



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104046836 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201410311892. 7

C22F 1/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 11. 08

(30) 优先权数据

2005-370486 2005. 12. 22 JP

(62) 分案原申请数据

200610144522. 4 2006. 11. 08

(71) 申请人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县

(72) 发明人 有贺康博 梶原桂

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

C22C 9/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页 附图2页

(54) 发明名称

具有优异应力松弛性的铜合金

(57) 摘要

本发明提供 Cu-Ni-Sn-P 合金, 所述 Cu-Ni-Sn-P 合金在垂直轧制方向的方向上具有优异的应力松弛性, 并且具有高强度、高电导率和优异的可弯曲性。铜合金包含以质量百分比计分别为 0. 1 至 3. 0% 的 Ni、0. 1 至 3. 0% 的 Sn 和 0. 01 至 0. 3% 的 P 并包含铜和不可避免的杂质; 其中在根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中, 第一峰位置在 2. 16 至 2. 35 Å 的范围内, 所述位置表示在 Cu 中的 Ni 原子与最靠近所述 Ni 原子的原子之间的距离。因此, 相对增加 Cu 中 Ni 原子周围的原子的距离, 所以改善了所述铜合金在垂直轧制方向的方向上的应力松弛性。

1. 一种具有优异应力松弛性的铜合金,其包含以质量百分比计分别为 0.1 至 3.0% 的 Ni、0.1 至 3.0% 的 Sn、0.01 至 0.3% 的 P,以及铜和不可避免的杂质,

以质量百分比计小于或等于 0.5% 的 Fe、小于或等于 1% 的 Zn、小于或等于 0.1% 的 Mn、小于或等于 0.1% 的 Si 和小于或等于 0.3% 的 Mg,

选自 Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au 和 Pt 的至少一种元素,并且所述元素的总含量以质量百分比计小于或等于 1.0%,

选自 Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B 和混合稀土金属的至少一种元素,并且所述元素的总含量以质量百分比计小于或等于 0.1%,

其中在根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中,第一峰位置在 2.16 至 2.35 Å 的范围内,所述位置表示在 Cu 中的 Ni 原子与最靠近所述 Ni 原子的原子之间的距离,

并且在铜合金制备中,低温退火后的冷却速率大于等于 100℃ / 秒,最终冷轧中的压缩量为 30-80%,并且在连续退火炉中的加热速率为 50℃ / 秒以上。

具有优异应力松弛性的铜合金

[0001] 本申请是申请日为 2006 年 11 月 8 日的中国专利申请 200610144522.4 的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及具有优异应力松弛性的铜合金,并特别涉及具有适合连接部件的应力松弛性的铜合金,所述连接部件如传动系统端子和连接器。

背景技术

[0003] 现在要求连接部件如传动系统端子和连接器具有在高温下如在发动机室中保证可靠性的性能。高温可靠性的最重要性能之一是保持接点配合力,所谓的应力松弛性。即,在对包含铜合金的弹簧状部件施加固定位移的情况下,例如在通过内凹端子的弹簧状接点将外凸端子的接头装配到内凹端子内的情况下,当将连接部件保持在高温下如发动机室中时,该部件随时间逐渐丧失接点配合力。所述应力松弛性指对这种情况的抵抗性。

[0004] 作为具有优异应力松弛性的铜合金,Cu-Ni-Si 合金、Cu-Ti 合金和 Cu-Be 合金的这些合金是广泛已知的。因为这些合金的任何一种均包含强氧化元素(Si, Ti, Be 等),所以在空气中不能将其熔融并铸造为锭,从而由于生产率降低而不可避免地增加成本。

[0005] 相反,在具有较少量的添加元素的 Cu-Ni-Sn-P 合金中,可以使用竖炉进行所谓铸锭,所以由于生产率高而可以实现成本的大幅降低。此外在 Cu-Ni-Sn-P 合金中,已经提出了多种改善应力松弛性的方法。

[0006] 例如,如下的专利文献 1 公开了制造具有优异应力松弛性的连接器用铜合金的方法。所述生产方法用于 Cu-Ni-Sn-P 合金,其中 Ni-P 金属间化合物均匀精细地分散于基体中以提高电导率,并另外改善应力松弛性等。根据该文献,为了获得适宜的性能,必须严格控制在热轧中冷却开始和结束的温度,冷却速度,和在随后的冷轧步骤中进行的 5 至 720 分钟热处理的温度和时间。

[0007] 作为具有应力松弛性的 Cu-Ni-Sn-P 合金和生产该合金的方法,如下的专利文献 2 和 3 公开了以固溶体型铜合金形成的 Cu-Ni-Sn-P 合金,其中通过最大限度地降低 P 含量控制 Ni-P 化合物的沉析。根据这一点,提供了这样的优势,即在不需要复杂的热处理技术的情况下,可以通过在极短时间内退火的热处理制造该合金。例如,在专利文件 3 中,在连续退火炉中 250 至 850℃ 的温度范围内进行 5 秒至 1 分钟的最终冷轧后的稳定化退火,并且将所述退火中的每个加热速率和冷却速率设定为至少 10℃ / 秒,从而改善应力松弛性。

[0008] [专利文献 1]

[0009] 日本专利 No. 2, 844, 120

[0010] [专利文献 2]

[0011] 日本专利公开 No. H11-293367

[0012] [专利文献 3]

[0013] 日本专利公开 No. 2002-294368

发明内容

[0014] 关于应力松弛性,日本自动化工程师协会的标准 JASO-C400 规定在 150℃ 保持 1000 小时后的应力松弛比率小于或等于 15%。图 3A 至 3B 显示了应力松弛性的测试装置。通过使用该测试装置,将切成簧片形状的试样 1 的一端固定在刚性测试台 2 上,并且以悬臂的方式抬高另一端以使其翘曲(翘曲大小 d),然后在预定温度下保持预定时间,然后在室温下将其卸下,并获得卸下以后的翘曲(永久应变)大小 δ 。通过 $RS = (\delta / d) \times 100$ 表示应力松弛比率(RS)。

