



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 69117
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti jätetty 10.12.1985
Patentti hakemus

(51) Kv.lk.4/Int.Cl.4 C 22 C 9/02, C 22 F 1/08

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning 803686
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 27.11.80
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag 27.11.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 06.06.81
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 30.08.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 05.12.79

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2948916.5 Toteennäytetty-
Styrkt

(71) Wieland-Werke AG, Berliner Platz, D-7900 Ulm (Donau), Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(72) Wolfgang Dürschnabel, Bellenberg, Heinrich Stüer, Vöhringen, Jörg Otto Steeb, Dietenheim, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)

(74) Leitzinger Oy

(54) Kupari-tinalejeerinki, sen valmistusmenetelmä ja käyttö -
Koppar-tennlegering, förfarande för framställning därav
samt användning därav

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on kupari-tinalejeerinki, jonka koostumus on:

0,2 - 3,0 % tinaa

0,1 - 1,5 % titaania

0,5 - 1,0 % kromia

0,2 - 3,0 % nikkeliä

lopun kuparia ja tavallisia epäpuhtauksia,
sekä sen valmistusmenetelmä ja kupari-tinalejeeringin
käyttö jousimateriaalina, erityisesti virtaa johtaviin
osiin, pistokoskettimiin, yhdyseliimiin, liittimiin, kos-
ketinjousiin.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser en koppar-tennlegering, bestående av

0,2-3,0 % tenn

0,1-1,5 % titan

0,5-1,0 % krom

0,2-3,0 % nickel

resten koppar och vanliga föroreningar,

samt ett förfarande för framställning därav och användning
av koppar-tennlegeringen såsom fjädermaterial, i synnerhet
för strömförande delar, stickkontakter, förbindningselement,
klämmor, kontaktfjädrar.

Kupari-tinalejeerinki, sen valmistusmenetelmä ja käyttö. -
Koppar-tennlegering, förfarande för framställning därav
samt användning därav.

Oheisen keksinnön kohteena on kupari-tinalejeerinki,
sen valmistusmenetelmä ja lejeeringin käyttö.

Sähköalalla on olemassa suuri tarve kuparilejeeringeistä,
joissa suuren sähkönjohtokyvyn lisäksi vaaditaan mahdolli-
simman suurta lujuutta. Näitä lejeerinkejä käytetään
osissa, joiden läpi kulkee virta, kuten sähkökoskettimissa,
jousikoskettimissa tai pistokoskettimissa. Voimakas
miniatyrisointिताipumus pakottaa yhä enemmän siihen,
että lujuuteen asetetaan yhä suurempia vaatimuksia ja
erityisesti myös käytettyjen materiaalien sähkönjohtokykyyn.
Tärkeänä lisävaatimuksena on, että käytetyillä lejeeringeil-
lä ja niistä valmistetuilla puolivalmisteilla on oltava
mahdollisimman hyvä muovattavuus, jotta yleensä suhteellisen
monimutkaiset kappaleet voidaan vaikeuksitta valmistaa
taivutus- tai muilla muovaustoimenpiteillä.

Edellä mainituissa käyttötarkoituksissa käytetään runsaasti
kovia kupari-tinalejeerinkejä (tinapronsseja), jotka
sisältävät 4 - 8 % tinaa. Näillä materiaaleilla on hyvä
lujuuden ja muovattavuuden yhdistelmä. Sähkönjohtokyky,
joka on noin 15 - 20 % IACS, on sitä vastoin vain murto-osa
puhtaan kuparin sähkönjohtokyvystä (100 % IACS). 100
% IACS on tällöin $58,00 \text{ m/ohm} \cdot \text{mm}^2$.

Mainittuun tarkoitukseen on lisäksi käytetty kaupallisia
Be-pitoisia lejeerinkejä, esimerkiksi kuparilejeerinkiä,
joka sisältää 0,4 - 0,7 % berylliiniä ja 2,3 - 2,7 %
kobolttia ja loput kuparia. Tällä lejeeringillä saavutetaan
 700 N/mm^2 lujuusarvot sähkönjohtokyvyn ollessa 48 %
IACS. Tällaisten lejeerinkien suurena haittana on kuitenkin
se, että ne on vaikea valmistaa ja että ne ovat siten

