



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114000009 B

(45) 授权公告日 2022.06.21

(21) 申请号 202111151366.5

(22) 申请日 2021.09.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114000009 A

(43) 申请公布日 2022.02.01

(73) 专利权人 宁波兴业盛泰集团有限公司
地址 315336 浙江省宁波市杭州湾新区金
溪路68号
专利权人 宁波兴业鑫泰新型电子材料有限
公司

(72) 发明人 陈佳程 程万林 夏彬 杨文强
陈建华 杨浩跻 张佳俐 叶邑舟

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事
务所(特殊普通合伙) 33243
专利代理师 洪珊珊 王玲华

(51) Int.Cl.

G22C 9/00 (2006.01)

G22C 1/03 (2006.01)

G22C 33/06 (2006.01)

G22C 35/00 (2006.01)

G22C 38/16 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2000144284 A, 2000.05.26

CN 110551915 A, 2019.12.10

CN 106363151 A, 2017.02.01

CN 102978431 A, 2013.03.20

CN 112226637 A, 2021.01.15

审查员 蔡旭东

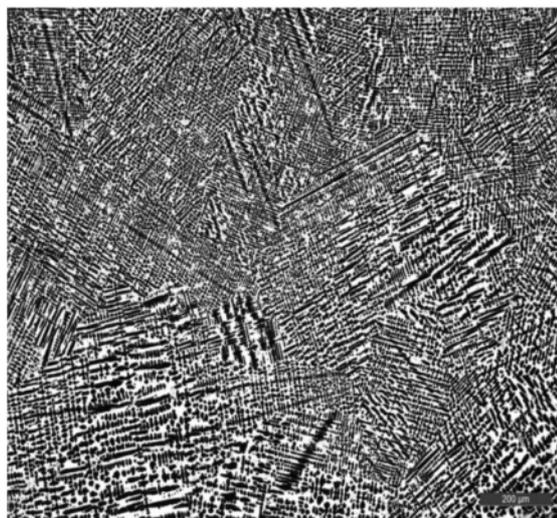
权利要求书1页 说明书5页 附图8页

(54) 发明名称

一种成分均匀的铜铁中间合金及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于有色金属冶炼技术领域,涉及一种成分均匀的铜铁中间合金及其制备方法。本发明通过加入杂质元素Ti、P、Zr、Mg改变铜铁两相间的表面能,来抵消过剩的吉布斯自由能,再通过向熔体吹氧的方式使Ti、P、Zr、Mg这些元素氧化,再以造渣的方式脱除,不仅改善了铜铁两相间的润湿性,还保证铜铁中间合金的纯净度。本发明铜铁中间合金在非真空环境下就可制备,制备成本低、生产高效,制备得到的铜铁中间合金无气孔、成分均匀、不存在铜铁分离的现象,同时铁相能够细小且均匀的分布,富铁相的平均尺寸 $\leq 30 \mu\text{m}$ 。



1. 一种成分均匀的铜铁中间合金,其特征在于,所述铜铁中间合金富铁相的平均尺寸 $\leq 30\mu\text{m}$,其原料以质量百分比计为:Fe 40-55wt%,余量为Cu和杂质元素;

杂质元素为Ti、P、Zr、Mg中的一种或多种;

原料中杂质元素的添加量以质量百分比计为0.01-1.5%;

所述铜铁中间合金的制备方法包括如下步骤:

S1、配置原料;

S2、先将Fe进行熔炼,再加入Cu,熔化完成后加入杂质元素继续进行熔炼,熔炼过程中采用覆盖剂进行覆盖,熔炼结束后进行保温处理;

S3、向熔体进行吹氧处理,然后脱除杂质元素;

S4、将熔体倒入模具中,冷却后脱模得铜铁中间合金;

步骤S3吹氧处理后熔体中杂质元素含量小于0.05%;

步骤S2熔炼温度为1450-1650 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为1-12h;

步骤S2覆盖剂成分及其质量百分比为:SiO₂ 10-15%、CaF₂ 5-10%、TiO₂ 5-10%、MgO 10-15%、余量为CaO;

吹氧处理中吹氧速率为5-30L/min。

2. 一种高铁含量的铜铁合金,其特征在于,所述高铁含量的铜铁合金原料包括权利要求1所述成分均匀的铜铁中间合金。

一种成分均匀的铜铁中间合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属冶炼技术领域,涉及一种成分均匀的铜铁中间合金及其制备方法。

背景技术

[0002] Cu-Fe合金能够同时兼具铜和铁的固有特征,能够具备优异的抑菌杀毒功能、优异的导热性、高的强度、高的导电性及优异电磁屏蔽性能。铜铁合金能够应用于汽车、航天、船舶、电子电器等众多的领域,而且铁在地球上的储量非常丰富,制备铜铁合金的原料极易获取,具备很大的应用前景。Cu-Fe合金是一种典型的难混溶合金,高铁含量的铜铁合金在凝固过程中会发生严重的成分偏析,从Cu-Fe相图上看液相线下存在着液相不混溶间隙,铜铁合金凝固时熔体会发生液液分离,分离成富Fe相的 L_1 和富铜相的 L_2 ,即 $L \rightarrow L_1$ (富铁相)+ L_2 (富铜相),从而导致铜铁合金难以合金化。

