

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018年3月15日 (15.03.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/045695 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 9/00 (2006.01) C22F 1/08 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/000536
- (22) 国际申请日: 2017年8月18日 (18.08.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610813189.5 2016年9月9日 (09.09.2016) CN
- (71) 申请人: 宁波博威合金板带有限公司(NINGBO POWERWAY ALLOY PLATE & STRIP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省宁波市鄞州经济开发区宏港路288号, Zhejiang 315145 (CN)。宁波博威合金材料股份有限公司(NINGBO POWERWAY ALLOY MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省宁波市鄞州区云龙镇太平桥, Zhejiang 315137 (CN)。
- (72) 发明人: 裴勇军(PEI, Yongjun); 中国浙江省宁波市鄞州区云龙镇太平桥宁波博威合金材料股份有限公司, Zhejiang 315137 (CN)。王继军(WANG, Jijun); 中国浙江省宁波市鄞州区云龙镇太平桥宁波博威合金材料股份有限公司, Zhejiang 315137 (CN)。张儿(ZHANG, Er); 中国浙江省宁波市鄞州区云龙镇太平桥宁波博威合金材料股份有限公司, Zhejiang 315137 (CN)。宋玉波(SONG, Yubo); 中国浙江省宁波市鄞州区云龙镇太平桥宁波博威合金材料股份有限公司,

Zhejiang 315137 (CN)。胡仁昌(HU, Renchang); 中国浙江省宁波市鄞州经济开发区宏港路288号宁波博威合金板带有限公司, Zhejiang 315145 (CN)。李娟(LI, Juan); 中国浙江省宁波市鄞州区云龙镇太平桥宁波博威合金材料股份有限公司, Zhejiang 315137 (CN)。李威威(LI, Weiwei); 中国浙江省宁波市鄞州区云龙镇太平桥宁波博威合金材料股份有限公司, Zhejiang 315137 (CN)。田梦涛(TIAN, Mengtao); 中国浙江省宁波市鄞州经济开发区宏港路288号宁波博威合金板带有限公司, Zhejiang 315145 (CN)。

- (74) 代理人: 宁波诚源专利事务所有限公司(NINGBO CHANNEL PATENT ATTORNEYS OFFICE); 中国浙江省宁波市解放南路65号阳光大厦16层, Zhejiang 315010 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

(54) Title: SOFTENING RESISTANT COPPER ALLOY, PREPARATION METHOD, AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 抗软化铜合金、制备方法及其应用

(57) Abstract: A softening resistant copper alloy, a preparation method, and an application thereof, the anti-softening copper alloy consisting of: 0.1-1.0wt% of Cr; 0.01-0.2wt% of Zr; 0.01-0.10wt% of Si; less than or equal to 0.10wt% of Fe; and copper and inevitable impurities as balance. The microstructure of the copper alloy contains an elementary Cr phase, a Cu_3Zr phase and a Cr_3Si phase. In the copper alloy, an appropriate amount of silicon is added to form a Cr_3Si compound to improve the high temperature softening resistance of the material; and the elementary Cr phase and the Cu_3Zr phase are used for reinforcing a copper alloy matrix; and the strength and the high temperature softening resistance of the material are further improved by controlling the content of Fe impurity under the synergistic effect of the Cr_3Si phase and the elementary Cr phase. The copper alloy can be applied to contact lines and welding materials to prolong the service life of the materials.

(57) 摘要: 一种抗软化铜合金、制备方法及其应用, 其中抗软化铜合金的组成为: Cr: 0.1-1.0wt%, Zr: 0.01-0.2wt%, Si: 0.01-0.10wt%, Fe: $\leq 0.10\text{wt}\%$, 其余为铜和不可避免的杂质, 该铜合金微观结构含有单质Cr相, Cu_3Zr 相和 Cr_3Si 。铜合金采用添加适量硅元素形成 Cr_3Si 化合物提升材料抗高温软化效果, 同时以单质Cr相和 Cu_3Zr 相强化铜合金基体, 利用 Cr_3Si 相和单质Cr相的协同作用, 并通过控制Fe杂质的含量, 进一步提升材料的强度和抗高温软化性能。该铜合金可在接触线与焊接材料上应用, 提升材料的使用寿命。

