(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 114000008 B
(45)授权公告日 2022.06.24

(21)申请号 202111151337.9
(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 114000008 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 程万林 陈佳程 陈建华 夏彬 杨文强 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.
C22C 9/00(2006.01)
C22F 1/08(2006.01)
C22C 1/03(2006.01)
C22C 1/06(2006.01)
B21B 3/00(2006.01)

审查员 蔡旭东

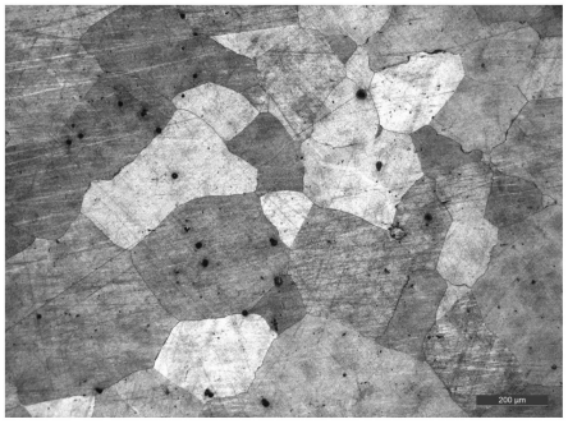
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54)发明名称

一种亚稳态难混溶铜铁合金及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种亚稳态难混溶铜铁合金及其制备方法。该亚稳态难混溶铜铁合金的组成成分及其质量百分比为:4～40%的Fe,0.1～1%的Mn,0.2～1.5%的Si,0.1～0.8%选自Co、Ag中的一种或两种元素,余量为铜及不可避免的杂质。其中,Mn以锰铁中间合金的方式加入,Si以硅铁中间合金的方式加入,Co以铜钴中间合金的方式加入,Ag以银锭的方式加入,余量的Fe以铜铁母合金的方式加入,剩余的Cu通过电解铜的方式加入。本发明在铜铁合金的基础上添加了Mn、Si、Co和/或Ag元素,且Fe采用铜铁母合金的方式加入,提高了铜铁合金成分均匀性及综合性能,获得组织细小的铁含量≥4%的铜铁合金。



CN 114000008 B

1.一种亚稳态难混溶铜铁合金，其特征在于，所述的铜铁合金的组成成分及其质量百分比为：4~40%的Fe，0.1~1%的Mn，0.2~1.5%的Si，0.1~0.8%选自Co、Ag中的一种或两种元素，余量为铜及不可避免的杂质；

所述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法，依次包括：配料、熔炼及铸造、热轧、粗轧、中轧、精轧、成品退火处理，其中Mn以锰铁中间合金的方式加入，Si以硅铁中间合金的方式加入，Co以铜钴中间合金的方式加入，Ag以银锭的方式加入，余量的Fe以铜铁母合金的方式加入，剩余的Cu通过电解铜的方式加入；

所述铜铁母合金通过如下方法制得：按质量百分比计40~50%纯铁和50~ 60%电解铜配料，在非真空感应高频炉内将原料进行熔炼，熔炼过程采用以下覆盖剂进行覆盖，最后熔体入模具冷却得铜铁母合金；

所述亚稳态难混溶铜铁合金的熔炼具体为在非真空感应炉中依次加入电解铜、锰铁中间合金、硅铁中间合金、铜铁母合金，以及铜钴中间合金和/或银锭，熔炼的温度为1300~1550℃，保温20-50min，浇铸温度为1250~1500℃。

2.根据权利要求1所述的一种亚稳态难混溶铜铁合金，其特征在于，所述的覆盖剂按质量百分比配比：CaF_2 15~20%，NaF 25~35%，Na_3AlF_6 35~50%，CaO 5~10%。

3.根据权利要求1所述的一种亚稳态难混溶铜铁合金，其特征在于，热轧前先将铸造成的铜铁合金铸锭放置于步进炉中进行加热，加热温度为900~1050℃，保温时间3~7h，终轧温度控制在700~850℃，随后进行水冷。

4.根据权利要求1所述的一种亚稳态难混溶铜铁合金，其特征在于，粗轧加工率为83~94%，中轧加工率为60~80%，精轧加工率为20~55%。

5.根据权利要求1所述的一种亚稳态难混溶铜铁合金，其特征在于，在粗轧与中轧之间、中轧与精轧之间均还包括中间退火处理，中间退火处理的温度为400~550℃，退火时间为5~10h。

6.根据权利要求1所述的一种亚稳态难混溶铜铁合金，其特征在于，成品退火处理的温度为240~550℃，退火时间4~9h。

一种亚稳态难混溶铜铁合金及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有色金属材料及其制备的技术领域，具体涉及一种亚稳态难混溶铜铁合金及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国电子电气行业的发展，铜及铜合金制品被广泛应用于引线框架、连接器及其他电子电气元件。其中铜铁合金因其优异的性能越来越受到关注，铜铁合金同时兼具铜和铁的固有特征，具有高的导热性、高的强度、高的导电性，以及其他出色的物理性能。同时铁是一种廉价的金属并且在地球上的储量非常丰富，制备铜铁合金的原料极易获取。但是铜铁合金在凝固过程中会发生严重的偏析，这阻碍了铜铁合金的大规模应用。