[0015] 铜合金的应力松弛比率具有各向异性,因此所述比率根据试样纵向相对于铜合金板轧制方向的取向具有不同的值。通常,与垂直方向相比,在平行轧制方向的方向上的应力松弛比率小。然而,JASO 标准没有规定这样的方向,因此认为在轧制方向的平行和垂直方向的一个上达到小于或等于 15%的应力松弛比率是可接受的。然而近年来,据认为适宜的是铜合金板在该板轧制方向的垂直方向上具有优异应力松弛性。

[0016] 图 4A 显示了典型的盒状连接器(内凹端子 3)的侧面结构,并且图 4B 显示了该连接器的截面结构。在图 4B 中,上固定器部分 4 以悬臂的方式支持挤压片 5,并且在将外凸端子 6 插入到该连接器中时,挤压片 5 发生弹性变形,并且通过这种变形的反作用力固定外凸端子 6。在图 4B 中,标记 7 是金属丝连接部分,并且 8 是用于固定的舌片。在此,在通过挤压铜合金板制造内凹端子 3 时,安排板的布局使得内凹端子 3 的纵向(挤压片 5 的纵向)朝向垂直轧制方向的方向。要求挤压片 5 具有特别适于在挤压片 5 的纵向上弯曲(弹性变形)的优异应力松弛性。因此,要求铜合金板在垂直轧制方向的方向上具有优异应力松弛性。

[0017] 相反,在专利文献 2 和 3 中公开的固溶体型铜合金中,尽管在轧制方向的平行方向上基本上实现了具有小于或等于 15%的应力松弛比率的优异应力松弛性,但是在垂直方向上还没有实现。

[0018] 近年来,甚至从用户一方也要求这种固溶体型铜合金在轧制方向的垂直方向上具有与平行方向可比的优异应力松弛性。

[0019] 理想的是在 Cu-Ni-Sn-P 合金中实现在垂直轧制方向的方向上具有小于或等于 15%的应力松弛比率的优异应力松弛性。

[0020] 对本发明的实施方案的具有优异应力松弛性的铜合金概述如下:铜合金包含以质量百分比计分别为 0.1 至 3.0%的 Ni、0.1 至 3.0%的 Sn 和 0.01 至 0.3%的 P,并且包含铜和不可避免的杂质作为余量,其中在根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中,第一峰位置在 2.16 至 2.35 Å 的范围内,所述位置指在 Cu 中的 Ni 原子与最靠近该 Ni 原子的原子之间的距离。

[0021] 优选在本发明的实施方案的铜合金中,如上所述的组成还包含以质量百分比计小于或等于 0.5%的 Fe、小于或等于 1%的 Zn、小于或等于 0.1%的 Mn、小于或等于 0.1%的 Si 和小于或等于 0.3%的 Mg。此外,在上述和该组成中,Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au 和 Pt 的元素总含量优选为小于或等于 1.0 质量%。更进一步,在上述和这些组成中,Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B 和混合稀土金属的元素总含量优选小于或等于 0.1 质量%。

[0022] 本发明的益处

[0023] 根据本发明的实施方案,在 Cu-Ni-Sn-P 合金中,在垂直轧制方向的方向上可以实现具有小于或等于 15% 的应力松弛比率的优异的应力松弛性。此外,可以得到具有适于端子和连接器的优异性能的铜合金,所述优异性能包括优异的可弯曲性、高电导率(大于等于约 30% IACS)和高强度(大于等于约 480MPa 的屈服强度)。

[0024] 在背景技术的控制 Ni-P 化合物沉析的固溶体型铜合金中,尽管在轧制方向的平行方向上基本上实现了具有小于或等于 15% 的应力松弛比率的优异应力松弛性,但是在垂直方向上还没有实现。本发明的发明人对其原因进行了研究。

[0025] 结果,本发明的发明人发现当控制大约具有一定大小或更大的 Ni 的粗粒氧化物、结晶物质和沉析物时,在垂直于轧制方向的方向上实现了具有小于或等于 15% 的应力松弛比率的优异应力松弛性,并已经申请专利,为日本专利公开 No. 2005-270694。

[0026] 在本发明的发明人进行连续研究之后,他们发现除这样控制 Ni 的氧化物、结晶物质和沉析物以外,在 Cu 中的 Ni 原子与在该 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子之间的距离(原子距离)也显著地影响应力松弛性。即,当与在 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子的距离在规定的范围以内时,得到了优异的应力松弛性。

[0027] 典型的结构观察方法如 SEM 和 TEM,包含 X-射线衍射法,不能直接测量在 Cu 中的 Ni 原子与在该 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子之间的距离(以下称为与 Ni 原子的原子距离)。即,如后所述,在本发明的实施方案中提到的在 Cu 中的 Ni 原子指作为原子排列的 Ni 原子,而不是在典型的冶金表述中的在 Cu 中溶解或沉析的 Ni。

[0028] 相反,根据 XAFS(X-射线吸收精细结构)分析法,可以测量在 Cu-Ni-Sn-P 合金结构中与 Ni 原子的原子距离。稍后对 XAFS 的测量方法的细节进行说明。

[0029] 本发明的实施方案根据 XAFS 分析法,选择 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置(Ni 原子与最靠近 Ni 原子的原子之间的原子距离)作为与 Ni 原子的原子距离,并规定所述第一峰位置在 2.16 至 2.35 Å 的范围内。如后面所述,所述第一峰是通常显示在 Ni 原子周围径向分布函数中最大峰的函数(波形)。所述第一峰位置是在第一峰中的峰(顶点)的位置,表示 Ni 原子与最靠近原子之间的原子距离。

[0030] 因此,在本发明的实施方案中,在垂直于轧制方向的方向上实现了 Cu-Ni-Sn-P 合金的优异应力松弛性。另外,可以得到优异的可弯曲性、高电导率和高强度。

附图说明

[0031] 图 1 是显示通过铜合金的 XAFS 分析法测量的 Ni 原子周围径向分布函数的说明性图;

[0032] 图 2 是显示假定在铜中仅存在一个 Ni 原子的原子排列状态的示意性图;

