

(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
2013 年 9 月 19 日 (19.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/135109 A 1

- (51) 国际分类号 : C22C 1/05 (2006.01) C22B 5/12 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号 : PCT/CN2013/070583
- (22) 国际申请日 : 2013 年 1 月 17 日 (17.01.2013)
- (25) 申报语言 : 中文
- (26) 公布语言 : 中文
- (30) 优先权 : 2012 10065949.0 2012 年 3 月 13 日 (13.03.2012) CN
- (71) 申请人 : 北京科技大学 (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路 30 号 Beijing 100088 (CN)。
- (72) 发明人 : 郝俊杰 (HAO, Jimjie); 中国北京市海淀区学院路 30 号 ,Beijing 100083 (CN) 。 郭志猛 (GUO, Zhimeng); 中国北京市海淀区学院路 30 号 ,Beijing 100083 (CN) 。 陈存广 (CHEN, Cunguang); 中国北京市海淀区学院路 30 号 ,Beijing 100083 (CN) 。 罗骥 (LUO, Ji); 中国北京市海淀区学院路 30 号 ,Beijing 100083 (CN) 。 郭雷辰 (GUO, Leichen); 中国北京市
- 海淀学院路 30 号 ,Beijing 100083 (CN) 。 杨薇薇 (YANG, Weiwei); 中国北京市海淀区学院路 30 号 ,Beijing 100083 (CN) 。 王雯雯 (WANG, Wenwen); 中国北京市海淀区学院路 30 号 ,Beijing 100083 (CN) 。
- (74) 代理人 : 北京金智普华知识产权代理有限公司等 (BEIJING JINZHIPUHUA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO. LTD et al.) 等 ; 中国北京市海淀区西土城路 13 号蓟门文体招待所 2 层 Beijing 100088 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PREPARING HIGH-STRENGTH HIGH-CONDUCTIVITY AND DISPERSION-STRENGTHENED COPPER

(54) 发明名称 : 一种制备高强高导弥散强化铜的方法

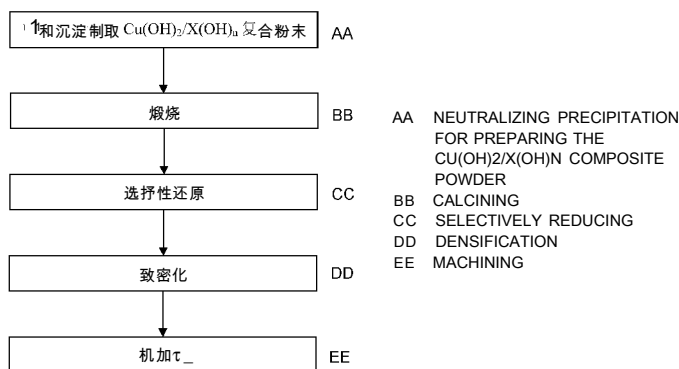


图 2 / FIG. 2

(57) Abstract: The present invention provides a method for preparing high- strength high-conductivity and dispersion-strengthened copper, belonging to the technical field of oxide dispersion- strengthened material. The method comprises using electronic circuit board copper-containing etching waste liquid (HW22) as raw material, adding soluble salt according to dispersion phase (one or two or more of A12O3, Y2O3, MgO, ZrO2 and ThO2), using the chemical neutralizing precipitation technology for preparing the Cu(OH)2/X(OH)n composite powder and obtaining the nano-oxide dispersion-strengthened copper after calcining, selectively reducing and densification technology. The as-prepared nano-oxide dispersion-strengthened copper material, whose room temperature tensile strength is more than 600 MPa, conductivity is more than 80%IACS (international annealed copper (soft) standard) and softening point is higher than 700 °C, has high strength, high conductivity and fine high-temperature softening resistance. The method of the present invention has simple process, short period, low energy consumption, rich and easily-obtained raw materials and low cost, and is suitable for large-scale industrial production.

