



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013108562/02, 26.02.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.02.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.02.2013

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 443087 A1, 15.09.1974. RU 2303641 C2, 27.07.2007. SU 366222 A1, 16.01.1973. US 20070062619 A1, 22.03.2007. JP 1028337 A, 30.01.1989

Адрес для переписки:

191015, Санкт-Петербург, ул. Шпалерная, 49,
ФГУП "ЦНИИ КМ "ПРОМЕТЕЙ"

(72) Автор(ы):

Бурьян Марина Андреевна (RU),
Васильев Алексей Филиппович (RU),
Фармаковский Борис Владимирович (RU),
Масайло Дмитрий Валерьевич (RU),
Кузнецов Павел Алексеевич (RU),
Васильева Ольга Вячеславовна (RU),
Фармаковская Алина Яновна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Российская Федерация, от имени которой
выступает Министерство промышленности
и торговли Российской Федерации
(Минпромторг России) (RU)

(54) СПЛАВ НА ОСНОВЕ МЕДИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к прецизионным сплавам на основе меди для получения микро- и нанопроводов, а также тонких пленок и покрытий с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС). Сплав содержит, мас. %: марганец 18,0-22,0; никель 18,0-25,0; кремний 2,0-

4,0; бор 1,5-4,0; германий 2,0-5,0; галлий 3,0-6,0; медь - остальное. Изобретение позволяет расширить рабочие температуры изделий из предложенных сплавов с отрицательным ТКС (не менее $-1,0 \cdot 10^{-4} \text{K}$) до значений от -196°C до $+350^\circ\text{C}$. 3 пр.

RU 2 525 876 C1

RU 2 525 876 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22C 9/05 (2006.01)
C22C 9/06 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013108562/02, 26.02.2013
(24) Effective date for property rights:
26.02.2013
Priority:
(22) Date of filing: 26.02.2013
(45) Date of publication: 20.08.2014 Bull. № 23
Mail address:
191015, Sankt-Peterburg, ul. Shpalernaja, 49, FGUP
"TsNII KM "PROMETEJ"

(72) Inventor(s):
Bur'jan Marina Andreevna (RU),
Vasil'ev Aleksej Filippovich (RU),
Farmakovskij Boris Vladimirovich (RU),
Masajlo Dmitrij Valer'evich (RU),
Kuznetsov Pavel Alekseevich (RU),
Vasil'eva Ol'ga Vjacheslavovna (RU),
Farmakovskaja Alina Janovna (RU)
(73) Proprietor(s):
Rossijskaja Federatsija, ot imeni kotoroj
vystupaet Ministerstvo promyshlennosti i
torgovli Rossijskoj Federatsii (Minpromtorg
Rossii) (RU)

(54) **COPPER-BASED ALLOY**

(57) Abstract:
FIELD: metallurgy.
SUBSTANCE: invention relates to precision copper-based alloys for production of micro- and nano-wires, thin films and coatings with negative temperature coefficient of resistance (TCR). Proposed composition contains the following substances, in wt %: manganese

- 18.0-22.0; nickel - 18.0-25.0; silicon - 2.0-4.0; boron-1.5-4.0; germanium - 2.0-5.0; gallium - 3.0-6.0, copper making the rest.
EFFECT: expanded range of operating temperatures.
3 ex

R U
2 5 2 5 8 7 6
C 1

R U
2 5 2 5 8 7 6
C 1

Изобретение относится к прецизионным сплавам на основе меди для получения микро- и нанопроводов, а также тонких пленок и покрытий с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС).

Такие провода и покрытия используются в качестве термокомпенсаторов при создании миниатюрных датчиков, электросопротивление которых не зависит от температуры. Для этого берутся два провода - один с положительным, другой с отрицательным коэффициентом той же величины. Суммарный ТКС бифилярной системы при этом равен 0.

Известны литые микропровода в стеклянной изоляции с отрицательным ТКС. Сплав по авторскому свидетельству №430176 имеет химический состав, %:

	Марганец	10-16
	Кремний	0,2-1,5
	Алюминий	0,005-0,2
	Железо	0,02-0,1
15	Бор	0,2-0,8
	Медь	Остальное

Это позволяет получить отрицательный ТКС, равный $-(1,0-1,5) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

Сплав по авторскому свидетельству №443087, выбранный в качестве прототипа, имеет состав, вес. %:

	Марганец	18-22
	Никель	18-25
	Кремний	2,0-4,0
	Бор	1,5-4,0
25	Медь	Остальное

Микропровода из этого сплава имеют отрицательный ТКС $-0,5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$.

Недостатком известных сплавов является ограниченный диапазон рабочих температур в отрицательной области - не ниже минус 60°C , а в области положительных температур - не выше 200°C .

Техническим результатом изобретения является расширение рабочих температур микропроводов с отрицательным ТКС (не менее $-1,0 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$) до значений от -196 до $+350^\circ\text{C}$.

Технический результат изобретения достигается тем, что сплав на основе меди для литья микропроводов и получения покрытий с отрицательным коэффициентом сопротивления, включающий марганец, никель, кремний, бор, дополнительно содержит Ge и Ga при следующем содержании компонентов (масс. %):

	Марганец	18-22
	Никель	18-25
	Кремний	2,0-4,0
	Бор	1,5-4,0
40	Германий	2,0-5,0
	Галлий	3,0-6,0
	Медь	Остальное

Под интервалом рабочих температур понимается тот диапазон температур, при котором зависимость электросопротивления от температуры носит линейный характер и после нагревания до которых не появляется остаточного сопротивления.

