



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107502777 A

(43)申请公布日 2017.12.22

(21)申请号 201710821910.X

(22)申请日 2017.09.13

(71)申请人 临沂市科创材料有限公司

地址 276000 山东省临沂市临沂高新区创
新大厦三楼308房间

(72)发明人 宋忠孝 马凌志 陈凯 薛佳伟
秦利明 李雁淮 虞海亮

(51)Int.Cl.

C22C 9/00(2006.01)

C22F 1/08(2006.01)

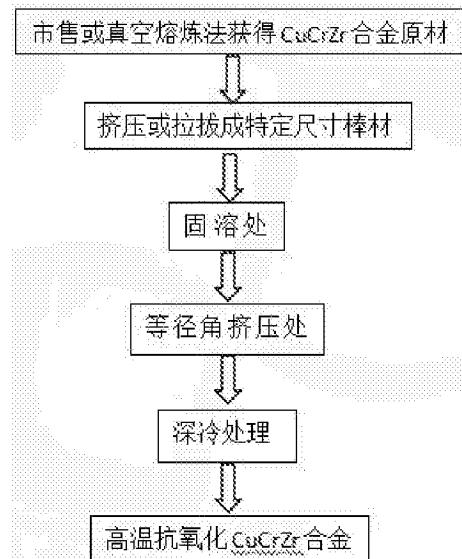
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的
方法

(57)摘要

本发明公开了一种原位增强铜铬锆合金高
温抗氧化性的方法,将通过固溶后的铜铬锆合金
进行等径角挤压处理,在合金材料内部形成大量
弥散分布的位错缺陷,而这些缺陷作为后续深冷
处理时第二相粒子析出的形核点,有利于析出相
的弥散分布;在深冷处理时,调控析出过程的热
力学条件,使位错缺陷作为形核点,以降低形核
激活能;在深冷处理时,调控析出过程的动力学
条件,以控制深冷条件下析出驱动力增大但原子
扩散迁移能力降低情况,深冷处理后即得到高
温抗氧化铜铬锆合金。与现有技术相比较,本发明
通过优化工艺及参数,精细调控析出相的析出行
为,原位析出均匀致密的纳米颗粒,并首次优化
铜铬锆合金自身的高温抗氧化性能。



1. 一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，将通过固溶后的铜铬锆合金进行等径角挤压处理，在合金材料内部形成大量弥散分布的位错缺陷，而这些缺陷作为后续深冷处理时第二相粒子析出的形核点，有利于析出相的弥散分布；

在深冷处理时，调控析出过程的热力学条件，使位错缺陷作为形核点，以降低形核激活能；

在深冷处理时，调控析出过程的动力学条件，以控制深冷条件下析出驱动力增大但原子扩散迁移能力降低情况，

深冷处理后即得到高温抗氧化铜铬锆合金。

2. 根据权利要求1所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，所述固溶后的铜铬锆合金，为经过固溶处理后的市售或真空熔炼法获得的铜铬锆合金。

3. 根据权利要求2所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，在进行固溶处理之前，将铜铬锆合金经过机械加工制成所需尺寸棒材。

4. 根据权利要求3所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，所述棒材尺寸为： $\Phi 24.5*200mm$ 。

5. 根据权利要求2所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，市售或真空熔炼法获得的铜铬锆合金，按重量百分比计，其中：0.2~0.6%为Cr，0.05~0.15%为Zr，其余为Cu。

6. 根据权利要求1所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，固溶处理的工艺条件为：大气气氛固溶，管式电阻炉，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ~ $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，固溶温度为 850°C ~ 1000°C ，固溶时间为 30min ~ 120min ，最后取出合金空冷。

7. 根据权利要求1所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，等径角挤压处理的工艺条件为：20吨液压机挤压，挤压通道直径为25mm，外角 20° 及内角 90° ，挤压速度为 20 ~ $40\text{mm}/\text{min}$ ，挤压道次为1~8道次，且每道次挤压后按同一方向旋转合金 90° 。

8. 根据权利要求7所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，棒材经石墨纸包覆后进行等径角挤压处理。

9. 根据权利要求1所述的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，深冷处理的工艺条件为：气冷方式，冷却速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ~ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，深冷温度为 -100°C ~ -190°C ，深冷时间为 1h ~ 12h ，最后取出合金置于空气中升至室温。

一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法

技术领域

[0001] 本发明属于有色金属加工技术领域,尤其涉及一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法。