(57) 摘要 :

[见续页]



WO 2013/135109 A1



RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

本发明提供了一种制备高强高导弥散强化铜的方法，属于氧化物弥散强化材料技术领域。以电子线路板含铜蚀刻废液 (HW22) 为原料，添加弥散相 (Al_2O_3 、 Y_2O_3 、MgO、 ZrO_2 、 ThO_2 中的一种或两种或多种) 对应的可溶性盐类，通过化学中和沉淀工艺制取 $Cu(OH)_2/X(OH)_n$ 复合粉末，经煅烧、选择性还原、致密化工艺获得纳米氧化物弥散强化铜。制备的纳米氧化物弥散强化铜材料具有高强、高导性能和优良的抗高温软化性能：室温抗拉强度大于 600MPa，导电率大于 80%IACS (国际退火 (软) 铜标准)，软化温度高于 700.c。本发明的方法工艺简单，短流程，能耗低，原料丰富易得，成本低廉，适合大规模工业化生产。

一种制备高强高导弥散强化铜的方法

技术领域

本发明涉及粉末冶金技术领域,属于氧化物弥散强化材料的范畴。特别提供了一种利用电子线路板蚀刻废液(HW22)低成本大规模工业化制备 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末,经煅烧、还原、致密化工艺制备高强度高导电性铜基氧化物弥散强化材料的生产工艺方法。

技术背景

弥散强化铜是一类具有优良综合性能的新型结构功能材料,它兼具高强高导性能和良好的抗高温软化能力,被认为是极有发展潜力和应用前景的新型功能材料,已逐渐受到各国的高度重视。顾名思义,氧化物弥散强化铜的强化相粒子是氧化物,它以纳米级尺寸均匀弥散分布于铜基体内,与析出强化型铜合金时效析出的金属间化合物粒子不同,在接近于铜基体熔点的高温下也不会溶解或粗化,因此可以有效地阻碍位错运动和晶界滑移,提高合金的室温和高温强度,同时又不明显降低合金的导电性,且耐磨耐蚀性也较好。弥散强化铜的出现,不仅丰富了铜合金的种类,而且扩大了其使用的温度范围。它已被广泛应用于电阻焊电极、大规模集成电路引线框架、灯丝引线、电触头材料、大功率微波管结构材料、连铸机结晶器、直升机启动马达的整流子及浸入式燃料泵的整流子、核聚变系统中的等离子作用部件、燃烧室衬套、先进飞行器的机翼或叶片前缘等。

高强高导弥散强化铜在美国、日本等发达国家开发研究异常活跃,已有诸多产品进入实用化阶段。限于其应用领域,各国对材料工艺研究成果都严加保密。我国对这类材料的研究起步较晚,目前仍未能大

规模应用，主要问题是某些性能还偏低、生产成本较高、不宜批量生产等。因此，探索新材料及其制备工艺，提高材料的性能，降低生产成本，推动其发展和应用是高强高导弥散强化铜得以成功应用的关键所在。

目前，国内外已开发出众多弥散强化铜的制备工艺，主要包括粉末冶金法、机械合金化法、复合电沉积法、热还原法、内氧化法和反应喷射沉积法等。其中，国内外高强高导弥散强化铜的商业化生产，主要采用内氧化法和机械合金化方法。然而，内氧化法最大的缺点在于其工艺复杂，周期长，生产成本较高，质量难以控制，特别是氧气量和氧化时间较难控制，因此对内氧化法的设备和工艺控制要求极其严格，同时由于滞留在内部的氧化剂难以完全消除，容易造成裂纹、空洞、夹杂等组织缺陷而对材料的性能产生一定的影响。机械合金化方法则存在第二相（强化相）粒度不够细、粒径分布宽、杂质易混入等缺点，并且由于工艺和设备的限制，未能实现大规模生产。

发明内容

本发明的目的在于提供一种能获得具有弥散相粒子细小、大小均匀和分布状态最佳的工艺简单、过程可控、成本低廉、高强高导的纳米氧化物弥散强化铜的工业化制备方法，解决现有方法成本高、不易控制、生产周期长等缺点，实现高强高导弥散强化铜低成本、高效率、环境友好型的大规模生产。

电子印制线路板（Printed Circuit Board，简称为PCB）行业采用线路板覆铜箔蚀刻工艺来制作印制电路，由此产生数量庞大的含铜量高的蚀刻废液（一般废液含铜量为120~180 g/L）。蚀刻废液包括两种：（1）酸性氯化铜蚀刻废液，主要含有氯化铜和盐酸；（2）碱性氯化铜蚀刻废液，主要含有氯化铜氨络合物和氯化铵。因此，采用此类丰富低廉的含铜蚀刻废液为原料制备氧化物弥散强化铜，解决了原料