suhteellisen kalliita. Myös työstössä on yleensä käytettävä suurempia toimenpiteitä. Korkeiden kustannusten lisäksi on berylliumin myrkyllisillä ominaisuuksilla usein epäedullinen vaikutus, koska tietyissä työstövaiheissa, esimerkiksi hehkutuksessa, hionnassa ja vastaavissa on ryhdyttävä erityisiin suojatoimenpiteisiin. Samat rajoitukset koskevat vieläkin suuremmassa määrin binääristä CuBe-lejeerinkiä, joka sisältää noin 2 % berylliumia. Näillä lejeeringeilla voidaan tosin päästä 1500 N/mm^2 lujuuksiin, mutta valmistuksen ja työstön kustannukset ovat niin korkeita, että näitä lejeerinkejä voidaan käyttää vain erityistapauksissa. Myös tällä materiaalilla on johtokyky suuruusluokkaa 20 % IACS.

Edelleen tunnetaan (kts. USA-patenttijulkaisu 3.017.268) kvaternäärinen Cu-lejeerinki, joka sisältää 0,5 - 5,0 % tinaa, 0,3 - 0,4 % titaania ja 0,05 - 3,0 % kromia. Tällä lejeeringillä on tosin suhteellisen suotuisa lujuuden ja sähkönjohtokyvyn yhdistelmä ($600 - 700 \text{ N/mm}^2$, 40 - 50 % IACS), mutta puolivalmisteen valmistuksessa esiintyy tiettyjä vaikeuksia, koska sulattaminen ja valu on suoritettava inertissä suojakaasukehässä, jotta estettäisiin titaanin ei-toivotut reaktiot ilman hapen tai vedyn kanssa.

Viimeksi mainitut lejeeringit (CuCoBe, CuBe, CuSnTiCr) muodostuvat nk. erkautumiskarkeutettavista materiaaleista, jotka saavat edulliset ominaisuutensa erkautuskarkenemisen kautta. Tässä menetelmässä vaaditaan mm. hehkutuskäsittelyä korkeassa lämpötilassa (homogenointi) ja sen jälkeen nopeaa jäähtytystä. Erityisesti korkeiden jäähtymisnopeuksien aikaansaaminen puolivalmisteen valmistuksessa teknisessä mitassa vaatii suhteellisen laajoja toimenpiteitä, jotka vaikuttavat valmistuskustannuksiin.

Keksinnön perustana on siten tehtävä saada aikaan kupari-

lejeerinki, jolla riittävän suuren lujuuden lisäksi on mahdollisimman korkea sähkönjohtokyky ja suotuista suhte lujuuden ja muovattavuuden välillä. Tavoitteena on edelleen löytää koostumus, joka sallii mahdollisimman yksinkertaisen puolivalmisteen valmistuksen, so. erityisesti jota käytettäessä ei tarvita suuria jäähtymisnopeuksia vaadittujen ominaisuuksien saavuttamiseksi.

Tavoite ratkaistaan keksinnön mukaisesti kupari-tina-lejeeringillä, jonka koostumus on:

0,2 - 3,0 % tinaa

0,1 - 1,5 % titaania

0,5 - 1,0 % kromia

0,2 - 3,0 % nikkeliä

lopun kuparia ja tavanomaisia epäpuhtauksia.

Prosenttiluvut tarkoittavat painoprosentteja. Tavanomaisten epäpuhtauksien summan ei tule tällöin ylittää 0,1 %.

Keksinnön mukainen nikkelilisäys CuSnTiCr-lejeerinkiin nostaa täysin yllättäen selvästi sekä lujuutta että sähkönjohtokykyä verrattuna nikkelittömiin CuSnTiCr-lejeerinkeihin. Tavallisesti Ni-lisäys laskee sähkönjohtokykyä. CuNiSn-pohjaisella (9 % Ni, 2 % Sn, loput Cu) lejeeringillä saavutetaan tosin hyvä muovattavuus kohtalaisen suurella lujuudella, mutta näiden lejeerinkien sähkönjohtokyky on hyvin alhainen (noin 10 % IACS).

Keksinnön mukaisissa lejeeringeissä voidaan täysin yllättäen osoittaa NiSnTi-pitoisen faasin olemassaolo. Tällä faasilla on ilmeisesti alhaisempi liukoisuus perusmassaan ja siten se edistää suurempaa sähkönjohtokykyä ja kovuutta.