[0033] 图 3A 至 3B 是说明铜合金板的抗应力-松弛测试的横截面图;和

[0034] 图 4A 至 4B 显示盒状连接器的结构,其中图 4A 是侧视图,图 4B 是横截面图。

具体实施方式

[0035] (Ni 原子的状态)

[0036] 图 2 示意性显示了在假定只有一个 Ni 原子以代替一个 Cu 原子的方式在 Cu 中存

在的情况下的原子排列状态。在图 2 中,以在中心的较大黑圈表示的粒子是在 Cu 中的 Ni 原子,所述 Ni 原子被在该 Ni 原子周围的以较小白圈表示的多个 Cu 原子包围。

[0037] 本发明的实施方案相对增加了 Cu 中 Ni 原子与在该 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子之间的距离,从而改善了 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性。

[0038] 在实际的 Cu-Ni-Sn-P 合金中,在 Ni 原子周围的原子并不限于 Cu 原子,并且加入到合金中的元素如 Ni、Sn 和 P 的原子可以存在于 Ni 原子的周围。在本发明的实施方案中提到的在 Cu 中的 Ni 原子是在典型的冶金学表述(粗略的表述)中的在 Cu 中溶解或沉析的 Ni。然而,本发明的实施方案涉及作为原子排列的 Ni 原子,以及与最靠近该 Ni 原子的原子的原子距离。因此,在本发明的实施方案中提到的在 Cu 中的 Ni 原子是在这样的状态下的 Ni 原子,所述 Ni 原子与 Cu 或加入到合金中的元素如 Ni、Sn 和 P(还改变晶体结构)的原子任意结合。

[0039] 在这点上,为了改善应力松弛性,本发明的实施方案控制在一个 Ni 原子与多个靠近该 Ni 原子的原子之间的各个距离的平均距离作为在 Cu 中的 Ni 原子与在该 Ni 原子周围的原子之间的距离(与 Ni 原子的原子距离)。然而,本发明的实施方案使用第一峰位置(在根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中)规定了与 Ni 原子的原子距离,所述第一峰位置表示与 Ni 原子周围原子中最靠近该 Ni 原子的原子的原子距离。

[0040] 即,本发明的实施方案根据 XAFS 分析法测量了与在 Ni 原子周围的原子如 Cu 的距离作为该 Ni 原子周围的径向分布函数,并考虑到改善 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性,规定第一峰位置在 2.16 至 2.35 Å 的范围内,所述位置在径向分布函数中表示 Ni 原子与最靠近的原子之间的原子距离。以下具体描述 XAFS 分析法本身和用于说明的具体测量方法及其含义。

[0041] (XAFS 分析法)

[0042] 在 XAFS 分析法中,分析测量目标的 X-射线吸收光谱,从而得到关于原子结构或团簇的信息。在日本专利公开 No. 2002-256463([0012] 至 [0023]) 中报导了得到与钢表面的耐候性非常相关的铁锈层的原子排列(铁原子周围的径向分布)的实例。此外,在“Analysis Technique of Local Structure of Electronic Material”, Inspection Technique, 2000. 1., 36 至 39 页中公开了 Al-Nd 合金薄膜中 Nd 周围的 Al-Nd 的结构分析实例,所述 Al-Nd 合金薄膜用于液晶显示面板的配线材料。更进一步,在 JP-A-2002-318208、JP-A-2001-21507、JP-A-2001-33403 等中公开了多种 XAFS 测量装置。

[0043] (XAFS 分析法的原理)

[0044] 下面描述采用 XAFS 分析法的材料结构分析的原理。在增加 X-射线的光子能的情况下测量材料的吸收率时,该吸收率随 X-射线的光子能的增加而降低。然而,存在材料特定的 X-射线的特殊光子能(X-射线吸收边沿),在此吸收率突然增加。在此情况下,由于被多个原子散射和干涉,X-射线吸收导致的光电子被部分反射作为关于 X-射线的吸收度的结构信息。因此,在监控材料的 X-射线的吸收度时,得到关于在原子结构中的团簇或材料结构的信息。

[0045] 更具体而言,在将一种物质置于荧光 X-射线的射束上时,从辐射到该物质上的 X-射线的强度(注入的 X-射线强度: I_0) 和透过该物质的 X-射线的强度(荧光 X-射线强度: I_t) 通过 $ut = \ln(I_0/I_t)$ (在此 t 是样品的厚度) 计算物质的 X-射线的吸收度(X射

线吸收系数 μ)。

[0046] 在此,在改变注入作为上述物质的含 Ni 铜合金的 X-射线光子能(波长)的同时,测量作为中心原子的 Ni 的 X-射线吸收光谱,并且监控(扫描)X-射线吸收系数 μ 的增加和降低。因此,在特殊的 X-射线光子能(Ni 原子的吸收边沿;Ni 的 K 吸收边沿)观察到 X-射线吸收系数最大处的急剧增加。这是因为在注入的 X-射线的光子能增加至具有对应于作为中心原子的 Ni 的内层电子结合能的强度时,释放具有对应于注入的 X-射线的激发能和内层电子的结合能之差的动能的光电子。

[0047] 在吸收边沿的能量位置对于每种元素如 Ni 都是固有的,因此,如果在接近吸收边沿的能量区域中可以提取出结构信息,则该信息是该元素固有的。

[0048] (Ni 的 XANES)

[0049] 在 XAFS 中由在吸收边沿的这种光子能量显示的精细结构称为 X-射线吸收近边结构(XANES),并且该精细结构的 X-射线吸收光谱称为 XANES 光谱。在通过荧光 X-射线产额法的 XAFS 测量中,可以选择性地测量在 Ni 原子的吸收边沿的这种 XANES 光谱。

[0050] (Ni 原子周围的径向分布函数)

[0051] 本发明的实施方案从得到的 XANES 测量数据(光谱)中提取 EXAFS 振动函数 $\chi(k)$ (EXAFS: 广延 X-射线吸收精细结构),然后进行傅立叶变换成具有 k^3 加权的函数,以得到在 Ni 原子周围的径向分布函数(RDF)。(第一峰位置)

