

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 9 月 28 日 (28.09.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/162199 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 21/00 (2006.01) C22F 1/04 (2006.01)
C22C 1/03 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/078028
- (22) 国际申请日: 2017 年 3 月 24 日 (24.03.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610179990.9 2016 年 3 月 25 日 (25.03.2016) CN
- (71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 李红英 (LI, Hongying); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 宾杰 (BIN, Jie); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。 高兆和 (GAO, Zhaohe); 中国湖南省长沙市岳麓区麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (74) 代理人: 长沙市融智专利事务所 (RONG ZHI PATENT AGENCY); 中国湖南省长沙市雨花区人民中路 308 号, Hunan 410011 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

[见续页]

(54) Title: LIGHTWEIGHT HIGH-CONDUCTIVITY HEAT-RESISTANT ALUMINIUM WIRE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种轻质高导耐热铝导线及其制备方法

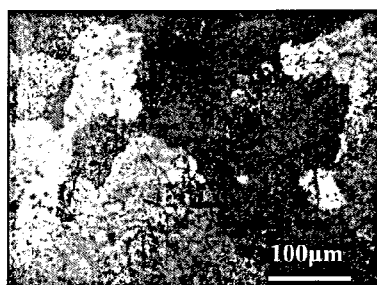


图 1(a)

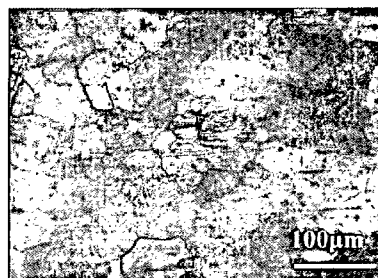


图 1(b)

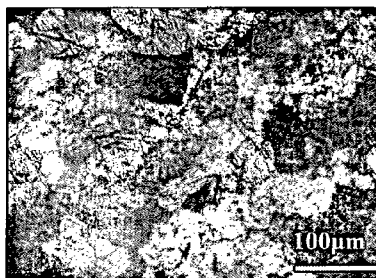


图 1(c)

(57) Abstract: A lightweight high-conductivity heat-resistant aluminium wire and a preparation method therefor, said wire including 0.035-0.06 wt% of B, 0.1-0.2 wt% of Zr, 0.1-0.3 wt% of Er and unavoidable impurities, the remainder being Al. The preparation steps are smelting, on-the-spot rapid component analysis, refining, rapid cooling casting, blank annealing, extruding and drawing. The conductivity of the aluminium wire at 20°C is greater than or equal to 62% IACS.

(57) 摘要: 一种轻质高导耐热铝导线及其制备方法, 包含 B: 0.035~0.06wt.%、0.1-0.2wt.% Zr、0.1-0.3wt.% Er, 不可避免杂质以及余量 Al, 制备步骤为熔炼、炉前快速成分分析、精炼、快速冷却铸造、坯料退火、挤压、拉拔。铝导线在 20°C 的电导率大于等于 62% IACS。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

发明名称：一种轻质高导耐热铝导线及其制备方法

技术领域

- [1] 本发明涉及一种轻质高导耐热铝导线及其制备方法，属于电工材料技术领域。

背景技术

- [2] 根据能源互联的战略部署，我国电网将实现“西电东送，南北互供、全国联网”，输电线路距离远、输电容量大、自然环境复杂，为了降低输送线损、减少线路建设成本、节约紧张的走廊资源，对输电导线提出了更高的要求，既要有高电导率，又要有良好的耐热性能和抗弧垂特性。因此，研发一种具有高导电率、良好的耐热性能、密度小的铝导线，成为业内亟需解决的技术难题。
- [3] 金属中的自由电子在外加电场作用下发生定向运动形成电流，而晶格场周期性的异常点（或不规则点）会阻碍电子的定向运动并对电子波产生散射作用。金属材料的导电性跟自由电子的平均自由程（相邻异常点间距的平均值）紧密相关，自由电子的平均自由程越小，材料电导率越低。金属中的杂质元素、固溶原子以及晶体缺陷都会导致晶格场局部偏离其周期性位置，缩短自由电子的平均自由程，从而导致金属电导率的降低。杂质对电导率的影响与杂质元素的种类、含量、在金属中存在的状态紧密相关，工业纯铝中不可避免的杂质元素Ti、V、Cr、Mn等对导电性影响较大，特别是较高含量的杂质元素固溶于铝基体时，会大幅降低铝导体的电导率。固溶原子导致晶格畸变而破坏金属库仑势场的周期性，并成为对导电电子的散射中心，固溶原子摩尔浓度越大，相邻散射中心间的距离越小，电子的平均自由程越小，电导率越低，以Zr为例，少量Zr原子固溶于铝基体中便会显著降低合金的电导率。纯度为99.99%的高纯Al在20℃的电导率高达64.94% IACS，密度为2.7g/cm³，但强度仅为80~100MPa，再结晶温度为150℃左右。添加0.6~0.9wt.%Mg、0.5~0.9 wt.% Si、0.5wt.%Fe、0.1 wt.% Cu、0.1 wt.% Zn的6021合金是常用的高强度电工铝合金，抗拉强度可达到295~325MPa，但是，其20℃时的导电率仅为52.5~55%IACS。

- [4] 旨在提高铝导体耐热性和强度的微合金化，特别是当合金组分及配比设计不当
时，会对导电性能产生非常不利的影响，研发轻质高导耐热铝导线的技术难点
是在导电性、耐热性、比强度之间寻求最佳平衡点。通常，导电率和耐热性呈
此消彼长的关系，现有公开的技术方案中往往存在着顾此失彼的情况，导电率
高的技术方案，耐热性不理想，耐热性好的技术方案，导电率不够理想。公开
号为CN102230113A的专利，公开的成分为0.06~0.15 wt.% Zr, 0.15~0.30
wt.%Er, 0.1~0.2 wt.%Fe, 通过Zr、Er、Fe的微合金化，采用连铸连轧工艺，制
备出的铝电线，导电率只有59.5~60.5% IACS，短时耐热温度为210℃，长期耐
热温度为180℃，抗拉强度为157MPa，没有公开合金的密度参数。公开号为CN1
03498083A的专利，公开的成分为0.01~0.2 wt.%Er, 0~0.3% wt.Zr, 0~0.2
wt.%B, 从其实施例记载的参数来看，含有Er、Zr、B的实施例的导电率仅为60
% IACS，而只含Er、Zr元素中的一种或两种的实施例的导电率只有58% IACS，
且没有公开合金密度、强度、耐热性能参数及连铸连轧的工艺参数。

