



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935864 B

(45)授权公告日 2020.04.28

(21)申请号 201710136258.8

(22)申请日 2017.03.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935864 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 袁斌 罗政 梁杰铭 高岩 朱敏

(74)专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245

代理人 许菲菲

(51)Int.Cl.

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/80(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

C22C 9/04(2006.01)

C22C 1/08(2006.01)

C22C 1/02(2006.01)

C22F 1/08(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56)对比文件

CN 106099086 A,2016.11.09,

CN 102703748 A,2012.10.03,

CN 102943187 A,2013.02.27,

F.J. Gil等.Kinetic grain growth in β -
copper shape memory alloys.《Materials
Science and Engineering》.1998,第241卷(第
1-2期),第114-124页.

审查员 冯婷

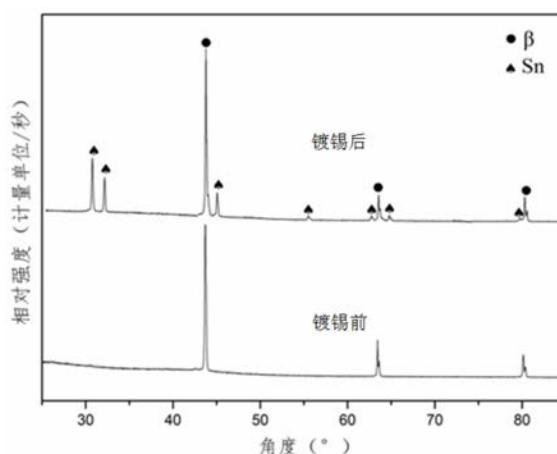
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金及其制
备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金及其制备方法与应用。该方法先将纯Cu块、纯Zn块和纯Al块按照一定质量分数配比,通过熔炼得到铜锌铝合金铸锭;接着将所得的铜锌铝合金铸锭利用铜辊快淬法在真空保护下甩带得到超薄带状CuZnAl母合金,并采用含氯离子溶液进行腐蚀处理,腐蚀时间为10~300分钟,腐蚀温度为0~80℃,得到纳米多孔Cu/CuZnAl材料,最后将纳米多孔CuZnAl材料密封在高真空石英管中进行热处理,获得了在室温下具有超弹性单一 β 相的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金。本发明制备方法可控性强,可用于锂离子二次电池电极材料制备工业,显著提升电极材料的循环性能。



1. 一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将纯Cu、纯Zn和纯Al原材料通过熔炼制备成CuZnAl合金铸锭;所述CuZnAl合金铸锭中各元素的质量比为Cu:Zn:Al = (100-X-Y):X:Y,其中X为26~35,Y为5~7;

(2) 把步骤(1)所得的CuZnAl合金铸锭利用铜辊快淬法在真空保护下甩带得到超薄带状CuZnAl母合金;所述超薄带状CuZnAl母合金的厚度为10~200 μ m;

(3) 把步骤(2)所得的超薄带状CuZnAl母合金在含氯离子的溶液中进行腐蚀处理,得到纳米多孔Cu/CuZnAl复合材料;所述含氯离子的溶液为水溶液或有机溶液,其氯离子浓度为0.1~10wt.%;所述腐蚀处理的时间为10~300分钟,腐蚀处理的温度为0~80 $^{\circ}$ C;

(4) 把步骤(3)所得到的纳米多孔的Cu/CuZnAl复合材料密封在高真空的石英管中进行热处理,获得具有单一 β 相的纳米多孔CuZnAl形状记忆合金,所述的高真空的石英管的真空度为 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$ Pa;所述的热处理的加热温度为600~900 $^{\circ}$ C,热处理的时间0.5~10h。

2. 根据权利要求1所述的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法,其特征在于,以质量百分比计,步骤(1)纯Cu、纯Zn和纯Al原材料的纯度为99%以上。

3. 根据权利要求1所述的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述CuZnAl合金铸锭通过感应熔炼或电弧熔炼法制备。

4. 根据权利要求1所述的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的铜辊快淬法工艺:铜辊的转速1000~4000转,所述的真空保护下的真空度为0.1~10Pa。

5. 根据权利要求1所述的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法与应用,其特征在于,步骤(2)所述超薄带状CuZnAl母合金的宽度为3~20mm。

6. 根据权利要求1所述的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法,其特征在于,步骤(4)所述的热处理在马弗炉或管式炉中进行,热处理后将石英管淬入水中打破冷却。

一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法与应用,属于纳米多孔功能金属材料和锂离子二次电池领域。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池通过锂离子在正负极之间的嵌入和脱嵌过程而实现电能与化学能的相互转化,具有能量密度高,循环性能好,绿色环保无污染,使用寿命长等特点,引起了世界各国研究者和产业界的重点关注。

