



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0114059
 (43) 공개일자 2014년09월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 9/00 (2006.01) **H01B 1/02** (2006.01)
- (21) 출원번호 **10-2014-7023340**
- (22) 출원일자(국제) **2013년02월21일**
 심사청구일자 **2014년08월21일**
- (85) 번역문제출일자 **2014년08월21일**
- (86) 국제출원번호 **PCT/JP2013/054293**
- (87) 국제공개번호 **WO 2013/125623**
 국제공개일자 **2013년08월29일**
- (30) 우선권주장
 JP-P-2012-039365 2012년02월24일 일본(JP)
 JP-P-2012-071741 2012년03월27일 일본(JP)

- (71) 출원인
가부시키가이샤 고베 세이코쇼
 일본 효고켄 고베시 주오쿠 와키노하마 가이간도
 오리 2초메 2방 4고
- (72) 발명자
시시도 히사오
 일본 효고켄 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1초메
 5반 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 중
 합기술연구소 내
다나카 유키
 일본 효고켄 고베시 니시쿠 다카즈카다이 1초메
 5반 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼 고베 중
 합기술연구소 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

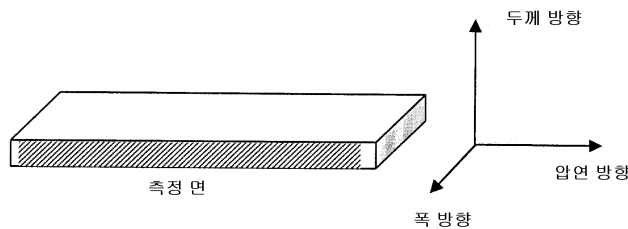
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **구리 합금**

(57) 요약

본 발명은 강도, 도전성 및 굽힘 가공성도 우수한 구리 합금판을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이고, 본 발명의 구리 합금은, Cr: 0.10~0.50%, Ti: 0.010~0.30%, Si: 0.01~0.10%, 상기 Cr과 상기 Ti의 질량비: $1.0 \leq (Cr/Ti) \leq 30$, 상기 Cr과 상기 Si의 질량비: $3.0 \leq (Cr/Si) \leq 30$ 이 되도록 함유하고, 잔부가 구리 및 불가피적 불순물로 이루어지는 구리 합금으로서, 상기 구리 합금의 폭 방향에 수직인 면의 표면의 금속 조직을 FESEM-EBSF 법에 의해 측정했을 때, 결정립의 장축의 평균 길이가 $6.0\mu\text{m}$ 이하, 단축의 평균 길이가 $1.0\mu\text{m}$ 이하인 것에 요지를 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

스미노 유야

일본 야마구치켄 시모노세키시 조후미나토마치 1
4만 1고 가부시킴가이샤 고펜 세이코쇼 조후 제조
소 내

후고노 아키라

일본 야마구치켄 시모노세키시 조후미나토마치 1
4만 1고 가부시킴가이샤 고펜 세이코쇼 조후 제조
소 내

특허청구의 범위

청구항 1

Cr: 0.10~0.50%(질량%의 의미, 이하 동일),

Ti: 0.010~0.30%,

Si: 0.01~0.10%,

상기 Cr과 상기 Ti의 질량비: $1.0 \leq (Cr/Ti) \leq 30$,

상기 Cr과 상기 Si의 질량비: $3.0 \leq (Cr/Si) \leq 30$

이 되도록 함유하고, 잔부가 구리 및 불가피적 불순물로 이루어지는 구리 합금으로서,

상기 구리 합금의 폭 방향에 수직인 면의 표면의 금속 조직을 FESEM-EBSP법에 의해 측정했을 때, 결정립의 장축의 평균 길이가 $6.0\mu m$ 이하, 단축의 평균 길이가 $1.0\mu m$ 이하인 것을 특징으로 하는 구리 합금.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 구리 합금의 결정립의 장축의 평균 길이가 $5.0\mu m$ 이하, 단축의 평균 길이가 $0.40\mu m$ 이하이고, 또한 결정립의 평균 종횡비(단축/장축)가 $0.115 \sim 0.300$ 인 구리 합금.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 다른 원소로서,

Fe, Ni 및 Co로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상: 합계로 0.3% 이하를 함유하는 것인 구리 합금.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 다른 원소로서,

Zn: 0.5% 이하를 함유하는 것인 구리 합금.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

추가로 다른 원소로서,

Sn, Mg 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상: 합계로 0.3% 이하를 함유하는 것인 구리 합금.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고강도, 고도전성이고, 게다가 곱힘 가공성도 우수한 구리 합금에 관한 것으로, 상세하게는 전기·전자 부품을 구성하는 커넥터, 리드 프레임, 릴레이, 스위치, 배선, 단자 등에 이용되는 각종 전기·전자 부품용 재료로서 적합한 구리 합금에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 전자 기기의 소형화 및 경량화의 요청에 수반하여, 전기·전자 부품의 전기 계통의 복잡화, 고집적화가

진행되어, 각종 전기·전자 부품용 재료에는 박육화나 복잡한 형상의 가공에 견딜 수 있는 특성이 요구되고 있다.

- [0003] 예컨대, 전기·전자 부품을 구성하는 커넥터, 리드 프레임, 릴레이, 스위치 등에 사용되는 전기·전자 부품용 재료는, 소형·박육화에 의해, 동일한 하중을 받는 재료의 단면적이 작아지고, 통전량에 대한 재료의 단면적도 작아진다. 그 때문에, 통전에 의한 줄 열(Joule heat)의 발생을 억제하기 위해서 양호한 도전성이 요구됨과 더불어, 전기·전자 기기의 조립 시나 작동 시에 부여되는 응력에 견딜 수 있는 높은 강도나, 전기·전자 부품을 굽힘 가공해도 파단 등이 생기지 않는 굽힘 가공성이 요구되고 있다.
- [0004] 전기·전자 부품용 재료로서 Cu-Fe-P 합금이 범용되고 있지만, 고강도화를 도모하기 위해서 Sn 등의 합금 성분을 첨가하면, 도전성이 저하되어 강도와 도전성의 밸런스(강도-도전성 밸런스)를 도모하는 것이 어려웠다.
- [0005] 또한, 고강도 재료로서 석출 경화형 합금(Cu-Ni-Si 합금)이 제안되어 있지만, 도전성을 높이기 위해서 Ni이나 Si의 함유량을 저감시키면, 인장 강도가 저하되어 강도-도전성 밸런스를 도모하는 것이 어려웠다.
- [0006] 종래의 Cu-Fe-P 합금이나 Cu-Ni-Si 합금보다도 강도-도전성 밸런스가 우수한 재료로서, Cu-Cr계 합금이 제안되어 있다(특허문헌 1).
- [0007] 또한, 강도-도전성 밸런스와 가공성이 우수한 구리 합금으로서, Cu-Cr-Sn계 합금이 제안되어 있다(특허문헌 2).
- [0008] 또, 강도와 도전성이 우수한 구리 합금으로서, Cu-Cr-Ti-Zr 합금이 제안되어 있다(특허문헌 3).
- [0009] 또한, 고강도, 고도전성을 가지며, 굽힘 가공성을 향상시킨 구리 합금으로서, Cu-Cr-Ti-Si 합금이 제안되어 있다(특허문헌 4).

