



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108570570 B

(45)授权公告日 2020.01.10

(21)申请号 201810435375.9

(22)申请日 2018.05.09

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108570570 A

(43)申请公布日 2018.09.25

(73)专利权人 九江学院  
地址 332005 江西省九江市庐山区前进东  
路551号  
专利权人 台州学院

(72)发明人 张梦贤 王天乐 赵先锐 方一航  
霍颜秋 姚海龙 王洪涛 陈清宇  
白小波

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207  
代理人 高桂珍

(51)Int.Cl.  
C22C 1/10(2006.01)  
C22C 9/00(2006.01)  
C22C 32/00(2006.01)  
B22F 9/16(2006.01)  
B22F 9/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 107760898 A,2018.03.06,说明书9-16  
段.  
CN 107760901 A,2018.03.06,说明书9-16  
段.  
CN 104498766 A,2015.04.08,全文.  
CN 104532042 A,2015.04.22,全文.  
CN 103060604 A,2013.04.24,全文.  
CN 105063397 A,2015.11.18,  
CN 105220004 A,2016.01.06,全文.  
CN 105087981 A,2015.11.25,全文.  
CN 101338387 A,2009.01.07,全文.  
CN 101892400 A,2010.11.24,全文.  
CN 101367520 A,2009.02.18,全文.  
JP 昭61-117023 A,1986.06.04,全文.  
US 2007/0007249 A1,2007.01.11,全文.  
Mengxian Zhang等.Reaction behavior  
and formation mechanism of ZrC and ZrB2  
in the Cu-Zr-B4C system.《Int. Journal of  
Refractory Metals and Hard Materials》  
.2014,第43卷第102-108页.

审查员 蒋娜云

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于焊接电极用铜基复合材料的制备领域,公开了一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法:将均匀混合的Cu-Zr-C粉末放入高温管式气氛炉中加热至1250℃,得到含Cu的纳米ZrC粉体,接着在真空熔炼炉中熔炼无氧铜与含Cu的纳米ZrC粉体的混合物、并施加磁搅拌,从而制备出纳米ZrC陶瓷增强铜基电极材料。本发明方法具有成本低、工艺简易、生产效率高、ZrC纳米化程度高、分布均匀等特点。

CN 108570570 B

1. 一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料的制备方法,其特征在于,所述纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料,由无氧铜和纳米ZrC颗粒构成,其中,铜含量为99.0~99.9wt.%,纳米ZrC含量为0.1~1.0wt.%;

其步骤包括:

步骤一以Cu粉、Zr粉和石墨粉为原料制备含Cu的纳米ZrC颗粒;

步骤二、将疏松态含Cu的纳米ZrC颗粒研磨成粉体;

步骤三、将含Cu的纳米ZrC粉体与铜箔放入手套箱中,然后在惰性气体环境中用铜箔密封含Cu的ZrC粉体;

步骤四、将无氧铜块与铜箔密封的含Cu的纳米ZrC粉体放入真空熔炼炉中,其中,铜箔密封的含Cu的纳米ZrC粉体放在无氧铜块下面,待抽取真空后,将熔炼炉加热至1200~1250℃,使无氧铜熔化并覆盖在含Cu的纳米ZrC粉体的表面,接着保温5~10min,并施加磁搅拌使纳米ZrC粉体均匀分布于Cu液内,最后浇铸到金属模具中得到纳米ZrC陶瓷增强Cu基电极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料的制备方法,其特征在于,步骤一的具体制备过程包括以下步骤,

步骤(1)、以Cu粉、Zr粉和石墨粉为原料,其中,Zr粉与C粉摩尔比值为1,Cu粉的添加量为10wt.%~40wt.%;

步骤(2)、将称量好的Cu粉、Zr粉、C粉,在惰性气体环境中用滚筒式球磨机混合10~14小时,得到Cu-Zr-C混合粉末;

步骤(3)、将松散的Cu-Zr-C混合粉末放入陶瓷舟中,然后把装有粉末的陶瓷舟放入高温管式气氛炉中,再布置为惰性气体环境;

步骤(4)、将高温管式炉按20~30℃/min的升温速率加热,待温度升高到1250℃后,随炉冷却到室温,即可得到疏松状态、含Cu的纳米ZrC颗粒。

3. 根据权利要求2所述的一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述球磨机的磨球为ZrO<sub>2</sub>磨球,ZrO<sub>2</sub>磨球的直径为8mm,磨球与粉末的重量比为10:1,球磨机的转速为50~70转/分钟。

