



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101070571 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 20

(21) 申请号 200710102890. 7

(22) 申请日 2007. 05. 11

(30) 优先权数据

134175/2006 2006. 05. 12 JP

(73) 专利权人 日精树脂工业株式会社

地址 日本长野县

专利权人 学校法人千叶工业大学

(72) 发明人 茂木彻一 田边郁 菅沼雅资

安在和夫

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C22C 1/05(2006. 01)

审查员 马娜

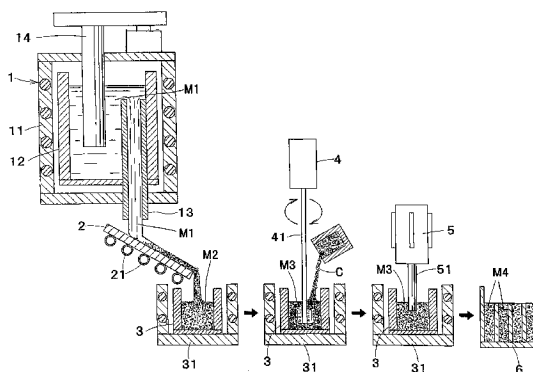
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 4 页

(54) 发明名称

制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法,通过使用搅拌和超声振动来实施金属材料与碳纳米材料的复合所得的复合材料具有均匀的复合金属结构和触变性能。所述方法包括在其中金属材料通过球化处理其半固态的固相而显示触变性的状态下通过添加碳纳米材料复合非铁金属的金属材料与碳纳米材料,所述复合通过以下方法实施:搅拌并捏合半固态的金属材料,同时保持其温度在固-液共存温度下,并通过超声振动将碳纳米材料分散到介于固相之间的液相中。



1. 一种制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其包括：在其中金属材料通过球化处理其半固态的固相而显示触变性的状态下，通过添加碳材料使非铁金属合金的金属材料与碳纳米材料复合，

所述复合通过以下过程实施：在半固态的金属材料中加入碳纳米材料，同时搅拌、剪切和捏合半固态的金属材料以将半固态金属材料的固相粒化成粒状固相和球化所述粒状固相，同时保持受搅拌和捏合的金属材料在固-液共存温度下的过程，以及在所述搅拌、剪切和捏合之后或与其同时，通过对半固态的金属材料施加超声振动将碳纳米材料均匀分散到介于固相之间的液相中，同时精制固相颗粒的过程。

2. 权利要求1的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中金属材料的半固态的固相的球化处理是在以下过程中实施的：在将金属材料加热到液相线温度或更高的温度使其熔融后，通过使金属材料在倾斜的冷却板的板面上向下流动，将金属材料冷却到半固态。

3. 权利要求1的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中金属材料的半固态的固相的球化处理是在以下过程中实施的：将金属材料加热到介于液相线温度或更低温度与固相线温度或更高温度之间的固-液共存温度而将其熔融到半固态，并通过搅拌半固态金属材料来剪切固相。

4. 权利要求1的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中所述搅拌、剪切和捏合是通过搅拌半固态金属材料的同时剪切所述固相来实施的。

5. 权利要求1的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中超声振动的分散过程包括接着搅拌和捏合过程连续和间歇地施加超声振动 60-900 秒钟。

6. 权利要求1、2和5之一的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中施加超声振动的频率为 5-30kHz，超声波输出为 500-3000kW，波幅宽度为 5-30 μm ，振动施加时间为 60-900 秒钟。

7. 权利要求1和5之一的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中非铁金属合金是镁合金，半固态金属材料的固相的颗粒尺寸为 50-300 μm ，并且颗粒通过超声振动被精制为 5-50 μm 。

8. 权利要求1或4的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中碳纳米材料由直径为 10-150nm 且长度为 1-100 μm 的碳纳米管或碳纳米纤维构成。

9. 权利要求1和4之一的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中碳纳米材料的添加量为 0.1-20 质量%。

10. 权利要求1的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中碳纳米材料在加入到半固态金属材料中之前被预加热。

11. 权利要求6的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中非铁金属合金是镁合金，半固态金属材料的固相的颗粒尺寸为 50-300 μm ，并且通过超声振荡被精制为 5-50 μm 。

12. 权利要求8的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中碳纳米材料的添加量为 0.1-20 质量%。