[0003] 在过年的百年中人们虽然发现了铜铁合金具有许多优异的特性,由于铜铁合金在凝固过程具备液液分离这一特征,最终导致铜铁合金难以得到产业化应用。目前高铁含量铜铁合金主要通过粉末冶金、快速凝固技术等生产,但这些方法难以实现产业化应用。而铜铁中间合金是产业化制备成分均匀的高铁含量铜铁合金的关键,目前急需一种低成本、高效生产铜铁中间合金的方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术存在的上述问题,提出了一种在非真空环境下制备的低成本、生产高效、成分均匀的铜铁中间合金及其制备方法。

[0005] 本发明的目的可通过下列技术方案来实现:一种成分均匀的铜铁中间合金,所述铜铁中间合金富铁相的平均尺寸 $\leq 30\mu\text{m}$,其原料以质量百分比计为:Fe 40-55wt%,余量为Cu和杂质元素。

[0006] 在上述的一种成分均匀的铜铁中间合金中,杂质元素为Ti、P、Zr、Mg中的一种或多种。

[0007] 在上述的一种成分均匀的铜铁中间合金中,杂质元素质量百分比含量为0.01-1.5%。

[0008] 作为优选,Fe以纯铁的形式加入,铜以电解铜的形式加入,Ti以铜钛中间合金的形式加入,P以铜磷中间合金的形式加入,Zr以铜锆中间合金的形式加入,Mg以铜镁中间合金的形式加入。Ti、P、Zr、Mg这些元素能很好得改善铜铁两相间的润湿性,当这些元素加入后能够改变铜铁两相间的表面能,此时铜铁两相间的表面能足够抵消过剩的吉布斯自由能。

[0009] 本发明还提供了一种成分均匀的铜铁中间合金的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0010] S1、配置上述原料;

[0011] S2、先将Fe进行熔炼,再加入Cu,熔化完成后加入杂质元素继续进行熔炼,熔炼过

程中采用覆盖剂进行覆盖,熔炼结束后进行保温处理;

[0012] S3、向熔体进行吹氧处理,然后脱除杂质元素;

[0013] S4、将熔体倒入模具中,冷却后脱模得铜铁中间合金。

[0014] 从热力学上讲,两组元能否充分混合取决于摩尔混合吉布斯自由能 ΔG_m ($\Delta G_m = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$),换句话说,取决于 ΔH_{mix} 的符号以及 ΔH_{mix} 相对于 $T\Delta S_{mix}$ 的大小,即 $\Delta G_m < 0$,组元能够混合; $\Delta G_m > 0$,组元不能够混合。常规方法制备高铁含量($Fe \geq 4\%$)的铜铁合金时,由于铜铁合金的混合焓(ΔH_{mix})为正,而合金化过程 ΔS_{mix} 恒 > 0 ,这就导致当温度大于临界温度 T_m 时, $\Delta G_m < 0$,能自发混合;当温度小于临界温度 T_m 时, $\Delta G_m > 0$,不能自发混合,铜铁两相自发得发生分离。从Cu-Fe的相图上看在铜铁的液相下存在着液相不溶解间隙,如上所说,在该区域内铜铁两相的摩尔混合吉布斯自由能 $\Delta G_m > 0$,这是导致铜铁两相发生分离的根本原因,若要使铜铁两相不发生分离,需补充这部分过量的吉布斯自由能,使铜铁两相的摩尔混合吉布斯自由能 $\Delta G_m < 0$,就能够获得不发生相分离的铜铁合金。

[0015] 本发明通过向铜铁熔体内加入Ti、P、Zr、Mg这些元素改善铜铁两相间的润湿性,这些元素加入后能够改变铜铁两相间的表面能,此时铜铁两相间的表面能足够抵消过剩的吉布斯自由能。若成品铜铁中间合金仍存在高含量的Ti、P、Zr、Mg,当使用这种中间合金在制备高铁含量铜铁合金时会极大影响成品的性能。故在制备铜铁中间合金时通过向熔体吹氧的方式使Ti、P、Zr、Mg这些元素氧化造渣的方式脱除,以此保证铜铁中间合金的纯净度。

[0016] 在上述的一种成分均匀的铜铁中间合金的制备方法中,步骤S2熔炼温度为1450-1650°C,保温时间为1-12h。

[0017] 在上述的一种成分均匀的铜铁中间合金的制备方法中,步骤S2覆盖剂成分及其质量百分比为:SiO₂ 10-15%、CaF₂ 5-10%、TiO₂ 5-10%、MgO 10-15%、余量为CaO。

[0018] 在上述的一种成分均匀的铜铁中间合金的制备方法中,吹氧处理中吹氧速率为5-30L/min。

[0019] 在上述的一种成分均匀的铜铁中间合金的制备方法中,步骤S3吹氧处理后熔体中杂质元素含量小于0.05%。本发明中每隔2分钟进行熔体取样进行成分测试,当Ti、P、Zr、Mg这些元素总和小于0.05%即停止吹氧。本发明主要利用Ti、P、Zr、Mg这些元素与氧的反应优先于Cu、Fe,使Ti、P、Zr、Mg这些元素形成氧化渣,这些氧化渣由于与熔体的密度差,在重力的作用下在熔体中会自动上浮,达到与熔体分离的效果。

