

Cu-5Fe 合金薄带和箔材组织与性能研究

温佳明^{1,2} 颜朝波^{1,2} 王文斌³ 郭创立³ 周 斌³ 梁建斌³ 孙君朋³ 王 群³ 黎晓华^{1,2}

(1.深圳市特种功能材料重点实验室; 2.深圳大学材料学院; 3.西安斯瑞先进铜合金科技有限公司)

摘 要 以非真空感应熔炼、半连续铸造和冷轧以及精轧制备的 Cu-5Fe 薄带和箔材为研究对象,采用金相电镜、数字电导率测试仪、XRD、热膨胀仪、激光热导仪和 PPMS 等手段研究合金的显微组织与性能。结果表明,Cu-5Fe 合金具有高导、高强(19.72 MS/m、580 MPa)和优良的导热性[267 W/(m·K)]、延展性以及独特的电磁屏蔽特性。

关键词 Cu-5Fe 合金; 高强高导; 显微组织; 薄带和箔材; 电磁屏蔽

中图分类号 TG146.1⁺1; TG113.25

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.08.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Microstructure and Properties of Cu-5Fe Alloy Thin Strip and Foil

Wen Jiaming^{1,2}, Yan Chaobo^{1,2}, Wang Wenbin³, Guo Chuangli³, Zhou Bin³, Liang Jianbin³,
Sun Junpeng³, Wang Qun³, Li Xiaohua^{1,2}

(1.Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials; 2.College of Materials Science and Engineering, Shenzhen University; 3.Xi'an Sirui Advanced Copper Alloy Technology Co., Ltd.)

Abstract: The microstructure and properties of Cu-5Fe thin strip and foil prepared by non-vacuum induction melting, semi-continuous casting, cold rolling and fine rolling were investigated by means of metallographic electron microscopy, digital conductivity tester, XRD thermal expansion tester, laser thermal conductivity tester and PPMS. The results indicate that Cu-5Fe alloy has high conductivity(19.72 MS/m) and strength(580 MPa), excellent thermal conductivity[267 W/(m·K)] and ductility, and unique electromagnetic shielding characteristics.

Key Words: Cu-5Fe Alloy, High Strength and Conductivity, Microstructure, Thin Strip and Foil, Electromagnetic Shielding

5G 通讯和智能数字技术的发展要求铜合金具有高强、高导、低膨胀系数、电磁屏蔽特性等性能。Cu-Fe 合金因具有优良的导电性、导热性、高强度和低膨胀系数,电磁屏蔽性以及低成本等特点受到广泛关注^[1~6]。近年来,国内外对 Cu-Fe 合金的研究集中在时效处理^[7]、组织性能分析^[8]、辅助加工工艺(电流和磁场^[9]、快速凝固技术^[10]),以及 Fe 的晶界扩散机理解释^[11]、凝固组织演变^[12]研究,为 Fe 和 Cu 之间的均匀混合探索方法^[13,14]等。

Cu-Fe 合金最早以薄带的方式应用于 OLED 屏背板材料,随后 Cu-Fe 合金薄带在电磁波屏蔽、空调连接器、卷筒电机也得到应用。后来利用 Cu-Fe 合金箔材的超薄特性和磁性能,将其应用于微电子器件的电磁波屏蔽方面^[1,15]。国内,将 Cu-Fe 合金应用到大功率线路板锡焊烙铁头,并开发了 16 μm 以及 12 μm 厚的 Cu-5Fe 合金箔材^[16],但是 Cu-5Fe 合金薄带和箔材应用仍

较少。因此,本课题以非真空感应熔炼、半连续铸造和冷轧以及精轧制备的 Cu-5Fe 薄带和箔材为研究对象,研究合金的显微组织与性能,以拓宽 Cu-5Fe 合金的应用范围。