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2005-29857호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개 평6-081090호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 제3731600호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 제2515127호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 상기 Cu-Cr계 합금에서는, 열간 압연 시에 조대한 정출물이 생성되어 버려, 고강도화와 고도전성화 모두에 한계가 있었다.
- [0012] 또한, 상기 Cu-Cr-Sn계 합금에서는, 고온에서의 용체화 처리가 필요하여 제조 공정이 번잡해지는 등, 제조면에 문제가 있었다.
- [0013] 게다가, Cu-Cr-Ti-Zr 합금에서는, 강도와 도전성을 향상시킬 수 있지만, 굽힘 가공성에 대해서는 불충분했다.
- [0014] 또한, Cu-Cr-Ti-Si 합금에서는, 굽힘 가공성을 향상시킬 수 있지만, 후기하는 바와 같이 종래보다도 엄격한 조건의 굽힘 가공을 가하면, 균열이 생기는 등의 문제가 있었다.
- [0015] 최근의 전기, 전자 기기의 경량·소형화 등에 수반하여 한층 더 박육화한 재료를 굽힘 가공하거나, 배선을 미세 폭으로 노칭(notching)(절결 가공)한 후에 굽힘 가공을 실시하는 등, 전기·전자 부품용 재료에는 지금까지의 것 이상으로 복잡한 가공이 행해지기 때문에, 강도 향상뿐만 아니라 굽힘 가공성에 대한 요구도 한층 높은 것으로 되어 있다. 따라서, 도전성, 강도, 굽힘 가공성의 개개의 특성이 양호할 뿐만 아니라, 소정 이상의 고강도 하에서도 도전성 및 굽힘 가공성의 각각이 높여진 것, 즉 강도-도전성 밸런스뿐만 아니라, 특히 강도-굽힘 가공성 밸런스도 우수한 재료가 요구되고 있었다.
- [0016] 본 발명은 상기와 같은 사정에 착안하여 이루어진 것으로서, 그 목적은 강도(인장 강도와 0.2% 내력을

가리킴, 이하 동일), 도전성 및 굽힘 가공성의 밸런스가 우수한 구리 합금을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기 과제를 해결할 수 있었던 본 발명의 구리 합금은, Cr: 0.10~0.50%(질량%의 의미, 이하 동일), Ti: 0.010~0.30%, Si: 0.01~0.10%, 상기 Cr과 상기 Ti의 질량비: $1.0 \leq (Cr/Ti) \leq 30$, 상기 Cr과 상기 Si의 질량비: $3.0 \leq (Cr/Si) \leq 30$ 이 되도록 함유하고, 잔부가 구리 및 불가피적 불순물로 이루어지는 구리 합금으로서, 상기 구리 합금의 폭 방향에 수직인 면의 표면의 금속 조직을 FESEM-EBSP법에 의해 측정했을 때, 결정립의 장축의 평균 길이가 6.0 μ m 이하, 단축의 평균 길이가 1.0 μ m 이하인 것에 요지를 갖는다.

[0018] 또한, 본 발명에서는, 상기 구리 합금의 결정립의 장축의 평균 길이가 5.0 μ m 이하, 단축의 평균 길이가 0.40 μ m 이하이고, 또한 결정립의 평균 종횡(aspect)비(단축/장축)가 0.115~0.300을 만족하는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명에서는, 추가로 다른 원소로서, Fe, Ni 및 Co로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종 이상: 합계로 0.3% 이하를 함유하는 것, Zn: 0.5% 이하를 함유하는 것, Sn, Mg 및 Al으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 적어도 1종 이상: 합계로 0.3% 이하를 함유하는 것도 바람직한 실시태양이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 구리 합금은 인장 강도 470MPa 이상, 0.2% 내력 450MPa 이상의 고강도, 도전율 70% IACS 이상의 고도전성을 가짐과 더불어, W 굽힘 가공했을 때, R(굽힘 반경)/t(판 두께)=0.5 또는 1.0일 때에, 니혼신동협회 기술표준 JBMA-T307: 2007년에 기재된 「주름」, 「균열」의 최대 폭(μ m)의 평가 기준에 준거한 후기 실시예에서 나타내는 9단계의 평가에 있어서, D 평가보다도 더 우수한 굽힘가공성을 갖는다. 따라서, 본 발명의 구리 합금은 강도와 도전성의 밸런스가 좋고, 또한 고강도를 가지면서도 엄격한 굽힘 가공 조건에서도 균열이 발생하지 않는다. 본 발명의 구리 합금은 전기·전자 부품용 재료로서, 특히 0.1~1.0mm 정도의 두께(t)를 갖는 전기·전자 부품용 재료로서 적합하다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 구리 합금의 금속 조직을 FESEM-EBSP법에 의해 측정하는 개소(구리 합금의 폭 방향에 수직인 면의 표면)의 개략 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명자들은, 강도와 도전성의 밸런스가 우수함과 더불어, 바람직하게는 고강도를 유지하면서, W 굽힘 가공과 같은 엄격한 가공 조건에서도 균열이 발생하는 일이 없는, 굽힘 가공성 향상(바람직하게는 강도-굽힘 가공성의 밸런스 향상)을 위한 조건에 대하여 검토를 거듭했다. 그 결과, Cr-Ti-Si계 구리 합금에 있어서, 성분 조성을 제어함과 더불어, 그의 적어도 일부를 석출시키는 것, 나아가 석출된 결정립의 사이즈, 바람직하게는 추가로 결정립의 형상을 제어하는 것에 의해, 강도-도전성 밸런스를 유지하면서, 굽힘 가공성(바람직하게는 강도-굽힘 가공성의 밸런스 향상)을 향상시킬 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.

[0023] 본 발명에 따른 구리 합금은 미세화된 결정립에 최대의 특징이 있기 때문에, 우선 이 점에 대하여 상술한다.

[0024] 일반적으로 구리 합금에 있어서는, 평균 결정 입경이 작을수록 굽힘 가공성이 향상되는 것이 알려져 있다. 그러나, 이것은 굽힘 가공성만을 고려해서, 구리 합금에 대해 고온에서 열처리를 행하여 재결정된 결정립에 관한 지견이다. 한편, 본 발명자들은 구리 합금의 제조 조건부터 검토를 행하여, 강도-도전성 밸런스를 유지하면서, 굽힘 가공성(바람직하게는 강도-굽힘 가공성의 밸런스 향상)을 향상 가능한 구리 합금에 대하여 연구를 거듭했다. 그 결과, 구리 합금의 제조에 있어서, 소둔 온도를 낮게 하여 재결정을 억제할 경우, 이와 같은 충분히 재결정되어 있지 않는 구리 합금이 상기 과제 달성에 있어서 유효하다는 지견을 얻었다. 그러나, 구리 합금의 조직(결정립)이 지나치게 작아서, 광학 현미경 등으로는 결정립과 구리 합금 특성의 관계를 적절히 평가하는 것이 곤란했기 때문에, 구체적인 결정립의 형상이나 사이즈와 가공성 등의 구리 합금 특성의 관계에 대하여 가일층의 검토가 필요했다.

[0025] 그래서, 본 발명자들이 FESEM-EBSP를 이용해 구리 합금의 결정립에 대하여 상세히 검토한 결과, 결정립의 장축(최대 길이)과 단축(최소 길이)의 각각의 평균 길이를 적절히 제어하면, 강도, 도전성 및 굽힘 가공성을 밸런스 좋게 유지할 수 있다는 것, 또한 바람직하게는 결정립의 장축과 단축의 각각의 평균 길이를 제어할 뿐만 아니라, 결정립의 종횡비도 적절히 제어하면, 입계의 간격이 최적화되어 입계 미끄럼이 생기기 쉬워지기 때문

에, 굽힘 가공했을 때의 강도-굽힘 가공성의 밸런스를 한층 더 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

