

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C22F 1/08 (2006.01)

C22C 9/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03817432.4

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1323188C

[22] 申请日 2003.7.1 [21] 申请号 03817432.4

[30] 优先权

[32] 2002.7.5 [33] US [31] 60/393,765

[86] 国际申请 PCT/US2003/020664 2003.7.1

[87] 国际公布 WO2004/005560 英 2004.1.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.21

[73] 专利权人 奥林公司

地址 美国密苏里州

共同专利权人 维兰德 - 工厂股份公司

[72] 发明人 F·N·曼蒂格 P·W·罗宾逊

D·E·泰勒 A·博格尔

H-A·库恩 F·M·凯佩勒

J·西格尔

[56] 参考文献

JP 63 - 105943A 1988.5.11

审查员 王怀东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 蔡胜有

权利要求书 5 页 说明书 37 页 附图 7 页

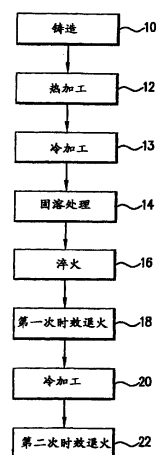
[54] 发明名称

含钴、镍和硅的铜合金

[57] 摘要

一种具有改善的屈服强度与导电性组合的铜合金，基本组成为(以重量计)：1—2.5%镍，0.5—2.0%钴，镍与钴总含量为1.7—4.3%，0.5—1.5%硅，(Ni+Co)/Si之比值3.5—6，余者为铜和不可避免的杂质，其中，所述锻造铜合金的导电率超过40%IACS。通过进一步含有最多1%的银，能够进一步改善屈服强度与导电性的组合以及增加应力松弛抗力。一种制造本发明合金以及其它铜镍硅合金的方法，顺序包括如下步骤：(a)铸造(10)铜合金；(b)热加工(12)所述铸造铜基合金，第一次减小横截面积；(c)固溶处理(14)所述铸造铜基合金，控制处理温度和时间，以便有效基本形成单相合金；(d)对合金实施第一次时效退火(18)，控制退火温度和时间可有效析出一定量的第二相，从而有效形成具有硅化物的多相合金；(e)冷加工(20)

所述多相合金，第二次减小横截面积；以及(f)对所述多相合金进行第二次时效退火(22)，退火温度和时间使得有效析出附加的硅化物，从而提高导电性，其中，第二次时效退火温度低于第一次时效退火温度。



1. 一种锻造铜合金,其基本组成为,以重量计,1-2.5%镍,0.5-2.0%钴,镍与钴总含量为1.7-4.3%,0.5-1.5%硅,(Ni+Co)/Si之比值2:1-7:1,余者为铜和不可避免的杂质,其中,所述锻造铜合金的导电率超过40% IACS,屈服强度超过655.1MPa。

2. 根据权利要求1的锻造铜合金,其特征在于:所述镍含量为1.3-1.9%,所述钴含量为0.5-1.5%,所述硅含量为0.5-0.8%。

3. 根据权利要求2的锻造铜合金,其特征在于:镍与钴的重量百分比之比为1.01:1~2.6:1。

4. 根据权利要求3的锻造铜合金,其特征在于:所述锻造铜合金的屈服强度为689.5MPa或更高。

5. 根据权利要求1的锻造铜合金,其特征在于:所述锻造铜合金固溶处理之后的平均晶粒尺寸为20 μ m或更小。

6. 根据权利要求5的锻造铜合金,其特征在于:所述镍含量为1.3-1.9%,所述钴含量为0.5-1.5%,所述硅含量为0.5-0.8%。

7. 根据权利要求6的锻造铜合金,其特征在于:镍与钴的重量百分比之比为1.01:1~2.6:1。

8. 根据权利要求1,5或7中之任何一项的锻造铜合金,其特征在于:锌的最大含量为0.25%,铬的最大含量为0.08%。

9. 根据权利要求8的锻造铜合金,其特征在于:所述镍含量为1.3-1.9%,所述钴含量为0.5-1.5%,所述硅含量为0.5-0.8%。

10. 一种锻造铜合金,基本组成为,以重量计:1-2.5%镍,0.5-2.0%钴,而且,镍与钴总含量为1.7-4.3%,0.5-1.5%硅,(Ni+Co):Si之比值2:1-7:1,从能够改善屈服强度与导电性组合的有效量到最多1.0%的银、钛、锆以及它们的混合物,最多0.15%的镁,余者为铜和不可避免的杂质,其中,所述锻造铜合金的导电率超过40% IACS,屈服强度超过655.1MPa。

11. 根据权利要求10的锻造铜合金,其特征在于:所述银含量

为 0.2-0.7%。

12. 根据权利要求 11 的锻造铜合金, 其特征在于: 所述镁含量为 0.005-0.04%, 锌的最大含量为 0.25%, 铬的最大含量为 0.08%, 而且, 锡和磷的每一种的最大含量为 0.04%。

13. 根据权利要求 12 的锻造铜合金, 其特征在于: 所述镍含量为 1.3-1.9%, 所述钴含量为 0.5-1.5%, 所述硅含量为 0.5-0.8%。

14. 根据权利要求 13 的锻造铜合金, 其特征在于: 镍与钴的重量百分比之比为 1.01 : 1~2.6 : 1。

15. 根据权利要求 14 的锻造铜合金, 其特征在于: 所述锻造铜合金的屈服强度为 689.5MPa 或更高。

16. 根据权利要求 11 的锻造铜合金, 其特征在于: 所述锻造铜合金固溶处理之后的平均晶粒尺寸为 20 μm 或更小。

17. 根据权利要求 16 的锻造铜合金, 其特征在于: 所述镁含量为 0.005-0.04%, 锌的最大含量为 0.25%, 铬的最大含量为 0.08%, 而且, 锡和磷的每一种的最大含量为 0.04%。

18. 根据权利要求 11 或权利要求 17 的锻造铜合金, 其特征在于: 所述镍含量为 1.3-1.9%, 所述钴含量为 0.5-1.5%, 所述硅含量为 0.5-0.8%。

19. 根据权利要求 18 的锻造铜合金, 其特征在于: 镍与钴的重量百分比之比为 1.01 : 1~2.6 : 1。

20. 根据权利要求 19 的锻造铜合金, 其特征在于: 所述镁含量为 0.005-0.04%, 锌的最大含量为 0.25%, 铬的最大含量为 0.08%, 而且, 锡和磷的每一种的最大含量为 0.04%。

21. 根据权利要求 1 或 10 的锻造铜合金, 其特征在于, 所述铜合金由顺序包括如下步骤的方法制造: (a). 铸造 (10) 所述合金; (b). 采用一个或多次道次, 热加工 (12) 所述铸造合金, 获得热加工产品; (c). 在从高于 800°C 到所述合金固相线温度的温度下固溶处理 (14) 所述热加工产品; (d). 在所述固溶处理 (14) 之后不插入任何中间冷加工, 在 350-600°C 的温度下, 对所述热加工板材实施第一次时效退

火(18), 时间从30分钟到30小时; (e). 冷加工(20)所述热加工板材, 使横截面积减小10-50%, 获得一种产品; 以及 (f). 在比所述第一次析出退火温度低的温度下, 对所述产品进行第二次时效退火(22)。

22. 根据权利要求21的锻造铜合金, 其特征在于: 所述热加工(12)的温度为850-1000℃, 所述固溶处理温度为800-1000℃。

23. 根据权利要求22的锻造铜合金, 其特征在于该方法还包括在所述热加工步骤(b) (12)之后对所述合金进行淬火的步骤。

24. 根据权利要求23的锻造铜合金, 其特征在于: 所述第一次时效退火(18)温度为475-550℃, 所述第二次时效退火温度为350-500℃。

25. 根据权利要求24的锻造铜合金, 其特征在于该方法还包括一个在所述淬火和所述固溶处理步骤(c) (14)之间将所述铜合金冷加工(13)至对固溶处理有效的尺寸的步骤。

26. 根据权利要求25的锻造铜合金, 其特征在于: 所述热加工步骤(12)和所述冷加工步骤(13)均包括轧制, 由此, 将所述铜合金加工成带材。

27. 根据权利要求10的锻造铜合金, 其特征在于, 该合金由顺序包括如下步骤的方法制造: (a). 铸造(10)所述合金; (b). 采用一个或多次道次, 热加工(12)所述铸造合金, 获得热加工产品; (c). 在350-600℃的温度下, 对所述热加工产品实施第一次时效退火(18), 时间从30分钟到30小时; (d). 冷加工(20)所述热加工产品, 使横截面积减小10-50%, 获得一种产品; 以及 (e). 在比所述第一次析出退火温度低的温度下, 对所述产品进行第二次时效退火(22)。

28. 根据权利要求27的锻造铜合金, 其特征在于: 所述热加工温度(12)为850-1000℃。

29. 根据权利要求28的锻造铜合金, 其特征在于所述方法还包括在所述热加工步骤(b) (12)之后对所述合金进行淬火的步骤。

30. 根据权利要求29的锻造铜合金, 其特征在于: 所述第一次

时效退火(18)温度为 475-550℃,所述第二次时效退火温度为 350-500℃。

31. 根据权利要求 27 的锻造铜合金,其特征在于,所述方法还包括一个在所述热加工步骤(b) (12)与所述第一次时效退火步骤(c) (18)之间进行冷加工(13)的步骤。

32. 根据权利要求 27 的锻造铜合金,其特征在于:在所述热加工步骤(b) (12)与所述第一次时效退火步骤(c) (18)之间未插入冷加工。

33. 根据权利要求 1 或 10 的锻造铜合金,其特征在于,所述合金由顺序包括如下步骤的方法制造:(a). 铸造(10)所述合金;(b). 采用一个或多次道次,热加工(12)所述铸造合金,获得热加工产品;(c). 在从高于 800℃到所述合金固相线温度的温度下固溶处理(14)所述热加工产品;(d). 冷加工所述合金,以减小其横截面积;(e). 在 350-600℃的温度下,对所述冷加工的板材实施第一次时效退火(18),时间从 30 分钟到 30 小时;(f). 冷加工(20)所述热加工板材,使横截面积减小 10-50%,获得一种产品;以及(g). 在比所述第一次析出退火温度低的温度下,对所述产品进行第二次时效退火(22)。

