



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111101010 B

(45) 授权公告日 2021.08.17

(21) 申请号 201911370716.X

(22) 申请日 2019.12.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111101010 A

(43) 申请公布日 2020.05.05

(73) 专利权人 浙江杭机新型合金材料有限公司
地址 311100 浙江省杭州市余杭区仓前街
道龙潭路16号3幢416室

(72) 发明人 于立鹏 马贤锋 刘建伟

(74) 专利代理机构 杭州创智卓英知识产权代理
事务所(普通合伙) 33324
代理人 张迪

(51) Int. Cl.

G22C 1/04 (2006.01)

G22C 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101818273 A, 2010.09.01

CN 108145153 A, 2018.06.12

CN 104032152 A, 2014.09.10

JP S6119750 A, 1986.01.28

审查员 蔡旭东

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高强高导铜铌合金材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及金属材料技术领域,尤其涉及高强高导铜铌合金材料及其制备方法。本发明的目的在于提供一种高强高导铜铌合金材料及其制备方法,其中高强高导铜铌合金材料的制备方法,包括:步骤S1:将铜粉、铌粉在球磨罐中球磨成纳米粉体,其中,铌粉的含量大于0小于等于1wt.%,其余为铜粉;步骤S2:将所述纳米粉体压制成型,得到坯体;步骤S3:将所述坯体在420~500℃条件下进行烧结,得到材料。本发明高强高导铜铌合金的制备过程工艺简单,无熔炼过程,达到节能环保的效果,并且获得铜铌合金材料具有高强度和高电导率。

1. 一种高强高导铜铌合金材料的制备方法,其特征在于,包括:

步骤S1:将铜粉、铌粉在球磨罐中球磨60~180h,得到粒径为10~20nm的纳米粉体,其中,所述球磨罐内衬为紫铜,球磨介质为紫铜球,球磨前连续球磨200h进行硬化处理,铌粉的含量大于0小于等于1wt.%,其余为铜粉;

步骤S2:将所述纳米粉体压制成型,得到坯体;

步骤S3:将所述坯体预热1~10min后,在420~500℃条件下进行烧结1~10min,得到铜铌合金材料。

2. 如权利要求1所述的高强高导铜铌合金材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S3中,烧结温度460~500℃。

3. 如权利要求1所述的高强高导铜铌合金材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S3中,烧结时间为1~3min。

4. 如权利要求1所述的高强高导铜铌合金材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S3中,铜铌合金材料内部的平均晶粒尺寸为20~100nm。

5. 如权利要求1所述的高强高导铜铌合金材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤S1中,球磨时间为130h。

6. 一种通过权利要求1~5中任一项所述高强高导铜铌合金材料的制备方法制备的高强高导铜铌合金材料。

一种高强高导铜铌合金材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属材料技术领域,尤其涉及一种高强高导铜铌合金材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于铜与铜合金具有优异的物理性能,如高导电性、高导热性、良好的加工性与成形性,铜及铜合金被广泛应用在海洋船舶、电子电器、航天航空、机械制造、冶金和国防军工等领域中,在国防建设和科技发展方面有着举足轻重的地位。铜合金中加进适量的铌能够显著提高材料的力学性能。铜铌合金可用于制造在高温下工作的弹簧,在红热状态下仍保持良好的弹性和韧性,可以反复压缩上亿次。铜铌可制作电子接插件、开关触点、关键零部件如膜盘、膜片、波纹管、弹簧垫圈、微机电刷及整流子、电插接件、钟表零件、音频元件等等。铜铌易于焊接和钎焊,在大气、淡水和海水中耐腐蚀性极好,适用于制造深海探测器和海底电缆。铜铌有一个特别优势:受撞击时不会产生火花,这对制作军工、石油、矿山专用的工具至关重要。对于铜合金而言,导电性能是其主要应用属性,而添加合金元素,材料的力学性能增强,但是电导率迅速下降。因此,制备出同时具有优异的力学性能和电学性能的铜铌合金是当前一个亟待解决的问题。

