

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103128275 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 05

(21) 申请号 201310082882. 6

(22) 申请日 2013. 03. 15

(71) 申请人 金川集团股份有限公司

地址 737103 甘肃省金昌市金川路 98 号

(72) 发明人 张新涛 李娟 范桂芳 张科翠
宋谋通 陈国栋

(74) 专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心
62100

代理人 李琪

(51) Int. Cl.

B22F 1/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种超细铜粉的防氧化方法

(57) 摘要

本发明提供了一种超细铜粉的防氧化方法, 纯水洗涤电解法生产的超细铜粉至符合要求; 用苯丙三氮唑、甲基苯丙三氮唑或柠檬酸中的一种, 或者两种, 配制第一抗氧化剂; 用抗坏血酸或者葡萄糖配制第二抗氧化剂; 按一定比例将第一抗氧化剂倒入洗涤后的铜粉, 浸泡, 再加入第二抗氧化剂, 浸泡; 过滤, 干燥, 过筛, 完成超细铜粉的防氧化处理。本方法针对电解法生产的超细铜粉, 防止铜粉在干燥过程中发生氧化, 保持了超细铜粉的优良性能, 在 2MPa 的压力下, 测得其电阻率 $3.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$, 含氧量 0.10 ~ 0.20%, 适用于电碳、粉末冶金零件、金刚石工具等行业。

1. 一种超细铜粉的防氧化方法,针对电解法生产的超细铜粉,防止铜粉在干燥过程中发生氧化,以保持超细铜粉的优良性能,其特征在于,该防氧化方法具体按以下步骤进行:

步骤1:纯水洗涤电解法生产的超细铜粉至符合要求;

取苯丙三氮唑、甲基苯丙三氮唑或柠檬酸中的一种,或者两种,配制第一防氧化剂;

取抗坏血酸或者葡萄糖,配制第二防氧化剂;

步骤2:按洗涤前铜粉重量的0.1~0.15%取第一防氧化剂,倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡30~60分钟,再加入洗涤前铜粉重量0.1~0.15%的第二防氧化剂,浸泡10~30分钟;

步骤3:过滤,干燥,过筛,完成超细铜粉的防氧化处理。

2. 根据权利要求1所述的超细铜粉的防氧化方法,其特征在于,所述步骤1中,洗涤超细铜粉,使洗涤后超细铜粉中硫酸根和氯离子的含量符合要求。

3. 根据权利要求1所述的超细铜粉的防氧化方法,其特征在于,所述步骤1中,若取苯丙三氮唑、甲基苯丙三氮唑或柠檬酸中的两种配制第一防氧化剂时,则该两种的质量比为1:1。

4. 根据权利要求1所述的超细铜粉的防氧化方法,其特征在于,所述步骤1中,配制的第一防氧化剂的浓度为0.1~0.5 g/L。

5. 根据权利要求1所述的超细铜粉的防氧化方法,其特征在于,所述步骤1中,配制的第一防氧化剂的浓度为1.0~5.0g/L。

6. 根据权利要求1所述的超细铜粉的防氧化方法,其特征在于,所述步骤3中,在80~150℃的温度下干燥浸泡后的铜粉。

一种超细铜粉的防氧化方法

技术领域

[0001] 本发明属于粉末冶金制品技术领域,涉及一种防止铜粉氧化的方法,特别涉及一种超细铜粉的防氧化方法。

背景技术

[0002] 粒度 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 的树枝状超细铜粉常温下为棕色或略带紫色的微细粉末。超细铜粉具有导电导热性能好、粒径小、耐腐蚀、表面光洁、流动性强等特点,在力学、电学、化学和电极材料制造等领域有许多特异性能和极大的潜在应用价值。通常采用固相法、气相法和液相法制备超细铜粉。液相法中的电解法制备超细铜粉是一种比较成熟且常见的工业生产铜粉的方法;电解法生产超细铜粉时,湿铜粉干燥过程中容易造成部分铜粉氧化,而氧化后的铜粉必须通氢还原,为了防止通氢还原后再氧化,传统做法是直接将防氧化剂撒在铜粉中。由于防氧化剂分散不均匀,使得部分铜粉电阻率升高,同时通氢还原过程中由于超细铜粉比表面积大,表面自由能大,容易自发烧结,造成粒度增大,形状破坏,成形性差,电阻率进一步升高等缺陷。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种超细铜粉的防氧化方法,在湿铜粉干燥过程中防止铜粉氧化,保证超细铜粉的优良性能。

[0004] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:一种超细铜粉的防氧化方法,针对电解法生产的超细铜粉,防止铜粉在干燥过程中发生氧化,以保持超细铜粉的优良性能,该防氧化方法具体按以下步骤进行:

步骤 1:纯水洗涤电解法生产的超细铜粉至符合要求;

取苯丙三氮唑、甲基苯丙三氮唑或柠檬酸中的一种,或者两种,配制第一防氧化剂;

取抗坏血酸或者葡萄糖,配制第二防氧化剂;

步骤 2:按洗涤前铜粉重量的 $0.1 \sim 0.15\%$ 取第一防氧化剂,倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡 $30 \sim 60$ 分钟,再加入洗涤前铜粉重量 $0.1 \sim 0.15\%$ 的第二防氧化剂,浸泡 $10 \sim 30$ 分钟;

步骤 3:过滤,干燥,过筛,完成超细铜粉的防氧化处理。

[0005] 用本发明防氧化方法处理的铜粉颜色呈玫瑰红至紫色,在显微镜下观察,树枝状发达,粒度均匀,2MPa 的压力下测其电阻率 $3.0 \sim 4.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{m}$ 成块状,含氧量 $0.10 \sim 0.20\%$ 。工艺简单,成本低,防氧化效果好。用处理后的铜粉烧结成型材料过程中,处理铜粉时进入铜粉的有机物挥发,不影响后续工艺,适用于电碳、粉末冶金零件、金刚石工具等行业。

具体实施方式

[0006] 下面结合具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0007] 本发明超细铜粉防氧化方法主要针对电解法生产的超细铜粉,防止铜粉在干燥过程中发生氧化,以保持超细铜粉的优良性能。该防氧化方法,具体按以下步骤进行:

步骤1:用纯水洗涤电解法生产的超细铜粉,洗去超细铜粉中的杂质离子,尤其是硫酸根和氯离子,使洗涤后超细铜粉中的硫酸根和氯离子的含量符合要求;

洗涤后超细铜粉中的硫酸根是否符合要求可用浓度为25%的氯化钡检验,洗涤超细铜粉后的水溶液无明显浑浊现象。

[0008] 取苯丙三氮唑(BTA)、甲基苯丙三氮唑(TTA)或柠檬酸中的一种,或者两种;当取两种时,两者之间的质量比为1:1;配制成浓度为0.1~0.5 g/L的第一抗氧化剂;

取抗坏血酸或者葡萄糖,配制成浓度为1.0~5.0 g/L的第二抗氧化剂;

步骤2:按洗涤前铜粉重量的0.1~0.15%取第一抗氧化剂,将所取的第一抗氧化剂倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡30~60分钟,再加入洗涤前铜粉重量0.1~0.15%的第二抗氧化剂,浸泡10~30分钟;

步骤3:过滤后,在80~150℃的温度下干燥浸泡后的铜粉,干燥合格后,过300目筛,完成超细铜粉的防氧化处理。

[0009] 干燥浸泡后铜粉的干燥过程越快越好,在干燥过程中可以挥发掉部分的抗氧化剂。

[0010] 苯丙三氮唑(BTA)和甲基苯丙三氮唑(TTA)含有配位基团氮原子,能和铜粉形成稳定的Cu(I)-BTA聚合物复合膜,由于形成了大分子配合物,进而阻止了氧气的反应,但是由于其在反应过程中局部形成保护膜的不致密性,以及在洗粉过程中超细铜粉产生的微小氧化,通过加入抗坏血酸或葡萄糖,可以将洗粉过程产生的氧化铜还原成铜单质,同时附着在铜粉上阻止铜粉进一步氧化。

[0011] 本发明提供的超细铜粉防氧化方法,在洗涤合格后的铜粉中先加入一种抗氧化剂的水溶液,使其与铜粉形成稳定的Cu(I)-BTA配合物,再加入另一种抗氧化剂的水溶液,使其吸附在铜粉表面,防止干燥过程中空气接触到铜粉,避免了铜粉进一步氧化。

[0012] 采用本发明防氧化方法处理的电解法生产的超细铜粉,在2MPa的压力下,测得其电阻率 $3.0 \times 10^{-6} \sim 4.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$,含氧量0.10~0.20%,适用于电碳、粉末冶金零件、金刚石工具等行业。

[0013] 实施例1

用纯水洗涤电解法生产的超细铜粉,洗去超细铜粉中的杂质离子,尤其是硫酸根和氯离子,使洗涤后超细铜粉中的硫酸根和氯离子符合要求;取苯丙三氮唑(BTA),配制成浓度为0.1g/L的第一抗氧化剂;取抗坏血酸,配制成浓度为1.0g/L的第二抗氧化剂;按洗涤前铜粉重量的0.1%取第一抗氧化剂,倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡60分钟,再加入洗涤前铜粉重量0.1%的第二抗氧化剂,浸泡30分钟;过滤后,在80℃的温度下干燥浸泡后的铜粉,干燥合格,过300目筛,完成超细铜粉的防氧化处理。防氧化处理后的超细铜粉呈玫瑰红色,在2MPa压力下,测得其电阻率为 $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$,含氧量0.16%。