34. 根据权利要求 33 的锻造铜合金,其特征在于:所述热加工(12)的温度为 850-1000℃,所述固溶处理温度为 800-1000℃。

35. 根据权利要求 34 的锻造铜合金,其特征在于,所述方法还包括在所述热加工步骤(b) (12)之后对所述合金进行淬火的步骤。

36. 根据权利要求 35 的锻造铜合金,其特征在于:所述第一次时效退火(18)温度为 475-550℃,所述第二次时效退火(22)温度为 350-500℃。

37. 根据权利要求 36 的锻造铜合金,其特征在于,所述方法还包括一个在所述淬火和所述固溶处理步骤(c) (14)之间将所述铜合金冷加工(13)至对固溶处理有效的尺寸的步骤。

38. 根据权利要求 37 的锻造铜合金,其特征在于:所述热加工

步骤(12)和所述冷加工步骤均包括轧制，由此，将所述铜合金加工成带材。

含钴、镍和硅的铜合金

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及铜合金以及所述合金的制造方法。特别是，在第一个实施方案中，本发明涉及具有可控添加量的钴、镍和硅的铜合金。在第二个实施方案中，本发明涉及具有可控添加量的钴、镍、硅和银的铜合金。本发明的合金特别适合于加工成电路接头 (electrical connector)、引线框和其它载流元件。

本发明的第三个实施方案涉及本发明的铜合金以及其它含镍和硅的铜合金的加工方法。更特别是，该方法包括热加工铜镍硅合金，之后，实施多个退火步骤。

2. 现有技术简述

市场需要金属合金具有如下性能的组合：(1) 良好的成型性；(2) 高的强度；(3) 较高的导电性，以及 (4) 良好的应力松弛抗力。这种性能组合对于加工成各种电路互连元件的部件特别重要，所述电路互连元件用于 under-the-hood 汽车连接器、多媒体 (例如计算机和消费电子产品 (consumer electronics)) 的电路接头、接线端子用途、薄膜、线材和粉末以及其他产品。一些商用铜合金可用于这些场合，但是缺少所要求的性能组合。

所述第一种性能，成型性，典型地采用弯曲试验评价。具有特定尺寸和状态 (temper) 的铜合金带材围绕已知半径的心轴弯曲 90° 。之后，将最小弯曲半径 (mbr) 与带材厚度 (t) 的关系表示为 mbr/t 。最小弯曲半径是在 15x 的放大倍数下带材上无可见裂纹、可以弯曲的心轴的最小半径。一般地， mbr/t 报道以下两种情况，一种是定义弯曲轴与轧制方向垂直时的好路径弯曲结果，另一种是定义弯曲轴与轧制方

向平行时的差路径弯曲结果。当好路径弯曲和差路径弯曲时均具有不超过 4t 的 mbr/t 时,可认为具有良好的成型性。更优选 mbr/t 不超过 2。

所述第二种性能 - 适当的导电性典型地被认为导电性超过 40% IACS。更优选导电性超过 50% IACS。IACS 指的是国际退火铜标准 (International Annealed Copper Standard), 它将“纯”铜在 20℃时的导电性定义为 100% IACS。整个本专利申请中,除非另有说明,所有的电学和机械试验均在名义温度为 20℃的室温下进行。限定性术语“大约”指的是不要求精确度,并且应该解释为所述值的 $\pm 10\%$ 。

所述第三种性能 - 高强度被认为是高于 655.1 MPa (95 ksi), 优选高于 758.5 MPa (110 ksi) 的屈服强度。随着加工成元件的铜的尺寸减小并且随着所述元件继续小型化,对于给定状态 (temper) 而言,强度与导电性的组合将比单独的强度或者导电性更加重要。

所述第四种性能 - 良好的应力松弛抗力被认为是在试样暴露在 150℃下 3000 小时之后所施加应力仍保持至少 70%, 以及在试样暴露在 105℃下 1000 小时之后所施加应力仍保持至少 90%。

应力松弛可以采用 ASTM (American Society for Testing and Materials) 标准 E328-86 中介绍的 lift-off 方法进行测量。该试验测量的是铜合金试样保持固定应变下最高达 3000 小时的应力减小。该技术在于约束悬臂梁的自由端发生固定偏移,并且测量由悬臂梁施加的作用于约束部位的载荷与时间和温度的关系。这一点通过将悬臂梁试样固定在专门设计的试验台架上来完成。标准实验条件是在悬臂梁上施加相当于 80% 室温 0.2% 条件屈服强度的载荷。如果偏移量的计算值超过约 5.08 mm (0.2 英寸), 则减小初始应力直至偏移低于 5.08 mm (0.2 英寸) 并且重新计算载荷。试验步骤是在悬臂梁上施加计算载荷值, 调整试验台架上的螺纹螺杆以维持偏移量, 并且用螺母将螺纹螺杆锁定在位置上。将悬臂梁从螺纹螺杆升起所需要的载荷即是初始载荷。试验台架置于已设定在要求实验温度的炉内。将试验台架周期性移开, 使其冷却至室温, 并且测量将悬臂梁从螺纹螺杆升起所需

要的载荷。计算选定对数时间时残留的应力百分数，并且，以残留应力为纵坐标（竖直坐标），对数时间为横坐标（水平坐标），将数据绘制在半对数坐标纸上。采用线性回归技术将数据拟合成直线。采用内插和外推获得 1, 1000, 3000 和 100, 000 小时时的应力残留值。

应力松弛抗力具有取向敏感性，而且，可给出纵向（L）方向的应力松弛抗力，其中对长度尺寸沿带材轧制方向的试样进行 0° 试验，试样的偏移与带材轧制方向平行。可给出横向（T）方向的应力松弛抗力，其中对长度尺寸垂直带材轧制方向的试样进行 90° 试验，试样的偏移与带材轧制方向垂直。

一组通常用于电路接头的市售铜合金是铜镍硅合金。该合金是析出硬化型，通过析出镍的硅化物作为第二相来获得高强度。称为铜合金 C7025 的一种铜镍硅合金的组成为 2.2%-4.2% 镍，0.25%-1.2% 硅，0.05%-0.30% 镁，余者是铜。合金的命名根据的是 Copper Development Association (CDA) (New York, NY)。在美国专利 4,594,221 和 4,728,372 中对铜合金 C7025 进行了更详细描述。

美国专利 No. 6,506,269 公开了具有控制添加量的镍、钴、硅和镁或磷两者之一的铜合金。该专利介绍采用高温方法或者低温方法处理铜合金。高温方法获得的性能达不到上述强度和导电性的目标组合。当采用高温方法处理时，据报道示例性合金 1 的导电性为 51.9% IACS，抗拉强度为 709 MPa (102.9 ksi)。当采用低温方法处理时，示例性合金 1 的导电性为 51.5% IACS，抗拉强度为 905 MPa (131.3 ksi)。但是，低温方法对铜合金实施过量的冷加工，预计这会导致成型性变差和应力松弛抗力下降。

铜合金 C7027 的组成为 0.28%-1.0% 铁、1.0%-3.0% 镍、0.10%-1.0% 锡、0.20%-1.0% 硅，余者为铜。在美国专利 6,251,199 中对铜合金 C7027 进行了更详细介绍。

日本 Kokai Hei 11 (1999) -222,641 中公开了具有控制添加量的镍、硅、镁和锡的铜合金。任选添加成分包括钴和银。

可析出硬化的铜合金的电学和机械性能受铜合金制备方法的强烈

影响。在美国专利 5,124,124 中公开了一种制备铜镍硅铟锡合金的方法,该方法包括连铸、固溶处理、淬火、冷轧、析出退火的加工顺序。

在美国专利 5,147,469 中公开了一种制备铜钴磷合金的不同方法,该合金可以任选含有的镍和硅之和不高于 0.5%。该方法包括如下加工步骤:铸造、热轧、淬火、冷轧、固溶处理、淬火、析出退火、淬火、冷轧、退火和淬火。

仍然需要具有改善的性能组合的铜合金以及所述铜合金的制备方法,以便满足汽车和多媒体工业的需要,以及小型化对强度和导电性提出更严格要求的其它场合的需要。

发明概述

本发明的第一个方面在于一种锻造(wrought)铜合金,其基本组成为(以重量计):1-2.5%镍,0.5-2.0%钴,而且,镍与钴总含量为1.7-4.3%,0.5-1.5%硅,(Ni+Co):Si之比值2:1-7:1,余者为铜和不可避免的杂质。该锻造铜合金的导电率超过40% IACS。

本发明的第二个方面涉及还含有最多1%的银、钛、锆以及它们的混合物的上述锻造铜合金。

本发明的第三个方面在于一种制备具有高导电性、高强度和良好成型性的组合的铜基合金的方法。该方法顺序包括如下步骤:(a). 铸造铜基合金;(b). 热加工铸造的铜基合金,第一次减小横截面积;(c). 固溶处理铸造的铜基合金,控制处理温度和时间,以有效地基本形成单相合金;(d). 固溶处理之后不插入任何冷加工,对单相合金实施第一次时效退火,控制退火温度和时间,以便有效地析出一定量的第二相,从而有效形成具有硅化物的多相合金;(e). 冷轧多相合金,第二次减小横截面积;以及(f). 对多相合金进行第二次时效退火,控制退火温度和时间,以便有效增加析出粒子的体积分数,从而提高导电性,其中,第二次时效退火温度低于第一次时效退火温度。该方法适合于本发明第一个方面和第二个方面的铜合金以及所选择的其他铜合金。

本发明的又一个方面在于一种适合于采用上述方法加工的第二种

铜合金。该铜合金适合于加工成电路接头，并且基本组成为（以重量计）：1 - 2.5%镍，0.5 - 2.0%钴，而且，镍与钴总含量为 1.7 - 4.3%，0.5 - 1.5%硅，(Ni+Co) : Si 之比值 2 : 1 - 7 : 1，从改善屈服强度与导电性组合的有效量到最多 1.0%的银、钛、锆以及它们的混合物，最多 0.15%的镁，余者为铜和不可避免的杂质，其中，该锻造铜合金的导电率超过 40% IACS。

附图简述

图 1 示出了固溶温度和镍对钴重量比之间的关系。

图 2 以流程图形式示出了制备本发明合金以及其它含铜镍硅的合金的第一种方法。

图 3 以流程图形式示出了制备本发明合金的另一种可选方法。

图 4 以横截面形式示出了由本发明铜合金制造的电路接头组合件。

图 5 表明当 (Ni+Co) / Si 为 3.5 - 6.0 时，导电率最高。

图 6 说明的是时效温度对根据第一个现有技术方法加工的本发明铜合金的导电率和屈服强度组合的影响。

图 7 说明的是时效温度对根据第二个现有技术方法加工的本发明铜合金的导电率和屈服强度组合的影响。

图 8 说明的是时效温度对根据第三个现有技术方法加工的本发明铜合金的导电率和屈服强度组合的影响。

图 9 说明的是第二次时效温度对根据本发明方法加工的本发明铜合金的导电率和屈服强度组合的影响。

发明详述

根据本发明的第一个实施方案，本发明的铜合金是一种含有控制量的镍、钴和硅以及是控制比例的镍与钴的锻造合金，而且，杂质含量，特别是锌、铬、镁、锡和磷的含量也是控制的。该铜合金的导电率高于 40% IACS，它适合于加工成用于汽车和多媒体场合的电路接头。