NiSnTi-pitoinen faasi erkautuu tavalla, joka mahdollistaa poikkeamisen normaaleilla erkautumiskarkeutettavilla lejeeringeillä tarvittavasta pikajäähdytyksestä, so.

jopa ilman pikajäähdytystä on mahdollista päästä erkautumisfaasin hienojakoiseen "dispersioon", joka on tarpeen korkean lujuuden aikaansaamiseksi. Keksinnön mukaisten lejeerinkien ominaisuudet voidaan siten saada käyttämättä suurta jäähdytysnopeutta (äkkijäähdytysnopeutta).

Myös lujuuden ja sähkönjohtokyvyn yhdistelmä on parempi kuin tavallisilla Sn-bronsseilla. Keksinnön mukaisilla lejeeringeilla on sähkönjohtokyky, joka on tekijällä 2 - 3 parempi kuin aikaisemmin tunnettujen tinapronsien johtokyky lujuuden ollessa samaa luokkaa. Samaa luokkaa olevalla johtokyvyllä voidaan päästä korkeampiin lujuuksiin.

Keksinnön mukaisilla lejeeringeilla on tinapronsseihin verrattavissa oleva lujuus/venymissuhde sähkönjohtokyvyn ollessa 2 - 3 kertaa suurempi.

Muut parhaana pidetyt lejeerinkikoostumukset käyvät ilmi patenttivaatimuksista 2 - 5.

Keksinnön mukaiset kupari-tinalejeeringit voidaan valaa normaalilla tavalla. Suotuisten ominaisuusyhdistelmien saavuttamiseksi lejeeringit valun jälkeen parhaiten

- (a) homogenisoidaan lämpötiloissa $850 - 950^{\circ}\text{C}$ välillä 1 - 24 tuntia,
- (b) lämpövalssataan lämpötiloissa $600 - 800^{\circ}\text{C}$ yhdessä tai useammassa valssauspistossa ja
- (c) jäähdytetään huoneen lämpötilaan jäähdytysnopeudella välillä $10 - 2000^{\circ}\text{C}/\text{minuutti}$.

Menetelmävaihe (b) on tarkoituksenmukaista suorittaa erityisesti lämpötilassa $650 - 750^{\circ}\text{C}$ ja menetelmävaihe (c) erityisesti jäähdytysnopeudella välillä $50 - 1000^{\circ}\text{C}/\text{minuutti}$. Menetelmän erään suositellun suoritusmuodon mukaisesti suoritetaan menetelmävaiheen (c) jälkeen

kylmämuokkaus (d) 95 % asti yhdessä tai useammassa valssauspistossa. Kylmävalssauspistojen välillä voidaan kupari-tinalejeerinkiä hehkuttaa enintään 10 tunnin ajan etupäässä keksinnön mukaisen yhtenäisen dispersioon saavuttamiseksi.

Maksimaalista sähkönjohtokykyä varten soveltuu tällöin hehkuttaminen nauhana kupu-uunissa lämpötiloissa 300 - 450°C. Maksimaalista lujuutta varten hehkutetaan läpikulku-uunissa lämpötiloissa 400 - 550°C.

Keksinnön mukaisesti voidaan kupari-tinalejeerinki muovata jousimateriaaliksi, erityisesti virtaa johtaviksi osiksi, pistokoskettimiksi, yhdyslementeiksi, liittimiksi, kosketusjousiksi.

Keksintöä kuvataan lähemmin seuraavilla suorituseseimerkeillä.

Esimerkki 1

Taulukossa I on esitetty keksinnön mukaisen esimerkkilejeeringin koostumus ja myös kahden vertailulejeeringin, joissa on Ni-lisäys (lejeerinki B) ja vastaavasti ei ole Cr-lisäystä (lejeerinki C), koostumukset (tiedot painoprosenteissa).

Taulukko INäytteiden koostumus

Lejeerinki	Sn	Ti	Cr	Ni	Cu (ja väistämättömät epäpuhtaudet)
A	1,09	0,42	0,73	0,93	loput
B	1,08	0,41	0,73	n.p.*	loput
C	1,08	0,57	n.p.*	0,98	loput

*n.p. = ei osoitettavissa

Lejeeringit valmistetaan seuraavalla tavalla:

