



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102395697 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 28

(21) 申请号 201080019377. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 01. 28

*G22C 47/14* (2006. 01)

(30) 优先权数据

*G22C 49/14* (2006. 01)

102009009110. 6 2009. 02. 16 DE

*C01B 31/02* (2006. 01)

PCT/EP2009/006737 2009. 09. 17 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 10. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/000520 2010. 01. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02010/091790 EN 2010. 08. 19

(71) 申请人 拜耳国际有限公司

地址 瑞士弗里堡

(72) 发明人 H·佐茨 M·德沃拉克 H·亚当斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 曹小刚 林森

权利要求书 3 页 说明书 13 页 附图 7 页

(54) 发明名称

包含金属和纳米粒子的复合材料及其制造方法

(57) 摘要

在本文中公开了包含金属和纳米粒子,特别是碳纳米管的复合材料,及其制造方法。通过机械合金化加工金属粉末和纳米粒子,以形成包含被所述纳米粒子至少部分相互隔开的具有 1-100 纳米,优选 10 至 100 纳米或大于 100 纳米至至多 200 纳米的平均尺寸的金属微晶的复合材料。

1. 制造包含金属和纳米粒子,特别是碳纳米管(CNT),的复合材料的方法,包括下列步骤:

通过机械合金化加工金属粉末和所述纳米粒子,以形成包含至少部分被所述纳米粒子相互隔开的具有1纳米至100纳米,优选10纳米至100纳米或大于100纳米至至多200纳米的平均尺寸的金属微晶的复合材料。

2. 权利要求1的方法,其中加工该金属粉末和纳米粒子以使纳米粒子也包含在至少一些微晶中。

3. 权利要求1的方法,其中所述金属是轻金属,特别是Al、Mg、Ti或包括其中一种或多种的合金、Cu或Cu合金。

4. 权利要求1或2的方法,其中由以平均尺寸大到足以由于低成尘可能而容易操作的缠结CNT附聚物粉末形式提供的碳纳米管(CNT)形成所述纳米粒子。

5. 权利要求4的方法,其中至少95%的CNT附聚物具有大于100微米的粒度。

6. 权利要求4或5的方法,其中CNT附聚物的平均直径为0.05至5毫米,优选0.1至2毫米,最优选0.2至1毫米。

7. 前述权利要求之一的方法,其中该纳米粒子,特别是CNT的长径比大于3,优选大于10,最优选大于30。

8. 前述权利要求之一的方法,其中该复合材料的按重量计的CNT含量为0.5至10.0%,优选3.0至9.0%,最优选5.0至9.0%。

9. 前述权利要求之一的方法,其中该纳米粒子由CNT形成,其中至少一部分CNT具有由一个或多个卷绕石墨层构成的卷绕结构,各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。

10. 前述权利要求之一的方法,包含在机械合金化之前官能化,特别是粗糙化,至少一部分纳米粒子的步骤。

11. 权利要求10的方法,其中该纳米粒子由多壁或多卷CNT形成,并通过对CNT施以高压,特别是5.0MPa或更高,优选7.8MPa或更高的压力以使至少一些CNT的至少最外层断裂来进行粗糙化。

12. 前述权利要求之一的方法,其中进行该加工以通过纳米粒子充分提高和稳定微晶的位错密度以提高复合材料和/或将其压实形成的固体材料的平均Vickers硬度以超过原始金属的Vickers硬度40%或更多,优选超过80%或更多。

13. 前述权利要求之一的方法,其中进行该加工以充分稳定位错和抑制晶粒生长,以使通过压实该复合材料粉末形成的固体材料的Vickers硬度高于原始金属的Vickers硬度,优选高于复合材料粉末的Vickers硬度的80%。

14. 前述权利要求之一的方法,其中使用包含研磨室(44)和作为研磨元件的球(50)的球磨机(42)进行机械合金化。

15. 权利要求14的方法,其中将球(50)加速至至少5米/秒,优选至少8.0米/秒,最优选至少11.0米/秒的速度。

16. 权利要求14或15的方法,其中研磨室(44)是静止的并通过旋转元件(46)的旋转运动加速球(50)。

17. 权利要求16的方法,其中所述旋转元件(46)的轴水平取向。

18. 权利要求 14 至 17 之一的方法,其中所述球 (50) 具有 3 至 8 毫米,优选 3 至 6 毫米的直径和 / 或由钢、 $\text{ZrO}_2$  或氧化钇稳定的  $\text{ZrO}_2$  制成。