镍和钴

镍和钴与硅结合，形成对时效硬化有效的硅化合物，抑止晶粒长大和提高软化抗力。镍的存在量在 1-2.5%。镍的存在量低于 1%时，合金强度不足。当镍含量高于 2.5%时，导电性和热加工性能下降。在一个优选实施方案中，镍含量为 1.3-1.9%，在一个最优选实施方案中，镍合金量为 1.3-1.5%。

钴的存在量为 0.5-2.5%，当钴含量低于 0.5%时，不能充分析出含钴的硅化物第二相。此外，当 0.5%的钴最低含量与 0.5%的硅最低含量结合时，固溶处理后合金的晶粒尺寸保持在 20 μm 或更小。当钴含量高于 2.5%时，会析出过多的第二相粒子，导致成型性能下降，而且，铜合金可能会产生不希望的铁磁性能。优选钴含量为约 0.5-1.5%，在最优选的实施方案中，钴含量为 0.7-1.2%。

在析出时效期间，据认为钴含量为 1.0%或更高有利于连续析出，抑制胞状析出。胞状析出形成平行的富 Cu 和 Ni_2Si 薄片的不规则排列，它们在时效处理期间位于移动晶界的后面。硅化物薄片通常太大，不能有效产生时效硬化，而且，铜元件发生再结晶或软化。更优选发生连续析出，产生共格/半共格的亚微米粒子，这有助于产生强烈的时效硬化效应。

镍与钴组合的总量保持在 1.7-4.3 重量%，优选该总量为 2-4 重量%，更优选该总量为 2.3-2.7 重量%，在上述范围之外时，难于加工合金获得所要求的性能组合。

镍与钴重量比保持在 $(\text{Ni}:\text{Co})=0.5:1-5:1$ ，以便获得所要求的性能组合。优选存在稍过量的镍，而且，镍与钴的重量比为 1.01:1-2.6:1，最优选镍与钴的重量比为 1.05:1-1.5:1。

参照图 1，展示含硅的铜合金中镍与硅的相互作用，在固溶处理期间，由于当钴+硅等于 2.5%（参照点 2）时，铜钴硅合金的溶解度曲线温度较高，大于 1050℃，因此，钴的硅化物难于大量溶入铜中，类似地，当镍+硅等于 4.0%（参照点 4）时，铜镍硅合金的溶解度温度也较高，大于 850℃。当存在镍与钴的混合物时，镍与钴之比影响溶解度温度。在镍+钴+硅的量等于 3.0%的情况下，当镍与钴的重量比为 1:1（参照

点6)时,溶解度温度为约1000℃。当镍与钴的重量比为2:1(参照点7)时,溶解度温度为约915℃,当镍与钴的重量比为4:1(参照点8)时,溶解度温度为约905℃,溶解度温度较低的组成有利于钴、镍和硅固态溶解在铜中。

在合金按照下述已进行处理,从而析出硅化物第二相之后,电子显微分析证实存在约20nm(200埃)的第二相粒子,这意味着镍直接置换了钴,第二相粒子中的镍钴比与整体合金中的镍钴比大致相同。

硅

当存在硅化物形成元素镍和钴时,硅通过形式第二相硅化物来有效提高强度。当硅含量低于0.5%时,不能形成提高强度所需足够体积分数的第二相,而且,难于控制固溶处理后的晶粒尺寸。当硅含量高于1.5%时,形成过多的粗大粒子。优选硅含量为0.5-0.8%,最优选硅含量为0.55-0.65%。

当(Ni+Co):Si的重量比为2:1-7:1时,本发明铜合金的导电性最高。更优选(Ni+Co):Si的重量比为3:1-6:1,并且,最优选为3.5:1-6:1。如果铜合金中合金元素镍、钴和硅的含量处于上述比值确定的范围之外时,导电性下降。

银、钛和锆

少量添加,总量低于1%的银、钛、锆以及这些合金的组合能够改善屈服强度/导电性的组合。添加银也能够改善应力松弛抗力。

在本发明的第二个实施方案中,铜合金还含有最多1%的银、钛、锆以及它们的组合。优选这些元素的含量为0.2-0.7%。在优选实施方案中,添加0.2-0.7%银,0.15-0.3%钛或者0.2-0.5%锆中之一。

其它元素

本发明的铜合金可以含有其他非特定元素,但含量不会有效使合金的基本性能发生实质性变化,并且仍处于后面权利要求的范围内。此

外，该铜合金可能含有某些不可避免的杂质。但是，对杂质合金和非特定添加元素作如下限制：

铟—铟含量保持最高 0.5%，优选低于 0.25%，当铟含量超过该最大值时，导电性下降。最优选铟最高含量低于 0.1%。

铬—铬含量保持最高 0.08%，当铬含量超过该最大值时，会增大形成粗大含铬硅化物的可能性。优选铬含量低于 0.02%。

锡—锡含量保持最高 0.3%，优选低于 0.04%，当锡含量超过该最大值时，导电性下降。最优选锡最高含量低于 0.02%。

磷—磷含量优选低于 0.04%，当磷含量超过该值时，可能会析出钴的磷化物和镍的磷化物，从而减少可用来形成硅化物的钴和镍的量。优选磷含量低于 0.02%。

也可以存在少而有效量的用于脱氧、脱硫和脱碳的元素。典型的，这些元素的存在量低于 0.15%，优选为 0.005-0.04%。这类元素包括镁、钙和混合稀土合金（misch metal）。镁也提高工艺中时效退火热处理期间的应力松弛抗力和软化抗力，因而最优选。

可以存在低于 0.1%的其它任一种元素，所述元素总量不高于 0.5%，这些元素包括铁、锰、铝、铅、铋、硫、碲、硒、铍、砷、锑和硼。

虽然本公开尤其涉及铜合金带的制备方法，但是本发明的合金和本发明的方法同样适合于制造其他铜合金产品，如箔、线、棒和管，另外，除传统铸造方法之外，诸如带材铸造、粉末冶金和喷涂铸造等方法也在本发明的范围内。

参照图 2，根据本发明的第三个实施方案，将铜合金加工成带材或其他有用形式，在铜熔体中添加适当比例的合金组分的混合物。将熔融金属浇注至适合直接激冷（DC）铸造的模型中，并且铸造 10 成铸锭。其他方法，例如喷射铸造、薄带铸造以及连铸或半连铸可以用来将合金加工成适合热轧 12 或冷轧的形式。

合金在 750-1050℃ 的温度下进行热加工 12。优选的热加工温度为 850-1000℃。对于带材，热加工典型地是热轧，而对于棒材和线材，可以采用挤压。热加工之后，典型地将合金冷加工 13 至便于进行固溶

处理的尺寸。当作为带材形式时，固溶处理的示例性厚度约为 0.05-2.54mm (0.002-0.1 英寸)。可以对表面进行调整，例如通过磨削或刷制获得要求的表面特性。

之后，铜合金采用第一种温度和第一种时间进行固溶退火 14，这种温度与时间组合能够有效地基本形成单相合金。合适的固溶处理温度为约 750-1050℃，合适的时间从约 10 秒至 1 小时，处理气氛为中性或还原性气氛。一般地，镍含量越高，固溶处理温度越低，以减少形成粗大晶体，参见图 1 中的参照线 4。钴含量越高，固溶处理温度越高，以促进固态溶解，参见图 1 中的参照线 2。反过来参见图 2，对于带材，优选的固溶退火工艺 14 是在约 800-1000℃温度下处理约 10 秒至约 5 分钟。最优选的固溶处理温度为 900-975℃。

固溶退火 14 之后，淬火或快速冷却 16 至环境温度（环境温度名义上为 20℃）。优选冷却速率大于 100℃/分钟。淬火或快速冷却之后，铜合金的导电率低于约 25%IACS (14.5MS/m)，其等轴晶粒尺寸优选约 5-20 μm。

固溶退火之后再淬火的处理顺序可以重复进行多次，典型地，在两次上述退火之间插入一个任选的冷轧步骤。这种多次处理顺序可以使粒子分布和织构更均匀。一般地，除最后一次之外，每次固溶退火的温度可以是处于上述确定的广泛范围内的任何温度。最后的固溶退火温度控制晶粒尺寸，因此，需更加精确地选择，以获得优选的晶粒尺寸和/或使具有优选直径的第二相粒子获得可控的体积分数。

淬火 16 之后，对合金进行第一次退火 18，退火温度和时间可有效地析出一定量的第二相，从而有效地形成具有硅化物的多相合金。对于带材，示例性第一次退火处理温度为约 350-600℃，时间从 30 分钟至 30 小时，退火气氛为中性或还原性气氛。更优选地，第一次退火 18 的温度为约 475-550℃，时间从 30 分钟至约 24 小时。第一次时效退火的最优选温度范围为 490-530℃。当按照固溶处理→淬火的顺序之后马上进行第一次退火 18，而中间不插入任何冷加工时，在最终产品中能够实现导电性能、机械性能、成型性以及应力松弛抗力的最佳

组合。

本发明的另一种可选方法包括一个在淬火和第一次时效退火之间进行的冷轧步骤，条件是 (subject to the caveat) 第二次时效温度低于第一次时效温度。

此处公开的任何退火都可以是一种分步退火工艺。典型地，在分步退火中，第一步的温度比第二步高。与恒温退火相比，分步退火可以实现强度与导电性的更好组合。然后，对金属进行厚度压下量为 5-50% 的冷加工 20，并且进行第二次退火 22，退火时间和温度能够有效提高导电性。优选第二次退火 22 温度低于第一次退火 18 温度。对于带材，示例性第二次退火温度约 350-600℃，时间从约 10 秒至 30 小时，气氛为中性或还原性气氛。更优选，第二次退火 26 温度为约 350-500℃，时间为约 1-24 小时。冷加工 20 之后进行第二次退火 22 的顺序可以重复进行多次，直至获得所要求的尺寸和性能。