4. 根据权利要求2所述的一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,惰性气体环境的布置过程为:先将高温气氛炉抽真空至5~10Pa后;接着冲入Ar气至0.06~0.08MPa,反复抽气、充气三次;最后对高温管式气氛炉冲入Ar气至常压后,持续通入流量为0.5~0.7L/min的Ar气。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料的制备方法,其特征在于,所述Cu粉,其纯度>99%,平均粒径0.5~75μm,所述Zr粉,其纯度>98%,粒径为45μm,所述石墨粉,其纯度>99%,粒径为100nm~6.5μm。

6. 根据权利要求1所述的一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料的制备方法,其特征在于,步骤四中,施加的磁搅拌电流为20-30A,时间为5-10min。

## 一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于焊接电极用铜基复合材料的制备领域,主要用于焊机电极头、电极帽等,具体涉及一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 点焊广泛用于汽车、仪表和航空制造等行业,因服役时常承受高温和高压作用,铜合金电极易失效而降低生产效率和影响焊点质量。随着现代生产中自动焊接和焊接机器人的广泛使用,迫切需要开发兼具优良导电性和机械性能的电极材料。解决铜合金性能不足的有效途径之一是制备纳米陶瓷颗粒增强Cu基复合材料。现有研究表明,纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒增强Cu基复合材料具有良好的机械性能,但 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷几乎是绝缘的(电阻系数: $1020 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ ),将它引入铜基中会显著降低电极的导电性。相较之下,ZrC具有高硬度(2560HV)、高熔点( $3540^\circ\text{C}$ )、良好的化学稳定性(抗氧化温度: $1100 \sim 1400^\circ\text{C}$ )和热传导性等优点,尤其导电性突出(电阻系数: $0.42 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ )。因此,铜基体中纳米ZrC的添加,有望在保持铜优良导电性的同时提高其机械性能。

[0003] 目前,ZrC陶瓷增强铜基复合材料的主要制备方法包括:(1)热压烧结法,即高温高压条件下长时间烧结Cu粉和ZrC粉的混合物(M. López, J. A. Jiménez, D. Corredor. Precipitation strengthened high strength-conductivity copper alloys containing ZrC ceramics. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2007, 38: 272-279)。(2)气氛烧结法,即在保护气氛中烧结冷压成型后的ZrC、Cu等混合粉末压坯,然后再经挤压、轧制等工序制备复合材料(中国发明专利申请201610437097.1,低压电器用碳化锆铜基触头材料及其加工方法)。(3)自蔓延高温合成法,即通过外部热源,引燃混合粉末压制块一端的放热反应,并利用高化学反应热的自加热与自传导作用合成ZrC/Cu的方法(Zhang M.X, Huang B, Hu Q.D et al. Study of formation behavior of ZrC in the Cu-Zr-C system during combustion synthesis. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012, 31: 230-235)。

[0004] 上述方法或存在能耗大、生产成本低且效率低,或存在材料导电性差,或存在材料孔隙率太高等问题。因此,需寻求更适宜于ZrC/Cu电极材料制备方法。本发明提出一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法,该方法操作简单、便于控制、对原材料要求宽松、产物剪度高、孔隙率低。

### 发明内容

[0005] 鉴于现有技术中存在上述技术问题,本发明提供一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法,可在保持铜优良导电性的前提下提高其机械性能,同时能有效解决纳米碳化锆粉末价格昂贵的问题,该方法具有设备简单、操作简易、剪效率高、对原材料要求低、ZrC纳米化剪度高、分布均匀、产物剪度高、孔隙率低等优点。

[0006] 本发明提供一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料,其由无氧铜和纳米ZrC 颗粒

构成。其中,铜含量为99.0~99.9wt.%,纳米ZrC含量为0.1~1.0wt.%。

[0007] 本发明还提供上述纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料的制备方法,其制备过程包含以下步骤:

[0008] 步骤一、含Cu的纳米ZrC颗粒的制备;

[0009] 步骤二、将疏松态含Cu的纳米ZrC颗粒研磨成粉体;

[0010] 步骤三、将含Cu的纳米ZrC粉体与铜箔放入手套箱中,接着在惰性气体环境中用铜箔密封含Cu的ZrC粉体;

[0011] 步骤四、将无氧铜块与铜箔密封的含Cu的纳米ZrC粉体放入真空熔炼炉中,其中,铜箔密封的含Cu纳米ZrC粉体放在无氧铜块下面,待抽取真空后,将熔炼炉加热至1200~1250℃,接着保温5~10min、并施加磁搅拌使纳米ZrC粉体均匀分布于Cu液内,最后浇铸到金属模具中得到纳米ZrC陶瓷增强Cu基电极材料。