[0003] 迄今,已研发了多种铜铌复合材料的制备加工技术,如Lee等人(Acta Materialia, 60, 1747-1761)通过累积叠轧制备了铜铌复合板材;Misra等人(Philosophical Magazine, 84, 1021-1028)也利用物理气相沉积技术制备出了高强度的铜铌纳米薄膜。邓丽萍等(Journal of Alloys and Compounds, 602, 331-338;重庆大学博士论文, 2014)指出通过传统原位拉拔使材料内部的铌相变成纳米尺度的纤维状,极大的增加了单位体积内的铜铌异质界面面积,从而制得高强度铜铌复合线材。此外,集束拉拔技术也是一种制备铜铌复合线材重要手段,梁明等人(CN201110080239.0)通过多次集束拉拔和热处理制得了以铜为基体,铌芯丝为增强体的铜铌复合线材。王鹏飞等人(CN201611060545.7)指出,集束拉拔制备的铜铌复合线材强度极限在800MPa-900MPa之间,材料的强度难以进一步提升。张永革等人(CN201710493162)以纯铌圆棒为棒芯,将棒芯放入无氧铜圆管中,对组装后铜铌复合棒进行拉拔和热处理,制成铜、铌交替包覆铌芯的高强度铜铌复合线材,材料的拉伸强度可达到987MPa,相应电导率74.6% IACS。杨长江等人(CN201711387284.4)通过合金化过程中优选主要和次要添加元素,从而大幅度降低合金元素使用量,并有效地防止在熔炼状态下铜铌合金发生燃烧和蒸发,获得具有优异压铸性能的铜铌合金。

[0004] 冶炼方法制备铜铌合金的主要问题是铌容易氧化燃烧,生成疏松的氧化膜和氮化膜,不能阻止氧气和氮气向熔体表面的扩散,导致其不断的氧化和消耗。目前冶炼法制备铜铌合金时,一般要采用氩气保护。由于冶炼温度在1200摄氏度左右,铌蒸气压过大导致其在冶炼过程中持续挥发,最后合金中剩余的铌的收得率只有10-30wt.%左右;而且该方法设备复杂及生产成本低,铸件产品易夹杂熔剂,性能达不到要求。另外,由Cu-Nb相图可见,铌

与铜两种元素在平衡状态下几乎不互溶,常规熔炼方法制备的都是赝合金。因此制备产品中铌的分散均匀性不易控制,容易偏析,造成性能不均。

[0005] 累积叠轧、原位拉拔、集束拉拔等形变复合法制备出较高性能的铜铌合金。但由于技术本事限制,仅适用制备线材,并且制备工艺复杂耗时,能耗高、可重复性不高,制备材料的耐高温稳定性偏低。

[0006] 铜铌合金中,铌是作为第二相弥散到铜基体中起到强化作用。一般情况第二相粒子越小,对金属或合金的强化效果越好,但传统方法向金属液中添加纳米级颗粒的工艺复杂,生产过程控制要求很高,难以实现纳米颗粒的均匀分布。而仅第二相粒子细化到纳米结构,材料的性能提升有限。而制备出具有三维纳米结构的材料一直是材料研究领域的一个难题。一方面,纳米粉体制备困难,价格昂贵,并且极易氧化,不利于运输保存。另一方面,纳米粉体在烧结过程中晶粒会迅速长大,晶粒尺寸极难控制,常规方法无法制备出具有三维纳米结构的致密铜铌合金块材。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种高强高导铜铌合金材料及其制备方法,该制备方法无熔炼过程,节能环保,并且铜铌合金材料具有高强度和高导电性。

[0008] 本发明的目的采用如下技术方案实现:

[0009] 本发明提供一种高强高导铜铌合金材料的制备方法,包括:步骤S1:将铜粉、铌粉在球磨罐中球磨成纳米粉体,其中,铌粉的含量大于0小于等于1wt.%,其余为铜粉;步骤S2:将所述纳米粉体压制成型,得到坯体;步骤S3:将所述坯体在420~500℃条件下进行烧结,得到铜铌合金材料。

[0010] 在一个具体实施例中,在所述步骤S3中,烧结温度460~500℃。

[0011] 在一个具体实施例中,在所述步骤S3中,烧结时间为0~10min。

[0012] 在一个具体实施例中,在所述步骤S3中,烧结时间为1~3min。

[0013] 在一个具体实施例中,在所述步骤S3中,铜铌合金材料内部的平均晶粒尺寸为20~100nm。

[0014] 在一个具体实施例中,在所述步骤S1中,球磨时间为60~180h。

[0015] 在一个具体实施例中,在所述步骤S1中,球磨时间为130h。

[0016] 在一个具体实施例中,在所述步骤S1中,所述纳米粉体的粒径为10~20nm。

[0017] 在一个具体实施例中,在所述步骤S3中,预热时间为0~10min。

[0018] 本发明还提供一种通过以上任一实施例所述的高强高导铜铌合金材料的制备方法制备的高强高导铜铌合金材料。

[0019] 相比现有技术,本发明的有益效果在于:

[0020] 本发明铜铌合金的制备过程工艺简单,无熔炼过程,达到节能环保的效果,获得了具有三维纳米结构的铜铌合金。另外,铜铌合金的制备过程中通过较低的烧结温度控制烧结过程中晶粒的生长,从而使铜铌合金材料保持较高强度,即通过铜铌基体的纳米结构增强和纳米尺度微合金化的共同作用,来提高铜铌合金材料的性能。