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))
- 关于申请人有权要求在先申请的优先权(细则4.17(iii))
- 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

抗软化铜合金、制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及铜合金制造领域，尤其涉及一种抗软化铜合金、制备方法及其应用，属于合金新材料技术领域。

背景技术

焊接是一种以加热、高温或高压的方式接合金属或其他材料的制造工艺技术。

目前主要有三种方式完成接合材料的目的：熔焊、压焊和钎焊。焊接过程中，工件和焊料熔化形成熔融区域，熔池冷却凝固后便形成材料之间的连接。这一过程中，通常还需要施加压力。焊接的能量来源有很多种，包括气体焰、电弧、激光、电子束、摩擦和超声波等。19世纪末之前，唯一的焊接工艺是铁匠沿用了数百年的金属锻焊。最早的现代焊接技术出现在19世纪末，先是弧焊和氧燃气焊，稍后出现了电阻焊。20世纪早期，随着第一次和第二次世界大战开战，对军用器材廉价可靠的连接方法需求极大，故促进了焊接技术的发展。随着焊接机器人在工业应用中的广泛应用，研究人员仍在深入研究焊接的本质，继续开发新的焊接方法，以进一步提高焊接质量。

纵观现代焊接技术装备的发展，焊接设备自动化及提升生产效率是焊接技术发展的主要驱动力。因铜合金具有良好的强度及电性能，故而在焊接设备中有许多耗材使用铜及其合金，如电阻焊中的电极帽、钎焊中的导电嘴等。随着现代自动化装备尤其是焊接机器人的使用，对导电嘴、电极帽等铜合金的要求日益提高，尤其是其抗高温软化的能力。焊接过程中，由于需加热、高温或高压，因此实际铜合金耗材的使用环境经常是在很高的温度下，所以对铜合金的要求也越来越高。在其他领域内，也存在材料在高温环境下使用的例子，比如电气化铁路接触线，其也需在比较高的温度下长时间使用。因此，开发一款抗高温软化性能更加优良的铜合金便成了迫切的要求。

目前，实际推广的焊接装备导电嘴、电极帽以及电气化铁路接触线等产品多采用传统的铜铬锆合金（如美标 C18150），因其具有优良的强度与导电性能，在上述领域内被广泛应用。但随着机械自动化水平的逐步提高，焊接等行业基本开始采用机器人策略，以提升生产效率。这种改变就将对零部件的原材料性能提出新的要求，首当其冲的就是抗高温软化性能，因为抗高温软化性能好，零部件的耗损就小，导致零部件的使用寿命提高，并且焊接过程中的精度也会随之提高。目前传统的铜铬锆合金（如美标 C18150）其抗高温软化性能为在 580℃ 下，其硬度损失值在 15% 以上，这已不能满足相关行业的发展要求，因此，提高材料的抗高温软化性能成了目前迫切的需求。

发明内容

本发明的目的是提供一种抗高温软化性能更加优异的铜合金，解决了目前铬锆铜合金的抗高温软化性能待提升的问题。

为解决上述问题，通过下面所述技术方案实现：一种抗软化铜合金，所述合金的组成为：Cr：0.1-1.0wt%，Zr：0.01-0.2wt%，Si：0.01-0.10wt%，Fe：≤0.10 wt%，其余为铜和不可避免的杂质，该铜合金微观结构含有单质Cr相、Cu₅Zr相和Cr₃Si相。本发明铜合金采用添加适量硅元素形成Cr₃Si化合物提升材料抗高温软化效果，同时以单质Cr相和Cu₅Zr相强化铜合金基体，并利用Cr₃Si相和单质Cr相的协同作用，并通过控制Fe杂质的含量，进一步提升材料的强度和抗高温软化性能。