[0012] 上述步骤一的具体制备过程包含以下步骤:

[0013] 步骤(1)、以Cu粉、Zr粉和石墨粉(C粉)为原料,其中,Cu粉的添加量为10wt.%~40wt.%,Zr粉与C粉摩尔比值为1;

[0014] 步骤(2)、将称量好的Cu粉、Zr粉、C粉,在惰性气体环境中,用滚筒式球磨机混合10~14小时,得到Cu-Zr-C混合粉末;

[0015] 步骤(3)、将松散的Cu-Zr-C混合粉末放入陶瓷舟中,然后把装有粉末的陶瓷舟放入高温管式气氛炉中,再布置为惰性气体环境;

[0016] 步骤(4)、将高温管式炉按20~30℃/min的升温速率加热,待温度升高到1250℃后,立即停止加热,随炉冷却到室温,得到疏松状态、含Cu的纳米ZrC颗粒。

[0017] 所述Cu粉,其纯度>99%,平均粒径0.5~75μm。

[0018] 所述Zr粉,其纯度>98%,粒径~45μm。

[0019] 所述石墨粉,其纯度>99%,粒径粒径为100nm~6.5μm。

[0020] 所述无氧铜块,其纯度>99.97%,氧含量<0.003%,杂质总含量不大于0.03%。

[0021] 所述球磨机的磨球为ZrO<sub>2</sub>磨球,ZrO<sub>2</sub>磨球的直径为8mm,磨球与粉末的重量比为10:1,球磨机的转速为50~70转/每分钟。

[0022] 所述Ar气,其纯度为99.999%。

[0023] 所述金属模具为合金钢模具。

[0024] 所述的磁搅拌,其电流为20~30A。

[0025] 制备的纳米ZrC颗粒增强Cu基电极材料中,ZrC的平均颗粒尺寸<100nm,含量为0.1~1.0wt.%,其余为Cu。

[0026] 上述步骤(1)中,所述Cu-Zr-C混合粉末中Zr粉和C粉的摩尔比值为1,否则反应不全,产物中会残留未反应的C或副产物Cu-Zr化合物。

[0027] 上述步骤(2)中,在惰性气体环境中把装入粉末与磨球装入球磨罐中,可以防止机械球磨过程中Zr等粉末的氧化。

[0028] 上述步骤(3)中,惰性气体环境的布置过程为:先将高温气氛炉抽真空至5~10Pa后;接着冲入Ar气至0.06~0.08MPa,反复抽气、充气三次;最后对高温管式气氛炉冲入Ar气至常压后,持续通入流量为0.5~0.7L/min的Ar气。装入陶瓷舟中的Cu-Zr-C混合粉末为松散状态,用高纯氩气对高温管式炉洗炉三次,从而排除炉膛内的空气,可以预防加热过程中

Zr的氧化。

[0029] 上述步骤(4)中,加热过程中持续通入保护气氛Ar气,以防止加热过程中氧的入侵与Zr的氧化。升温速率为按 $20\sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,过高会导致ZrC的合成不完全,过低则会引起ZrC颗粒的长大,过快则会导致反应不完。

[0030] 上述步骤二中,将疏松状态的含Cu的纳米ZrC颗粒研磨成粉体,有利于后续熔炼时ZrC颗粒在铜液内的分散。

[0031] 上述步骤三中,将含Cu的纳米ZrC粉体与铜箔放入手套箱中,抽取真空至 $5\sim 10\text{Pa}$ 后冲入氩气至常压,接着用铜箔密封含Cu的ZrC粉体,从而避免纳米 ZrC粉体表面吸附空气中的氧和水。另一方面,防止在后续熔炼过程中、抽真空阶段,粉末被吸走。

[0032] 上述步骤四中,铜箔密封的含Cu的纳米ZrC粉体放在无氧铜块下面,防止铜熔化之后、搅拌之前纳米ZrC颗粒漂浮于铜液表面并聚集;熔炼的温度为 $1200\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ,温度过低时会造成铜液的流动性较差,搅拌作用有限,温度过高则在浇铸到模具之后的冷却过程中,纳米ZrC颗粒由于比重小而发生偏聚现象;施加的磁搅拌电流为 $20\sim 30\text{A}$ ,时间为 $5\sim 10\text{min}$ ,以保证纳米ZrC在铜中的均匀分布。