13. 权利要求8的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中碳纳米材料在加入到半固态金属材料中之前被预加热。

14. 权利要求 9 的制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，其中碳纳米材料在加入到半固态金属材料中之前被预加热。

制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造金属材料的方法，所述金属材料具有由非铁金属合金如镁合金或铝合金与碳纳米材料构成的复合金属结构。

背景技术

[0002] 碳纳米材料是一种具有如下特征的结晶形碳材料：比非铁金属如铝 (Al) 和镁 (Mg) 高约 5 倍的热导率，令人满意的电导率，以及由于低摩擦系数而带来的优良的可滑动性。然而，碳纳米材料值得推荐的是在其应用中与其他物质混合来制成复合材料，因为碳纳米材料是纳米级的超细材料。

[0003] 金属材料与碳纳米材料复合的常规已知技术包括：捏合碳纳米材料与金属粉末，随后加压精制以形成金属粉末颗粒尺寸为 $5\mu\text{m}$ 到 1nm 的复合材料颗粒，该复合材料颗粒通过热压模塑而被热压制，并被加工成由复合金属材料构成的产品。然而，因为在此产品加工中产品形状受热压模塑限制，所以此方法不能制造如下的金属产品：电子设备的热辐射部件或保护部件，或者难以通过加压模塑来制造的轴承。

[0004] 因此，已经尝试通过以下过程形成适用于金属制模机的复合金属材料：完全熔化金属材料至液相温度或更高的温度，将碳纳米材料加入到液相状态下的金属材料，用搅拌机搅拌并捏合金属材料与碳纳米材料。然而，因为碳纳米材料与液相的金属材料的可湿性差，并且由于搅拌所造成的浮动而难以均匀地分散在液相中，此种方法目前尚未得到实际应用。

[0005] 作为均匀分散碳纳米材料的一种新手段，这种手段已经用于将熔融金属材料由液态冷却为半固态，球化处理在此冷却过程中产生的液相中的粒状固相，以形成显示触变性能的半固态金属材料，然后将碳纳米材料加入其中，搅拌并捏合。虽然此球化处理固相是通过使金属材料在熔融状态下沿着倾斜的冷却板的板面向下流动来进行的，但是球化处理也可通过添加晶粒精制剂或者通过施加电磁振动力或者超声振动力来实施。

[0006] 专利文献 1：日本专利申请特开 2004-136363

[0007] 专利文献 2：日本专利申请特开 H06-73485

[0008] 专利文献 3：日本专利申请特开 2004-98111

[0009] 虽然相较于熔融至液相状态的金属材料复合而言，在上述的与半固态金属材料复合中碳纳米材料的分散得到增强，但是部分碳纳米材料因为凝结而以块状留在固相之间的液相中。这是由碳纳米材料本身容易凝结的事实引起的，分散被限制为固相之间的液相，所述凝结不能通过搅拌浆旋转的搅拌而被完全破坏并分散，并且复合金属结构的均匀化具有其极限。当超声振动被用作为振动的搅拌手段时，碳纳米材料通过振动漂浮在半固态金属材料的表面层上，并且大多留在上层内，所导致的上层和下层之间的碳纳米材料的密度差异使其难以使复合金属结构成为均相态。

发明内容

[0010] 本发明已经可以解决上述问题。本发明的目的是提供一种制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法，所述复合材料适合作为用于注射模塑、压铸模塑 (die-casting molding) 等的模塑材料，其具有均匀的复合金属结构，并且在半固态下显示触变性能，所述方法通过使用搅拌和振动来实施金属材料与碳纳米材料的复合。

[0011] 根据本发明，在其中金属材料通过球化处理半固态的固相而显示触变性的状态下通过添加碳纳米材料使非铁金属的金属材料与碳纳米材料复合，所述复合通过以下过程实施：搅拌并捏合半固态的金属材料，同时保持其温度在固-液共存温度下，通过超声振动将碳纳米材料分散到介于固相之间的液相中。

[0012] 金属材料在半固态下的固相球化处理是在以下过程中进行的：在将金属材料加热到液相线温度或更高的温度使其熔融后，使金属材料在倾斜的冷却板的板面上向下流动，将金属材料冷却到半固态。另外，固相的球化处理是通过以下方法实施的：将金属材料加热到介于液相线温度或更低温度与固相线温度之间的固-液共存温度使其熔融到半固态，并通过搅拌半固态金属材料而剪切固相。

