(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108602097 B
(45)授权公告日 2020.02.11

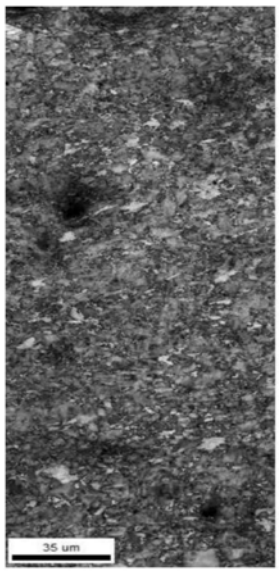
(21)申请号 201680076669.6
(22)申请日 2016.07.22
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108602097 A
(43)申请公布日 2018.09.28
(30)优先权数据
10-2015-0187790 2015.12.28 KR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.27
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2016/008028 2016.07.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/115963 EN 2017.07.06
(73)专利权人 株式会社豊山
地址 韩国京畿道
(72)发明人 朴哲民 南孝文 金俊亨
(74)专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006
代理人 徐金国
(51)Int.Cl.
B21B 3/00(2006.01)
B21B 1/46(2006.01)
B21B 37/16(2006.01)
C22C 9/06(2006.01)
C22F 1/08(2006.01)
(56)对比文件
CN 101743333 A,2010.06.16,
JP 3798260 B2,2006.07.19,
CN 102453815 A,2012.05.16,
JP 2013235796 A,2013.11.21,
US 2014302342 A1,2014.10.09,
JP 4566048 B2,2010.10.20,
KR 20100092096 A,2010.08.20,
审查员 李颖
权利要求书1页 说明书14页 附图4页

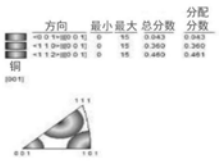
(54)发明名称

用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料及其生产方法

(57)摘要

一种用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料的生产方法。通过所述方法生产的铜合金材料表现出优异的抗拉强度、弹簧极限、导电性和弯曲性。





CN 108602097 B

1.一种生产用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料的方法,所述方法包括:

(a)熔融构成成分并由所述构成成分铸造铸锭,其中所述构成成分包括1.0wt%至4.0wt%的镍(Ni)、0.1wt%至1.0wt%的硅(Si)、0.1wt%至1.0wt%的锡(Sn),剩余部分为铜和不可避免的杂质,其中所述不可避免的杂质包括选自由Ti、Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr和Hf构成的组的一种或多种过渡金属并且存在的总量为1wt%或以下;

(b)使所得到的铸锭在750℃至1,000℃的温度下进行热轧1至5个小时;

(c)将所得产品以50%或更高的轧压减量进行中间冷轧;

(d)将所得产品在780℃至1,000℃下进行高温高速固溶热处理1至300秒;

(e)将所得产品以10%至60%的轧压减量进行十次或以下的最终冷轧;

(f)将前一步骤得到的产品在400℃至600℃下进行沉淀热处理1至20个小时;和

(g)将沉淀热处理产品在300℃至700℃下进行应力消除处理10至3,000秒,

其中,作为EBSD分析的结果,所获得的铜合金材料具有10%或以下的{001}晶面分数,30%至60%的{110}晶面分数,30%至60%的{112}晶面分数,50%至70%的低角度晶界分数,620MPa至1,000MPa的抗拉强度,460MPa至750Mpa的弹簧极限,35%IACS至50%IACS的电导率,并且在轧制方向和垂直于轧制方向的方向上具有优异的弯曲性。

2.根据权利要求1所述的方法,其中根据需要,重复地进行(c)中间冷轧和(d)固溶热处理。

3.根据权利要求1所述的方法,进一步包括:在(f)沉淀热处理之前或之后调整板形。

4.根据权利要求1所述的方法,进一步包括:在(g)应力消除之后镀锡(Sn)、银(Ag)或镍(Ni)。

5.根据权利要求1所述的方法,进一步包括:在(g)应力消除之后将所得的铜合金材料制成板、棒或管形式。

6.根据权利要求1所述的方法,其中进一步添加1.0wt%或以下的磷(P)。

7.根据权利要求1所述的方法,其中进一步添加1.0wt%或以下的锌(Zn)。

8.根据权利要求1所述的方法,其中进一步添加1.0wt%或以下的磷(P)和1.0wt%或以下的锌(Zn)。

9.一种用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料,所述铜合金材料是通过根据权利要求1至8中任一项所述的方法生产的。

用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料和一种生产所述铜合金材料的方法，且更具体地，本发明涉及一种具有优异的抗拉强度、弹簧极限、导电性和弯曲性并作为小型精密连接器、弹簧材料、半导体引线框架、汽车及电气电子连接器、信息传递或直接电气材料(诸如继电器材料)的铜合金材料及其生产方法。

背景技术

[0002] 多种铜合金材料用于汽车及电气电子元器件，这些铜合金材料适用于诸如连接器、端子、开关、继电器、和引线框架之类的不同应用需求。然而，随着汽车及电气电子元器件的多功能化和电路的复杂配置，相应的元器件需要小的尺寸和低的重量。为了满足这一需求，需要改善用作元器件材料的铜合金材料的特性。

[0003] 举例来说，汽车连接器根据其宽度被划分为0.025英寸连接器、0.050英寸连接器、0.070英寸连接器、0.090英寸连接器和0.250英寸连接器，并且根据连接器的厚度称为“025连接器、050连接器、070连接器、090连接器和250连接器”。连接器的尺寸正逐渐减小。此外，连接器端子的引脚的数目相较于现有技术中的50至70个，增加到100个或更多。

[0004] 随着连接器的尺寸减小和密度增加，铜合金材料的宽度从现有技术中的0.4mm逐渐减小至0.30mm、0.25mm和0.15mm。铜合金材料的宽度减小至0.15mm的厚度导致在铜合金材料的抗拉强度和弹簧极限的典型水平下(约610MPa的拉伸强度和450Mpa的弹簧极限)，在终端工作期间引脚部弯曲的现象。因此，为了防止弯曲现象，用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料需具有提高的强度，更具体地说，具有620MPa或更高的拉伸强度，以及460Mpa或更高的弹簧极限。

[0005] 此外，在汽车及电气电子元器件的终端工作期间，在轧制方向(或平行于轧制的方向)以及垂直于轧制的方向上进行弯曲工作。因此，迫切需要改善在轧制方向和垂直于轧制的方向上的弯曲性能。

[0006] 以基于添加合金元素的固溶强化形式生产的铜合金材料，诸如磷青铜或黄铜，通常被用作常见的汽车及电气电子元器件，固溶强化的铜合金材料相较于一般的纯铜表现出优异的强度，但相较于纯铜具有电导率较低的缺点。此外，磷青铜在垂直于轧制的方向上具有良好的弯曲性能，然而它在轧制方向上的弯曲加工中产生裂纹。此外，黄铜和磷青铜可能会导致短路，诸如甚至在应用于受热元器件(例如，汽车发动机附近的端子)时由于材料软化导致的接触短路，因此其使用受到严格限制。