[0020] 本发明还提供了一种高铁含量的铜铁合金,所述高铁含量的铜铁合金的原料包括上述成分均匀的铜铁中间合金。在制备高铁含量铜铁合金时,Fe以本发明铜铁中间合金的形式加入,利用中间合金的“遗传”特性来保证铸造过程铜铁不会分离。当本发明的中间合金加入到熔体后,此时整个熔体的表面能足够高,足以补偿部分摩尔过量的吉布斯自由能,表面能作为驱动力能够防止在凝固过程中富铁相的聚集,从而获得成分均匀的高铁含量铜铁合金。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0022] 1. 本发明通过加入杂质元素Ti、P、Zr、Mg改变铜铁两相间的表面能,来抵消过剩的吉布斯自由能,再通过向熔体吹氧的方式使Ti、P、Zr、Mg这些元素氧化,再以造渣的方式脱除,不仅改善了铜铁两相间的润湿性,还保证铜铁中间合金的纯净度。

[0023] 2. 本发明铜铁中间合金在非真空环境下就可制备,制备成本低、生产高效,制备得

到的铜铁中间合金无气孔、成分均匀、不存在铜铁分离的现象,同时铁相能够细小且均匀的分布,富铁相的平均尺寸 $\leq 30\mu\text{m}$ 。

[0024] 3. 在生产高铁含量铜铁合金时,其中铁以本发明的铜铁中间合金的形式加入,最终能够获得成分均匀的高铁含量铜铁合金。

附图说明:

- [0025] 图1为实施例3制备的铜铁中间合金金相组织100X;
- [0026] 图2为实施例3制备的铜铁中间合金金相组织200X;
- [0027] 图3为实施例3制备的铜铁中间合金金相组织500X;
- [0028] 图4为实施例4制备的铜铁中间合金金相组织100X;
- [0029] 图5为实施例4制备的铜铁中间合金金相组织200X;
- [0030] 图6为实施例4制备的铜铁中间合金金相组织500X;
- [0031] 图7为实施例5制备的铜铁中间合金金相组织100X;
- [0032] 图8为实施例5制备的铜铁中间合金金相组织200X;
- [0033] 图9为实施例5制备的铜铁中间合金金相组织500X;
- [0034] 图10为对比例1制备的铜铁中间合金金相组织100X;
- [0035] 图11为对比例1制备的铜铁中间合金金相组织200X;
- [0036] 图12为对比例1制备的铜铁中间合金金相组织500X;
- [0037] 图13为实施例3制备的铜铁中间合金锭宏观上表面;
- [0038] 图14为实施例3制备的铜铁中间合金锭宏观截面;
- [0039] 图15为实施例3制备的铜铁中间合金锭宏观下表面。

具体实施方式

[0040] 以下是本发明的具体实施例,对本发明的技术方案作进一步的描述,但本发明并不限于这些实施例。

[0041] 实施例1-4:

[0042] S1、配料:按表1以质量百分比进行配料。其中Fe以纯铁的形式加入,铜以电解铜的形式加入,Ti以铜钛中间合金的形式加入,Mg以铜镁中间合金的形式加入。

[0043] S2、熔炼:在中频炉进行熔炼,按配好的料先加入纯铁,待铁熔化后加入配好的电解铜,待全部熔化后加入配好的铜钛中间合金和铜镁中间合金。熔炼温度控制在 1500°C ,保温1h。熔炼过程采用以下覆盖剂进行覆盖,该覆盖剂成分,按质量百分比计: SiO_2 10wt%、 CaF_2 5wt%、 TiO_2 5wt%、 MgO 10wt%、 CaO 余量。

[0044] S3、熔体吹氧:以20L/min向熔体内吹入氧气,每隔2分钟进行熔体取样进行成分测试,当杂质元素总和小于0.05wt%即停止吹氧。

[0045] S4、浇铸:最后将经过吹氧处理后的熔体倒在模具中,其中模具提前进行预热,待冷却后从模具中取出铜铁中间合金。

[0046] 对比例1:

[0047] 与实施例3的区别,仅在于,实施例5未进行熔体吹氧处理。

[0048] 对比例2:

[0049] 与实施例3的区别,仅在于,原料未加入杂质元素。

[0050] 表1:实施例1-5、对比例1原料成分分配比

[0051]

实施例	配料成分/wt%					
	Cu	Fe	Ti	P	Zr	Mg
实施例 1	余量	45	0.05	/	/	0.1
实施例 2	余量	50	0.1	0.4	0.4	0.3
实施例 3	余量	45	0.1	0.4	0.4	0.3
实施例 4	余量	50	0.2	0.3	0.3	0.2
对比例 1	余量	45	0.1	0.4	0.4	0.3
对比例 2	余量	45	0	0	0	0

[0052] 表2:实施例1-6、对比例1最终制备得到的铜铁中间合金成分含量

[0053]

实施例	成分/wt%					
	Cu	Fe	Ti	P	Zr	Mg
实施例 1	余量	44.8	0.02	/	/	0.07
实施例 2	余量	49.8	0.008	0.006	0.007	0.009
实施例 3	余量	44.9	0.001	0.002	0.001	0.002
实施例 4	余量	49.6	0.002	0.001	0.003	0.001
对比例 1	余量	44.8	0.08	0.35	0.37	0.26
对比例 2	余量	44.6	0	0	0	0