Введение Ge в указанных количествах расширяет диапазон рабочих температур в области положительных значений до $370 - 410^\circ\text{C}$. При менее чем 2,0% Ge существенного

расширения не наблюдается; при значениях более чем 5,0% Ge наладить устойчивого процесса литья микропроводов или получения покрытий не удается.

Расширение интервала отрицательных рабочих температур достигается за счет введения в сплав Ga в количестве от 3,0 до 6,0%. При этом микропровода достигают значений рабочих температур ниже -196°C. При содержании Ga в сплаве менее 3,0% требуемого эффекта не наблюдается. При содержании Ga в сплаве более 6,0% происходит существенное охрупчивание микропровода или отслаивание покрытий от подложки.

Количество Ga взято исходя из возможности образования в сплаве интерметаллических соединений типа GaNi₃, являющихся наиболее устойчивым при воздействии отрицательных температур. За счет этого достигаются требуемые качественные характеристики.

Количество Ge взято, исходя из возможности образования в сплаве интерметаллических соединений типа GeNi, являющихся наиболее устойчивыми при воздействии положительных температур. За счет этого достигаются требуемые качественные характеристики.

Микропровода из сплава этого состава имеют следующие характеристики:

ТКС - минус $(1,0-1,8) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$

Диапазон рабочих температур - от -196°C до +370-410°C

Удельное сопротивление - $0,60-0,62 \frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$

Диаметр микропроводов - 5-10 мкм

Микропровода диаметром 5-14 мкм имеют нанокристаллическую структуру.

Покрытия, полученные, например, методами сверхзвукового холодного газодинамического или микроплазменного напыления, имеют аналогичные характеристики.

Пример 1. Выплавка сплава состава (масс.%):

Марганец	18
Никель	18
Кремний	2,0
Бор	1,5
Германий	2,0
Галлий	3,0
Медь	Остальное

Проводится в высокочастотной печи типа ЛПЗ-37 в алундовых тиглях емкостью 0,5 л. Последовательность введения шихтовых компонентов: (Cu+Ni)→(Si+Mn)→(Ge+Ga)→В. Микропровода из этого сплава со стеклом типа пирекс получены на установке ИТМФ - 3.

Свойства микропроводов следующие:

ТКС-минус $1,0 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$

Диапазон рабочих температур - от -196°C до +370°C

Удельное сопротивление - $0,60 \frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{м}}$

Диаметр микропроводов - 5 мкм

Структура сплава нанокристаллическая.

Пример 2. Выплавка сплава состава (масс.%):

Никель	25
Кремний	4,0
Бор	4,0
Германий	5,0
Галлий	6,0
Медь	Остальное

5

Проводится в высокочастотной печи типа ЛПЗ-37 в алундовых тиглях емкостью 0,5 л. Последовательность введения шихтовых компонентов: (Cu+Ni)→(Si+Mn)→(Ge+Ga)→В. Микропровода из этого сплава со стеклом типа пирекс получены на установке ИТМФ-3.

10

Свойства микропроводов следующие:

ТКС-минус $1,8 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$

Диапазон рабочих температур - от -196°C до $+410^\circ\text{C}$

15

Удельное сопротивление - $0,62 \frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{М}}$

Диаметр микропроводов - 10 мкм.

Полученные микропровода диаметром от 10 до 40 мкм имеют нанокристаллическую структуру.

Пример 3. Выплавка сплава состава (масс.%):

20

Марганец	18
Никель	18
Кремний	2,0
Бор	1,5
Германий	2,0
Галлий	3,0
Медь	Остальное

25

Проводится в высокочастотной печи типа ЛПЗ-37 в алундовых тиглях емкостью 0,5 л. Последовательность введения шихтовых компонентов: (Cu+Ni)→(Si+Mn)→(Ge+Ga)→В. После получения слитка производилось дробление на щековой дробилке типа РВ-54 до фракции 5-7 мм. После этого полученные гранулы с помощью универсальной дезинтеграторно-активаторной технологии обрабатывались на установке ДЕЗИ-15 до фракции 60 ± 10 мкм, а затем наносились с помощью установки ДИМЕТ-3 на керамическую подложку из 22ХС в виде дискретных металлических «дорожек» толщиной 100-120 мкм и шириной 5 ± 1 мм.

30

35 Нанесенные покрытия методом микроплазменного напыления имеют следующие характеристики:

- ТКС в диапазоне рабочих температур от -196°C до $+350^\circ\text{C}$ составляет $-(1,2-1,4) \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$;

40

- удельное сопротивление $0,58 \pm 0,02 \frac{\text{Ом} \cdot \text{мм}^2}{\text{М}}$

- твердость 102 ± 4 НВ, что указывает на высокую износостойкость покрытия.

Полученные покрытия имеют ультрадисперсную структуру.

Источники информации

45

1. Авторское свидетельство СССР №430176, С22С 9/10, 1974.

2. Авторское свидетельство СССР №443087, С22С 9/06, 1974.

3. По пути созидания // Сборник исторических очерков о научном вкладе института в развитие отечественной промышленности, под редакцией академика РАН

И.В.Горынина. СПб.: 2009.

Формула изобретения

5 Сплав на основе меди, включающий марганец, никель, кремний, бор, отличающийся тем, что он дополнительно содержит германий и галлий при следующем содержании компонентов, мас. %:

	Марганец	18,0-22,0
	Никель	18,0-25,0
10	Кремний	2,0-4,0
	Бор	1,5-4,0
	Германий	2,0-5,0
	Галлий	3,0-6,0
	Медь	остальное

15

20

25

30

35

40

45