具体实施方式

[0021] 以下将对本发明进行更为详细的描述,需要说明的是,对本发明进行的描述仅是示意性的,而非限制性的。各个不同实施例之间可以进行相互组合,以构成未在以下描述中示出的其他实施例。

[0022] 本发明提供一种高强高导铜铌合金材料的制备方法,包括:步骤S1:将铜粉、铌粉按比例称重后装入球磨罐内,进行高能球磨,得到纳米粉体。其中,铌粉的含量大于0小于等于1wt.%,其余为铜粉,铌粉的含量优选0.1wt.%~1wt.%,更优选地,铌粉的含量优选0.1%wt.~0.8wt.%。本发明中铌粉的添加量较少,材料电导率下降较少。在铜粉中加入铌粉是为了增强其力学性能,但是铌粉的添加量过多,其电导率下降;添加量过少,材料强度较低,达不到要求。

[0023] 由于球磨罐罐体内衬和球磨介质的材质对铜粉、铌粉球磨过程中引入的杂质影响很大,影响材料的最终性能;同时材质的硬度会影响球磨效率,硬度高相对球磨效率高,因此,为了减少不锈钢球磨罐罐体内衬和球磨介质在球磨过程中由于持续碰撞磨损而引入到球磨粉体中铁等杂质,本发明可设计用紫铜作为球磨罐内衬,并用紫铜球作为球磨介质。由于紫铜相对较软,需要球磨前需要连续球磨200小时左右进行硬化处理,保证球磨罐内衬和球磨介质具备足够的硬度。应当注意的是,在铜粉和铌粉进行球磨步骤之前,在铜粉和铌粉的表面接枝一层小分子,然后在球磨过程中控制球磨过程实现纳米粉体的再团聚球磨时间和过程控制剂的用量等参数,团聚后的纳米粉体表面积大幅度减小,实现纳米粉体的保护,从而减少或避免球磨后的纳米粉体在空气中长时间放置发生氧化现象。

[0024] 步骤S2:对所述纳米粉体施加压力,使得纳米粉体压制成型,得到坯体。应当理解的是,对纳米粉体压力成型过程中,纳米粉体的致密度越高,越有利于后续的烧结过程。本发明中纳米粉体压力成型过程中,压力优选300MPa。

[0025] 步骤S3:将所述坯体420~500℃条件下进行烧结,得到铜铌合金材料。随着温度提高和烧结温度的升高,晶粒生长速度加快,尤其烧结温度越高,晶粒长大速度越快。本发明采用压力辅助低温快速活化固相烧结技术,该技术适用于高活性纳米铜及铜合金粉的烧结。其具体原理是通过在某一温度下高活性粉体的能量集中释放,实现纳米粉体在较低温度下瞬时烧结,从而抑制晶粒长大过程,获得具有三维纳米结构的铜合金致密块材。具体制备过程是将成型坯体用碳纸包裹后放入热压模具中间,并在电阻炉中进行预热;待样品升至烧结温度后,立即加压到100Mpa以上进行烧结,烧结时间优选为1~3min,过长烧结时间不影响材料致密过程,但是会导致材料强度降低。应当理解的是,对坯体进行加压的压力可以在模具承受范围内越大越好,本发明优选200Mpa。

[0026] 在一个具体实施例中,在所述步骤S3中,烧结温度优选460~500℃。本发明通过低于铜的熔点进行烧结来控制合金中晶粒尺寸。

[0027] 在一个具体实施例中,在所述步骤S3中,烧结时间为0~10min。优选地,在所述步骤S3中,烧结时间为1~3min。本发明还通过低于铜的熔点的烧结温度和尽可能短的烧结时间来实现合金材料中晶粒尺寸的控制。

[0028] 在一个具体实施例中,形成的铜铌合金材料内部的平均晶粒尺寸在20~100nm之间,即本发明通过机械合金化和低温瞬时活化固相烧结方法制备出了具有三维纳米结构的铜铌合金。

[0029] 在一个具体实施例中,预热时间为0~10min,优选3~5min,预热的目的是使坯体均匀升温到烧结温度。

[0030] 在一个具体实施例中,球磨过程中球料比为(3~20):1,优选(4~10):1,更优选地球料比为4:1。具体地,球料比为4:1时,球磨效率最佳,球料比大于或小于4:1时,虽然可以得到纳米粉体,但球磨效率降低。

[0031] 在一个具体实施例中,在所述步骤S1中,过程控制剂可以选用硬脂酸、乙酸乙酯、乙烷、庚烷、丙酮、甲醇、乙醇、乙二醇或苯等等,在具体实施例中可根据具体球磨参数选择使用对应过程控制剂,本发明不限于此。本发明一个实施例中,过程控制剂的含量为0.1~10毫升每千克铜粉、铌粉总量,优选每千克铜粉、铌粉总量使用2~6毫升过程控制剂,过程控制剂含量越高,球磨效率越高,所需的球磨时间减少,但是过多的过程控制剂会降低球磨效率,导致所需的球磨时间增加。