背景技术

[0002] 随着功率器件的发展和IC集成度的提高,引线框架材料需要具备更高的导电性、导热性、抗氧化性和优异的力学性能,特别是高温下优良的抗氧化性。尤其值得注意的是,工业上现有的焊接工艺中,实现芯片与引线框架的连接通常需加热至一定温度(所述温度指焊剂熔点)之上,为了避免因铜基引线框架氧化而导致的焊接缺陷,常需要在焊接时通入还原性气体(95%N₂+5%H₂的合成气体,即氮氢混合气),或者需要在引线框架的表面镀制一层抗氧化的Ag层(银层)或Au层(金层),这些都增加了焊接工艺的复杂性和成本。因此,提升引线框架材料的抗氧化性具有十分重要的意思。

[0003] 铜铬锆合金是一种可同时实现高强高导电性能的铜合金材料,通过基本的固溶处理和时效处理,可在材料内部析出强化型的第二相,与此同时降低基体对电子的散射作用,同时实现高的强度和高的导电性。作为铜合金材料,铜铬锆合金仍面临着高温氧化的问题,而且还没有关于通过优化合金微观结构而提升其自身高温抗氧化性的方法研究。

[0004] 现有技术中关于提高铜合金抗氧化性的方法,目前主要集中在添加合金元素。如中国专利201410197427.5“一种抗高温氧化黄铜合金材料及其制备方法”及系列专利201610574498.1“一种水雾法制备抗氧化的含锰的铜合金粉”、201610574537.8“一种水雾法制备抗氧化的含铝的铜合金粉”和201610574555.6“一种水雾法制备含银的抗氧化铜合金粉”等,都是通过添加不同的合金元素以提升铜合金的抗氧化性。

[0005] 现有技术中关于等径角挤压工艺和深冷工艺应用于铜合金的方法,主要集中在提高材料的强度和导电性方面。如中国专利201610055508.0“一种高速铁路电网接触线用高强高导铬锆铜合金的制备方法”,就是通过多次的等径角挤压来提高合金的强度;而专利201210496214.3“一种导电用铜及铜基合金材料的深冷处理工艺”、专利201210487473.X“铜及铜合金的深冷降阻处理方法”和专利01131759.0“铜合金带材深冷处理工艺”等,都是通过深冷工艺降低材料的电阻率。而中国专利201610837760.7“一种提高铜或铜合金强韧性的静磁场深冷处理方法”,则是通过深冷处理耦合静磁场的共同作用,改变材料的微观组织以提高其强韧性;专利201610873429.0“一种铜基原位复合合金及其制备方法”,主要通过纤维增强和深冷析出强化,同时提高合金的强度和导电性。

[0006] 上述中所述等径角挤压技术和深冷技术都是现有技术,关于铜铬锆合金固溶和析出的研究也比较成熟。

[0007]

发明内容

[0008] 有鉴于此,确有必要提供一种通过优化工艺及参数,精细调控析出相的析出行为,

原位析出均匀致密的纳米颗粒，并首次优化铜铬锆合金自身的高温抗氧化性能的一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法。

[0009] 为了克服现有技术存在的缺陷，本发明提供以下技术方案：

一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，其特征在于，将通过固溶后的铜铬锆合金进行等径角挤压处理，在合金材料内部形成大量弥散分布的位错缺陷，而这些缺陷作为后续深冷处理时第二相粒子析出的形核点，有利于析出相的弥散分布；

在深冷处理时，调控析出过程的热力学条件，使位错缺陷作为形核点，以降低形核激活能；

在深冷处理时，调控析出过程的动力学条件，以控制深冷条件下析出驱动力增大但原子扩散迁移能力降低情况，

深冷处理后即得到高温抗氧化铜铬锆合金。

[0010] 作为优选，所述固溶后的铜铬锆合金，为经过固溶处理后的市售或真空熔炼法获得的铜铬锆合金。

[0011] 作为优选，在进行固溶处理之前，将铜铬锆合金经过机械加工制成所需尺寸棒材。

[0012] 作为优选，所述棒材尺寸为： $\Phi 24.5*200\text{mm}$ 。

[0013] 作为优选，市售或真空熔炼法获得的铜铬锆合金，按重量百分比计，其中：0.2~0.6%为Cr, 0.05~0.15%为Zr，其余为Cu。

[0014] 作为优选，固溶处理的工艺条件为：大气气氛固溶，管式电阻炉，升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，固溶温度为 $850^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，固溶时间为 $30\text{min} \sim 120\text{min}$ ，最后取出合金空冷。

[0015] 作为优选，等径角挤压处理的工艺条件为：20吨液压机挤压，挤压通道直径为25mm，外角 20° 及内角 90° ，挤压速度为 $20 \sim 40\text{mm}/\text{min}$ ，挤压道次为1~8道次，且每道次挤压后按同一方向旋转合金 90° 。