[0052] 本发明的实施方案在根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中选择第一峰位置表示在 Cu 中的 Ni 原子与最靠近该 Ni 原子的原子之间的原子距离。然后,考虑到改善 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性,规定第一峰位置在 2.16 至 2.35 Å 的范围内。

[0053] 图 1 显示了根据 XAFS 分析法测量的 Cu-Ni-Sn-P 合金的 Ni 原子周围的径向分布函数。在图 1 中,实线 A 是一个发明实施例(在后述实施例的表 2 中的发明实施例 1)的测量的 Ni 原子周围的径向分布函数,并且虚线 B 是比较例(在后述实施例的表 2 中的比较例 25)的 Ni 原子周围的径向分布函数。

[0054] 在 Ni 原子周围的径向分布函数中,纵轴是 k^3 加权的振动函数的强度(FT 大小): $\chi(k)$,横轴是与 Ni 原子的原子距离:Å。在 Ni 原子周围的径向分布函数中,通常表示最大峰的函数(以 A 和 B 表示的波形)是第一峰。在第一峰中的峰(顶点)位置是第一峰位置(横轴: Ni 原子与最靠近的原子之间的原子距离)。

[0055] 在图 1 的发明实施例 A 和比较例 B 之间的比较中,图 1 中发明实施例 A 的 Ni 元素周围的径向分布函数与比较例 B 的 Ni 元素周围的径向分布函数相比,发生从右向左的轻微位移。

[0056] 在本发明的实施方案中,所述的轻微位移是重要的,即图 1 中从右至左的轻微位移表示在 Cu-Ni-Sn-P 合金中 Cu 中的 Ni 原子与该 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子之间的距离(原子距离)更大。即,与比较例 B 相比,发明实施例 A 具有更大的距 Ni 原子的原子距离。因此,与比较例 B 相比,发明实施例 A 具有显著优异应力松弛性。换句话说,重要的是,图 1 中 Ni 原子周围的径向分布函数从右至左的轻微位移即使在该位移的绝对值很小时,也表现出 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性的显著差别。

[0057] 作为考虑到应力松弛性对从右至左的位移定量或规定时具有最小误差的指标,本

发明的实施方案选择表示 Ni 原子周围的径向分布函数中的最大峰的第一峰位置。

[0058] 在发明实施例 A 中的第一峰位置为 2.23 Å, 在 2.16 至 2.35 Å 的范围内。另一方面, 在比较例 B 中的第一峰位置为 2.14 Å, 在小于 2.16 至 2.35 Å 的范围的一侧。

[0059] 因此, 作为在随后描述的实施例中更详细的临界支持下限值和上限值的含义, 在第一峰位置小于 2.16 Å 时, Cu 中的 Ni 原子与该 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子之间的距离降低, 因此 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性下降。另一方面, 在制造方法中难以将第一峰位置制成为 2.35 Å 以上, 并且即使将其制成为 2.35 Å 以上, 也相当程度地降低 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性。因此规定 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置在 2.16 至 2.35 Å 的范围内。

[0060] (XAFS 分析的实验和分析方法)

[0061] 使用日本同步加速器辐射研究所的大型同步加速器辐射设备 Spring-8 的 SUNBEAM BL16B2 of Industrial Consortium 的 XAFS 实验装置, 根据透射方法进行 Cu-Ni-Sn-P 合金的 Ni 原子周围的径向分布函数的测量。将 Si (111) 晶体用于 2- 晶体分光镜, 并且在常温下进行 Ni 的 K 吸收边沿的测量, 得到 Ni 原子周围的径向分布函数 (RDF)。使用加利福尼亚大学的 Thorsten Ressler 生产的 XAFS 分析软件“WinXAS3.1”分析得到的数据 (光谱)。

[0062] (铜合金的组成)

[0063] 接着在下面描述本发明的实施方案的铜合金的组成。如前所述, 在本发明的实施方案中, 铜合金的组成采取的是可以使用竖炉进行铸锭的 Cu-Ni-Sn-P 合金的组成, 因此由于高的生产率可以实现成本的显著降低。

[0064] 铜合金必需包含分别为 0.1 至 3.0% 的 Ni、0.1 至 3.0% 的 Sn 和 0.01 至 0.3% 的 P, 并包含铜和不可避免的杂质作为余量, 以在垂直于轧制方向的方向上具有连接部件如传动系统端子和连接器所需的优异应力松弛性, 另外具有优异的可弯曲性、电导率和强度。各种元素含量的所有百分比表示法都是质量百分比。以下, 对于铜合金的每种合金元素, 描述加入或控制该元素的原因。

[0065] (Ni)

[0066] Ni 是通过和 P 形成细析析物提高强度或应力松弛性的所必需的元素。在低于 0.1% 的含量中, 即使使用本发明的实施方案的最佳制造方法, 大小小于或等于 0.1 微米的细的 Ni 化合物的量也不足。因此, 大于等于 0.1% 的含量是有效地显示 Ni 作用所必需的。

[0067] 然而, 当包含 Ni 过多而超出 3.0% 时, 使化合物如 Ni 的氧化物、结晶物质和析析物粗化或者增加粗的 Ni 化合物, 从而减小强度和应力松弛性, 另外降低可弯曲性。因此, 规定 Ni 含量在 0.1 至 3.0% 的范围内。优选 Ni 含量在 0.3 至 2.0% 的范围内。

[0068] (Sn)

[0069] Sn 是溶解在铜合金中的, 因此提高其强度。在低于 0.1% 的 Sn 含量中, 强度降低。另一方面, 在其超过 3.0% 时, 电导率降低, 从而不能达到 30% IACS。因此, 规定 Sn 含量在 0.1 至 3.0% 的范围内。优选 Sn 含量在 0.3 至 2.0% 的范围内。

[0070] (P)