- [5] 因此，通过优化合金组分及制备工艺，在不降低电导率的前提下，提高铝导线
的耐热性和比强度，制备轻质、高导、耐热铝导线是本领域长期以来的追求。

对发明的公开

技术问题

- [6] 本发明的目的在于克服现有技术之不足而提供一种组分配比合理、合金化元素
少、工艺简单且灵活、生产成本低廉的轻质高导耐热铝导线及制备方法。本发明
通过微量添加对导电率损害较小的合金元素，产生净化、变质、细化和弥散强
化作用，相对99.99%的高纯铝，在电导率下降很少的前提下，大幅提高导线的
耐热性和比强度，从而满足大容量远距离输电线路的轻质、高导、耐热的服役
要求。

问题的解决方案

技术解决方案

- [7] 本发明一种轻质高导耐热铝导线，包括下述组分按质量百分比组成：
- [8] B: 0.035~0.06 wt.%；
- [9] Zr: 0.1~0.2 wt.%；

- [10] Er: 0.2~0.4wt.% (但不包含0.2 wt %);
- [11] Ti、V、Cr、Mn杂质元素总含量小于等于0.01 wt.%, 其余为 Al;
- [12] 其中, Zr、Er按质量比Zr: Er=1: 1.5~2.5添加, 优选Zr、Er按质量比Zr: Er=1: 1.5~2添加。
- [13] 本发明一种轻质高导耐热铝导线, 铸造时, 以20-300°C/s的速度冷却至室温, 然后在480°C~500°C进行1-10h的高温快速退火。
- [14] 本发明一种轻质高导耐热铝导线, 所述导线具有纳米级的球状Al₃(Er, Zr)复合粒子; 所述纳米级的球状Al₃(Er, Zr)复合粒子为与基体共格的L1₂结构。
- [15] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法, 包括下述步骤:
- [16] 第一步: 将工业纯铝锭加热至740°C~780°C熔化, 按设计的铝导线组分中Zr、Er的质量百分比配取Al-Zr和Al-Er中间合金加入铝熔体中, 待中间合金完全熔化并搅拌均匀后, 对Zr、Er、Al合金熔体进行炉前快速成分分析, 并将合金熔体降至720°C~730°C保温, 同时添加Al-B中间合金进行精炼, 然后静置、扒渣、铸造, 得到坯料;
- [17] 第二步: 将坯料退火后, 进行挤压、拉拔成单丝。
- [18] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法, 所述Al-B中间合金的添加量由以下两部分确定: 第一, 按设计组分中B的质量百分比配取的Al-B中间合金; 第二, 按B的质量为Zr、Er、Al合金熔体中Ti、V、Cr、Mn杂质元素总含量的2-5倍配取的Al-B中间合金。
- [19] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法, 所述铸造方式可根据生产线设备配置情况变换, 既可通过普通铸造或半连续铸造获得锭坯, 也可通过连续铸造获得杆坯。
- [20] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法, 铸造时, 铸锭以20-300°C/s的速度冷却至室温。
- [21] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法, 铸造时采用水冷铸造。
- [22] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法, 所述坯料的退火工艺为: 退火温度为480°C~500°C, 保温1-10h后随炉冷却。

- [23] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，所述挤压方式可根据生产线设备配置情况进行变换，既可采用加热的锭坯进行常规热挤压，也可采用室温杆坯进行连续挤压，所述热挤压温度为300~450℃。
- [24] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，热挤压或室温连续挤压的挤压比大于等于80，挤压总变形量大于等于80%。
- [25] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，所述拉拔采用挤压杆料进行多道次冷拉拔，可根据实际需要确定拉拔坯料直径，特别是可根据服役强度要求确定所用坯料直径，并通过不同的拉拔变形量来调控单丝的强度。
- [26] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，挤压后进行多道次拉拔，道次延伸系数为1.2~1.5，累计总延伸系数为5.5~10.5，可采用普通润滑油或乳浊液进行润滑，乳浊液还可起冷却作用，以使铝丝的温度不超过180℃。
- [27] 本发明一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，所制备的导线，密度小于等于2.71g/cm³，在20℃的电导率大于等于62% IACS，短时耐热温度高达230℃，长期耐热温度高达210℃，抗拉强度大于等于165MPa。

发明的有益效果

有益效果

- [28] 根据金属导电理论，杂质和晶体缺陷对铝的导电性影响很大，杂质含量越少、晶格畸变和晶界等晶体缺陷越少，金属晶体的导电性越好，在工业纯铝的不可避免的杂质中，Ti、V、Cr、Mn对导电性的有害影响较大，特别是当其以固溶形式存在于铝基体时。
- [29] 本发明B的添加量为按设计的铝导线组分中B的质量百分比（0.035-0.06wt.%）和工业纯铝中Ti、V、Cr、Mn杂质元素总含量的2-5倍确定的B的质量之和，在满足B元素作为精炼剂和变质剂的前提下，B、Zr、Er的协同作用带来了预料不到的技术效果。
- [30] 本发明的合金熔炼过程中，
Al-B中间合金的添加量按两部分确定，合金熔体中B含量远远超过0.06wt.%，其作为精炼剂和变质剂。首先，B作为精炼剂时，与工业纯铝中不可避免的Ti、V等杂质反应，生成比重较大的硼化物，以炉渣的形式被除去（见附图2、附图3