- [0026] 이와 같이 결정립의 장축이나 단축뿐만 아니라, 바람직하게는 결정립의 종횡비까지 제어하는 것에 의해, 종래보다도 더 엄격한 굽힘 가공 조건에서도 강도, 도전성 및 굽힘 가공성을 밸런스 좋게 유지할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 구리 합금의 결정립의 장축과 단축은, 구리 합금의 폭 방향에 수직인 면의 표면(도 1 참조)의 금속 조직을 FESEM-EBSP에 의해 측정했을 때, 결정립의 장축의 평균 길이가 6.0 μm 이하, 단축의 평균 길이가 1.0 μm 이하이다.
- [0028] 결정립의 장축의 평균 길이가 6.0 μm 초과로 되면, 장축 방향의 입계 간격이 길어져 굽힘 가공성이 나빠진다. 따라서, 결정립의 장축의 평균 길이는 6.0 μm 이하, 바람직하게는 5.0 μm 이하, 보다 바람직하게는 3.8 μm 이하이다. 장축의 평균 길이의 하한은 특별히 한정되지 않는다.
- [0029] 또한, 결정립의 단축의 평균 길이가 1.0 μm 초과로 되면, 단축 방향의 입계 간격이 길어져 굽힘 가공성이 불충분해지고, 또한 강도가 낮아진다. 따라서, 결정립의 단축의 평균 길이는 1.0 μm 이하, 바람직하게는 0.5 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.40 μm 이하, 더욱 바람직하게는 0.32 μm 이하이다. 단축의 평균 길이의 하한은 특별히 한정되지 않는다.
- [0030] 본 발명의 결정립의 사이즈는 상기 범위 내이면 좋고, 그의 형상에 대해서는 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 결정립의 장축과 단축의 평균 길이를 상기 범위 내로 함과 더불어, 추가로 결정립의 평균 종횡비(단축/장축)를 바람직하게는 0.115~0.300으로 제어하는 것에 의해, 강도-굽힘 가공성의 밸런스를 한층 더 향상시킬 수 있다. 결정립의 장축과 단축의 평균 길이가 상기 범위 내여도, 평균 종횡비가 0.115 미만이면, 결정립이 신장된 형상으로 되어, 장축 방향의 입계 간격이 상대적으로 길어지기 때문에 장축 방향과 단축 방향의 각각의 입계 간격의 밸런스가 나빠져, 충분한 강도-굽힘 가공성의 밸런스가 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 평균 종횡비가 0.300을 초과하면, 일부 재결정이 생겨있어, 충분한 강도-굽힘 가공성의 밸런스가 얻어지지 않는 경우가 있다. 따라서, 결정립의 평균 종횡비는, 바람직하게는 0.115 이상, 보다 바람직하게는 0.120 이상이고, 바람직하게는 0.300 이하, 보다 바람직하게는 0.250 이하이다.
- [0031] 상기 결정립의 장축의 평균 길이와 단축의 평균 길이 및 평균 종횡비는 FESEM-EBSP법에 의해서 측정·산출한다. 구체적으로는, 전계 방출형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope: FESEM)에 후방 산란 전자 회절상(EBSP: Electron Backscatter Diffraction Pattern) 시스템을 탑재한 결정 방위 회절법을 이용하여 측정한다. EBSP법에서는, FESEM의 경통(鏡筒) 내에 세팅한 시료에 전자선을 조사하여 스크린 상에 EBSP를 투영한다. 이것을 고감도 카메라로 촬영하여, 컴퓨터에 화상으로서 입력한다. 컴퓨터에서는 이 화상을 해석하여, 각 결정립의 최대 길이(장축의 길이)와 최소 길이(단축의 길이)를 측정함과 더불어, 촬영 시야 중의 전체 결정립에 있어서의 장축의 평균 길이와 단축의 평균 길이를 각각 산출한다. 평균 종횡비는 각 결정립의 [단축의 길이/장축의 길이]로부터 각 결정립의 종횡비를 산출해서, 시야 중의 결정립에 있어서의 종횡비의 평균값을 산출한다.
- [0032] 본 발명에서는, 구리 합금의 폭 방향에 수직인 면의 표면의 금속 조직을 FESEM-EBSP법에 의해 측정하고 있는데, 측정 시야(측정 위치, 측정 사이즈)는 측정 면의 판 두께 중심 부근의 두께 방향 10 μm × 압연 방향 30 μm 의 범위를 측정 시야로 하고, 측정 스텝 간격을 0.05 μm 로 해서 임의의 5개소를 측정하여, 그의 평균값을 산출한다.
- [0033] 다음으로, 본 발명의 구리 합금의 성분 조성에 대하여 설명한다. 본 발명의 구리 합금은, 상기 원하는 효과를 얻기 위해서는 구리 합금의 성분 조성을 적절히 제어하는 것도 중요하다.
- [0034] Cr: 0.10~0.50%
- [0035] Cr은 단체(單體)인 금속 Cr 또는 Si와의 화합물로서 석출되는 것에 의해 구리 합금의 강도 향상에 기여하는 작용을 갖는다. Cr 함유량이 0.10%를 하회하면, 원하는 강도를 확보하는 것이 곤란해진다. 또한, Cr 함유량이 적으면, 석출되는 Ti 양이 감소하고 Ti 고용량이 많아져, 도전성이 악화되는 경우가 있다. 한편, Cr 함유량이 0.50%를 초과하면, 조대한 정출물이 다량으로 생성되어 버려, 굽힘 가공성에 악영향을 미치는 경우가 있다. 따라서, Cr 함유량은 0.10% 이상, 바람직하게는 0.2% 이상이고, 0.50% 이하, 바람직하게는 0.40% 이하이다.
- [0036] Ti: 0.010~0.30%
- [0037] Ti은 Si와의 화합물로서 석출되는 것에 의해 구리 합금의 강도 향상에 기여하는 작용을 갖는다. 또한, Ti은

Cr이나 Si의 고용 한계를 저하시켜, 이들의 석출을 촉진시키는 효과가 있다. Ti 함유량이 0.010%를 하회하면, 충분한 양의 석출물을 형성시킬 수 없기 때문에, 원하는 강도를 확보하는 것이 곤란해진다. 한편, Ti 함유량이 0.30%를 초과하면, 조대한 정출물이 다량으로 생성되어 버려, 굽힘 가공성에 악영향을 미친다. 따라서, Ti 함유량은 0.010% 이상, 바람직하게는 0.02% 이상이고, 0.30% 이하, 바람직하게는 0.15% 이하이다.

[0038] Si: 0.01~0.10%

[0039] Si는 Cr이나 Ti과의 상기 화합물을 석출시켜 구리 합금의 강도 향상에 기여하는 작용을 갖는다. Si 함유량이 0.01%를 하회하면, 석출물의 형성이 불충분해져, 원하는 강도를 확보하는 것이 곤란해진다. 한편, Si 함유량이 0.10%를 초과하면, 도전성이 나빠지거나, 조대한 정출물이 다량으로 생성되어 버려, 강도-굽힘 가공성 밸런스나 굽힘 가공성에 악영향을 미치는 경우가 있다. 따라서, Si 함유량은 0.01% 이상, 바람직하게는 0.02% 이상이고, 0.10% 이하, 바람직하게는 0.08% 이하로 한다.

[0040] 본 발명에 있어서는, 강도, 도전성 및 굽힘 가공성을 밸런스 좋게 한층 더 향상시키기 위해서, 첨가 원소(Cr, Ti, Si)의 함유 비율을 이하의 범위 내로 되도록 조정한다.

[0041] Cr/Ti(질량비, 이하 동일): 1.0~30

[0042] 구리 합금에 포함되는 Cr과 Ti의 질량비(Cr/Ti)의 밸런스는 강도와 도전성에 영향을 준다. 즉, Cr/Ti이 작으면 쪽이 높은 강도가 얻어진다. 따라서, Cr/Ti은 30 이하, 바람직하게는 15 이하로 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 또한, Cr/Ti이 1.0보다도 작으면 시효 처리 후의 구리 합금 중의 Ti 고용량이 지나치게 많아져, 도전성이 저하된다. 또한, 굽힘 가공성도 악화되는 경우가 있다. 따라서, Cr/Ti은 1.0 이상, 바람직하게는 3.0 이상으로 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0043] Cr/Si(질량비, 이하 동일): 3.0~30

[0044] 구리 합금에 포함되는 Cr과 Si의 질량비(Cr/Si)의 밸런스는 굽힘 가공성과 도전성에 영향을 준다. 즉, Cr/Si가 지나치게 커지면, 도전성이 저하된다. 따라서, Cr/Si는 30 이하, 바람직하게는 20 이하로 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 또한, Cr/Si가 3.0보다도 작으면, 강도-굽힘 가공성 밸런스에 악영향을 미친다. 또한, 다른 원소의 고용량이 증가하여 도전성이 악화되는 경우가 있다. 따라서, Cr/Si는 3.0 이상, 바람직하게는 10 이상으로 되도록 조정하는 것이 바람직하다.

[0045] 본 발명은 상기 성분 조성 및 Cr/Ti, Cr/Si를 만족하고, 잔부는 구리 및 불가피적 불순물이다. 불가피적 불순물로서는, 예컨대 V, Nb, Mo, W 등의 원소가 예시된다. 불가피적 불순물의 함유량이 많아지면 강도, 도전성, 굽힘 가공성 등을 저하시키는 경우가 있기 때문에, 총량으로, 바람직하게는 0.1% 이하, 보다 바람직하게는 0.05% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명에서는 상기 구리 합금에 추가로 이하의 원소를 첨가해도 좋다.

[0047] Fe, Ni 및 Co로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상: 합계로 0.3% 이하(Fe, Ni, Co를 단독으로 포함할 때는 단독의 함유량이고, 복수를 포함하는 경우는 합계량이다.)