[0013] 搅拌和捏合过程是在通过搅拌半固态金属材料来剪切固相的球化处理过程中加入碳纳米材料来实施的。

[0014] 依据本发明，制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法包括：在其中金属材料通过球化处理其半固态的固相而显示触变性的状态下，通过添加碳材料使非铁金属合金的金属材料与碳纳米材料复合，所述复合通过以下过程实施：在半固态的金属材料中加入碳纳米材料，同时搅拌、剪切和捏合半固态的金属材料以将半固态金属材料的固相粒化成粒状固相和球化所述粒状固相，同时保持受搅拌和捏合的金属材料在固-液共存温度下的过程，以及在所述搅拌、剪切和捏合之后或与其同时，通过对半固态的金属材料施加超声振动将碳纳米材料均匀分散到介于固相之间的液相中，同时精制固相颗粒的过程。

[0015] 超声振动的分散过程包括在搅拌和捏合过程中连续或间歇地施加超声振动 60-900 秒钟，并且施加超声振动的频率为 5-30kHz，超声波输出为 500-3000kW，波幅宽度为 5-30 μm ，振动施加时间为 60-900 秒钟。

[0016] 非铁金属合金是镁合金，半固态金属材料的固相的颗粒尺寸为 50-300 μm ，并且通过超声振荡被精制为 5-50 μm 。

[0017] 碳纳米材料由直径为 10-150nm 且长度为 1-100 μm 的碳纳米纤维构成，并且所述碳纳米材料的添加量为 0.1% 到 20 质量%。碳纳米材料在加入到半固态金属材料之前被预加热。

[0018] 在上述结构中，因为金属材料与碳纳米材料的搅拌和捏合是在液相与固相共存的半固态下实施的，所以即使与液相态金属材料可润湿性差且由于搅拌浮动到熔融金属表面而难以捏合的碳纳米材料也可容易地与金属材料混合，这是因为由于球固相的存在、通过碳纳米材料分散到液相中而导致的粘度的增加等，而使碳纳米材料的浮动通过限制其分散范围到介于固相之间的液相而被抑制。

[0019] 另外，因为碳纳米材料凝结所导致的大块通过搅拌和施加超声振动而被打碎并分散到液相中，并且通过用超声振动精制固相来扩大分散范围而将碳纳米材料完全分

散，所以难以通过仅使用搅拌或超声振动的常规复合方法制造出用于模塑的碳纳米材料和金属材料的均匀和触变性的复合材料可很容易通过此方法生产出来。

附图说明

[0020] 图 1 是显示根据本发明制造碳纳米材料和金属材料的复合材料的方法的示意图；

[0021] 图 2 是仅经由搅拌和捏合过程的复合金属结构中间体的显微照片；以及

[0022] 图 3 是根据本发明的经过搅拌和捏合以及通过超声振动的分散过程制造的碳纳米材料和金属材料的复合材料的复合体结构的显微照片。

具体实施方式

[0023] 图 1 示意性地显示根据本发明的制造过程。在该图中，1 表示的是金属材料的熔融炉，其包括配置在电炉 11 中的坩锅 12、在坩锅底部的供给及排出管 13、以及位于坩锅内的水平控制棒 14。2 表示的是倾斜的冷却板，包括位于下侧表面上的冷却导管 21，并且该冷却板被倾斜地设置在熔融炉 1 的供给及排出管 13 的下端。3 表示的是位于倾斜的冷却板 2 下端的可移动储存容器，该储存容器被设置在电炉 31 内，并且通过电炉 31 被加热到固-液共存温度。4 表示的是搅拌装置，而 5 是超声振动发生器，通过从上面插入各装置的搅拌棒 41 和振动磨具 51 (vibration hone) 到储存容器 3 中可连续地实施搅拌和施加振动。6 表示的是模具。

[0024] 本发明中的非铁金属合金是指基于镁 (Mg)、锡 (Sn)、铝 (Al)、铜 (Cu)、铅 (Pb) 和锌 (Zn) 的任何一种的合金。

[0025] 基于镁的合金 (AZ91D：液相线温度 595°C) 与碳纳米材料的复合金属材料的制造方法将根据上述的工艺流程来描述。碳纳米材料是直径为 10-150nm 且长度为 1-100nm 的碳纳米管和碳纳米纤维。