1 试验材料与方法

采用非真空感应熔炼炉熔炼 Cu-50Fe 中间合金和质量分数为 99.95% 的电解 Cu 板,采用半连续铸造与电磁搅拌工艺制备 Cu-5Fe 合金锭^[6],经步进炉加热、热轧及双面铣削后再冷轧,在氩气气氛下的强对流钟罩炉里进行中间退火,成品利用气垫式连续退火,再经清洗、矫直、切边后得到薄带。将厚 0.1 mm 的薄带通过精轧机反复轧制,得到厚 16 μm 的 Cu-5Fe 合金箔材,见图 1。采用电感耦合等离子发射光谱仪(Optima 8000)测试 Cu-5Fe 合金薄带和箔材的成分,见表 1。

收稿日期:2021-12-30;修改稿收到日期:2022-02-10

第一作者简介:温佳明,男,1996 年出生,硕士研究生,广东深圳(518060),E-mail:1054668780@qq.com

通信作者:黎晓华,男,1969 年出生,高级工程师,广东深圳(518060),E-mail:lxh@szu.edu.cn

引用格式:温佳明,颜朝波,王文斌,等. Cu-5Fe 合金薄带和箔材组织与性能研究[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(8):1 012-1 015.

WEN J M, YAN C B, WANG W B, et al. Microstructure and properties of Cu-5Fe alloy thin strip and foil[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(8):1 012-1 015.

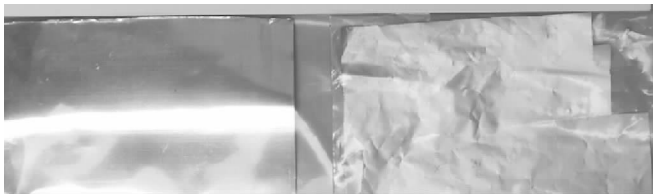


图 1 Cu-5Fe 薄带和箔材

Fig.1 Cu-5Fe thin strip and foil

表 1 Cu-5Fe 薄带和箔材的化学成分

材料	w_B	
	Fe	Cu
Cu-5Fe 薄带	5.39	94.61
Cu-5Fe 箔材	5.28	94.72

采用 IM4000Plus 离子刻蚀机对薄带和箔材进行截面加工制备 SEM 试样,将试样托固定于舱室内,抽真空后设置加速电压为 6 kV 和放电电流为 500 mA,并保持 30 s 以上,2 h 后充气取样。采用日立 Su-8100 场发射扫描电镜观察试样组织形貌,采用背散射信号和低电压观察;对试样进行打磨和抛光后,在酒精溶液中超声清洗 5 min,再利用 Su-70 场发射扫描电镜观察试样表面形貌;利用 Miniflex-600 型 X 射线衍射仪测试 Cu-Fe 合金材料的物相结构;利用 PZ60A 数字电导率测试仪测量其电导率,试样尺寸为 10 mm×10 mm;采用 TMA 402 F3 热机械分析仪测试合金的热导率,载荷为 1 N,在 N₂ 保护下以 5 ℃/min 的速率从 25 ℃升到 300 ℃;截取尺寸为 130 mm×13 mm 的试样,在 125 ℃烘箱中烘烤 5 h,冷却后采用微机控制万能材料

试验机(20 kN)进行抗拉强度和伸长率测试,拉伸速率为 5 mm/min,测试标准参考 IPC-TM-650 2.4.18.1A;利用 PPMS 测试 Cu-5Fe 薄带和箔材磁性能。

2 试验结果及分析

2.1 Cu-5Fe 合金组织与表面微观形貌

图 2 为室温下 Cu-5Fe 薄带和箔材的 X 射线衍射图谱。可以看出,Cu-5Fe 薄带和箔材组织均由 Cu 基体和 α -Fe 相组成^[17]。图 3 和图 4 为 Cu-5Fe 薄带和箔材截面 SEM 形貌。可以看出,冷轧后 Cu-5Fe 合金中层状 α -Fe 第二相沿轧制方向分布,见图 3a 和图 3d 方框处,这样的带状类纤维分布能够有效地增加第二相与 Cu 基体的润湿性;同时体心立方(BCC)结构的 Fe 相分布在面心立方(FCC)结构的 Cu 基体中,并与 Cu 本身优良的延展性相结合,能够改善因 Fe 的加入而降低材料延展性。经过精轧的 Cu-5Fe 合金箔材比薄带纤维带更加细小,第二相分布更加密集,因而能提升材料的

