



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113088837 A

(43) 申请公布日 2021.07.09

(21) 申请号 202110404368.4

(22) 申请日 2021.04.15

(71) 申请人 江西富鸿金属有限公司

地址 343000 江西省吉安市吉安县凤凰工业园

(72) 发明人 欧阳艳青

(74) 专利代理机构 南昌贤达专利代理事务所

(普通合伙) 36136

代理人 金一娴

(51) Int. Cl.

G22C 47/04 (2006.01)

G22C 47/08 (2006.01)

G22C 49/02 (2006.01)

G22C 49/14 (2006.01)

C22C 101/10 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种医疗用高弹性镀锡合金线及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种医疗用高弹性镀锡合金线及其制备方法,属于镀锡合金线领域,其制备方法具体为:先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,在1-3Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。本发明熔融时采用电磁搅拌,能够使铜合金内的晶体明显细化,同时随着加压,使得晶粒向蔷薇形组织转变,近球形组织增加,最后全部转为颗粒状晶体,在后续拉丝过程中组织更加均匀细化,使得铜合金杆强度增加。

1. 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:

先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,在1-3Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

2. 根据权利要求1所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入KI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入PVP和甲胺水溶液,升温至150-160 $^{\circ}C$ 之后反应10-13h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

3. 根据权利要求1所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维。

4. 根据权利要求3所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述增强粒子的制备方法如下:将长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $0.5 \times 10^{-3}$ - $2 \times 10^{-3}$ mol/L的乙醇溶液中,在10-40 $^{\circ}C$ 的封闭条件下自组装12-48h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗10-20次,干燥,制得增强粒子。

5. 根据权利要求4所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述硫醇为烷基硫醇、芳基硫醇或芳杂环类硫醇。

6. 根据权利要求4所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述长纤维的长径比为7-15:1,所述短纤维的长径比为3-5:1。

7. 根据权利要求1所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述熔融时还加入蠕化剂。

8. 根据权利要求1所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述熔融温度为900-1300 $^{\circ}C$ 。

9. 根据权利要求1所述的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,其特征在于:所述铜母材、合金颗粒以及增强粒子的质量比为30-80:1-20:0.1-10。

10. 一种医疗用高弹性镀锡合金线,其特征在于:采用如权利要求1-9任一项所述的制备方法制得。

## 一种医疗用高弹性镀锡合金线及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及镀锡合金线,具体涉及一种医疗用高弹性镀锡合金线及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 镀锡合金线具有优良的导电性、导热性、延展性和耐蚀性,广泛应用于医疗电气部件中。目前市场上的铜合金线在热加工以及焊接过程中,容易产生应力裂纹,弹性较差,从而影响铜合金线在医疗领域上的使用性能。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于至少解决现有技术中存在的技术问题之一,提供一种医疗用高弹性镀锡合金线及其制备方法。

[0004] 本发明的技术解决方案如下:

[0005] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,在1-3Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0006] 作为本发明的优选方案,所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入KI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入PVP和甲胺水溶液,升温至150-160℃之后反应10-13h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

[0007] 作为本发明的优选方案,所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维。

[0008] 作为本发明的优选方案,所述增强粒子的制备方法如下:将长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $0.5 \times 10^{-3} - 2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的乙醇溶液中,在10-40℃的封闭条件下自组装12-48h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗10-20次,干燥,制得增强粒子。

[0009] 作为本发明的优选方案,所述硫醇为烷基硫醇、芳基硫醇或芳杂环类硫醇。

[0010] 作为本发明的优选方案,所述长纤维的长径比为7-15:1,所述短纤维的长径比为3-5:1。

[0011] 作为本发明的优选方案,所述熔融时还加入蠕化剂。

[0012] 作为本发明的优选方案,所述熔融温度为900-1300℃。

[0013] 作为本发明的优选方案,所述铜母材、合金颗粒以及增强粒子的质量比为30-80:1-20:0.1-10。

[0014] 本发明还公开一种医疗用高弹性镀锡合金线,采用如上任一项所述的制备方法制得。

[0015] 本发明至少具有以下有益效果之一:

[0016] (1) 本发明的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,熔融时采用电磁搅拌,能够使铜合金内的晶体明显细化,同时随着加压,使得晶粒向蔷薇形组织转变,近球形组织增加,最后全部转为颗粒状晶体,由于在拉丝过程中,金属外形尺寸会发生变化,随着金属形

变,其内部也发生相应的形变,在最大主变形方向,晶粒被拉长、拉细或压扁,同时,晶间的第二相(增强粒子)也会被拉长或拉碎呈点链状排列,因此,颗粒状晶体经后续拉丝处理,组织更加均匀细化,使得铜合金杆强度增加,缺陷减少,同时减少镀锡过程中起皮现象。

[0017] (2) 本发明的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,通过加入绒球状的合金粒子,其呈球状质点均布于晶粒内,能够抑制铜合金组织的疏松,减少后续铜合金杆拉丝的断裂现象。

