°C)	시간 (s)	온도 (°C)	시간 (hr)		온도 (°C)	시간 (hr)
51	1.8	1.0	0.65			1000	60	375	24	40	275	48
52	1.8	1.0	0.65			1000	60	450	9	40	275	48
53	1.8	1.0	0.65			1000	60	525	3	40	275	48
54	1.8	1.0	0.65			1000	60	375	24	40	350	12
55	1.8	1.0	0.65			1000	60	525	3	40	350	12
56	1.8	1.0	0.65			1000	60	375	24	40	450	3
57	1.8	1.0	0.65			1000	60	450	9	40	450	3
58	1.8	1.0	0.65			1000	60	525	3	40	450	3
59	1.8	1.0	0.65			1000	60	550	3	40	350	12
60	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	48	40	350	48
61	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	375	24	40	275	48
62	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	450	9	40	275	48
63	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	525	3	40	275	48
64	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	375	24	40	350	12
65	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	525	3	40	350	12
66	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	375	24	40	450	3
67	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	450	9	40	450	3
68	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	525	3	40	450	3
69	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	550	3	40	350	12
70	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	48	40	350	48
71	1.8	1.0	0.65		0.1Mg	1000	60	375	24	40	275	48
72	1.8	1.0	0.65		0.1Mg	1000	60	525	3	40	275	48
73	1.8	1.0	0.65		0.1Mg	1000	60	375	24	40	450	3
74	1.8	1.0	0.65		0.1Mg	1000	60	525	3	40	450	3
75	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	1000	60	375	24	40	275	48
76	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	1000	60	525	3	40	275	48
77	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	1000	60	375	24	40	450	3
78	1.8	1.0	0.65	0.2	0.1Mg	1000	60	525	3	40	450	3
79	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	20	350	12
80	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	20	350	12
81	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	60	350	12
82	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	60	350	12
83	1.67	1.06	0.62		0.08Mg	950	60	525	3	25	400	3
84	2.32	1.59	0.78		0.1Mg	950	60	525	3	25	400	3
85	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	40	-	-
86	1.8	1.0	0.65	0.2		1000	60	480	3	-	-	-
87	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	40	325	1
88	1.8	1.0	0.65			1000	60	480	3	40	325	48

[0085]

[0086]

[0087] 이와 같이 하여 얻어진 각 시험편에 대하여, 본 발명의 실시예와 마찬가지로, 제 2 상 입자의 개수 밀도, 합금 특성을 측정하였다. 측정 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

No	석출물의 밀도 (a=입경; nm)			석출물 의 비	강도 YS (MPa)	도전율 EC (%IACS)	초기 피로 (mm)	반복 피로 (mm)	굽힘 가공성
	5 ≤ a ≤ 50 (×10 ¹¹ 개/mm ³)	5 ≤ a < 20 (×10 ¹¹ 개/mm ³)	20 ≤ a ≤ 50 (×10 ¹¹ 개/mm ³)						
51	3.2	2.9	0.29	10	700	33	0.13	0.25	0.5
52	32.0	22.9	9.1	2.5	790	40	0.1	0.15	1.0
53	28.0	18.7	9.3	2	740	47	0.12	0.18	0.5
54	3.6	3.2	0.40	8	720	35	0.12	0.23	0.5
55	32.0	28.0	4.0	7	720	49	0.11	0.2	0.5
56	40.0	20.0	20.0	1	770	40	0.1	0.15	0.8
57	120.0	40.0	80.0	0.5	760	44	0.1	0.15	0.8
58	2.4	0.22	2.2	0.1	660	53	0.18	0.3	0.3
59	2.0	1.7	0.31	5.5	660	52	0.16	0.3	0.3
60	9.0	6.0	3.0	2	740	48	0.11	0.18	0.5
61	3.2	2.9	0.29	10	710	34	0.13	0.24	0.5
62	32.0	22.9	9.1	2.5	800	41	0.11	0.15	1.0
63	28.0	18.7	9.3	2	750	48	0.12	0.18	0.5
64	3.6	3.2	0.40	8	730	36	0.12	0.22	0.5
65	32.0	28.0	4.0	7	730	50	0.11	0.2	0.5
66	40.0	20.0	20.0	1	780	41	0.1	0.15	1.0
67	120.0	40.0	80.0	0.5	770	39	0.11	0.15	0.8
68	2.4	0.22	2.2	0.1	670	54	0.2	0.3	0.3
69	1.0	0.86	0.14	6	675	54	0.15	0.28	0.3
70	9.9	6.6	3.3	2	750	49	0.12	0.17	0.5
71	3.2	2.9	0.30	9.5	720	31	0.13	0.23	0.5
72	32.0	21.3	10.7	2	760	45	0.11	0.18	0.8
73	40.0	20.0	20.0	1	790	38	0.1	0.14	1.0
74	2.4	0.22	2.2	0.1	680	51	0.17	0.28	0.3
75	3.2	2.9	0.29	10	730	32	0.12	0.22	0.5
76	32.0	21.3	10.7	2	770	46	0.09	0.13	0.8
77	40.0	20.0	20.0	1	800	52	0.11	0.16	1.0
78	2.4	0.22	2.2	0.1	690	33	0.11	0.2	0.3
79	40.0	26.7	13.3	2	810	44	0.08	0.12	0.5
80	40.0	28.6	11.4	2.5	820	45	0.08	0.12	0.5
81	80.0	67.7	12.3	5.5	860	46	0.01	0.06	4.0
82	80.0	67.7	12.3	5.5	870	46	0.01	0.05	4.0
83	3.0	0.50	2.5	0.2	768	43	0.14	0.18	0.3
84	6.0	1.0	5.0	0.2	774	40	0.11	0.15	0.5
85	0.36	0.22	0.14	1.5	820	43	0.08	0.13	1.5
86	147.7	67.7	80.0	0.6	640	44	0.24	0.32	0.0
87	32.0	21.3	10.7	2	810	44	0.08	0.12	1.5
88	40.0	28.6	11.4	2.5	800	41	0.11	0.15	1.5