[0048] Fe, Ni, Co는 Si와의 화합물을 석출시켜 구리 합금의 강도 및 도전성을 향상시키는 작용을 갖는다. 함유량(합계)이 지나치게 많아지면 고용량이 많아져 도전성이 악화되기 때문에, 바람직하게는 0.3% 이하, 보다 바람직하게는 0.2% 이하이다. 한편, 함유량(합계)이 지나치게 적으면, 상기 강도 및 도전성 향상 효과가 충분히 얻어지지 않기 때문에, 바람직하게는 0.01% 이상, 보다 바람직하게는 0.03% 이상이다.

[0049] Zn: 0.5% 이하

[0050] Zn은 전기 부품의 접합에 이용하는 Sn 도금이나 땀납의 내열박리성을 개선하여, 열박리를 억제하는 효과를 갖는다. 이와 같은 효과를 유효하게 발휘시키기 위해서는 0.005% 이상 함유시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01% 이상이다. 그러나, 과잉으로 함유시키면, 오히려 용융 Sn이나 땀납의 젖음 확장성이 열화되고, 또한 도전성이 악화되기 때문에, 바람직하게는 0.5% 이하이다.

[0051] Sn, Mg 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상: 합계로 0.3% 이하(Sn, Mg, Al을 단독으로 포함할 때는 단독의 함유량이고, 복수 포함하는 경우는 합계량이다.)

[0052] Sn, Mg, Al은 고용되는 것에 의해 구리 합금의 강도를 향상시키는 효과를 갖는다. 이와 같은 효과를 충분히 발휘시키기 위해서는, 합계량으로 0.01% 이상 함유시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.03% 이상이다. 한편, 과잉으로 함유시키면 도전성이 악화되어 원하는 특성이 얻어지지 않게 되기 때문에, 바람직하게는

0.3% 이하이다.

- [0053] 다음으로, 상기 본 발명에 따른 구리 합금의 바람직한 제조 조건에 대하여 설명한다. 본 발명에서는, 장축과 단축을 상기 특정한 평균 길이 범위 내로 제어한 결정립으로 하기 위해서, 특히 열간 압연과 냉간 압연의 압하율을 각각 높게 한다는 점에 특징을 갖는다(제 1 제법).
- [0054] 또한, 본 발명에서는, 결정립의 장축과 단축의 평균 길이 및 평균 종횡비를 상기 특정한 범위 내로 제어한 결정립을 얻기 위해서, 냉간 압연을 복수회 행함과 더불어, 냉간 압연과 냉간 압연 사이에서 중간 소둔을 실시한다는 점에 특징을 갖는다(제 2 제법).
- [0055] 즉, 평균 길이에 더하여 평균 종횡비도 추가로 제어하고 싶을 때는, 제 1 제법에 추가하여 제 2 제법을 채용할 수 있다.
- [0056] 우선, 제 1 제법에서는, 성분 조성을 조정한 구리 합금을 용해, 주조하여 얻어진 주괴를 가열(균질화 열처리를 포함한다)한 후, 열간 압연을 행하고, 계속해서 냉간 압연을 행하고, 그 후, 시효 처리를 행하는 것에 의해, 장축과 단축을 상기 특정한 평균 길이 범위 내로 제어한 결정립으로 한 본 발명의 제 1 구리 합금(최종 판)이 제조된다.
- [0057] 또한, 제 2 제법에서는, 상기 열간 압연을 행한 후, 계속해서 복수회의 냉간 압연과 중간 소둔을 행하는 것에 의해, 결정립의 장축과 단축의 평균 길이에 가하여 평균 종횡비를 상기 특정한 범위 내로 제어한 결정립을 갖는 본 발명의 제 2 구리 합금(최종 판)이 제조된다.
- [0058] 본 발명에서는, 구리 합금의 용해, 주조, 그 후의 가열 처리는 통상의 방법에 의해서 행할 수 있다. 예컨대, 소정의 화학 성분 조성으로 조정된 구리 합금을 전기로에서 용해시킨 후, 연속 주조 등에 의해 구리 합금 주괴를 주조한다. 그 후, 주괴를 대략 800~1000℃ 정도로 가열한다. 필요에 따라 일정 시간 유지(예컨대 10~120분)하는 균질화 열처리를 행해도 좋다.
- [0059] 본 발명에서는, 열간 압연의 압하율을 바람직하게는 70% 이상으로 할 필요가 있다. 즉, 70% 미만의 압하율로 열간 압연을 행하면, 그 후에 행해지는 냉간 압연의 압하율을 높게 해도 결정립의 장축과 단축의 평균 길이를 소정의 범위로 제어하는 것이 곤란해진다. 보다 바람직한 압하율은 90% 이상이다. 한편, 열간 압연의 압하율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 판 두께 및 후기하는 냉간 압연율과의 관계로 결정하면 된다. 한편, 상기 압하율은 1회의 열간 압연으로 달성할 필요는 없고, 복수회의 열간 압연을 행한 경우는 그의 합계 압하율이 70% 이상이면 된다.
- [0060] 열간 압연 후에는 실온까지 급냉하는 것이 바람직하다. 열간 압연 후의 냉각 속도가 작으면, 열간 압연 후의 결정립이 커지고, 그 결과, 최종 판의 결정립이 커져, 굽힘 가공성이 나빠진다. 따라서, 열간 압연 후의 평균 냉각 속도는 공냉을 초과하는 속도로 하고, 바람직하게는 50℃/초 이상으로 하는 것이 바람직하다. 냉각 속도의 상한은 특별히 한정되지 않는다. 급냉 수단으로서, 예컨대 수냉이 예시된다.
- [0061] 본 발명에서는, 열간 압연 후, 시효 처리 전의 냉간 압연에 있어서의 냉연율을 90% 이상으로 한다. 냉연율이 높으면 신장된 결정립이 분단되고, 특히 장축 방향의 결정 입경이 미세해진다. 냉연율이 90% 미만이면, 변형이 불충분하여 결정립의 분단이 생기지 않고, 장축 방향의 결정립이 지나치게 커져, 굽힘 가공성이 열화된다. 바람직한 냉연율은 93% 이상이다. 한편, 냉연율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 원하는 제품 판 두께로 되도록 적절히 조정하면 된다. 한편, 본 발명에서는, 상기 원하는 결정립을 얻기 위해서, 1회의 냉간 압연을 높은 압하율로 행하는 것으로 하고, 또한 상기 냉간 압연 전에는 뜨임 소둔을 행하지 않는다. 냉간 압연을 복수회 행하거나, 냉간 압연 전에 뜨임 소둔을 행하면, 결정립의 장축 내지 단축의 평균 길이를 상기 소정의 범위 내로 할 수 없기 때문이다.
- [0062] 평균 길이를 제어하기 위한 것뿐이라면, 냉간 압연은 1회로 충분하지만, 복수회 행해도 좋다. 또한, 추가로 평균 종횡비를 제어하기 위해서는, 열간 압연 후에 복수회(2회 이상)의 냉간 압연과, 냉간 압연과 냉간 압연 사이에서 중간 소둔을 실시한다. 냉간 압연을 복수회(2회 이상) 행하는 것에 의해 결정립이 미세화되지만, 결정립의 평균 종횡비를 소정의 범위 내로 하기 위해서는 냉간 압연과 냉간 압연 사이에서 중간 소둔을 행할 필요가 있다. 냉간 압연과 중간 소둔을 반복함으로써, 결정립이 미세화되어 단축 및 장축을 소정의 범위로 제어함과 더불어, 중간 소둔 중의 회복 현상에 의해 결정립을 소정의 종횡비로 제어할 수 있다.
- [0063] 평균 종횡비를 제어하기 위해 냉간 압연을 복수회 행하는 경우, 냉간 압연의 합계 냉연율은 95% 이상으로 되도록 한다. 냉간 압연에 의해서 결정립이 분단되고, 특히 장축 방향의 결정 입경이 미세화된다. 합계 냉연율이 95% 미만이면, 냉간 압연에 의해서 도입되는 변형이 불충분하여, 결정립이 충분히 미세화되지 않고, 장

축 방향의 결정립이 지나치게 커져, 장축 방향의 입계 간격이 상대적으로 길어지기 때문에, 후기하는 중간 소둔을 실시해도 결정립의 장축 방향과 단축 방향의 각각의 입계 간격의 밸런스가 나빠진다. 그 결과, 충분한 굽힘 가공성이 얻어지지 않는다. 바람직한 합계 냉연율은 97% 이상이다. 한편, 압연율의 상한은 특별히 한정되지 않고, 원하는 제품 판 두께로 되도록 적절히 조정하면 된다.