各合金元素及相关析出相在铜中的作用如下：

铬常温下在铜中的固溶度很小，只有不到0.5%，但在高温时固溶度相对较大，可达0.65%，因此可实现析出强化，是本发明铜合金中的主要强化元素。在铜合金中，利用热处理可得到单质Cr的弥散强化相粒子，对铜基体形成强化效果。在强化铜基体的同时，Cr还会与铜基体中固溶的Si形成Cr₃Si化合物，经研究发现Cr₃Si化合物为高温稳定化合物相，即使在800℃高温下也不会发生溶解，因此其抗高温软化能力极强。本发明青铜合金铬含量为0.1-1.0%，若铬含量小于此范围，Cr与Si很难形成Cr₃Si，即使形成，数量也不多，不能起到应有的作用，而若铬含量大于此范围，铬将大量析出形成强化相，导致铬在晶界处大量积聚，破坏材料的塑性。

锆在铜合金中有一定的溶解度。锆加入可提高铜基体的再结晶温度，提升铜合金的耐高温软化能力。而且锆会与铜形成Cu₅Zr中间化合物，对铜基体起到强化作用，同时提升铜合金的电性能。本发明铜合金锆含量在0.01-0.2%，若低于此范围，则起不到作用，而高于此范围，虽对合金能够起到强化作用，但会大大降低合金的导电性，影响合金的综合性能。

硅在铜中有一定的固溶度，可强化铜合金基体，但对铜的导电性影响较大，可大幅降低铜合金的导电率。但当铜合金中有适量的铬时，其可形成Cr₃Si相化合物，Cr₃Si为析出相，析出后可大幅提升材料的导电性，因此对铜合金综合性能有好的影响。本发明铜合金硅含量在0.01-0.1%，若低于此范围，则铜合金中形成的Cr₃Si相不足，无法起到作用，而若高于此范围，虽可形成足够的Cr₃Si相，但会大大降低Cr的析出量，影响合金的综合性能。

在本发明中，Fe作为杂质元素而控制，少量的Fe有利于强度的提高，但过高的Fe会影响导电率，因此，在本发明中将Fe含量控制在0.10 wt%以下。

本发明铜合金的微观结构中的单质Cr相、Cu₅Zr相和Cr₃Si相的作用分别如下：

Cr₃Si相为合金初生相，在合金液态及结晶过程中产生，其在高温下具有稳定的结构和性能，在800℃下依旧可保持原始结构而不溶解，因此可大幅度提升合金的抗高温

软化能力。Cu₅Zr 相为本发明铜合金中主要析出强化相之一，其在合金固溶处理后全部溶入铜基体形成过饱和固溶体，在随后的时效过程中从铜基体中析出，弥散分布于合金中。Cu₅Zr 相析出后，对位错起到钉扎作用，从而提升铜基体的强度和硬度，同时由于其析出，使得铜基体变得纯净，对电子的阻碍作用减小，电阻率减小而导电率得以大幅度提升。本发明铜合金中的另外一种强化相是单质 Cr 相，其生成原理与 Cu₅Zr 相类似，都产生于合金的热处理中，固溶处理后全部溶入铜基体形成过饱和固溶体，在随后的时效过程中从铜基体中析出，弥散分布于合金中。单质 Cr 相是本发明合金中最重要的强化相，对合金的强度提升起到至关重要的作用。

本发明合金的 3 个主要强化相既独立存在，又有一定的依存关系，通过添加合适的合金元素比列，形成合理比例的相，对合金的性能有重要作用。单质 Cr 相是合金中的主要强化相，对合金强化起主要作用，Cr₃Si 相为高温相，对合金抗高温软化起主要作用，而 Cu₅Zr 相是另一中强化相，不仅可以强化合金，同时可以增加形核质点，细化单质 Cr 相和 Cr₃Si 相，并使其弥散分布，进而提升强度和抗高温软化效果。

可选的，单质 Cr 相、Cr₃Si 相，满足如下关系：

设单质 Cr 相重量为 X，Cr₃Si 相重量为 Y，则： $0 < X/Y < 20$ 。

当强化相达到该比例要求时，该铜合金的抗高温软化性能及强度将得到大幅度的提升。当强化相比例大于 20 时，合金中的 Cr₃Si 相数量极少，则合金的抗高温软化性能达不到要求。