[0071] P 是通过与 Ni 形成细沉析物提高强度或应力松弛性必需的元素。在低于 0.01% 的含量中,因为 P-基细沉析物颗粒的量不足,所以大于等于 0.01% 的含量是必需的。特别是,为了在垂直于轧制方向的方向上稳定地得到的优异应力松弛性,优选包含大于等于 0.04% 的 P。然而,在包含 P 过多而超过 0.3% 时,使 Ni-P 金属间化合物的沉析的颗粒粗化,从而除强度和应力松弛性以外,还降低电导率、可弯曲性和高温可加工性。因此,规定 P 含量在 0.01 至 0.3% 的范围内,并且优选 P 含量在 0.04 至 0.2% 的范围内。

[0072] (Fe、Zn、Mn、Si、Mg)

[0073] Fe、Zn、Mn、Si 和 Mg 易于从熔融材料如废料中混入。如果被包含,则这些元素在各自具有一定作用的同时通常降低电导率。而且,当增加其含量时,使用竖炉的铸锭变得困难。因此,在获得大于等于 30% IACS 的电导率的情况下,分别规定小于或等于 0.5% 的 Fe、小于或等于 1% 的 Zn、小于或等于 0.1% 的 Mn、小于或等于 0.1% 的 Si 和小于或等于 0.3% 的 Mg。换句话说,本发明的实施方案允许包含其量小于或等于这些上限值的元素。

[0074] Fe 增加铜合金的重结晶温度,从而使结晶粒度细化。然而,当 Fe 含量超过 0.5% 时电导率降低,从而不能达到 30% IACS。优选规定其含量小于或等于 0.3%。

[0075] Zn 防止锡电镀的分离。然而,当 Zn 含量超过 1% 时降低电导率,从而不能达到 30% IACS。当使用竖炉进行铸锭时,该含量适宜为 0.05% 或更少。在合金用于传动系统端子时的温度范围内(约 150 至 180°C),Zn 表现出即使含量小于或等于 0.05% 也可以防止锡电镀分离的作用。

[0076] Mn 和 Si 具有作为脱氧剂的作用。然而当 Mn 或 Si 的含量超过 0.1% 时降低电导率,从而不能达到 30% IACS。当使用竖炉进行铸锭时,分别适宜地规定 Mn 小于或等于 0.001% 并且 Si 小于或等于 0.002%。

[0077] Mg 起着改善应力松弛性的作用。然而,当 Mg 含量超过 0.3% 时电导率降低,从而不能达到 30% IACS。当使用竖炉进行铸锭时,该含量适宜为 0.001% 或更少。

[0078] (Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au、Pt)

[0079] 本发明的实施方案的铜合金允许还包含总含量小于或等于 1.0% 的元素 Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au 和 Pt。这些元素起着防止晶体颗粒粗化的作用。然而,当这些元素的总含量超过 1.0% 时,电导率降低,从而不能达到 30% IACS。另外使用竖炉的铸锭变得困难。

[0080] 另外,Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B 和混合稀土金属为杂质,限制其总含量小于或等于 0.1%。

[0081] (制造铜合金的方法)

[0082] 接着在下面描述本发明的实施方案的制造铜合金的方法。本发明的实施方案的铜合金可以用普通方法的步骤生产。即,进行具有可控组成的熔融铜合金的铸造、铸锭的面饰、均热和热轧,然后重复冷轧和退火以得到最终(产品)板材。

[0083] 首先,可以在典型方法如连续铸造或半连续铸造中进行熔融和铸造。可以根据普通方法进行热轧,并且规定在热轧中进料侧温度为约 600 至 1000°C,并且最终温度为 600 至 850°C。在热轧后,进行水冷或自然冷却。

[0084] 在此之后,进行冷轧和退火以形成具有一定厚度的铜合金板作为产品板材。根据最终(产品)厚度可以重复几次退火和冷轧。在冷粗轧中,选择压缩量以在最终冷轧中得

到 30 至 70% 的压缩量。在冷粗轧中可以适当地插入中间重结晶退火。

[0085] (在最终冷轧中的压缩量)

[0086] 在最终冷轧中的压缩量影响 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置 (Ni 原子与最近原子之间的原子距离)。当最终冷轧中的压缩量小于 30% 时,在随后的退火中移动原子使 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子进入稳定排列的驱动力不足。因此,第一峰位置趋向于小于 2.16 Å,从而降低 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性。而且,因为加工造成的强度增加程度小,所以降低最终板材的强度。另一方面,当最终冷轧中的压缩量高于 80% 时,应变积累过度增加,从而导致可弯曲性的降低。

[0087] (低温退火)

[0088] 在最终冷轧后的低温退火中,冷却条件或加热条件也显著地影响在 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置 (Ni 原子与最近原子之间的原子距离)。可以在连续退火炉 (在 300 至 500°C 的物质温度下进行约 10 至 60 秒) 和分批退火炉 (在 200 至 400°C 的物质温度下进行约 1 至 20 小时) 的任何一个中进行低温退火。

[0089] 然而,为了将在加热步骤中已进入稳定排列的 Ni 原子周围的原子如 Cu 原子的状态保持到等温保持步骤,通常规定在连续退火炉和分批退火炉中低温退火后的冷却速率大于等于 100°C / 秒。当降低冷却速率时,第一峰位置趋向于小于 2.16 Å,从而降低 Cu-Ni-Sn-P 合金的应力松弛性。

[0090] 在此,仅在连续退火炉中,甚至在低温退火中,当增加在高温范围中的保持时间时,也发生回复和重结晶,从而 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置偏离本发明实施方案规定的范围,并且另外降低强度。因此在连续退火炉中,优选控制加热温度大于等于 50°C / 秒。

[0091] (实施例)

[0092] 以下描述本发明的实施方案的实施例。制造 Cu-Ni-Sn-P 合金的各种铜合金薄板,所述 Cu-Ni-Sn-P 合金具有不同的在 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置和不同的 Ni 原子与最近原子之间的原子距离;并且评价如强度、电导率和应力松弛性的性能。