[0003] 从热力学上分析，虽然铜铁合金的混合焓($\triangle H_{mix}$)为正，但是$\triangle H_{mix}$的大小并不是很大，高温下由于熵对混合自由能的贡献，导致在高温下铜液和铁液能够互溶，但是凝固过程中缺乏热力学驱动力，液相会发生分离，分离成富Fe相的L_1和富铜相的L_2，即L→L_1(富铁相)+L_2(富铜相)，从而导致成分大量偏析，铜铁合金难以实现合金化。从Cu-Fe二元相图(图1)上来看，Fe含量大于3％以上便会发生偏析。若采用常规方法制备含铁量＞3％的Cu-Fe合金会发生严重的成分偏析或Cu和Fe相的分离。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术中存在的上述问题，提供一种成分组织均匀的亚稳态难混溶铜铁合金。

[0005] 本发明的上述方案通过如下技术实现：一种亚稳态难混溶铜铁合金，所述的铜铁合金的组成成分及其质量百分比为：4～40％的Fe，0.1～1％的Mn，0.2～1.5％的Si，0.1～0.8％选自Co、Ag中的一种或两种元素，余量为铜及不可避免的杂质。

[0006] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金中，其中Mn以锰铁中间合金的方式加入，Si以硅铁中间合金的方式加入，Co以铜钴中间合金的方式加入，Ag以银锭的方式加入，余量的Fe以铜铁母合金的方式加入，剩余的Cu通过电解铜的方式加入。

[0007] 在本发明铜铁合金中Mn元素的添加有助于实现铜铁合金成分的均匀性；Si元素的添加能够使Fe相更加细小，还能使铜铁合金在保持高弹性的同时具有更高的强度；Co元素的添加能够更容易获得均匀的树枝状结晶，同时Co完全溶于Fe中，在不影响导电率的同时能提高合金的强度；Ag的添加能够生成更小的树枝状结晶，从而增强铜铁合金的力学性能。再者，铜铁合金中以铜铁母合金的方式加入，当母合金加入到熔体后，此时的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G_{mix}^{Fe}，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铜铁合金。

[0008] 作为优选，铜铁母合金通过如下方法制得：配料：按质量百分比计40～50％纯铁和50～60％电解铜，在非真空感应高频炉内将原料进行熔炼，熔炼温度为1500～1600℃，反复熔炼4～5次，熔炼过程采用以下覆盖剂进行覆盖，最后熔体入模具冷却得铜铁母合金。

[0009] 进一步优选，所述的覆盖剂按质量百分比配比：CaF_2 15～20％，NaF 25～35％，Na_3AlF_6 35～50％，CaO 5～10％。

[0010] 本发明还提供一种上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法，依次包括：配料、熔炼及铸造、热轧、粗轧、中轧、精轧、成品退火处理。

[0011] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法中，按如下铜铁合金的组成及其质量百分比进行配料：4～40％的Fe，0.1～1％的Mn，0.2～1.5％的Si，0.1～0.8％选自Co、Ag中的一种或两种元素，余量为铜及不可避免的杂质。

[0012] 其中，Mn以锰铁中间合金的方式加入，Si以硅铁中间合金的方式加入，Co以铜钴中间合金的方式加入，Ag以银锭的方式加入，余量的Fe以铜铁母合金的方式加入，剩余的Cu通过电解铜的方式加入。

[0013] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法中，熔炼具体为在非真空感应炉中依次加入电解铜、锰铁中间合金、硅铁中间合金、铜铁母合金，以及铜钴中间合金和/或银锭。在本发明中加入的顺序不可变，否则会造成元素的烧损，进而影响合金性能。

[0014] 作为优选，熔炼的温度为1300～1550℃，待金属全部熔化后保温20-50min，然后开始浇铸得铜铁合金铸锭，浇铸温度为1250～1500℃。

[0015] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法中，热轧前先将铸造成的铜铁合金铸锭放置于步进炉中进行加热，加热温度为900～1050℃，保温时间3～7h，终轧温度控制在700～850℃，随后进行水冷。

[0016] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法中，粗轧加工率为83～94％，中轧加工率为60～80％，精轧加工率为20～55％。

[0017] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法中，热轧还包括铣面，用铣面机对热轧成的带坯进行铣面，使带坯两面光洁表面无氧化皮。

[0018] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法中，在粗轧与中轧之间、中轧与精轧之间均还包括中间退火处理。进一步优选，所述的中间退火处理的温度为400～550℃，退火时间为5～10h。

[0019] 在上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法中，成品退火处理的温度为240～550℃，退火时间4～9h。

[0020] 作为优选，亚稳态难混溶铜铁合金的具体包括a.配料；b.熔炼及铸造得铜铁合金铸锭；c.将铜铁合金铸锭热轧成带坯；d.将带坯进行铣面；e.粗轧成合金板材；f.中间退火处理；g.中轧成带材；h.中间退火处理；i.精轧；j.退火处理得亚稳态难混溶铜铁合金。