虽然上述方法特别适合于本发明的铜合金，但是，该方法也适用于其他析出硬化型铜合金。特别是，铜-M-硅合金，例如含 0.5-5%M 和 0.2-1.5%硅的合金采用本方法可能有益，这里，M 是硅化物形成元素，它优选是镍、钴或者它们的混合物。

据信采用本发明方法也有益的另一种铜基合金体系是 Cu-X-Ti，其中，X 是钛酸盐形成成分。优选的组合物中含有 0.35-5%钛和 0.001-5%X，其中 X 选自于 Ni, Fe, Sn, P, Al, Zn, Si, Pb, Be, Mn, Mg, Bi, S, Te, Se, Ag, As, Sb, Zr, B, Cr 和 Co 以及它们的组合，余者为铜和不可避免的杂质。在一个优选实施方案中，该合金含有 0.5-5%镍和 0.35-2.5%钛，参见系列号为 60/410592 的共同未决的美国临时专利申请（2002 年 9 月 13 日提交）。

根据另一种可选方法，如图 3 所示，可以不采用工艺中的固溶热处理将铜合金加工成最终尺寸。步骤铸造 10、热轧 12 和第一次冷加工 13 均如上所述。在第一次冷加工 13 之后，在中性或还原性气氛中约 350-600℃温度下，对合金进行第一次时效退火 18，时间从约 30 分钟至约 30 小时。更优选地，第一次时效退火 18 的温度为约 450-575℃，

时间为约 30 分钟至 24 小时。关于上述方法，时效退火可以按照分步方式进行。

第一次时效退火 18 之后，进行第二次冷加工步骤 20，该步骤优选通过约 10-50%的厚度压下量，更优选通过 15-30%压下量来减少铜合金的厚度。第二次冷加工步骤之后，进行第二次时效退火 22，该时效退火温度比第一次时效退火低，例如约 350-500℃，时间约 10 秒至约 30 小时，退火气氛为中性或还原性气氛。更优选地，第二次时效退火 22 的温度为约 375-475℃，时间为约 1-24 小时。第二次时效退火的最优选温度为约 400-450℃。

第二次冷加工 20 之后进行第二次时效退火 22 的加工步骤可以重复进行多次，直至铜合金带材达到最终尺寸。这种可选方法特别适合于制备导电性较高的产品。

根据本发明的方法制备的本发明合金以及其他铜镍（和/或钴）硅合金特别适合于制备如图 4 所示类型的电气和电器接头组合件。该接头组合件 40 采用根据本发明方法处理的本发明铜合金和其他铜合金。接头组合件 40 包括插座 42 和插头或插销（jack）44。插座 42 采用铜合金带加工并且弯曲成典型地具有与插头 44 接触的平面 46 的要求形状。通过插入插头 44 使平面 46 位移，在合金带中产生应力，依靠此应力可保持平面 46 与插头 44 恒定接触。当插头组合件 40 暴露在高温下时，特别是当温度超过 100℃时，该内应力会逐渐释放（应力松弛），而且，损害平面 46 与插头 44 之间接触。本发明合金和根据本发明处理的其他铜合金能够更好地抵抗高温应力松弛，从而制备出质量更佳的电路接头。

借助下面的实施例进一步对本发明进行详细介绍。

实施例

将具有如表 1 所示组成（重量%）的铜合金通过直接激冷（DC）铸造制备成 0.15m×0.76mm×7.6m(6 英寸×30 英寸×25 英尺)的棒材(采用前缀“RN”标记)，或者铸造成 4.54kg(10 磅)的实验室合金铸锭(采

用前缀“J”标记)。在实施例中除非另有说明,所制备的棒材通过在约900℃下保温并且热轧至15.2mm(0.6英寸)来加工成热轧板材(mill plate)。该热轧卷材在约600℃下保持约5-15小时,然后,进行轧制(milled),以便将热轧期间形成的表面氧化物去掉。

在实施例中除非另有说明,试验室铸锭通过在石英坩锅中熔炼并且将熔融金属浇铸在钢模中加工成热轧板材(mill plate)。除浇口之外,铸锭尺寸为10.2cm×10.2cm×4.45cm(4英寸×4英寸×1.75英寸)。铸锭在约900℃下保温约3小时,并且热轧至2.79cm(1.1英寸)。将热轧后的板材重新加热至约900℃,并且进一步热轧至约1.27cm(0.5英寸),该1.27cm(0.5英寸)的板材重新加热约900℃,并且在该温度下保持5分钟,然后进行水淬处理。之后,该淬火后的板材在约600℃下保温约5-15小时,修整,并且随后,通过轧制(milled)将热轧期间形成的表面氧化物去掉。

表 1

铸锭标号	钴	硅	镁	镍	镍: 钴	(镍+钴) / 硅
J394	0.89	0.41	0.05	1.46	1.64	5.73
J395	-0-	0.62	0.08	2.72	-X-	4.39
J401	1.06	0.62	0.08	1.67	1.67	4.40
J620	2.26	1.02	0.11	2.39	1.06	4.56
J623	1.06	0.49	0.11	1.53	1.44	5.29
J624	1.59	0.78	0.11	2.32	1.45	5.01
J658	0.58	0.60	0.09	2.00	3.45	4.30
J659	1.04	0.60	0.09	1.45	1.39	4.15
J660	1.55	0.59	0.08	1.45	0.94	5.08
J661	2.02	0.60	0.09	1.50	0.74	5.87
J662	1.01	0.59	0.09	2.00	1.98	5.10
J663	1.42	0.59	0.08	1.97	1.39	5.75
J665	1.44	0.37	0.09	1.97	1.37	9.22
J666	1.86	0.80	0.09	1.46	0.78	4.15
J667	2.38	0.82	0.10	1.51	0.63	4.74
J668	1.95	0.77	0.09	1.95	1.04	4.97
J669	0.98	0.82	0.09	3.01	3.07	4.87
J671	2.92	1.00	0.10	1.52	0.52	4.44
J672	2.32	1.00	0.09	2.38	1.03	4.70
J673	1.55	1.07	0.08	2.88	1.86	4.14
J676	1.86	0.71	0.10	1.45	0.78	4.66
J684	2.02	0.72	0.10	1.53 +0.23 Ti	0.76	4.93
J686	1.92	0.71	0.11	1.50 +0.28 Ag	0.78	4.82
J687	1.82	0.69	0.11	1.46 +0.14 Zr	0.80	4.75

铸锭标号	钴	硅	镁	镍	镍: 钴	(镍+钴) / 硅
J716	1.73	0.74	0.10	1.72	0.99	4.60
J717	1.13	0.72	0.08	2.41	2.13	4.92
J718	0.51	0.73	0.09	3.08	6.04	4.92
J719	2.67	0.73	0.09	-0-	-0-	3.65
J720	1.83	0.73	0.09	0.96	0.52	3.82
J721	1.37	0.73	0.09	1.45	1.06	3.86
J722	0.89	0.73	0.09	1.93	2.17	3.86
J723	0.55	0.70	0.10	2.27	4.13	4.03
J724	-0-	0.69	0.07	2.82	-X-	4.09
J727	0.43	0.71	0.09	1.73	4.02	3.03
J728	0.70	0.72	0.10	1.52	2.17	3.08
J729	0.95	0.75	0.10	1.14	1.20	2.79
J730	0.66	0.73	0.10	0.68	1.03	1.84
J731	-0-	0.49	0.10	2.44	-X-	4.98
J737	1.14	0.38	0.10	0.55	0.48	4.45
J738	1.32	0.44	0.10	0.68	0.52	4.55
J739	1.60	0.56	0.10	0.82	0.51	4.32
J740	2.06	0.71	0.10	0.98	0.48	4.28
J741	2.23	0.81	0.11	1.10	0.49	4.11
J742	2.57	0.94	0.08	1.24	0.48	4.05
J743	2.92	1.13	0.09	1.40	0.48	3.82
J772	4.35	1.40	0.09	1.92	0.44	4.48
J824	1.80	0.60	0.12	0.77	0.43	4.28
J834	1.77	0.60	-0-	0.76 + 0.20 Ag	0.43	4.22
J835	1.88	0.64	-0-	0.75	0.40	4.11
J836	1.86	0.63	0.10	0.75 + 0.21 Ag	0.40	4.14
J910	0.64	0.56	0.09	1.79	2.80	3.86

铸锭标号	钴	硅	镁	镍	镍: 钴	(镍+钴) / 硅
J954	1.17	0.60	-0-	1.22 + 0.052 Ag	1.04	3.98
J955	1.18	0.59	-0-	1.21 + 0.099 Ag	1.03	4.05
J956	1.17	0.59	-0-	1.22 + 0.19 Ag	1.04	4.05
J969	1.04	0.61	0.001	1.37	1.32	3.95
J970	1.05	0.62	0.01	1.37	1.30	3.90
J971	1.04	0.62	0.021	1.38	1.33	3.90
J972	1.05	0.63	0.033	1.38	1.31	3.86
J973	1.05	0.62	0.044	1.39	1.32	3.94
J981	1.05	0.63	0.016	1.40 + 0.053 Ag	1.33	3.78
J982	1.06	0.62	0.025	1.39 + 0.099 Ag	1.31	3.95
J983	1.07	0.63	0.023	1.40 + 0.195 Ag	1.31	4.05
J984	1.06	0.63	0.017	1.39 + 0.39 Ag	1.31	3.89
J989	0.66	0.61	0.08	1.83	2.77	4.08
RN5030 14	1.97	0.74	0.09	1.48	0.75	4.60

实施例 1

该实施例说明的是为什么本发明合金中的硅和钴的含量均超过 0.5 重量%。

将如表 2 所示的热轧合金板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 800-1000℃ 的温度下固溶处理 60 秒, 之后, 进行水淬 18。晶粒尺寸采用光学显微镜测量并且列于表 2 中。对于合金 J724, 固溶处理温度为 900-950℃, 其晶粒尺寸是估计的而不是测量的。

表 2

铸锭标号	固溶热处理	晶体平均尺寸 (微米)
本发明的合金		
J401	850°C/60 秒	6
	950°C/60 秒	16
J667	925°C/60 秒	5
	950°C/60 秒	5
	975°C/60 秒	5
J671	925°C/60 秒	5
	950°C/60 秒	5
	975°C/60 秒	5
J719	900°C/60 秒	7
	950°C/60 秒	8
	1000°C/60 秒	14
J720	900°C/60 秒	6
	950°C/60 秒	8
	1000°C/60 秒	20
J721	900°C/60 秒	8
	950°C/60 秒	8
	1000°C/60 秒	30
J722	900°C/60 秒	9
	950°C/60 秒	13
	1000°C/60 秒	43