[0054] 表3:实施例1-5、对比例1最终制备得到的铜铁中间合金性能检测结果

[0055]

实施例	富铁相的平均尺寸 (μm)
实施例 1	23
实施例 2	25
实施例 3	18
实施例 4	20
对比例 1	40
对比例 2	41

[0056] 图1、图2、图3为实施例3制备的铜铁中间合金金相组织100X、200X、500X;其中深黑色的为富铁相,浅色的为富铜相,从图中可知富铁相分布均匀且细小,富铁相尺寸一致性高,未出现部分区域或大规模的铁相聚集。

[0057] 图4、图5、图6为实施例4制备的铜铁中间合金金相组织100X、200X、500X；从图中可知富铁相分布均匀且细小，富铁相尺寸一致性高，未出现部分区域或大规模的铁相聚集。

[0058] 图7、图8、图9为对比例1制备的铜铁中间合金金相组织100X、200X、500X；从图中可知该实施例虽未出现铜铁分离的现象，富铁相分布均匀，但富铁相尺寸一致性差。

[0059] 图10、图11、图12为对比例2制备的铜铁中间合金金相组织100X、200X、500X；从图中可知富铁相分布不均，富铁相尺寸一致性差，出现的铜铁分离的现象。

[0060] 图13、图14、图15为实施例3制备的铜铁中间合金金相组织100X、200X、500X；从图中可知该铜铁中间合金各个方向宏观上颜色均匀性好，未出现肉眼可见的铜铁分离的现象。

[0061] 从上述结果可以看出，本发明通过加入杂质元素Ti、P、Zr、Mg改善铜铁两相间的润湿性，并且能够改变铜铁两相间的表面能，此时铜铁两相间的表面能足够抵消过剩的吉布斯自由能，再通过向熔体吹氧的方式使Ti、P、Zr、Mg这些元素氧化造渣的方式脱除。本发明在非真空环境下就可制备，制备成本低、生产高效，制备得到的铜铁中间合金无气孔、成分均匀、不存在铜铁分离的现象，同时铁相能够细小且均匀的分布，富铁相的平均尺寸 $\leq 30\mu\text{m}$ 。

[0062] 本处实施例对本发明要求保护的技术范围中点值未穷尽之处以及在实施例技术方案中对单个或者多个技术特征的同等替换所形成的新的技术方案，同样都在本发明要求保护的范围内；同时本发明方案所有列举或者未列举的实施例中，在同一实施例中的各个参数仅仅表示其技术方案的一个实例（即一种可行性方案），而各个参数之间并不存在严格的配合与限定关系，其中各参数在不违背公理以及本发明述求时可以相互替换，特别声明的除外。

[0063] 本发明方案所公开的技术手段不仅限于上述技术手段所公开的技术手段，还包括由以上技术特征任意组合所组成的技术方案。以上所述是本发明的具体实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

[0064] 本文中所述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具体实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代，但并不会偏离本发明的精神或者超越所附权利要求书所定义的范围。