作为优选，棒材经石墨纸包覆后进行等径角挤压处理。

[0016] 作为优选，深冷处理的工艺条件为：气冷方式，冷却速度为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min} \sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，深冷温度为 $-100^{\circ}\text{C} \sim -190^{\circ}\text{C}$ ，深冷时间为 $1\text{h} \sim 12\text{h}$ ，最后取出合金置于空气中升至室温。

[0017] 与现有技术相比较，本发明的技术方案通过优化工艺及参数，精细调控析出相的析出行为，原位析出均匀致密的纳米颗粒，并首次优化铜铬锆合金自身的高温抗氧化性能。

[0018] 现有所有关于增强铜铬锆合金抗氧化性的方法均没有与本发明相同或相似的地方。本发明工艺简单，稳定可靠，经济节约。

附图说明

[0019] 图1为本发明的工艺流程图。

[0020] 图2为本发明样品与固溶态样品高温氧化增重实验结果。

[0021] 图3为固溶态样品高温氧化增重实验后微观形貌。

[0022] 图4为本发明实施例3样品高温氧化增重实验后微观形貌。

具体实施方式

[0023] 以下将结合附图对本发明作进一步说明。

[0024] 如图1所示,一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法,包括:

将通过固溶后的铜铬锆合金进行等径角挤压处理,在合金材料内部形成大量弥散分布的位错缺陷,而这些缺陷作为后续深冷处理时第二相粒子析出的形核点,有利于析出相的弥散分布;

在深冷处理时,调控析出过程的热力学条件,使位错缺陷作为形核点,以降低形核激活能;

在深冷处理时,调控析出过程的动力学条件,以控制深冷条件下析出驱动力增大但原子扩散迁移能力降低情况,

深冷处理后即得到高温抗氧化铜铬锆合金。

[0025] 本发明结合固溶、等径角挤压和深冷的工艺,调控铜铬锆合金第二相在位错缺陷位置析出过程,原位析出细小弥散、均匀致密的纳米颗粒,增强了铜铬锆合金自身的高温抗氧化性能,降低了铜基合金对合金元素添加或制备抗氧化层等工艺的依赖,简化工艺的同时提高铜铬锆合金的抗氧化性。

[0026]

在上述技术方案的基础上,所述固溶后的铜铬锆合金,为经过固溶处理后的市售或真空熔炼法获得的铜铬锆合金。

[0027] 即,市售或真空熔炼法获得的铜铬锆合金,进行固溶处理后,即为所述固溶后的铜铬锆合金。真空熔炼法按现有技术实施即可,不再详述。

[0028]

在上述技术方案的基础上,在进行固溶处理之前,将铜铬锆合金经过机械加工制成所需尺寸棒材。

[0029] 所述机械加工包括挤压或拉拔。

[0030] 所述棒材尺寸为:Φ24.5*200mm。

[0031]

在上述技术方案的基础上,市售或真空熔炼法获得的铜铬锆合金,按重量百分比计,其中::0.2~0.6%为Cr,0.05~0.15%为Zr,其余为Cu。

[0032]

在上述技术方案的基础上,固溶处理的工艺条件为:大气气氛固溶,管式电阻炉,升温速率为10℃/min~15℃/min,固溶温度为850℃~1000℃,固溶时间为30min~120min,最后取出合金空冷。

[0033]

在上述技术方案的基础上,等径角挤压处理的工艺条件为:20吨液压机挤压,挤压通道直径为25mm,外角20°及内角90°,挤压速度为20~40mm/min,挤压道次为1~8道次,且每道次挤压后按同一方向旋转合金90°。

更进一步,棒材经石墨纸包覆后进行等径角挤压处理。

[0034]

在上述技术方案的基础上,深冷处理的工艺条件为:气冷方式,冷却速度为5℃/min~10℃/min,深冷温度为-100℃~-190℃,深冷时间为1h~12h,最后取出合金置于空气中升至室温。

[0035]