），从而大幅提高铝导体的电导率。其次，富余的B作为变质剂，产生变质作用，可以使沿晶界连续分布的富Fe相变为不连续的颗粒状，既可以改善铝导线的导电性能的同时，也可提高其强度和热稳定性，同时，可以降低对原材料工业纯铝锭的纯度要求，从而大幅度降低合金制备成本。发明人发现：如果加入的精炼剂和变质剂的B含量太少，使合金基体中B含量小于0.035%，则会降低材料的电导率，但是，如果加入过量的B作为精炼剂和变质剂（B含量为Ti、V总含量的8倍），则铝中会出现较多粗大的Al、B的化合物，也会明显降低材料的电导率。

[31] Er元素倾向于吸附在 α -Al晶核上，生成Al₃Er阻碍 α -Al枝晶成长，达到细化二次枝晶组织的效果，初生的Al₃Er被推挤到晶界，在熔体最后完全凝固时形成含 α -Al相和Al₃Er相的共晶化合物。作为稀土元素，Er也可与Fe等杂质元素形成化合物，产生净化和变质作用。附图6为对比例2中的第二相粒子及能谱分析结果，对比例2未添加B，图6(b)显示晶内可能形成了Al₃Er和(Al,Fe)的混合相，或(Al,Fe,Er)三元化合物，没有B的作用，Er元素更倾向于与杂质元素形成化合物或者形成Al₃X相。本发明的优势是利用B和Zr、Er的协同作用，由B来产生除杂和变质作用，抑制含Er杂质相的形成，并通过铸造过程的快速冷却抑制粗大的初生相形成，使Zr和Er主要以亚稳定的过饱和固溶态存在，从而促使后续退火过程析出大量与基体共格的Al₃(Er,Zr)复合粒子，如附图5所示。本发明Al₃(Er,Zr)三元相析出的原理是：退火过程中，扩散速率较快的Er在基体中率先形成粒子，为Zr的脱溶析出提供形核质点，促进Al-Zr固溶体的分解，扩散速率较慢的Zr聚集在Al₃Er粒子的外层，形成与基体共格的、L12结构的、纳米级的球状Al₃(Er,Zr)复合粒子。本发明析出纳米尺度的Al₃(Er,Zr)复合粒子有如下优势：一方面，降低Zr和Er在铝基体中的固溶程度，提高铝导线的电导率，另一方面，弥散分布的与晶体共格的纳米尺度的Al₃(Er,Zr)复合粒子，对位错、亚晶、晶界产生钉扎作用，具有明显的强化作用及抑制再结晶作用，能有效提高铝导体的强度和耐热性。

[32] 本发明采用铸造、退火、挤压、拉拔的制备工艺，能够区别其他铝导线的连铸连轧工艺，具有生产流程短、工艺控制简单灵活的优势，制备的导线在保证较高电导率的前提下，具有较好的耐热性和比强度。本发明的快速冷却铸造有一

定抑制粗大初生相形成的作用，使铸坯具有较高过饱和固溶度，为后续退火工序析出细小弥散分布的第二相粒子提供驱动力。本发明的铸坯高温短时退火，其主要作用是析出大量弥散分布的第二相粒子，尤其是析出很多与晶体共格的纳米尺度的 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 复合粒子，其次要作用是适当消除坯料的成分偏析、组织偏析及铸造应力，从而改善铸造组织和加工性能，此外，相对铝合金的均匀化退火时间及已公开专利的退火时间，本发明的退火时间较短，具有节能降耗优势。本发明采用挤压进行塑性变形，具有生产灵活、工艺控制简单的优势，既可采用锭坯一次挤压成线杆，也可采用连续铸造的杆坯连续挤压成较小直径的线坯，相比轧制变形，具有更大的变形程度和更强烈的三向压应力状态，可大大改善铸造组织和提高后续加工性能。本发明采用挤压杆料进行多道次冷拉拔获得铝合金单丝，可根据实际需要确定杆料直径，特别是可根据服役强度要求确定所用杆料直径，并通过不同拉拔变形量来调控单丝的强度。

- [33] 综上所述，本发明基于Al、B、Zr、Er元素的合理配比和含B精炼剂的适量加入，通过快速冷却铸造、铸坯的高温短时退火、大变形量的挤压，使B产生净化、变质及协同Zr、Er的复合微合金化作用，制备出的导线在20°C的电导率大于等于62% IACS，长期耐热温度高达210°C，短时耐热温度高达230°C，抗拉强度大于等于165MPa，密度（ $\leq 2.71\text{g/cm}^3$ ）与纯铝的密度 2.7g/cm^3 比较接近，可提高输电线路容量和降低输送线损，具有良好的抗弧垂特性和耐热性能，可增加输电线路塔杆的间距和提高远距离、大容量输电线路的安全稳定性和服役寿命。本发明生产流程短、工艺控制简单灵活且要求较低，加入的合金化元素数目少、含量低，节省了昂贵稀土元素的用量，对原材料杂质含量和铸坯质量没有严格要求，能源消耗也不高，因此，还具有生产成本较低的优势。

对附图的简要说明

附图说明

- [34] 附图 1(a) 为实施例 1 的铸态金相组织，
[35] 附图1(b)为实施例2的铸态金相组织，
[36] 附图1(c)为实施例3的铸态金相组织；
[37] 附图2为本发明实施例2熔炼炉渣的微观组织照片，