[0021] 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$\triangle G_m$($\triangle G_m=\triangle H_{mix}-T\triangle S_{mix}$)，换句话说，取决于$\triangle H_{mix}$的符号以及$\triangle H_{mix}$相对于$T\triangle S_{mix}$的大小，即$\triangle G_m<0$，组元能够混合；$\triangle G_m>0$，组元不能够混合。常规方法制备高铁含量(Fe≥4％)的铜铁合金时，由于铜铁合金的混合焓($\triangle H_{mix}$)为正，而合金化过程$\triangle S_{mix}$恒>0，这就导致当温度大于临界温度T_m时，$\triangle G_m<0$，能自发混合；当温度小于临界温度T_m时，$\triangle G_m>0$，不能自发混合，铜铁发生分离。当母合金加入后能够使Cu、Fe两组元的混合吉布斯自由能即使在温度下降时也能保持$\triangle G_m<0$，使两组元自发合金化。

[0022] 与现有技术相比，本方法的优点在于：

[0023] 1)本发明在铜铁合金的基础上添加了Mn、Si、Co和/或Ag元素，进一步提高了铜铁

合金成分均匀性及机械性能。

[0024] 2)本发明合金中的Fe采用铜铁母合金的方式加入,利用母合金的“遗传”特性来保证铸造过程中不会发生偏析,同时添加多种微合金元素来保证铜和铁分布的均匀性、提升铜铁合金的综合性能,获得组织细小的铁含量≥4%的铜铁合金。

附图说明

[0025] 图1为Cu-Fe二元合金相图。

[0026] 图2-4分别为实施例1中铜铁合金在100X、200X和500X下的金相。

[0027] 图5-7分别为实施例7中铜铁合金在100X、200X和500X下的金相。

[0028] 图8-10分别为对比例1中铜铁合金在100X、200X和500X下的金相。

具体实施方式

[0029] 以下是本发明的具体实施例,并结合附图说明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。

[0030] 一种亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法包括以下生产步骤:a.配料;b.熔炼及铸造;c.热轧;d.铣面;e.粗轧;f.一次退火;g.中轧;h.二次退火;i.精轧;j.成品退火。

[0031] a.配料:按如下铜铁合金的组成及其质量百分比进行配料:4～40%的Fe,0.1～1%的Mn,0.2～1.5%的Si,0.1～0.8%选自Co、Ag中的一种或两种元素,余量为铜及不可避免的杂质。其中,Co以铜钴中间合金的方式加入,Mn以锰铁中间合金的方式加入,Si以硅铁中间合金的方式加入,余量的Fe以铜铁母合金的方式加入,Ag以银锭的方式加入,剩余的Cu通过电解铜的方式加入。

[0032] 铜铁母合金采用以下方式进行制备:原料为电解铜和纯铁,配料按质量百分比计,铁含量为40～50%,余量为铜;在非真空感应高频炉内将原料进行熔炼,熔炼温度为1550±50℃,反复熔炼4～5次,使合金成分均匀化;熔炼过程采用以下覆盖剂进行覆盖,按质量百分比配比:CaF_2 15～20%,NaF 25～35%,Na_3AlF_6 35～50%,CaO 5～10%;最后将熔体倒入模具中冷却。

[0033] b.熔炼及铸造:在非真空感应炉中依次加入电解铜、锰铁中间合金、硅铁中间合金、铜铁母合金,铜钴中间合金和银锭中的一种或两种元素,熔炼温度为1300～1550℃,待金属全部熔化后保温20-50min,然后开始浇铸得铜铁合金铸锭,浇铸温度为1250～1500℃。

[0034] c.热轧:将铜铁合金铸锭放置于步进炉中进行加热,加热温度为900～1050℃,保温时间3～7h,终轧温度控制在700～850℃,随后进行水冷。

[0035] d.铣面:将热轧后的带坯用铣面机进行铣面,使带坯两面光洁表面无氧化皮。

[0036] e.粗轧:将铣面后的带坯进行粗轧,粗轧加工率为83～94%。

[0037] f.退火处理:将粗轧后的合金板材放置钟罩式退火炉进行中间退火处理,退火温度为400～550℃,退火时间为5～10h。

[0038] g.中轧:将一次退火后的合金板材进行中轧,中轧加工率为60～80%。

[0039] h.退火处理:将中轧后的合金板材放置钟罩式退火炉进行中间退火处理,退火温度为400～550℃,退火时间为5～10h。

[0040] i.精轧:将二次退火后的带材进行精轧,精轧加工率为20～55%。

[0041] j.成品退火处理:将精轧后的带材进行成品退火,成品退火的温度为240～550℃,退火时间4～9h。

[0042] 实施例1-15

[0043] 分别按照下表1实施例1-15合金成分配方以及表2实施例1-15制备过程中的参数通过上述亚稳态难混溶铜铁合金的制备方法制备铜铁合金。

[0044] 表1:实施例1-15合金成分配方(%)

[0045]

合金成分（%） 实施例	Fe	Mn	Si	Co	Ag	Cu
实施例 1	4	0.1	1.5	/	0.1	余量
实施例 2	4	1	0.2	0.1	/	余量
实施例 3	4	0.5	0.8	0.4	0.4	余量

[0046]

实施例 4	10	0.3	1.2	/	0.5	余量
实施例 5	10	0.2	0.9	0.3	/	余量
实施例 6	10	0.9	0.3	0.1	0.5	余量
实施例 7	20	0.7	0.4	/	0.8	余量
实施例 8	20	0.4	1	0.8	/	余量
实施例 9	20	0.6	1.4	0.05	0.05	余量
实施例 10	30	0.8	0.9	/	0.2	余量
实施例 11	30	0.9	1.0	0.2	/	余量
实施例 12	30	1	1.3	0.3	0.3	余量
实施例 13	40	0.6	1.1	/	0.8	余量
实施例 14	40	0.7	1.2	0.8	/	余量
实施例 15	40	0.8	1.5	0.5	0.3	余量