可选的，该铜合金含有，Mg：0.0001-0.10wt%。设置该比例的镁，可固溶于铜基体中，对铜合金起到强化的效果，并对铜合金的导电性能影响较小；同时可以有效的清除铜合金中的氧，降低铜合金的氧含量，提升材料品质。

可选的，该铜合金还包括 0.01%-2.5wt% 的 Co, Zn, Mn, Sn, Nb 元素的任意一种或两种以上，其总和不超过 3.5wt%。上述合金元素加入铜合金中，都可以起到固溶强化、提高材料再结晶温度，进而提升材料软化温度的作用。但上述合金元素加入量不宜太大，否则会大大降低材料的导电性能。

可选的，该铜合金的软化温度 $\geq 580^{\circ}\text{C}$ 。当铜合金的软化温度 $\geq 580^{\circ}\text{C}$ 时，可大幅提升材料对各类焊接工艺的需求，提升焊接材料的使用寿命。

铜合金的软化温度通过实验测定。一般情况下，当材料在某一温度下保温 2 小时，然后入水冷却，测试处理后的材料硬度，如处理后的材料硬度损失量在 15% 以内，则认为此温度下材料未软化，反之认为材料软化。传统铜铬锆合金其软化温度在 550°C 左右，其在 550°C 下保温 2 小时，然后入水冷却，其处理后的材料硬度损失量约为 13-15% 左右，如果是 580°C ，则其硬度损失量远大于 15%。因此传统的铜铬锆合金其软化温度为 550°C 。而本发明铜合金在上述实验条件下， 550°C 时材料硬度损失量在 4-8%， 580°C 时材料硬度损失量也不超过 10%，因此本发明铜合金的软化温度 $\geq 580^{\circ}\text{C}$ 。

本发明还公开了一种抗软化铜合金的制备方法，包括下述步骤：合金化处理精炼——浇注铸锭——锯锭加热挤压——固溶热处理——拉伸及拉拔——时效热处理——矫直精整；

其中所述合金化处理和覆盖保护精炼的熔铸温度为 1150℃-1350℃；所述热挤压温度为 850℃-950℃；所述固溶处理温度为 850℃-1000℃，冷却介质为水，冷却速度为 10℃/min-150℃/s；冷拉拔加工率为 20%-60%；所述的时效热处理温度为 450℃-520℃，保温时间为 2h-4h。利用该生产工艺可使生产出来的材料，其单质 Cr 相、Cu₅Zr 相、Cr₃Si 相尺寸合理，分布更弥散，提高了发明铜合金的各项性能。

本发明公开抗软化铜合金在接触线与焊接材料上的应用。

与现有技术相比，本技术方案具有以下优点：

1、本发明铜合金采用添加适量硅元素形成 Cr₃Si 化合物提升材料抗高温软化效果，同时以单质 Cr 相和 Cu₅Zr 相强化铜合金基体，并利用 Cr₃Si 相和单质 Cr 相的协同作用，并通过控制 Fe 杂质的含量，进一步提升材料的强度和抗高温软化性能；

2、本发明铜合金的软化温度 ≥ 580℃，更好地满足焊接和接触线领域对铜合金各项性能的要求。

具体实施方式

下面通过具体实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整的描述。

为避免重复，现将本具体实施方式所涉及的技术参数统一描述如下，实施例中不再赘述：

wt%：重量百分比。

%IACS：用来表征金属或合金的导电率（参比于标准退火纯铜）。一般定义标准退火纯铜的导电率为 100%IACS，即是 5.80E+7(1/Ω·m) 或 58(m/Ω·mm²)。其值为国际退火铜标准规定的电阻率（不管是体积和质量的）对相同单位试样电阻率之比乘以 100。

HR:洛氏硬度。

Rem.:余量。

实施例 1-20

表 1： 本发明抗软化铜合金的成份组成实例（重量%）：

成分 实施例	化学成分 (wt%)						
	Cr	Zr	Si	Mg	Fe	其他元素	Cu
实施例 1	0.10	0.010	0.015	—	—	—	Rem.
实施例 2	0.187	0.016	0.010	0.018	0.027	—	Rem.