[0064] 한편, 본 발명의 제 2 제법에서는 냉간 압연을 복수회 행하는데, 1회당 냉간 압연율은 특별히 한정되지 않고, 냉간 압연을 복수회 행하여 그의 합계 냉연율이 95% 이상으로 되면 된다. 또한, 냉간 압연의 횟수도 특별히 한정되지 않고, 냉간 압연 설비 등의 제조 조건에 따라 복수회 냉간 압연을 행하여 합계 냉연율이 95% 이상으로 되도록 행하면 된다.

[0065] 본 발명의 제 2 제법에서는, 냉간 압연과 냉간 압연 사이에서 중간 소둔을 행하는데, 상기 냉간 압연으로 결정립을 미세화한 후에 중간 소둔을 실시하면, 소둔 중의 회복 현상에 의해서 결정립의 중형비를 제어할 수 있다. 소둔 온도가 지나치게 낮으면 원자의 확산이 일어나지 않기 때문에, 중형비를 소정의 범위로 제어할 수 없다. 한편, 소둔 온도가 지나치게 높으면 부분적으로 재결정이 생겨 강도가 현저히 저하됨과 더불어, 결정립의 사이즈나 형상을 소정의 범위로 제어하는 것이 곤란해져, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 뒤떨어진다. 따라서, 바람직한 소둔 온도는 300℃ 이상, 보다 바람직하게는 350℃ 이상이고, 바람직하게는 600℃ 이하, 보다 바람직하게는 550℃ 이하이다. 소둔 시간은 특별히 한정되지 않지만, 예컨대 30분~10시간 정도이다. 또한, 소둔 후에는 수냉 또는 방냉(放冷)에 의해 냉각시키고 나서 냉간 압연을 행하면 된다.

[0066] 본 발명의 제 1 제법에서는 상기 냉간 압연 후, 또한 본 발명의 제 2 제법에서는 상기 최종 냉간 압연 후, 시효 처리를 행한다. 시효 처리를 적절히 행하는 것에 의해, 상기 소정의 미세한 결정립을 확보하여 구리 합금의 강도, 도전성 및 굽힘 가공성을 향상시킬 수 있다.

[0067] 시효 처리는 350℃~650℃의 온도에서 30분~10시간 정도 행한다. 시효 후에는 수냉 또는 방냉에 의해 냉각하는 것이 바람직하다.

[0068] 본원은, 2012년 2월 24일에 출원된 일본 특허출원 제2012-039365호 및 2012년 3월 27일에 출원된 일본 특허출원 제2012-071741호에 기초하는 우선권의 이익을 주장하는 것이다. 일본 특허출원 제2012-039365호 및 일본 특허출원 제2012-071741호의 명세서의 전체 내용이 본원에 참고를 위해 인용된다.

[0069] **실시예**

[0070] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 물론 하기 실시예에 의해 제한을 받는 것은 아니고, 전·후기의 취지에 적합할 수 있는 범위에서 적당히 변경을 가하여 실시하는 것도 물론 가능하며, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0071] (실시예 1: 제 1 합금)

[0072] 구리 합금을 크립토폴(kryptol)로에서, 대기 중, 목탄 피복 하에 용해시켜, 주철제 북 몰드(book mold)에 주조하여, 표 1에 기재하는 화학 조성(잔부 구리 및 불가피적 불순물)을 갖는 100mmt(t=두께) 또는 40mmt(No. 18, 29)의 주괴를 얻었다. 해당 주괴의 표면을 면삭한 후, 가열하여 950℃에 도달한 뒤, 1시간 유지하고 나서, 표 2에 기재된(「열연 압하율」 참조) 소정의 압하율로 열간 압연하여 15mmt(No. 29) 또는 10mmt의 판으로 하고, 700℃ 이상의 온도로부터 수냉(평균 냉각 속도: 100℃/s)했다. 한편, No. 29에 대해서는, 냉각 방법을 공냉(평균 냉각 속도: 0.5℃/s)으로 변경하여 행했다.

[0073] 그 후, 일부의 시료에서는 열간 압연 후의 냉간 압연율을 변경하기 위해서, 냉간 압연을 행하기 전에, 면삭에 의해 7mmt(No. 22) 또는 4mmt(No. 27, 28)의 판으로 베어내었다. 또한, No. 29는 열간 압연 후의 15mmt로부터 면삭에 의해 10mmt로 했다.

[0074] 냉간 압연을 행하여(표 중, 「냉연 압하율」 참조), 최종적으로 냉간 압연 후의 두께가 0.64mm인 구리 합금판을 얻었다. 그 후, 배치 소둔로에서 450℃에서 2시간의 시효 처리를 행했다.

[0075] 얻어진 구리 합금판(최종 판)으로부터 시료를 베어내어, 결정립의 측정, 및 인장 강도, 0.2% 내력, 도전성, 굽힘 가공성의 측정 또는 평가를 하기 요령으로 행했다. 이들의 결과를 표 2에 나타낸다.

[0076] (결정립의 사이즈)

[0077] 이하의 요령으로 폭 방향에 수직인 면의 표면의 결정립의 장축 및 단축의 평균 길이를 구했다. 시료의 폭 방향에 수직인 면의 조직을 관찰하기 위해서, 시료를 수지 매립하고, 시료 폭 방향에 수직인 면을 기계 연마한

후, 추가로 버프(buff) 연마에 이어서 전해 연마를 행하여 시료를 조제했다. 그 후, 전계 방출형 주사 전자 현미경(니혼덴시사(JEOL Ltd.)제 FESEM: JEOL JSM 5410)을 이용하여 EBSD에 의한 결정립의 측정을 행했다. 측정 개소는 시료의 최표면으로부터 판 두께 방향으로 10 μ m(임의의 5개소)에 대해 행하여, 그의 평균을 구했다. 또한, 측정 영역은 판 두께 방향으로 10 μ m \times 압연 방향에 평행 방향으로 30 μ m(측정 사이즈)로 했다.

[0078] EBSD 측정·해석 시스템은 EBSD: TSL사제(OIM)를 이용했다. EBSD법에서는, FESEM의 경통 내에 세팅한 상기 각 시료에 전자선을 조사하여 스크린 상에 EBSD를 투영하고, 이것을 고감도 카메라로 촬영하여, 컴퓨터에 화상으로서 입력했다. 컴퓨터에서는 이 화상을 해석하여, 결정립의 최대 길이(장축)와 최소 길이(단축)를 측정하고, 촬영 시야 중의 전체 결정립에 있어서의 각각의 평균 길이를 산출했다. 표에는 평균 길이를 기재했다.

[0079] (인장 강도·내력)

[0080] 압연 방향에 평행하게 베어낸 시험편(사이즈: JIS5호)을 제작하여, 5882형 인스트론(INSTRON)사제 만능 시험기에 의해, 실온, 시험 속도 10.0mm/min, GL=50mm의 조건에서, 인장 강도, 0.2% 내력을 측정했다. 본 발명에서는 인장 강도 470MPa 이상이면서 0.2% 내력 450MPa 이상을 고강도라고 평가했다.

[0081] (도전성)

[0082] 도전성은, 밀링(milling)에 의해 폭 10mm \times 길이 300mm의 스트립 형상의 시험편을 가공하고, 더블 브리지(double bridge)식 저항 측정 장치에 의해 전기 저항을 측정하여, 평균 단면적법에 의해 산출했다. 본 발명에서는 도전성 70%(IACS) 이상을 양호라고 평가했다.

[0083] (굽힘 가공성)

[0084] 구리 합금판 시료의 굽힘 시험은 니혼신동협회 기술표준에 따라서 행했다. 판재를 폭 10mm \times 길이 30mm로 베어낸 시료를 이용하여 W 굽힘 시험을 행했다. 최소 굽힘 반경 R과 구리 합금판의 판 두께 t의 비 R/t가 1.0으로 되도록 굽힘 가공을 실시했다. W 굽힘 가공을 행하면서, 굽힘부에서의 균열의 유무를 10배의 광학 현미경으로 관찰했다. 균열의 평가는 니혼신동협회 기술표준(JBMA-T307: 2007년)에 준거하여 평가했다. 구체적으로는, 신동협회 기술표준에서는 평가가 5단계이지만, 본 발명에서는 상세히 굽힘 가공성을 평가하기 위해서, 「주름」, 「균열」의 최대 폭(μ m)을 A(10 이하), A~B(10 초과 15 이하), B(15 초과 20 이하), B~C(20 초과 25 이하), C(25 초과 30 이하), C~D(30 초과 35 이하), D(35 초과 40 이하), D~E(40 초과 45 이하), E(45 초과)의 9단계로 평가하고, 본 발명에서는 D 평가보다 우수한 것(즉, C~D 평가 이상)을 굽힘 가공성이 우수하다(○)고 평가했다. 결과를 표 2에 기재한다.