[0088]

[0089]

[0090] 3. 고찰

[0091] <No.1 ~ 50>

[0092] 제 2 상 입자의 개수 밀도가 적절했기 때문에, 강도, 도전율, 내피로성 및 굽힘 가공성이 모두 우수하였다.

[0093] <No.51, 61, 71, 75>

[0094] 제 1 시효 및 제 2 시효에 있어서의 온도가 낮아, 입경 5 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자가 전체적으로 불충분해졌다.

[0095] <No.52, 62>

[0096] 제 2 시효에 있어서의 온도가 낮아, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.

[0097] <No.53, 63, 72, 76>

[0098] 제 1 시효에 있어서의 온도가 높은 한편, 제 2 시효에 있어서의 온도가 낮아, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.

[0099] <No.54, 64>

[0100] 제 1 시효에 있어서의 온도가 낮아, 입경 5 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자가 전체적으로 불충분해졌다.

- [0101] <No.55, 59, 65, 69>
- [0102] 입경 5 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자가 전체적으로 적어, 입경 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자와 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 밸런스가 나쁘다.
- [0103] <No.56, 66, 73, 77>
- [0104] 제 1 시효에 있어서의 온도가 낮은 한편, 제 2 시효에 있어서의 온도가 높아, 입경 20 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자와 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 밸런스가 나빠졌다.
- [0105] <No.57, 67>
- [0106] 제 2 시효에 있어서의 온도가 높아, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.
- [0107] <No.58, 68, 74, 78>
- [0108] 제 1 시효 및 제 2 시효에 있어서의 온도가 높고, 제 2 상 입자가 전체적으로 지나치게 발달했기 때문에, 본 발명에서 규정하는 입경 5 nm 이상 50 nm 이하인 제 2 상 입자는 전체적으로 불충분해졌다.
- [0109] <No.60, 70>
- [0110] 제 1 시효 및 제 2 시효에 있어서의 시간이 길어, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자가 불충분해졌다.
- [0111] <No.79, 80>
- [0112] 제 1 시효와 제 2 시효 사이의 냉간 압연의 압하율이 낮아 제 2 시효의 효과가 약해지고, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.
- [0113] <No.81, 82>
- [0114] No.81 및 82 는 발명예이긴 하지만, 제 1 시효와 제 2 시효 사이의 냉간 압연의 압하율이 높아 제 2 시효의 효과가 높아지고, 굽힘 가공성이 저하되었다.
- [0115] <No.83, 84>
- [0116] 제 1 시효에 있어서의 온도가 높은 한편, 제 1 시효와 제 2 시효 사이의 냉간 압연의 압하율이 낮아, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.
- [0117] <No.85, 86>
- [0118] 제 2 시효를 생략하였기 때문에, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.
- [0119] <No.87>
- [0120] 제 1 시효에 비해 제 2 시효의 시효 시간이 짧았기 때문에, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.
- [0121] <No.88>
- [0122] 제 1 시효에 비해 제 2 시효의 시효 시간이 지나치게 길었기 때문에, 입경 5 nm 이상 20 nm 미만인 제 2 상 입자의 비율이 작아졌다.

부호의 설명

- [0123] 11 : 시험편
- 12 : 나이프 예지
- 13 : 표점 거리
- 14 : 바이스
- 15 : 스트로크

16 : 피로

도면

도면1