以下为具体实施例。

[0036] 一种原位增强铜铬锆合金高温抗氧化性的方法，包括以下步骤：

第一步：通过市售或采用真空熔炼法获得所需的铜铬锆合金，其中铜铬锆合金各元素重量百分比为：0.2~0.6%Cr, 0.05~0.15%Zr, 其余为Cu。

[0037] 第二步：将上述铜铬锆合金经过挤压或拉拔的工艺制备成Φ24.5*200mm的棒材；

第三步：首先，将上述棒材在大气气氛下，在管式电阻炉中，以10°C/min ~15°C/min的升温速率，在850°C~1000°C温度下固溶处理30min~120min，最后取出试样空冷，完成固溶处理；其次，将固溶后的棒材在20吨液压机挤压下，以直径为25mm，外角20°及内角90°的挤压通道，并以20~40mm/min的挤压速度，室温完成1~8道次的等径角挤压，(每道次挤压后按同一方向旋转试样90°)；最后，将等径角挤压后的棒材，以气冷的方式，并以5°C/min~10°C/min的冷却速度，在-100°C~-190°C的温度下深冷处理1h~12h，最后取出样品置于空气中升至室温，最终得到原位增强高温抗氧化性的铜铬锆合金。

[0038] 以下为各个具体实施例的工艺参数。

		实施例 1	实施例 2	实施例 3
铜铬锆合金	Cr	0.60%	0.20%	0.30%
	Zr	0.10%	0.15%	0.10%
	Cu	其余	其余	其余
棒材		Φ24.5*200mm		
固溶处理	升温速率	10°C/min	15°C/min	15°C/min
	固溶温度	850°C	1000°C	960°C
	固溶时间	120min	30min	60min
等径角挤压	挤压速度	40mm/min	20mm/min	30mm/min
	挤压道次	1	8	4
深冷处理	冷却速度	5°C/min	10°C/min	10°C/min
	深冷温度	-100°C	-190°C	-190°C
	深冷时间	12h	1h	4h

[0039]

以实施例3制备的铜铬锆合金样品为例(实施例1、2与此基本类似且效果相同故不再单独提供实验数据),以固溶态铜铬锆合金样品为参照对象,将二者进行高温氧化增重实验,实验后微观形貌(表面形貌)分别参见图3、4。

[0040] 从高温氧化增重实验结果可以看出,本发明制备的铜铬锆合金,在大气环境中400℃保温时随时间变化的氧化增重率,明显低于固溶态铜铬锆合金,高温抗氧化性提高。

[0041] 从高温氧化实验后样品表面的形貌可以看出,本发明制备的铜铬锆合金,在表层形成并附着了一层致密的纳米颗粒保护层,其可减缓和防止基体在氧化实验中进一步的氧化,提高铜铬锆合金的高温抗氧化性;而固溶态的铜铬锆合金氧化实验后则是凹凸的表面,这与其表面不致密氧化层脱落有关,因而抗氧化性低。

[0042]

与现有技术相比较,本发明的技术方案通过优化工艺及参数,精细调控析出相的析出行为,原位析出均匀致密的纳米颗粒,并首次优化铜铬锆合金自身的高温抗氧化性能。

[0043]

以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0044] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