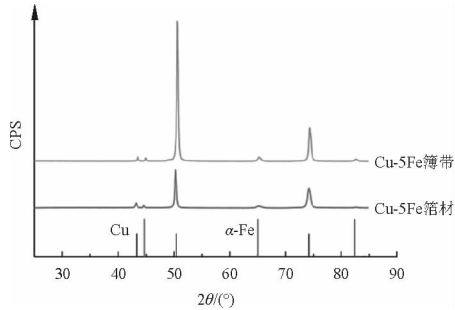


图 2 Cu-5Fe 薄带和箔材的 X 射线图谱
Fig.2 X-ray pattern of Cu-5Fe thin strip and foil

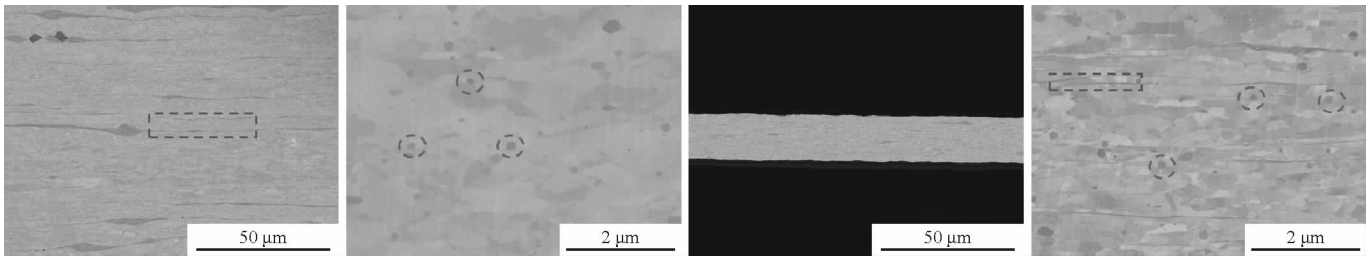


图 3 Cu-5Fe 薄带和箔材的截面 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of cross section of Cu-5Fe strips and foil

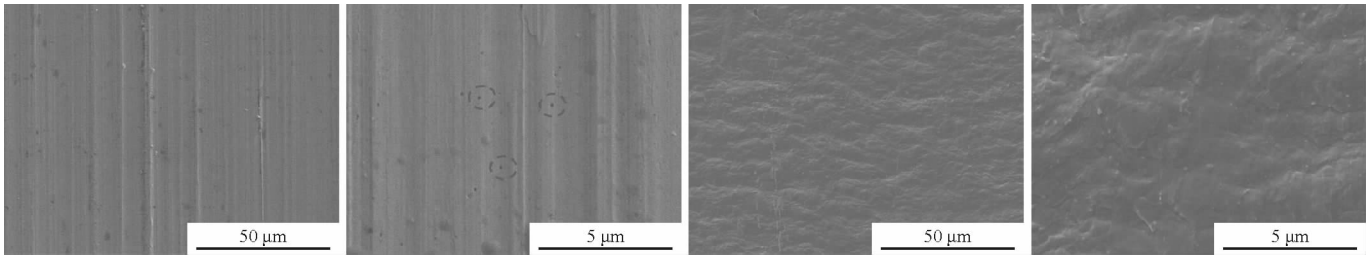


图 4 Cu-5Fe 薄带和箔材沿轧制方向的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of Cu-5Fe thin strip and foil along the rolling direction

抗拉强度。此外,由于在制备过程中利用外加电磁搅拌,促进 Fe 相在铜基体中以分散均匀的亚纳米颗粒形式存在,见图 3b 和图 3d。

从图 4a 可知,轧制后 Cu-5Fe 薄带呈现垂直条纹且存在一些冷轧后的微孔隙;而 Cu-5Fe 箔材表面的形貌更加粗糙,表面无明显的孔隙。这是由于 Cu 基固溶体中较均匀分布球状富 Fe 相及带状富 Fe 相,部分富 Fe 相在轧制过程变形拉长,两相有明显的界面,同时大的球状颗粒界面有分离特征,是影响薄带表面存在孔隙的主要原因。这种不连续的带状纤维 Fe 相会减弱 Cu-5Fe 薄带的电磁屏蔽特性。