[0047] 表2:实施例1-15制备过程中的参数

[0048]

参数 \ 实施例		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8
熔炼及铸造	熔炼温度/℃	1300	1310	1300	1360	1360	1360	1420	1420
	保温时间/min	30	30	35	35	35	35	40	40
	浇注温度/℃	1250	1250	1250	1280	1290	1280	1310	1310
热轧	加热温度/℃	900	900	900	950	950	970	980	980
	保温时间/h	4	4	4	5	5	5	6	6
	终轧温度/℃	700	700	700	750	750	750	780	790
粗轧加工率/%		83	83	83	83	83	83	87	87
退火处理	退火温度/℃	400	400	400	450	450	450	500	500
	退火时间/h	5	5	5	7	7	7	8	8
中轧加工率/%		60	60	60	65	65	65	70	70
退火处理	退火温度/℃	400	400	400	450	450	450	480	480
	退火时间/h	5	5	5	7	7	7	8	8
精轧加工率/%		20	20	20	28	28	28	38	38
成品退火	退火温度/℃	400	400	400	440	400	400	400	400
	退火时间/h	4	4	4	5	5	5	6	7

[0049]

参数 \ 实施例		实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	
熔炼及铸造	熔炼温度/℃	1420	1480	1480	1480	1530	1530	1530	
	保温时间/min	40	45	45	45	50	50	50	
	浇注温度/℃	1310	1320	1320	1320	1360	1360	1360	
热轧	加热温度/℃	980	1000	1000	1000	1100	1100	1100	
	保温时间/h	6	5	5	5	7	7	7	
	终轧温度/℃	780	820	820	820	850	850	850	
粗轧加工率/%		89	90	90	90	94	94	94	
一次退火	退火温度/℃	500	500	510	500	550	550	550	
	退火时间/h	8	9	9	8	10	10	10	
中轧加工率/%		70	75	75	75	80	75	80	
二次退火	退火温度/℃	480	500	500	500	550	550	530	
	退火时间/h	8	9	9	9	10	10	10	
精轧加工率/%		38	45	45	45	55	55	55	
成品退火	退火温度/℃	400	240	240	240	240	240	240	
	退火时间/h	1420	4	4	4	4	4	4	

[0050] 对比例1

[0051] 与实施例1的区别仅在于，该对比例中的铁并不是以铜铁母合金方式加入，铁元素以纯铁的形式加入。

[0052] 对比例2

[0053] 与实施例1的区别仅在于，该对比例中的Fe为2.5％。

[0054] 对比例3

[0055] 与实施例1的区别仅在于，该对比例中的Mn为0.06％。

[0056] 对比例4

[0057] 与实施例1的区别仅在于，该对比例中的Mn为1.1％。

[0058] 对比例5

[0059] 与实施例1的区别仅在于，该对比例中的Si为1.6％。

[0060] 对比例6

[0061] 与实施例1的区别仅在于，该对比例中的Si为0.1％。

[0062] 将实施例1-15及对比例1-6中制得的铜铁合金进行测试

[0063] 抗拉强度按国家标准《GT/B 228.1-2010金属材料拉伸试验第1部分：室温试验方法》测试

[0064] 屈服强度按国家标准《GT/B 228.1-2010金属材料拉伸试验第1部分：室温试验方法》测试

[0065] 导电率按国家标准《GB/T 32791-2016铜及铜合金导电率涡流测试方法》测试

[0066] 维氏硬度按国家标准《GB/T 4340.1-2009金属维氏硬度试验第1部分：试验方法》测试

[0067] 表3：实施例1-15及对比例1-6合金性能

[0068]

性能 / 实施例	抗拉强度 /MPa	导电率 /%IACS	延伸率/%	硬度/HV
实施例 1	550	66.54	5	146
实施例 2	565	66.75	6	148
实施例 3	625	65.46	2	175
实施例 4	666	61.41	5	151
实施例 5	680	60.60	6	164
实施例 6	706	59.22	3	180
实施例 7	716	58.41	4	164
实施例 8	724	57.52	5	184
实施例 9	756	56.14	2	192
实施例 10	760	55.75	5	171
实施例 11	775	54.34	5	189
实施例 12	781	54.10	3	201
实施例 13	900	51.47	4	192
实施例 14	920	47.56	4	226
实施例 15	935	45.45	4	241
对比例 1	530	62.4	4	140
对比例 2	430	63.5	6	145
对比例 3	522	69.4	5	143
对比例 4	545	63.3	4	142
对比例 5	473	57.3	3	138
对比例 6	531	68.5	5	141