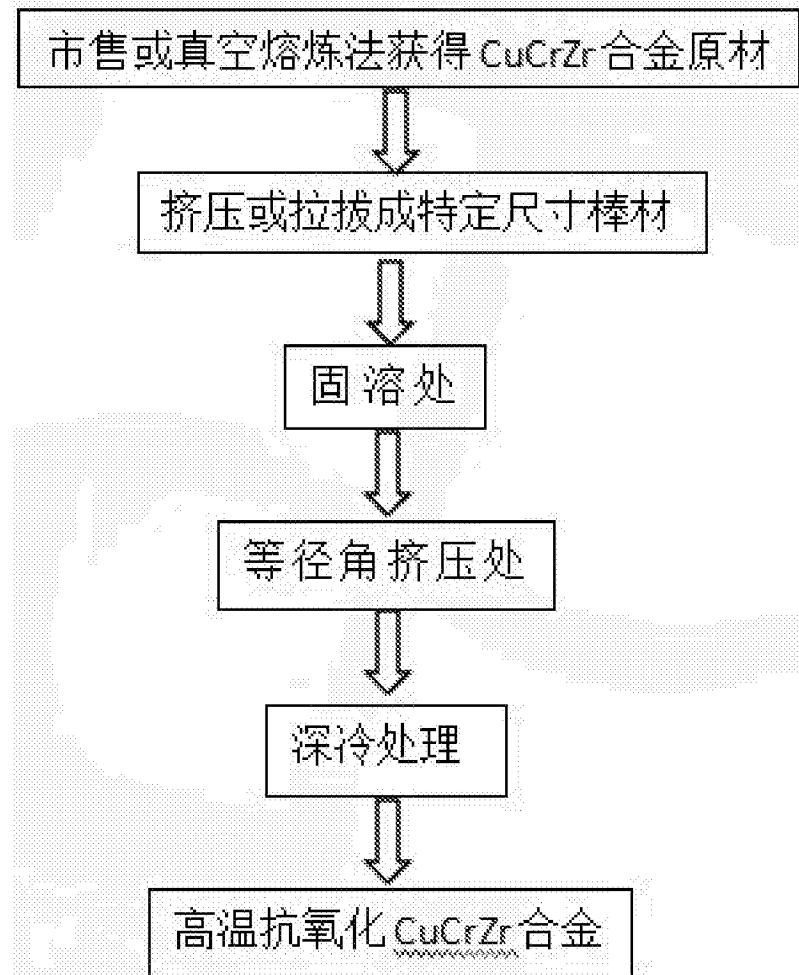


图1

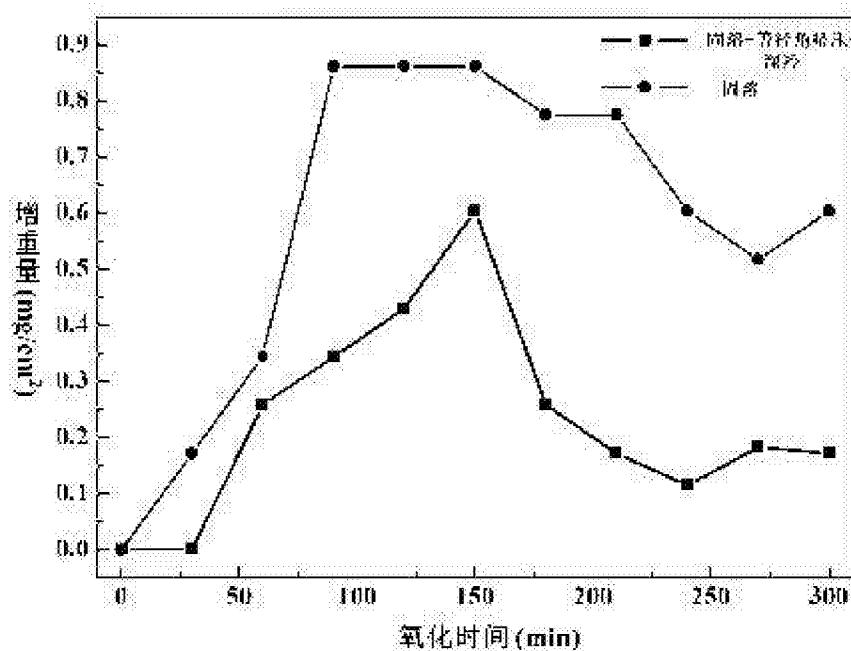


图2

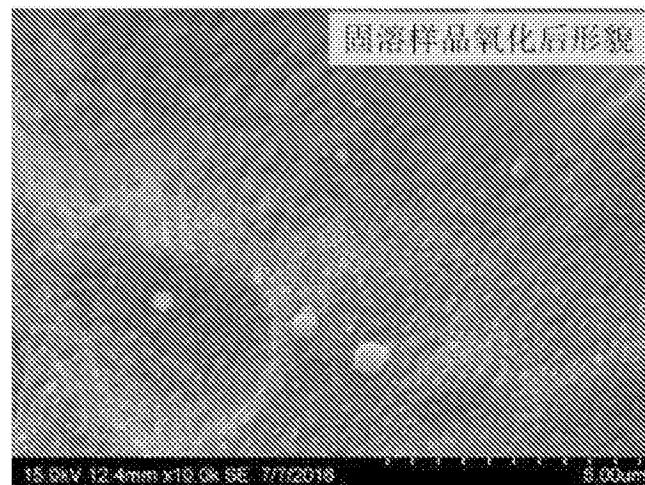


图3

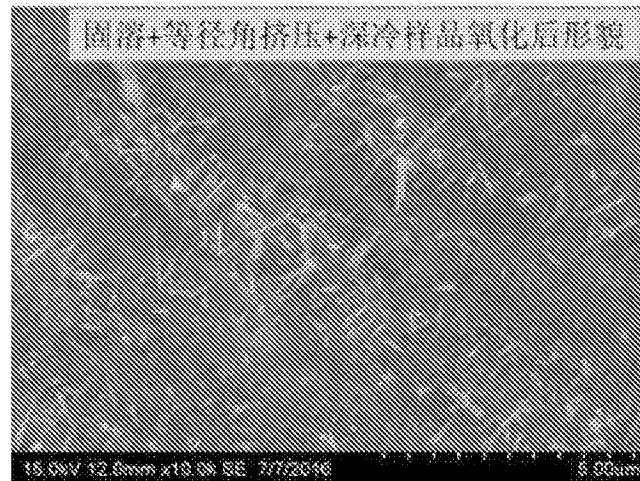


图4