[0026] 熔融炉 1 首先加热到 595-750°C，从而在液相线温度或更高的温度下完全熔解放入熔融炉中的金属材料。将一定量的所得熔融金属材料 M_1 经由熔融炉 1 的供给和排出管 13 倾倒在倾斜的冷却板 2 的上端，并且向下沿着板面流入到在下端保持半固态温度的储存容器 3。

[0027] 在向下流经倾斜的冷却板 2 的过程中，熔融金属材料 M_1 被冷却到液相温度或者更低的温度下。在此过程中，通过凝固和球化处理合金成分的具有高熔点的成分，形成了初晶种，熔融材料 M_1 因此储存为显示触变性能的半固态金属材料 M_2 ，其中固相和液相共存在保持固-液共存温度的储存容器 3 中。储存容器 3 中固相的颗粒尺寸是 50-200 μm (储存在 5 分钟内)。

[0028] 储存容器 3 然后被移动到搅拌装置 4 的位置，具有叶片的搅拌棒 41 由上面插入储存容器中，并且加入预定量 (例如 1 质量%) 的碳纳米材料 C，同时搅拌通过电炉 31 保持在固-液共存温度的半固体金属材料 M_2 。包括其添加时间，搅拌进行至少 10 分钟或更长 (旋转速度：500-3000rpm)。如果搅拌和捏合中固体的固相比为 10% 或以下，碳纳米材料的分散容易不均匀，因为分散碳纳米材料的液相区太大且用于抑制碳纳米材料浮动的固相区太小。如果固相比超过 90%，液相区变窄，使得分散难以进行。

[0029] 碳纳米材料 C 优选在其加入前被预加热 (例如到 500°C)。此预加热可以阻止半

固态金属材料 M_2 在加入后的温度降低。碳纳米材料 C 在添加时呈凝结态，难以打碎到其本来状态，但是在半固态金属材料中通过捏合和搅拌分散到固相之间的液相中。然而，其部分分散为如其所凝结的小块状物。这样的块状物是永远打不碎的，即使搅拌棒 41 的旋转速度升高或者搅拌时间延长，并且该块状物以夹在固相之间的方式保留。

[0030] 当碳纳米材料 C 的搅拌结束时，搅拌装置 4 由超声振动发生器 5 代替，振动磨具 51 插入到通过搅拌初步与碳纳米材料 C 复合的半固态金属材料 M_3 中，并且对半固态金属材料 M_3 施加超声振动（波幅方向：垂直）。固相通过此振动施加被精化，从而增加固相之间的液相区，并且固相间凝结的块状物也通过超声振动被打碎和分散。因此，碳纳米材料 C 被均匀地分散。

[0031] 施加到半固态金属材料 M_3 的超声振动可以被施加的频率为 5-30 kHz，超声输出为 500-3000kW，波幅为 5-30 μm ，并且施加时间为 60-900 秒，并且超声振动的施加可以连续或间歇地进行。取决于凝结的破碎状态，可优选重复间歇施加超声振动。在施加了超声振动的半固态金属材料 M_3 中，固相的颗粒精制为 5-50 μm 。

[0032] 在经过设定时间后，将与碳纳米材料 C 复合的半固态金属材料 M_3 倾倒入模具 6 中，并且浇铸成金属材料 M_4 用于模制加工为短圆柱形（棒）、锭状或类似物。

[0033] 图 2 是仅经由搅拌和捏合过程制造的中间体的复合金属结构的显微照片，所述中间体是通过在圆筒状容器（直径：60mm，高度：200mm）中搅拌和捏合碳纳米材料（搅拌时间：60 分钟，旋转速度：500rpm）、然后通过冷却成短圆柱形而使其凝固而成的。

[0034] 图 2(A) 显示中间体由上部起 1/4 部分的截面中的复合金属结构。图 2(B) 显示了由上部起 1/2 部分的截面中的复合金属结构，并且图 2(C) 显示了由上部起 3/4 部分的截面中的复合金属结构。由这些复合金属结构明显地看出，通过在初晶（固相）之间的共晶液体中凝结，即使在搅拌和捏合过程中搅拌超过 60 分钟，碳纳米材料 C 也以块状物（黑色部分）保留。