实施例 3	0.192	0.189	0.027	0.014	0.017	—	Rem.
实施例 4	0.24	0.027	0.022	0.035	0.009	—	Rem.
实施例 5	0.297	0.029	0.026	0.043	0.028	—	Rem.
实施例 6	0.367	0.046	0.026	0.016	0.009	—	Rem.
实施例 7	0.43	0.048	0.035	0.006	0.042	—	Rem.
实施例 8	0.46	0.059	0.038	0.068	0.021	—	Rem.
实施例 9	0.51	0.06	0.065	0.072	0.057	—	Rem.
实施例 10	0.59	0.072	0.046	0.088	0.068	—	Rem.
实施例 11	0.64	0.079	0.028	0.096	0.079	—	Rem.
实施例 12	0.68	0.085	0.067	0.005	0.100	—	Rem.
实施例 13	0.75	0.091	0.096	0.052	0.062	—	Rem.
实施例 14	0.81	0.115	0.062	0.002	0.004	—	Rem.
实施例 15	0.84	0.127	0.042	0.017	0.037	—	Rem.
实施例 16	0.89	0.149	0.019	0.002	0.023	—	Rem.
实施例 17	0.89	0.147	0.031		0.021	Nb:0.031	Rem.
实施例 18	0.95	0.176	0.079	0.021	0.023	Nb:0.097	Rem.
实施例 19	0.87	0.177	0.082	0.031	0.014	Co:0.12	Rem.
实施例 20	1.00	0.200	0.100	0.012	0.067	Zn:0.13	Rem.
对比例	0.92	0.051	0.0021	0.013	0.032	—	Rem.

分别按表 1 实施例 1-20 中所述的抗软化铜合金的成份及其质量百分比配料，然后经熔炼、铸锭、加工成型，最后以 1-30℃/min 的平均升温速度升温至 450℃-520℃，保温时间为 2h-4h，得本发明实施例 21-40 的抗软化铜合金成品（得到成品的实施例 21-40，其分别对应实施例 1-20 中所述的抗软化铜合金的成份及其质量百分比配料）。

对实施例 21-40 中抗软化铜合金成品的微观组织结构进行分析，结果如表 2 所示。

本发明实施例 21-40 中抗软化铜合金主要通过所添加的各种合金元素以及特定的时效处理，形成不同性质的微观中间相及单质，这些微观相弥散的分布于铜基体中，使得铜合金的各种性能得到有效改善，本发明实施例 21-40 抗软化铜合金的相关相及其含量见表 2。

表 2 本发明实施例 21-40 中抗软化铜合金的中间相及其含量

实施例 第二相	Cr (wt%)	Cr ₃ Si (wt%)	Cu ₅ Zr (wt%)
实施例 21	0.0525	0.0975	0.0495
实施例 22	0.1045	0.0975	0.072
实施例 23	0.0435	0.1755	0.8505
实施例 24	0.119	0.143	0.1215
实施例 25	0.154	0.169	0.1305
实施例 26	0.224	0.169	0.207
实施例 27	0.2375	0.2275	0.216
实施例 28	0.251	0.247	0.2655
实施例 29	0.1525	0.4225	0.27
实施例 30	0.337	0.299	0.324
实施例 31	0.486	0.182	0.3555
实施例 32	0.3115	0.4355	0.3825
实施例 33	0.0312	0.624	0.4095
实施例 34	0.469	0.403	0.5175
实施例 35	0.609	0.273	0.5715
实施例 36	0.7855	0.1235	0.6705
实施例 37	0.7195	0.2015	0.6615
实施例 38	0.5155	0.5135	0.792
实施例 39	0.419	0.533	0.7965
实施例 40	0.4365	0.6305	0.873
对比例	0.92	—	0.2295

分别按表 1 实施例 1-20 中所述抗软化铜合金的成份及其质量百分比配料, 然后采用合金化处理和覆盖保护精炼的熔铸温度为 1150℃-1350℃; 所述热挤压温度为 850℃-950℃; 所述固溶处理温度为 850℃-1000℃, 冷却介质为水, 冷却速度为 10℃/min-150℃/s; 冷拉拔加工率为 20%-60%; 所述的时效热处理温度为 450℃-520℃, 保温时间为 2h-4h, 最后精整成 Φ8 的与实施例 1-20 中所述抗软化铜合金的成份及其质量百分比配料相对应的实施例 41-60 的抗软化铜合金棒材成品。

