



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114150179 A

(43) 申请公布日 2022.03.08

(21) 申请号 202111481626.5

(22) 申请日 2021.12.06

(71) 申请人 中国科学院金属研究所

地址 110016 辽宁省沈阳市沈河区文化路
72号

(72) 发明人 宋鸿武 王松伟 张士宏

(74) 专利代理机构 北京煦润律师事务所 11522

代理人 梁永芳

(51) Int. Cl.

C22C 9/00 (2006.01)

C22C 1/03 (2006.01)

C22F 1/08 (2006.01)

C21D 9/08 (2006.01)

B22D 11/00 (2006.01)

B23P 15/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法

(57) 摘要

本发明是关于一种无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法,主要采用的技术方案为:一种无氧铜材料的制备方法,其包括如下步骤:1) 精炼出铜液;其中,所述铜液的成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; $Pb, As, Bi, Sb, Zn, Sn, Ni$ 的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$; 2) 将铜液转至铸造炉,并向其中加入铜-稀土中间合金,然后进行铸造处理,得到无氧铜材料;其中,所述铜-稀土中间合金的加入量满足:稀土的质量为所述铜液质量的 $0.01-0.02\text{wt}\%$;其中,所述铜-稀土中间合金中的稀土质量分数为 $15-25\text{wt}\%$ 。本发明主要用于制备一种高纯度、高温细晶组织的无氧铜材料。

1. 一种无氧铜材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 精炼出铜液;其中,所述铜液的成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; $Pb, As, Bi, Sb, Zn, Sn, Ni$ 的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$;

2) 将所述铜液转至铸造炉,并向其中加入铜-稀土中间合金,然后进行铸造处理,得到无氧铜材料;

其中,所述铜-稀土中间合金的加入量满足:稀土的质量为所述铜液质量的 $0.01-0.02\text{wt}\%$;其中,所述铜-稀土中间合金中的稀土质量分数为 $15-25\text{wt}\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的无氧铜材料的制备方法,其特征在于,所述铜-稀土中间合金中的稀土元素为镧、铈中的一种或两种。

3. 根据权利要求1所述的无氧铜材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤2)中:所述铸造处理的温度为 $1160-1180^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的无氧铜材料的制备方法,其特征在于,所述步骤2),包括:在氮气保护下,将所述铜液转至铸造炉中,覆盖石墨鳞片,向其中加入铜-稀土中间合金,静置设定时间后,将铸造炉的温度调整 $1160-1180^\circ\text{C}$,进行铸造处理,得到铸坯。

5. 根据权利要求4所述的无氧铜材料的制备方法,其特征在于,所述铸造处理为水平连铸处理或金属型铸造处理;和/或所述设定时间为 $10-20\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的无氧铜材料的制备方法,其特征在于,在所述步骤1)中,精炼铜液的步骤,具体为:将电解铜板投入到熔化炉中,覆盖木炭,加入磷铜中间合金进行精炼、除氧。

7. 根据权利要求6所述的无氧铜材料的制备方法,其特征在于,所述磷铜中间合金中,铜的质量分数为 $96-98\%$ 。

8. 一种无氧铜材料,其特征在于,所述无氧铜材料成分包括: $10-70\text{ppm}$ 的稀土、小于 20ppm 的气体元素、小于 50ppm 的杂质元素,余量为铜;

优选的,所述无氧铜材料是由权利要求1-7任一项所述无氧铜材料的制备方法制备而成。

9. 一种无氧铜材料产品,其特征在于,所述无氧铜材料产品是对所述无氧铜材料进行加工后得到的管材、带材、棒材中的任一种;其中,所述无氧铜材料是由权利要求1-7任一项所述的无氧铜材料的制备方法制备而成;或所述无氧铜材料为权利要求8所述的无氧铜材料。

10. 根据权利要求9所述的无氧铜材料产品,其特征在于,所述无氧铜材料产品经高温烧结处理后,所述无氧铜材料产品的平均晶粒尺寸为 $40-60\mu\text{m}$;

优选的,所述高温烧结处理的温度为 $900-980^\circ\text{C}$,在所述高温烧结处理的温度下,保温 $1-4$ 小时。

一种无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种铜合金材料技术领域,特别是涉及一种无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法。

背景技术

[0002] 无氧铜材料以其高导电、导热能力广泛应用于电力、电子领域。但是,无氧铜材料的再结晶温度较低(约200℃左右),在塑性变形后的热处理过程中极易发生晶粒长大,严重影响后续使用性能。例如,无氧铜管通常用于制备热管,需要经历900℃以上高温烧结工艺,在此过程中管壳晶粒组织发生显著粗化,严重影响变形后表面质量及导热效果。因此,对于高端无氧铜材料来说,不仅需要保证良好的导电、导热能力,还要求具备良好的高温组织稳定性,以确保使用需求。目前,有的铜合金材料(如铜铬、铜铬等非无氧铜合金材料)虽然可以在一定程度上改善热稳定性,但是会显著降低导电、导热能力。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明提供一种无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法,主要目的在于制备一种高纯度、高温细晶组织的无氧铜材料。