[0007] 此外，通常用于汽车及电气电子元器件的铜合金为科森(corson)基铜合金(Cu-Ni-Si基铜合金)，并且为了提高强度在沉淀热处理之后进行轧制，由于在生产步骤中的轧制过程中形成的加工纹理，导致在轧制方向上和垂直于轧制的方向的弯曲加工之间存在差异。此外，如上所述，随着用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料的尺寸减小和密度增加，所需的抗拉强度和弹簧极限水平增加，但是传统科森基铜合金(Cu-Ni-Si基铜合金)的抗拉强度和弹簧极限不满足这些水平，因此不利地引起弯曲现象。

[0008] 总而言之，通常用于汽车或电气电子元器件的铜合金材料需要在轧制方向和垂直于轧制的方向上具有弯曲性以及随元器件的尺寸减小和密度增加所需的高抗拉强度、高弹簧极限和高电导率。然而，由于一般来说抗拉强度和弹簧极限与弯曲性成反比，因此对具有所有上述性能的铜合金材料的开发有相当高的需求。具体地，正在积极研究在保持高抗拉强度和高弹簧极限的同时满足在轧制方向和垂直于轧制的方向上的弯曲性的Cu-Ni-Si合金。

[0009] 日本专利待审公开No.2006-283059披露了通过控制晶体取向使得具有立方晶体取向的{001}<100>面的面积比例达到50％或更高来改善弯曲性能，日本专利待审公开No.2011－017072披露了通过将黄铜晶体取向{110}<112>的面积比例、铜晶体取向{121}<111>的面积比例、立方晶体取向{001}<100>的面积比例分别调整为20％或以下、20％或以下、5％至60％来改善弯曲性能。

[0010] 也就是说，如上所述，在现有技术中，为了尝试改善弯曲性，通过控制常规的晶体取向来增加立方晶体取向{001}<100>的面积比例。然而，由于在热处理过程中Cu-Ni-Si铜合金的立方晶体取向生长，因此随着立方晶体取向{001}<100>的面积比例增加，Cu-Ni-Si铜合金的抗拉强度和弹簧极限不利地劣化。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 为解决这一问题而设计的本发明的目的在于：提供用于汽车及电气电子元器件的具有优异的抗拉强度、弹簧极限、导电性和弯曲性的铜合金材料的生产方法。

[0013] 解决技术问题的方案

[0014] 本发明的目的可通过提供一种生产用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料的方法来实现，所述方法包括：(a)使构成成分熔融并由构成成分铸造铸锭，其中构成成分包括1.0wt％至4.0wt％的镍(Ni)、0.1wt％至1.0wt％的硅(Si)、0.1wt％至1.0wt％的锡(Sn)，剩余部分为铜和不可避免的杂质，其中不可避免的杂质包括选自由Ti、Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr和Hf构成的组的一种或多种过渡金属，并且存在的总量为1wt％或以下，(b)使所得到的铸锭在750℃至1,000℃的温度下进行热轧1至5个小时，(c)将所得产品在50％或更高的轧压减量下进行中间冷轧，(d)将所得产品在780℃至1,000℃下进行高温高速固溶热处理1至300秒，(e)将所得产品在10％至60％的轧压减量下进行十次或以下的最终冷轧，(f)将前一步骤得到的产品在400℃至600℃下沉淀热处理1至20个小时，和(g)将沉淀处理产品在300℃至700℃下进行应力消除处理10至3,000秒，其中，作为EBSD分析的结果，所得的铜合金材料具有10％或以下的{001}晶面分数，30％至60％的{110}晶面分数，30％至60％的{112}晶面分数，50％至70％的低角度晶界分数，620MPa至1,000MPa的抗拉强度，460MPa至750Mpa的弹簧极限，35％IACS至50％IACS的电导率，并且在轧制方向和垂直于轧制方向的方向上具有优异的弯曲性。

[0015] 根据需要，(c)中间冷轧和(d)固溶热处理可以重复地进行。

[0016] 此外，所述方法可进一步包括在(f)沉淀热处理之前或之后调整板形。

[0017] 此外，所述方法可进一步包括在(g)应力消除之后镀锡(Sn)、银(Ag)或镍(Ni)。另外，所述方法可进一步包括在(g)应力消除之后将所得的铜合金材料制成板、棒或管形式。

[0018] 可以进一步添加1.0wt％或以下的磷(P)。可以进一步添加1.0wt％或以下的锌(Zn)。可以进一步添加1.0wt％或以下的磷(P)和1.0wt％或以下的锌(Zn)。

[0019] 根据本发明的另一方面，在此提供一种通过如上所述的方法生产的用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料。

[0020] 本发明的有益效果

[0021] 本发明提供一种用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料的生产方法，该铜合金材料表现出优异的抗拉强度、弹簧极限、导电性和弯曲性。

附图说明

[0022] 被包括以提供对本发明的进一步理解的附图示出了本发明的实施方式，并且与说明书一起用于解释本发明的原理。

[0023] 在附图中：

[0024] 图1A示出了根据实施例1的样品(Cu-1.8Ni-0.3Si-0.3Sn-0.01P)的晶面分数；

[0025] 图1B示出了根据实施例1的样品(Cu-1.8Ni-0.3Si-0.3Sn-0.01P)的晶界分数；

[0026] 图2A示出了根据实施例4的样品(Cu-2.2Ni-0.5Si-0.3Sn-0.01P-0.1Zn)的晶面分数；和

[0027] 图2B示出了根据实施例4的样品(Cu-2.2Ni-0.5Si-0.3Sn-0.01P-0.1Zn)的晶界分数。

具体实施方式

[0028] 现在将详细参照本发明的优选实施方式，其示例在附图中示出。

[0029] 将描述根据本发明的用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料的化学成分。根据本发明的铜合金材料包括1.0wt％至4.0wt％的镍(Ni)、0.1wt％至1.0wt％的硅(Si)、0.1wt％至1.0wt％的锡(Sn)，剩余部分为铜(Cu)和不可避免的杂质，其中不可避免的杂质包括选自由Ti、Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr和Hf构成的组的一种或多种过渡金属。

[0030] 如果需要，所述铜合金材料可进一步包括以下之一或多者：1.0wt％或以下的磷(P)、和1.0wt％或以下的锌(Zn)。各成分的总和为2wt％或以下。

[0031] 下面将描述根据本发明的铜合金材料中包含的构成元素的功能和含量范围。

[0032] (1)Ni和Si

[0033] 关于根据本发明的铜合金材料，Ni的含量为1.0wt％至4.0wt％，Si的含量为0.1wt％至1.0wt％。当Ni的重量小于1.0wt％且Si的重量小于0.1wt％时，通过沉淀热处理不能获得足够的强度，并且铜合金材料不适用于汽车，电气和电子连接器、半导体和引线框架。另外，当Ni的含量超过4wt％且Si的含量超过1.0wt％时，在热轧之前的加热过程中，在铸造时形成的Ni-Si晶体迅速生长成粗化合物(coarse compound)，从而导致在热轧过程中产生侧面裂纹。

[0034] (2)Sn

[0035] Sn是一种在Cu基体中缓慢扩散的元素，并抑制沉淀热处理期间Ni-Si沉淀物的生长，并使Ni-Si沉淀物精细分布以提高强度。关于根据本发明的铜合金材料，Sn存在的量为0.1wt％至1.0wt％。当Sn存在的量为0.1wt％或以下时，Sn不能发挥分布Ni-Si沉淀物的效

