



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108611514 B

(45)授权公告日 2019.12.03

(21)申请号 201810435349.6

(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 108611514 A

(43)申请公布日 2018.10.02

(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 姚海龙 王洪涛 陈清宇

白小波 赵先锐 方一航 霍颜秋

王天乐

(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 1/02(2006.01)

C22C 9/00(2006.01)

审查员 刘春涛

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶增强铜基
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,公开了一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶增强铜基电极材料及其制备方法:将均匀混合的Cu-Zr-B₄C混合粉末放入高温管式气氛炉中加热至1250℃,得到含Cu的超细ZrC颗粒与ZrB₂棒晶复合粉体,接着在真空熔炼炉中熔炼无氧铜与含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体的混合物、并施加磁搅拌,从而制备出超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶增强铜基电极材料。本发明方法具有成本低、工艺简单、生产效率高、增强体细小、分布均匀等特点。

1. 一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶增强铜基电极材料的制备方法,其特征在于,所述超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶增强铜基电极材料由无氧铜、超细ZrC颗粒与ZrB₂棒晶构成,其中,铜含量为99.0~99.9wt.%,超细ZrC和ZrB₂的总含量为0.1~1.0wt.%;

其步骤包括:

步骤一、以Cu粉、Zr粉和B₄C粉为原料制备含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合颗粒;

步骤二、将疏松态含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合颗粒研磨成粉体;

步骤三、将含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合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的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合粉体;

步骤四、将无氧铜块与铜箔密封的含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合粉体放入真空熔炼炉中,其中,铜箔密封的含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合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℃,使无氧铜块熔化并覆盖在含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合粉体的表面;接着保温5~10min、并施加磁搅拌使ZrC和ZrB₂均匀分布于Cu液内,最后浇铸到金属模具中得到超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶增强铜基复合材料;

其中,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B₄C粉为原料,其中,Zr粉与B₄C粉摩尔比值为3,Cu粉的添加量为10wt.%~40wt.%;

步骤(2)、将称量好的Cu粉、Zr粉、B₄C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-B₄C混合粉末;

步骤(3)、将松散的Cu-Zr-B₄C混合粉末放入Al₂O₃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,即可得到疏松态、制备含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合颗粒。

2. 根据权利要求1所述的一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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ZrO₂磨球,ZrO₂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。

3. 根据权利要求1所述的一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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。

4. 根据权利要求1所述的一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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%,平均粒径为0.5~75μm,所述Zr粉,其纯度>98%,粒径为45μm,所述B₄C粉,其纯度>99%,平均粒径为14~28μm。

5. 根据权利要求1所述的一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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。

一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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电极材料的制备领域,主要用于焊机电极头、电极帽等,具体涉及一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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超细陶瓷增强Cu基复合材料。现有研究表明,纳米 Al_2O_3 颗粒增强Cu基复合材料具有良好的机械性能,但 Al_2O_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、 ZrB_2 陶瓷具有高硬度、高熔点、良好的化学稳定性的优点,尤其是导电性优异,是一种更为理想的电极材料增强体。因此,铜基体中超细ZrC- ZrB_2 陶瓷的添加,有望在保持铜优良导电性的同时,提高其机械性能。通过自蔓延高温合成技术能制备ZrC- ZrB_2/Cu 复合材料(Mengxian Zhang,Yanqiu Huo,Min Huang,et al.The effect of B_4C particle size on the reaction process and product in the Cu-Zr- B_4C system.Journal of Asian Ceramic Societies.2015,3:38-43)。该方法具有时间短、能耗低等优点,但自蔓延高温合成产物的孔隙率太高,强度太低,实际难以直接使用。因此,需寻求更适宜于ZrC- ZrB_2/Cu 复合材料制备方法。

[0003] 本发明提出一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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、产物硬度高、空隙率低。

发明内容

[0004] 鉴于现有技术中存在上述技术问题,本发明提供一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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,同时有效解决了超细碳化锆与硼化锆粉末价格昂贵的问题,该方法还具有设备简单、操作简易、对原材料要求低、生产效率高、增强体细小、分布均匀、产物硬度高、空隙率低等优点。

[0005] 本发明提供一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶增强铜基电极材料,其特征在于,由无氧铜、超细ZrC颗粒与 ZrB_2 棒晶构成,其中,铜含量为99.0~99.9wt.%,超细ZrC和 ZrB_2 的总含量为0.1~1.0wt.%。