[0018] (5) 本发明的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,通过对碳纤维在熔融时进行蠕化,得到蠕虫状的碳纤维,其在后续拉丝过程中,将会被拉的更加细长,细长主体上的蠕化结构,将会使得铜合金组织难以产生滑移现象,因此,其强度得到提高。

[0019] (6) 本发明的一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,通过对碳纤维进行处理,采用长短不一的碳纤维组成的纤维群结构,能够在拉丝过程中,碳纤维更加自如地进入铜合金间隙中,组织滑移的产生,另外通过对纤维表面进行改性,采用含巯基的烷基硫醇化合物通过形成S-Ag键化学吸附在了银涂覆的碳纤维表面并形成了自组装膜,提高了碳纤维与铜合金基材的结合力,因此,提高了强度,减少后续工序出现缺陷的可能性。

## 具体实施方式

[0020] 以下以具体实施例对本发明的技术方案进行进一步说明。

[0021] DMF:N,N-二甲基甲酰胺。

[0022] PVP:聚乙烯吡咯烷酮。

[0023] 实施例1

[0024] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,铜母材、合金颗粒、增强粒子质量比为36:11:0.3,在1.2Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0025] 所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在0.5mL浓度为0.04mol/L的含 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入0.032gKI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入0.2gPVP和0.1mL40wt%的甲胺水溶液,升温至160℃之后反应13h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

[0026] 所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维;所述增强粒子的制备方法如下:将质量比1:3的长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $0.5 \times 10^{-3}$ mol/L的乙醇溶液中,在12℃的封闭条件下自组装12h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗10次,干燥,制得增强粒子。

[0027] 所述硫醇为6-巯基己醇。

[0028] 所述长纤维的长径比为7:1,所述短纤维的长径比为3:1。

[0029] 实施例2

[0030] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,铜母材、合金颗粒、增强粒子质量比为56:7:2,在2Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0031] 所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在0.5mL浓度为0.04mol/L的 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入0.032gKI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入0.2gPVP和0.1mL40wt%的甲胺水溶液,

升温至150℃之后反应11h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

[0032] 所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维;所述增强粒子的制备方法如下:将质量比1:3的长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $0.9 \times 10^{-3}$  mol/L的乙醇溶液中,在20℃的封闭条件下自组装14h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗16次,干燥,制得增强粒子。

[0033] 所述硫醇为2-巯基苯并噻唑。

[0034] 所述长纤维的长径比为8:1,所述短纤维的长径比为4:1。

[0035] 实施例3

[0036] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,铜母材、合金颗粒、增强粒子质量比为78:14:0.9,在3Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0037] 所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在0.5mL浓度为0.04mol/L的 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入0.032gKI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入0.2gPVP和0.1mL40wt%的甲胺水溶液,升温至150-160℃之后反应10-13h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

[0038] 所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维;所述增强粒子的制备方法如下:将质量比1:3的长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L的乙醇溶液中,在30℃的封闭条件下自组装23h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗17次,干燥,制得增强粒子。

[0039] 所述硫醇为6-巯基己醇。

[0040] 所述长纤维的长径比为9:1,所述短纤维的长径比为5:1。

[0041] 实施例4

[0042] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,铜母材、合金颗粒、增强粒子质量比为80:18:7,在3Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0043] 所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在0.5mL浓度为0.04mol/L的 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入0.032gKI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入0.2gPVP和0.1mL40wt%的甲胺水溶液,升温至150-160℃之后反应10-13h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

[0044] 所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维;所述增强粒子的制备方法如下:将质量比1:3的长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $2 \times 10^{-3}$  mol/L的乙醇溶液中,在40℃的封闭条件下自组装48h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗20次,干燥,制得增强粒子。

[0045] 所述硫醇为2-巯基苯并噻唑。

[0046] 所述长纤维的长径比为15:1,所述短纤维的长径比为4:1。

[0047] 实施例5

[0048] 本实施例是在实施例4的基础上进行的改变,具体是所述熔融时还加入蠕化剂,其化学成分(wt/%)为35RE,10Mg,45Si,9Al,11Ca;所述熔融温度为950℃。

[0049] 对比例1(无带压力的电磁搅拌)

[0050] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,铜母材、合金颗粒、增强粒子质量比为56:7:2,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0051] 所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在0.5mL浓度为0.04mol/L的 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入0.032gKI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入0.2gPVP和0.1mL40wt%的甲胺水溶液,升温至150℃之后反应11h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

[0052] 所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维;所述增强粒子的制备方法如下:将质量比1:3的长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $0.9 \times 10^{-3}$ mol/L的乙醇溶液中,在20℃的封闭条件下自组装14h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗16次,干燥,制得增强粒子。

[0053] 所述硫醇为2-巯基苯并噻唑。

[0054] 所述长纤维的长径比为8:1,所述短纤维的长径比为4:1。

[0055] 对比例2(无添加球状粒子)