果，从而使抗拉强度和弹簧极限变差，当Sn存在的量超过1.0wt％时，Sn甚至在沉淀之后仍存在于Cu基体中，从而使导电性迅速下降。

[0036] (3)P

[0037] 根据本发明的铜合金材料可进一步包括1.0wt％或更少的磷(P)。当进一步包括磷(P)时，铜的含量相应于磷(P)的含量而降低。在根据本发明的铜合金材料的生产中，磷(P)在熔融金属溶解过程中起到脱氧剂的作用，并且在沉淀热处理过程中产生诸如Ni_3P、Ni_5P_2、Fe_3P、Mg_3P_2和MgP_4之类的各种形式的沉淀物。具体地，磷(P)用作用于将存在于铜合金材料中的一种或多种过渡金属(诸如Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr和Hf)与Ni-Si沉淀物结合的中介物。因此，磷(P)将铜基体结构中的其它杂质分离以形成沉淀物，诸如Cu-Ni-Si-P-X(其中X包括Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr和Hf中的一种或多种过渡金属)，从而有利地提高抗拉强度和导电性。当根据本发明的铜合金材料中的磷的含量高于1.0wt％时，铜合金材料的导电性过度劣化。

[0038] (4)Zn

[0039] 根据本发明的铜合金材料可进一步包括1.0wt％或以下的Zn。Cu的余量相应于添加的Zn的量减少。关于根据本发明的铜合金材料，Zn在铜合金板镀覆期间提高了Sn镀层或焊料的耐热分离性，并且抑制了镀层的热分离。当Zn存在于根据本发明的铜合金材料中时，Zn的含量为1.0wt％或以下。当Zn的含量超过1.0wt％时，铜合金材料的导电性大大下降。

[0040] (5)杂质(Ti、Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr、Hf)

[0041] 根据本发明的杂质是指选自由Ti、Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr和Hf构成的组中的一种或多种过渡金属。在沉淀热处理期间，杂质利用作为中介物的P组分与NiSi形成的金属间化合物，并且所述金属间化合物在基体中析出，由此增加强度。然而，当杂质的总量超过1wt％时，杂质甚至在沉淀热处理之后仍残留在Cu基体中，从而导致导电性显著降低。

[0042] 以下将描述根据本发明的铜合金材料的生产方法。

[0043] (a)铸锭铸造

[0044] 铸锭由根据本发明的用于汽车及电气电子元器件的铜合金材料的构成成分铸造而成。所述铸锭包括1.0wt％至4.0wt％的镍(Ni)、0.1wt％至1.0wt％的硅(Si)、0.1wt％至1.0wt％的锡(Sn)，剩余部分为铜和不可避免的杂质。可选地，所述铸锭可包括1wt％或以下的磷(P)和锌(Zn)之一或多者。当存在可选构成元素时，根据添加的可选构成元素的量来控制铜的含量。此外，作为其他杂质，选自由Ti、Co、Fe、Mn、Cr、Nb、V、Zr和Hf构成的组中的一种或多种过渡金属可存在的总量为1wt％或以下，经由废料、电铜和铜废料而不可避免地包含其他杂质。

[0045] (b)热轧

[0046] 将在前一步骤中获得的铸锭产品优选在750℃至1000℃的温度下热轧1至5小时，更优选地在900℃至1,000℃下热轧2至4小时。当在750℃或更低的温度下进行热轧小于1小时时，铸锭结构残留在所得产品中，从而导致强度和弯曲性下降。另外，当在超过1000℃的温度下进行热轧5小时以上时，得到的铜合金中的晶粒变得粗大，从而导致以期望厚度生产的元器件的弯曲性下降。

[0047] (c)中间冷轧

[0048] 将在先前的热轧步骤中获得的产品在室温下进行中间冷轧。中间冷轧的轧压减量

优选为50％或更高，更优选为80％或更高。当中间冷轧的轧压减量低于50％时，在Cu基体中不能产生足够的位错，在随后的固溶热处理期间延迟重结晶，不能形成足够的过饱和状态，从而不能获得足够的抗拉强度。

[0049] (d)高温高速固溶热处理

[0050] 固溶热处理是确保最终获得的铜合金材料的高抗拉强度、高弹簧极限和优异弯曲性的最重要步骤。固溶热处理优选地在780℃至1000℃的温度下进行1至300秒，更优选地在950℃至1000℃下进行10至60秒。在固溶热处理之后最终获得的根据本发明的铜合金材料在保持弯曲性的同时具有改善的抗拉强度和弹簧极限。

[0051] 当固溶热处理温度低于780℃，或固溶热处理时间短于1秒时，不能形成足够的过饱和状态，即使在沉淀热处理之后也不能获得足够的NiSi沉淀物，因而抗拉强度和弹性极限变差，当固溶热处理温度高于1000℃，或固溶热处理时间超过300秒时，形成过量的NiSi沉淀物，弯曲性因此劣化。

[0052] 此外，可以通过测量作为样品的最终产品的维氏硬度和晶粒尺寸来分析与固溶热处理条件相关的成品的物理性质的变化。根据固溶热处理的条件，最终得到的铜合金材料的硬度(维氏硬度，1kgf至5kgf)范围为75Hv至95Hv，更优选地为80Hv至90Hv，铜合金材料中的晶粒的平均粒径范围为3μm至20μm，更优选为5μm至15μm。

[0053] 另外，如上所述，当在高温下进行高速固溶热处理时，固溶热处理期间形成的{001}晶面的生长受到抑制，并且对于在固溶热处理之前的中间冷轧期间形成的低角度晶界的分数，由于通过固溶热处理使晶粒重新排列，作为EBSD分析的结果，铜合金材料中的{001}晶面被控制在5％或以下，且低角度晶粒地分数被控制在10％以下。也就是说，当固溶热处理温度低于780℃，或固溶热处理时间为1秒或更短时，最终获得的铜合金材料的硬度为95Hv或更高，晶粒的粒径为3μm或以下，并且抗拉强度和弹簧极限变差，当固溶热处理温度为1,000℃或更高，或固溶热处理时间为300秒或更长时，最终获得的铜合金材料的硬度降低到75Hv或更低，晶粒生长至20μm或更大的尺寸，并且弯曲性劣化。具体地，在轧制方向(或称为平行于轧制的方向)上的弯曲性迅速劣化。

[0054] (e)最终冷轧

[0055] 将固溶热处理后得到的产品进行最终冷轧。最终冷轧的轧压减量范围从10％至60％，优选地从20％至40％。最终冷轧产品的EBSD分析结果表明，在上述限定范围内形成约50％至80％的低角度晶界。当最终冷轧的轧压减量小于10％时，不能充分地形成{110}晶面和{112}晶面，抗拉强度显著劣化。当最终轧压减量超过60％时，{110}晶面和{112}晶面快速地形成，低角度晶界分数降低并且弯曲性劣化。此外，冷轧次数(也称为“通过”次数)优选为7次(通过次数)或以下，更优选地为4次。当轧制次数超过10次时，由于加工硬化能力下降导致初始位错消失，抗拉强度和弹簧极限在最终时效后变差。

[0056] (f)沉淀热处理

[0057] 前一步骤得到的产品优选在400℃至600℃下进行沉淀热处理1至20个小时，更优选地在450℃至550℃下进行沉淀热处理5至15个小时。由在沉淀热处理过程中前一步骤得到的产品中存在的细小Ni-Si沉淀物和在Cu基体中的位错位点中的沉淀热处理之前通过最终轧制工作而存在于晶界上的Ni-Si沉淀物形成并生长核。在此过程中，Sn元素的低扩散速度抑制了Ni-Si沉淀物的生长并且使Ni-Si沉淀物均匀地分布在Cu基体和晶界中。结果，最