[0006] 本发明还提供上述超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶增强铜基电极材料及其制备方法,其制备过程包含以下步骤:

[0007] 步骤一、以Cu粉、Zr粉和 B_4C 粉为原料制备含Cu的超细ZrC颗粒- ZrB_2 棒晶复合颗粒;

[0008] 步骤二、将疏松态含Cu的超细ZrC颗粒- ZrB_2 棒晶复合颗粒研磨成粉体;

[0009] 步骤三、将含Cu的超细ZrC颗粒- ZrB_2 棒晶复合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的超细ZrC颗粒- ZrB_2 棒晶复合粉体;

[0010] 步骤四、将无氧铜块与含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合粉体放入真空熔炼炉中,其中,含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合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℃,使无氧铜块熔化并覆盖在含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合粉体的表面;接着保温5~10min,并施加磁搅拌使ZrC和ZrB₂均匀分布于Cu液内,最后浇铸到金属模具中得到超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶增强铜基电极材料。

[0011] 上述步骤一的具体制备过程包含以下步骤:

[0012] 步骤(1)、以Cu粉、Zr粉和B₄C粉为原料,其中,Zr粉与B₄C粉摩尔比值为3,Cu粉的添加量为10wt.%~40wt.%;

[0013] 步骤(2)、将称量好的Cu粉、Zr粉、B₄C粉,在惰性气体环境中用滚筒式球磨机中混合10~14小时,得到Cu-Zr-B₄C混合粉末;

[0014] 步骤(3)、将松散的Cu-Zr-B₄C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;

[0015] 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,即可得到疏松态、含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合颗粒。

[0016] 所述Cu粉,其纯度>99%,平均粒径0.5~75μm。

[0017] 所述Zr粉,其纯度>98%,粒径~45μm。

[0018] 所述B₄C粉,其纯度>99%,平均粒径为14~28μm。

[0019] 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%。

[0020] 所述球磨机的磨球为ZrO₂磨球,ZrO₂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。

[0021] 所述Ar气,其纯度为99.999%。

[0022] 所述金属模具为合金钢模具。

[0023] 所述的磁搅拌,其电流为20~30A。

[0024] 制备的超细ZrC-ZrB₂陶瓷增强Cu基电极材料中,ZrC平均粒径<100nm,ZrB₂棒晶的直径为50nm~0.2μm,ZrC-ZrB₂复合陶瓷的总含量为0.1~1.0wt.%,其余为Cu。

[0025] 上述步骤(1)中,所述Cu-Zr-B₄C混合粉末中Zr粉和C粉的摩尔比值为3,否则反应不全,含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体中会残留未反应的B₄C或副产物Cu-Zr化合物。

[0026] 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。

[0027] 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-B₄C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,预防加热过程中Zr等粉末的氧化。

[0028] 上述步骤(4)中,加热过程中持续通入保护气氛Ar气,流量为0.5~0.7L/min,以防止加热过程中氧的入侵与Zr的氧化;升温速率为20~30℃/min,过快会导致ZrC-ZrB₂陶瓷的合成不完全,过慢会导致ZrC-ZrB₂陶瓷的粗化。

[0029] 上述步骤二中,需要将疏松态含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶研磨成粉体,以利于后续熔炼过程中ZrC-ZrB₂陶瓷在铜液内的搅拌分散。

[0030] 上述步骤三中,将含Cu的纳米ZrC-ZrB₂粉体与铜箔放入手套箱中,抽取真空后冲入氩气至常压,接着用铜箔密封含Cu的ZrC-ZrB₂复合粉体,从而避免超细ZrC-ZrB₂粉体表面吸附空气中的氧、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。

[0031] 上述步骤四中,铜箔密封的含Cu的超细ZrC颗粒-ZrB₂棒晶复合粉体放在无氧铜块下面,防止铜熔化之后、搅拌之前纳米ZrC-ZrB₂陶瓷漂浮于铜液表面并聚集;熔炼的温度为1200~1250℃,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长时间冷却过程中,超细ZrC、ZrB₂因比重小而发生偏聚现象;施加的磁搅拌电流为20-30A,时间为5-10min,以保证超细ZrC-ZrB₂复合陶瓷在铜中的均匀分布。