[0003] 锂离子二次电池的容量与循环寿命主要由正极材料和负极材料所共同决定。但是目前所研发的各种正极材料理论容量相差不大,并且各有优缺点,提升空间有限。因此,人们将更多的注意力转移到具有更大提升空间的新型高容量负极材料上。目前商业上使用的石墨负极材料,理论容量仅为372mAh/g,远远不能满足人们对移动电源的需求。新型高容量负极材料如Si、SiO_x、Sn、SnO₂等具有比石墨负极高得多的理论容量。但是,目前这些高容量新型负极材料还难以取代石墨负极材料,主要原因是其循环寿命差。这些高容量负极材料在锂离子的嵌入和脱嵌过程中会产生巨大的体积变化,诸如Si嵌锂后体积膨胀320%,容易造成负极材料的粉化和开裂,失去与集流体的良好接触,从而造成容量的急剧衰减,循环性能恶化。目前缓解新型高容量负极材料体积膨胀的方法主要有纳米化、多相复合和构造三维多孔集流体。

[0004] 第一,纳米化是将负极材料细化至纳米级别,能够减少在充放电过程中所产生的绝对体积变化,在一定程度上有助于循环性能的提升,但是纳米负极材料容易发生团聚,多个周次后其循环性能也会急剧恶化。第二,多相复合的方法是将负极材料均匀弥散分布到第二相的基体中,如碳、金属材料或非晶氧化物。第二相既能缓冲负极材料在嵌/脱锂过程中的体积变化,又能够限制纳米活性颗粒的团聚,从而很好地提升其循环性能,这也是目前新开发高容量负极材料的通用办法。但是,这种方法容量提升程度有限,同时由于第二相不能有效缓解体积膨胀带来的内应力,负极材料在多次循环后,仍然会发生开裂和粉化。因此,最近研究者关注于具有超弹性的形状记忆合金基体,它是基于应力诱发马氏体相变,并能将较大的应变(最大能达到18%)完全消除,从而表现出优异的循环性能。但是,同样需要添加较高比例的形状记忆合金,从而造成整体负极材料容量偏低,而且形状记忆合金太多会降低锂离子的扩散速率,从而影响其倍率性能。第三,构造三维多孔集流体的方法是想利用孔隙来缓解体积膨胀,目前研究者们已经在纳米多孔铜、纳米多孔镍、或者商业应用的泡沫铜、泡沫镍上做了大量的实验研究,均表明多孔结构对缓解高容量负极材料的体积膨胀有一定效果,但是多孔集流体基体本身不具有缓冲应变和应力的作用,填充较多负极材料后,在多次循环之后孔壁仍会发生塑性变形甚至开裂,导致循环性能下降。

[0005] 综上所述,目前单独采用上述任一种方法都不能很好地解决这些新型高容量负极材料的循环性能与整体负极比容量的矛盾,其原因之一在于它们都没有有效地利用集流体的材料和三维结构,用以消除新型负极材料在嵌锂过程中所带来的极大应力和提高单位活性

相的负载率。

[0006] 申请人于2015年12月提出的中国发明专利申请CN201510974645.X;该申请公开了一种利用去合金化以及随后热处理制备出微纳双尺度多孔Cu/ β 复合材料的方法。该方法先将纯Cu块、纯Zn块和纯Al块配比,通过熔炼得到铜锌铝合金铸锭;将铜锌铝合金铸锭放入真空炉中,在保护气氛下进行退火处理,得到退火态铜锌铝母合金;将铜锌铝母合金利用铜辊快淬法在真空保护下甩带得到超薄带状CuZnAl母合金,采用盐酸氯化铁溶液进行去合金化处理,去合金化时间为30~1800分钟,去合金化温度为室温~95℃,得到微纳多孔CuZnAl复合材料,将微纳多孔CuZnAl复合材料放入真空炉中,在保护气氛下进行淬火热处理,得微纳多孔的CuZnAl形状记忆合金复合材料。虽然该发明制备方法可控性强、操作简单、容易实现工业化生产。但申请人在前期研究基础上进行深入研究发现,该发明中的热处理是在氩气或氮气保护下的真空管式炉中进行,不能完全将空气隔离,样品表面纳米多孔铜很容易发生氧化,阻碍了内部Zn和Al向表面的扩散,从而获得以纯Cu为主,含有少量 β 相的复合材料,并没有得到多孔单一的 β -CuZnAl形状记忆合金集流体。因此,也无法体现出形状记忆合金超弹性在缓冲负极材料体积膨胀过程中的巨大优势。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术的缺点与不足,本发明旨在提供一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金及其制备方法,在不同腐蚀溶液和热处理方式下对纳米多孔的CuZnAl合金进行扩散热处理,制备出一种在室温下具有单一 β 相的纳米多孔的CuZnAl形状记忆合金,并能很好地调控合金成分和相变温度,用此材料作为集流体来缓解高容量负极材料在充放电过程中所产生的体积变化,可有效达到提高锂离子电池容量和循环性能的目的。

[0008] 本发明另一目的在于提供所述纳米多孔铜锌铝形状记忆合金在二次电池电极材料或催化剂载体中应用。

[0009] 本发明通过高真空封管热处理防止了形成纳米多孔后其表面纯铜层的氧化,有利于Zn和Al的扩散,最终制备出室温下具有单一 β 相的纳米多孔CuZnAl形状记忆合金。此单一 β 相的纳米多孔CuZnAl形状记忆合金作为集流体能够展现出优异的超弹性特性,填充高容量负极材料后,足够多的孔隙和铜锌铝记忆合金本身的超弹性可容纳巨大的体积膨胀;本发明所制得的纳米多孔铜锌铝记忆合金具有良好的延展性、导电和导热特性,能较好地满足作为集流体的要求,而且其价格便宜、加工方便。