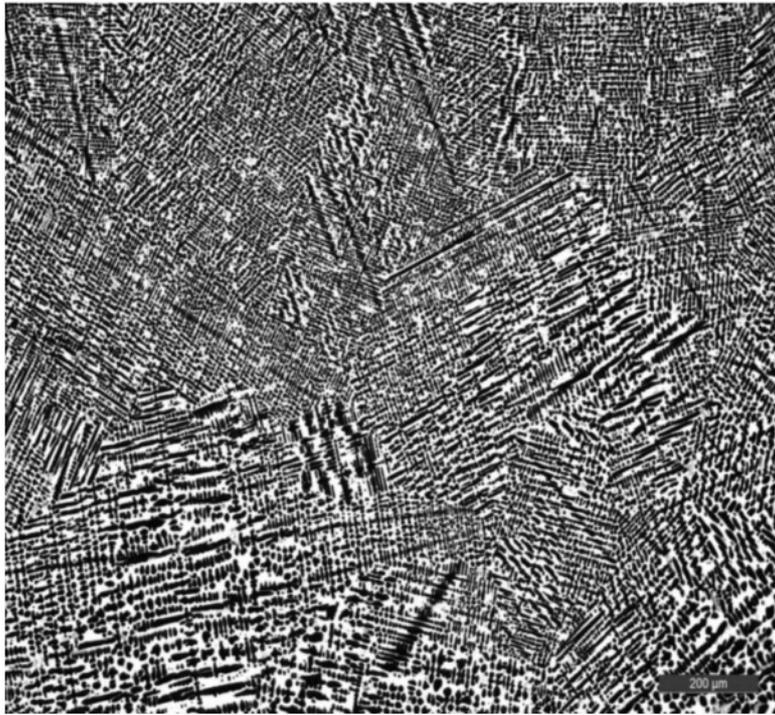


图1

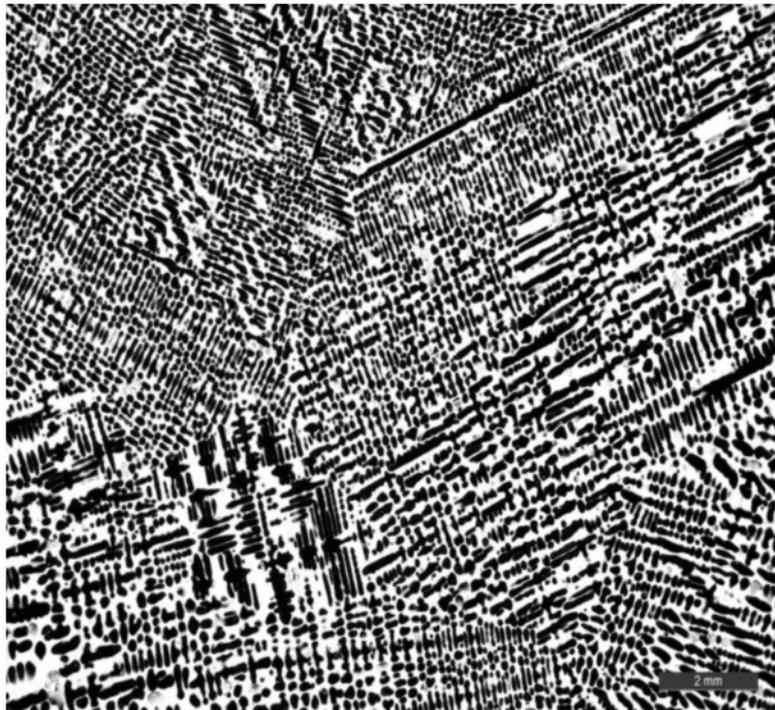


图2

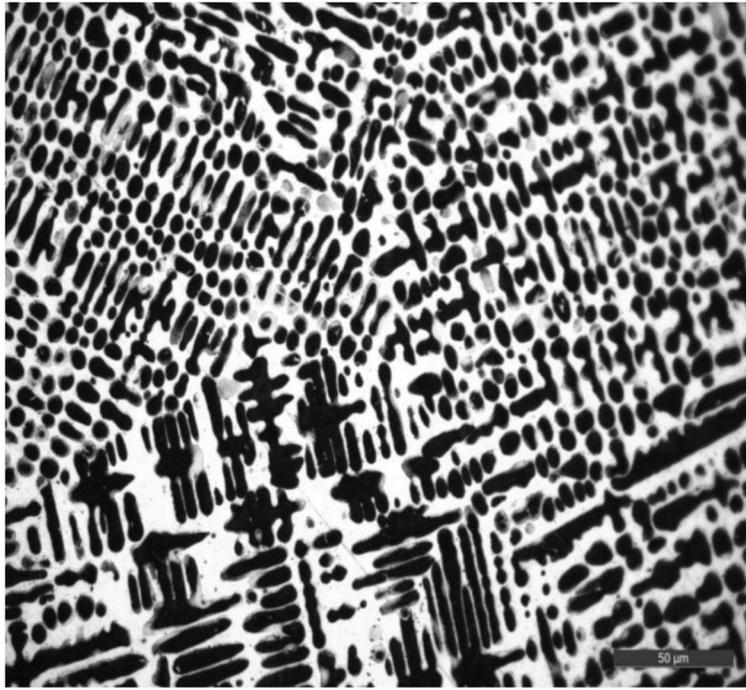


图3

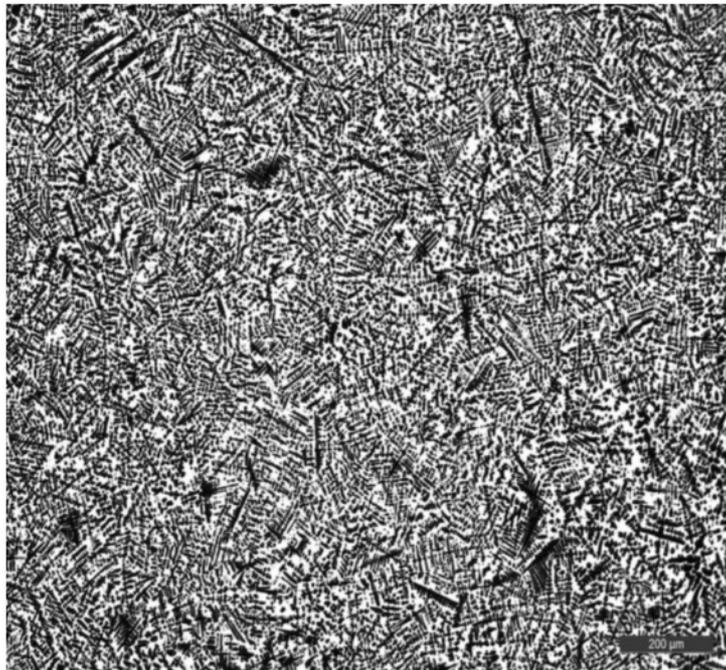


