

(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
2020 年 8 月 6 日 (06.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/155322 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 1/05 (2006.01) C22C 9/00 (2006.01)
C22C 1/10 (2006.01) C22C 32/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/078199
- (22) 国际申请日: 2019 年 3 月 15 日 (15.03.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910088573.7 2019 年 1 月 29 日 (29.01.2019) CN
- (71) 申请人: 中南大学 (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (72) 发明人: 李周 (LI, Zhou); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。邱文婷 (QIU, Wenting); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。肖柱 (XIAO, Zhu); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。龚深 (GONG, Shen); 中国湖南省长沙市麓山南路 932 号, Hunan 410083 (CN)。
- (74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW FIRM); 中国广东省广州市

天河区黄埔大道西 100 号富力盈泰广场 A 栋 910 郑勇, Guangdong 510627 (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, JO, 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)。
- 根据细则 4.17 的声明:
— 发明人资格 (细则 4.17 (iv))

(54) Title: NANO DISPERSION COPPER ALLOY HAVING HIGH AIRTIGHTNESS AND LOW FREE OXYGEN CONTENT, AND SHORT-PROCESS PREPARATION TECHNOLOGY

(54) 发明名称: 高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金及短流程制备工艺

(57) Abstract: A nano dispersion copper alloy having high airtightness and low free oxygen content, and a short-process preparation technology. The compositions of the alloy comprise Al_2O_3 , Ca, and La. The preparation technology for the alloy comprises: preparing Cu- Al_2O_3 alloy powder by using an internal oxidation method, then mixing with Cu-Ca-La alloy powder, wrapping the mixed powder with a capsule under the protection of an argon atmosphere, performing rotary swaging subsequent to performing hot extrusion at the temperature of 900-920 °C, evacuating the interior of the capsule to be less than or equal to 10^{-3} Pa subsequent to performing rotary swaging, and sealing the capsule and placing in a nitrogen atmosphere with the temperature of 450-550°C and the pressure intensity of 40-60 Mpa for 3-5 hours. The prepared dispersion copper has the free oxygen content less than or equal to 15 ppm, high dimensional stability and good airtightness after hydrogen annealing, and a gas leakage rate less than or equal to 1.0×10^{-10} Pa m^3/s , is applicable to industrial production, and can be used as the material of various sealing devices, such as an electronic vacuum shell sealing device and the high-voltage direct-current relay of a new energy vehicle.

(57) 摘要: 一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金及短流程制备工艺, 合金组分中包括 Al_2O_3 、Ca、La。其制备工艺是采用内氧化法制备 Cu- Al_2O_3 合金粉末, 然后与 Cu-Ca-La 合金粉末混合, 将混合粉末在氩气保护下包套, 900-920 °C 热挤压后旋锻, 旋锻后将包套内抽真空至 $\leq 10^{-3}$ Pa, 将包套密封并置于 450-550 °C, 压强为 40-60 Mpa 的氮气气氛中 3-5 小时。制备的弥散铜, 自由氧含量 ≤ 15 ppm, 氢气退火后尺寸稳定性高, 气密性好, 漏气率 $\leq 1.0 \times 10^{-10}$ Pa m^3/s , 适于工业化生产, 可作为各种密封器件材料, 如电真空壳体密封器件, 新能源汽车高压直流继电器。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金及短流程制备工艺

技术领域

本发明涉及一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金及短流程制备工艺，具体是指一种高气密低自由氧含量Cu-Al₂O₃-CaO-La₂O₃纳米弥散铜合金及短流程制备工艺。属于纳米弥散铜合金制备技术领域。

背景技术

纳米弥散强化铜合金是一种具有优良综合物理性能和力学性能的新型结构功能材料，它兼具高强度高导电性能和良好的抗高温软化性能。

现有技术采用主要采用内氧化法制备 Cu- Al₂O₃ 纳米弥散强化铜合金，其具体制备工艺如下：将成分合适的 Cu-Al 合金熔炼后，气体雾化喷粉，再与适量的氧化剂混合，在密闭容器中加热进行内氧化，溶质元素 Al 被表面扩散渗入的氧优先氧化生成 Al₂O₃，随后将复合粉末在氢气中还原，除去残余的 Cu₂O，然后将粉末包套、抽真空、挤压或热锻成形。目前国内采用这种工艺制备的 Cu-Al₂O₃ 弥散强化铜合金在 900℃ 1h 烧氢退火后的室温抗拉强度为 246-405Mpa，导电率为 83.4-92.9 IACS。然而，由于部分扩散渗入铜基体中的氧难以通过氢气还原完全清除，同时由于 Al₂O₃ 与 Cu 变形的不协调性，热挤压和后续冷加工过程中容易产生微孔，因此现有技术采用的内氧化法制备的 Cu- Al₂O₃ 纳米弥散铜合金目前仍存在残余自由氧含量