[0004] 为达到上述目的,本发明主要提供如下技术方案:

[0005] 一方面,本发明的实施例提供一种无氧铜材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0006] 1) 精炼出铜液;其中,所述铜液的成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; $Pb, As, Bi, Sb, Zn, Sn, Ni$ 的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$;

[0007] 2) 将所述铜液转至铸造炉,并向其中加入铜-稀土中间合金,然后进行铸造处理,得到无氧铜材料;

[0008] 其中,所述铜-稀土中间合金的加入量满足:稀土的质量为所述铜液质量的0.01-0.02wt%;其中,所述铜-稀土中间合金中的稀土质量分数为15-25wt%。

[0009] 优选的,所述铜-稀土中间合金中的稀土元素为镧、铈中的一种或两种。

[0010] 优选的,所述步骤2)中:所述铸造处理的温度为1160-1180℃。

[0011] 优选的,所述步骤2),包括:在氮气保护下,将所述铜液转至铸造炉中,覆盖石墨鳞片,向其中加入铜-稀土中间合金,静置设定时间后,将铸造炉的温度调整1160-1180℃,进行铸造处理,得到铸坯。优选的,所述铸造处理为水平连铸处理;优选的,所述设定时间为10-20min(通过静置10-20min,使稀土与铜液充分接触,保证成分均匀化)。

[0012] 优选的,在所述步骤1)中,精炼铜液的步骤,具体为:将电解铜板投入到熔化炉中,覆盖木炭,加入磷铜中间合金进行精炼、除氧。优选的,所述电解铜板的纯度不低于99.9%,优选不低于99.97%;优选的,所述磷铜中间合金中,铜的质量分数为96-98%

[0013] 另一方面,本发明实施例提供一种无氧铜材料,其中,所述无氧铜材料成分包括:10-70ppm的稀土、小于20ppm的气体元素(H、O等气体元素)、小于50ppm的杂质元素,余量为铜;优选的,所述无氧铜材料是由上述任一项所述无氧铜材料的制备方法制备而成。

[0014] 再一方面,本发明实施例提供一种无氧铜材料产品,其中,所述无氧铜材料产品是对所述无氧铜材料进行加工后得到的管材、带材、棒材中的任一种;其中,所述无氧铜材料是由上述任一项所述的无氧铜材料的制备方法制备而成;或所述无氧铜材料为上述所述的无氧铜材料。

[0015] 优选的,所述无氧铜材料产品经高温烧结处理后,所述无氧铜材料产品的平均晶粒尺寸为40-60 μm 。优选的,优选的,所述高温烧结处理的温度为900-980 $^{\circ}\text{C}$,在所述高温烧结处理的温度下,保温1-4小时。

[0016] 与现有技术相比,本发明的无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法至少具有下列有益效果:

[0017] 本发明实施例提供一种无氧铜材料的制备方法,首先精炼铜液,控制铜液成分,使其满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; $Pb, As, Bi, Sb, Zn, Sn, Ni$ 的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$;然后进一步加入铜-稀土中间合金,一方面,采用稀土微合金化法可进一步降低铜液中 O, Pb, As, Bi, Sb, Zn 等有害杂质元素,净化合金基体,进一步提高无氧铜材料的纯度;另一方面,该无氧铜材料在高温热处理过程,稀土与 Cu 会形成第二相粒子钉扎在晶界处,能显著降低晶界迁移能力,抑制再结晶晶粒长大,实现晶粒细化效果,提高材料或产品的热稳定性。

[0018] 本发明实施例提供的无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法,利用稀土微合金化无氧铜材料,可用于工业化水平连铸坯或金属型铸造生产,然后,经过轧制、拉拔、退火等工序制备得到无氧铜材料产品(管材、棒材、带材),可保证其具有良好的纯度和高温细晶组织,提高铜材热稳定性、成形性能及表面质量,具有良好的工程应用。

[0019] 上述说明仅是本发明技术方案的概述,为了能够更清楚了解本发明的技术手段,并可依照说明书的内容予以实施,以下以本发明的较佳实施例详细说明如后。

具体实施方式

[0020] 为更进一步阐述本发明为达成预定发明目的所采取的技术手段及功效,以下结合较佳实施例,对依据本发明申请的具体实施方式、结构、特征及其功效,详细说明如后。在下述说明中,不同的“一实施例”或“实施例”指的不一定是同一实施例。此外,一或多个实施例中的特定特征、结构、或特点可由任何合适形式组合。