표 1

시료 No.	화학 조성(질량%)							
	Cr	Ti	Si	Fe,Ni,Co	Zn	Sn,Mg,Al	Cr/Ti	Cr/Si
1	0.25	0.049	0.02	-	-	-	5.1	12.5
2	0.15	0.050	0.02	-	-	-	3.0	7.5
3	0.42	0.051	0.05	-	-	-	8.2	8.4
4	0.28	0.120	0.03	-	-	-	2.3	9.3
5	0.33	0.230	0.03	-	-	-	1.4	11.0
6	0.40	0.015	0.03	-	-	-	26.7	13.3
7	0.20	0.052	0.06	-	-	-	3.8	3.3
8	0.29	0.048	0.01	-	-	-	6.0	29.0
9	0.25	0.051	0.02	Fe:0.02	-	-	4.9	12.5
10	0.25	0.053	0.02	Ni:0.02	-	-	4.7	12.5
11	0.25	0.051	0.02	Co:0.02	-	-	4.9	12.5
12	0.21	0.050	0.02	Fe:0.1,Ni:0.1	-	-	4.2	10.5
13	0.25	0.048	0.02	-	0.05	-	5.2	12.5
14	0.26	0.038	0.02	-	-	Sn:0.25	6.8	13.0
15	0.30	0.051	0.02	-	-	Mg:0.03	5.9	15.0
16	0.29	0.050	0.02	-	-	Al:0.01	5.8	14.5
17	0.30	0.052	0.02	Fe:0.02	0.05	Sn:0.05	5.8	15.0
18	0.25	0.049	0.02	-	-	-	5.1	12.5
19	0.25	0.049	0.02	-	-	-	5.1	12.5
20	0.60	0.052	0.02	-	-	-	11.5	30.0
21	0.05	0.028	0.01	-	-	-	1.8	5.0
22	0.30	0.394	0.05	-	-	-	0.8	6.0
23	0.28	0.005	0.02	-	-	-	56.0	14.0
24	0.30	0.050	0.17	-	-	-	6.0	1.8
25	0.10	0.206	0.02	-	-	-	0.5	5.0
26	0.20	0.053	0.12	-	-	-	3.8	1.7
27	0.30	0.052	0.02	Fe:0.5	-	-	5.8	15.0
28	0.30	0.049	0.02	-	-	Sn:0.5	6.1	15.0
29	0.28	0.068	0.02	-	-	-	4.1	14.0
30	0.28	0.068	0.02	-	-	-	4.1	14.0
31	0.25	0.049	0.02	-	-	-	5.1	12.5

[0085]

표 2

시료 No.	열연 후의 냉각	열연 압하율 (%)	냉연 압하율 (%)	결정립 사이즈(평균)		최종 특성			
				정축 (μm)	단축 (μm)	인장 강도 MPa	내력 MPa	도전율 %IACS	W 굽힘 평가 R/t=1.0
1	수냉	90	94	4.9	0.4	528	502	82.0	C
2	수냉	90	94	5.3	0.4	512	492	78.8	C
3	수냉	90	94	4.2	0.4	531	508	81.5	C
4	수냉	90	94	4.1	0.4	551	537	71.4	C
5	수냉	90	94	3.8	0.4	524	508	70.2	C~D
6	수냉	90	94	4.2	0.4	483	473	86.2	B~C
7	수냉	90	94	4.3	0.4	529	502	74.4	C
8	수냉	90	94	4.4	0.4	506	489	84.2	C
9	수냉	90	94	5.1	0.4	523	498	79.5	C
10	수냉	90	94	4.8	0.4	531	511	81.3	C
11	수냉	90	94	4.2	0.4	536	516	86.2	C
12	수냉	90	94	3.7	0.4	508	482	77.3	B~C
13	수냉	90	94	5.0	0.4	522	503	81.3	C
14	수냉	90	94	3.9	0.4	562	543	70.6	C~D
15	수냉	90	94	4.7	0.4	536	510	80.3	C
16	수냉	90	94	4.5	0.4	530	508	81.7	C
17	수냉	90	94	4.1	0.4	558	541	78.6	C~D
18	수냉	75	94	5.7	0.4	526	496	82.2	C~D
19	수냉	90	91	5.5	0.5	517	488	81.7	C~D
20	수냉	90	94	4.8	0.4	540	521	72.6	D
21	수냉	90	94	5.3	0.4	442	417	68.8	B~C
22	수냉	90	94	4.3	0.4	462	455	32.1	D
23	수냉	90	94	5.1	0.4	451	432	82.1	C
24	수냉	90	94	4.7	0.4	468	449	64.1	C
25	수냉	90	94	4.2	0.4	422	408	36.9	D
26	수냉	90	94	5.1	0.4	457	435	67.3	C
27	수냉	90	94	4.3	0.4	438	421	63.6	C
28	수냉	90	94	3.7	0.4	585	562	57.3	D
29	공냉	90	84	6.3	0.8	503	471	81.4	D~E
30	수냉	90	84	6.8	0.8	521	488	78.5	D~E
31	수냉	63	94	7.1	0.4	499	488	78.7	D

[0086]

- [0087] No. 1~19는 본 발명의 상기 규정을 만족하는 화학 조성 및 제조 조건의 예로, 모두 충분한 강도(인장 강도, 0.2% 내력), 도전율 및 굽힘 가공성이 얻어졌다.
- [0088] No. 20~28은 본 발명에서 규정하는 성분 조성을 만족하지 않아, 원하는 특성이 얻어지지 않은 예이다.
- [0089] No. 20은 Cr 함유량이 본 발명의 규정보다도 많은 예이다. No. 20에서는 Cr 함유량이 많기 때문에, 결정립의 장축이 조대화되어 버려, 충분한 굽힘 가공성이 얻어지지 않았다.
- [0090] No. 21은 Cr 함유량이 본 발명의 규정보다도 적은 예이다. No. 21에서는 Cr 함유량이 적기 때문에, 석출되지 않고 고용되어 있는 Ti 양이 많아져 도전성이 악화됨과 더불어, 강도가 낮기 때문에 굽힘 가공성은 좋았지만, 소정의 강도를 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나빴다.
- [0091] No. 22는 Ti 함유량이 본 발명의 규정보다도 많고, 또한 Cr/Ti 비가 본 발명의 규정을 하회하는 예이다. No. 22에서는 결정립의 장축이 조대화됨과 더불어 Ti 고용량도 많아져, 강도, 굽힘 가공성 및 도전성이 나빴다.
- [0092] No. 23은 Ti 함유량이 본 발명의 규정보다도 적고, 또한 Cr/Ti 비가 본 발명의 규정을 상회하는 예이다. No. 23에서는 강도가 낮기 때문에 굽힘 가공성은 좋았지만, 소정의 강도를 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나빴다.
- [0093] No. 24는 Si 함유량이 본 발명의 규정보다도 많고, 또한 Cr/Si 비가 본 발명의 규정을 하회하는 예이다. No. 24에서는 도전성이 나쁘고, 또한 강도가 낮기 때문에 굽힘 가공성은 좋았지만, 소정의 강도를 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나빴다.
- [0094] No. 25는 Cr/Ti 비가 본 발명의 규정을 하회하는 예이다. No. 25에서는 충분한 강도를 확보할 수 없고, 또한 도전성, 굽힘 가공성도 나빴다.
- [0095] No. 26은 Si 함유량이 본 발명의 규정보다도 많고, 또한 Cr/Si 비가 본 발명의 규정을 하회하는 예이다. No. 26은 강도가 낮기 때문에 굽힘 가공성은 좋았지만 소정의 강도를 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나빴다. 또한, 소정의 조건을 만족하고 있지 않기 때문에 도전성이 나빴다.
- [0096] No. 27은 Fe 함유량이 본 발명의 규정보다도 많은 예이다. No. 27은 강도가 낮기 때문에 굽힘 가공성은 좋았지만, 소정의 강도를 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나빴다. 또한 도전성도 나빴다.
- [0097] No. 28은 Sn 함유량이 본 발명의 규정보다도 많은 예이다. No. 28에서는 도전성이 나쁘고, 또한 굽힘 가공성도 나빴다.
- [0098] No. 29~31은, 성분 조성은 본 발명에서 규정하는 조건을 만족하지만, 본 발명에서 규정하는 제조 조건을 만족하지 않아, 소정의 범위로 결정립의 장축의 평균 길이를 제어할 수 없었기 때문에, 원하는 특성이 얻어지지 않은 예이다.
- [0099] No. 29는 열간 압연 후의 냉각을 공냉으로 함과 더불어, 냉간 압연의 압하율이 낮은 예이다. No. 29에서는 냉각 속도와 압하율이 본 발명의 규정을 만족하지 않기 때문에, 결정립의 장축이 조대화되어 버려 충분한 굽힘 가공성을 확보할 수 없었다.
- [0100] No. 30은 냉간 압연의 압하율이 낮은 예이다. No. 30에서는 압하율이 낮았기 때문에, 결정립을 미세화할 수 없고, 장축 방향의 결정립이 조대화되어 굽힘 가공성이 나빴다.
- [0101] No. 31은 열간 압연의 압하율이 낮은 예이다. 압하율이 낮았기 때문에, 결정립(장축)을 소정의 사이즈로 조정할 수 없어, 굽힘 가공성이 나빴다.
- [0102] (실시예 2: 제 2 합금)
- [0103] 구리 합금을 크립토틀로에서, 대기 중, 목탄 피복 하에 용해시켜, 주철제 북 몰드에 주조하여, 표 1에 기재하는 화학 조성(잔부 구리 및 불가피적 불순물)을 갖는 두께(=t) 200mmt(No. A1~A23, A27~A33, A36) 또는 100mmt(No. A24~A26, A34, A35, A37)의 주괴를 얻었다.
- [0104] 그 후, 일부의 시료에서는 열간 압연율을 변경하기 위해서, 해당 주괴의 표면을 면삭에 의해 80mmt(No. A24) 또는 50mmt(No. A25, A26, A34, A35, A37)로 한 후, 가열하여 950℃에 도달한 뒤, 1시간 유지하고 나서, 표 3에 기재된(「열연 압하율」 참조) 소정의 압하율로 열간 압연하여 20mmt의 판(No. A1~A24, A27~A34, A36, A37) 또는 5mmt의 판(No. A25, A26, A35)으로 하고, 압연 종료 후, 750℃ 이상의 온도로부터 실온까지 수냉