- [38] 附图3为附图2中质点的能谱分析结果；
- [39] 附图4(a)为对比例2合金的金相组织照片，
- [40] 附图4(b)为实施例2合金的金相组织照片，
- [41] 附图4(c)为对比例1合金的金相组织照片；
- [42] 附图5(a)为实施例2合金的低倍率TEM照片，
- [43] 附图5(b)为实施例2合金的高倍率TEM照片，
- [44] 附图5(c)为实施例2合金中Al₃(Er,Zr)复合粒子的高分辨TEM形貌；
- [45] 附图6(a) 为对比例2合金退火态合金的微观组织形貌，
- [46] 附图6(b)为附图6(a)中标识处A点析出相能谱分析结果，
- [47] 附图6(c)为附图6(a)中标识处B点析出相能谱分析结果，
- [48] 附图6(d)为附图6(a)中标识处C点析出相能谱分析结果；
- [49] 附图7~附图10为实施例2所制备的Φ4铝导线的性能检测报告。
- [50] 由图1(a)、图1 (b)、图1 (c)可以看出，Zr、Er元素的联合添加具有明显的晶粒细化效果，并且Zr、Er元素的含量越大，晶粒细化效果越明显。
- [51] 由图2、图3 所示实施例2炉渣的微观组织形貌及能谱分析结果可以看出：存在不同于白色AlFe相的另一种相，该相呈现出四周较暗中间亮白的特点，能谱分析结果显示，该相为含Al、B、Ti、V的相，说明杂质Ti、V确实与B形成了化合物而进入炉渣，这是使得合金电导率提高的重要原因之一。
- [52] 由图4(a)可以看出，不用B作精炼剂时，晶界分布着较多连续的杂质相；由图4(b)可以看出，采用合适质量比例的硼精炼剂后，基体中出现了较多的点状相，晶界的连续相也转变为不连续的条状及点状；由图4(c)可以看出，采用过量的B作为精炼剂后，基体中出现了较多粗大的第二相，能谱分析结果表明为Al、B的化合物。结合对比例2中的材料导电率较低的事实，说明添加过量的B对材料的电导率有负面影响。
- [53] 在图5(a)所示析出相周围可以观察到清晰的Ashby-Brown应力衬度，析出相仍与基体保持良好的共格性，图5(b)所示析出相的外壳和内核表现出了明显的衬度差异，图5(c)所示区域可分为基体、析出相的壳、析出相的核3个部分，析出相的壳的选区电子衍射斑点对应L12结构，析出相外壳对应的衍射强度比内核要强

，确定为一种内部富含Er、外部壳富含Zr的 $\text{Al}_3(\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x)$

复合相。图5(a)、图5(b)、图5(c)证明本发明合金退火过程中析出了大量与基体共格的纳米尺度的 $\text{Al}_3(\text{Er}, \text{Zr})$ 复合相粒子，从而保障了电导率和耐热性及强度的协调发展

[54] 图6(a)-(d)为对比例2中的第二相粒子及能谱分析结果，图6(b)显示晶内A点可能是 Al_3Er 和 (Al, Fe) 的混合相，也可能是 $(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Er})$ 三元化合物，图6(c)显示晶界B点颗粒相为 Al_3Er 相，图6(d)显示晶界C点针状相为 Al_3Fe 相。对比例2未添加B，Er元素更倾向于与杂质元素形成化合物或者形成 Al_3X 相，证明B元素有促进 $\text{Al}_3(\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x)$ 三元复合相析出的作用。

[55] 附图7~附图10可知，本发明实施例2所制备的铝导线在20°C的电导率达到了62% IACS，短期耐热温度达到230°C(230°C保温1h抗拉强度残留率高达92%，抗拉强度为165MPa，可作为本发明导线性能优越性的有力支撑材料。

发明实施例

本发明的实施方式

[56] 实施例1

[57] 以纯度大于99.7%的工业纯铝锭、Al-11.34%Zr中间合金和Al-4.7%Er中间合金为原料，先将工业纯铝在760°C熔化后，加入Al-Zr、Al-Er中间合金，待中间合金完全熔化并搅拌均匀后，对Zr、Er、Al合金熔体进行炉前快速成分分析，并将合金熔体降至730°C保温，再按合金熔体中杂质元素Ti、V总含量的2倍及合金中B的质量百分比，加入Al-2.5%B中间合金进行精炼，使各元素的质量百分比为：B为0.035wt.%，Zr为0.1wt.%，Er为0.21wt.%，Ti、V、Cr、Mn等杂质元素总和为0.001wt.%，Al为余量。然后依次进行搅拌、静置、扒渣，水冷铸造。坏料在480°C保温10h随炉冷却，随后在420°C进行热挤压，挤压比为89.7，挤压变形量为98.7%，得到Φ9.5的圆铝杆，经5道次拉拔成Φ4.0mm的铝导线。对铝导线进行导电率、抗拉强度、耐热性能、密度测试，结果如表1所示。

[58]

[表1]

表 1

实施例 编号	密度g/cm ³	导电率/IAC S	抗拉强度/M Pa	230°C/1h退 火强度残存 率	210°C/400h 退火强度残 存率
1#	2.708	62.0	165	90.1%	90.8%

[59] 实施例2

[60] 以纯度大于 99.7%的工业纯铝锭、Al-11.34%Zr和Al-4.7% Er 中间合金为原料，将工业纯铝在760°C熔化后，加入Al-Zr、Al-Er中间合金，待中间合金完全熔化并搅拌后，对Zr、Er、Al合金熔体进行炉前快速成分分析，并将合金熔体降至730°C保温，再按合金熔体中杂质元素Ti、V总含量的3.5倍及合金中B的质量百分比，加入Al-2.5% B 中间合金进行精炼，使各元素的质量百分比为：B为0.05 wt.%，Zr为 0.1wt.%，Er为 0.21wt.%，Ti、V、Cr、Mn等杂质元素总和为0.001wt.%，Al为余量。然后依次进行搅拌、静置、扒渣，水冷铸造。坏料在490°C保温8h随炉冷却，随后在420°C进行热挤压，挤压比为89.7，挤压变形量为98.7%，得到Φ9.5的圆铝杆，经5道次拉拔成Φ4.0mm的铝导线。对铝导线进行导电率、抗拉强度、耐热性能、密度测试，结果如表2 所示。

[61] [表2]

表2

实施例 编号	密度g/cm ³	导电率/IAC S	抗拉强度/M Pa	230°C/1h退 火强度残存 率	210°C/400h 退火强度残 存率
2#	2.707	62.0	165	92.0 %	93.8%