成本高的问题。

本发明所采用的技术方案是：采用线路板制造企业产生的含铜蚀刻废液作为原料，向蚀刻废液中添加弥散相对应的可溶性盐类，通过化学中和沉淀工艺，获得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末。 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末经煅烧、选择性还原工艺，形成纳米氧化物弥散强化铜粉末，再进行致密化工艺。弥散分布在基体中纳米氧化物粒子可以阻碍晶粒长大，容易获得稳定的晶粒尺寸，因此在冷压烧结时可以采用较高的烧结温度获得高致密度。

一种制备高强高导弥散强化铜的方法，包括以下工艺步骤：

1) $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末的制备：以酸性氯化铜蚀刻废液或者碱性氯化铜蚀刻废液或者二者混合液为原料，添加弥散相对应的可溶性盐类，通过化学中和沉淀工艺，获得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末；所述弥散相为 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 ThO_2 中的一种或两种或多种，其在氧化物弥散强化铜中所占质量分数为 0.1% ~ 2.0%；所述弥散相对应的可溶性盐类为氯化物、硝酸盐、硫酸盐中的一种或两种或多种；

2) 煅烧：将所述 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末置于煅烧炉中，煅烧温度为 300 ~ 500 °C，煅烧时间为 1 ~ 2 h，获得复合氧化物粉末；

3) 选择性还原：将所述复合氧化物粉末在氢气保护气氛中进行还原，还原温度为 400 ~ 900 °C，还原时间为 1 ~ 2 h，获得弥散相粒子极其细小、分布均匀的纳米氧化物弥散强化铜粉末；

4) 致密化：将所述纳米氧化物弥散强化铜粉末采用冷压烧结工艺或热挤压工艺固结成型，获得纳米氧化物弥散强化铜材料。

进一步的，所述冷压烧结工艺为：

1) 压制：采用模压或冷等静压，模压制压力为 500 ~ 900 MPa，保压时间为 5 ~ 30 s；冷等静压压力为 150 ~ 300 MPa，保压时间为 30

~ 90 min;

2) 烧结：采用真空或无氧气氛烧结，真空度为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa，无氧气氛为氢气 (H_2) 或氩气 (Ar) 或二者的混合气，烧结温度为 $800 \sim 1000$ °C，保温时间为 $1 \sim 4$ h。

进一步的，所述热挤压工艺为：将弥散强化铜粉末装入特制包套中，在真空度为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa 环境中抽真空 $1 \sim 2$ h 后，升温至 $600 \sim 900$ °C 进行热挤压，使弥散强化铜粉末固结成型。

优选的，所述步骤 1) 以酸性氯化铜蚀刻废液为原料：以 NaOH、KOH、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $CO(NH_2)_2$ 中的一种或几种作为中和沉淀剂，浓度为 $1 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ ；向酸性蚀刻废液中加入弥散相对应的可溶性盐类混合溶解，再与中和沉淀剂溶液同时流加进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $Cu(OH)_2X(OH)_n$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $Cu(OH)_2/X(OH)_n$ 复合粉末。

优选的，所述步骤 1) 以酸性氯化铜蚀刻废液为原料：向酸性蚀刻废液中加入弥散相对应的可溶性盐类混合溶解，再与氢氧化钠溶液同时流加进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $Cu(OH)_2/X(OH)_n$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $Cu(OH)_2/X(OH)_n$ 复合粉末。

优选的，所述步骤 1) 以碱性氯化铜蚀刻废液为原料：以盐酸、醋酸、柠檬酸中的一种或几种作为中和沉淀剂，浓度为 $1 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$ ；将碱性蚀刻废液、弥散相对应的可溶性盐类、中和沉淀剂同时流加进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $Cu(OH)_2/X(OH)_n$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $Cu(OH)_2/X(OH)_n$ 复合粉末。

进一步的，所述步骤 1) 以碱性氯化铜蚀刻废液为原料：将碱性蚀刻废液、弥散相对应的可溶性盐类、盐酸同时流加进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $Cu(OH)_2/X(OH)_n$ 沉淀，沉淀物质过滤、

洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末。

进一步的，所述步骤 1) 以酸性氯化铜蚀刻废液、碱性氯化铜蚀刻废液为原料：向酸性蚀刻废液中加入弥散相对应的可溶性盐类混合溶解，再与碱性蚀刻废液同时进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末。