终获得的铜合金材料的抗拉强度、导电性、弹簧极限和弯曲性得到改善。

[0058] 当沉淀热处理温度低于400℃，或沉淀热处理时间短于一个小时时，沉淀热处理所需的热量不足，核不能充分地从Ni-Si沉淀物形成并生长成Cu基体中的Ni-Si沉淀化合物，因此抗拉强度、导电性和弹簧极限变差。另外，最终轧制过程中形成的位错进一步集中在轧制方向上，弯曲加工过程中的不良方向(与轧制平行的方向或轧制方向)的弯曲性进一步劣化，且在弯曲加工过程中形成各向异性。另一方面，当沉淀热处理温度超过600℃或沉淀热处理时间为20小时或更长时，发生过时效，并且所获得的铜合金材料的电导率可为最大化，但是最终产品的抗拉强度和弹簧极限下降。

[0059] (g)应力消除处理

[0060] 将通过前一步骤得到的产品在300℃至700℃下进行应力消除处理10至3000秒，更优选地在500℃至600℃下进行应力消除处理15至300秒。应力消除处理是通过加热来减小由所得产品的塑性变化形成的应力的过程，特别地，对于在板形调整之后恢复弹簧极限很重要。

[0061] 当在低于300℃的温度下进行应力消除处理的时间短于10秒时，由板形调整引起的弹簧极限的损失不能充分地恢复，当在高于700℃的温度下进行应力消除处理的时间超过3000秒时，由于不满足恢复最大弹簧极限的理想范围，所以诸如抗拉强度和弹簧极限之类的机械特性可能会劣化。

[0062] 此外，关于根据本发明的铜合金材料的制造方法，为了达到最终产品的期望厚度，根据需要，可以重复(c)中间冷轧和(d)固溶热处理。

[0063] 另外，在(f)沉淀热处理之前或之后，可以根据材料的板形进行板形调整。

[0064] 另外，在(g)应力消除之后，可以根据应用进行锡(Sn)、银(Ag)或镍(Ni)镀覆。另外，(g)应力消除后得到的铜合金材料可被制成板状、棒状或管状。在此过程中，镀覆可以是后期制作步骤，因此可作为最终工艺。

[0065] 此外，通过根据本发明的铜合金材料的生产方法所生产的铜合金材料的晶面和低角度晶界分数具有以下特征。

[0066] 晶面和低角度晶界的测量

[0067] 关于弯曲加工过程中Cu-Ni-Si合金的裂纹，由于在生产步骤中因变形而形成的位错根据弯曲加工过程中的份额而形成，因而导致弯曲性劣化。位错的形成集中在晶界中的高角度晶界处。在本发明中，按照以下方法分析晶界分数，并且使低角度晶界的分数最大化以确保弯曲性。

[0068] Cu-Ni-Si合金中理想取向的米勒指数和欧拉角由下表1表示(文件[钢材的基本晶体织构](参见Heo,Moo Young,2014))。

[0069] [表1]

[0070]

米勒指数	欧拉角	晶体取向
(001)[0-10]	(45,0,45)	立方
(001)[1-10]	(0,0,45)	旋转立方
(112)[1-10]	(0,35,45)	-
(111)[1-10]	(60,55,45)	{111}//ND
(111)[1-21]	(30,55,45)	{111}//ND

(110)[1-12]	(55,90,45)	黄铜
(112)[-1-11]	(90,35,45)	铜
(110)[001]	(90,90,45)	戈斯(Goss)

[0071] 从表1可以看出，铜合金材料中的{001}晶面包括立方晶体取向和旋转立方晶体取向，并且{110}晶面包括黄铜晶体取向和戈斯晶体取向，且{112}晶面包括铜晶体取向。

[0072] 一般而言，由{001}晶面形成的立方晶体取向与弯曲性有关，且在根据本发明的生产方法的热处理期间形成，由{110}晶面形成的黄铜晶体取向和戈斯晶体取向晶面和由{112}晶面形成的铜取向在本发明的生产方法中大大地提高了抗拉强度和弹簧极限，且在轧制过程中形成。

[0073] 使用EBSD(电子背散射衍射)分析设备测量样品，记录所获得的测量点的坐标(x，y)轴的取向g的欧拉角等，并且使用EBSD分析软件绘制EBSD取向图。根据EBSD取向测量数据计算{001}、{110}和{112}晶面的分数。在这种情况下，EBSD取向图散射角被设置为ψ＝15度。

[0074] 弯曲性与精细纹理、晶界和位错密度的铜基体密切相关。特别地，在弯曲加工期间在相对较弱的晶界处强烈地产生应力，相应位置的位错密度增加并且在连续变形期间出现裂纹。

[0075] 在EBSD GB图中，在一个晶粒取向g1和与其相邻的另一个晶粒取向g2之间满足由下面的等式1表示的关系。

[0076] (等式1)

[0077] g1＝R*g2

[0078] (其中R是取向g2相对于取向g1旋转所需的旋转矩阵。)

[0079] 旋转矩阵R由一个旋转轴[r1,r2,r3]和旋转角ω表示，并且取向g1和取向g2之间的取向差由g表示。另外，存在晶界的取向差g。通常，将g为15度或以上的晶界称为高角度晶界，将g小于15度的晶界称为低角度晶界。根据EBSD的测量结果测定g为15度或以上和g小于15度之间的面积比。

[0080] 为了提高铜合金材料的抗拉强度、弹簧极限、弯曲性和导电性的所有这些特性，需要均匀地形成在铜合金材料的{001}晶面、{110}晶面和{112}晶面中的平衡以及在晶界中的低角度晶界和高角度晶界之间的平衡。

[0081] 为了确保弯曲性，根据本发明的铜合金材料的{001}晶面分数为10％或以下，更优选地为2％至7％。当{001}晶面分数高于10％时，在诸如固溶热处理或沉淀热处理之类的热处理期间形成{001}晶面，弯曲性增加，但{110}面和{112}面相对减少，从而导致抗拉强度和弹簧极限劣化。

[0082] 另外，为了提高根据本发明的铜合金材料的抗拉强度和弹簧极限，优选地，{110}晶面分数为30％至60％，且{112}晶面分数为30％至60％，更优选地，{110}晶面分数为35％至50％，且{112}晶面分数为35％至50％。当{110}晶面和{112}晶面的分数为60％或更高时，抗拉强度和弹簧极限良好，但由于位错密度的快速形成导致在弯曲加工期间出现裂纹，当{110}晶面和{112}晶面地分数为30％或以下时，弯曲性良好，但由于位错密度的低分数导致不能充分地形成沉淀物，因而抗拉强度和弹簧极限劣化。

[0083] 另外，低角度晶界的分数优选为50％至70％，更优选为60％至70％。当低角度晶界

的分数为50％或以下时，由于高角度晶界的分数过高导致晶界处的位错密度增加，弯曲性急剧劣化。低角度晶界的分数为70％或更高时，弯曲性良好，但不能充分确保抗拉强度和弹簧极限。