[0069] 综上所述，本发明在铜铁合金的基础上添加了Mn、Si、Co和/或Ag元素，进一步提高

了铜铁合金成分均匀性及机械性能。

[0070] 从附图1的Cu-Fe二元合金相图可得铁在铜中的极限固溶度在3％左右。附图2-4分别为实施例1中铜铁合金在100X、200X和500X下的金相，附图5-7分别为实施例4中铜铁合金在100X、200X和500X下的金相，实施例8-10分别为对比例1中铜铁合金在100X、200X和500X下的金相，从图中可得铜铁合金属于难混溶合金体系，本发明通过Fe采用铜铁母合金的方式加入实现高铁含量铜铁合金成分均匀无大面积偏析，而常规方法(铁元素以纯铁的形式)生产的高铁含量铜铁合金会出现大面积的铁偏析出。

[0071] 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，并且本发明方案所有涉及的参数间如未特别说明，则相互之间不存在不可替换的唯一性组合。

[0072] 本文中所描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。

[0073] 尽管对本发明已作出了详细的说明并引证了一些具体实施例，但是对本领域熟练技术人员来说，只要不离开本发明的精神和范围可作各种变化或修正是显然的。

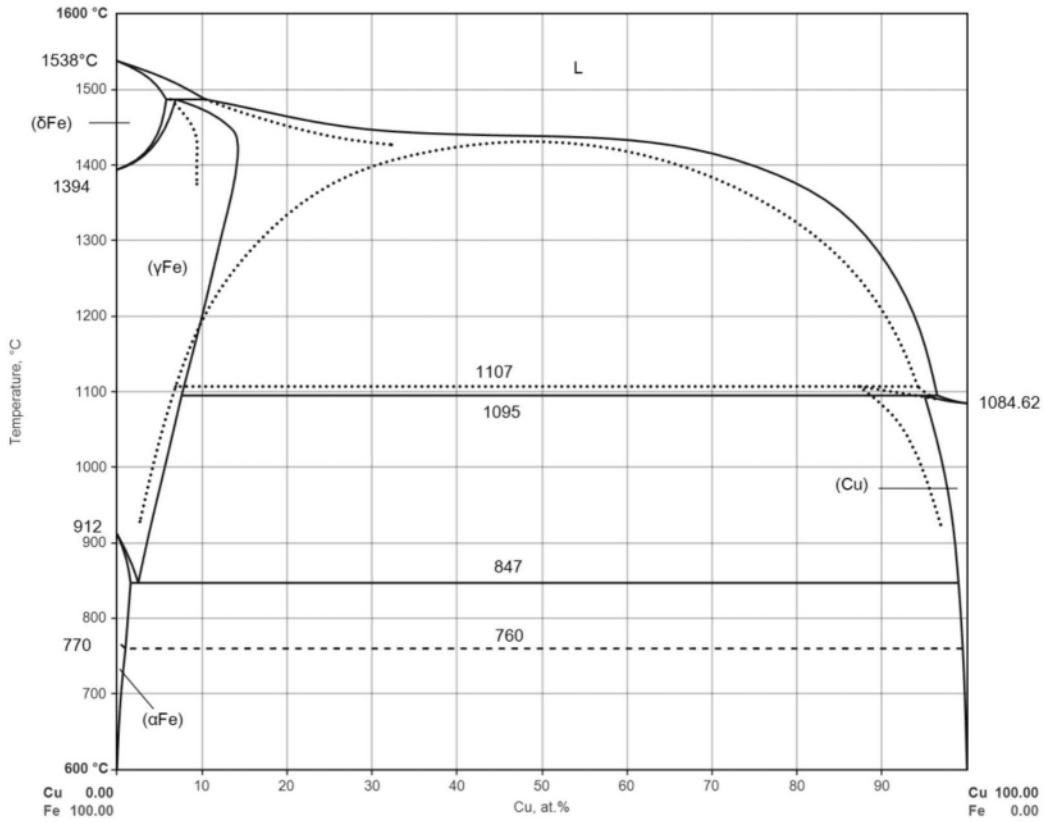

1600 °C
1538°C
1500
(δFe)
1400
1394
1300
(γFe)
1200
1107
1100
1095
1084.62
1000
(Cu)
912
900
847
800
770
760
700
(αFe)
600 °C
L
Temperature, °C
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Cu, at.%
Cu 0.00
Fe 100.00
Cu 100.00
Fe 0.00

