



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102703744 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201210187981. 6

(22) 申请日 2012. 06. 08

(71) 申请人 冯斌

地址 314302 浙江省嘉兴市海盐县澉浦镇六里村六塔桥 24 号

(72) 发明人 冯斌

(51) Int. Cl.

C22C 1/04 (2006. 01)

C22C 9/00 (2006. 01)

C22C 32/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种 Al_2O_3 强化铜的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种 Al_2O_3 强化铜的制备方法, 采用了 PCB 加工中的含铜蚀刻废液作为原料, 同时采用共沉淀工艺, 得到 $Cu(OH)_2$ 和 $Al(OH)_3$ 共混沉淀物, 再经煅烧、选择性还原工艺, 形成 Al_2O_3 强化铜粉末, 将粉末进行模压成型, 得到 Al_2O_3 强化铜产品。本发明的有益效果在于, 由于原料为含铜蚀刻废液, 容易获得并且成本低廉, 生产工艺简单, 得到的铜基体中弥散相粒子细小、大小和分布均匀。

1. 一种 Al_2O_3 强化铜的制备方法,其特征在于:包括如下步骤
 - 1) 选择酸性铜蚀刻液,过滤杂质,测量铜含量;
 - 2) 按照 Al_2O_3 在强化铜中所占质量分数为 1.2-1.5% 的比例,向 1) 得到的过滤后的铜蚀刻液中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶解,搅拌均匀;
 - 3) 将步骤 2) 得到的混合溶液流加入到转速为 500-700 r/min 的共沉淀反应釜中,同时加入一定量的氨水,严格控制溶液流量,并精确控制其反应 PH 值在 9.50-9.60,反应一段时间后得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物;
 - 4) 将步骤 3) 得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物在室温下干燥 2 h,然后置于煅烧炉中,煅烧温度为 320-350 $^\circ\text{C}$,煅烧时间为 2 h,得到 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末;
 - 5) 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 420-450 $^\circ\text{C}$,还原时间为 2 h,得到 Al_2O_3 强化铜粉末;
 - 6) 将上述强化铜粉末冷锻压成型,压制压力为 500 MPa,保压时间为 10 s;
 - 7) 采用氢气保护气氛烧结,烧结温度为 920-930 $^\circ\text{C}$,保温时间为 1.5-2 h。

一种 Al_2O_3 强化铜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备强化铜的方法,尤其设计一种低成本、高强度、高导电性的 Al_2O_3 强化铜的制备方法。

[0002]

背景技术

[0003] 铜具有优良的导电性、导热性和耐蚀性,广泛地应用在几乎所有的工业部门。铜的晶体结构为面心立方 (fcc),其塑性非常好,轧制变形程度可达 95% 以上。但铜的强度和耐热性不足,不能满足航天、航空、电子工业等高新技术迅速发展对其综合性能的要求。通过添加适当的合金元素,可以改善铜合金的性能,满足一些要求不高的需求。但是实际应用中很多场合要求材料能够经受高温作用,故提高铜合金的高温性能实属必要。这些场合包括: 1) 点焊电极。在汽车和仪表仪器工业中,点焊以其美观的外表和较高的工作效率越来越受到欢迎。传统的点焊电极材料多是 Cu-C 合金,在较低的工作温度下它是一个比较合适的选择。但是当温度超过 500-600 度以上时,电极就会因为沉淀重溶而软化,以致变形失效。2) 电子工业。随着电子工业的飞速发展,大规模集成电路等电子元器件的引线材料要求越来越高,过去占统治地位的铁镍合金逐渐部分地被铜合金取代,且铜合金有成为主流的趋势。另外,铜合金也常应用于微波管等列车滑接线。电力机车的高架导线及其接触环都必须有非常好的导电性能,同时能够承受较大的力的作用。另外,铜合金在高温条件下仍能保持良好的导热性和导电性,以及非常优越的抗中子辐射的特性,常用作热核反应堆的内壁。