[0084] 因此，如上所述，关于根据本发明的铜合金材料，{001}晶面的分数被调整为10％或以下，{110}晶面的分数被调整为30％至60％，并且{112}晶面的分数被调整为30％至60％，从而使{001}晶面、{110}晶面和{112}晶面之间达到平衡，并且将低角度晶界的分数调整为50％至70％，从而使低角度晶界和高角度晶界保持平衡，因而最终得到的铜合金材料的弯曲性、抗拉强度和弹簧极限良好。

[0085] 实施例1

[0086] 铜合金材料样品的制备(实施例和比较例)

[0087] 基于表2中列出的组成混合构成元素，并使用高频感应炉进行溶解和铸造铸锭。该铸锭的重量为5kg，厚度为30mm，宽度为100mm，长度为150mm。将该铜合金铸锭在980℃下热轧制成板并在水中冷却，并将其两个相对表面面切成0.5mm的厚度以除去氧化皮。然后，通过冷轧将该铸锭冷加工至厚度为0.4mm，并依照表3中列出的条件依次进行固溶热处理、冷轧、沉淀热处理和应力消除处理。如表2所示，所得样品被编号为实施例和比较例。

[0088] [表2]

[0089]

编号	化学组成				
	Cu	Ni	Si	Sn	其他
实施例 1	Rem	1.8	0.3	0.3	0.01P
实施例 2	Rem	1.8	0.3	0.3	
实施例 3	Rem	2.0	0.5	0.3	0.1Ti+0.1Co
实施例 4	Rem	2.2	0.5	0.3	0.01P+0.1Zn
实施例 5	Rem	2.2	0.5	0.2	0.1Mn+0.1Cr
实施例 6	Rem	2.2	0.5	0.2	
实施例 7	Rem	2.2	0.5	0.3	
实施例 8	Rem	2.9	0.7	0.3	0.01P
实施例 9	Rem	2.9	0.7	0.3	
实施例 10	Rem	2.9	0.7	0.3	
实施例 11	Rem	3.5	0.8	0.3	0.01P
实施例 12	Rem	3.5	0.8	0.3	0.01Ti
实施例 13	Rem	3.4	0.8	0.2	
比较例 1	Rem	0.7	0.2	0.4	
比较例 2	Rem	1.8	0.3	0.3	0.01P
比较例 3	Rem	2.2	0.3	0.3	0.01P+0.1Zn
比较例 4	Rem	2.9	0.6	0.3	
比较例 5	Rem	1.8	0.3	0.3	0.01P
比较例 6	Rem	4.5	0.8	0.3	
比较例 7	Rem	1.8	0.3	0.3	
比较例 8	Rem	2.9	0.7	0.3	
比较例 9	Rem	1.8	0.4	0.3	0.01P+0.1Zn
比较例 10	Rem	2.2	0.5	0.3	0.01P+0.1Zn

[0090] [表3]

[0091]

编号	工序									
	固溶热处理				最终轧制		沉淀热处理		应力消除	
	条件(℃)	时间(sec)	硬度(Hv)	粒径(μm)	轧压减量(%)	轧制次数(通过次数)	温度(℃)	时间(Hr)	温度(℃)	速度(sec)
实施例 1	950	25	79	8	40	3	460	4	600	20
实施例 2	950	25	85	5	20	3	460	4	600	20
实施例 3	950	25	86	4	40	3	460	4	600	20
实施例 4	950	25	85	12	40	3	460	4	600	20
实施例 5	950	25	83	15	40	3	460	4	600	20
实施例 6	950	25	82	12	40	3	460	4	600	20
实施例 7	950	25	85	13	20	3	460	4	600	20
实施例 8	950	25	87	11	20	3	460	4	600	20
实施例 9	950	25	89	13	15	3	460	4	600	20
实施例 10	950	25	85	7	20	3	460	4	600	20
实施例 11	950	25	92	11	20	3	460	4	600	20
实施例 12	950	25	91	12	20	3	460	4	600	20
实施例 13	950	25	95	10	15	3	460	4	600	20
比较例 1	950	25	92	12	40	3	460	4	550	20
比较例 2	700	0.5	130	1	40	3	460	4	550	20
比较例 3	1050	400	62	50	40	3	440	4	550	20
比较例 4	950	25	91	9	80	3	480	4	550	20
比较例 5	950	25	85	10	5	3	440	4	550	20
比较例 6	热轧过程中产生裂纹									
比较例 7	950	25	82	11	40	3	700	25	600	20
比较例 8	950	25	81	12	20	3	300	1	600	20
比较例 9	950	25	82	9	40	3	460	4	800	4000
比较例 10	950	25	85	4	40	3	460	4	200	5

[0092] 将根据表2和表3得到的实施例和比较例的铜合金制成0.25㎜的铜合金板样品，根据以下方法测量样品的抗拉强度、弹簧极限，弯曲性、电导率、晶面、以及晶界中低角度晶界的分数。

[0093] 测试例

[0094] (晶面和晶界的测量)

[0095] 将最终样品进行机械抛光和电解抛光至0.05μm，然后进行FE-SEM的EBSD测量并使用TSL OIM分析仪进行分析。通过从EBSD测试结果计算坐标(x,y)取向获得的{001}晶面、{110}晶面和{112}晶面分数获得晶粒面积比。另外，由晶界的值g计算低角度晶界和高角度晶界的分数。

[0096] 如上所述，根据实施例1和4生产的铜合金材料样品的晶面和晶界分数的测量结果示于图1和图2中。具体而言，图1A示出了根据实施例1的铜合金材料(Cu-1.8Ni-0.3Si-0.3Sn-0.01P)的晶面分数，图1B示出了铜合金材料的晶界分数。另外，图2A示出了根据实施

例4的铜合金材料(Cu-2.2Ni-0.5Si-0.3Sn-0.01P-0.1Zn)的晶面分数,图2B示出了铜合金材料的晶界分数。在图1A和图1B中,{001}晶面的分数为4.3%,{110}晶面的分数为36.0%,{112}晶面的分数为45.0%,低角度晶界的分数为65.4%,高角度晶界的分数为35.7%。就此而言,从表5中可以看出,根据实施例1的铜合金材料具有654MPa的抗拉强度、44%IACS的电导率、502MPa的弹簧极限、以及在轧制方向上和垂直于轧制的方向上优异的弯曲性。

[0097] 图2A和图2B中,{001}晶面的分数为3.5%,{110}晶面的分数为40.4%,{112}晶面的分数为41.2%,低角度晶界的分数为64.3%,高角度晶界的分数为35.7%。另外,从下表5中可以看出,根据实施例4的铜合金材料具有742MPa的抗拉强度、41%IACS的电导率、547MPa的弹簧极限、以及在轧制方向上和垂直于轧制的方向上优异的弯曲性。

[0098] [表4]

[0099]