[0010] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0011] 一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1) 将纯Cu、纯Zn和纯Al原材料通过熔炼制备成CuZnAl合金铸锭;所述CuZnAl合金铸锭中各元素的质量比为Cu:Zn:Al = (100-X-Y):X:Y,其中X为26~35,Y为5~7;

[0013] (2) 把步骤(1)所得的CuZnAl合金铸锭利用铜辊快淬法在真空保护下甩带得到超薄带状CuZnAl母合金;

[0014] (3) 把步骤(2)所得的超薄带状CuZnAl母合金在含氯离子的溶液中进行腐蚀处理,得到纳米多孔Cu/CuZnAl复合材料;

[0015] (4) 把步骤(3)所得到的纳米多孔的Cu/CuZnAl复合材料密封在高真空的石英管中进行热处理,获得具有单一 β 相的纳米多孔CuZnAl形状记忆合金,所述的高真空的石英管的

真空度为 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。

[0016] 为进一步实现本发明目的,优选地,以质量百分比计,步骤(1)纯Cu、纯Zn和纯Al原材料的纯度为99%以上。

[0017] 优选地,步骤(1)所述CuZnAl合金铸锭通过感应熔炼或电弧熔炼法制备。

[0018] 优选地,步骤(2)所述的铜辊快淬法工艺:铜辊的转速1000~4000转,所述的真空保护下的真空度为0.1~10Pa。

[0019] 优选地,步骤(2)所述超薄带状CuZnAl母合金的厚度为10~200 μm ,宽度为3~20mm。

[0020] 优选地,步骤(3)所述含氯离子的溶液为水溶液或有机溶液,其氯离子浓度为0.1~10wt.%。

[0021] 优选地,步骤(3)所述腐蚀处理的时间为10~300分钟,腐蚀处理的温度为0~80℃。

[0022] 优选地,步骤(4)所述的热处理在马弗炉或管式炉中进行,所述的热处理的加热温度为600~900℃,热处理的时间0.5~10h;热处理后将石英管淬入水中打破冷却。

[0023] 一种纳米多孔铜锌铝形状记忆合金,由上述的制备方法制得。

[0024] 所述纳米多孔铜锌铝形状记忆合金在二次电池电极材料或催化剂载体中应用。

[0025] 本发明的原理是:铜辊快淬法制备得到的薄带样品主要由 β 相和 γ 相组成, β 相和 γ 相都是由Cu、Zn和Al三个元素组成的合金相,且 β 相是唯一能够展现出形状记忆效应或超弹性的相,相比 γ 相其Zn含量较少, γ 相是富Zn相。Zn的电极电位为-0.76V,比Cu(+0.34V)低,表明Zn的活性比Cu的更高,采用化学方法腐蚀时,在含氯离子的溶液中优先将 β 相和 γ 相中的Zn原子腐蚀掉,而留下Cu和Al原子,从而获得纳米孔隙,随着时间延长纳米孔隙会逐渐长大,纳米孔径为15~500nm。申请人发现,腐蚀过程是一个由表及里的过程,表面经过腐蚀得到的是一层具有纳米尺度的多孔纯铜,不具有超弹性,还需要经过进一步后续热处理,使内部的Zn和Al元素通过热扩散到表面的多孔层,而由于Zn和Al的扩散速度比Cu要快很多,在热处理过程中Zn和Al原子会从内部扩散到表面多孔层,表面多孔层中的Cu不会发生明显的扩散,因此表面的多孔层会逐渐转变为 β 相而纳米多孔结构还得以保存,但是经过腐蚀后的样品纳米孔隙表面在热处理过程中容易发生氧化,生成氧化铜,不利于Zn和Al原子的进一步扩散,形成 β 相。即便是在管式炉中有保护气体的氛围下进行热处理也不能防止其氧化。真空封管处理是将样品密封在石英管中,由于石英管内部空间较小,抽真空以后真空度可以达到 $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4} \text{Pa}$,在热处理过程中可以有效防止表面多孔铜层的氧化,最后制备得到单一 β 相。

[0026] 本发明相对于现有技术具有如下的优点及有益效果:

[0027] (1) 本发明制备的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金在室温下具有单一的 β 相,能够展现出超弹性。

[0028] (2) 本发明所制备的纳米多孔 β -CuZnAl形状记忆合金集流体具有三维连通孔洞结构,纳米孔隙不仅能限制活性物质的尺寸,还具有较高的比表面积,能装载更多的活性物质;单一 β 相的CuZnAl多孔形状记忆合金具有良好的超弹性,能有效缓解高容量负极材料的体积膨胀,能提高锂、钠离子电池的整体容量和循环寿命。