进一步的，所述 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末中 X 为弥散相对应的金属元素。

优选的，所述冷压烧结工艺为：

1) 压制：采用模压或冷等静压，模压压制压力为 400 ~ 550 MPa，保压时间为 5 ~ 30 s；冷等静压压力为 150 ~ 300 MPa，保压时间为 30 ~ 90 min；

2) 烧结：采用真空或无氧气氛烧结，真空度为 $10^1 \sim 10^{-2}$ Pa，无氧气氛为氢气 (H_2) 或氩气 (Ar) 或二者的混合气，烧结温度为 900 ~ 1000 °C，保温时间为 1.5 ~ 3h。

采用以上技术方案，本发明的有益效果在于：

- 1、原料丰富易得，成本低廉。
- 2、时间短，节约能源，降低成本。
- 3、工艺简单，短流程，生产效率高，适合工业化大规模生产。
- 4、致密化工艺可根据不同使用情形采用冷压烧结成型或热挤压成型。冷压烧结工艺成本较低，产品平均致密度高于 97%；热挤压工艺成本相对较高，产品平均致密度高于 99%，且性能较冷压烧结好。
- 5、最终产品室温抗拉强度大于 600 MPa，导电率大于 80% IACS (国际退火 (软) 铜标准)，软化温度高于 700 °C，具有较高的力学性能，优良的导电、导热性能以及良好的抗高温软化性能。

附图说明

图 1 是内氧化法制备氧化铝弥散强化铜的工艺流程图；

图 2 是本发明制备氧化物弥散强化铜的工艺流程图。

具体实施方案

实施例 1：0.1 wt% Al_2O_3 弥散强化铜

1、 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合粉末的制备：按照 Al_2O_3 在弥散强化铜中所占质量分数为 0.1% 的配比，向酸性蚀刻废液（铜含量为 128 g/L）中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶解，再与 NaOH 溶液同时流加进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合粉末。

2、煅烧：将 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末置于煅烧炉中，煅烧温度为 300°C ，煅烧时间为 2 h，得到 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末。

3、选择性还原：将 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末在氢气保护气氛中进行还原，还原温度为 400°C ，还原时间为 2 h，得到 Al_2O_3 粒子极其细小、分布均匀的纳米 Al_2O_3 弥散强化铜粉末。

4、致密化：将上述弥散强化铜粉末模压成型，压制压力为 500 MPa，保压时间为 10 s。采用 H_2 气氛烧结，烧结温度为 950°C ，保温时间为 1 h。

实施例 2：1.0 wt% Y_2O_3 弥散强化铜

1、 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Y}(\text{OH})_3$ 复合粉末的制备：按照 Y_2O_3 在弥散强化铜中所占质量分数为 1.0% 的配比，将碱性蚀刻废液（铜含量为 153 g/L）， $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、盐酸同时流加进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Y}(\text{OH})_3$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Y}(\text{OH})_3$ 复合粉末。

2、煅烧：将 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Y}(\text{OH})_3$ 复合粉末置于煅烧炉中，煅烧温度为 400°C ，煅烧时间为 1 h，得到 $\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉末。

3、选择性还原：将 $\text{CuO}/\text{Y}_2\text{O}_3$ 复合粉末在氢气保护气氛中进行还原，还原温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ，还原时间为 1.5 h ，得到 Y_2O_3 粒子极其细小、分布均匀的纳米 Y_2O_3 弥散强化铜粉末。

4、致密化：将上述弥散强化铜粉末装入特制包套中，在真空度为 $2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ 环境中抽真空 1 h 后，升温至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热挤压，使弥散强化铜粉末固结成型。

实施例 3：2.0 wt% ZrO_2 弥散强化铜

1、 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 复合粉末的制备：按照 ZrO_2 在弥散强化铜中所占质量分数为 2.0% 的配比，向酸性蚀刻废液（铜含量为 176 g/L ）中加入 ZrCl_4 混合溶解，再与碱性蚀刻废液（铜含量为 172 g/L ）同时进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 复合粉末。

2、煅烧：将 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Zr}(\text{OH})_4$ 复合粉末置于煅烧炉中，煅烧温度为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ ，煅烧时间为 1.5 h ，得到 CuO/ZrO_2 复合粉末。

3、选择性还原：将 CuO/ZrO_2 复合粉末在氢气保护气氛中进行还原，还原温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ ，还原时间为 1 h ，得到 ZrO_2 粒子极其细小、分布均匀的纳米 ZrO_2 弥散强化铜粉末。