[0014] 实施例2

用纯水洗涤电解法生产的超细铜粉,洗去超细铜粉中的杂质离子,尤其是硫酸根和氯离子,使洗涤后超细铜粉中的硫酸根和氯离子符合要求;取甲基苯丙三氮唑(TTA),配制成浓度为0.5 g/L的第一抗氧化剂;取葡萄糖,配制成浓度为5.0 g/L的第二抗氧化剂;按洗

涤前铜粉重量的 0.15% 取第一抗氧化剂,将所取的第一抗氧化剂倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡 30 分钟,再加入洗涤前铜粉重量 0.15% 的第二抗氧化剂,浸泡 10 分钟;过滤后,在 150℃ 的温度下干燥浸泡后的铜粉,干燥合格后,过 300 目筛,完成超细铜粉的防氧化处理。防氧化处理后的铜粉呈玫瑰红色,在 2MPa 压力下,测得其电阻率 $4.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$,含氧量 0.18%。

[0015] 实施例 3

用纯水洗涤电解法生产的超细铜粉,洗去超细铜粉中的杂质离子,尤其是硫酸根和氯离子,使洗涤后超细铜粉中的硫酸根和氯离子符合要求;取柠檬酸,配制成浓度为 0.3g/L 的第一抗氧化剂;取抗坏血酸,配制成浓度为 3.0 g/L 的第二抗氧化剂;按洗涤前铜粉重量的 0.125% 取第一抗氧化剂,倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡 45 分钟,再加入洗涤前铜粉重量 0.125% 的第二抗氧化剂,浸泡 20 分钟;过滤后,在 115℃ 的温度下干燥浸泡后的铜粉,干燥合格后,过 300 目筛,完成超细铜粉的防氧化处理。防氧化处理后铜粉呈玫瑰红色,在 2MPa 压力下,测得其电阻率 $3.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot m$,含氧量 0.15%。

[0016] 实施例 4

用纯水洗涤电解法生产的超细铜粉,洗去超细铜粉中的杂质离子,尤其是硫酸根和氯离子,使洗涤后超细铜粉中的硫酸根和氯离子符合要求;按质量比 1 : 1,分别取苯丙三氮唑和甲基苯丙三氮唑,配制成浓度为 0.2g/L 的第一抗氧化剂;取抗坏血酸,配制成浓度为 2.0 g/L 的第二抗氧化剂;按洗涤前铜粉重量的 0.1 ~ 0.15% 取第一抗氧化剂,倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡 55 分钟,再加入洗涤前铜粉重量 0.12% 的第二抗氧化剂,浸泡 25 分钟;过滤后,在 90℃ 的温度下干燥浸泡后的铜粉,干燥合格后,过 300 目筛,完成超细铜粉的防氧化处理。

[0017] 实施例 5

用纯水洗涤电解法生产的超细铜粉,洗去超细铜粉中的杂质离子,尤其是硫酸根和氯离子,使洗涤后超细铜粉中的硫酸根和氯离子符合要求;按质量比 1 : 1,分别取苯丙三氮唑和柠檬酸,配制成浓度为 0.4 g/L 的第一抗氧化剂;取抗坏血酸,配制成浓度为 4.0 g/L 的第二抗氧化剂;按洗涤前铜粉重量的 0.14% 取第一抗氧化剂,倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡 40 分钟,再加入洗涤前铜粉重量 0.11% 的第二抗氧化剂,浸泡 30 分钟;过滤后,在 140℃ 的温度下干燥浸泡后的铜粉,干燥合格后,过 300 目筛,完成超细铜粉的防氧化处理。

[0018] 实施例 6

用纯水洗涤电解法生产的超细铜粉,洗去超细铜粉中的杂质离子,尤其是硫酸根和氯离子,使洗涤后超细铜粉中的硫酸根和氯离子符合要求;按质量比 1 : 1,分别取甲基苯丙三氮唑和柠檬酸,配制成浓度为 0.15 g/L 的第一抗氧化剂;取葡萄糖,配制成浓度为 4.5 g/L 的第二抗氧化剂;按洗涤前铜粉重量的 0.13% 取第一抗氧化剂,将所取的第一抗氧化剂倒入洗涤后的铜粉中,搅拌均匀,浸泡 40 分钟,再加入洗涤前铜粉重量 0.13% 的第二抗氧化剂,浸泡 15 分钟;过滤后,在 130℃ 的温度下干燥浸泡后的铜粉,干燥合格后,过 300 目筛,完成超细铜粉的防氧化处理。