[0093] 具体而言,在无芯感应电炉中分别将各自具有在表 1 中的化学组成的铜合金熔融,然后通过半连续铸造法制成锭,从而获得 70 毫米厚、200 毫米宽、500 毫米长的铸锭 (在铸造中的冷却凝固速率为 1 至 2°C / 秒)。通常在如下条件中轧制铸锭以生产铜合金薄板。

[0094] 对各个铸锭的表面进行面饰,然后在加热炉中以 960°C 的提炼温度对锭加热,然后在 700 至 750°C 的热轧完工温度范围内进行热轧以形成厚度为 16 毫米的板,然后从大于等于 650°C 的温度开始在水中淬火。在除去氧化皮后,将板依次进行冷轧、连续铸造、最终冷轧和退火,以制造铜合金薄板。即,对初次冷轧 (粗轧冷轧和开坯冷轧) 后的板进行面饰,然后经过将板在 660°C 的物质温度下保持 20 秒的连续退火,然后在表 2 显示的条件下进行最终冷轧和随后的低温退火,以得到厚度为 0.25 毫米的铜合金薄板。

[0095] 此时如表 2 所示,改变最终冷轧中的压缩量,和采用冷轧后连续退火的低温退火的冷却条件或加热条件,以改变 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置 (Ni 原子与最近原子之间的原子距离)。

[0096] 在每个实施例中,从每个得到的铜合金板上切下样品,并进行拉伸试验、电导率的

测量、应力松弛比率的测量和弯曲试验。它们的结果示于表 2 中。

[0097] (拉伸试验)

[0098] 从铜合金薄板上取得试样,通过加工制备 JIS5 拉伸试样以使试样的纵向垂直于板材的轧制方向。然后使用 INSTRON 公司生产的 5822 通用试验机在室温、10.0 毫米/分的测试速率和 50 毫米的 GL 的条件下测量机械性能。屈服强度是对应于 0.2% 的永久伸长的拉伸强度。

[0099] (电导率的测量)

[0100] 从铜合金薄板上取得样品并测量电导率。对于铜合金板样品的电导率,通过铣削加工 10 毫米宽和 300 毫米长的簧片状试样,然后根据在 JIS-H0505 中定义的非铁材料的电导率的测量方法,使用双桥电阻表测量电阻,然后使用平均横截面法计算电导率。

[0101] (应力松弛性)

[0102] 测量在铜合金薄板的垂直于轧制方向的方向上的应力松弛比率以评价在该方向上的应力松弛性。具体而言,从铜合金薄板中取得试样,并使用图 3 所示的悬臂法进行测量。切下宽为 10 毫米的簧片状试样 1(纵向垂直于板材的轧制方向的试样),将其一端固定在刚体测试台 2 上,并且如图 3 所示,使试样 1 的跨度长度 L 部分产生大小为 d(=10 毫米)的挠曲。此时,确定 L,使得对应于材料的 80% 屈服强度的表面应力加载到该材料上。将这种试样在 180℃ 的炉中保持 30 小时然后取出,如图 3B 所示测量消除挠曲 d 后的永久应变 δ ,并且通过 $RS = (\delta / d) \times 100$ 计算应力松弛比率 (RS)。当使用 Larson Miller 参数进行计算时,在 180℃ 保持 30 小时大致对应于在 150℃ 保持 1000 小时。

[0103] (可弯曲性的评价试验)

[0104] 根据日本铜和黄铜协会的技术标准进行铜合金板样品的弯曲试验。将板材切成宽为 10 毫米和长为 30 毫米的样品,并且以 0.5 毫米的弯曲半径进行 Good Way(弯曲轴垂直于轧制方向)弯曲,并使用光显微镜以 $\times 50$ 的放大倍率视觉观测弯曲部分中的裂缝是否存在。没有裂缝的样品评价为 O(好),有裂缝的样品评价为 X(差)。

[0105] 从表 2 清楚地看出,作为表 1 中在本发明的实施方案的组成之内的铜合金(合金 1 至 12)的发明实施例 1 至 15,是在最终冷轧中的压缩量和采用冷轧后连续退火的低温退火的冷却条件或加热条件的优选条件下制造的。其它制造条件也是适当的。

[0106] 因此,在表 2 中的发明实施例 1 至 15 中,在根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中第一峰位置在 2.16 至 2.35 Å 的范围内。

[0107] 结果在发明实施例 1 至 15 中,在垂直于轧制方向的方向上可以实现具有小于或等于 15% 的应力松弛比率的优异的应力松弛性。而且,它们具有适于端子和连接器的优异性能,如优异的可弯曲性和高强度(大于等于 480Mpa 的屈服强度)。

[0108] 甚至在表 2 的发明实施例 1 至 15 中,与发明实施例 1 至 8 相比,其它元素的量超过优选上限的发明实施例 9 至 15(表 1 中的合金 6 至 12)具有低的电导率。

[0109] 在发明实施例 9 至 13 中,如表 1 中的合金 6 至 10,Fe、Zn、Mn、Si 和 Mg 的含量分别高于优选上限。

[0110] 在发明实施例 14 中,如表 1 中的合金 11,Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au 和 Pt 的元素总含量高于 1.0 质量%的优选上限。

[0111] 在发明实施例 15 中,如表 1 中的合金 12,Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、

V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B 和混合稀土金属的元素总含量高于 0.1 质量%的优选上限。

[0112] 相反,在表 2 的比较例 22 至 25 中,即使在表 1 中它们是具有本发明实施方案的组成之内的组成的铜合金(合金 1),制造条件也分别偏离优选范围。比较例 22 在最终冷轧中的压缩量过小。比较例 23 在采用最终冷轧后连续退火的低温退火中的平均冷却速率过慢(过小)。比较例 24 在低温退火中的平均加热速率过慢(过小)。在比较例 25 中,省略了最终冷轧后的低温退火。

[0113] 因此,在表 2 的比较例 22 至 25 中,在根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中第一峰位置偏离 2.16 至 2.35 Å 的范围。结果,与发明实施例比较,比较例 22 至 25 在垂直于轧制方向的方向上的应力松弛性非常低。