[0029] (3) 本发明制备的纳米多孔铜锌铝形状记忆合金的成分可通过控制铜锌铝母合金

的成分、腐蚀时间和热处理温度等进行调控,此方法简单可控,可批量生产。

附图说明

- [0030] 图1为实施例1中原始铜锌铝薄带样品的XRD衍射图;
- [0031] 图2为实施例1中铜锌铝薄带样品腐蚀90min后的表面孔隙形貌图;
- [0032] 图3为实施例1中铜锌铝薄带样品腐蚀90min经过850℃高真空度保温3小时淬火后的XRD衍射图;
- [0033] 图4为实施例1中铜锌铝薄带样品腐蚀90min经过850℃高真空度保温3小时淬火后的表面SEM形貌图;
- [0034] 图5为实施例1铜锌铝薄带样品腐蚀90min经过850℃高真空度保温3小时淬火后的DSC曲线;
- [0035] 图6为实施例1铜锌铝薄带样品腐蚀90min经过850℃高真空度保温3小时淬火化学镀锡后的XRD衍射图;
- [0036] 图7为实施例1铜锌铝薄带样品腐蚀90min经过850℃高真空度保温3小时淬火化学镀锡后的表面形貌图;
- [0037] 图8为实施例1铜锌铝薄带样品腐蚀90min经过850℃高真空度保温3小时淬火化学镀锡后的前三次充放电曲线;
- [0038] 图9为实施例2中铜锌铝薄带样品腐蚀240min经过650℃高真空度保温10小时淬火后的表面形貌图;
- [0039] 图10为实施例3中铜锌铝薄带样品腐蚀120min经过750℃高真空度保温6小时淬火后的表面形貌图。

具体实施方式

[0040] 为更好地理解本发明,下面结合实施例和附图对本发明作进一步的描述,但本发明的实施方式不限如此。

[0041] 实施例1

[0042] (1)把纯铜块、纯锌块和纯铝块按质量百分比60:34:6称量,然后通过感应熔炼得到铜锌铝合金铸锭。

[0043] (2)把步骤(1)所得的铜锌铝合金铸锭进行铜辊快淬法在真空保护下甩带得到具有 γ 相(特征峰43.2、62.7和79.2度)和少量的 β 相(特征峰为43.5、63.0和79.6度)的超薄带CuZnAl前躯体,其XRD衍射图如图1所示。铜辊快淬时的真空度为0.1Pa,铜辊转速为4000转,条带的厚度为20 μ m,材料宽度为5mm。

[0044] (3)把步骤(2)所得的具有 β + γ 两相的超薄带CuZnAl母合金在质量分数为5wt.%的盐酸氯化铁水溶液(5wt%盐酸,每100ml加5g氯化铁)中进行腐蚀,腐蚀时间为90min,腐蚀温度为30℃,得到纳米多孔Cu/CuZnAl复合材料。从其表面的SEM图(图2)中可以看出纳米孔隙的孔径为200~300nm左右。

[0045] (4)把步骤(3)所得的具有纳米孔径的多孔Cu/CuZnAl复合材料密封进高真空石英管中,采用真空系统对石英管进行抽真空,真空度的数量级为 5×10^{-4} Pa。将抽完真空后的石英管管口加热融化密封好。将密封好的石英管放入马弗炉当中进行热处理,热处理温度为

850℃,保温时间为3h,随后淬入水中打破冷却。经过850℃高真空热处理后的样品物相结构发生了明显变化,物相由之前的以纯铜相为主变成了单一 β 相,如图3所示。测试结果表明,在高的真空度条件下进行热处理较中国发明专利CN201510974645.X中的热处理方法显著改善了内部Zn原子和Al原子向多孔铜层的扩散,制备得到了单一 β 相。经过850℃高真空热处理后的样品表面形貌如图4所示,孔隙大小为几十个纳米至几百个纳米不等。DSC结果(图5)显示经过850℃的样品的马氏体临界转变温度为-35℃,进一步证明了所制备得到的 β -CuZnAl在室温下为母相,具有超弹性。而中国发明专利CN201510974645.X中所制得的样品由于 β 相含量很低,采用DSC方法无法测出马氏体相变点,也就表明没有马氏体相变的发生,因此整个复合材料基本不展现出超弹性。

[0046] 将所制备得到的纳米多孔 β -CuZnAl记忆合金集流体在室温下浸入化学镀锡液当中,化学镀锡液的成分为:2.8mol/L NaOH、0.3mol/L SnSO_4 、0.9mol/L NaH_2PO_4 、0.6mol/L $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 。化学镀锡的时间为3分钟,得到纳米多孔 β -CuZnAl/Sn复合电极。将镀锡之后的复合电极用去离子水洗净之后放入真空干燥箱中干燥,时间为8h。所得复合负极材料的XRD衍射图(图6)表明经过化学镀锡后出现了明显锡的衍射峰(特征峰为30.6°、32.0°和44.9°)。从其镀锡后的表面形貌(图7)可以看到,部分小的孔隙被纳米尺寸的锡颗粒填充,但是多孔结构仍然保留,可以作为锂离子扩散的通道。