[62] 实施例3

[63] 以纯度大于99.7%的工业纯铝锭、Al-11.34%Zr 中间合金和Al-4.7% Er 中间合金为原料，将工业纯铝在760°C熔化后，加入Al-Zr、Al-Er中间合金，待中间合金完全熔化并搅拌后，对Zr、Er、Al合金熔体进行炉前快速成分分析，并将合金

熔体降至730℃保温，再按合金熔体中杂质元素Ti、V总含量的5倍及合金中B的质量百分比，加入Al-2.5% B中间合金精炼后，各元素的质量百分比为：B为0.06 wt.%，Zr为0.2 wt.%，Er为0.4wt.%，Ti、V、Cr、Mn等杂质元素总和为0.001 wt.%，Al为余量。然后依次进行搅拌、静置、扒渣，水冷铸造。坯料在500℃保温1h随炉冷却，随后在420℃进行热挤压，挤压比为89.7，挤压变形量为98.7%，得到Φ9.5的圆铝杆，经5道次拉拔成Φ4.0mm的铝导线。对铝导线进行导电率、抗拉强度、耐热性能、密度测试，结果如表3所示。

[64] [表3]

表3

实施例 编号	密度g/cm ³	导电率/IACS	抗拉强度/MPa	230℃/1h退火强度残存率	210℃/400h退火强度残存率
3#	2.71	62.1	170	90.7%	91.9%

[65] 对比例1

[66] 以纯度大于99.7%的工业纯铝锭、Al-11.34%Zr中间合金和Al-4.7% Er中间合金为原料，将工业纯铝在760℃熔化后，加入Al-Zr、Al-Er中间合金，待中间合金完全熔化并搅拌后，对Zr、Er、Al合金熔体进行炉前快速成分分析，并将合金熔体降至730℃保温，再按合金熔体中杂质元素Ti、V总含量的8倍及合金中B的质量百分比，加入Al-2.5% B中间合金精炼后，各元素的质量百分比为：B为0.10wt.%，Zr为0.1wt.%，Er为0.21wt.%，Ti、V、Cr、Mn等杂质元素总和为0.001wt.%，Al为余量。然后依次进行搅拌、静置、扒渣，水冷铸造。坯料在490℃保温8h后随炉冷却，随后在420℃进行热挤压，挤压比为89.7，挤压变形量为98.7%，得到Φ9.5的圆铝杆，经多道次拉拔成Φ4.0mm的铝导线。对铝导线进行导电率、抗拉强度、耐热性能、密度测试，结果如表4所示。

[67]

[表4]

表4

实施例 编号	密度g/cm ³	导电率/IAC S	抗拉强度/M Pa	230°C/1h退 火强度残存 率	210°C/400h 退火强度残 存率
1#	2.708	60.7	170	87.5	88.9%

[68] 对比例2

[69] 按照工业纯铝、Zr 0.2%，Er 0.4%进行配料，其原料为纯度大于 99.7%的工业纯铝锭、Al-11.34%Zr中间合金、Al-4.7% Er中间合金。将工业纯铝在760°C熔化后，加入Al-Zr、Al-Er中间合金，待中间合金完全熔化并搅拌后，对Zr、Er、Al合金熔体进行炉前快速成分分析，并将合金熔体降至730°C保温，依次进行搅拌、静置、扒渣，水冷铸造。铸锭在500°C保温1h随炉冷却，随后在420°C进行热挤压，挤压比为89.7，挤压变形量为98.7%，得到Φ9.5的圆铝杆，经5道次拉拔成Φ4.0mm的铝导线。对铝导线进行导电率、抗拉强度、耐热性能、密度测试，结果如表 5所示。

[70] [表5]

表 5

实施例 编号	密度g/cm ³	导电率/IAC S	抗拉强度/M Pa	230°C/1h退 火强度残存 率	210°C/400h 退火强度残 存率
2#	2.713	58.2	190	86.3%	87.6%

[71] 本发明3个实施例得到的铝合金导线，密度均小于等于2.71g/cm³，在20°C常温下导电率大于等于62% IACS，短时耐热温度达到230°C，长期耐热温度达到210°C。对比例1加入了过量的B，其他组分和实施例1和实施例2相同，退火工艺与实施例2相同，对比例2除了未加入B元素外，其他组分与实施例3相同，2个对比例的电导率均低于61%IACS，在230°C退火1小时的强度残存率均低于90%，在230°C退火400小时的强度残存率也低于90%。从以上实施例与对比例所得到的性能

参数可知：作为精炼剂和变质剂的B，如果加入含量太少，导致合金基体中B含量小于0.035wt.%，或者加入量过多，如加入Ti、V总含量8倍的B，均会降低导线的导电性能和耐热性能。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种轻质高导耐热铝导线，包括下述组分按质量百分比组成：
B: 0.035~0.06wt.%;
Zr: 0.1~0.2wt.%;
Er: 0.2~0.4wt.%(但不包含0.2wt%);
Ti、V、Cr、Mn杂质元素总含量小于等于0.01wt.%, 其余为Al;
其中，Zr、Er按质量比Zr: Er=1: 1.5~2.5添加;
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的一种轻质高导耐热铝导线，其特征在于：铸造时，以20-300°C/s的速度冷却至室温，然后在480°C~500°C进行1-10h的高温退火。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述的一种轻质高导耐热铝导线，其特征在于：所述导线具有纳米级的球状Al₃(Er, Zr)复合粒子。
- [权利要求 4] 根据权利要求3所述的一种轻质高导耐热铝导线，其特征在于：所述纳米级的球状Al₃(Er, Zr)复合粒子为与基体共格的L1₂结构。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述的轻质高导耐热铝导线，其特征在于，导线密度小于等于2.71g/cm³，在20°C的电导率大于62%IACS，短期耐热温度高达230°C，长期耐热温度高达210°C，抗拉强度大于等于165MPa。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，包括下述步骤：
第一步：取工业纯铝锭加热至740°C~780°C熔化后，按设计的铝导线组分中Zr、Er的质量百分比，配取Al-Zr、Al-Er中间合金加入铝熔体中，待中间合金完全熔化并搅拌均匀后，对Zr、Er、Al合金熔体进行炉前快速成分分析，同时添加Al-B中间合金进行精炼、铸造，得到铝合金坯料；
第二步：将坯料退火后，进行挤压、拉拔成单丝。
- [权利要求 7] 根据权利要求6所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：Al-B中间合金的添加量由以下两部分确定：第一，按设计组分中B的质量百分比配取的Al-B中间合金；第二，按B的质量为Zr、Er