高，气密性低的问题。

随着航空航天、电子通讯等领域的飞速发展，对高导、耐热、弥散无氧铜的“质”提出了更高的要求。要求其除了具有高的耐热、高强、高导性能外，其残余的自由氧的量要低，气密性要高。100g铜中若含100ppm的氧时，在900℃氢气退火时可产生14cm³的高压水蒸气而使铜破裂，出现裂纹，气密降低。目前国内制备的Cu-Al₂O₃弥散强化铜合金的自由氧含量高达56.1ppm以上，φ24mm的普通Cu-Al₂O₃弥散强化铜合金在900℃1h烧氢前后的直径的膨胀量达到了0.01mm以上。弥散铜中残留的自由氧含量高，则在高真空的条件下，自由氧缓缓释放，毒害阴极，导致器件工作失效。

目前，针对高气密低自由氧含量Cu-Al₂O₃纳米弥散铜合金的内氧化法短流程制备技术尚未见公开报道。

发明内容

本发明的目的在于克服现有内氧化制备Cu-Al₂O₃纳米弥散铜合金存在残余自由氧含量高，气密性低的问题，提供一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金及短流程制备工艺。

本发明采用气-固二次还原，降低残余自由氧含量，通过真空中温蠕变变形进一步致密化合金，最终获得性能优异的低氧、高气密性高强高导Cu-Al₂O₃-CaO-La₂O₃纳米弥散铜合金。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金，包括下述组分，按质量百分比组成：

Al₂O₃ 0.05 -1.61 wt. %

Ca 0.008 -0.012wt. %

La 0.008 -0.012wt. %, 余量为Cu。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，是采用内氧化法制备Cu- Al_2O_3 合金粉末，然后，与Cu-Ca-La合金粉末混合，将混合粉末在氩气保护下包套，900-920℃热挤压后旋锻，旋锻后将包套内抽真空至 $\leq 10^{-3}\text{Pa}$ ，将包套密封并置于450-550℃，压强为40-60Mpa的氮气气氛中3-5小时。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，所述内氧化法制备Cu-Al合金粉末包括下述步骤：

第一步：制粉

将Al和Cu熔炼，制备Al含量为0.03 -0.8 %的Cu-Al合金熔体，熔体气雾化制粉；

第二步：球磨活化

将第一步制备的粉末与氧化剂混合进行球磨活化；

第三步：分级内氧化

将第二步得到的混合物在保护气氛中进行380-400℃及880-900℃的两级内氧化；

第四步：还原

将第三步得到的内氧化粉末破碎后氢气还原，得Cu- Al_2O_3 合金粉末。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，内氧化法制备Cu- Al_2O_3 合金粉末第一步中，合金熔炼温度

1200-1230℃；合金熔体采用纯氮气雾化制粉，氮气纯度 $\geq 99.9\%$ 。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，内氧化法制备Cu- Al_2O_3 Al合金粉末第二步中，取粒径小于40目的合金粉末与氧化剂混合球磨；氧化剂的添加量占合金粉末质量的0.5-9.5wt%，所述氧化剂主要成分为 Cu_2O 。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，内氧化法制备Cu- Al_2O_3 合金粉末第二步中，球磨工艺为：球料比为3:1-10:1，转速为50-300rpm，球磨时间为120min-600min，氛围为空气。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，内氧化法制备Cu- Al_2O_3 合金粉末第三步中，内氧化工艺参数为：球磨后粉末在氩气或氮气氛围中加热至380-400℃保温2-4小时后继续升温至880-900℃保温2-4h。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，内氧化法制备Cu- Al_2O_3 合金粉末第四步中，内氧化后的粉末破碎后过40目筛，将筛下粉末加热至880-900℃氢气还原4-8小时。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，Cu-Ca-La合金粉末的制备，包括下述步骤：