4、致密化：将上述弥散强化铜粉末冷等静压成型，压制压力为 200 MPa ，保压时间为 1 h 。采用真空烧结，真空度为 $5 \times 10^{-2}\text{ Pa}$ ，烧结温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ，保温时间为 2 h 。

以上内容是结合具体的优选实施方式对本发明所作的进一步详细说明，不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所述技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干推演或替换，都应当视为属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1. 一种制备高强高导弥散强化铜的方法，其特征在于：包括以下工艺步骤：

1) $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末的制备：以酸性氯化铜蚀刻废液或者碱性氯化铜蚀刻废液或者二者混合液为原料，添加弥散相对应的可溶性盐类，通过化学中和沉淀工艺，获得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末；所述弥散相为 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 ThO_2 中的一种或两种或多种，其在氧化物弥散强化铜中所占质量分数为 0.1% ~ 2.0%；所述弥散相对应的可溶性盐类为氯化物、硝酸盐、硫酸盐中的一种或两种或多种；

2) 煅烧：将所述 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末置于煅烧炉中，煅烧温度为 300 ~ 500 °C，煅烧时间为 1 ~ 2 h，获得复合氧化物粉末；

3) 选择性还原：将所述复合氧化物粉末在氢气保护气氛中进行还原，还原温度为 400 ~ 900 °C，还原时间为 1 ~ 2 h，获得弥散相粒子极其细小、分布均匀的纳米氧化物弥散强化铜粉末；

4) 致密化：将所述纳米氧化物弥散强化铜粉末采用冷压烧结工艺或热挤压工艺固结成型，获得纳米氧化物弥散强化铜材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备高强高导弥散强化铜的方法，其特征在于：所述冷压烧结工艺为：

1) 压制：采用模压或冷等静压，模压压制压力为 500 ~ 900 MPa，保压时间为 5 ~ 30 s；冷等静压压力为 150 ~ 300 MPa，保压时间为 30 ~ 90 min；

2) 烧结：采用真空或无氧气氛烧结，真空度为 $10^1 \sim 10^{-2}$ Pa，无氧气氛为氢气 (H_2) 或氩气 (Ar) 或二者的混合气，烧结温度为 800 ~ 1000 °C，保温时间为 1 ~ 4 h。

3. 根据权利要求 1 所述的制备高强高导弥散强化铜的方法,其特征在 于:所述热挤压工艺为:将弥散强化铜粉末装入特制包套中,在真空度为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa 环境中抽真空 1~2 h 后,升温至 $600 \sim 900$ °C 进行热挤压,使弥散强化铜粉末固结成型。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的制备高强高导弥散强化铜的方法,其特征在 于:所述步骤 1) 以酸性氯化铜蚀刻废液为原料:以 NaOH、KOH、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 中的一种或几种作为中和沉淀剂,浓度为 $1 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$;向酸性蚀刻废液中加入弥散相对应的可溶性盐类混合溶解,再与中和沉淀剂溶液同时流加进入共沉淀反应釜,控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 沉淀,沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n)$ 复合粉末。

5. 根据权利要求 4 所述的制备高强高导弥散强化铜的方法,其特征在 于:所述步骤 1) 以酸性氯化铜蚀刻废液为原料:向酸性蚀刻废液中加入弥散相对应的可溶性盐类混合溶解,再与氢氧化钠溶液同时流加进入共沉淀反应釜,控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 沉淀,沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末。

6. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的制备高强高导弥散强化铜的方法,其特征在 于:所述步骤 1) 以碱性氯化铜蚀刻废液为原料:以盐酸、醋酸、柠檬酸中的一种或几种作为中和沉淀剂,浓度为 $1 \text{ mol/L} \sim 5 \text{ mol/L}$;将碱性蚀刻废液、弥散相对应的可溶性盐类、中和沉淀剂同时流加进入共沉淀反应釜,控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 沉淀,沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末。