铸锭标号	固溶热处理	晶体平均尺寸 (微米)
本发明的合金		
J723	900°C/60 秒	9
	950°C/60 秒	12
	1000°C/60 秒	39
RN503014	925°C/60 秒	5
	950°C/60 秒	6
	975°C/60 秒	8
对照例		
J724 Co=0	800°C/60 秒	7
	840°C/60 秒	9
	900°C/60 秒	60
	950°C/60 秒	140
	1000°C/60 秒	250
J394 Si=0.41%	850°C/60 秒	9
	880°C/60 秒	11
	950°C/60 秒	34

表 2 中数据说明：当合金中的硅和钴含量均超过 0.5 % 时，在最高达 950°C 的温度下进行固溶处理，能够获得直径小于 20 μm 的控制的细晶粒尺寸。而当钴或硅的含量低于 0.5 % 时，不能获得上述可控的晶粒尺寸。

实施例 2

该实施例说明的是保持硅含量高于 0.5 % 以及镍和钴的总含量为 1.7-4.3 % 时对高屈服强度和高导电性组合的影响。

将热轧板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 950℃ 的温度下固溶处理 60 秒, 之后, 进行水淬。该合金在 525℃ 下进行 3 小时的第一次时效, 采用 25 % 的厚度压下量冷轧至 0.30mm (0.0120 英寸) 的尺寸并且在 425℃ 下第二次时效处理 6 个小时。所获得的屈服强度和导电性组合以及 90° 好路径 (GW) 和差路径 (BW) 的成型性均示于表 3 中。

表 3

合金	硅 (wt. %)	镍+钴 (wt. %)	屈服强度		导电率 (%IACS)	90° MBR/t	
			(ksi)	MPa)		GW	BW
本发明合金							
J739	0.56	2.42	110	758	52.7	2.2	2.2
J740	0.71	3.04	113	779	52.8	2.7	2.3
J741	0.81	3.33	116	800	52.5	2.2	2.5
J742	0.94	3.81	118	814	51.7	2.3	3.9
J743	1.13	4.32	118	814	51.0	3.0	3.9
对照例							
J737	0.38	1.69	104	717	56.5	N.D.	N.D.
J738	0.44	2.00	108	745	54.1	2.0	2.3
J772	1.40	6.27	121	834	47.0	3.9	3.9

表 3 数据表明: 在 Ni/Co 和 (Ni+Co) /Si 的比例分别固定在 $\approx$ 0.5 和 3.8-4.6 的情况下, 当硅含量为 0.4-1.13 % 以及 (Ni+Co) 含量为 1.7-4.3 % 时, 获得了 50% IACS 导电率。该数据意味着硅含量高于约 0.5 % 的合金能够获得 758 MPa (110 ksi) 和 50% IACS 的组合。

这些数据也表明在上述范围内提高硅含量以及 (Ni+Co) 含量能够在不显著改变导电性的情况下提高屈服强度。

实施例 3

该实施例说明：对于成品尺寸而言，Ni/Co 比大于 2 能够获得最高的屈服强度，而 Ni/Co 比小于 1 则能够提供更好的导电性。将如表 4 所示的热轧合金板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 900-1000 °C 的温度下固溶处理 60 秒，之后，进行水淬。该合金在 525 °C 下进行 3 小时的第一次时效退火，采用 25 % 的厚度压下量冷轧至 0.30 mm (0.0120 英寸) 的尺寸并且在 425 °C 下第二次时效退火 6 个小时。

表 4 中示出了具有成品尺寸的合金的机械和电学性能。该数据表明：降低 Ni/Co 比值会提高导电性但降低屈服强度。屈服强度和导电性对 Ni/Co 比值的这种依赖性是未曾预料到的。

表 4

合金	镍: 钴比值	成品尺寸时的性能		
		屈服强度		导电率 (% IACS)
		(ksi)	(MPa)	
J719	-0-	104.8	722.6	54.0
J720	0.52	113.0	779.1	47.7
J721	1.06	115.3	795.0	46.8
J722	2.17	116.6	804.0	45.3
J723	4.13	114.9	792.2	45.6

实施例 4

该实施例说明：当 (Ni+Co) /Si 比值为 3.5-6.0 时，能够获得屈服强度与导电性的最高的组合。将如表 5 所示的热轧合金板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 950 °C 的温度下固溶处理 60 秒，之后，

进行水淬。然后，该合金在 525℃ 下进行 3 小时的第一次时效，采用 25 % 的厚度压下量冷轧至 0.30mm (0.0120 英寸) 的尺寸，随后，在 425℃ 下第二次时效处理 6 个小时。如表 5 和图 5 所示，当 (Ni+Co) /Si 比值处于 3.5 (图 5 中的参照线 50) 和 6.0 (图 5 中的参照线 52) 之间时，获得了高于 758 MPa (110 ksi) 屈服强度与高于 40% IACS 导电性的组合。

表 5

合金	(Ni+Co)/Si	成品尺寸时的性能		
		屈服强度		导电性
		(MPa)	(ksi)	(% IACS)
J730	1.84	648.1	94.0	29.6
J729	2.79	732.9	106.3	38.4
J727	3.03	708.1	102.7	36.7
J728	3.08	737.8	107.0	36.8
J722	3.86	804.0	116.6	45.3
J721	3.86	795.0	115.3	46.8
J723	4.03	792.2	114.9	45.6
J673	4.14	850.8	123.4	45.9
J659	4.15	790.9	114.7	49.2
J666	4.15	805.3	116.8	49.9
J716	4.60	805.3	116.8	47.7
J672	4.70	809.5	117.4	44.3
J669	4.87	852.2	123.6	43.0
J717	4.92	829.5	120.3	45.5
J718	4.92	854.3	123.9	45.8
J668	4.97	812.2	117.8	46.3
J660	5.08	772.9	112.1	47.7
合金	(Ni+Co)/Si	成品尺寸时的性能		
		屈服强度		导电性
		(MPa)	(ksi)	(% IACS)
J662	5.10	808.1	117.2	47.8
J663	5.75	790.1	114.7	41.7
J661	5.87	746.7	108.3	40.9
J665	9.22	673.6	97.7	33.3

实施例 5

该实施例说明少量添加银、钛和锆能够提高屈服强度与导电性的组合。将如表 6 所示的热轧合金板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 900-975℃ 的温度下固溶处理 60 秒, 之后, 进行水淬。这些合金在 525℃ 下进行 3 小时的第一次时效, 采用 25% 的厚度压下量冷轧 24 至 0.30mm (0.0120 英寸) 的尺寸, 随后, 在 425℃ 下第二次时效处理 6 个小时。表 6 中示出了具有成品尺寸时的屈服强度与导电性能, 说明少量添加合金成分银、钛和锆能够改善合金的屈服强度/导电性的组合。

表 6

合金	组成	固溶退火温度 (°C)	成品尺寸时的性能		
			屈服强度 (ksi) (MPa)		导电性 (%IACS)
J676	1.86 - Co	900°C	110	758	49.6
	1.45 - Ni	950°C	113	779	47.5
	0.71 - Si	975°C	115	793	45.9
	0.10 Mg				
J686	1.92 - Co	900°C	103	710	53.0
	1.50 - Ni	950°C	114	786	48.7
	0.71 - Si	975°C	117	807	47.8
	0.11 - Mg 0.28 - Ag				
J684	2.02 - Co	900°C	104	717	54.0
	1.53 - Ni	950°C	115	793	50.3
	0.72 - Si	975°C	116	800	47.7
	0.10 - Mg 0.23 - Ti				
J687	1.82 - Co	900°C	104	717	54.0
	1.46 - Ni	950°C	115	793	49.6
	0.69 - Si	975°C	119	821	48.8
	0.11 - Mg 0.14 - Zr				

将如表 7 所示的热轧合金板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 975℃ 的温度下固溶处理 60 秒, 之后, 进行水淬。该合金在 525℃ 下进行 3 小时的第一次时效, 采用 25% 的厚度压下量冷轧 24 至 0.30mm (0.0120 英寸) 的尺寸, 随后, 在 400℃ 下第二次时效处理 16 个小时。表 7 中示出了具有成品尺寸时的屈服强度与导电性能, 并且证实: 甚至当加工工艺与表 6 合金相比稍有改变时, 少量添加合金元素银也能够改善合金的屈服强度/导电性的组合。

表 7

合金	组成	固溶退火温度 (°C)	成品尺寸时的性能		
			屈服强度 (ksi) (MPa)		导电性 (%IACS)
J835	1.88 - Co 0.75 - Ni 0.64 - Si	975°C	111	765	54.5
J834	1.77 - Co 0.76 - Ni 0.60 - Si 0.20 - Ag	975°C	116	800	53.5
J836	1.86 - Co 0.75 - Ni 0.63 - Si 0.21 - Ag 0.10 - Mg	975°C	114.5	789	52.8

实施例 6

该实施例说明的是添加控制量的镁和/或银如何改善本发明合金的应力松弛抗力。该实施例进一步说明: 具有较低 Ni: Co 重量比 (更富含 Co) 的合金比具有较高 Ni: Co 重量比 (更富含 Ni) 的合金具有

更好的应力松弛抗力。不管合金是否还含有银都会观察到这一效应。

将如表 8 所示的热轧合金板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸)。然后,合金 J824, J834, J835 和 J836 在 975℃ 的温度下固溶处理 60 秒,在 525℃ 下进行 3 小时的第一次时效,采用 25% 的压下量冷轧,并且,随后,在 400℃ 下第二次时效退火 16 个小时。

表 8 中所示的其他合金在 925℃ 的温度下固溶处理 60 秒,在 500℃ 下进行 8 小时的第一次时效,采用 25% 的压下量冷轧,并且,在 400℃ 下第二次时效退火 16 个小时。

表 8

合金	3000 小时后残余应力百分数				
	105°C-L	150°C-L	150°C-T	175°C-L	200°C-L
J835	89.5	80.2	---	72.4	66.2
J824	96.3	90.0	---	82.1	78.1
J834	---	89.1	---	---	---
J836	97.1	91.2	---	83.5	79.4
J969	91.3	79.5	77.1	66.9	63.2
J970	93.1	82.9	80.4	73.9	66.4
J971	93.8	85.0	83.7	78.7	68.4
J972	94.3	84.8	83.8	75.9	70.7
J973	94.1	85.8	83.3	77.0	68.1
J981	93.9	85.8	83.4	76.7	68.4
J954	86.3	75.7	---	66.8	56.2
J982	95.6	87.2	85.0	77.1	70.6
J955	88.3	76.8	---	64.3	57.0
J983	95.8	88.6	87.8	78.3	72.6
J956	92.9	82.7	---	71.0	65.1
J984	97.3	90.0	88.7	76.3	72.0