(평균 냉각 속도: 100℃/s)했다. 그 후, 산화 스케일을 제거한 후, 일부의 시료는 면삭을 행하고 나서(No. A26은 3.3mmt, No. A35는 2mmt, No. A37은 2.9mmt로 했다), 냉간 압연을 행했다. 냉간 압연과 냉간 압연 사이에서는 소정의 온도에서 2시간 중간 소둔을 행한 후(표 3 중, 「중간 소둔 온도」 참조), 실온까지 수냉(평균 냉각 속도: 100℃/초)하고 나서 다음 냉간 압연을 실시했다. 한편, 냉간 압연은 소정의 압하율까지 복수회 행함과 더불어(표 3 중, 「냉연 압하율」 참조), 냉간 압연 사이에서 반드시 중간 소둔을 행했다(중간 소둔 조건은 동일). 최종적으로 냉간 압연 후의 두께가 0.20mm인 구리 합금판을 얻었다. 그 후, 배치 소둔로에서 450℃에서 2시간의 시효 처리를 행했다.

- [0105] 한편, No. A26은 냉간 압연을 1회(압하율 94%)로 하고, 중간 소둔도 행하고 있지 않은 예이다. 또한, No. A37은 특허문헌 4를 모의한 예이고, No. A37에서는 1회째의 냉간 압연으로 판 두께를 1.27mm로 한 후, 중간 소둔을 실시하고, 2회째의 냉간 압연으로 판 두께를 0.20mm로 했다.
- [0106] 얻어진 구리 합금판(최종 판)으로부터 시료(시험편)를 베어내어, 결정립의 측정, 및 인장 강도, 0.2% 내력, 도전성, 굽힘 가공성의 측정 또는 평가를 하기 요령으로 행했다. 이들의 결과를 표 4에 나타낸다.
- [0107] (결정립의 사이즈, 종횡비)
- [0108] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 결정립의 사이즈(평균 길이)를 구했다.
- [0109] 또한, 종횡비는 결정립의 장축과 단축으로부터 각 결정립의 종횡비(단축/장축)를 산출하고, 그의 평균을 구하여 평균 종횡비로 했다(표 4 중, 「평균 종횡비」).
- [0110] (인장 강도·내력)
- [0111] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 인장 강도, 0.2% 내력을 측정하고, 마찬가지로 평가했다.
- [0112] (도전성)
- [0113] 도전성은 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 측정·산출했다. 본 발명에서는 도전성 70%(IACS) 이상을 양호라고 평가했다.
- [0114] (굽힘 가공성)
- [0115] 굽힘 반경 R과 구리 합금판의 판 두께 t의 비(R/t)가 0.5로 되도록 굽힘 가공을 실시한 것 이외는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 평가했다. 실시예 1과 동일하게 9단계로 평가하고, 본 실시예에서는 D 평가보다 우수한 것(즉, C~D 평가 이상)을 굽힘 가공성이 우수하다고 평가했다. 결과를 표 4에 기재한다. 한편, 실시예 2에서는 실시예 1보다도 가혹한 조건에서 굽힘 가공성을 평가하고 있다.

표 3

No.	화학 조성(질량%)								열연 압하율(%)	냉연 압하율(%)	중간 소둔 온도 (°C)
	Cr	Ti	Si	Fe,Ni,Co	Zn	Sn,Mg,Al	Cr/Ti	Cr/Si			
A	0.27	0.051	0.02	-	-	-	5.3	13.5	90	99	300
A2	0.27	0.051	0.02	-	-	-	5.3	13.5	90	99	375
A3	0.26	0.050	0.02	-	-	-	5.2	12.4	90	99	450
A4	0.26	0.050	0.02	-	-	-	5.2	12.4	90	99	550
A5	0.17	0.050	0.02	-	-	-	3.4	8.5	90	99	375
A6	0.43	0.043	0.02	-	-	-	10.0	26.9	90	99	375
A7	0.25	0.012	0.03	-	-	-	20.8	8.3	90	99	375
A8	0.26	0.100	0.05	-	-	-	2.6	5.0	90	99	375
A9	0.25	0.262	0.03	-	-	-	1.0	8.3	90	99	375
A10	0.28	0.051	0.01	-	-	-	5.5	23.3	90	99	375
A11	0.33	0.052	0.06	-	-	-	6.3	5.2	90	99	375
A12	0.25	0.051	0.02	Fe: 0.014	-	-	4.9	10.9	90	99	375
A13	0.25	0.053	0.02	Ni: 0.014	-	-	4.7	12.5	90	99	375
A14	0.25	0.051	0.02	Co: 0.020	-	-	4.9	11.4	90	99	375
A15	0.26	0.050	0.02	Fe: 0.015, Ni: 0.014	-	-	5.2	12.4	90	99	375
A16	0.27	0.051	0.02	Fe: 0.100, Ni: 0.100	-	-	5.3	11.7	90	99	375
A17	0.30	0.048	0.02	-	0.05	-	6.3	14.3	90	99	375
A18	0.28	0.049	0.02	Fe: 0.015, Ni: 0.014	0.04	-	5.7	13.3	90	99	375
A19	0.29	0.046	0.02	-	-	Sn: 0.25	6.3	14.5	90	99	375
A20	0.33	0.053	0.02	-	-	Mg: 0.03	6.2	16.5	90	99	375
A21	0.33	0.044	0.02	-	-	Al: 0.01	7.5	16.5	90	99	375
A22	0.26	0.050	0.02	Fe: 0.015, Ni: 0.014	-	Sn: 0.25	5.2	12.4	90	99	375
A23	0.27	0.053	0.02	Fe: 0.014, Ni: 0.014	0.05	Sn: 0.05	5.1	15.0	90	99	375
A24	0.27	0.051	0.02	-	-	-	5.3	13.5	75	99	375
A25	0.27	0.051	0.02	-	-	-	5.3	13.5	90	96	375
A26	0.25	0.049	0.02	-	-	-	5.1	12.5	90	94	-
A27	0.61	0.052	0.02	-	-	-	11.7	30.5	90	99	375
A28	0.05	0.054	0.01	-	-	-	0.9	4.2	90	99	375
A29	0.27	0.005	0.02	-	-	-	54.0	13.5	90	99	375
A30	0.27	0.394	0.05	-	-	-	0.7	5.2	90	99	375
A31	0.30	0.051	0.17	-	-	-	5.9	1.7	90	99	375
A32	0.30	0.052	0.02	Fe: 0.5	-	-	5.8	14.3	90	99	375
A33	0.30	0.049	0.02	-	-	Sn: 0.52	6.1	15.0	90	99	375
A34	0.27	0.051	0.02	-	-	-	5.3	13.5	60	99	375
A35	0.27	0.051	0.02	-	-	-	5.3	13.5	90	90	375
A36	0.26	0.050	0.02	-	-	-	5.2	12.4	90	99	700
A37	0.27	0.051	0.02	-	-	-	5.3	13.5	60	93	470