、Al合金熔体中Ti、V、Cr、Mn杂质元素总含量的2-5倍配取的Al-B中间合金。

- [权利要求 8] 根据权利要求6所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：铸造采用普通铸造或半连续铸造方式获得锭坯；或采用连续铸造方式获得杆坯。
- [权利要求 9] 根据权利要求8所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：铸造时，铸锭以20-300°C/s的速度冷却至室温。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：铸造时采用水冷铸造。
- [权利要求 11] 根据权利要求8所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：锭坯或杆坯的退火温度为480°C~500°C，保温1-10h后随炉冷却。
- [权利要求 12] 根据权利要求8所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：锭坯进行热挤压，热挤压温度为300~450°C；杆坯进行室温连续挤压。
- [权利要求 13] 根据权利要求12所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：热挤压或室温连续挤压的挤压比大于等于80，挤压变形量大于等于80%。
- [权利要求 14] 根据权利要求6-13任意一项所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：挤压后进行多道次拉拔，道次延伸系数为1.2~1.5，累计总延伸系数为5.5~10.5，拉拔时，采用普通润滑油或乳浊液进行润滑、冷却，控制铝丝的温度小于等于180°C。
- [权利要求 15] 根据权利要求14所述的一种轻质高导耐热铝导线的制备方法，其特征在于：所制备的导线，密度小于等于2.71g/cm³，在20°C的电导率大于62%IACS，短期耐热温度高达230°C，长期耐热温度高达210°C，抗拉强度大于等于165MPa。

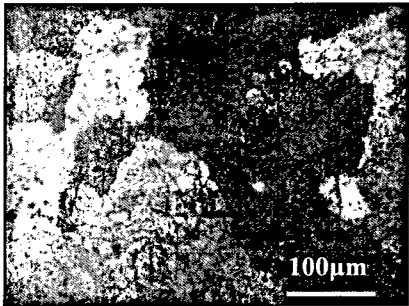


图 1(a)

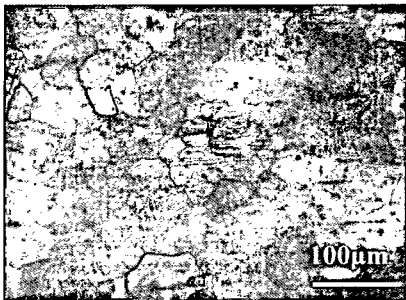


图 1(b)

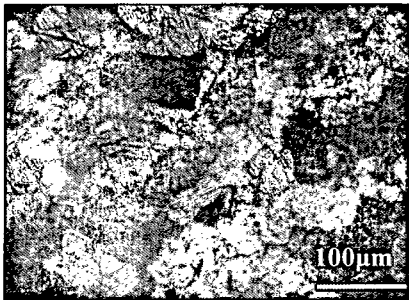


图 1(c)

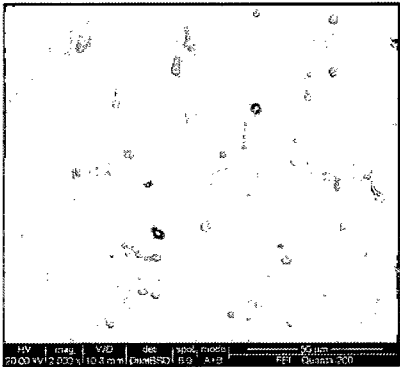


图 2

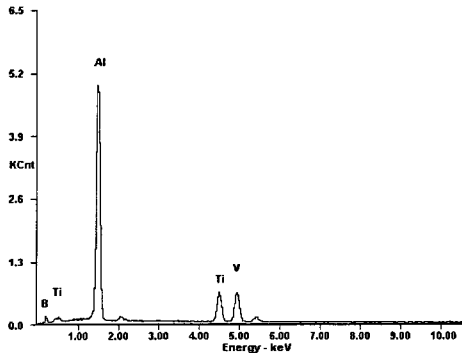


图 3

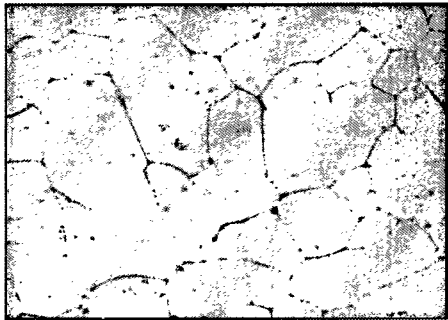


图 4(a)

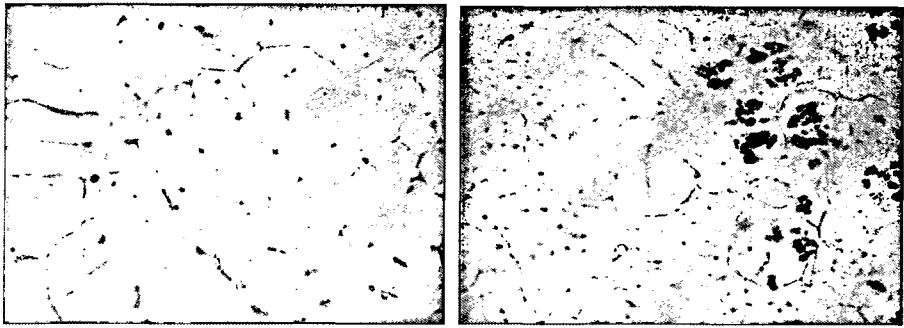


图 4(b)

图 4(c)