对比分析合金 J824 (0.12% Mg) 和 J834 (0.20% Ag) 的残余应力与合金 J835 (无 Mg 或 Ag) 的残余应力, 表明: 添加控制量的 Mg 或 Ag 能够改善应力松弛抗力。J836 表明: Mg 与 Ag 组合也能够提高应力松弛抗力。

比较合金 J956 (0.19% Ag) 与合金 J954 和 J955, 表明: 约 0.2% Ag 是显著提高应力松弛抗力的最低有效含量。进一步比较合金 J981 与合金 J954 或者合金 J982 与合金 J955, 表明: 在本发明的含银合金中添加镁能够进一步提高应力松弛抗力。

比较合金 J835 (Ni: Co=0.40) 与合金 J969 (Ni: Co=1.32) 以及比较合金 J834 (Ni: Co=0.43) 与合金 J956 (Ni: Co=1.04), 表明: 不管是否存在银, 富钴组合物均比富镍组合物具有更好的应力松弛抗力。

实施例 7

该实施例展示的是: 与采用传统加工工艺处理的类似合金相比, 采用本发明方法如何使铜镍硅合金具有更高的导电性能。当合金还含有钴时, 本发明方法在提高导电性的同时还提高屈服强度。

将如表 9 所示的热轧合金板材 (milled plate) 冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 或者 0.31 mm (0.0123 英寸) 并且在 800-950℃ 的温度下固溶处理 60 秒, 之后, 进行水淬。固溶处理之后, 根据现有技术工艺, 将淬火后的合金采用 25% 的压下量从 0.91 mm (0.016 英寸) 冷轧至 0.30 mm (0.0120 英寸), 或者采用 35% 的压下量从 0.31 mm (0.0123 英寸) 冷轧至 0.20 mm (0.008 英寸), 并且, 对于冷轧压下量为 25% 的合金, 在 450℃ 下时效处理 2 个小时, 对于冷轧压下量为 35% 的合金, 在 435℃ 下时效处理 3 个小时。表 9 中示出了具有成品

尺寸时的机械性能。

表 9

合金	固溶退火	屈服强度		极限抗拉强度		%延伸率	% IACS
		(MPa)	(ksi)	(MPa)	(ksi)		
J395 厚 0.20mm (0.008 英寸) 35 % 冷轧并 时效	800°C/60	738	107	779	113	9	39.7
	秒	758	110	807	117	6	36.8
	840°C/60	758	110	807	117	4	36.9
	秒						
J394 厚 0.20mm (0.008 英寸) 35 % 冷轧并 时效	800°C/60	579	84	607	88	6	47.6
	秒	586	85	621	90	6	45.0
	840°C/60	607	88	648	94	6	41.7
	秒						
J401 厚 0.20mm (0.008 英寸) 35 % 冷轧并 时效	800°C/60	641	93	676	98	8	43.0
	秒	648	94	683	99	8	41.6
	840°C/60	676	98	717	104	7	39.9
	秒						
RN503014 厚 0.30mm (0.012 英寸) 25 % 冷轧并 时效	950°C/60	696	101	738	107	3	35.6
	秒						
J719 厚 0.30mm (0.012 英寸) 25 % 冷轧并 时效	950°C/60	634	92	669	97	6	43.7
	秒						

将同样合金的热轧板材 (milled plate) 冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 850-975℃ 的温度下固溶处理 60 秒, 之后, 进行水淬。根据本发明的方法, 中间没有插入任何冷加工, 将合金在 525℃ 下进行 3 小时的第一次时效, 采用 25 % 的厚度压下量冷轧至 0.30mm (0.0120 英寸) 的尺寸并且在 400℃ 下第二次时效处理 3 个小时。表 10 中示出了具有成品尺寸时的机械性能。

表 10

合金	固溶退火	屈服强度		极限抗拉强度		%延伸率	% IACS
		(MPa)	(ksi)	(MPa)	(ksi)		
J395 (无 Co)	850°C/60 秒	696	101	758	110	7	46.1
	950°C/60 秒	703	102	758	110	7	46.5
J394	850°C/60 秒	641	93	676	98	6	50.3
	950°C/60 秒	745	108	779	113	5	46.9
J401	850°C/60 秒	683	99	717	104	4	49.2
	950°C/60 秒	807	117	841	122	5	45.7
RN503014 0.41 mm	925°C/60 秒	710	103	745	108	6	49.8
		765	111	800	116	5	48.8

合金	固溶退火	屈服强度		极限抗拉强度		%延伸率	% IACS
		(MPa)	(ksi)	(MPa)	(ksi)		
(0.012 英寸厚)	950°C/60 秒	827	120	869	126	6	46.1
	975°C/60 秒						
J719 (无 Ni)	900°C/60 秒	662	96	690	100	6	55.4
		731	106	758	110	5	52.7
	950°C/60 秒						

比较表 9 与表 10 数据证实：使用两次时效，其中第一次时效在固溶处理之后进行而且中间未插入冷加工的本发明方法能够显著提高导电性。对于含钴合金，导电性的提高又伴随着强度的提高。

实施例 8

该实施例也说明使用本发明的方法能够使含钴合金同时获得较高的强度和较高的导电性。将如表 11 所示的热轧合金板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 850℃或 950℃的温度下固溶处理 60 秒, 之后, 进行水淬。该合金在 525℃下进行 3 小时的第一次时效, 并且, 然后, 采用 15%或 25%的厚度压下量冷轧至 0.35mm (0.0136 英寸) 或 0.30mm (0.0120 英寸) 的尺寸。冷轧之后, 合金在 400℃下第二次时效处理 3 个小时或者在 450℃下第二次时效处理 3 个小时。表 10 中示出了具有成品尺寸时的机械性能, 显示如果固溶处理并第一次时效 (525℃/3 小时) 的带材进行 25%压下量的冷轧并且随后在 400-450℃下第二次时效处理 3-6 个小时, 则合金的屈服强度提高约 138-207 MPa (20-30 ksi)。添加钴的合金与不含钴的合金 (J395) 相比, 屈服强度明显提高, 这是一个意外发现。

表 11

合金	固溶温度 (℃)	%冷轧 压下量	第二次时效 温度 (℃)	性能					
				屈服强度				导电率 (% IACS)	
				第一次时 效后 (MPa) (ksi)	第二次时 效后 (MPa) (ksi)	第一次时 效后	第二次时 效后	第一次时 效后	第二次时 效后
J395 0 钴	850℃	15%	450℃	575.0	83.4	633.0	91.8	40.8	48.3
		25%	400℃	575.0	83.4	658.5	95.5	40.8	46.2
	950℃	15%	450℃	604.0	87.6	659.2	95.6	40.9	50.0
		25%	400℃	604.0	87.6	678.5	98.4	40.9	45.8
J398 0.52 钴	850℃	15%	450℃	540.6	78.4	675.7	98.0	43.8	48.7
		25%	400℃	540.6	78.4	708.1	102.7	43.8	47.0
	950℃	15%	450℃	624.7	90.6	748.9	108.6	40.0	43.9
		25%	400℃	624.7	90.6	775.0	112.4	40.0	43.4
J394 0.89 钴	850℃	15%	450℃	446.8	64.8	625.4	90.7	47.2	52.8
		25%	400℃	446.8	64.8	655.7	95.1	47.2	51.1
	950℃	15%	450℃	544.0	78.9	699.1	101.4	43.2	48.4
		25%	450℃	544.0	78.9	708.1	102.7	43.2	47.4
J623 1.06 钴	850℃	15%	450℃	454.4	65.9	609.5	88.4	46.1	50.1
		25%	400℃	454.4	65.9	648.1	94.0	46.1	48.8
	950℃	15%	450℃	545.4	79.1	711.6	103.2	42.5	45.1
		25%	400℃	545.4	79.1	757.1	109.8	42.5	45.4
J401 1.06 钴	850℃	15%	450℃	490.2	71.1	644.0	93.4	44.1	51.0
		25%	400℃	490.2	71.1	665.4	96.5	44.1	47.9
	950℃	15%	450℃	603.3	87.5	749.5	108.7	40.4	46.5
		25%	400℃	603.3	87.5	777.8	112.8	40.4	44.6

合金	固溶温度 (°C)	%冷轧 压下量	第二次时效 温度 (°C)	性能					
				屈服强度				导电率 (% IACS)	
				第一次时 效后 (MPa) (ksi)	第二次时 效后 (MPa) (ksi)	第一次时 效后	第二次时 效后		
J624 1.59 钴	850°C	15%	450°C	495.1 71.8	637.1 92.4	44.2	47.4		
		25%	400°C	495.1 71.8	679.2 98.5	44.2	46.8		
	950°C	15%	450°C	586.8 85.1	758.5 110.0	39.7	42.0		
		25%	400°C	586.8 85.1	784.0 113.7	39.7	42.0		
J620 2.26 钴	850°C	15%	450°C	523.3 75.9	656.4 95.2	45.5	48.8		
		25%	400°C	523.3 75.9	697.1 101.1	45.5	48.3		
	950°C	15%	450°C	647.4 93.9	787.4 114.2	40.4	44.3		
		25%	400°C	647.9 93.9	824.6 119.6	40.4	43.5		

实施例 9

该实施例说明：与一些现有技术方法相比，本发明方法能够使铜合金获得屈服强度与导电性的更高的组合。该实施例还说明当第二次时效退火温度低于第一次时效退火温度时，能够获得最高的上述性能组合。

将合金 RN503014 的热轧板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸) 并且在 950°C 的温度下固溶处理 60 秒，之后，进行水淬。然后，根据表 12 所述的工艺顺序对固溶处理后的带材进行加工。工艺 4 是本发明的方法。图 6 示出了工艺 1 中时效温度对屈服强度和导电性的影响。图 7 示出了工艺 2 中时效温度对屈服强度和导电性的影响。图 8 示出了工艺 3 中时效温度对屈服强度和导电性的影响。工艺 4 中第一次时效处理温度为 525°C，时间为 3 小时。图 9 示出了工艺 1 中第二次时效温