19. 权利要求 14 至 18 之一的方法,其中球 (50) 占据的体积  $V_b$  相当于  $V_b = V_c - \pi \cdot (r_R)^2 \cdot l \pm 20\%$ , 其中

$V_c$  是研磨室 (44) 的体积,  $r_R$  是旋转元件 (46) 的半径且  $l$  是在旋转元件 (46) 轴向上的研磨室 (44) 长度。

20. 权利要求 14 至 19 之一的方法,其中在研磨室 (44) 内提供惰性气体,特别是 Ar、He 或  $\text{N}_2$ , 或真空环境。

21. 权利要求 14 至 20 之一的方法,其中 (金属 + 纳米粒子) 与球的重量比为 1 : 7 至 1 : 13。

22. 前述权利要求之一的方法,其中金属粉末和纳米粒子的所述加工包含第一和第二加工阶段,

其中在第一加工阶段中,加工大部分或所有金属,和

在第二阶段中,加入纳米粒子,特别是 CNT,并同时加工金属和纳米粒子。

23. 权利要求 22 的方法,其中在第一加工阶段中已添加一部分纳米粒子以避免金属粘着。

24. 权利要求 22 和 23 之一的方法,其中第一阶段进行适合产生具有低于 100 纳米平均尺寸的金属微晶的时间,特别是 20 至 60 分钟。

25. 权利要求 22 至 24 之一的方法,其中第二阶段进行足以通过纳米粒子使微晶的微结构稳定化的时间,特别是 5 至 30 分钟。

26. 权利要求 22 至 24 之一的方法,其中第二阶段比第一阶段短。

27. 权利要求 16 至 26 之一的方法,其中在加工过程中,旋转元件 (46) 的旋转速度周期性上升和下降。

28. 前述权利要求之一的方法,其中所述纳米粒子由以 CNT 粉末形式提供的 CNT 形成,所述方法进一步包括通过使用乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯和苯中的一种或多种作为碳给体的催化碳气相沉积制造所述 CNT 粉末的步骤。

29. 权利要求 28 的方法,其中该催化剂包含 Fe、Co、Mn、Mo 和 Ni 中的两种或更多种元素。

30. 权利要求 28 和 29 之一的方法,其中所述制造 CNT 粉末的步骤包括使用包含摩尔比为 2 : 3 至 3 : 2 的 Mn 和 Co 的催化剂在  $500^\circ\text{C}$  至  $1000^\circ\text{C}$  催化分解  $\text{C}_1\text{-C}_3$ - 碳化氢的步骤。

31. 前述权利要求之一的方法,进一步包括通过将液体金属或合金喷雾雾化到惰性气氛中来形成作为该复合材料的金属成分的金属粉末的步骤。

32. 前述权利要求之一的方法,进一步包括钝化最终复合材料的步骤。

33. 权利要求 32 的方法,其中将复合材料装载到钝化室中并在逐渐添加氧气的同时在其中搅拌,以氧化该复合材料。

34. 包含金属微晶和纳米粒子的复合材料,其中该金属微晶具有 1 纳米至 100 纳米,优选 10 纳米至 100 纳米或大于 100 纳米至至多 200 纳米的平均尺寸并被所述纳米粒子至少部分相互隔开。

35. 权利要求 34 的复合材料,其中纳米粒子也包含在至少一些微晶中。

36. 权利要求 34 或 35 的复合材料,其中该金属是轻金属,特别是 Al、Mg、Ti 或包括其中一种或多种的合金、Cu 或 Cu 合金。

37. 权利要求 34 至 36 之一的复合材料,其中该复合材料的按重量计的 CNT 含量为 0.5 至 10.0%,优选 3.0 至 9.0%,最优选 5.0 至 9.0%。

38. 权利要求 34 至 37 之一的复合材料,其中该纳米粒子由 CNT 形成,其中至少一部分 CNT 具有由一个或多个卷绕石墨层构成的卷绕结构,各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。

39. 权利要求 34 至 38 之一的复合材料,其中至少一部分纳米粒子在它们的外表面上官能化,特别是粗糙化。

40. 权利要求 34 至 37 之一的复合材料,其中该复合材料和 / 或将其压实形成的固体材料的 Vickers 硬度超过原始金属的 Vickers 硬度 40%或更多,优选超过 80%或更多。

41. 权利要求 34 至 40 之一的复合材料,其中该金属由 Al 合金形成,且该复合材料和 / 或将该复合材料压实形成的固体材料的 Vickers 硬度高于 300HV,优选高于 400HV。