[0032] 本发明中,Cu粉添加剂对含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体的制备至关重要。第一,加热过程中,Cu与Zr在600~660℃之间就能通过固态扩散反应形成Cu₁₀Zr₇等化合物,随温度的升高,Cu₁₀Zr₇在895℃熔化为Cu-Zr液相,液相为ZrC和ZrB₂的形成提供了捷径,当Zr粉与B₄C粉溶入Cu-Zr液相中,Zr与B₄C通过快速移动结合成稳定的ZrC和ZrB₂陶瓷,加快了ZrC和ZrB₂的合成,从而在1250℃就能完全合成ZrC与ZrB₂,低温有助于ZrC和ZrB₂粒径的细化。第二,当ZrC和ZrB₂从液体中形成之后,Cu液会增大ZrC、ZrB₂颗粒之间的距离,从而遏制ZrC和ZrB₂的接触与长大。第三,Cu具有良好的导热性,可增大冷却过程中合成产物的冷却速率,减少产物在高温的停留时间,阻止ZrC和ZrB₂的长大。

[0033] 本发明中,熔炼温度(1200~1250℃)与在此温度下的磁搅拌(5~10min)对复合材料中ZrC、ZrB₂陶瓷保持超细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-ZrB₂陶瓷的团聚;温度过高、磁搅拌时间过长,复合材料中的ZrC-ZrB₂的会长大,并在随后冷却过程中出现偏聚现象。

[0034] 本发明为超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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-B₄C混合粉末反应合成含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体,其价格远低于商业超细ZrC、ZrB₂粉末,能降低超细ZrC颗粒和ZrB₂棒晶增强复合材料制备成本;(2)超细ZrC-ZrB₂复合的合成是一个较为缓慢过程(~10分钟),过程可控,因而对原材料的要求宽松得多,Cu-Zr-B₄C混合粉末中Cu含量可在10~40wt.%变化,铜粉粒径的变化范围为0.5~75μm,B₄C的尺寸范围为14~28μm;(3)含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体可直接用于铜基复合材料的制备,省去对ZrC-ZrB₂粉体的提取工序。

(4)ZrC-ZrB₂/Cu电极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,ZrC-ZrB₂/Cu复合材料中的超细ZrC、ZrB₂陶瓷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

[0035] 图1为本发明实施例3中含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体的XRD检测结果;

[0036] 图2为本发明实施例3中超细ZrC颗粒和ZrB₂棒晶增强铜基电极材料腐蚀后的形貌。

具体实施方式

[0037] 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。

[0038] 实施例1

[0039] 一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶增强铜基电极材料,其制备过程为:

[0040] 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 $\sim 14\mu\text{m}$ 的 B_4C 粉按摩尔比1.28:3:1称取原材料,所用原材料均为商业粉末。

[0041] 2、混料:将称量好的Cu粉、Zr粉、 B_4C 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_2 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。

[0042] 3、装料:将混合好的Cu-Zr- B_4C 粉末放入 Al_2O_3 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0.06~0.08MPa;反复抽气、冲气三次。

[0043] 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 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热到 1250°C 后,然后随炉冷却到室温,即可得到含Cu的超细ZrC和 ZrB_2 的复合颗粒。

[0044] 5、研磨:将疏松态含Cu的超细ZrC和 ZrB_2 陶瓷研磨成粉体。

[0045] 6、密封:将含Cu的超细ZrC- ZrB_2 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- ZrB_2 粉体。

[0046] 7、熔炼:将无氧铜块与铜箔密封的含Cu的超细ZrC和 ZrB_2 粉体按重量比799:1放入真空熔炼炉中,其中,含Cu的超细ZrC和 ZrB_2 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后,然后将熔炼炉加热至 $1200\sim 1250^\circ\text{C}$,使无氧铜块熔化并覆盖于含Cu的超细ZrC粉体的表面;接着保温5min,开启磁搅拌,施加20A的搅拌电流,使超细ZrC和 ZrB_2 粉体与铜液共同旋转5min;关闭加热电源、磁搅拌电源,浇铸到金属模具中,待冷却至室温,即可得到ZrC- ZrB_2 总含量为0.1wt.%的超细ZrC颗粒- ZrB_2 棒晶增强铜基电极材料。该复合材料的抗拉强度为304MPa,导电率为96% IACS。