[0114] 表 2 的比较例 16 至 21 使用这样的铜合金,所述铜合金的组成不具有表 1 的合金 13 至 18 的本发明实施方案的组成。因此尽管制造条件在优选范围内,但是对于根据 XAFS 分析法的 Ni 原子周围的径向分布函数中的第一峰位置、应力松弛性、可弯曲性、电导率和强度中的一个,它们比发明实施例明显差。

[0115] 比较例 16 的铜合金(表 1 中的合金 13)具有下限以外的 Ni 含量。因此其强度或应力松弛性低。

[0116] 比较例 17 的铜合金(表 1 中的合金 14)具有上限以外的 Ni 含量。因此其强度、电导率、应力松弛性或可弯曲性低。

[0117] 比较例 18 的铜合金(表 1 中的合金 15)具有下限以外的 Sn 含量。因此其强度低。

[0118] 比较例 19 的铜合金(表 1 中的合金 16)具有上限以外的 Sn 含量。因此其电导率低。

[0119] 比较例 20 的铜合金(表 1 中的合金 17)具有下限以外的 P 含量。因此其应力松弛性低。

[0120] 比较例 21 的铜合金(表 1 中的合金 18)具有上限以外的 P 含量。因此其强度、电导率、应力松弛性或可弯曲性低。

[0121] 上述结果支持了,除高强度和高电导率以外,所述组成和结构对于在垂直于轧制方向的方向上具有优异应力松弛性或优异可弯曲性的重要性,并且还支持了得到该结构的优选制造条件的重要性。

[0122] [表 1]

[0123]

部分	编号	铜合金板的化学组成(余量; Cu)									
		Ni	Sn	P	Fe	Zn	Mn	Si	Mg	其它元素 组 A	其它元素 组 B
发 明 实 施 例	1	0.75	1.15	0.07	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	—	—
	2	0.60	0.55	0.05	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	—	—
	3	1.05	0.75	0.06	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	—	—
	4	0.30	1.10	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	—	—
	5	2.35	0.70	0.23	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	—	—
	6	0.75	1.15	0.07	0.70	0.03	0.01	0.01	0.01	—	—
	7	0.75	1.15	0.07	0.03	1.20	0.01	0.02	0.02	—	—
	8	0.75	1.15	0.07	0.03	0.02	0.12	0.01	0.01	—	—
	9	0.75	1.15	0.07	0.01	0.03	0.02	0.12	0.02	—	—
	10	0.75	1.15	0.07	0.01	0.02	0.01	0.02	0.35	—	—
	11	0.75	1.15	0.07	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	1.20	—
	12	0.75	1.15	0.07	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	—	0.15
比 较 例	13	0.05	1.15	0.07	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	—	—
	14	3.25	1.15	0.07	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	—	—
	15	0.75	0.05	0.07	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	—	—
	16	0.75	3.40	0.07	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	—	—
	17	0.75	1.15	0.004	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	—	—
	18	0.75	1.15	0.35	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	—	—

[0124] * — ;检测阈值以下

[0125] * 其它元素组 A :Ca、Zr、Ag、Cr、Cd、Be、Ti、Co、Au 和 Pt 的总含量

[0126] * 其它元素组 B :Hf、Th、Li、Na、K、Sr、Pd、W、S、C、Nb、Al、V、Y、Mo、Pb、In、Ga、Ge、As、Sb、Bi、Te、B 和混合稀土金属的总含量

[0127]

[表 2]

部分	编号	表 1 中的 合金 编号	最终冷轧 中的压缩量 (%)	最终冷轧后 的低温退火			铜合金板 的结构	铜合金板的性能				
				加热 温度 (°C)	加热 速率 (°C/秒)	冷却 速率 (°C/秒)		抗拉 强度 (MPa)	0.2% 屈服强度 (MPa)	电导率 (%IACS)	应力松弛 比率(%)	可弯曲性
发 明 实 施 例	1	1	50	350	100	200	2.23	540	525	33	11	○
	2	1	60	350	75	150	2.21	535	520	34	12	○
	3	1	50	250	0.1	200	2.18	530	510	38	14	○
	4	1	40	450	100	150	2.19	535	515	35	13	○
	5	2	60	300	100	250	2.24	530	510	41	11	○
	6	3	45	350	100	200	2.21	535	515	40	13	○
	7	4	70	250	0.1	150	2.17	500	480	50	15	○
	8	5	35	450	75	200	2.17	520	500	31	15	○
	9	6	55	450	100	200	2.29	535	520	28	11	○
	10	7	50	350	125	200	2.30	540	525	25	11	○
	11	8	50	400	125	150	2.26	545	525	26	10	○
	12	9	50	350	100	200	2.26	540	520	27	10	○
	13	10	45	250	0.1	200	2.33	550	530	24	12	○
	14	11	40	400	125	150	2.26	555	535	25	10	○
	15	12	60	350	100	200	2.29	540	520	28	11	○
比 较 例	16	13	50	350	100	200	2.20	465	445	41	21	○
	17	14	50	350	100	150	2.22	470	455	27	19	×
	18	15	50	350	75	200	2.21	440	425	42	13	○
	19	16	50	400	100	150	2.26	555	535	22	11	○
	20	17	50	350	100	200	2.23	455	440	38	19	○
	21	18	50	350	100	150	2.22	465	450	25	20	×
	22	1	20	350	100	150	2.15	485	465	34	20	×
	23	1	50	350	100	25	2.14	505	490	36	24	×
	24	1	50	350	20	150	2.14	495	475	35	25	×
	25	1	60	—	—	—	2.14	560	540	32	30	×

[0128] 如上文所述,根据本发明可以提供这样的 Cu-Ni-Sn-P 合金,所述 Cu-Ni-Sn-P 合金具有在垂直于轧制方向的方向上的优异应力松弛性并具有高强度、高电导率和优异的可弯