图4

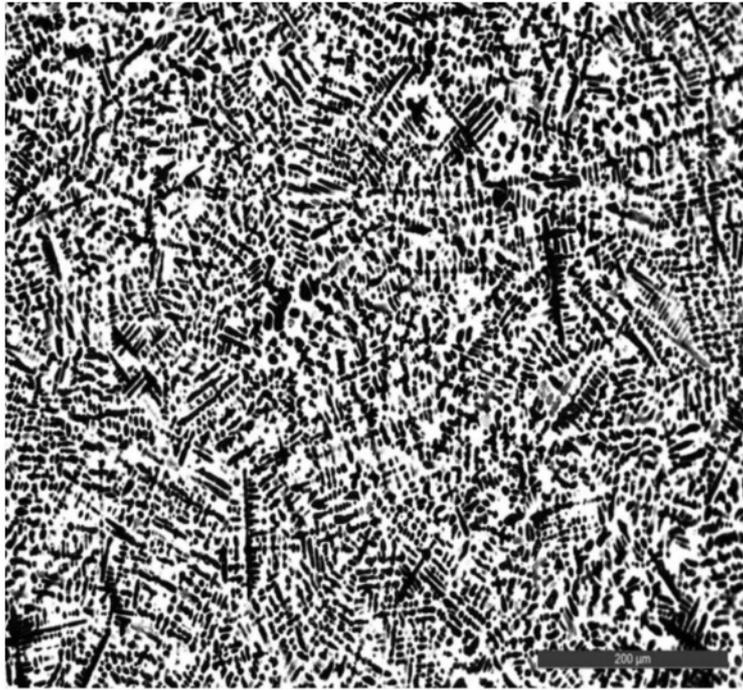


图5



图6

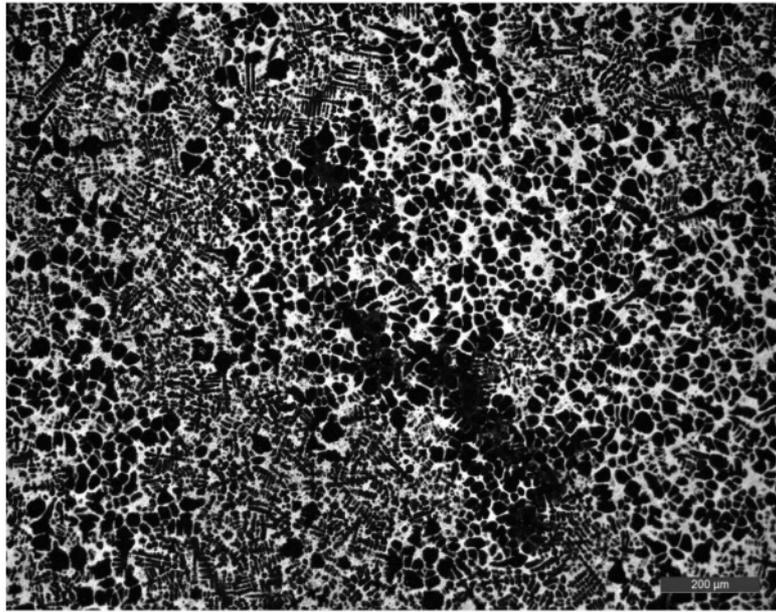


图7

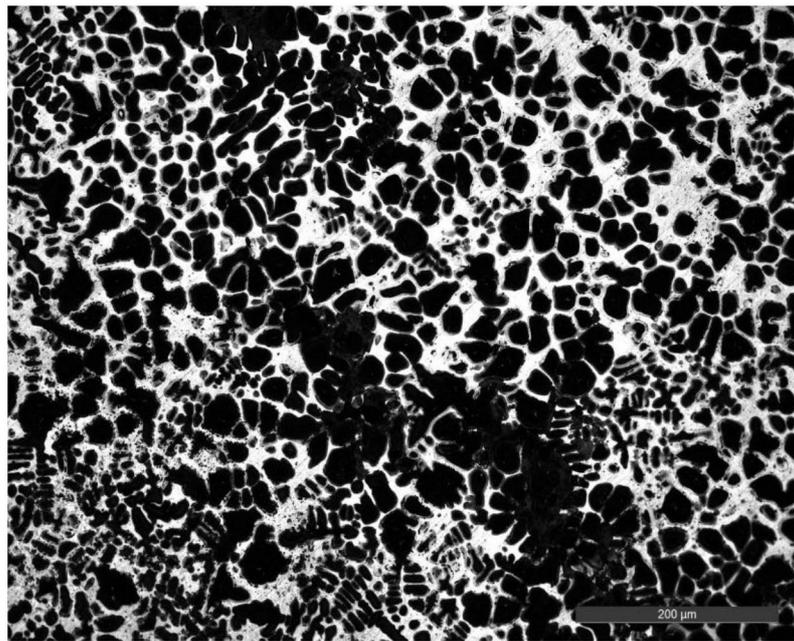


图8