42. 权利要求 34 至 40 之一的复合材料,其中该金属由 Al 合金形成,且可通过将该复合材料粉末压实获得的固体材料的 Vickers 硬度高于原始金属的 Vickers 硬度,优选高于复合粉末的 Vickers 硬度的 80%。

43. 制造半成品或成品的方法,包括制造如权利要求 1 至 33 之一中所述的复合材料的步骤,和

通过热等静压制、冷等静压制、粉末挤出、粉末轧制或烧结来压实该复合材料的步骤。

44. 制造半成品或成品的方法,包括通过热等静压制、冷等静压制、粉末挤出、粉末轧制或烧结来压实根据权利要求 34 至 42 之一的复合材料的步骤。

## 包含金属和纳米粒子的复合材料及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包含金属和纳米粒子,特别是碳纳米管(CNT)的复合材料及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 碳纳米管(CNT),有时也称作“碳原纤”或“中空碳原纤”,通常是直径3至100纳米且长度为其直径的数倍的圆柱形碳管。CNT可以由一个或多个碳原子层构成并以具有不同形态的芯为特征。

[0003] CNT很早已从文献中获知。尽管Iijima(s. Iijima, Nature 354,56-58,1991)通常被认为最早发现CNT,但实际上,具有数个石墨层的纤维形石墨材料自七十和八十年代已为人所知。例如,在GB 14 699 30 A1和EP 56 004 A2中,Tates和Baker首次描述由烃的催化分解沉积积极细纤维碳。但是,在这些公开文献中,基于短链碳水化合物制成的碳丝没有进一步在其直径方面表征。

[0004] 碳纳米管的最常见结构是圆柱形,其中CNT可以由单石墨烯层(单壁碳纳米管)或多个同心石墨烯层(多壁碳纳米管)构成。制造此类圆柱形CNT的标准方式基于电弧放电、激光消融、CVD和催化CVD法。在Iijima的上述文章(Nature 354,56-58,1991)中,描述了使用电弧放电法形成同心无缝圆柱体形式的具有两个或更多个石墨烯层的CNT。根据所谓的“卷绕向量(roll up vector)”,相对于CNT纵轴的碳原子的手性和反手性排列是可能的。

[0005] 在Bacon等人的文章,J. Appl. Phys. 34,1960,283-290中,首次描述了由单连续卷绕石墨烯层构成的CNT的不同结构,其通常被称作“卷轴(scroll)型”。由不连续石墨烯层构成的类似结构以“洋葱型”CNT为名为人所知。Zhou等人,Science,263,1994,1744-1747和Lavin等人,Carbon 40,2002,1123-1130后来也发现了此类结构。

[0006] 如公知的那样,CNT在电导率、热导率和强度方面具有确实显著的特性。例如,CNT具有超过金刚石的硬度和是钢十倍大的拉伸强度。因此,已继续努力使用CNT作为复合物或复合材料,如陶瓷、聚合物材料或金属中的成分,以试图将这些有利特性中的一些转移给复合材料。

[0007] 从US 2007/0134496 A1中获知制造CNT分散的复合材料的方法,其中通过球磨机捏合和分散陶瓷和金属和长链碳纳米管的混合粉末,并使用放电等离子体烧结该分散的材料。如果使用铝作为金属,优选粒度为50至150微米。

[0008] 在JP 2007 154 246 A中描述了在机械合金化法中混合和捏合碳纳米材料和金属粉末以制造复合CNT金属粉末的类似方法。

[0009] 在WO 2006/123 859 A1中描述了获得金属-CNT-复合材料的另一相关方法。在此,在球磨机中以300rpm或更大的研磨速度混合金属粉末和CNT。这种现有技术的主要目的之一是确保CNT的方向性以增强机械和电性质。根据这一专利文献,通过在纳米原纤均匀分散在金属中的情况下对该复合材料施加机械质流工艺,赋予该纳米原纤方向性,其中

质流工艺可以是例如复合材料的挤出、轧制或注射。

[0010] 本发明人的 WO 2008/052 642 和 WO 2009/010 297 公开了制造含有 CNT 和金属的复合材料的另一方法。在此,通过使用球磨机的机械合金化制造该复合材料,其中将球加速至高达 11 米/秒或甚至 14 米/秒的极高速度。所得复合材料以交替的金属和 CNT 层的层状结构为特征,其中各个金属材料层可以为 20 至 200,000 纳米厚,各个 CNT 层可以为 20 至 50,000 纳米厚。该现有技术的层结构显示在图 11a 中。