曲性。结果,该合金可应用于要求在垂直于轧制方向的方向上具有优异应力松弛性的应用,特别是连接部件如传动系统端子和连接器。

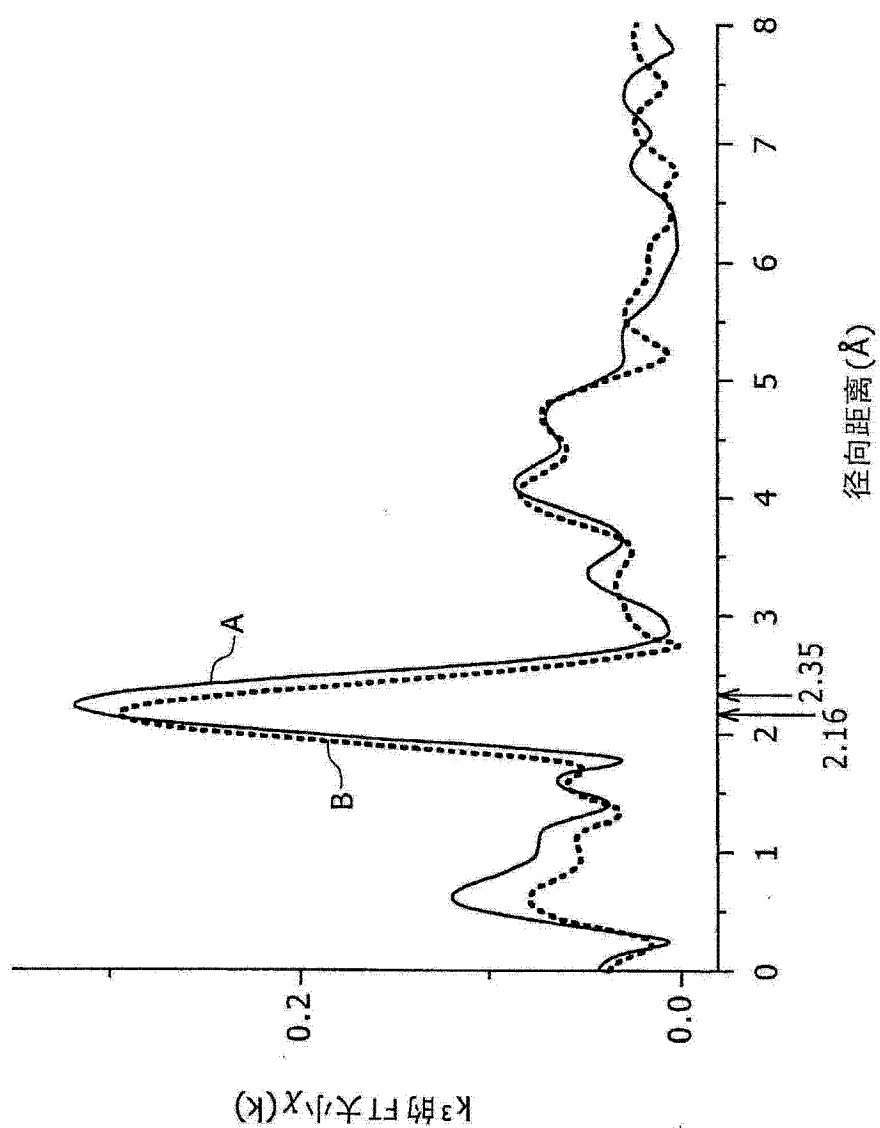


图 1

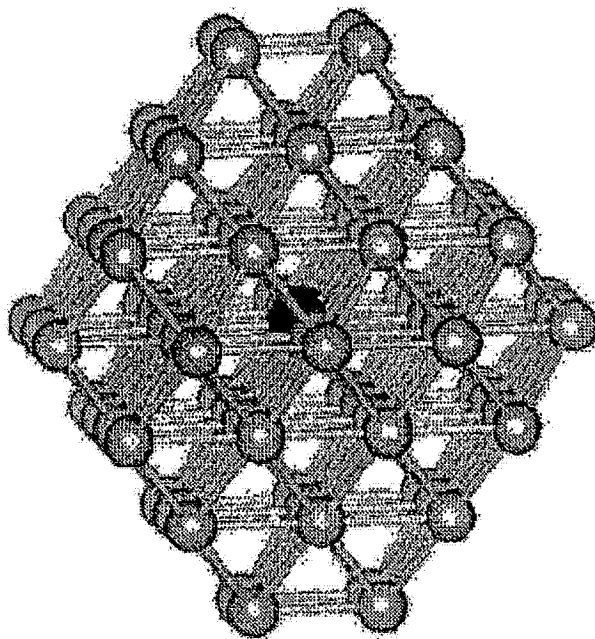


图 2

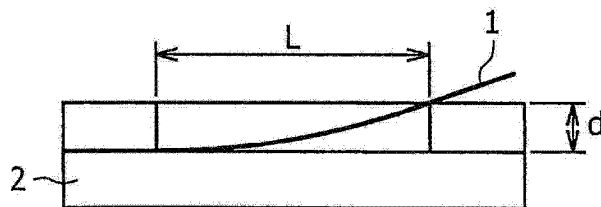


图 3A

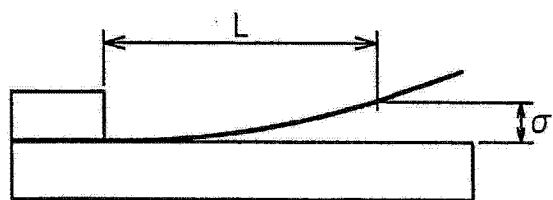


图 3B

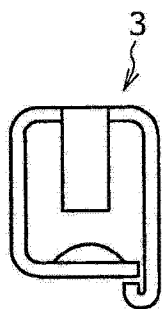


图 4A

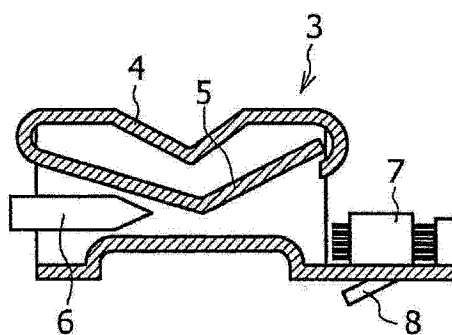


图 4B