编号	晶面			晶界	
	{001}	{110}	{112}	低角度晶界 (2-15)	高角度晶界 (15-180)
实施例 1	4.3	36.0	45.0	65.4	34.6
实施例 2	4.4	37.8	44.9	64.9	35.1
实施例 3	3.9	40.3	42.8	62.8	37.2
实施例 4	3.5	40.4	41.2	64.3	35.7
实施例 5	3.8	42.3	43.1	65.9	34.1
实施例 6	3.9	39.8	42.1	62.8	37.2
实施例 7	4.2	42.5	43.1	66.8	33.2
实施例 8	3.6	35.4	44.3	68.3	31.7
实施例 9	3.8	38.2	45.2	69.5	30.5
实施例 10	3.2	39.4	44.2	67.8	32.2
实施例 11	3.1	32.5	47.1	67.1	32.9
实施例 12	3.5	33.5	48.1	69.0	31.0
实施例 13	3.0	32.5	48.5	68.5	31.5
比较例 1	6.5	42.5	43.2	67.5	32.5
比较例 2	1.3	33.1	37.5	63.4	36.6
比较例 3	8.3	38.5	44.2	57.9	42.1
比较例 4	2.5	52.9	53.2	45.8	54.2
比较例 5	14.3	25.9	22.3	75.5	24.5
比较例 6	-	-	-	-	-
比较例 7	15.3	35.2	37.6	68.9	31.1
比较例 8	2.5	45.2	49.2	50.2	49.8
比较例 9	6.1	38.1	44.6	68.1	31.9
比较例 10	3.8	39.5	43.6	64.3	35.7

[0100] (抗拉强度)

[0101] 根据JIS Z 2241,使用抗拉强度测试仪在轧制方向上测量抗拉强度。抗拉强度的单位是MPa。

[0102] (电导率)

[0103] 用4探针法测量240Hz下的电阻,并且电阻和电导率表示为基于标准参考样品纯铜的百分比(%IACS)。

[0104] (弹簧极限)

[0105] 根据JIS H3130测量弹簧极限。根据符合规格的悬臂式测量方法,通过固定板的一端同时在其另一端逐步增加弯曲变化来测量永久变形。利用测得的永久变形时的力计算弹簧极限。单位是MPa。

[0106] (弯曲性)

[0107] 在内弯曲半径R和材料厚度R的条件下沿良好方向(在垂直于轧制方向的方向上弯曲)和不良方向(在平行于轧制方向的方向上弯曲)进行弯曲测试。在R/t=0条件(其中R=弯曲半径,t=材料厚度)下以180度完全接触之后,用光学显微镜观察裂纹。不产生微细裂纹的情况由“O”表示,产生微细裂纹的情况由“X”表示。

[0108] 测量值在下表5中示出。

[0109] [表5]

[0110]

编号	成品的物理性质				
	抗拉强度 (MPa)	电导率 (%IACS)	弹簧极限 (MPa)	弯曲性	
				良好方向（垂直于轧制的方向）	不良方向（平行于轧制的方向）
实施例 1	654	44	502	o	o
实施例 2	645	43	498	o	o
实施例 3	693	41	512	o	o
实施例 4	742	41	547	o	o
实施例 5	745	42	557	o	o
实施例 6	738	43	543	o	o
实施例 7	748	39	549	o	o
实施例 8	794	37	665	o	o
实施例 9	782	39	656	o	o
实施例 10	789	38	652	o	o
实施例 11	958	36	727	o	o
实施例 12	953	35	712	o	o
实施例 13	942	35	723	o	o
比较例 1	558	52	406	o	o
比较例 2	562	42	443	o	x
比较例 3	752	40	453	o	x
比较例 4	823	39	616	x	x
比较例 5	598	42	433	o	o
比较例 6	-	-	-	-	-
比较例 7	521	48	370	o	o
比较例 8	432	28	432	x	x
比较例 9	592	44	405	o	o
比较例 10	741	41	378	o	o

[0111] 从表4和表5所示的实施例的结果中可以看出，作为使用化学成分的固溶热处理、最终轧制、时效处理和应力消除处理的结果，{001}晶面的分数为10％或以下，{110}晶面的分数为30％至60％，{112}晶面的分数为30％至60％，晶界的低角度晶界分数为50％至70％，抗拉强度为620MPa至1,000MPa，弹簧极限为460MPa至750MPa，在轧制方向(也称为平行于轧制的方向)和与轧制垂直的方向上的弯曲加工过程中不产生裂纹。

[0112] 比较例1所包括的Ni的量为小于1wt％，其由于Ni和Si沉淀量不足而具有良好的弯曲性，但抗拉强度和弹簧极限较差。比较例2在700℃的温度下进行固溶热处理0.5秒，由于提供的热量不足而不能形成过饱和溶液。结果，比较例2的样品即使在最佳沉淀热处理条件下，也不能确保足够的抗拉强度和弹簧极限。比较例3在1050℃下进行固溶热处理400秒，由于在固溶热处理期间铜合金中晶粒的快速生长导致最终生成的样品在轧制方向上的弯曲性较差。比较例4进行了80％的最终轧制，显示所得样品的{110}晶面和{112}晶面的分数快

速增加，低角度晶界的分数减少，高角度晶界的分数增加，且在轧制方向和与轧制垂直的方向上的弯曲性均劣化。比较例5以5％的轧压减量进行最终冷轧，由于所得样品的{110}晶面和{112}晶面的分数过低而不能保证足够的抗拉强度和弹簧极限。比较例6含有4.5wt％的Ni，在铜合金材料的生产中在热轧过程中产生侧面裂纹。发现这是由于铸造和热加工期间Ni-Si晶体的过度生长导致的。比较例7在700℃下进行沉淀热处理25小时，其在过时效区域获得的样品具有良好的弯曲性，但是具有显著降低的抗拉强度和弹簧极限。比较例8在300℃下进行沉淀热处理1小时，由于铜合金样品中的Ni-Si沉淀物的不完全生长而具有较差的导电性、抗拉强度和弹簧极限。比较例9在800℃下进行应力消除处理4000秒，最终制造的铜合金材料的抗拉强度和弹簧极限较差。这是因为抗拉强度和弹簧极限达到最大物理性能范围之后物理性能变差。比较例10在200℃下进行应力消除处理5秒，在处理温度低于本发明的生产方法的情况下，不能充分地降低最终制造的铜合金材料中存在的应力，并且没有充分恢复弹簧极限。

[0113] 基于高温固溶热处理，根据本发明的生产方法制造的铜合金材料具有10％或以下的{001}晶面分数，分别具有30％至60％的{110}晶面分数和{112}晶面分数，以及50％至70％的低角度晶界分数，并且具有改善的抗拉强度、弹簧极限、弯曲性和导电性。这种材料非常适用于朝向重量轻、体积小、密度高的趋势发展的连接器和电气电子元器件。

[0114] 对于本领域技术人员来说显而易见的是，在不背离本发明的精神或范围的情况下，本发明中可以做出各种修改和变化。因此，本发明旨在涵盖落入所附权利要求及其等同物范围内的本发明的修改和变化。