[0035] 图 3 是用于模塑加工的金属材料的复合金属结构的显微照片，所述金属材料是通过以下过程来制造的：在以与碳纳米材料分散过程中的中间体相同的方式对半固态金属材料 M_3 搅拌和捏合 60 分钟后，将 20mm 直径的振动磨石插入到半固态金属材料 M_3 中，间歇地施加频率为 20 kHz、超声输出为 1500kW 且波幅宽度为 20 μm 的超声振动，随后通过冷却来凝固。超声振动的施加时间总共为 350 秒：“施加振动：50 秒→停止施加：10 秒→施加振动：150 秒→停止振动：10 秒→施加振动：150 秒”，并且复合金属结构的白色部分是初晶，黑色部分是分散在共晶结构中的碳纳米材料 C。

[0036] 图 3(A)-(C) 分别显示了此金属材料由上部起 1/4 部分的截面处、1/2 部分的截面处以及 3/4 部分的截面处的复合金属结构。此复合金属结构作为整体是均匀的，其中半固态金属材料的固相（初晶）通过超声振动来精制，并且仅经由搅拌和捏合而复合引起的碳材料凝结导致的块状物（参考图 2）被打碎并消失。这表明，即使易于凝结的 nm 级碳纳米材料也可以通过振动和捏合方法以及施加超声振动来均匀地分散，并且这证实了，过去被认为困难的非铁金属与碳纳米材料的复合现在可以容易地进行。

[0037] 在上述实施方案中，在金属材料通过加热到液相线温度或更高温度被熔融后，金属材料在倾斜的冷却板上向下流动，从而产生并球化处理了半固态金属材料中的固

相。此外，球化处理可以通过以下过程来实施：加热到介于液相线温度或者更低温度和固相线温度或者更高温度之间的固-液共存温度保持半固态金属材料，并且通过搅拌来粒化 (granularly) 剪切所得固相。在此情况下，在通过用电炉 31 加热图 1 中所示的储存容器 3 到固-液共存温度来将金属材料熔融为部分熔融态、并且通过用搅拌棒 41 搅拌半固态金属材料来进行固相的粒化和球化处理，进行添加碳纳米材料及搅拌和捏合过程。

[0038] 在此通过搅拌和剪切来球化处理粒状固相中，虽然固相的颗粒尺寸是 100-300 μm 大 (熔融温度：585 $^{\circ}\text{C}$ ，搅拌时间：30 分钟，旋转时间：500rpm)，但是与通过在倾斜的冷却板上向下流动的球化处理相比，其永远不使随后的剪切和捏合困难，因为平均的颗粒尺寸约为 100 μm 。

[0039] 在上述实施方案中，虽然超声振动是在碳纳米材料的搅拌和捏合过程之后施加，但是超声振动的施加可以与搅拌同时进行。在此情况下，因为通过超声振动的复合处理可以在搅拌时间内进行，制造时间因而可以缩短。