[0047] 在手套箱中以制备得到的复合负极材料为正极,PE为隔膜,金属锂片为负极,碳酸乙烯酯为电解液,压入直径为12mm的纽扣电池中构成半电池。将制备成的半电池在蓝电电池测试系统中进行充放电性能测试,其前三次的充放电曲线如图8所示,此结果是在蓝电(LAND)电池测试系统上测得,具体参数如下:电流密度为1mA/cm²,充放电电压范围为0.01V-2V。从图中可以看出,首次容量达到1.35mAh/cm²,首次库伦效率为87.7%,一次循环以后的不可逆容量仅为原始容量的8.6%,十次循环后容量仍然保持在1.18mAh/cm²,为初始容量的87.6%,显示出了优异的性能循环稳定性和高容量。而在中国发明专利CN01510974645.X中的电池测试结果中,首次库伦效率仅为60%,一次循环后不可逆容量为36.4%,十次循环后的容量衰减至了初始容量的33.7%。因此本发明不仅极大地提升了锂离子电池Sn基负极材料首次库伦效率,同时循环性能也显著得到改善,这说明以本发明制备得到的单一 β 相纳米多孔CuZnAl形状记忆合金为集流体,在室温下具备超弹性,能进一步缓解Sn基负极材料在循环过程中的体积膨胀,显著提升了锂离子电池的容量、库伦效率和循环性能,在锂或钠离子电池领域中具有巨大的应用价值。

[0048] 实施例2

[0049] (1)把纯铜块、纯锌块和纯铝块按质量百分比61:32:7称量,然后通过感应熔炼得到铜锌铝合金铸锭。

[0050] (2)把步骤(1)所得的铜锌铝合金铸锭进行铜辊快淬法在真空保护下甩带得到具有 γ 相和少量的 β 相的超薄带CuZnAl母合金。铜辊快淬过程的真空度为1Pa,铜辊转速为3000转,条带的厚度为40 μm ,材料宽度为10mm。

[0051] (3)把步骤(2)所得的具有 β + γ 两相的超薄带CuZnAl母合金在氯离子浓度为3%的酒精溶液中进行腐蚀,腐蚀时间为240min,腐蚀温度为80℃。

[0052] (4)把步骤(3)所得的具有纳米孔径的多孔Cu/CuZnAl复合材料密封进石英管中,采用真空系统对石英管进行抽真空,真空度的数量级为 1×10^{-3} Pa。将抽完真空后的石英管

管口加热融化密封好。将密封好的石英管放入马弗炉当中进行热处理,热处理温度为650℃,保温时间为10h,随后淬入水中冷却。经过高真空热处理后的样品物相结构发生了明显变化,物相由之前的以纯铜相为主变成了单一β相。经过650℃热处理后的样品表面形貌如图9所示,孔隙为50~500nm左右。采用BET对样品进行比表面积测定,测试先在200℃条件下保温2h进行脱气处理,用液氮作为冷却剂冷却后再进行吸附实验,比表面积结果可直接从仪器测量数据中直接获得。测试结果表明经过650℃热处理制得的纳米多孔β-CuZnAl形状记忆合金比表面积高达2.988m²/g。高的比表面积有利于装载更多的催化剂,同时多孔结构有利于反应物与催化剂的接触,提高反应效率,因此本发明在催化剂载体的应用中有巨大的优势。

[0053] 实施例3

[0054] (1) 把纯铜块、纯锌块和纯铝块按质量百分比60:35:5称量,然后通过电弧熔炼得到铜锌铝合金铸锭。

[0055] (2) 把步骤(1)所得的铜锌铝合金铸锭进行铜锍快淬法在真空保护下甩带得到具有γ相和少量的β相的超薄带CuZnAl母合金。铜锍快淬时的真空度为0.5Pa,铜锍转速为2000转,条带的厚度为60μm,材料宽度为3mm。

[0056] (3) 把步骤(2)所得的具有β+γ两相的超薄带CuZnAl母合金在氯离子浓度为1wt.%的盐酸水溶液中进行腐蚀,腐蚀时间为120min,腐蚀温度为50℃,得到纳米多孔Cu/CuZnAl复合材料。

[0057] (4) 把步骤(3)所得的具有纳米孔径的多孔Cu/CuZnAl复合材料密封到石英管中,采用真空系统对石英管进行抽真空,真空度的数量级为 5×10^{-3} Pa。将抽完真空后的石英管管口加热融化密封好。将密封好的石英管放入管式炉当中进行热处理,热处理温度为750℃,保温时间为6h,随后淬入水中打破冷却。经过750℃高真空热处理后的样品物相结构发生了明显变化,物相由之前的以纯铜相为主变成了单一β相。经过750℃高真空热处理后的样品表面形貌如图10所示,孔隙大小为几十个纳米至几百个纳米不等。