2.2 Cu-5Fe 合金的综合性能

表 2 为高导高强合金与 Cu-5Fe 薄带(箔)的力学性能和电导率尺寸。可见 Cu-5Fe 薄带的抗拉强度低于 Cu-5Fe 箔的,但 Cu-5Fe 箔的伸长率小于薄带的 5%,表明厚度的增加使 Cu-5Fe 薄带有更好的延展性和塑性;Cu-5Fe 薄带的导电性比箔材的更好,其中薄带的电导率能够达到 19.72 MS/m,接近箔的两倍,与 C7025 合金(Cu-Ni 合金)导电性相近。这可能是 Cu-5Fe 箔材组织中 Fe 相分布更加均匀和粒径更小的亚纳米的颗粒,有效地增加了 Cu 基体的电阻,降低了导电性所致。Ni-58Fe 合金的抗拉强度为 650.0 MPa,但导电性能最差。OMCL-1(Cu-Cr 合金)具有最高的电导率和伸长

表 2 高导高强合金与 Cu-5Fe 薄带(箔)的力学性能和电导率^[18~20]

Tab.2 Comparison of mechanical properties and electrical conductivity between high conductivity and high strength alloy and Cu-5Fe strip(foil)			
材料	抗拉强度/MPa	伸长率/%	电导率/(MS·m ⁻¹)
Cu-5Fe 薄带	530.0	5.0	19.72
Cu-5Fe 箔材	580.0	2.5	9.048
Ni-58Fe	650.0	—	1.566
C7025	588.0	3.5	20.30
OMCL-1	530.0	8.0	47.56

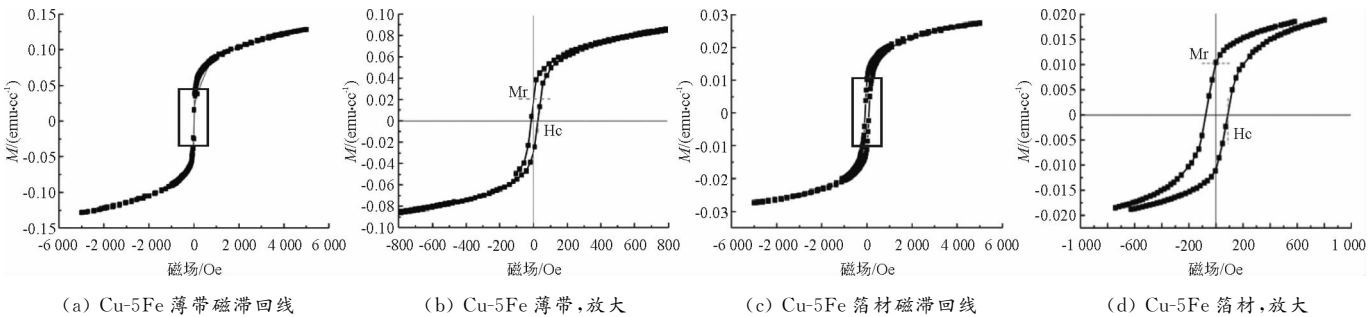


图 5 Cu-5Fe 薄带和箔材的磁性能参数

Fig.5 Magnetic properties of Cu-5Fe thin strips and foil

合金具备一定的电磁屏蔽特性^[23,24]。

综合分析可知,Cu-5Fe 薄带具有优异的导热性能,

率。

表 3 为高导高强合金与 Cu-5Fe 薄带(箔)热导率和热膨胀系数比较。可以看出,Cu-Fe 合金组织对合金热导率和热膨胀系数影响较大,Cu-5Fe 箔材及薄带材料都呈各向异性。常温下,Cu-5Fe 薄带的热导率为 267.0 W/(m·K),高于 Cu-5Fe 箔、Ni-58Fe、C7025,略低于 OMCL-1 的,表明了其导热性能较好。Ni-58Fe 合金导热性能最差,仅为 0.04 W/(m·K),导致了其低的热膨胀系数。