[0032] 另外,球料比的增大,球磨效率提高,所需的过程控制剂也会增加。本发明优选丙酮作为过程控制剂,过程控制剂的用量为每千克铜粉和铌粉总量使用一毫升过程控制剂。

[0033] 在一个具体实施例中,在所述步骤S1中,球磨时间为60~180h,优选球磨时间130h。应当注意的是,随着铜粉、铌粉初始颗粒的大小,球磨介质的变化,球磨时间发生变化,如铜粉、铌粉初始粒径越大,所需的球磨时间增加;将球磨介质由不锈钢替换为紫铜,球磨时间增加。

[0034] 在一个具体实施例中,在所述步骤S1中,所述纳米粉体的粒径为10~20nm,将铜粉和铌粉球磨至纳米尺寸实现纳米粉体的微合金化。

[0035] 本发明通过机械合金化和低温瞬时活化固相烧结方法制备铜铌合金材料的工艺简单,无熔炼过程,原料也几乎无耗损,节能环保,性能优异。本发明通过铜铌基体的纳米结构增强和纳米尺度微合金化的共同作用来提高材料的性能,其中,在球磨过程中球磨的粉体达到纳米级别,实现纳米尺度的微合金化;将球磨后的纳米粉体经过烧结工艺,控制烧结过程中烧结温度和烧结时间来控制晶粒的生长,从而使得形成的铜铌合金材料纳米结构强化。也就是说,减少铌粉添加量,使铜铌合金材料保持较高的电导率,较低的烧结温度是铜铌合金保持较高的强度,即在纳米结构强化和微合金化共同作用下,获得具有较高强度的铜铌合金材料。

[0036] 本发明还提供一种通过以上任一实施例所述的高强高导铜铌合金材料的制备方法制备的高强高导铜铌合金材料。通过在铜材中添加少量的铌,并结合纳米结构强化和微合金化辅助作用,使得形成的铜铌合金材料具有较高的强度和电导率。

[0037] 若以紫铜为球磨介质的球磨罐中球磨使得通过上述制备方法制备的铜铌合金材料中无铁杂质的引入,提高了电导率和强度的同时,实现铜材的无磁性。

[0038] 实施例1

[0039] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.1wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂600ml,球磨时间150h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,其中,烧结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.5%。拉伸强度667MPa,弹性模量124GPa,电导率80.0% IACS。

[0040] 实施例2

[0041] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.2wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂500ml,球磨时间140h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.3%。拉伸强度733MPa,弹性模量125GPa,电导率79.2% IACS。

[0042] 实施例3

[0043] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.3wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂350ml,球磨时间140h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.4%。拉伸强度809MPa,弹性模量131GPa电导率78.1% IACS。

[0044] 实施例4

[0045] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.5wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂300ml,球磨时间140h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.3%。拉伸强度943MPa,弹性模量132GPa,电导率75.5% IACS。

[0046] 实施例5

[0047] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.8wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂200ml,球磨时间120h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.2%。拉伸强度975MPa,弹性模量133GPa,电导率74.3% IACS。

[0048] 实施例6

[0049] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量1.0wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂200ml,球磨时间110h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.3%。拉伸强度974MPa,弹性模量132GPa,电导率70.2% IACS。

[0050] 实施例7

[0051] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.3wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂350ml,球磨时间140h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温2分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.4%。拉伸强度799MPa,弹性模量131GPa电导率78.2% IACS。

[0052] 实施例8

[0053] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.3wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂350ml,球磨时间140h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为460℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保

温3分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.5%。拉伸强度787MPa,弹性模量131GPa电导率78.4% IACS。

[0054] 实施例9

[0055] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.3wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂350ml,球磨时间140h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为420℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.1%。拉伸强度437MPa,弹性模量95GPa电导率77.8% IACS。

[0056] 实施例10

[0057] 将铜粉和铌粉称量后混合装入球磨罐中,其中,铌含量0.3wt.%,其余为铜,总重量300kg,球料比为4:1,过程控制剂350ml,球磨时间140h。将球磨后的纳米粉体压制成型后的坯体置于高温炉中,烧结温度为500℃,预热3分钟后,开始加压。加压压力200MPa,烧结保温1分钟。之后取出时效处理,处理温度210℃,时间5小时。样品经抛光处理,相对密度为98.4%。拉伸强度746MPa,弹性模量129GPa电导率78.0% IACS。

[0058] 上述实施方式仅为本发明的优选实施方式,不能以此来限定本发明保护的范围,本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范畴。