Elektrolyyttikuparia sulatettiin yhdessä katodinikkelin ja hienotinan kanssa induktiouunissa noin 1200°C:ssa puuhiilikerroksen alla. Näiden materiaalien täydellisen liukenemisen jälkeen lisättiin kromia ja titaania sopivina esiyhdisteinä CuCr vastaavasti CuTi. Esilejeeringit sisälsivät kumpikin noin 5 - 10 % kromia vastaavasti titaania puhtaassa muodossa. Näiden materiaalien liukenemisen jälkeen valettiin sula rautakokilliin, jonka mitat olivat 25x50x100 mm. Harkkoa homogenisoitiin 1 tunti 900°C:ssa ja lämpövalssattiin sen jälkeen 750°C:ssa 1,87 mm:ksi. Nauhan jäähyttäminen tapahtui jatkuvatoimisesti ilmassa. Kylmävalssaamalla ja välihehkuttamalla 1 tunti/470°C valmistettiin tämän jälkeen nauha, jonka paksuus oli 0,3 mm. Kaikki näytteet loppuvalssattiin yhtenäisesti 60-prosenttisiksi. Päästön jälkeen tutkittiin näytteiden mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet. Tulokset on koottu taulukkoon II.

Päästettyjen 0,3 mm nauhanäytteiden lujuus, jousitaivutusraja ja sähkönjohtokyky

Lejee- rinki	Veto- raja $R_{p0,2}$ (N/mm ²)	Vetomur- toraja R_m (N/mm ²)	Veny- mä A_{10} (%)	Vickers- kovuus HV 1	Jousitai- vutusraja σ_{bE} (N/mm ²)	Sähkönjoh- tokyky (m/ohm· mm ²)	% IACS
A	600	629	10	205	551	29,9	51,4
B	502	546	12	194	515	28,7	49,4
C	507	538	8,2	179	490	30,4	52,3

Annetuista arvoista käy ilmi yllättävässä määrin parantuneet keksinnön mukaisten kuparilejeerinkien ominaisuudet. Lejeeringillä A on esimerkiksi vertailulejeerenkeihin B ja C verrattuna lujuus, joka on noin 20 % korkeampi muovattavuuden ollessa samanlainen sekä parempi tai ainakin yhtä suuri sähkönjohtokyky. Sama koskee DIN 50151 mukaista nk. jousitaivutusrajaa σ_{bE} , jota usein käytetään jousiosiin tarkoitettujen materiaalien karakterisoimiseen. Tämän tunnusomaisen suhteen mittaamiseksi taivutetaan 10 mm levyisiä koenauhoja kahden kiinteän tuen välillä nostamalla kuormitusta asteettain. Tunnusomainen σ_{bE} -arvo määritetään kuormituksen ja elastisen tai plastisen muodonmuutoksen välisestä yhteydestä.

Keksinnön mukaisella lejeeringillä A nousu on 8 - 10 % verrattuna lejeerinkeihin B tai C.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki osoittaa keksinnön mukaisen lejeeringin suhteellisen epäherkkyyden lejeeringin työstössä käytetyn jäähdytysnopeuden suhteen ja osoittaa, että lejeeringin äkkijäähdytystoimenpiteet eivät paranna tulosta.

Esimerkin 1 mukainen lejeerinki A homogenisoidaan 1 tunti/900°C ja jäähdytetään erilaisissa, laboratoriossa jäljittelyissä olosuhteissa. Jäähdytystapa 3 vastaa pääasiallisesti jäähdytysnopeutta, joka käytön aikana esiintyy jäähdytettäessä 127 mm paksuja lämpövalssattuja levyjä.

Näytteet deformatiiniin säädetyn 60 % jäähdyttämisen jälkeen ja päästettiin 1 tunti/425°C. Tällä tavalla käsittelyillä nauhanäytteillä oli taulukossa III annetut kovuus- ja johtokykyarvot.

Taulukko III

Kovuus ja sähkönjohtokyky eri jäähdytysolosuhteissa

	Brinell- kovuus (HB)	Sähkönjohtokyky (m/ohm·mm ²)	% IACS
Käsittely 1*	191	19,2	33,0
Käsittely 2**	212	22,6	38,9
Käsittely 3***	191	26,8	46,1

* Äkkijäähdytys vedessä

** Hidas jäähdytys ≤500°C/minuutti

*** Hidas jäähdytys ≤100°C/minuutti

Keksinnön mukainen lejeerinki ei vaadi äkkijäähdytystä suuren kovuuden ja sähkönjohtokyvyn aikaansaamiseksi. Päinvastoin täysin yllättäen saavutetaan hitaammilla, käytännössä toteutettavilla jäähdytysnopeuksilla kokonaisuutena katsoen korkeampi suhde sähkönjohtokyvyn ja kovuuden välillä kuin suurilla äkkijäähdytysnopeuksilla.