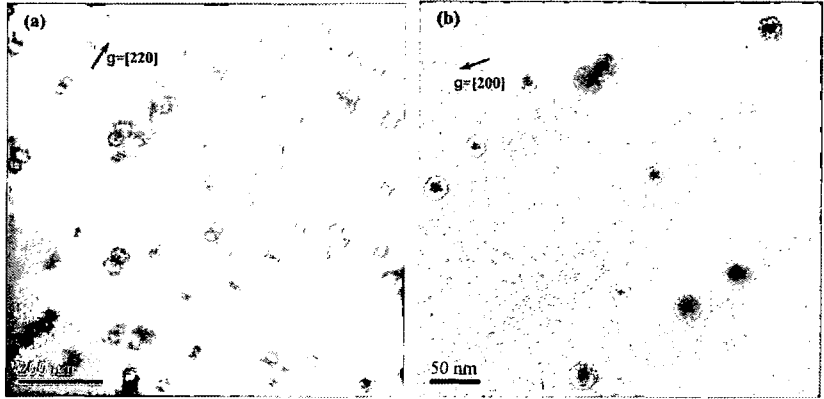


图 5(a)

图 5(b)

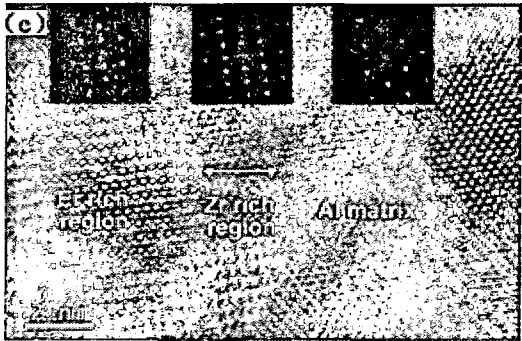


图 5(C)

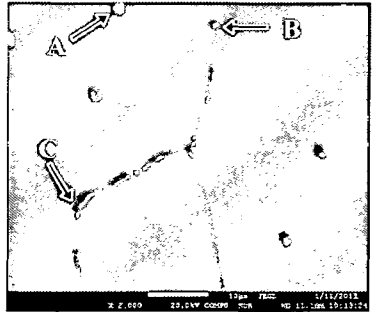


图 6(a)

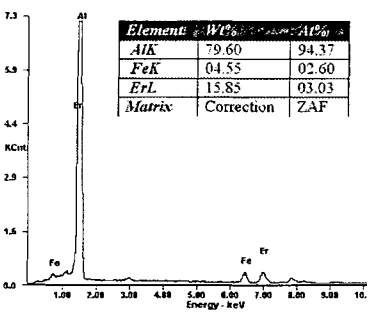


图 6(b)

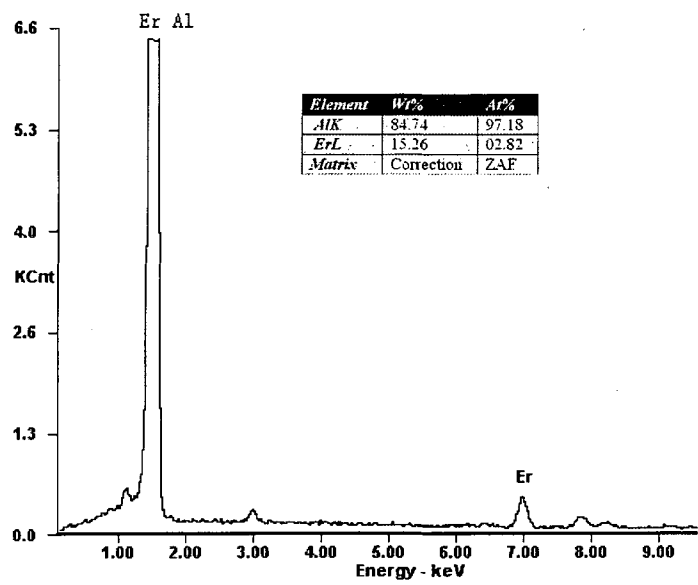


图 6 (c)

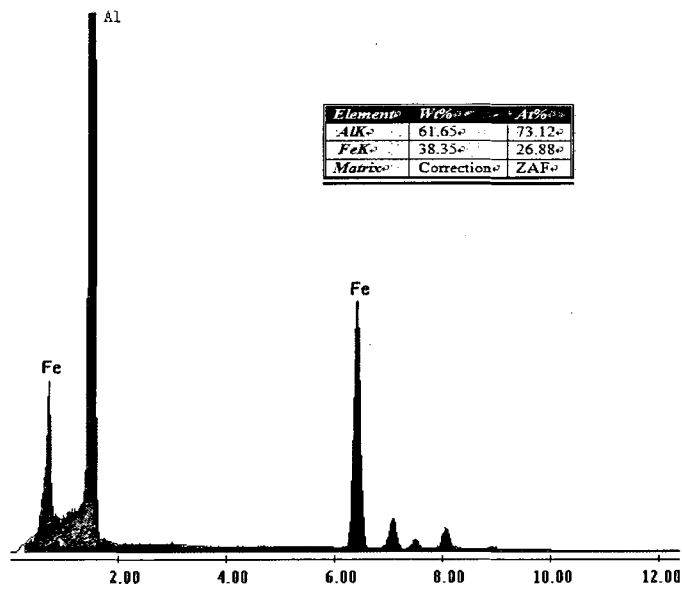


图 6(d)



检验编号: MT2013-0514-B

Reference No:

检 验 报 告

Test Report

试 样 名 称 铝线

Name of products: _____

型 号 规 格 见备注

Type: _____

委 托 单 位 中南大学材料科学与工程学院

Consignor: _____

检 验 类 别 委托检验

Kind of test: _____

机械工业电工材料及特种线缆产品质量监督检测中心

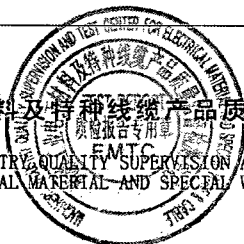
MACHINERY INDUSTRY QUALITY SUPERVISION AND TEST CENTER
FOR ELECTRICAL MATERIAL AND SPECIAL WIRE & CABLE