按相关国家及行业标准规定方法检测本发明实施例 41-60 抗软化铜合金棒材的抗拉强度、硬度、导电率、软化温度, 试验结果见表 3。其中, 室温拉伸试验按照《GB/T228.1-2010 金属材料拉伸试验第 1 部分: 室温试验方法》在电子万能力学性能试验机上进行, 试样采用比例系数为 5.65 的圆形横截面比例试样。导电率测试按照《GB/T3048-2007 电线电缆电性能试验方法第 2 部分: 金属材料电阻率试验》, 本试验仪器为 ZFD 微电脑电桥直流电阻测试仪, 样品长度为 1000mm, 用%IACS 表示。硬度测试按照《GB/T 230.1-2009 金属材料 洛氏硬度试验》方法在硬度计上进行测试。

表 3: 本发明实施例 41-60 中抗软化铜合金棒材的性能试验结果

性能	抗拉强度 (MPa)	硬度 (HR)	导电率
----	------------	---------	-----

实施例			(%IACS)
实施例 41	472	75	90.1
实施例 42	491	77	88.6
实施例 43	482	75	91.1
实施例 44	487	78	86
实施例 45	496	78	85.7
实施例 46	499	80	86
实施例 47	489	81	84.2
实施例 48	492	80	85.1
实施例 49	498	82	83.8
实施例 50	506	81	84.1
实施例 51	517	84	81.2
实施例 52	528	86	79.1
实施例 53	509	82	76.4
实施例 54	558	87	75.2
实施例 55	537	85	76.3
实施例 56	568	85	77.7
实施例 57	566	87	77.5
实施例 58	571	86	76.8
实施例 59	573	86	75.7
实施例 60	578	88	75.2
对比例	495	85	83.1

本发明的抗拉强度 $\geq 470\text{MPa}$ ，洛氏硬度在 75 以上，导电率在 75%IACS 以上。

实施例 61-80

实施例 61-80 中抗软化铜合金的成份及其质量百分比与实施例 41-60 中的相同，即分别按表 1 实施例 1-20 中所述抗软化铜合金的成份及其质量百分比配料，然后采用合金化处理和覆盖保护精炼的熔铸温度为 1150°C - 1350°C ；所述热挤压温度为 850°C - 950°C ；所述固溶处理温度为 850°C - 1000°C ，冷却介质为水，冷却速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $150^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ；冷拉拔加工率为 20%-60%；所述的时效热处理温度为 450°C - 520°C ，保温时间为 2h-4h，最后精整成 $\Phi 8$ 的抗软化铜合金棒材成品。

按照《HB5420-89 电阻焊电极及辅助装置用铜及铜合金》要求方法进行软化温度测试。测试温度选择为 580°C ，结果列于表 4。

表 4：本发明实施例 61-80 中抗软化铜合金棒材的软化温度试验结果

实施例	原始硬度 (HRB)	580 $^{\circ}\text{C}$	
		软化后硬度 (HRB)	软化率 (%)
实施例 61	75	70	6.67

实施例 62	77	71	7.79
实施例 63	75	69	8
实施例 64	78	73	6.41
实施例 65	78	72	7.69
实施例 66	80	75	6.25
实施例 67	81	77	4.94
实施例 68	80	76	5
实施例 69	82	76	7.32
实施例 70	81	75	7.41
实施例 71	84	79	5.95
实施例 72	86	80	6.98
实施例 73	82	78	4.88
实施例 74	87	81.5	6.32
实施例 75	85	80	5.88
实施例 76	85	81	4.71
实施例 77	87	81	6.90
实施例 78	86	80	6.98
实施例 79	86	81	5.81
实施例 80	88	82	6.82
对比例	85	69	18.8