Patenttivaatimukset

1. Kupari-tinalejeerinki, t u n n e t t u siitä, että sen koostumus on
0,2 - 3,0 % tinaa
0,1 - 1,5 % titaania
0,5 - 1,0 % kromia
0,2 - 3,0 % nikkeliä
lopun kuparia ja tavallisia epäpuhtauksia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen kupari-tinalejeerinki, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,6 - 1,2 % nikkeliä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen kupari-tinalejeerinki, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,5 - 1,0 % tinaa.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen kupari-tinalejeerinki, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,3 - 0,6 % titaania.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen kupari-tinalejeerinki, t u n n e t t u siitä, että se sisältää 0,6 - 0,8 % kromia.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisen kupari-tinalejeeringin valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että kupari-tinalejeerinki
 - (a) homogenisoidaan lämpötiloissa 850 - 950°C välillä 1 - 24 tuntia,
 - (b) lämpövalssataan yhdessä tai useammassa pistossa lämpötiloissa 600 - 800°C ja
 - (c) jäädytetään huoneen lämpötilaan jäädytysnopeudella välillä 10 - 2000°C/minuutti.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että menetelmävaihe (b) suoritetaan
lämpötiloissa 650 - 750°C.

8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että menetelmävaihe (c) suoritetaan
jäähdytysnopeudella välillä 50 - 1000°C/minuutti.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 6 - 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että menetelmävaiheen (c) jälkeen
suoritetaan kylmämuokkaus (d) 95 % asti yhdessä tai useam-
massa vaiheessa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että jokaisen menetelmävaiheen (d)
mukaisen kylmävalssauspiston välillä suoritetaan hehkutus
(e) alle 10 tunnin aikana.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kupari-tinalejeerinkiä hehkutetaan
nauhana kupu-uunissa lämpötiloissa 300 - 450°C.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että kupari-tinalejeerinkiä hehkutetaan
jatkuvatoimisesti läpikulku-uunissa lämpötiloissa 400
- 550°C.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukaisen kupari-
tinalejeeringin käyttö jousimateriaalina, erityisesti
virtaa johtaviin osiin, pistokoskettimiin, yhdyseliimiin,
liittimiin, kosketusjousiin.

1. Koppar-tennlegering, k ä n n e t e c k n a d därav, att den består av
 - 0,2-3,0 % tenn
 - 0,1-1,5 % titan
 - 0,5-1,0 % krom
 - 0,2-3,0 % nickel
 - resten koppar och vanliga föroreningar.
2. Koppar-tennlegering enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,6-1,2 % nickel.
3. Koppar-tennlegering enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,5-1,0 % tenn.
4. Koppar-tennlegering enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,3-0,6 % titan.
5. Koppar-tennlegering enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a d därav, att den innehåller 0,6-0,8 % krom.
6. Förfarande för framställning av en koppar-tennlegering enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att koppar-tennlegeringen
 - (a) homogeniseras vid temperaturer från 850 till 950°C mellan 1 och 24 h,
 - (b) varmvalsas i ett eller fler stick vid temperaturer från 600 till 800°C och
 - (c) avkyles med en avkylningshastighet mellan 10 och 2000°C/minut till rumstemperatur.
7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att förfaringssteget (b) genomföres vid tempe-

raturer från 650 till 750°C.

8. Förfarande enligt patentkravet 6 eller 7, k ä n n e - t e c k n a t därav, att förfaringssteget (c) genomföres med en avkylningshastighet mellan 50 och 1000°C/minut.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 6-8, k ä n - n e t e c k n a t därav, att man efter förfaringssteget (c) genomföres en kallbearbetning (d) med upp till 95 % i ett eller fler steg.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k - n a t därav, att mellan varje kallvalsningsstick enligt förfaringssteg (d) genomföres en glödning (e) under mindre än 10 h.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k - n a t därav, att koppar-tennlegeringen glödgas i form av band i huvugn vid temperaturer från 300 till 450°C.

12. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k - n a t därav, att koppar-tennlegeringen glödgas kontinuerligt i genommatningsugn vid temperaturer från 400 till 550°C.

13. Användning av koppar-tennlegeringen enligt något av patentkraven 1-5 såsom fjädermaterial, i synnerhet för strömförande delar, stickkontakter, förbindningselement, klämmor, kontaktfjädrar.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 411 584 (C 22 c 9/00).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 017 268 (75-154).