图 7

机械工业电工材料及特种线缆产品质量监督检测中心

检 验 报 告

第1页 共3页

试样名称	铝线						
型号规格	见备注		状态描述		银白色线状,符合测试要求		
检验类别	委托检验		检验编号		MT2013-0514-B		
委托单位	中南大学材料科学与工程学院		地 址		湖南长沙市麓山南路中南大学材料院		
生产单位	中南大学材料科学与工程学院		到样日期		2013年04月18日		
取样方式	自送	送样人	李红英	邮政编码	410083	电话号码	13973118109
检验依据	中南大学材料科学与工程学院提供的技术参数						
检验日期	2013年04月18日至2013年04月22日						
检验结论	来样所测3项性能均符合中南大学材料科学与工程学院提供的技术参数。						
备 注	样品型号规格为: $\phi 4 \times 1500\text{mm}$ 2#; $\phi 4 \times 1500\text{mm}$ 3#						
编 写	胡 颖		审 核		陆 斌		批 准
日 期	2013.4.22		日 期		2013.4.22		日 期

图 8

第2页 共3页

试样型号和规格: $\phi 4 \times 1500\text{mm}$ 2#				检验编号: MT2013-0514-B	
序号	检 验 项 目	单位	标准要求	检验结果	单项判定
1	导电率	%IACS	>61	62	√
2	抗拉强度	MPa	≥ 160	165	√
3	强度残存率 (230℃, 1h) —以下空白—	%	≥ 90	92	√
注: “√”表示该项目合格, “×”表示该项目不合格。					



图 9

检验编号: MT2013-0514-B

附页

序号	设备名称	设备编号	检定有效日期
1	数字电线电缆导线电阻测试仪	D142	2013年08月30日
2	外径千分尺	D135	2013年08月08日
3	微机控制电子万能试验机	J063	2013年05月11日



图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/078028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 21/00 (2006.01) i; C22C 1/03 (2006.01) i; C22F 1/04 (2006.01) i; H01B 1/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C 21; C22C 1; C22F; H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, ALLOYS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, CNKI: B, Zr, Er, zirconium, boron, erbium, anneal+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 105734353 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 06 July 2016 (06.07.2016), claims 1-12, and description, paragraph [0030]	1-15
Y	CN 102021443 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 20 April 2011 (20.04.2011), claim 1, and description, paragraphs [0006] and [0014]	1-15
Y	CN 103627935 A (STATE GRID CORPORATION OF CHINA et al.), 12 March 2014 (12.03.2014), description, paragraphs [0007]-[0022] and [0030]	1-15
Y	BIN, Jie; "Effect of Zr, Er Composite Microalloying on Microstructure and Properties of Industrial Pure Aluminium", MASTER'S DISSERTATION OF CENTRAL SOUTH UNIVERSITY, 30 June 2012 (30.06.2012), abstract, and pages 12-13 and 38	2-4, 6-15
A	CN 105063433 A (SMART GRID RESEARCH INSTITUTE OF STATE GRID CORPORATION OF CHINA et al.), 18 November 2015 (18.11.2015), the whole document	1-15
A	WO 2015138748 A1 (NANOAL LLC), 17 September 2015 (17.09.2015), the whole document	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 May 2017 (11.05.2017)	Date of mailing of the international search report 15 June 2017 (15.06.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Fang Telephone No.: (86-10) 62084779

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2017/078028

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105734353 A	06 July 2016	None	
CN 102021443 A	20 April 2011	CN 102021443 B	04 July 2012
CN 103627935 A	12 March 2014	None	
CN 105063433 A	18 November 2015	None	
WO 2015138748 A1	17 September 2015	US 2015259773 A1	17 September 2015
		CA 2941734 A1	17 September 2015
		KR 20160132965 A	21 November 2016
		US 9453272 B2	27 September 2016
		EP 3108025 A1	28 December 2016
		EP 3108025 A4	15 March 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/078028

A. 主题的分类

C22C 21/00(2006.01)i; C22C 1/03(2006.01)i; C22F 1/04(2006.01)i; H01B 1/02(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22C21; C22C1; C22F; H01B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS, ALLOYS, DWPI, SIPOABS, CNTXT, CNKI, B, 硼, Zr, 锆, Er, 铒, 退火, zirconium, boron, erbium, anneal+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 105734353 A (中南大学) 2016年 7月 6日 (2016 - 07 - 06) 权利要求1-12, 说明书第0030段	1-15
Y	CN 102021443 A (北京工业大学) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 权利要求1, 说明书第0006、0014段	1-15
Y	CN 103627935 A (国家电网公司等) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 说明书第0007-0022、0030段	1-15
Y	宾杰. “锆铒复合微合金化对工业纯铝组织性能的影响” 中南大学硕士学位论文, 2012年 6月 30日 (2012 - 06 - 30), 摘要、第12-13、38页	2-4, 6-15
A	CN 105063433 A (国网智能电网研究院等) 2015年 11月 18日 (2015 - 11 - 18) 全文	1-15
A	WO 2015138748 A1 (NANOAL LLC) 2015年 9月 17日 (2015 - 09 - 17) 全文	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 5月 11日

国际检索报告邮寄日期

2017年 6月 15日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张芳

电话号码 (86-10)62084779

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/078028

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105734353	A	2016年 7月 6日	无			
CN	102021443	A	2011年 4月 20日	CN	102021443	B	2012年 7月 4日
CN	103627935	A	2014年 3月 12日	无			
CN	105063433	A	2015年 11月 18日	无			
WO	2015138748	A1	2015年 9月 17日	US	2015259773	A1	2015年 9月 17日
				CA	2941734	A1	2015年 9月 17日
				KR	20160132965	A	2016年 11月 21日
				US	9453272	B2	2016年 9月 27日
				EP	3108025	A1	2016年 12月 28日
				EP	3108025	A4	2017年 3月 15日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)