通过上述实施例，可以看出，本发明铜合金按标准实验方法，在 580℃下，硬度损失值都在 8%以下，而对比例的传统铜铬锆合金，其硬度损失值大于 18%，证明本发明

铜合金的抗高温软化性能有较大提升。

应用实施例

任选实施例 41-60 中的抗软化铜合金棒材制成焊接用器材。

任选实施例 41-60 中的抗软化铜合金棒材制成电气化铁路用接触线。

综上所述，本发明抗软化铜合金不仅具有高强度、良好的电性能，还具有优异的抗高温软化性能，特别适合用于焊接器械、电气化铁路用接触线等工业领域。

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。

权 利 要 求

1.一种抗软化铜合金，其特征在于，所述合金的组成为：Cr：0.1-1.0wt%，Zr：0.01-0.2wt%，Si：0.01-0.10wt%，Fe： ≤ 0.10 wt%，其余为铜和不可避免的杂质，该铜合金微观结构含有单质Cr相、Cu₅Zr相和Cr₃Si相。

2.根据权利要求1所述的抗软化铜合金，其特征在于，所述单质Cr相、Cr₃Si相，满足如下关系：

设单质Cr相重量为X，Cr₃Si相重量为Y，则： $0 < X/Y < 20$ 。

3.根据权利要求1所述的抗软化铜合金，其特征在于，该铜合金含有，Mg：0.0001-0.10wt%。

4.根据权利要求1或3所述的抗软化铜合金，其特征在于，该铜合金还包括0.01%-2.5wt%的Co, Zn, Mn, Sn, Nb元素的任意一种或多种，其中总和不超过3.5wt%。

5.根据权利要求1所述的抗软化铜合金，其特征在于，该铜合金的软化温度 ≥ 580 °C。

6.根据权利要求1至5中任意一项所述的抗软化铜合金的制备方法，其特征在于，包括下述步骤：合金化处理精炼——浇注铸锭——锯锭加热挤压——固溶热处理——拉伸及拉拔——时效热处理——矫直精整；

其中所述合金化处理和覆盖保护精炼的熔铸温度为1150°C-1350°C；所述热挤压温度为850°C-950°C；所述固溶处理温度为850°C-1000°C，冷却介质为水，冷却速度为10 °C/min-150°C/s；冷拉拔加工率为20%-60%；所述的时效热处理温度为420°C-520°C，保温时间为2h-4h。

7.权利要求1至5中任意一项所述的抗软化铜合金在接触线与焊接材料上的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/000536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 9/00 (2006.01) i; C22F 1/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 9/-; C22F 1/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CPRSABS, VEN, CNKI, DUXIU: 合金, 铜, 铬, 硅, 钴, 铁, 镁, Cr, Cu, Si, Zr, Mg, Fe, alloy, chromium, copper, silicon, zirconium, iron, ferrum, magnesium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	胡金力. 高强高导 Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si 合金的组织 and 性能. 中国优秀硕士学位论文全文数据库(电子期刊)工程科技第二辑. 31 August 2010 (31.08.2010), abstract, paragraphs 2 and 4, p. 13, and p.24, the last paragraph. (HU, Jinli. Microstructure and Properties of Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si Alloy with High Strength and Conductivity. CMFD (electronic journals) Engineering Technology 2)	1-7
PX	CN 106350698 A (NINGBO POWERWAY ALLOY BAND CO., LTD. et al.) 25 January 2017 (25.01.2017), claims 1-7	1-7
A	US 5705125 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP. et al.) 06 January 1998 (06.01.1998), entire document	1-7
A	CN 102534291 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 04 July 2012 (04.07.2012), entire document	1-7
A	CN 101113499 A (KOBE STEEL LTD.) 30 January 2008 (30.01.2008), entire document	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&”document member of the same patent family</p>
---	--

Date of the actual completion of the international search
03 November 2017

Date of mailing of the international search report
24 November 2017

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer

HU, Zhijing

Telephone No. (86-10) 62084762

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/000536

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101386925 A (XINGTAI XINHUI COPPER SPECIAL WIRES CO., LTD. et al.) 18 March 2009 (18.03.2009), entire document	1-7
A	CN 102471830 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 23 May 2012 (23.05.2012), entire document	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/000536