表 3 高导高强合金与 Cu-5Fe 薄带(箔)热导率和热膨胀系数比较^[18~20]

Tab.3 Comparison of thermal conductivity and thermal expansion coefficient between high conductivity and high strength alloy and Cu-5Fe strip (foil)				
试样	测试温度/℃	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	测试温度/℃	热膨胀系数/(10 ⁻⁶ ·℃ ⁻¹)
Cu-5Fe 薄带		267.0		16.9
Cu-5Fe 箔材		179.0		16.7
Ni-58Fe	25	0.04	300	4.7
C7025		147.0		17.6
OMCL-1		301.0		17.0

图 5 为 Cu-5Fe 薄带和箔材的(温度为 300 K,磁场范围为-5 000~5 000 Oe)磁性能参数。采用平均方法^[21]得到了磁矫顽力 H_c ,剩余磁化强度 M_r ,饱和磁化强度 M_s 。Cu-5Fe 薄带的 H_c 为 26.65 Oe, M_r 为 0.02 emu/cm³;Cu-5Fe 箔的 H_c 为 87.69 Oe, M_r 为 0.01 emu/cm³;同时 Cu-5Fe 薄带具有比 Cu-5Fe 箔材更大的饱和磁感应强度。由图 2 可知,Cu-Fe 合金中的 Fe 以 α -Fe 形式存在,而 α -Fe 是铁磁性物质,因此具有自发磁化现象。从图 3 可见,Cu 基固溶体中较均匀分布球状及带状富 Fe 相,部分富 Fe 相在轧制过程变形拉长,使得两相存在明显界面。虽然 Cu-5Fe 合金中 Fe 在 Cu 基体含量不高,但是亚纳米磁性铁颗粒拉近了各颗粒之间的距离,增大磁性颗粒的相互作用,使 Cu-5Fe 合金的磁性能变得更加明显^[15,22]。这使 Cu-Fe

较高的抗拉强度和导电性,虽然热膨胀系数小于 Ni-58Fe 合金,但是与 OMCL-1、C7025 相似,因为独特的

磁性能、电磁屏蔽特性以及 Fe 的加入使 Cu-Fe 合金有内阻可控的特点,使 Cu-5Fe 薄带和箔材可作为电子器件电磁波屏蔽散热罩、连接器、引线框架用材料。

3 结 论

(1)采用非真空感应熔炼技术、外加电磁搅拌与半连续铸造技术,再通过冷轧以及精轧机分别制备出厚度为 0.1 mm 的 Cu-5Fe 薄带和 16 μm 的箔材。

(2)Cu-5Fe 薄带和箔材中 Fe 相是以带状或者弥散的亚纳米颗粒均匀分布在 Cu 基体中,而部分富 Fe 相在轧制过程中变形拉长,明显的相界面和球状颗粒的分离特征使厚度大(0.1 mm)的薄带产生了微孔隙。对 Cu-5Fe 薄带和 Cu-5Fe 箔材的磁性能参数分析以及自发磁化现象的 α -Fe 铁磁性物质表明了 Cu-5Fe 合金具有一定的电磁屏蔽特性。

参 考 文 献

- [1] 李龙健,于风云,李仁庚,等. 高性能铜合金研究现状及发展趋势[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(3): 293-298.
- [2] 朱承程,马爱斌,江静华,等. 高强高导铜合金的研究现状与发展趋势[J]. 热加工工艺, 2013, 42(2): 15-19,23.
- [3] 马涛,李运刚. Cu-Fe 合金的研究现状[J]. 铸造技术, 2016, 37(7): 1 311-1 314.
- [4] 张毅,刘平,田保红,等. 形变铜基原位复合材料的现状与发展前景[J]. 铸造技术, 2008, 29(3): 351-354.
- [5] ZHANG J T, CUI X C, WANG Y H. Liquid phase separation in immiscible Cu-Fe alloys[J]. International Journal of Cast Metals Research, 2018, 31(2): 87-92.
- [6] 周斌,郭创立,孙君鹏,等. Cu-5Fe 合金薄板带的研制与应用[J]. 电工材料, 2021(4): 19-22.
- [7] 姚再起,葛继平,刘书华,等. 新型接触线材料的研究[J]. 中国铁道科学, 2004, 25(6): 99-102.
- [8] 黄国杰,谢水生,程镇康,等. KFC 铜合金带材的生产工艺研究[J]. 稀有金属, 2005, 29(2): 228-231.
- [9] 刘云霞. 电流、磁场作用下 C19400 合金时效行为研究[D]. 沈阳:东北大学, 2012.