7. 根据权利要求 6 所述的制备高强高导弥散强化铜的方法,其特征在 于:所述步骤 1) 以碱性氯化铜蚀刻废液为原料:将碱性蚀刻

废液、弥散相对应的可溶性盐类、盐酸同时流加进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的制备高强高导弥散强化铜的方法，其特征在于：所述步骤 1) 以酸性氯化铜蚀刻废液、碱性氯化铜蚀刻废液为原料：向酸性蚀刻废液中加入弥散相对应的可溶性盐类混合溶解，再与碱性蚀刻废液同时进入共沉淀反应釜，控制溶液 pH 值使之产生 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 沉淀，沉淀物质过滤、洗涤、干燥后即得 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末。

9. 根据权利要求 1 所述的制备高强高导弥散强化铜的方法，其特征在于：所述 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{X}(\text{OH})_n$ 复合粉末中 X 为弥散相对应的金属元素。

10. 根据权利要求 2 所述的制备高强高导弥散强化铜的方法，其特征在于：所述冷压烧结工艺为：

1) 压制：采用模压或冷等静压，模压制压力为 400 ~ 550 MPa，保压时间为 5 ~ 30 s；冷等静压压力为 150 ~ 300 MPa，保压时间为 30 ~ 90 min；

2) 烧结：采用真空或无氧气氛烧结，真空度为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Pa，无氧气氛为氢气 (H_2) 或氩气 (Ar) 或二者的混合气，烧结温度为 900 ~ 1000 °C，保温时间为 1.5 ~ 3h。

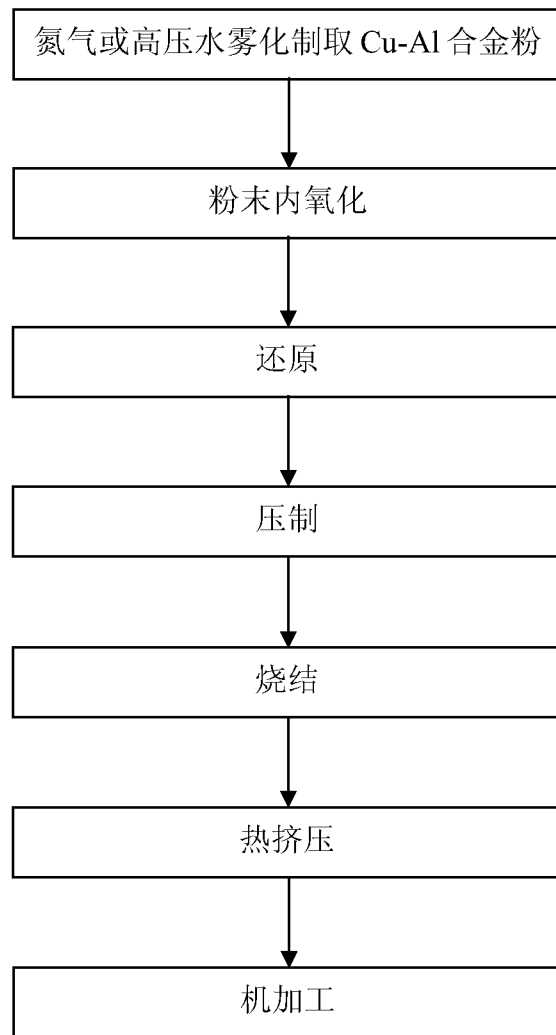


图 1

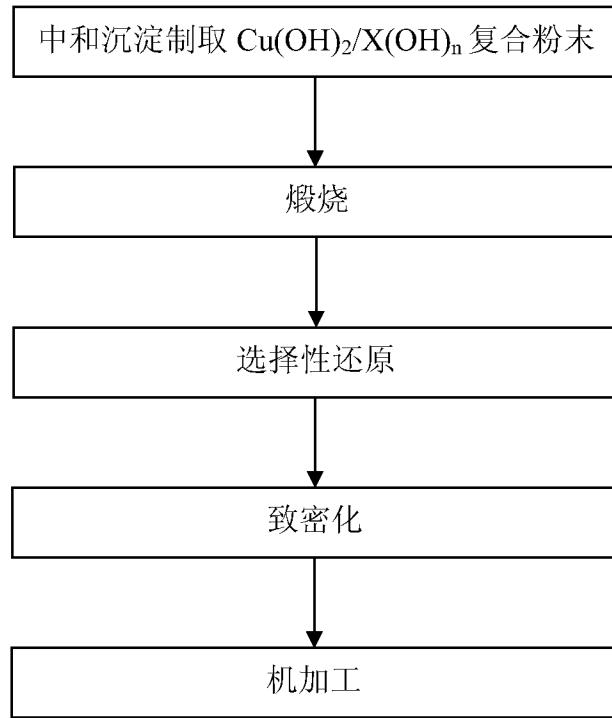


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/070583

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: C22C 1/-, C22C 91-, C22B 51-