[0021] 本发明实施例提供一种无氧铜材料、无氧铜材料产品及其制备方法,主要技术方案如下:

[0022] 一方面,本发明实施例提供一种无氧铜材料的制备方法,包括如下步骤:

[0023] 1) 精炼出铜液;其中,所述铜液的成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; $Pb, As, Bi, Sb, Zn, Sn, Ni$ 的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$ 。

[0024] 该步骤具体为:将高纯电解铜板投入到熔化炉中,覆盖木炭,加入磷铜中间合金进行精炼和除氧,控制铜液成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; $Pb, As, Bi, Sb, Zn, Sn, Ni \leq 0.0001\%$ 。

[0025] 2) 将铜液转至铸造炉,并向其中加入铜-稀土中间合金,然后进行铸造处理,得到无氧铜材料。其中,所述铜-稀土中间合金的加入量满足:稀土的质量为所述铜液质量的0.01-0.02 $\text{wt}\%$;其中,所述铜-稀土中间合金中的稀土质量分数为15-25 $\text{wt}\%$ 。

[0026] 其中,铜-稀土中间合金中的稀土元素为镧、铈中的一种或两种。

[0027] 该步骤具体为:在氮气保护下,将铜液转至铸造炉中,覆盖石墨鳞片,向其中加入铜-稀土中间合金,静置设定时间后,将铸造炉的温度调整1160-1180℃,进行铸造处理,得到铸坯。

[0028] 较佳地,所述铸造处理为水平连铸处理。

[0029] 较佳地,所述设定时间为10-20min。

[0030] 其中,在该步骤中,得到的无氧铜材料成分包括:10-70ppm的稀土、小于20ppm的气体元素、小于50ppm的杂质元素,余量为铜。

[0031] 对该步骤制备的无氧铜材料进行加工后得到的无氧铜材料产品(管材、带材、棒材)中的任一种。另外,该无氧铜材料产品经高温烧结处理后,所述无氧铜材料产品的平均晶粒尺寸为40-60 μm 。

[0032] 综上,本发明实施例提供的无氧铜材料含有稀土和铜二组元,其中稀土含量为10PPm-70PPm,其余不可避免杂质含量总和小于30PPm。并且,该无氧铜材料制备时,首先制备铜-稀土中间合金,然后通过熔炼、金属型铸造或水平连铸获得无氧铜材料(铸坯),该无氧铜材料(铸坯)经过轧制、拉拔及热处理等工序即可制备获得具有高纯度及高温细晶组织稀土铜合金材料(无氧铜材料产品)。本发明利用稀土净化作用可获得高纯度无氧铜材料,同时引入稀土相钉扎晶界,有效抑制再结晶晶粒长大,从而能获得高温下细晶组织,可显著提高合金材料热稳定性、成形性能及高表面质量。

[0033] 下面通过具体实验实施例进一步对本发明说明如下:

[0034] 以下实施例制备的无氧铜材料产品主要是管材,但不限于此,本发明实施例制备的无氧铜材料可以加工成其他产品,如棒材、带材等。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例制备一种无氧铜材料(铸坯)、无氧铜材料产品(无氧铜管坯),具体制备步骤如下:

[0037] 1) 将高纯电解铜板(纯度为99.97%)投入到熔化炉中,覆盖木炭,向其中加入磷铜中间合金(磷铜中间合金选用Cu-3%P,铜的质量分数为97%)进行精炼和除氧,控制铜液成分,使其成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$ 、 $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; Pb、As、Bi、Sb、Zn、Sn、Ni的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$ 。

[0038] 2) 在氮气保护下将洁净铜液经流槽转至铸造炉中,覆盖石墨鳞片;根据铜液的质量,按稀土La比例为0.01wt%加入铜-稀土La中间合金(铜-稀土La合金中的稀土的质量分数为20wt%),并静置10min。将铸造炉温度调至1160℃-1180℃,并开始水平连铸,得到尺寸为 $\Phi 92 \times 24\text{mm}$ 的铸坯(即,无氧铜材料)。

[0039] 3) 对铸坯(无氧铜材料)依次进行铣面、三辊行星轧制、多道次拉拔和退火处理,最终再经过一道次拉拔获得半硬态管坯(无氧铜材料产品)。

[0040] 其中,无氧铜管坯经的成分:La含量为10PPm、气体元素含量小于20PPm,其余杂质元素含量总和小于50PPm。

[0041] 该无氧铜管坯经过920℃ \times 2h的高温烧结处理后,其平均晶粒尺寸为46 μm 。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例制备一种无氧铜材料(铸坯)、无氧铜材料产品(无氧铜管坯),具体制备