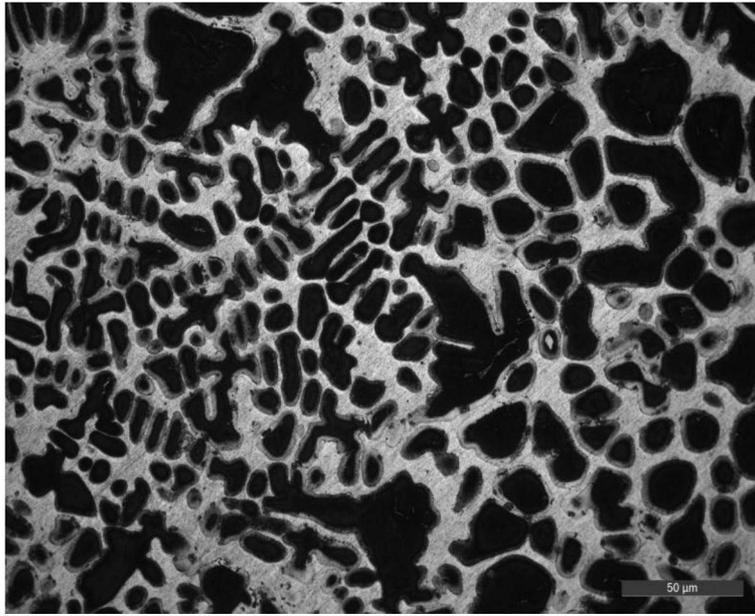


图9

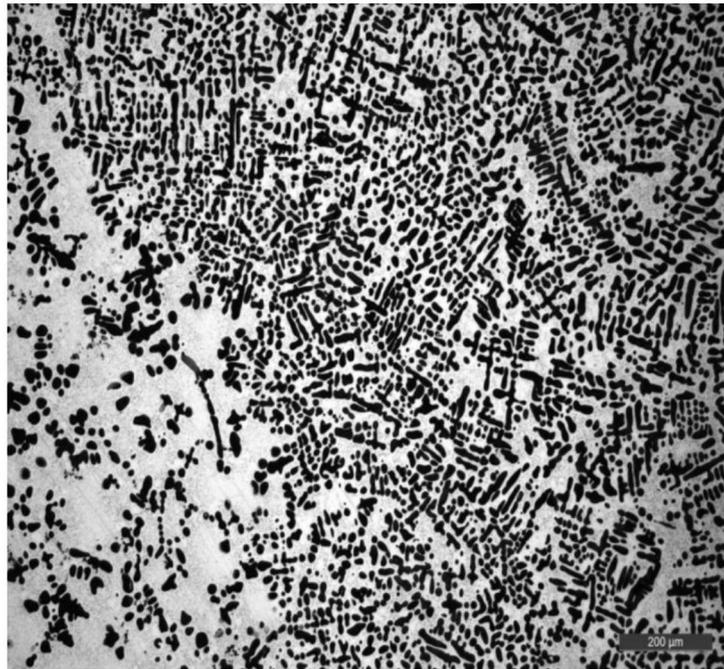


图10

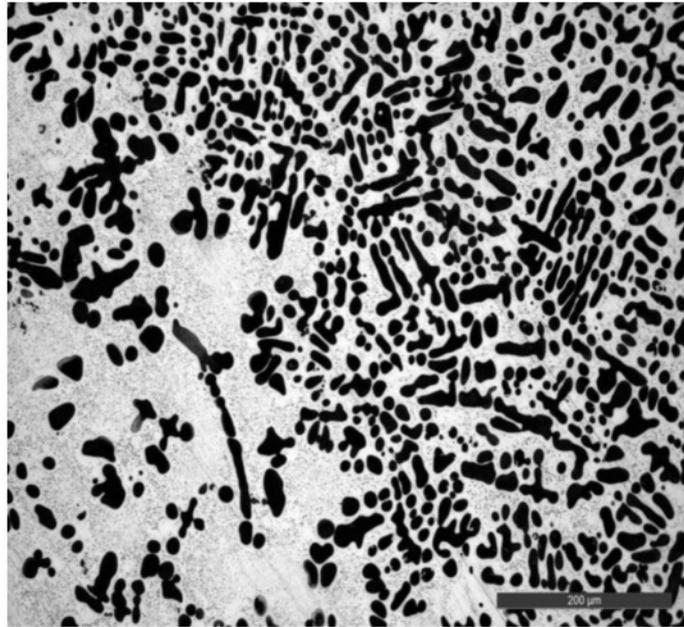


图11

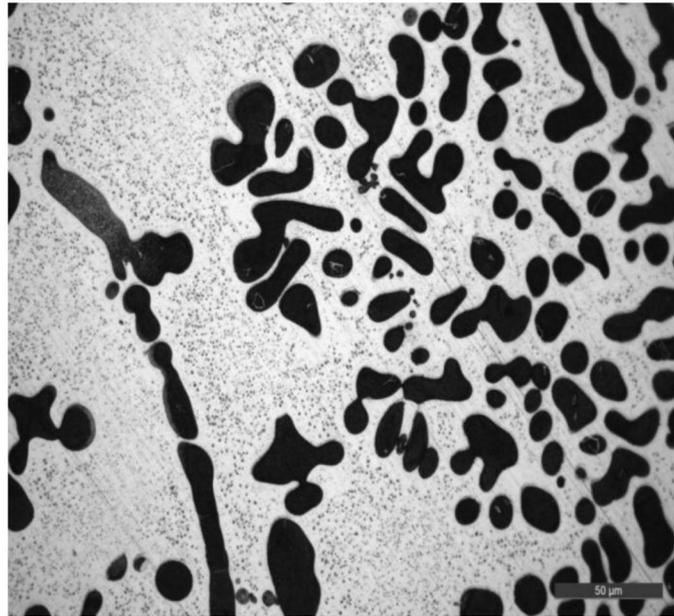