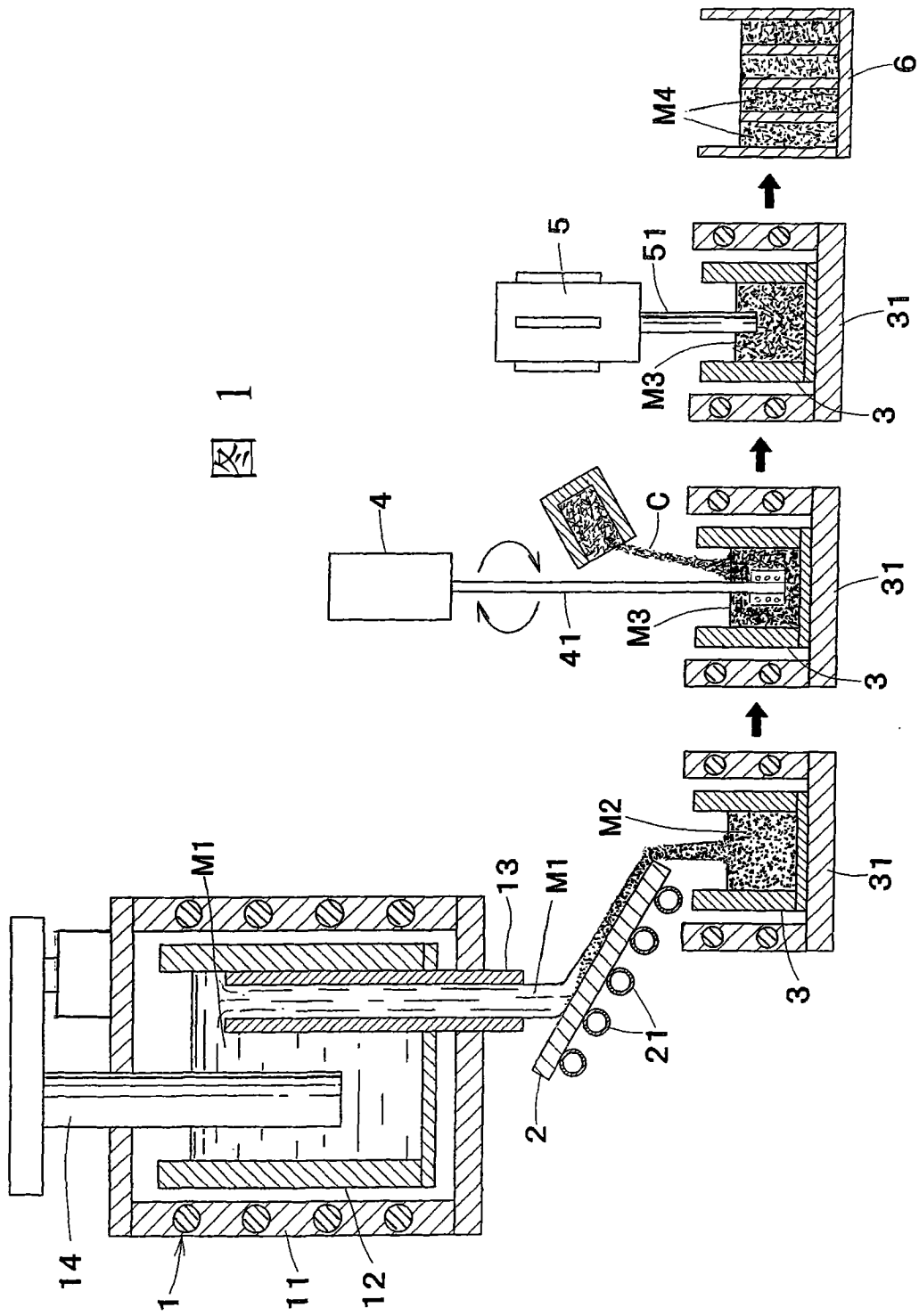
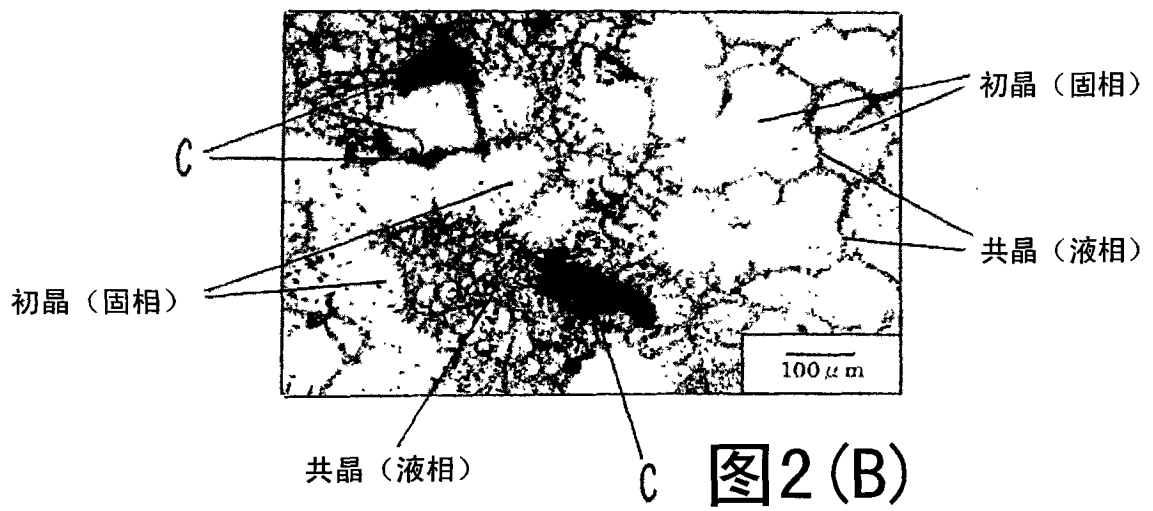
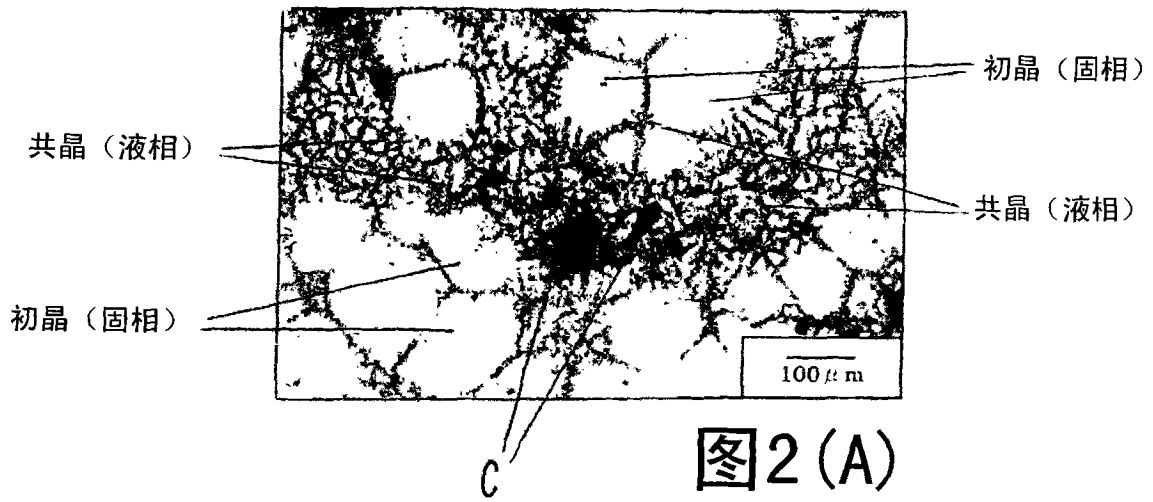