[0056] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,铜母材、合金颗粒、增强粒子质量比为56:7:2,在2Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0057] 所述增强粒子为蠕虫状的碳纤维;所述增强粒子的制备方法如下:将质量比1:3的长碳纤维和短碳纤维混合均匀,得到碳纤维群,将碳纤维群在乙醇中浸渍,然后进行化学镀银,将镀银后的碳纤维迅速浸入到硫醇分子浓度为 $0.9 \times 10^{-3}$ mol/L的乙醇溶液中,在20℃的封闭条件下自组装14h,取出后分别用去离子水和无水乙醇漂洗16次,干燥,制得增强粒子。

[0058] 所述硫醇为烷基硫醇、芳基硫醇或芳杂环类硫醇。

[0059] 所述长纤维的长径比为8:1,所述短纤维的长径比为4:1。

[0060] 对比例3(碳纤维无处理)

[0061] 一种医疗用高弹性镀锡合金线的制备方法,先将铜母材和合金颗粒熔融,加入增强粒子,铜母材、合金颗粒、增强粒子质量比为56:7:2,在2Mpa压力下进行电磁搅拌,然后铸造成铜合金杆,然后进行拉丝,退火处理,酸洗,干燥,镀锡,制得镀锡合金线。

[0062] 所述合金颗粒包括Pt,其制备方法为:在0.5mL浓度为0.04mol/L的 $H_2PtCl_6$ 的DMF溶液中加入0.032gKI,搅拌,待溶液澄清亮黄色后加入0.2gPVP和0.1mL40wt%的甲胺水溶液,升温至150℃之后反应11h,冷却,得到棕黑色胶体溶液,分离,干燥,得到绒球状的纳米级Pt颗粒。

[0063] 所述增强粒子为碳纤维;所述长纤维的长径比为8:1,所述短纤维的长径比为4:1。

[0064] 对上述实施例和对比例进行性能测试,测试方法如下,测试结果见表1。

[0065] 抗拉强度参考GB/T228.1-2010,弹性模量参考GB/T 22315-2008。

[0066] 表1实施例和对比例的性能测试值

[0067]

试样	抗拉强度 (Mpa)	弹性模量 (Gpa)
实施例1	498	124
实施例2	501	125

实施例3	496	122
实施例4	499	123
实施例5	511	129
对比例1	451	102
对比例2	449	106
对比例3	441	97

[0068] 从上表可以看出,实施例的性能由于对比例,主要的原因可能如下,通过对比例1的分析可知,实施例中熔融时采用电磁搅拌,能够使铜合金内的晶体明显细化,同时随着加压,使得晶粒向蔷薇形组织转变,近球形组织增加,最后全部转为颗粒状晶体,由于在拉丝过程中,金属外形尺寸会发生变化,随着金属形变,其内部也发生相应的形变,在最大主变形方向,晶粒被拉长、拉细或压扁,同时,晶间的第二相(增强粒子)也会被拉长或拉碎呈点链状排列,因此,颗粒状晶体经后续拉丝处理,组织更加均匀细化,使得铜合金杆强度增加。通过对比例2的分析可知,实施例中通过加入绒球状的合金Pt粒子,其呈球状质点均布于晶粒内,能够抑制铜合金组织的疏松,减少后续铜合金杆拉丝的断裂现象。通过实施例3的对比分析可知,实施例中通过对碳纤维进行处理,采用长短不一的碳纤维组成的纤维群结构,能够在拉丝过程中,碳纤维更加自如地进入铜合金间隙中,组织滑移的产生,另外通过过碳纤维表面进行改性,采用含巯基的烷基硫醇化合物通过形成S-Ag键化学吸附在了银涂覆的碳纤维表面并形成了自组装膜,提高了碳纤维与铜合金基材的结合力,因此,提高了强度,另,实施例5的性能最优,主要可能是由于通过对碳纤维在熔融时进行蠕化,得到蠕虫状的碳纤维,其在后续拉丝过程中,将会被拉的更加细长,细长主体上的蠕化结构,将会使得铜合金组织难以产生滑移现象,即在各方向上难以产生断裂,因此,其强度和弹性性能均得到提高。

[0069] 在不出现冲突的前提下,本领域技术人员可以将上述附加技术特征自由组合以及叠加使用。

[0070] 在本发明的实施例的描述中,需要理解的是,“-”和“~”表示的是两个数值之间的范围,并且该范围包括端点。例如:“A-B”表示大于或等于A,且小于或等于B的范围。“A~B”表示大于或等于A,且小于或等于B的范围。

[0071] 在本发明的实施例的描述中,本文中术语“和/或”,仅仅是一种描述关联对象的关联关系,表示可以存在三种关系,例如,A和/或B,可以表示:单独存在A,同时存在A和B,单独存在B这三种情况。另外,本文中字符“/”,一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0072] 以上所述仅为本发明的优先实施方式,只要以基本相同手段实现本发明目的的技术方案都属于本发明的保护范围之内。