[0116]

표 4

No.	최종 판 결정립			최종 특성			
	평균 종횡비	평균 장축 μm	평균 단축 μm	인장 강도 MPa	0.2%내력 MPa	도전율 %IACS	W 굽힘 평가 R/t=0.5
A1	0.127	3.6	0.29	523	514	82.5	C
A2	0.124	3.7	0.30	518	501	81.6	D-C
A3	0.121	4.4	0.36	516	487	83.4	C
A4	0.122	3.9	0.36	492	471	82.6	C
A5	0.121	4.3	0.34	480	472	83.6	D-C
A6	0.201	3.6	0.26	510	486	83.9	C-B
A7	0.123	4.3	0.35	486	475	84.5	D-C
A8	0.198	3.5	0.23	534	529	72.6	C-B
A9	0.242	3.3	0.21	548	541	70.1	D-C
A10	0.126	3.7	0.30	515	499	83.2	C
A11	0.125	3.7	0.30	520	513	80.9	C
A12	0.124	3.7	0.30	520	502	81.5	C
A13	0.124	3.7	0.30	521	505	81.8	C
A14	0.125	3.7	0.30	518	502	80.8	D-C
A15	0.125	3.7	0.31	519	503	82.2	C
A16	0.124	3.7	0.31	521	513	78.3	D-C
A17	0.122	3.6	0.30	516	498	78.5	D-C
A18	0.125	3.6	0.30	519	489	76.8	C
A19	0.124	3.7	0.30	525	510	78.3	D-C
A20	0.125	3.7	0.30	519	500	80.5	C
A21	0.124	3.7	0.30	515	496	81.7	C
A22	0.125	3.6	0.30	527	518	80.7	C
A23	0.127	3.5	0.30	531	510	79.6	C
A24	0.124	4.0	0.36	518	501	81.6	D-C
A25	0.117	4.3	0.31	502	488	80.1	D-C
A26	0.107	4.9	0.42	528	502	82.0	D
A27	0.299	3.4	0.39	531	526	64.2	D
A28	0.113	3.6	0.23	463	441	68.3	C-B
A29	0.121	4.4	0.37	421	396	85.0	C
A30	0.285	3.7	0.24	506	482	32.1	D-C
A31	0.126	3.7	0.30	493	481	64.1	D
A32	0.125	3.8	0.30	504	491	68.5	D-C
A33	0.122	3.6	0.31	515	504	57.3	D-C
A34	0.124	5.3	0.50	514	498	82.1	E-D
A35	0.112	4.4	0.23	489	465	81.6	D
A36	0.305	4.4	0.43	412	367	88.5	D-C
A37	0.111	5.4	0.61	512	467	83.2	E-D

[0117]

[0118]

No. A1~A25는 본 발명의 상기 규정을 만족하는 화학 조성 및 제조 조건의 예로, 모두 충분한 도전율을 가진다. 또한, 강도(인장 강도, 0.2% 내력)와 굽힘 가공성의 밸런스도 우수했다.

[0119]

No. A27~A33은 본 발명에서 규정하는 성분 조성을 만족하지 않아, 원하는 특성이 얻어지지 않은 예이다.

[0120]

No. A27은 Cr 함유량이 본 발명의 규정보다도 많고, 또한 Cr/Si 비가 본 발명의 규정을 상회하는 예이다. No. A27에서는 Cr 함유량이 많기 때문에, 조대한 정출물이 생성되어 버려, 충분한 굽힘 가공성이 얻어지지 않았다. Cr/Si 비가 소정의 조건을 만족하고 있지 않기 때문에 도전성이 나빴다.

[0121]

No. A28은 Cr 함유량이 본 발명의 규정보다도 적고, 또한 Cr/Ti 비가 본 발명의 규정을 하회하는 예이다. No. A28에서는 Cr 함유량이 적기 때문에, 석출되지 않고 고용되어 있는 Ti 양이 많아져 도전성이 악화됨과 더불어, 강도가 낮기 때문에 굽힘 가공성은 좋았지만, 소정의 강도를 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나빴다.

[0122]

No. A29는 Ti 함유량이 본 발명의 규정보다도 적고, 또한 Cr/Ti 비가 본 발명의 규정을 상회하는 예이다. No. A29에서는 강도가 낮기 때문에 굽힘 가공성은 좋았지만, 소정의 강도를 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나빴다.

[0123]

No. A30은 Ti 함유량이 본 발명의 규정보다도 많고, 또한 Cr/Ti 비가 본 발명의 규정을 하회하는 예이다. No. 30에서는 Ti 고용량도 많아져, 강도-굽힘 가공성의 밸런스 및 도전성이 나빴다.

[0124]

No. A31은 Si 함유량이 본 발명의 규정보다도 많고, 또한 Cr/Si 비가 본 발명의 규정을 하회하는 예이다.

No. A31에서는 도전성이 나쁘고, 또한 소정의 굽힘 가공성을 갖고 있지 않아, 강도-굽힘 가공성 밸런스가 나뒀다.

- [0125] No. A32는 Fe 함유량이 본 발명의 규정을 상회하는 예이다. No. A32에서는 Fe 고용량이 지나치게 많아져 도전성이 나뒀다.
- [0126] No. A33은 Sn 함유량이 본 발명의 규정보다도 많은 예이다. No. A33에서는 도전성이 나뒀다.
- [0127] No. A26, A34~A37은 본 발명에서 규정하는 제조 조건을 만족하지 않아, 원하는 결정립이 얻어지지 않은 예이다.
- [0128] No. A26은 낮은 압연율에서의 냉간 압연이 1회이고, 중간 소둔을 행하고 있지 않은 예이다. No. A26에서는 냉간 압연율이 낮고, 또한 중간 소둔도 행하지 않았기 때문에, 결정립의 종횡비를 소정의 범위로 할 수 없어, 결정립의 장축과 단축의 밸런스가 나빠져 버려, 충분한 굽힘 가공성을 확보할 수 없었다.
- [0129] No. A34는 열간 압연의 압하율이 낮은 예이다. 압하율이 낮았기 때문에, 결정립의 장축과 단축을 소정의 사이즈로 조절할 수 없어, 굽힘 가공성이 나뒀다.
- [0130] No. A35는 냉간 압연의 합계 압하율이 낮은 예이다. No. A35에서는 압하율이 낮았기 때문에, 결정립의 종횡비를 소정의 범위로 할 수 없어, 결정립의 장축과 단축의 밸런스가 나빠져 버려, 충분한 굽힘 가공성을 확보할 수 없었다.
- [0131] No. A36은 중간 소둔 온도가 높은 예이다. No. A36에서는 재결정이 생겨 버려 강도가 현저히 저하되었기 때문에, 충분한 굽힘 가공성이 얻어졌지만, 강도-굽힘 가공성의 밸런스가 나뒀다.
- [0132] No. A37은 열간 압연의 압하율과 냉간 압연의 합계 압하율이 낮은 예이다. No. A37에서는 압하율이 낮았기 때문에, 결정립의 장축과 단축이 조대화됨과 더불어 종횡비를 소정의 범위로 조절할 수 없어, 충분한 굽힘 가공성을 확보할 수 없었다.

도면

도면1