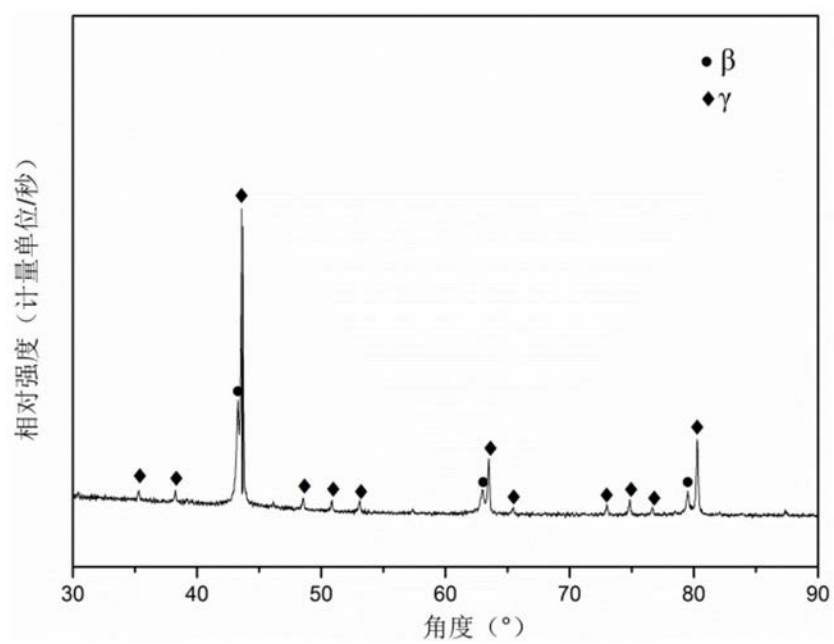


图1

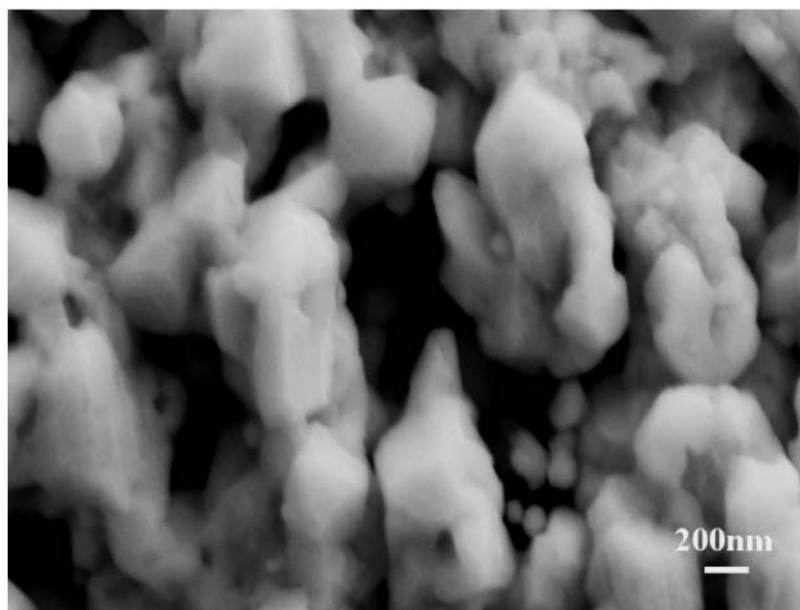


图2

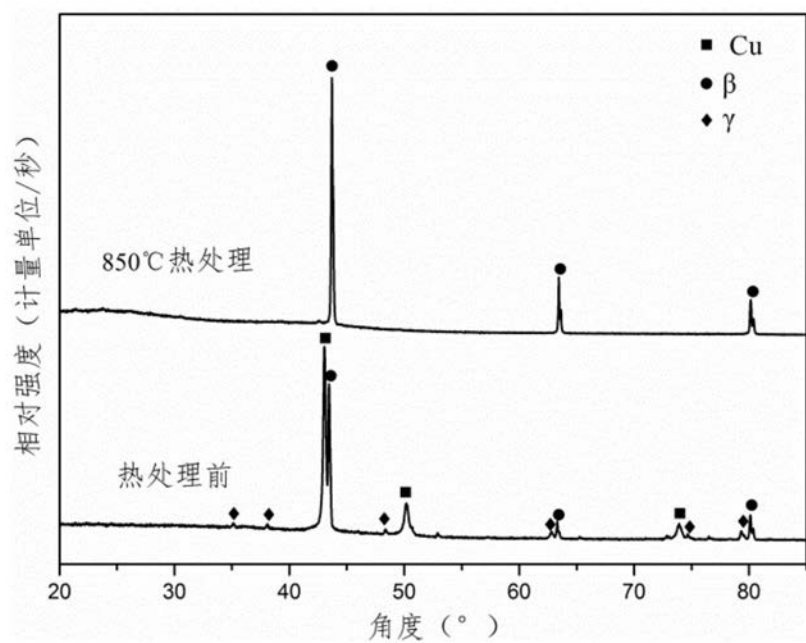


图3