[0033] 本发明中,Cu粉添加剂对含Cu纳米ZrC粉体的制备至关重要。第一,加热过程中,Cu与Zr在 $600\sim 660^{\circ}\text{C}$ 之间就能通过固态扩散反应形成 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 等化合物,随温度的升高, $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 在 $895^{\circ}\text{C}$ 熔化为Cu-Zr液相,液相为ZrC的形成提供了捷径,当Zr粉与石墨粉溶入Cu-Zr液相中,Zr与C原子通过快速移动结合成稳定的ZrC陶瓷颗粒,加快了ZrC的合成,从而在 $1250^{\circ}\text{C}$ 就能完全合成 ZrC,低温有助于ZrC粒径的细化。第二,当ZrC从液体中形成之后,Cu液会增大ZrC颗粒之间的距离,从而遏制ZrC颗粒的接触与长大。第三,Cu具有良好的导热系数,可增大冷却过程中反应产物的冷却速率,减少产物在高温的停留时间,阻止ZrC的长大。

[0034] 本发明中,熔炼温度( $1200\sim 1250^{\circ}\text{C}$ )与在此温度下的磁搅拌( $5\sim 10\text{min}$ )对复合材料中ZrC保持纳米状态及其均匀分布至关重要。熔炼温度过低、磁搅拌时间过短,则会降低磁搅拌效果,从而导致复合材料中ZrC颗粒的团聚;温度过高、磁搅拌时间过长,复合材料中的ZrC颗粒会长大,并在随后冷却过程中出现偏聚现象。

[0035] 本发明为纳米碳化锆增强铜基电极材料的制备开辟了一条新思路,与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:(1)利用Cu-Zr-C混合粉末反应合成含Cu的纳米ZrC粉体,其价格低于商业纳米ZrC粉末,能降低ZrC/Cu复合材料制备成本;(2)纳米ZrC的合成是一个较为缓慢过程( $\sim 10$ 分钟),过程可控,因而对原材料的要求宽松得多,Cu-Zr-C混合粉末中Cu含量可在 $10\sim 40\text{wt.}\%$ 变化,铜粉粒径的变化范围为 $0.5\sim 75\mu\text{m}$ ,石墨的尺寸范围为 $100\text{nm}\sim 6.5\mu\text{m}$ ;(3)含Cu的纳米ZrC粉体可直接用于铜基复合材料的制备,省去对ZrC的提取工序;(4)ZrC/Cu复合材料的制备工艺简单,增强体细小、分布均匀;(5)除颗粒增强效果外,纳米ZrC颗粒可通过异质形核作用,促进铜基体的细化,实现细晶强化,提高铜的机械性能。

## 附图说明

[0036] 图1为本发明实施例1中含Cu的纳米ZrC粉体的XRD检测结果;

[0037] 图2为本发明实施例1中纳米ZrC颗粒增强基复合材料腐蚀后的形貌。

## 具体实施方式

[0038] 为了更容易理解本发明的技术手段、工作流程与功效,下面结合具体实施案例,进一步阐述。

### [0039] 实施例1

[0040] 一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料,其制备过程为:

[0041] 1、称料:将粒径 $\sim 0.5\mu\text{m}$ 的Cu粉、粒径 $\sim 45\mu\text{m}$ 的Zr粉、粒径 $\sim 100\text{nm}$ 的石墨粉按摩尔比0.4:1:1称取原材料,所用原材料均为商业粉末。

[0042] 2、混料:将称量好的Cu粉、Zr粉、C粉,以及磨球、球磨罐放入真空手套箱中,待抽真空至5~10Pa后冲入氩气至常压,在惰性气体环境中把磨球与粉末装入球磨罐中,然后将密封的球磨罐放入滚筒式球磨机中混合10小时,其中,磨球为ZrO<sub>2</sub>磨球,磨球与粉末的重量比为10:1,球磨机的转速为60转/每分钟。

[0043] 3、装料:将混合好的Cu-Zr-C粉末放入Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷舟中,接着把装有粉末的陶瓷舟放入高温管式气氛炉中,待关上炉门、打开抽气阀后,用机械泵将管式气氛炉抽真空至5~10Pa,接着关上抽气阀、开启充气阀,冲入Ar气至0.06~0.08 MPa,反复抽气、冲气三次。

[0044] 4、加热:对高温管式气氛炉冲入Ar气至常压(或炉内气压比常压稍微高点),然后打开出气阀、持续通入流量为0.5~0.7L/min的Ar气;设定升温速率、最高温度,将管式炉按30°C/min的升温速率加热到1250°C后,然后随炉冷却到室温,即可得到疏松态含Cu的纳米ZrC颗粒。