图 1



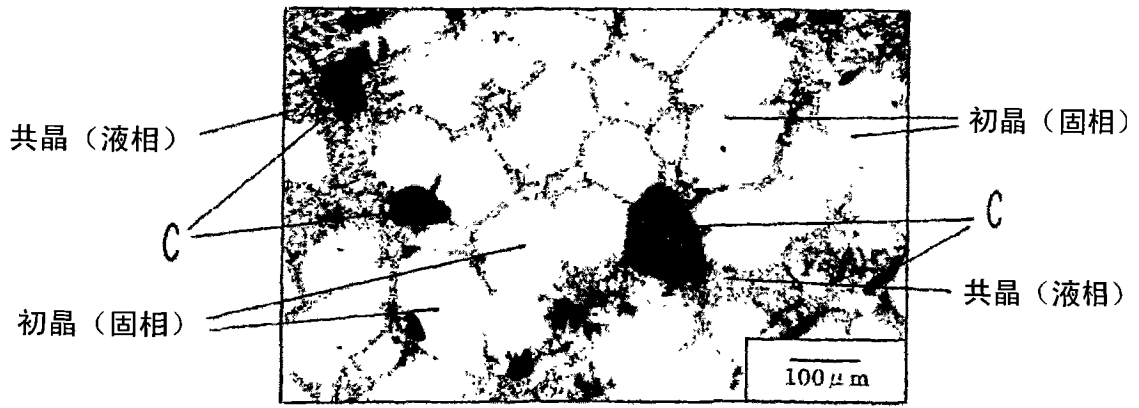


图 2(C)