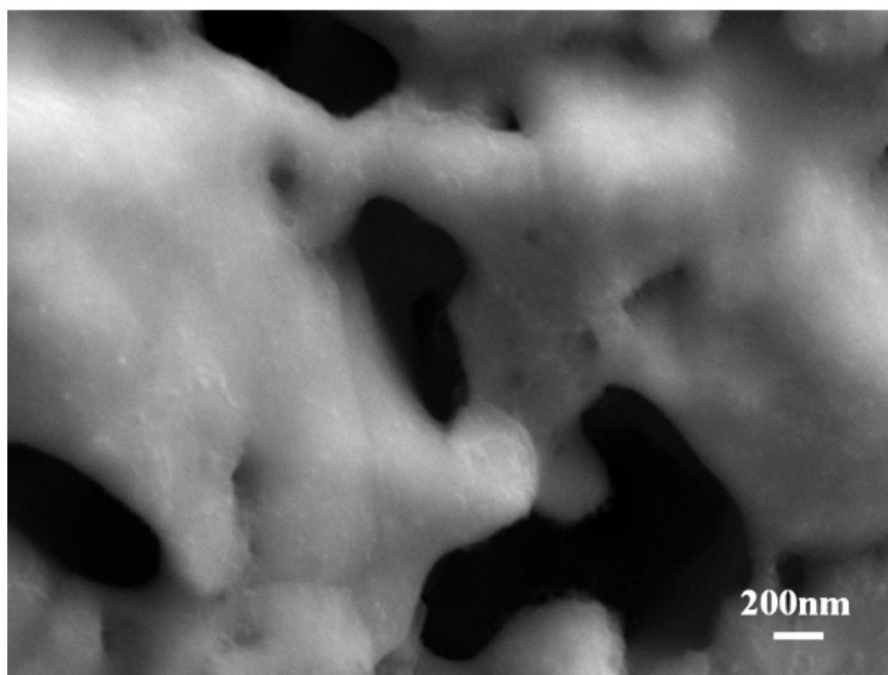


图4

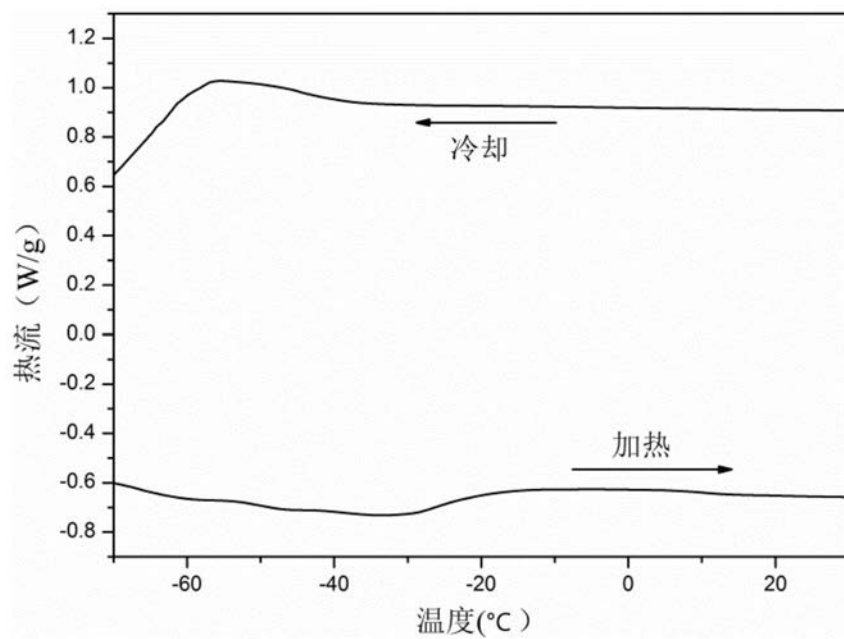


图5

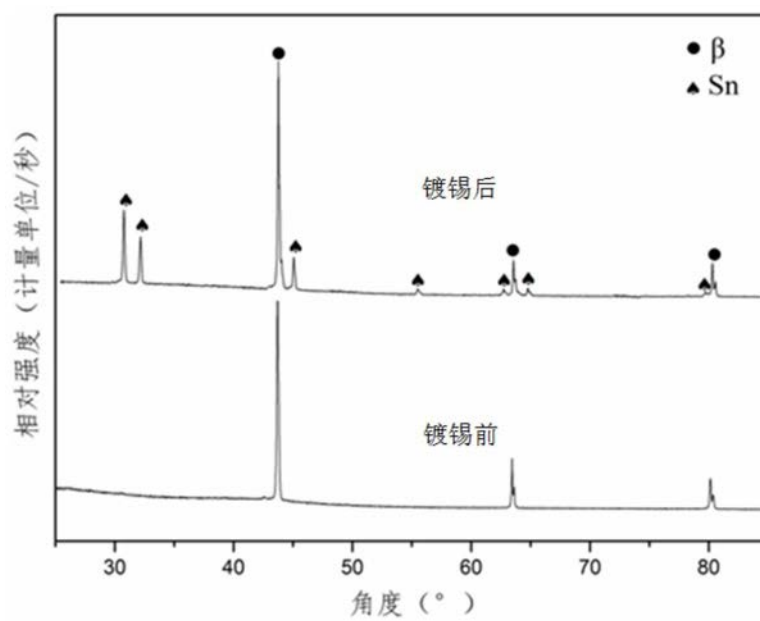


图6

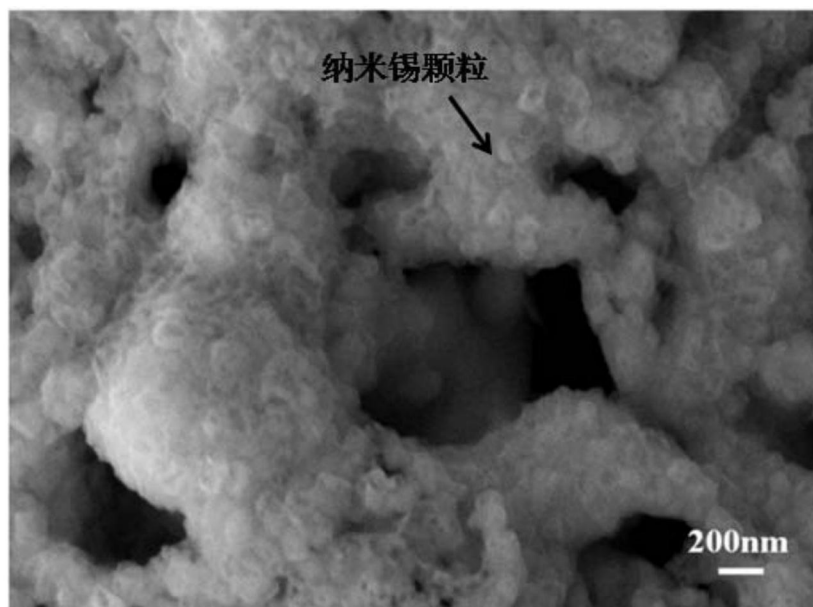