度对屈服强度和导电性的影响。

表 12

工艺 1	工艺 2	工艺 3	工艺 4
时效	冷轧 25%	冷轧 50%	第一次时效
	时效	时效	冷轧 25%
			第二次时效

表 13 给出了采用上述每种工艺方法加工的合金在屈服强度最大时的导电性以及导电性最高时的屈服强度。只有工艺 4 获得了最高的屈服强度与导电性的组合。

表 13

工 艺	屈服强度最大时			导电性最高时		
	屈服强度 (MPa)	(ksi)	导电性 (%IACS)	屈服强度 (MPa)	(ksi)	导电性 (%IACS)
1	586	85	45	496	72	49
2	738	107	42	579	84	49
3	758	110	41	545	79	50
4	827	120	45	758	110	50

图 9 还表明：按照本发明方法采用第一次时效温度为约 525℃，当第二次时效温度更低，优选第二次时效温度为 400-450℃时，能够获得最佳的屈服强度与导电性的组合。

实施例 10

该实施例说明与美国专利 6,506,269 中公开的高温或者低温方法

相比，采用本发明的方法能够获得改善的性能组合。将合金 J910 的热轧板材冷轧至 0.41mm (0.016 英寸)，并且在 925℃ 下固溶处理 60 秒。该合金在 500℃ 下第一次时效退火 8 个小时，以 25 % 的压下量冷轧至 0.30mm (0.012 英寸)，并且在 400℃ 下第二次时效退火 16 个小时。

将合金 J989 的热轧板材分成两半 (合金 J989-A 和 J989-B)。合金 J989-A 根据 US 6,506,269 中的高温方法进行加工，冷轧至 0.76 mm (0.12 英寸)，在 925℃ 下固溶处理 60 秒，以 60 % 的压下量冷轧至 0.30mm (0.012 英寸)，并且在 525℃ 下时效退火 6 个小时。

合金 J989-B 根据 US 6,506,269 中的低温方法进行加工，冷轧至 3.0 mm (0.12 英寸)，在 400℃ 下第一次时效退火 6 个小时，以 60 % 的压下量冷轧至 1.2mm (0.048 英寸)，在 400℃ 下第二次时效退火 6 个小时，以 75 % 的压下量冷轧至 0.30mm (0.012 英寸)，并且在 430℃ 下第三次时效退火 6 个小时。

表 14 示出了合金性能的测量结果。

表 14

工 艺	屈服强度		导电性 (%IACS)	MBR/t	
	(MPa)	(ksi)		好路径	差路径
J910	789.5	114.5	51.8		
J989-A	650.9	94.4	45.5	2.2	3.9
J989-B	810.9	117.6	51.4	2.2	8.8

虽然未测量 J910 的弯曲性能，但是，根据本发明处理的类似合金的数据，预计其好路径 MBR/t 为 2.2 而差路径的 MBR/t 为 2.5。这表明：与 US 6,506,269 中的方法相比，本发明的方法在使铜合金具有类似的屈服强度与导电性组合的同时，还具有改善的弯曲性能。

实施例 11

该实施例表明成品尺寸时的导电性响应取决于第一次和第二次时效处理，并且，当第一次时效退火为 525℃ 时，经第二次时效退火之后的导电性增大较多，并且数值较高。

将合金 J648 的热轧板材冷轧至 0.41mm (0.016 英寸)，并且在 950℃ 下固溶处理 60 秒，之后，进行水淬。然后，该合金在 475℃ 下第一次时效退火 3 个小时或者在 525℃ 下第一次时效退火 3 个小时。之后，将该热轧板材以 25% 的压下量冷轧至 0.30mm (0.012 英寸)，并且在 400-450℃ 下第二次时效 3 或 6 小时。

如表 15 所示，成品尺寸时的导电性响应取决于第一次和第二次时效处理。这些数据也表明：当第一次时效退火为 525℃ 时，经第二次时效退火之后的导电性增大较多，并且数值较高。这一意料之外的时效响应使得合金能够获得要求的高强度与高导电性组合。

表 15

第一次时效温度 (°C)	第二次时效温度 (°C)	第二次时效时间 (小时)	成品尺寸时的性能		
			屈服强度 (MPa) (ksi)	导电率 (% IACS)	Δ %IACS
475	无	无	768.1 111.4	36.8	---
475	400	3	778.4 112.9	40.7	3.9
475	400	6	792.2 114.9	40.9	4.1
475	425	6	777.8 112.8	40.7	3.9
475	450	3	779.8 113.1	39.8	3.0
525	无	无	766.7 111.2	41.2	---
525	400	3	771.6 111.9	46.9	5.7
525	400	6	755.0 109.5	49.4	8.2
525	425	6	763.3 110.7	50.1	8.9
525	450	3	757.1 109.8	48.2	7.0

实施例 12

该实施例表明采用根据本发明的方法能够提高铜合金 C7025 的导电性。

将合金 J724 和 J731 的热轧板材冷轧至 0.41 mm (0.016 英寸)，并且在 780-840°C 的温度下固溶热处理，之后进行水淬，以便提供再结晶带材。中间没有插入冷加工，合金在 525°C 下时效退火 3 个小时，冷轧至最终尺寸 0.030 mm (0.012 英寸)，并且在 400°C 下时效 3 个小时或者在 425°C 下时效 6 个小时。

表 16 示出了成品尺寸时的机械性能。强度与弯曲性能的组合与采用传统方法处理的铜合金 C7025 相当，在类似状态 (temper) 下，该合金的屈服强度为 655-690 MPa (95-100 ksi)，导电率为 40-45% IACS。

本发明的方法在不损害屈服强度的前提下，获得了比传统方法处理的铜合金 C7025 更高的导电性。

表 16

铸锭	第二次时效退火	屈服强度 (MPa) (ksi)	抗拉强度 (MPa) (ksi)	延伸率 (%)	导电率 (%IACS)	90° MBR/t	
						好路径	差路径
J724	400°C / 3 小时	656.4 95.2	712.9 103.4	8	47.6	---	---
J724	425°C / 6 小时	655.8 95.1	716.4 103.9	8	52.5	1.5	0.9
J731	400°C / 3 小时	666.7 96.7	714.3 103.6	8	52.1	---	---
J731	425°C / 6 小时	655.0 95.0	709.5 102.9	8	55.8	1.4	1.3

尽管前面参照特定实施方案对本发明进行了介绍，但是，显然，只要不偏离此处公开的本发明的概念，可以进行许多变化、修正和改变。因此，其目的是所有这些变化、修正和改变均包含在附后的权利要求的精神和宽广范围之内。