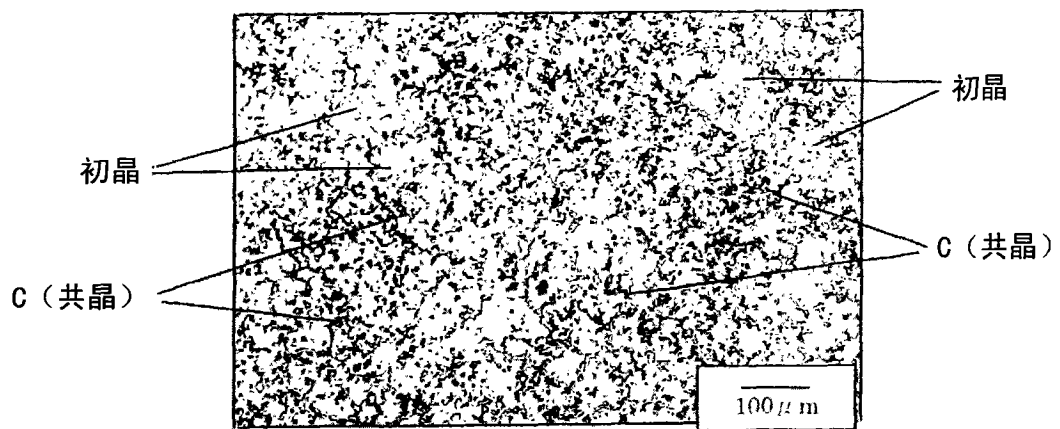


图 3(A)

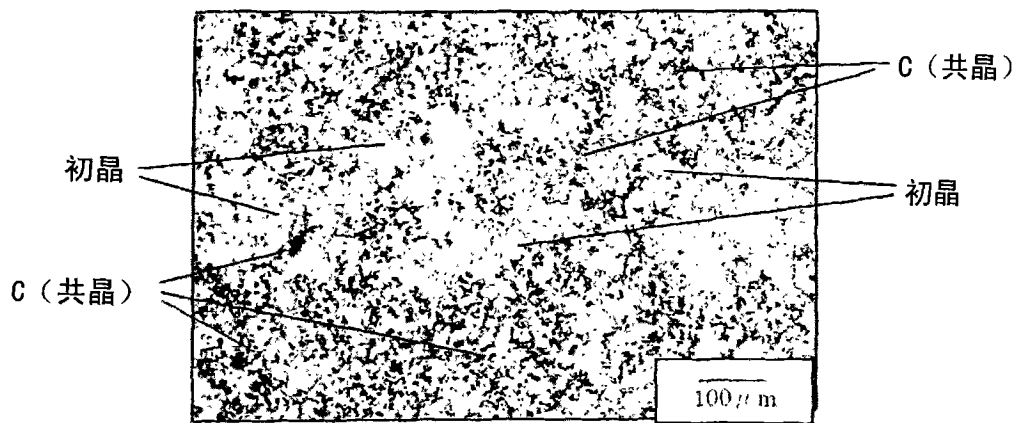


图 3(B)

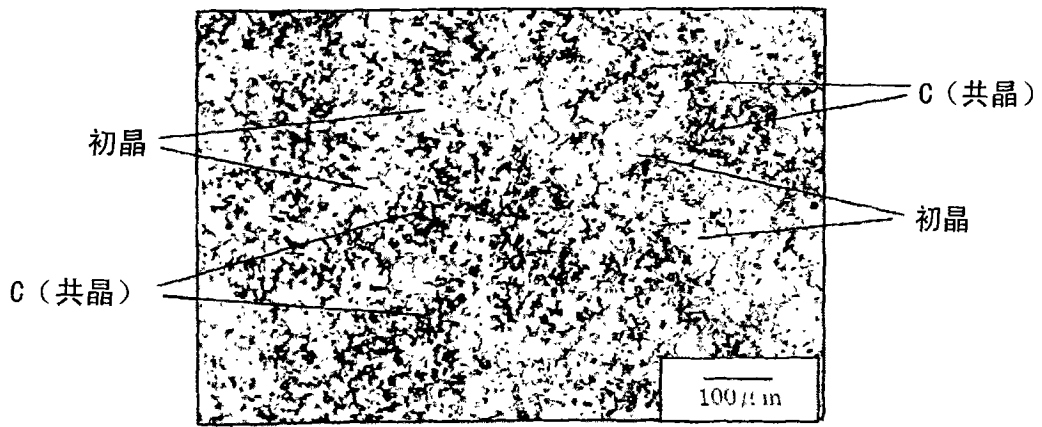


图 3(C)