[0004] 传统的铜合金因高温强度不足已不能满足这些场合的要求,于是兼有高强度和高导电性的 Al_2O_3 强化铜材料应运而生。 Al_2O_3 强化铜是通过添加稳定的 Al_2O_3 硬质第二相,提高合金强度的同时保持铜基体良好的导电性,并且材料中的第二相能够阻碍回复和再结晶,使材料有非常优越的高温性能。正是这些无可比拟的优点,让 Al_2O_3 强化铜备受青睐。

[0005] Al_2O_3 强化铜制备的关键是如何向铜基体中引入弥散分布的 Al_2O_3 颗粒。目前应用较多的是内氧化法,但内氧化法工艺过程中反应所需的氧含量难以控制,且生产成本昂贵。其它如机械混合法、共沉积法和硝酸盐熔化法制备的 Al_2O_3 强化铜其 Al_2O_3 颗粒一般比较大 ($> 2 \mu\text{m}$),从而直接影响其优越性。此外,现有技术中通常都采用铜粉作为制备原料,其生产成本较高,容易造成浪费。印制电路板 (PCB) 加工的典型工艺采用“图形电镀法”。即先在板子外层需保留的铜箔部分上(是电路的图形部分)预镀一层铅锡抗蚀层,然后用化学方式将其余的铜箔腐蚀掉,称为蚀刻。蚀刻废液通常有酸性氯化铜蚀刻废液和碱性氯化铜蚀刻废液;酸性氯化铜蚀刻废液主要含有氯化铜和盐酸;碱性氯化铜蚀刻废液主要含有氯化铜氨络合物和氯化铵。将蚀刻废液用于制备 Al_2O_3 强化铜还未见报道。

[0006]

发明内容

[0007] 本发明在于提供一种改进的 Al_2O_3 强化铜的制备方法,通过该方法得到的 Al_2O_3 强

化铜中 Al_2O_3 粒子极其细小、分布均匀,整体性能良好。

[0008] 本发明采用了如下技术方案,一种 Al_2O_3 强化铜的制备方法,其特征在于:包括如下步骤

1) 选择酸性铜蚀刻液,过滤杂质,测量铜含量;

2) 按照 Al_2O_3 在强化铜中所占质量分数为 1.2-1.5% 的比例,向 1) 得到的过滤后的铜蚀刻液中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶解,搅拌均匀;

3) 将步骤 2) 得到的混合溶液流加入到转速为 500-700 r/min 的共沉淀反应釜中,同时加入一定量的氨水,严格控制溶液流量,并精确控制其反应 PH 值在 9.50-9.60,反应一段时间后得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物;

4) 将步骤 3) 得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物在室温下干燥 2 h,然后置于煅烧炉中,煅烧温度为 320-350℃,煅烧时间为 2 h,得到 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末;

5) 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 420-450 °C,还原时间为 2 h,得到 Al_2O_3 强化铜粉末;

6) 将上述强化铜粉末冷锻压成型,压制压力为 500 MPa,保压时间为 10 s;

7) 采用氢气保护气氛烧结,烧结温度为 920-930 °C,保温时间为 1.5-2 h。

[0009] 本发明通过大量实验选择了优选参数和工艺,采用了 PCB 加工中的含铜蚀刻废液作为原料,同时采用共沉淀工艺,得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物,再经煅烧、选择性还原工艺,形成 Al_2O_3 强化铜粉末,将粉末进行模压成型,得到 Al_2O_3 强化铜产品。

[0010] 本发明的有益效果在于,由于原料为含铜蚀刻废液,容易获得并且成本低廉,生产工艺简单,得到的产品的弥散相粒子细小、大小均匀和分布状态最佳。

[0011]

具体实施方案

[0012] 下面结合具体实施例对本发明的技术方案进行进一步说明。

[0013] 实施例 1

1) 选择酸性铜蚀刻液,过滤杂质,测量铜含量;

2) 按照 Al_2O_3 在强化铜中所占质量分数为 1.2% 的比例,向 1) 得到的过滤后的铜蚀刻液中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶解,搅拌均匀;