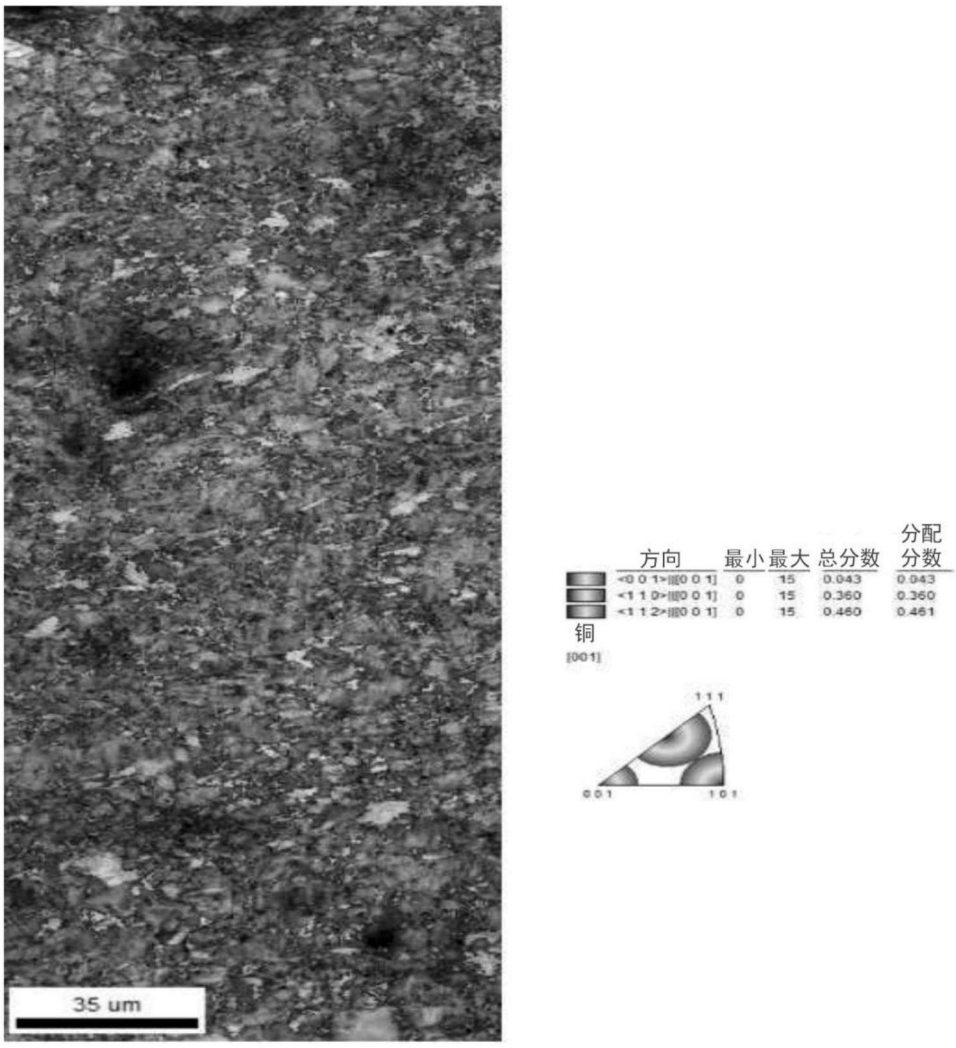

35 um
方向 最小 最大 总分数 分配分数
<0 0 1>||[0 0 1] 0 15 0.043 0.043
<1 1 0>||[0 0 1] 0 15 0.360 0.360
<1 1 2>||[0 0 1] 0 15 0.460 0.461
铜
[001]
111
001
101

图1A

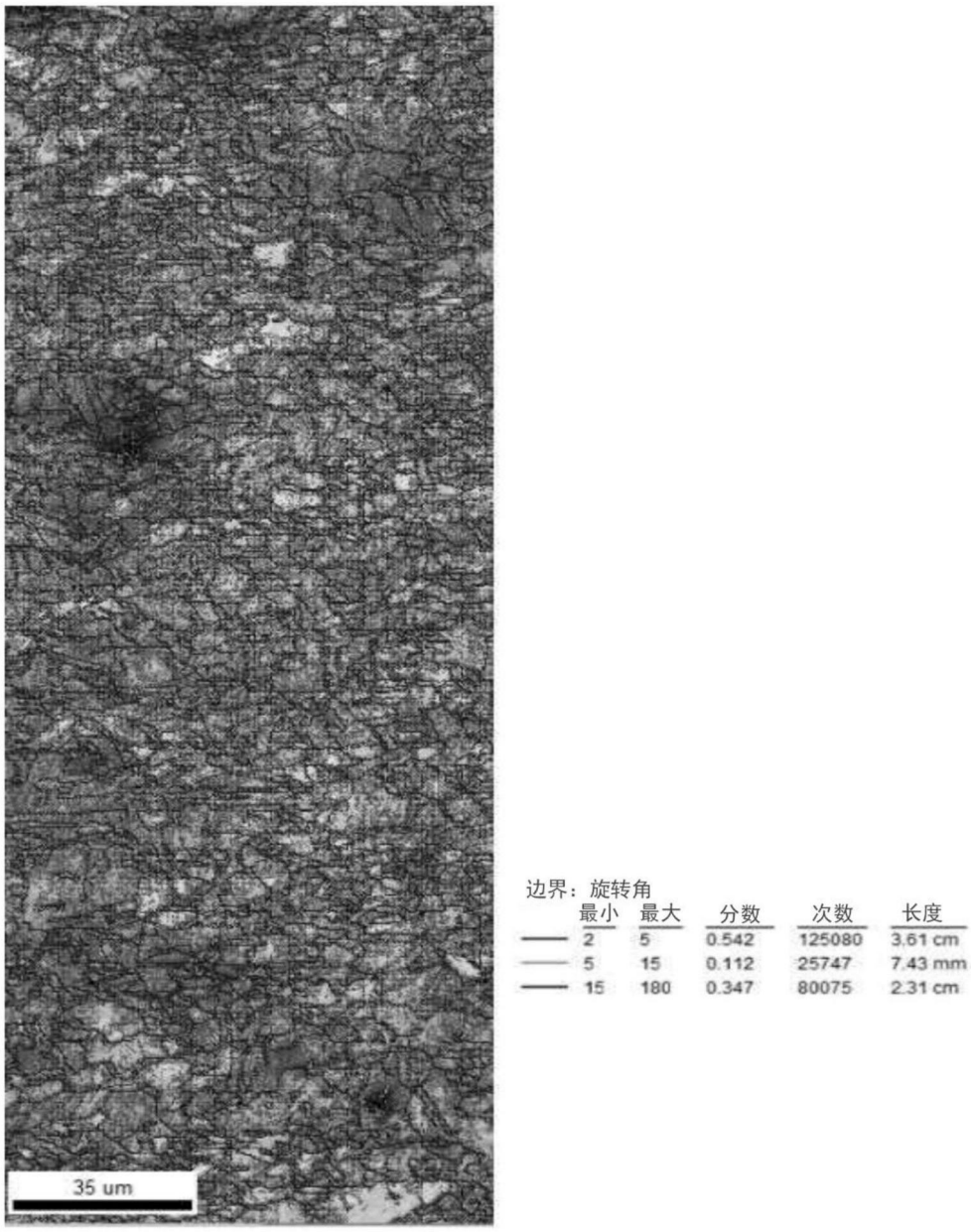

35 um
边界：旋转角
最小 最大 分数 次数 长度
2 5 0.542 125080 3.61 cm
5 15 0.112 25747 7.43 mm
15 180 0.347 80075 2.31 cm