[0045] 5、研磨:将疏松态含Cu的纳米ZrC颗粒研磨成粉体。

[0046] 6、密封:将含Cu的纳米ZrC粉体与铜箔放入手套箱中,抽取真空至5~10Pa 后冲入氩气至常压,接着用铜箔密封含Cu的ZrC粉体。

[0047] 7、熔炼:将无氧铜块与铜箔密封的含Cu的纳米ZrC粉体按重量比约799:1的比值放入真空熔炼炉中,其中,含Cu的纳米ZrC粉体放在无氧铜块下面,用机械泵将熔炼炉抽取真空至约5Pa;将熔炼炉加热至1200~1250°C,接着保温 5min并施加20A的磁搅拌电流,使纳米ZrC粉体与铜液共同旋转5min;关闭加热电源、磁搅拌电源,将液体液浇铸到金属模具中,待冷却至室温,即可得到 ZrC含量为0.1wt.%的纳米ZrC/Cu复合材料。该复合材料的抗拉强度为296MPa,导电率为98% IACS。

[0048] 图1为含Cu的纳米ZrC粉体的XRD检测结果。从图1可以看出,含Cu 的纳米ZrC粉体中仅由ZrC和Cu两相组成,未检查出氧化锆、未反应的Zr或 C,说明Zr和C完成转化为了ZrC。

[0049] 图2为纳米ZrC颗粒增强基复合材料腐蚀后的形貌。由图2可知,ZrC的平均颗粒尺寸小于100nm,且能均匀分布于Cu基体中。

### [0050] 实施例2

[0051] 一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法,除下述外,其余与实施例1相同。

[0052] 本实施例中:

[0053] (1) Cu-Zr-C混合粉末中Cu粉、Zr粉、C粉按摩尔比0.69:1:1配比;且混合粉末在球磨机中混合14小时,球磨机转速为50转/分钟;管式炉升温速率为20°C/min;

[0054] (2) 无氧铜块与含Cu的纳米ZrC粉体按重量比约349:1放入真空熔炼炉中;

[0055] (3) 得到ZrC含量为0.2wt.%的纳米ZrC/Cu复合材料。该复合材料抗拉强度为

348MPa, 导电率为95% IACS。

[0056] 实施例3

[0057] 一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法, 除下述外, 其余与实施例1相同。

[0058] 本实施例中:

[0059] (1) Cu-Zr-C混合粉末中Cu粉粒径为75 $\mu\text{m}$ , 石墨粉的粒径约6.5 $\mu\text{m}$ ; 球磨机转速为70转/分钟;

[0060] (2) 无氧铜块与含Cu的纳米ZrC粉体按重量比约79:1放入真空熔炼炉中;

[0061] (3) 保温时间为10min, 磁搅拌电流为30A;

[0062] (4) 得到ZrC含量为1.0wt.%的纳米ZrC/Cu复合材料。该复合材料的抗拉强度为462MPa, 导电率为88% IACS。

[0063] 实施例4

[0064] 一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法, 除下述外, 其余与实施例1相同。

[0065] 本实施例中:

[0066] (1) Cu-Zr-C混合粉末中Cu粉、Zr粉、C粉按摩尔比1:1:1配比;

[0067] 实施例5

[0068] 一种纳米碳化锆陶瓷增强铜基电极材料及其制备方法, 除下述外, 其余与实施例1相同。

[0069] 本实施例中:

[0070] (1) Cu-Zr-C混合粉末中Cu粉、Zr粉、C粉按摩尔比0.18:1:1配比。

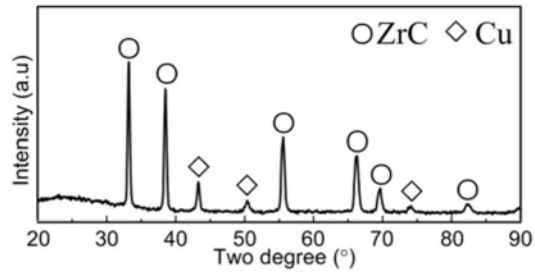


图1

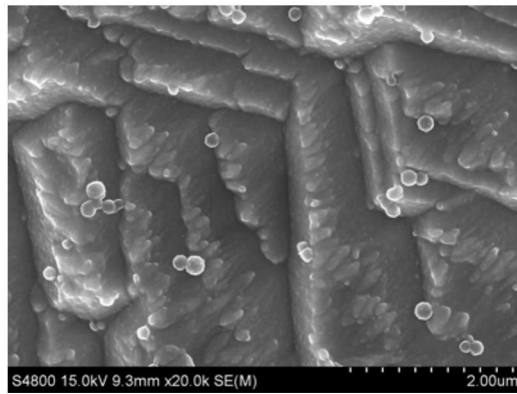


图2