图7

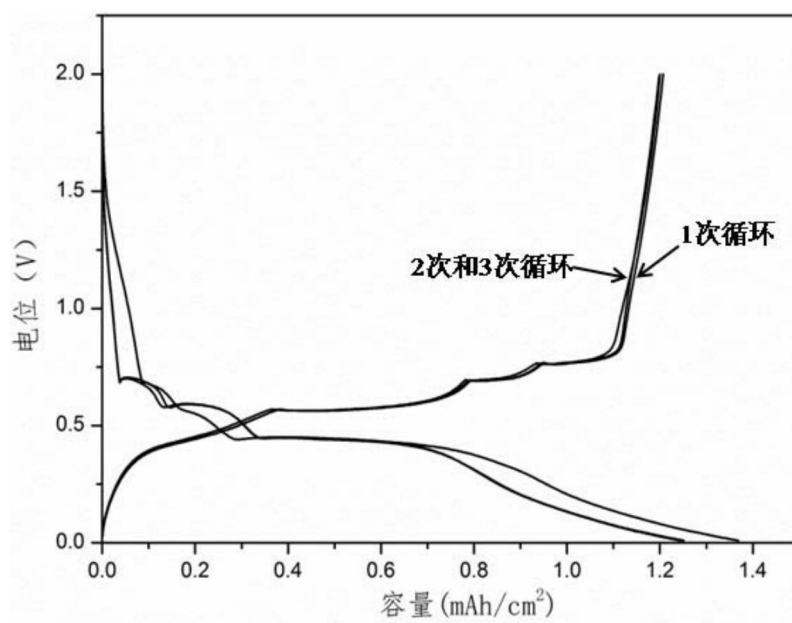


图8

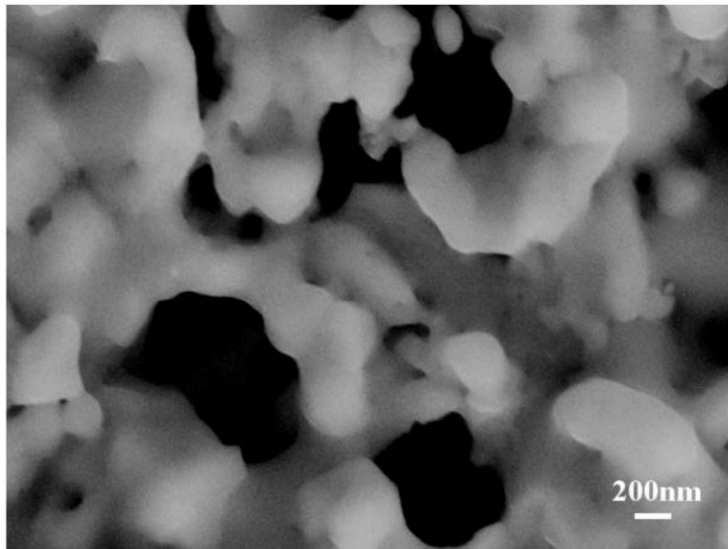


图9

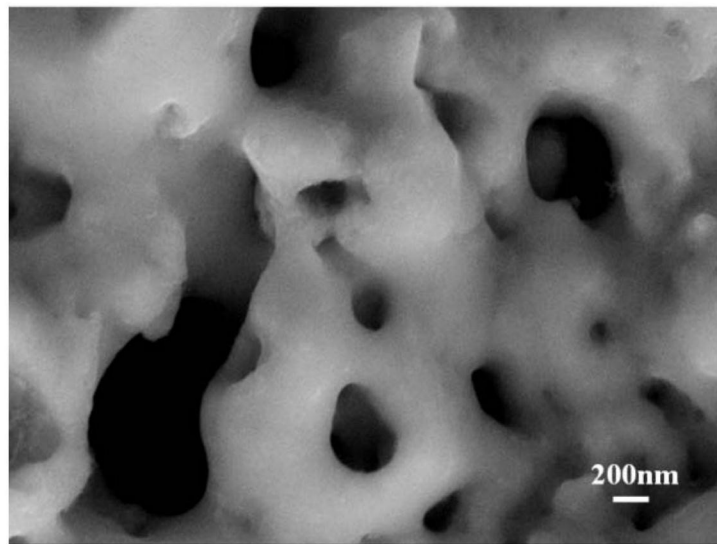


图10