图12

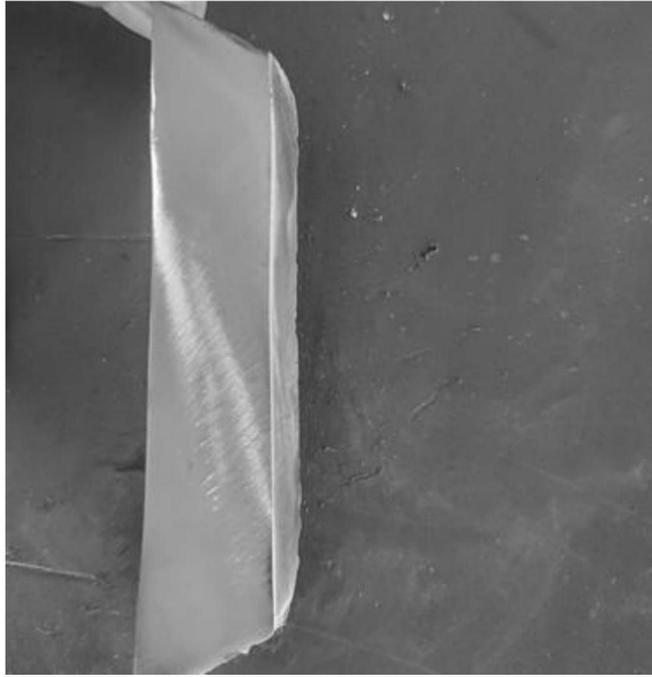


图13

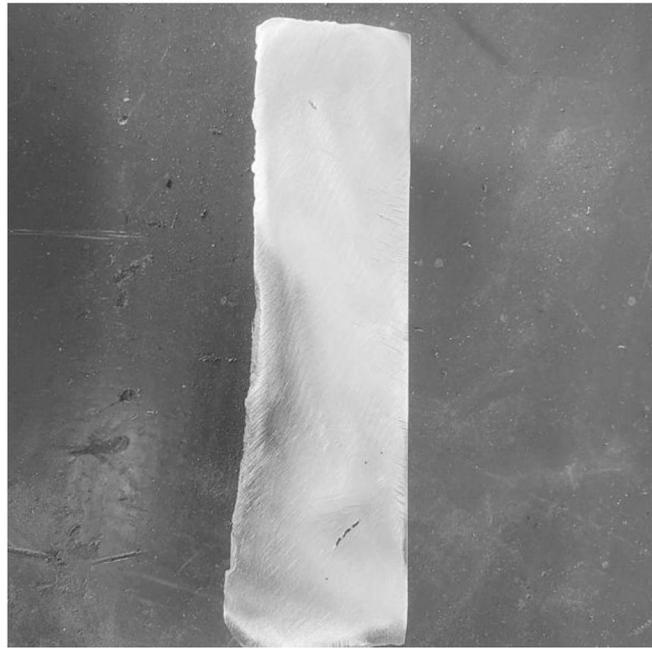


图14

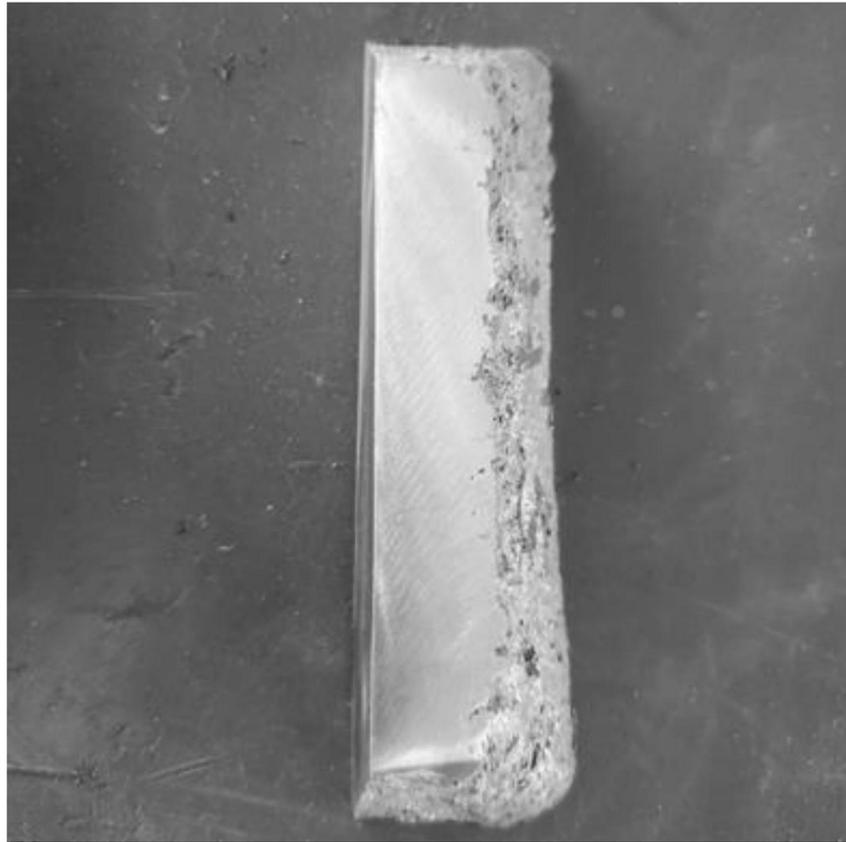


图15