- [10] 焦何生. 快速凝固 Cu-(30,35)%Fe 合金微观组织的分析研究[J]. 南方金属, 2020(4): 5-8.
- [11] PROKOSHKINA D, ESIN V A, DIVINSKI S V. Experimental evidence for anomalous grain boundary diffusion of Fe in Cu and Cu-Fe alloys[J]. Acta Materialia, 2017, 133: 240-246.
- [12] LIU S C, JIE L C, GUO Z K, et al. Solidification microstructure evolution and its corresponding mechanism of metastable immiscible Cu₈₀Fe₂₀ alloy with different cooling conditions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 742: 99-106.
- [13] DESAUTELS R D, PAIDI V K, FREELAND J W, et al. Interface-engineered control of Fe/Cu thin film magnetism[J]. ACS Appl. Electron. Mater., 2019(1): 2 047-2 060.
- [14] TIAN G Y, MOROZOV M, TAKAHASHI S. Pulsed eddy current testing of thermally aged and cold-rolled Fe-Cu alloys[J]. IEEE Trans. Magn., 2013, 49(1): 517-523.
- [15] 吴琼. 从 Cu-Fe 合金突破看铜加工业突破[J]. 中国有色金属, 2021, 15(4): 3-5.
- [16] 张小红. Cu-Fe 合金——新材料技术革命[J]. 中国有色金属, 2021, 15(4): 27-31.
- [17] 葛继平,姚再起. 高强度高导电的形变 Cu-Fe 原位复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 568-573.
- [18] 庞胜乾,黎晓华. 手机快充端子铜镍硅引线框架材料研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(10): 1 154-1 157.
- [19] 李莉娟,曹琪,翟启杰. 热处理工艺对 Fe-42Ni(4J42)冷轧板组织及力学性能的影响[J]. 材料导报, 2011, 25(4): 94-96, 103
- [20] 王晓娟,蔡薇,柳瑞清. 铜合金引线框架材料现状与发展[J]. 江西有色金属, 2004, 18(1): 31-34.
- [21] 王建国,邵雪辉. 磁滞回线的物理机理[J]. 河北建筑工程学院学报, 2001, 19(3): 90-92.
- [22] 张盼,刘平,刘新宽,等. 不同成分 Cu-Fe 合金组织与性能变化研究[J]. 铸造技术, 2018, 39(3): 506-511.
- [23] 刘张硕,刘骥,戴洋,等. 仿生构筑超薄 MXene/CNC 电磁屏蔽复合薄膜[J]. 无机材料学报, 2020, 35(1): 99-104.
- [24] 田宏,刘哲,汪秀琛,等. 铁氧体微粒对电磁屏蔽织物屏蔽性能的影响[J]. 棉纺织技术, 2020, 48(9): 32-37.

(编辑:刘晨辉)

我国镁电池研发实现突破

近日,中国科学院青岛生物能源与过程研究所固态能源系统技术中心研究团队设计开发了一种具有自支撑特性的单离子导电聚合物基镁电解质,表现出优异的综合电化学性能。利用该聚合物电解质组装的镁二次电池能够在 150 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下正常运行,为地下资源勘探、火星探测等高温特种电源领域提供了技术储备。

目前,商业化的锂离子电池通常在工作温度超过 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,会出现显著的性能下降,甚至会发生热失控和爆炸,造成严重的安全事故。镁因具有化学稳定性好、熔点高(651 $^{\circ}\text{C}$)和不易生长枝晶等特点而表现出较高的安全性。

中国是全球最大的镁及镁加工产品的生产国和出口国,因此,我国发展镁电池具有得天独厚的资源优势和产业优势,相信未来我国在镁电池领域将取得更大的成就。

(摘自中国有色金属报)