[0047] 实施例2

[0048] 一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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。

[0049] 本实施例中:

[0050] (1) Cu-Zr- B_4C 混合粉末中Cu粉、Zr粉、 B_4C 粉按摩尔比0.91:3:1称量;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 $20^\circ\text{C}/\text{min}$;

[0051] (2) 无氧铜块与含Cu的超细ZrC- ZrB_2 粉体按重量约比424:1放入真空熔炼炉中;

[0052] (3) 得到ZrC- ZrB_2 陶瓷含量为0.2wt.%的超细ZrC- ZrB_2 /Cu电极材料。该复合材料的抗拉强度为365MPa,导电率为92% IACS。

[0053] 实施例3

[0054] 一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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。

[0055] 本实施例中:

[0056] (1) Cu-Zr- B_4C 混合粉末中Cu粉粒径为 $25\mu\text{m}$, B_4C 粉的粒径约为 $28\mu\text{m}$;球磨机转速为

70转/分钟；

[0057] (2) 无氧铜块与含Cu的超细ZrC-ZrB₂粉体按重量比79:1放入真空熔炼炉中；

[0058] (3) 保温时间为10min,磁搅拌电流为30A；

[0059] (4) 得到ZrC-ZrB₂陶瓷含量为1wt.%的超细ZrC-ZrB₂/Cu电极材料。该复合材料的抗拉强度为487MPa,导电率为89% IACS。

[0060] 图1为含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体的XRD检测结果。从图1可以看出,含Cu的超细ZrC-ZrB₂复合粉体中仅由ZrB₂、ZrC和Cu三相组成,未检查出氧化锆、未反应的Zr或B₄C,说明Zr与B₄C完成转化为了ZrC和ZrB₂。

[0061] (5) 图2为超细ZrC颗粒和ZrB₂棒晶增强铜基电极材料腐蚀后的形貌。由图2可知,ZrC颗粒呈纳米级别,而ZrB₂棒晶的直径为50nm~0.2μm,且ZrC颗粒和ZrB₂棒晶均匀分布于Cu基体中,未观察到明显的团聚现象。

[0062] 实施例4

[0063] 一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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。

[0064] 本实施例中:

[0065] (1) Cu-Zr-B₄C混合粉末中Cu粉粒径为75μm,B₄C粉粒径为28μm,Cu、Zr、B₄C粉末按摩尔比3.42:3:1称量。

[0066] 实施例5

[0067] 一种超细碳化锆颗粒-硼化锆棒晶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。

[0068] 本实施例中:

[0069] (1) Cu-Zr-B₄C混合粉末中Cu粉、Zr粉、B₄C粉按摩尔比0.57:3:1称量。

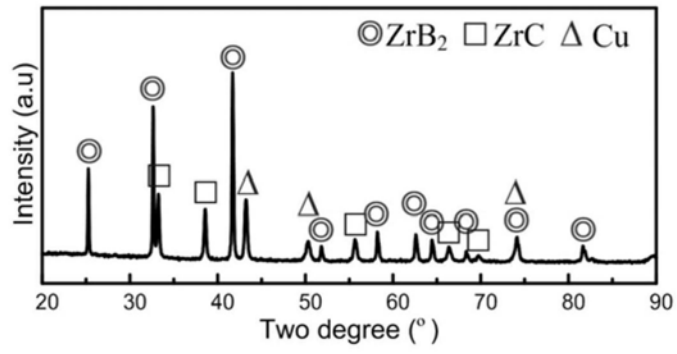


图1

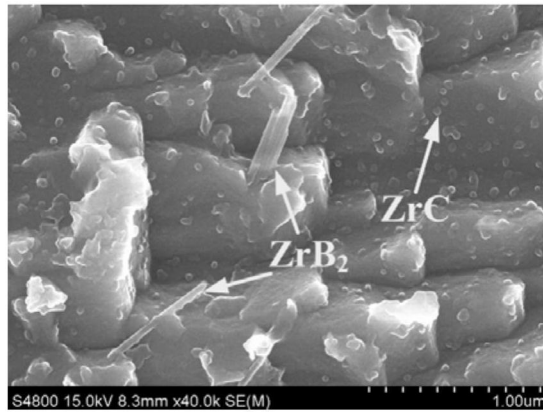


图2