图1

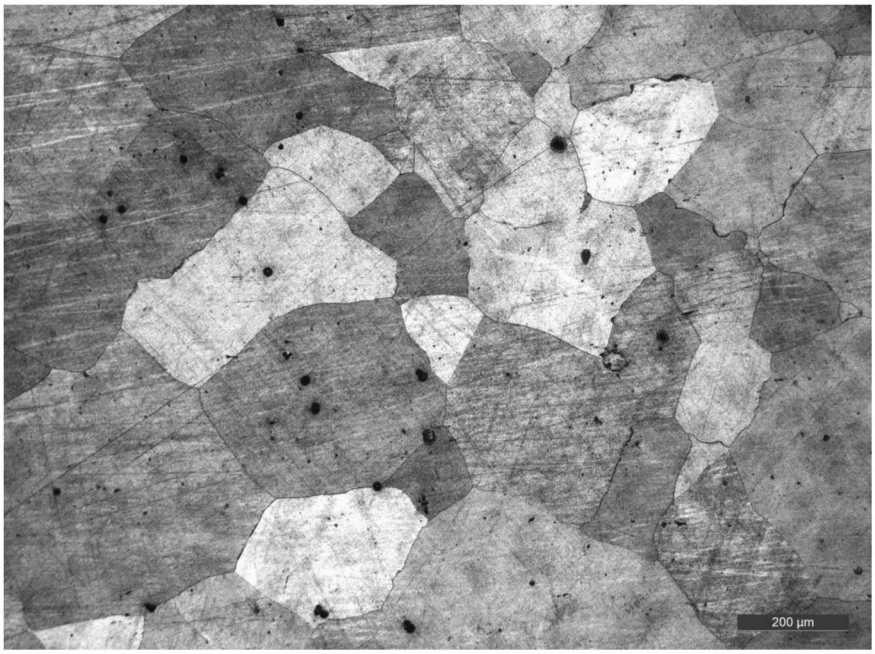

200 µm

图2

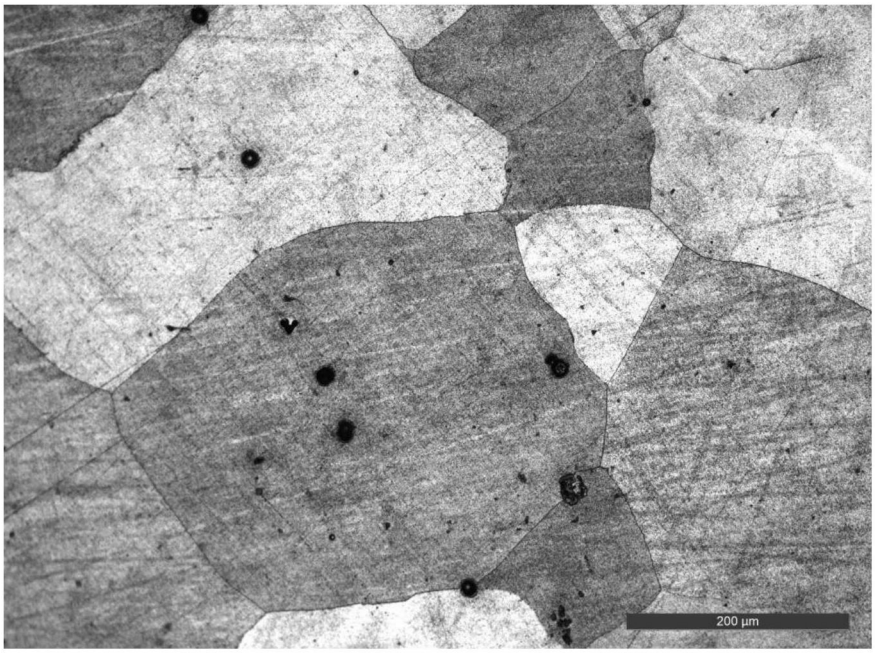


图3

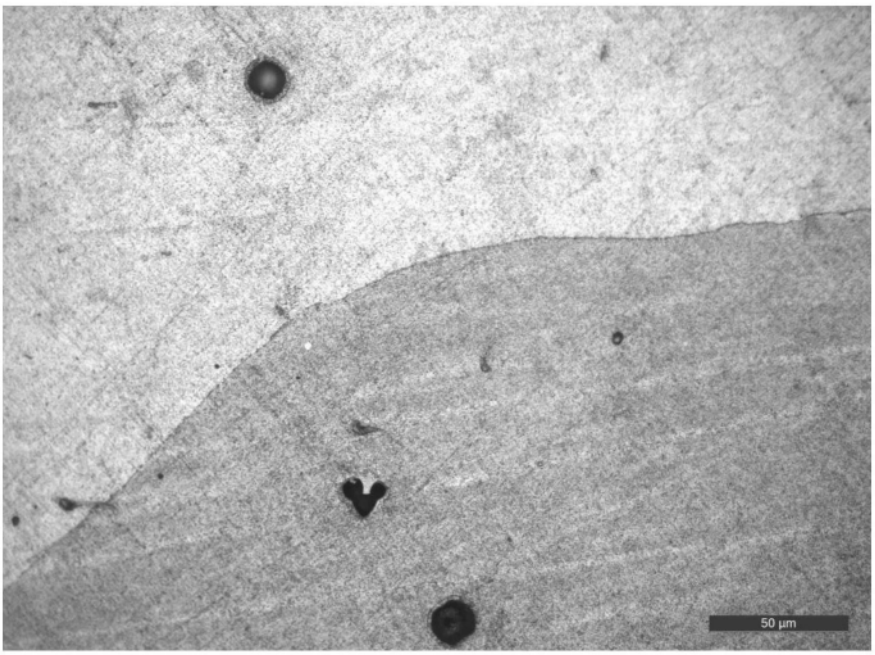