取Cu、Cu-Ca中间合金、La加热熔炼，制备Ca含量为0.08-0.12wt.%、La含量为0.08-0.12wt.%的Cu-Ca-La合金熔体，熔体采用高纯氮气雾化制粉；过200目筛，取筛下粉末球磨至粉末粒度小于20微米，获得超细粉末；高纯氮气纯度 $\geq 99.9\%$ 。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，Cu-Ca-La合金粉末与内氧化法制备的Cu-Al₂O₃粉末按质量比1:10-1:15的比例混合，冷等静压，氩气室纯铜包套、900-920℃水封热挤压，挤压比 ≥ 15 ，挤压后旋锻，将旋锻棒材重新置于新的包套中，抽真空达 10^{-3} Pa后密封，置于450-550℃的压强为40-60Mpa的氮气气氛中3-5小时。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，制备的纳米弥散铜合金室温抗拉强度330-580MPa，导电率大于97-80%IACS，自由氧含量小于等于15ppm，漏气率小于等于 $\leq 1.0 \times 10^{-10}$ Pa m³/s。

本发明一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，制备的纳米弥散铜合金经900℃氢气退火1小时，利用螺旋测微计测量， $\phi 20$ mm的棒材前后直径变化0.00 μ m。

本发明优点在于：

本发明针对目前国内Cu-Al₂O₃纳米弥散铜合金高自由氧含量和低气密性的问题，在传统的内氧化工艺中加入了气-固二次还原技术，同时结合真空中温蠕变变形工艺的协同作用，制备出低氧高致密化高强高导Cu-Al₂O₃-CaO-La₂O₃纳米弥散铜合金。

其中气-固二次还原技术是指在内氧化粉末进行传统的氢气还原，即气态还原的基础上，加上固态还原工艺，即在还原后的Cu-Al₂O₃粉末中加入适量的Cu-0.1wt%Ca-0.1wt%La合金粉末。利用Ca和La极易与氧发生反应的特性，在合金中添加这两种元素可以显著降低合金中

的自由氧含量，而且形成的纳米尺度的CaO和La₂O₃也能够对合金起到弥散强化的作用。真空中温蠕变变形是指将旋锻棒材置于包套中，抽真空后密封，然后置于450-550℃，压强为40-60Mpa的氮气气氛保温包压处理3-5小时，使合金发生蠕变变形，从而消除在制备和加工过程中合金内部产生的微孔隙和微裂纹，提高合金的致密度。

本发明采用氢气一次还原+Ca和La固体二次还原技术，使制备的合金残余氧低，同时，形成的纳米尺度的CaO和La₂O₃也能够起到弥散强化的作用。

由于Al₂O₃与Cu变形的不协调性，热挤压和后续冷加工过程中均容易产生微孔，影响其致密性。通过旋锻变形，对挤压材施加压应力，可使部分晶界处的Al₂O₃进入铜基体内，焊合部分孔洞；将旋锻材置于包套中，抽真空后，然后在450-550℃的压强为40-60Mpa的氮气气氛中保持3-5小时，通过蠕变变形，愈合微裂纹，提高合金的致密度和气密性。

本发明制备的弥散铜，自由氧含量低，自由氧含量小于等于15ppm，氢气退火后过程中尺寸稳定性高，气密性好，漏气率 $\leq 1.0 \times 10^{-10} \text{Pa m}^3/\text{s}$ ，适于工业化生产，制备的材料可作为各种密封器件材料，如电真空壳体密封器件，新能源汽车高压直流继电器等。

具体实施方式

实施例 1：

Cu-0.1wt%Ca-0.1wt%La 合金在 1200℃下进行惰性气体保护熔炼，进行高纯氮气雾化制备、筛分，高能球磨获得超细粉末（平均粒度小于等于 20 微米）。将 Al 和 Cu 在 1218-1230℃下进行熔炼，形成 Al

含量为 0.04wt%的 Cu-Al 合金熔炼，采用高纯氮气雾化制备、筛分出粒径小于 40 目的合金粉末，将其与氧化剂混合，进行球磨，将混合粉末在 386-395℃与氧化剂进行内氧化，时间 2 小时，再在 892-900℃进行内氧化，时间 3 小时，将上述内氧化粉末破碎，885-893℃氢气还原 6 小时，与 Cu-Ca-La 合金超细粉末按照 15:1 的比例混合，将上述混合粉末冷等静压，氩气室纯铜包套、900℃水封热挤压，挤压比 15:1，挤压后旋锻；将旋锻棒材重新置于新的包套中，抽真空达 10^{-3} Pa 后密封，置于 480℃的压强为 40MPa 的氮气气氛中 3 小时。自由氧含量小于等于 11ppm（自由氧含量采用美国 LECO 公司生产的氮/氧分析仪 TC-436 检测），合金性能如表 1 所示。