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)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: effluent, Cu, copper, cuprum, dispers???, diffus???, precipitat???, deposit???, reduc???, solution, , sol, oxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102560172 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING), 11 July 2012 (11.07.2012), description, paragraphs [0008] -[00 17]	1-10
PX	CN 102703744 A (FENG, Bin), 03 October 2012 (03.10.2012), description, paragraphs [0005] -[00 10]	1-10
PX	CN 102703746 A (XU, Liangbing), 03 October 2012 (03.10.2012), description, paragraphs [0005] -[00 10]	1-10
PX	CN 102703749 A (XU, Yahong), 03 October 2012 (03.10.2012), description, paragraphs [0005] -[00 10]	1-10
A	CN 1900332 A (HUAIYIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY), 24 January 2007 (24.01.2007), description, page 2, paragraph 2 to page 3, paragraph 2, and page 5, paragraph 8	1-10
A	US 5707420 A (NORDEUTSCHE AFFINERE AKTENGESELLSCHAFT), 13 January 1998 (13.01.1998), abstract	1-10

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 27 March 2013 (27.03.2013)	Date of mailing of the international search report 18 April 2013 (18.04.2013)
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 WANG, Yuntao Telephone No.: (86-10) 82245613

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/070583

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102560172 A	11.07.2012	None	
CN 102703744 A	03.10.2012	None	
CN 102703746 A	03.10.2012	None	
CN 102703749 A	03.10.2012	None	
CN 1900332 A	24.01 .2007	CN 100395360 C	18.06.2008
U S 5707420 A	13.01 .1998	DE 4434393 A I	28.03.1996
		EP 0704544 A I	03.04.1996
		FI 954590 A	28.03.1996
		JP 8170111 A	02.07.1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/070583

CONTINUATION: A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/05 (2006.01) i

C22C 9/00 (2006.01) i

C22B 5/12 (2006.01) i

A. 主题的分类		
见附加页		
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)		
IPC: C22C1/-, C22C9/-, C22B5/-		
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))		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 铜, Cu, 弥散, 沉淀, 还原, 溶液, 废液, 氧化物, copper, cuprum, dispers???, diffus???, precipitat???, deposit???, reduc????, solution, sol, oxide		
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	CN102560172A (北京科技大学), 11.7月2012(11.07.2012), 说明书第[0008]-[0017]段	1-10
PX	CN102703744A (冯斌), 03.10月2012(03.10.2012), 说明书第[0005]-[0010]段	1-10
PX	CN102703746A (徐梁冰), 03.10月2012(03.10.2012), 说明书第[0005]-[0010]段	1-10
PX	CN102703749A (徐亚红), 03.10月2012(03.10.2012), 说明书第[0005]-[0010]段	1-10
A	CN1900332A (淮阴工学院), 24.1月2007(24.01.2007), 说明书第2页第2段至第3页第2段, 第5页第8段	1-10
A	US5707420A (NORDDEUTSCHE AFFINERIE AKTIENGESELLSCHAFT), 13.1月1998(13.01.1998), 摘要	1-10
<input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" 在国际申请日的3/4或3/4后公布的在先申请或专利	"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	
"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)	"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	
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件	"&" 同族专利的文件	
"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		
国际检索实际完成的日期 27.3月2013(27.03.2013)	国际检索报告邮寄日期 18.4月2013(18.04.2013)	
ISA/CN的名称和邮寄地址: 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号100088 传真号: (86-10)62019451	授权官员 王云涛 电话号码: (86-10) 82245613	

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/070583

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102560172A	11.07.2012	无	
CN102703744A	03. 10.2012	无	
CN102703746A	03. 10.2012	无	
CN102703749A	03. 10.2012	无	
CN1900332A	24.01.2007	CN100395360C	18.06.2008
US5707420A	13.01. 1998	DE4434393A1	28.03. 1996
		EP0704544A1	03.04. 1996
		FI954590A	28.03. 1996
		JP81701 11A	02.07. 1996

续 : A. 主题的分类

C22C 1/05 (2006. 01) i

C22C 9/00 (2006. 01) i

C22B 5/12 (2006. 01) i