步骤如下:

[0044] 1) 将高纯电解铜板(纯度为99.97%)投入到熔化炉中,覆盖木炭,向其中加入磷铜中间合金(Cu-3%P)进行精炼和除氧,控制铜液成分,使其成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; Pb、As、Bi、Sb、Zn、Sn、Ni的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$ 。

[0045] 2) 在氮气保护下将洁净铜液经流槽转至铸造炉中,覆盖石墨鳞片,根据铜液的质量按稀土La比例为0.012wt%加入铜-稀土La中间合金(铜-稀土La合金中的稀土的质量分数为20wt%),并静置10min。将铸造炉温度调至1160°C-1180°C,并开始水平连铸,得到尺寸为 $\Phi 92 \times 24\text{mm}$ 的铸坯(即,无氧铜材料)。

[0046] 3) 对铸坯(无氧铜材料)依次进行铣面、三辊行星轧制、多道次拉拔和退火处理,最终再经过一道次拉拔获得半硬态管坯(无氧铜材料产品)。

[0047] 其中,无氧铜管坯经的成分:La含量为25PPm、气体元素含量小于20PPm,其余杂质元素含量总和小于50PPm。

[0048] 该无氧铜管坯经过920°C×2h的高温烧结处理后,其平均晶粒尺寸为55 μm 。

[0049] 实施例3

[0050] 本实施例制备一种无氧铜材料(铸坯)、无氧铜材料产品(无氧铜管坯),具体制备步骤如下:

[0051] 1) 将高纯电解铜板(纯度为99.97%)投入到熔化炉中,覆盖木炭,向其中加入磷铜中间合金(Cu-3%P)进行精炼和除氧,控制铜液成分,使其成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; Pb、As、Bi、Sb、Zn、Sn、Ni的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$ 。

[0052] 2) 在氮气保护下将洁净铜液经流槽转至铸造炉中,覆盖石墨鳞片,根据铜液的质量,按稀土La比例为0.015wt%加入铜-稀土La中间合金(铜-稀土La合金中的稀土的质量分数为20wt%),并静置10min。将铸造炉温度调至1160°C-1180°C,并开始水平连铸,得到尺寸为 $\Phi 92 \times 24\text{mm}$ 的铸坯(即,无氧铜材料)。

[0053] 3) 对铸坯(无氧铜材料)依次进行铣面、三辊行星轧制、多道次拉拔和退火处理,最终再经过一道次拉拔获得半硬态管坯(无氧铜材料产品)。

[0054] 其中,无氧铜管坯经的成分:La含量为36PPm、气体元素含量小于20PPm,其余杂质元素含量总和小于50PPm。

[0055] 该无氧铜管坯经过920°C×2h的高温烧结处理后,其平均晶粒尺寸为59 μm 。

[0056] 对比例1

[0057] 对比例1制备一种无氧铜材料(铸坯)、无氧铜材料产品(无氧铜管坯),具体制备步骤如下:

[0058] 1) 将高纯电解铜板(纯度为99.97%)投入到熔化炉中,覆盖木炭,加入磷铜中间合金(Cu-3%P)进行精炼和除氧,控制铜液成分满足: $0 \leq 0.0005\text{wt}\%$; $P \leq 0.001\text{wt}\%$; $Fe \leq 0.001\text{wt}\%$; $S \leq 0.001\text{wt}\%$; Pb、As、Bi、Sb、Zn、Sn、Ni的总含量 $\leq 0.0001\text{wt}\%$ 。

[0059] 2) 在氮气保护下将洁净铜液经流槽转至铸造炉中,覆盖石墨鳞片并静置10min。铸造炉温度调至1160°C-1180°C并开始水平连铸,得到尺寸为 $\Phi 92 \times 24\text{mm}$ 的铸坯(无氧铜材料)。

[0060] 3) 对所述铸坯依次进行铣面、三辊行星轧制、多道次拉拔和退火处理,最终再经过一道次拉拔获得半硬态管坯。

[0061] 其中,该无氧铜管坯的气体元素含量小于20PPm,其余杂质元素含量总和小于50PPm;

[0062] 该无氧铜管坯经过 $920^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$ 的高温烧结处理后,其平均晶粒尺寸为 $600\mu\text{m}$ 。

[0063] 综上,与对比例1相比,本发明实施例利用稀土净化作用获得高纯度无氧铜材料,同时引入稀土相钉扎晶界,有效抑制再结晶晶粒长大,从而能获得高温下细晶组织的无氧铜材料产品,从而提高了无氧铜材料产品的热稳定性,从而具有良好的工程应用。

[0064] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围内。