表1 不同测试温度下的屈服强度、抗拉强度、伸长率和导电率

屈服强度 (MPa)	抗拉强度(MPa)	断面收缩率 A (%)	导电率 (%IACS)	漏气率 (Pa m ³ /s)
325	345	13.6	96.2	3.2×10^{-11}

实施例 2:

Cu-0.1wt%Ca-0.1wt%La 合金在 1200℃下进行惰性气体保护熔炼，高纯氮气雾化制备、筛分，高能球磨获得超细粉末（平均粒度小于等于 20 微米）。将 Al 和 Cu 在 1200-1222℃下进行熔炼，形成 Al 含量为 0.12wt%的 Cu-Al 合金熔炼，采用高纯氮气雾化制备、筛分出粒径小于 40 目的合金粉末，将其与氧化剂混合，进行球磨，将混合粉末在 392-400℃与氧化剂进行内氧化，时间 2 小时，再在 893-898℃内氧化 3 小时，将上述内氧化粉末破碎，895-900℃氢气还原 6 小时，与

Cu-Ca-La 合金超细粉末混合按照 13:1 的比例混合, 将上述粉末冷等静压, 氩气室纯铜包套、900℃水封热挤压, 挤压比 15:1, 挤压后旋锻; 将旋锻棒材重新置于新的包套中, 抽真空达 10^{-3} Pa 后密封, 置于 500℃的压强为 50MPa 的氮气气氛中 3 小时。自由氧含量小于等于 12ppm(自由氧含量采用美国 LECO 公司生产的氮/氧分析仪 TC-436 检测), 合金性能如表 2 所示。

表2 屈服强度、抗拉强度、伸长率、导电率和漏气率

屈服强度 (MPa)	抗拉强度(MPa)	断面收缩率 A (%)	导电率 (%IACS)	漏气率 ($\text{Pa m}^3/\text{s}$)
345	376	12.5	92.2	5.1×10^{-11}

实施例 3:

Cu-0.1wt%Ca-0.1wt%La 合金在 1200℃下进行惰性气体保护熔炼, 高纯氮气雾化制备、筛分, 高能球磨获得超细粉末(平均粒度小于等于 20 微米)。将 Al 和 Cu 在 1215-1230℃下进行熔炼, 形成 Al 含量为 0.30wt%的 Cu-Al 合金熔炼, 采用高纯氮气雾化制备、筛分出粒径小于 40 目的合金粉末, 将其与氧化剂混合, 进行球磨, 将混合粉末在 382-393℃与氧化剂进行内氧化, 时间 2 小时, 再在 887-896℃内氧化 3 小时, 将上述内氧化粉末破碎, 892-898℃氢气还原 6 小时, 与 Cu-Ca-La 合金超细粉末混合按照 10:1 的比例混合, 将上述粉末冷等静压, 氩气室纯铜包套、900℃水封热挤压, 挤压比 15:1, 挤压后旋锻; 将旋锻棒材重新置于新的包套中, 抽真空达 10^{-3} Pa 后密封, 置于 520℃的压强为 50MPa 的氮气气氛中 3 小时。自由氧含量小于等于 12ppm(自由氧含量采用美国 LECO 公司生产的氮/氧分析仪 TC-436

检测)，合金性能如表 3 所示。

表3 屈服强度、抗拉强度、伸长率、导电率

屈服强度 (MPa)	抗拉强度(MPa)	断面收缩率 A (%)	导电率 (%IACS)	漏气率 ($\text{Pa m}^3/\text{s}$)
490	520	12.5	87.8	8.7×10^{-11}

实施例 4:

Cu-0.1wt%Ca-0.1wt%La 合金在 1200℃下进行惰性气体保护熔炼，进行高纯氮气雾化制备、筛分，高能球磨获得超细粉末（平均粒度小于等于 20 微米）。将 Al 和 Cu 在 1215-1228℃下进行熔炼，形成 Al 含量为 0.8wt%的 Cu-Al 合金熔炼，采用高纯氮气雾化制备、筛分出粒径小于 40 目的合金粉末，将其与氧化剂混合，进行球磨，将混合粉末在 388-400℃与氧化剂进行内氧化，时间 2 小时，再在 886-894℃内氧化 3 小时，将上述内氧化粉末破碎，885-893℃氢气还原 6 小时，与 Cu-Ca-La 合金超细粉末混合按照 15:1 的比例混合，将上述粉末冷等静压，氩气室纯铜包套、900℃水封热挤压，挤压比 15:1，挤压后旋锻；将旋锻棒材重新置于新的包套中，抽真空达 10^{-3}Pa 后密封，置于 550℃的压强为 60MPa 的氮气气氛中 3 小时。自由氧含量小于等于 14ppm（自由氧含量采用美国 LECO 公司生产的氮/氧分析仪 TC-436 检测）；合金性能如表 4 所示。