3) 将步骤 2) 得到的混合溶液流加入到转速为 500 r/min 的共沉淀反应釜中,同时加入一定量的氨水,严格控制溶液流量,并精确控制其反应 PH 值在 9.50,反应一段时间后得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物;

4) 将步骤 3) 得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物在室温下干燥 2 h,然后置于煅烧炉中,煅烧温度为 320℃,煅烧时间为 2 h,得到 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末;

5) 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 420 °C,还原时间为 2 h,得到 Al_2O_3 强化铜粉末;

6) 将上述强化铜粉末冷锻压成型,压制压力为 500 MPa,保压时间为 10 s;

7) 采用氢气保护气氛烧结,烧结温度为 920 °C,保温时间为 1.5 h。

[0014] 对用扫描电子显微镜对得到产品的物相形貌进行测试和分析;在 25 t 万能拉伸试验机上测试抗拉强度;硬度测试在布氏硬度计上进行;在涡流电导仪上测量电导率。

铜基体中的 Al_2O_3 弥散相粒子细小、大小及分布均匀,抗拉强度大于 600MPa,电导率大于 80%IACS,软化温度达 800K 以上。

[0015]

实施例 2

- 1) 选择酸性铜蚀刻液,过滤杂质,测量铜含量;
- 2) 按照 Al_2O_3 在强化铜中所占质量分数为 1.3% 的比例,向 1) 得到的过滤后的铜蚀刻液中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶解,搅拌均匀;
- 3) 将步骤 2) 得到的混合溶液流加入到转速为 600 r/min 的共沉淀反应釜中,同时加入一定量的氨水,严格控制溶液流量,并精确控制其反应 PH 值在 9.50-9.60,反应一段时间后得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物;
- 4) 将步骤 3) 得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物在室温下干燥 2 h,然后置于煅烧炉中,煅烧温度为 340℃,煅烧时间为 2 h,得到 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末;
- 5) 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 430 °C,还原时间为 2 h,得到 Al_2O_3 强化铜粉末;
- 6) 将上述强化铜粉末冷锻压成型,压制压力为 500 MPa,保压时间为 10 s;
- 7) 采用氢气保护气氛烧结,烧结温度为 920 °C,保温时间为 1.6 h。

[0016] 对用扫描电子显微镜对得到产品的物相形貌进行测试和分析;在 25 t 万能拉伸试验机上测试抗拉强度;硬度测试在布氏硬度计上进行;在涡流电导仪上测量电导率。铜基体中的 Al_2O_3 弥散相粒子细小、大小及分布均匀,抗拉强度大于 600MPa,电导率大于 80%IACS,软化温度达 800K 以上。

[0017]

实施例 3

- 1) 选择酸性铜蚀刻液,过滤杂质,测量铜含量;
- 2) 按照 Al_2O_3 在强化铜中所占质量分数为 1.5% 的比例,向 1) 得到的过滤后的铜蚀刻液中加入 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶解,搅拌均匀;
- 3) 将步骤 2) 得到的混合溶液流加入到转速为 700 r/min 的共沉淀反应釜中,同时加入一定量的氨水,严格控制溶液流量,并精确控制其反应 PH 值在 9.60,反应一段时间后得到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物;
- 4) 将步骤 3) 得到的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共混沉淀物在室温下干燥 2 h,然后置于煅烧炉中,煅烧温度为 350℃,煅烧时间为 2 h,得到 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合粉末;
- 5) 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 450 °C,还原时间为 2 h,得到 Al_2O_3 强化铜粉末;
- 6) 将上述强化铜粉末冷锻压成型,压制压力为 500 MPa,保压时间为 10 s;
- 7) 采用氢气保护气氛烧结,烧结温度为 930 °C,保温时间为 2 h。

[0018] 对用扫描电子显微镜对得到产品的物相形貌进行测试和分析;在 25 t 万能拉伸试验机上测试抗拉强度;硬度测试在布氏硬度计上进行;在涡流电导仪上测量电导率。铜基体中的 Al_2O_3 弥散相粒子细小、大小及分布均匀,抗拉强度大于 600MPa,电导率大于 80%IACS,软化温度达 800K 以上。