图4

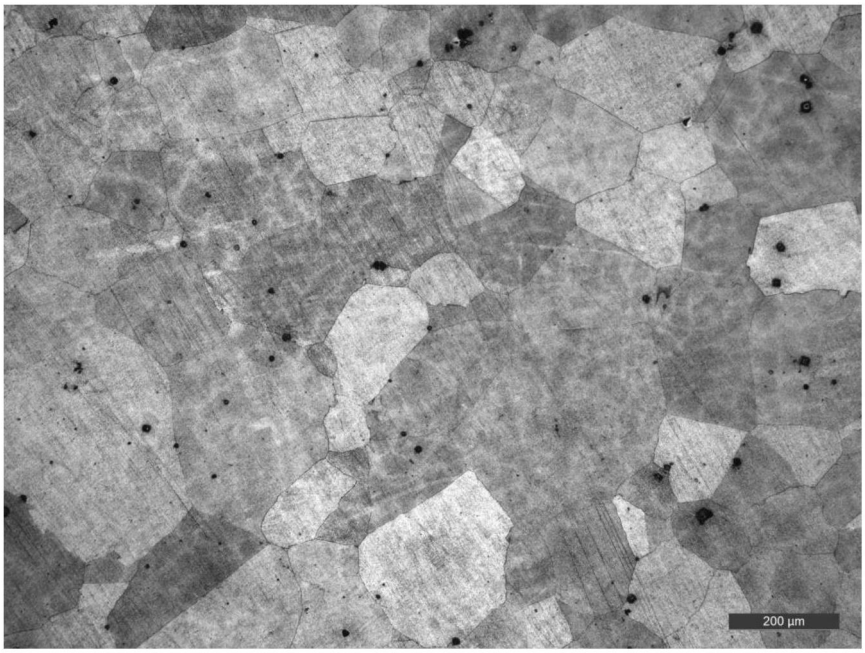


图5

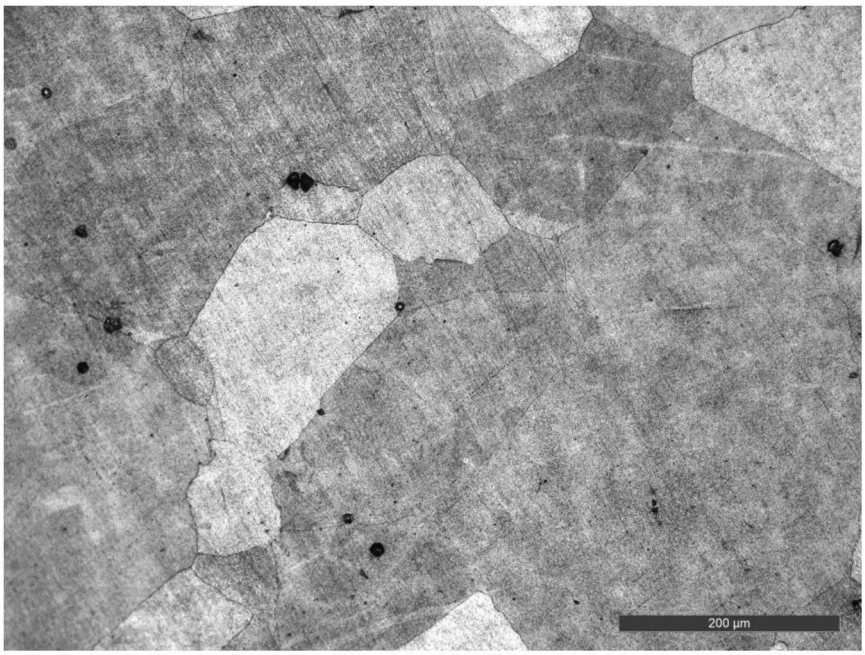


图6

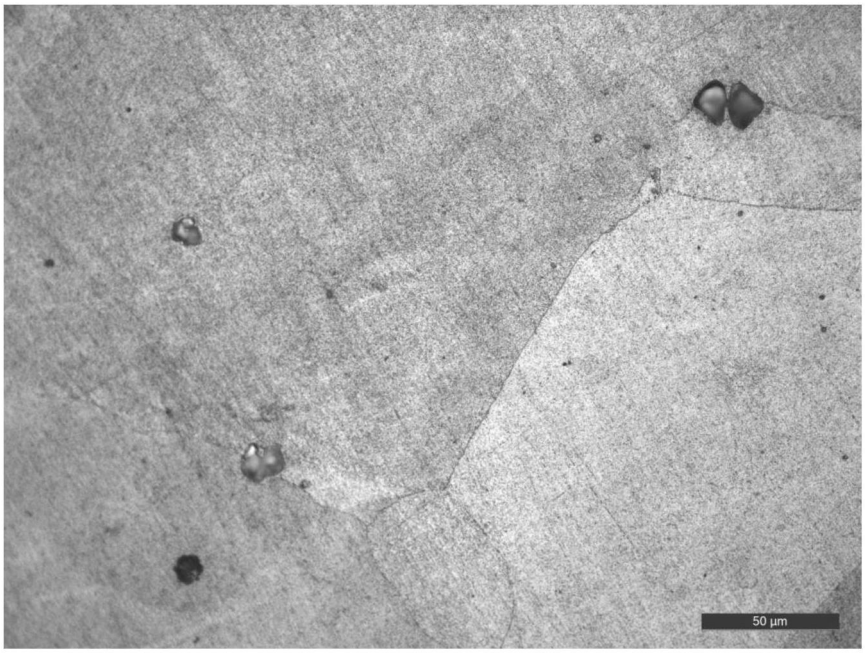