表 4 不同测试温度下的抗拉强度、伸长率和导电率屈服强度

测试温度(℃)	抗拉强度(MPa)	伸长率 (%)	导电率 (%IACS)	漏气率 ($\text{Pa m}^3/\text{s}$)
25	568	9.7	80.0	9.6×10^{-11}
700	261	7.1	/	

权 利 要 求 书

1、一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金，包括下述组分，按质量百分比组成：

Al_2O_3 0.05 -1.61 wt. %，

Ca 0.008-0.012 wt. %

La 0.008-0.012 wt. %，余量为Cu。

2、一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，是采用内氧化法制备Cu- Al_2O_3 合金粉末，然后，与Cu-Ca-La合金粉末混合，将混合粉末在氩气保护下包套，900-920℃热挤压后旋锻，旋锻后将包套内抽真空至 $\leq 10^{-3}\text{Pa}$ ，将包套密封并置于450-550℃，压强为40-60Mpa的氮气气氛中3-5小时。

3、根据权利要求2所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，所述内氧化法制备Cu- Al_2O_3 合金粉末包括下述步骤：

第一步：制粉

将Al和Cu熔炼，制备Al含量为0.03 -0.8 wt. %的Cu-Al合金熔体，熔体气雾化制粉；

第二步：球磨活化

将第一步制备的粉末与氧化剂混合进行球磨活化；

第三步：分级内氧化

将第二步得到的混合物在保护气氛中进行380-400℃及880-900℃的两级内氧化；

第四步：还原

将第三步得到的内氧化粉末破碎后氢气还原，得Cu-Al₂O₃合金粉末。

4、根据权利要求3所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，第一步中，合金熔炼温度1200-1230℃；合金熔体采用纯氮气雾化制粉，氮气纯度≥99.9%。

5、根据权利要求3所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，第二步中，取粒径小于40目的合金粉末与氧化剂混合球磨；氧化剂的添加量占合金粉末质量的0.5-9.5wt%；球磨工艺为：球料比为3:1-10:1，转速为50-300rpm，球磨时间为120min-600min，氛围为空气。

6、根据权利要求3所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，第三步中，内氧化工艺参数为：球磨后粉末在氩气或氮气氛围中加热至380-400℃保温2-4小时后继续升温至880-900℃保温2-4h。

7、根据权利要求3所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，第四步中，内氧化后的粉末破碎后过40目筛，将筛下粉末加热至880-900℃氢气还原4-8小时。

8、根据权利要求2所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，Cu-Ca-La合金粉末的制备，包括下述步骤：

取Cu、Cu-Ca中间合金、La加热熔炼，制备Ca含量为0.08-0.12wt.%、La含量为0.08-0.12wt.%的Cu-Ca-La合金熔体，熔体

采用高纯氮气气雾化制粉；过200目筛，取筛下粉末球磨至粉末粒度小于20微米，获得超细粉末；高纯氮气纯度 $\geq 99.9\%$ 。

9、根据权利要求2-8任意一项所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，Cu-Ca-La合金粉末与内氧化法制备的Cu-Al合金粉末按质量比1:10-1:15的比例混合，冷等静压，氩气室纯铜包套、900-920℃水封热挤压，挤压比 ≥ 15 ，挤压后旋锻，将旋锻棒材重新置于新的包套中，抽真空达 10^{-3}Pa 后密封，置于450-550℃的压强为40-60Mpa的氮气气氛中3-5小时。

10、根据权利要求9所述的一种高气密低自由氧含量纳米弥散铜合金的短流程制备工艺，制备的纳米弥散铜合金室温抗拉强度330-580MPa，导电率大于97-80%IACS，自由氧含量小于等于15ppm，漏气率小于等于 $\leq 1.0 \times 10^{-10}\text{Pa m}^3/\text{s}$ ；

制备的纳米弥散铜合金经900℃氢气退火1小时，利用螺旋测微计测量， $\phi 20\text{mm}$ 的棒材前后直径变化 $0.00\mu\text{m}$ 。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/078199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 1/05(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; C22C 9/00(2006.01)i; C22C 32/00(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 1/-, C22C 9/-, C22C 32/-