图1B

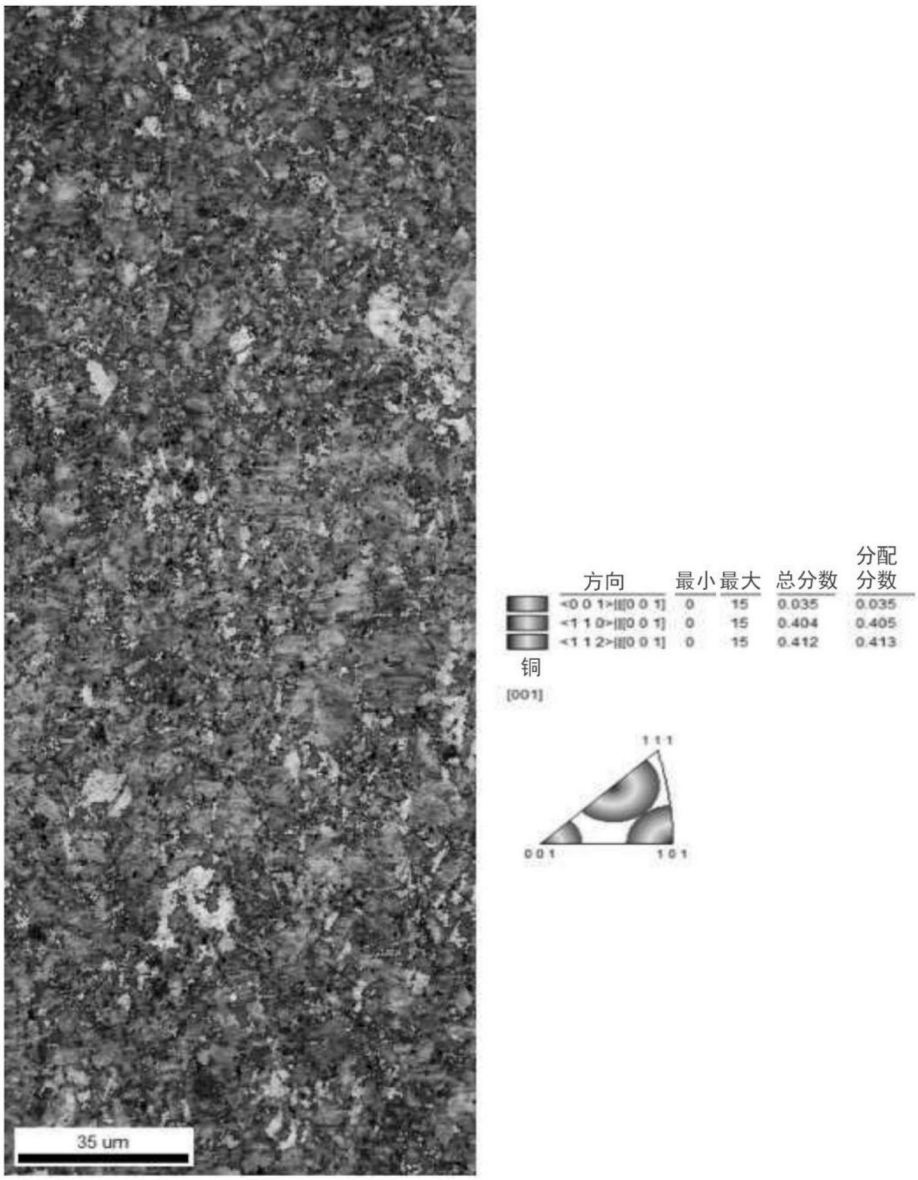

35 um
方向 最小 最大 总分数 分配分数
<0 0 1>||[0 0 1] 0 15 0.035 0.035
<1 1 0>||[0 0 1] 0 15 0.404 0.405
<1 1 2>||[0 0 1] 0 15 0.412 0.413
铜
[001]
1 1 1
0 0 1
1 0 1

图2A

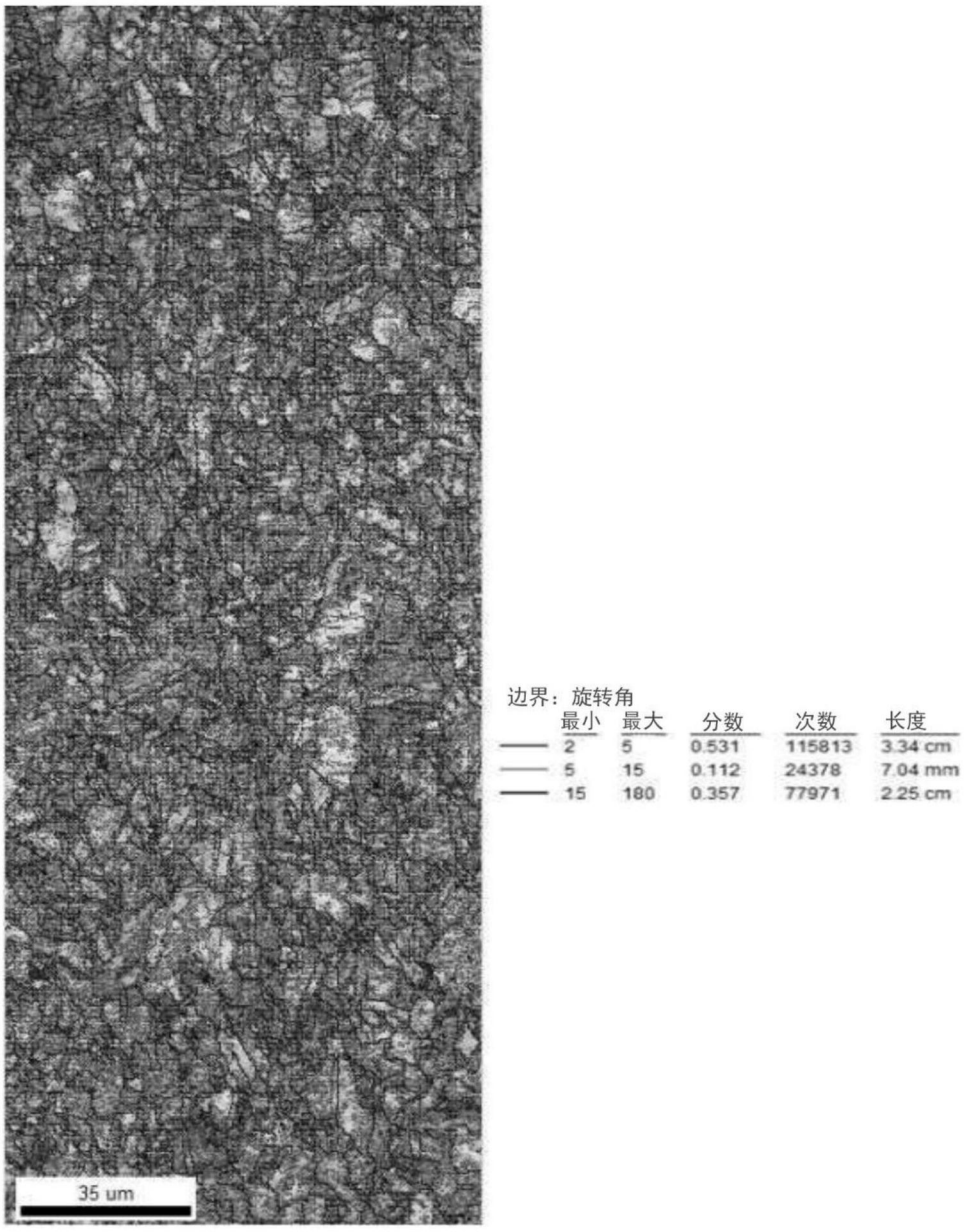

35 um
边界：旋转角
最小 最大 分数 次数 长度
2 5 0.531 115813 3.34 cm
5 15 0.112 24378 7.04 mm
15 180 0.357 77971 2.25 cm

图2B