图7

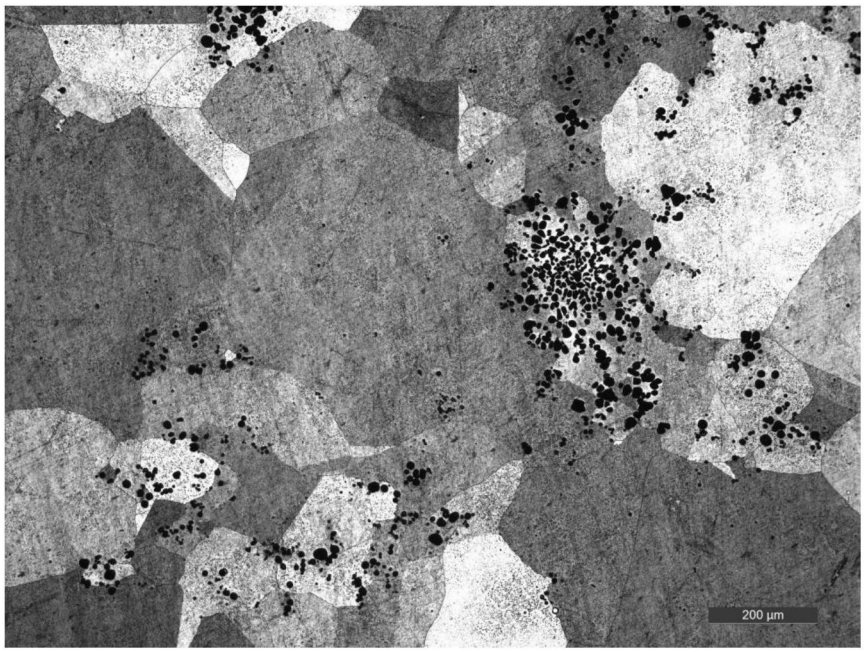


图8

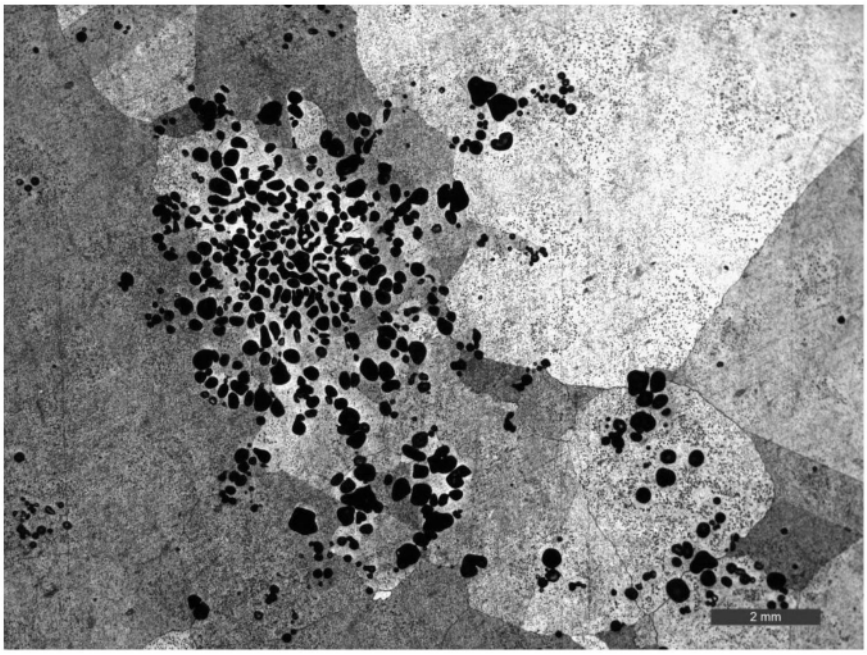


图9

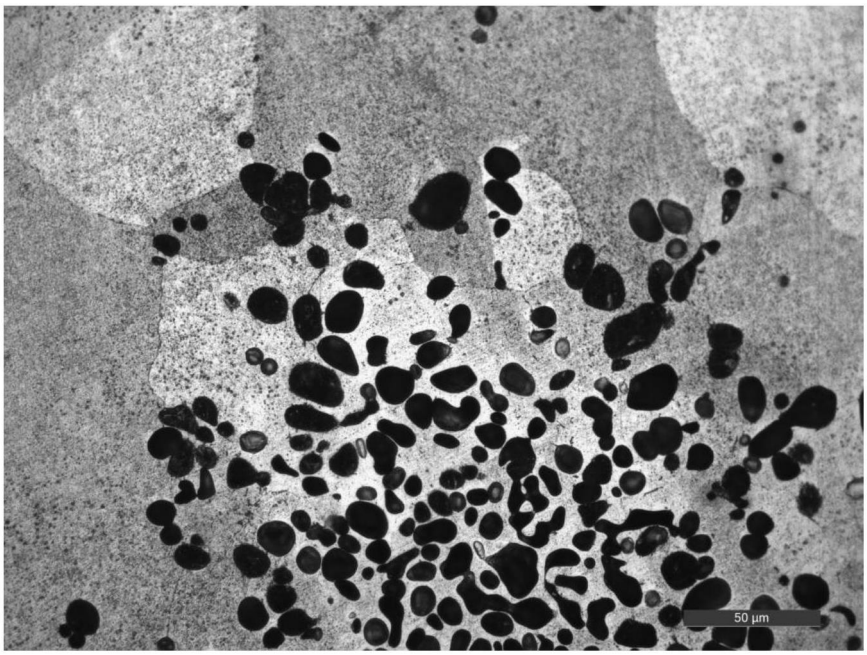


图10