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, VEN, CNABS, CNKI: 钙, 铝, 铜, 镧, 弥散, 合金, ca, calcium, al, aluminum, cu, copper, la, lanthanum, diffusion, alloy

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104164587 A (YANTAI WANLONG VACUUM METALLURG CO., LTD.) 26 November 2014 (2014-11-26) description, paragraphs 4-28	1-10
A	CN 101250639 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) 27 August 2008 (2008-08-27) entire document	1-10
A	CN 101121974 A (LUOYANG INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 February 2008 (2008-02-13) entire document	1-10
A	CN 101240387 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 13 August 2008 (2008-08-13) entire document	1-10
A	CN 101586198 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 25 November 2009 (2009-11-25) entire document	1-10
A	EP 0364295 A2 (TOSHIBA K. K.) 18 April 1990 (1990-04-18) entire document	1-10
A	JP 06228681 A (NISSAN MOTOR) 16 August 1994 (1994-08-16) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“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)

“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

“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

“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

“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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2019

Date of mailing of the international search report

24 October 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/078199

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
CN	104164587	A	26 November 2014	CN	104164587	B		10 February 2016	
CN	101250639	A	27 August 2008	CN	101250639	B		18 August 2010	
CN	101121974	A	13 February 2008	CN	101121974	B		30 April 2014	
CN	101240387	A	13 August 2008	CN	101240387	B		13 October 2010	
CN	101586198	A	25 November 2009	CN	101586198	B		27 July 2011	
EP	0364295	A2	18 April 1990	EP	0364295	A3		25 July 1990	
				DE	68915678	D1		07 July 1994	
				EP	0364295	B1		01 June 1994	
				US	5004498	A		02 April 1991	
				DE	68915678	T2		12 January 1995	
JP	06228681	A	16 August 1994	JP	H06228681	A		16 August 1994	
				JP	3337087	B2		21 October 2002	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/078199

A. 主题的分类 C22C 1/05(2006.01)i; C22C 1/10(2006.01)i; C22C 9/00(2006.01)i; C22C 32/00(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) C22C 1/-, C22C 9/-, C22C 32/- 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, VEN, CNABS, CNKI:钙, 铝, 铜, 镧, 弥散, 合金, ca, calcium, al, aluminum, cu, copper, la, lanthanum, diffusion, alloy		
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
X	CN 104164587 A (烟台万隆真空冶金股份有限公司) 2014年 11月 26日 (2014 - 11 - 26) 说明书第4-28段	1-10
A	CN 101250639 A (哈尔滨工业大学深圳研究生院) 2008年 8月 27日 (2008 - 08 - 27) 全文	1-10
A	CN 101121974 A (洛阳理工学院) 2008年 2月 13日 (2008 - 02 - 13) 全文	1-10
A	CN 101240387 A (中南大学) 2008年 8月 13日 (2008 - 08 - 13) 全文	1-10
A	CN 101586198 A (中南大学) 2009年 11月 25日 (2009 - 11 - 25) 全文	1-10
A	EP 0364295 A2 (TOSHIBA KK) 1990年 4月 18日 (1990 - 04 - 18) 全文	1-10
A	JP 06228681 A (NISSAN MOTOR) 1994年 8月 16日 (1994 - 08 - 16) 全文	1-10
☐ 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 2019年 10月 12日		国际检索报告邮寄日期 2019年 10月 24日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(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 李健 电话号码 (86-10)62084734

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/078199

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	104164587	A	2014年 11月 26日	CN	104164587 B 2016年 2月 10日
CN	101250639	A	2008年 8月 27日	CN	101250639 B 2010年 8月 18日
CN	101121974	A	2008年 2月 13日	CN	101121974 B 2014年 4月 30日
CN	101240387	A	2008年 8月 13日	CN	101240387 B 2010年 10月 13日
CN	101586198	A	2009年 11月 25日	CN	101586198 B 2011年 7月 27日
EP	0364295	A2	1990年 4月 18日	EP	0364295 A3 1990年 7月 25日
				DE	68915678 D1 1994年 7月 7日
				EP	0364295 B1 1994年 6月 1日
				US	5004498 A 1991年 4月 2日
				DE	68915678 T2 1995年 1月 12日
JP	06228681	A	1994年 8月 16日	JP	H06228681 A 1994年 8月 16日
				JP	3337087 B2 2002年 10月 21日