图1

合金组合物溶解度曲线与Ni/Co 比值的关系

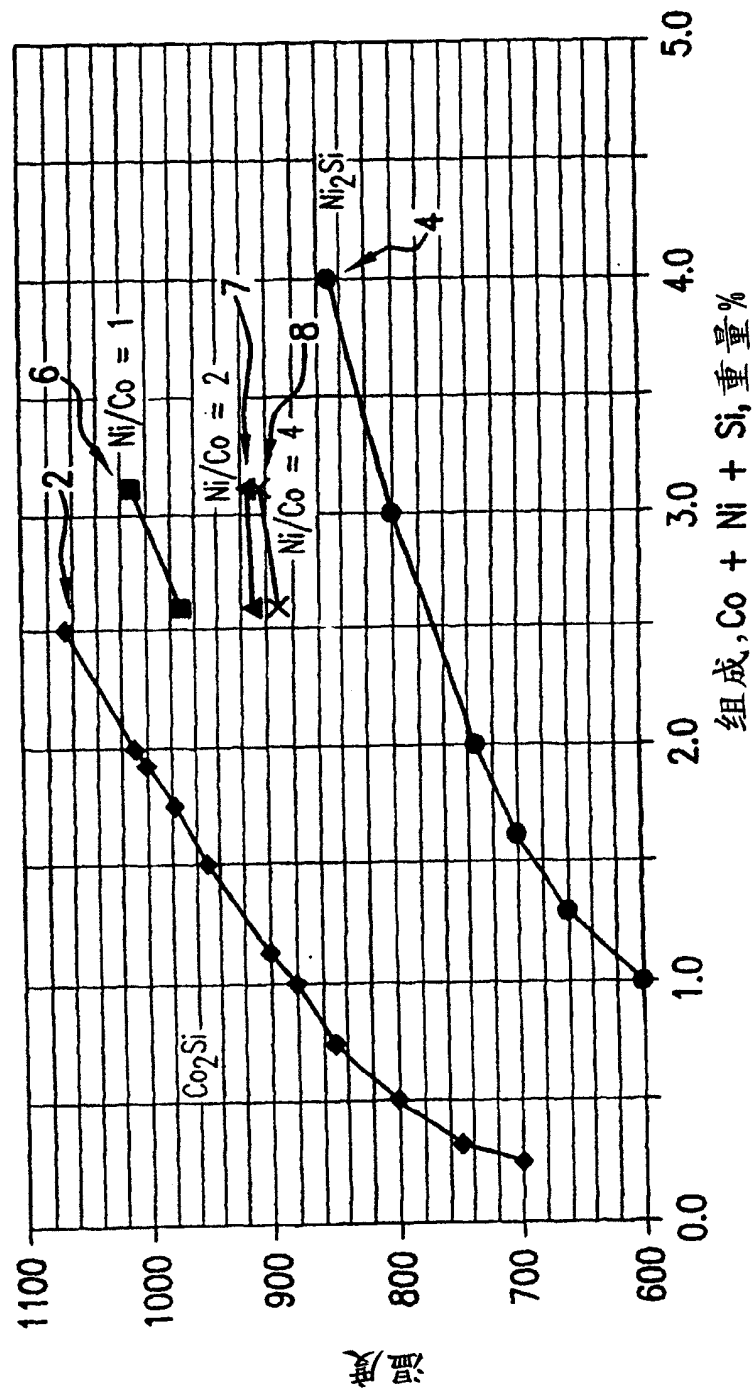


图2

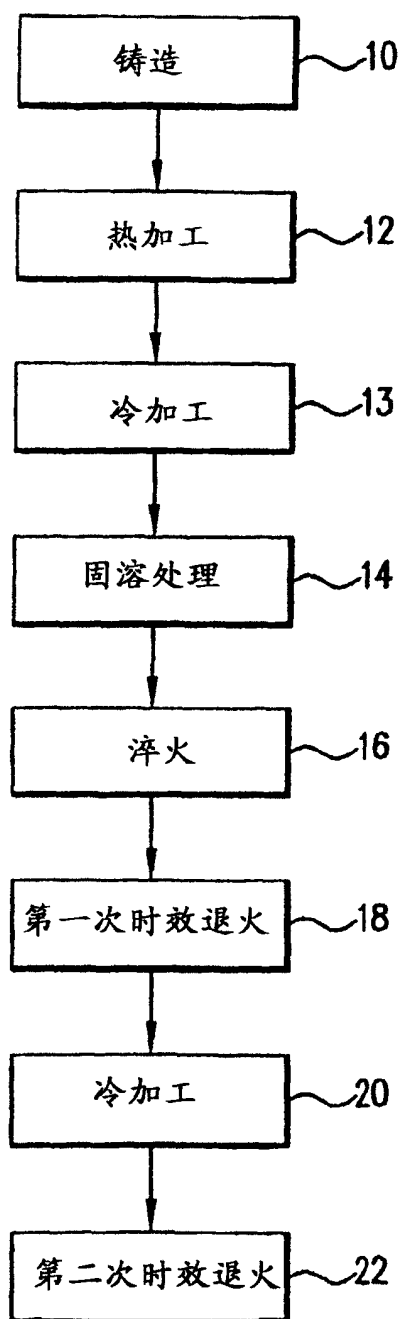


图 3

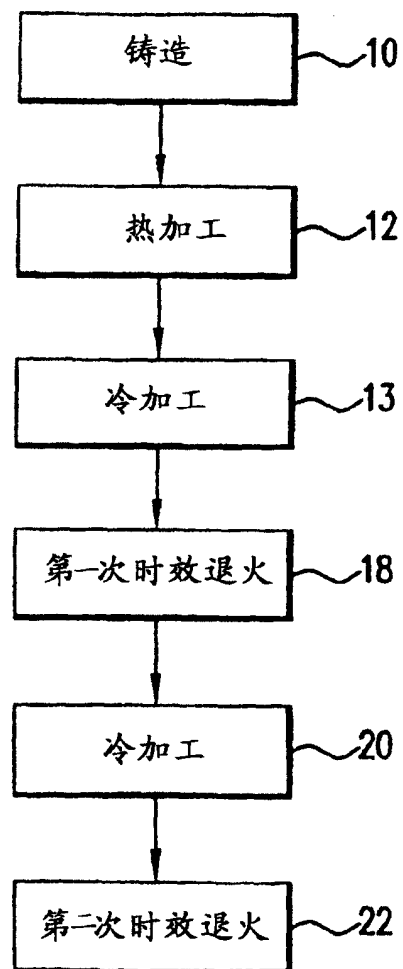


图 4

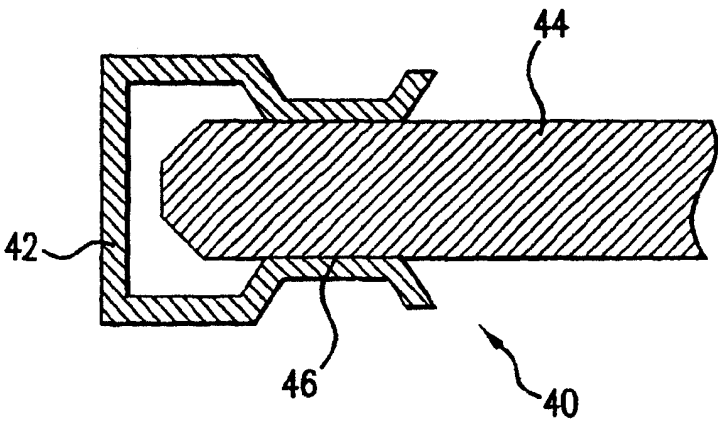


图 5

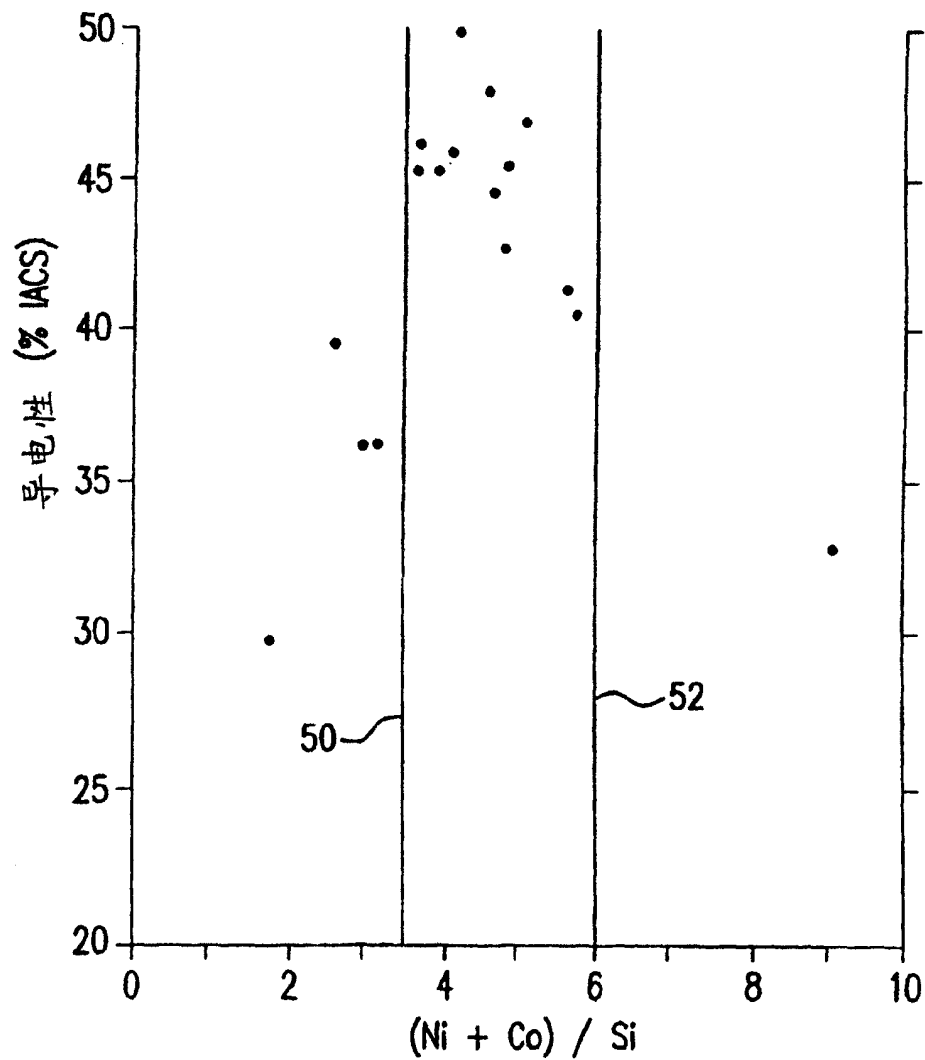


图 6

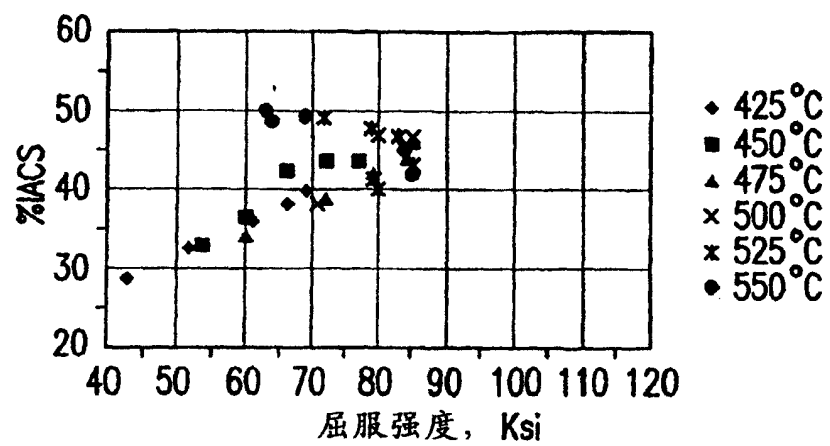


图 7

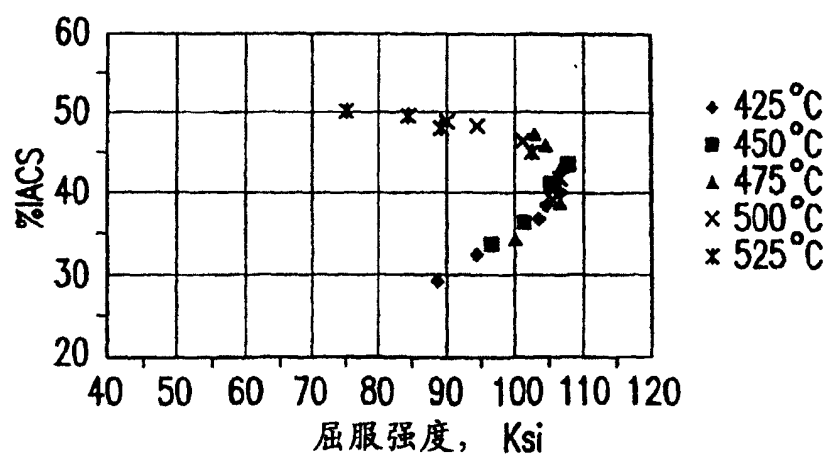


图 8

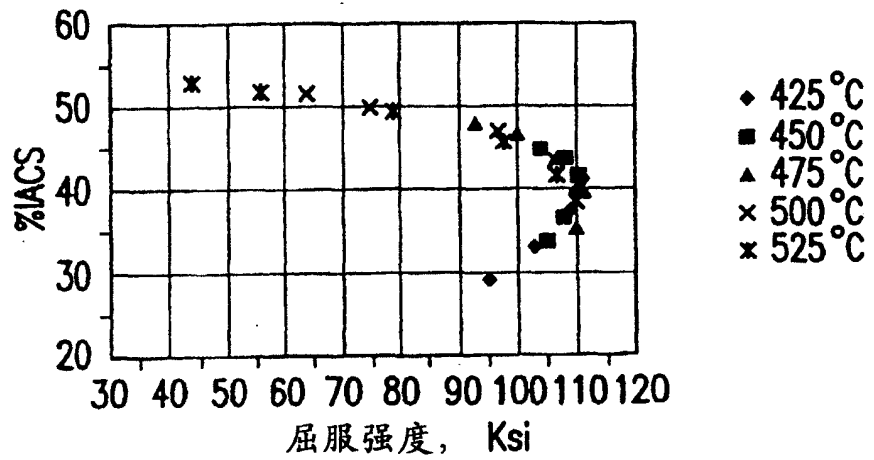


图 9