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106350698 A	25 January 2017	None	
US 5705125 A	06 January 1998	EP 0569036 A2	10 November 1993
		JP H05311284 A	22 November 1993
		JP 2531325 B2	04 September 1996
		JP H06154838 A	03 June 1994
		JP 2570559 B2	08 January 1997
		US 5391243 A	21 February 1995
		DE 69317323 T2	16 July 1998
		KR 100265242 B1	15 September 2000
		EP 0569036 A3	19 January 1994
		EP 0569036 B1	11 March 1998
CN 102534291 A	04 July 2012	None	
CN 101113499 A	30 January 2008	KR 100997287 B1	29 November 2010
		JP 4950584 B2	13 June 2012
		US 2008025867 A1	31 January 2008
		EP 1882751 A1	30 January 2008
		JP 2008031525 A	14 February 2008
		KR 20080011109 A	31 January 2008
		CN 101386925 A	18 March 2009
CN 102471830 A	23 May 2012	JP WO2011036728 A1	14 February 2013
		WO 2011036728 A1	31 March 2011

A. 主题的分类 C22C 9/00(2006.01)i; C22F 1/08(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C22C9/-; C22F1/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CPRSABS, VEN, CNKI, 读秀: 合金, 铜, 铬, 硅, 锆, 铁, 镁, Cr, Cu, Si, Zr, Mg, Fe, alloy, chromium, copper, silicon, zirconium, iron, ferrum, magnesium.		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	胡金力. "高强高导Cu-0.4%Cr-0.12%Zr-0.01%Si合金的组织 and 性能" 中国优秀硕士学位论文全文数据库(电子期刊)工程科技第二辑, 2010年 8月 31日(2010-08-31), 摘要部分第2, 4段, 第13页, 24页倒数第一段	1-7
PX	CN 106350698 A (宁波博威合金板带有限公司等) 2017年 1月 25日(2017-01-25) 权利要求1-7	1-7
A	US 5705125 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP等) 1998年 1月 6日(1998-01-06) 全文	1-7
A	CN 102534291 A (北京有色金属研究总院) 2012年 7月 4日(2012-07-04) 全文	1-7
A	CN 101113499 A (株式会社神户制钢所) 2008年 1月 30日(2008-01-30) 全文	1-7
A	CN 101386925 A (邢台鑫晖铜业特种线材有限公司等) 2009年 3月 18日(2009-03-18) 全文	1-7
A	CN 102471830 A (三菱综合材料株式会社) 2012年 5月 23日(2012-05-23) 全文	1-7
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期	2017年 11月 3日	国际检索报告邮寄日期 2017年 11月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址	中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号(86-10)62019451	受权官员 扈智静 电话号码(86-10)62084762

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/000536

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	106350698	A	2017年 1月 25日	无	
US	5705125	A	1998年 1月 6日	EP	0569036 A2 1993年 11月 10日
				JP	H05311284 A 1993年 11月 22日
				JP	2531325 B2 1996年 9月 4日
				JP	H06154838 A 1994年 6月 3日
				JP	2570559 B2 1997年 1月 8日
				US	5391243 A 1995年 2月 21日
				DE	69317323 T2 1998年 7月 16日
				KR	100265242 B1 2000年 9月 15日
				EP	0569036 A3 1994年 1月 19日
				EP	0569036 B1 1998年 3月 11日
CN	102534291	A	2012年 7月 4日	无	
CN	101113499	A	2008年 1月 30日	KR	100997287 B1 2010年 11月 29日
				JP	4950584 B2 2012年 6月 13日
				US	2008025867 A1 2008年 1月 31日
				EP	1882751 A1 2008年 1月 30日
				JP	2008031525 A 2008年 2月 14日
				KR	20080011109 A 2008年 1月 31日
CN	101386925	A	2009年 3月 18日	CN	100587091 C 2010年 2月 3日
CN	102471830	A	2012年 5月 23日	JP	W02011036728 A1 2013年 2月 14日
				WO	2011036728 A1 2011年 3月 31日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)