[0011] 如这些专利文献中进一步显示,通过在纯铝基质中引入 6.0 重量% CNT,与纯铝相比可显著提高拉伸强度、硬度和弹性模量。但是,由于该层结构,机械性质不是各向同性的。

[0012] 为了提供 CNT 的均匀和各向同性分布,在 JP 2009 03 00 90 中,提出形成 CNT 金属复合材料的另一方式。根据该文献,将平均初级粒度为 0.1 微米至 100 微米的金属粉末浸在含 CNT 的溶液中并通过亲水化使 CNT 附着到金属粒子上,由此在金属粉末粒子上形成网形涂膜。该 CNT 涂布的金属粉末可随后在烧结法中进一步加工。也可通过在基底表面上堆叠涂布的金属复合材料来形成堆叠的金属复合材料。所得复合材料据报道具有优异的机械强度、电导率和热导率。

[0013] 从现有技术的上述论述中显而易见,在金属中分散 CNT 的同一一般理念可以以许多不同方式付诸实践,所得复合材料可具有不同的机械、电和热导率性质。

[0014] 要进一步理解的是,上述现有技术仍仅以实验室规模实施,即仍有待表明可最终在足够大的规模下和在经济合理的条件下制成哪种类型的复合材料以实际在工业上使用。此外,几乎尚未检查该复合材料本身的机械性质,仍要表明该复合材料在进一步加工成制品时表现如何,特别是作为源材料的该复合材料的有益性质可在多大程度上转移给由其制成的最终制品和在制品使用时得到保持。

[0015] 因此本发明的目的是提供具有优异机械性质,如硬度、拉伸强度和杨氏模量的包含金属和纳米粒子的新型复合材料,及其制造方法。

[0016] 本发明的另一同样重要的目的是提供在进一步加工成半成品或成品时保持有益机械性质并能在该产品使用时保持有益性质的这样的复合材料。在这方面,最重要的是,该复合材料耐热,即具有高温稳定性。这允许在保持有利机械性质的同时制造具有高精度度和效率的材料且最终产品本身也具有高温稳定性。

[0017] 关于制造方法,本发明的另一目的是提供允许在使参与生产的人员的暴露可能最小化的同时实现单独成分以及复合材料的简单和成本有效的操作的方法。当投入大规模工业应用时,解决健康危险是关键问题。实际上,如果不解决此类健康问题,这会阻碍该复合材料的任何技术相关用途。

## 发明内容

[0018] 为了满足根据一个实施方案的上述目的,提供制造包含金属和纳米粒子,特别是碳纳米管 (CNT),的复合材料的方法,其中通过机械合金化加工金属粉末和纳米粒子,以形成包含被所述纳米粒子至少部分隔开的具有 1 纳米至 100 纳米,优选 10 纳米至 100 纳米的平均尺寸的金属微晶的复合材料。在另一实施方案中,该金属微晶可具有高于 100 纳米至至多 200 纳米的平均尺寸。

[0019] 相应地,该复合材料在结构上与 JP 2009 03 00 90 或 US 2007/0134496 的复合材

料的差别在于该金属微晶小至少一个量级。

[0020] 本发明的复合材料与相同发明人的 WO 2009/010297 A1 或 WO 2008/052642 A1 的材料的差别还在于,在本复合材料中,形成低于 200 纳米,优选低于 100 纳米的极小独立金属微晶并被它们中间的纳米粒子至少部分隔开,同时根据上述专利文献,该复合物具有金属和 CNT 的交替薄层结构,但是其中金属层的面内延展远超过 200 纳米。

[0021] 下面为简化起见,具体提到 CNT 作为所述纳米粒子。但是相信,当使用具有高纵横比的其它类型的纳米粒子,特别是无机纳米粒子,如碳化物、氮化物和硅化物时,也可以实现类似效果。因此,只要适用,本文做出的关于 CNT 的每一公开也适合未进一步提到的具有高纵横比的其它类型的纳米粒子。

[0022] 该新型复合材料的结构具有新颖和令人惊讶的作用,即通过纳米粒子 (CNT) 稳定金属微晶的微结构。特别地,已经观察到,由于纳米级金属微晶与 CNT 的密切接合或互锁,可以通过 CNT 稳定金属中的位错。由于纳米级微晶的极高表面 / 体积比而可实现这种稳定化。此外,如果使用通过固溶硬化增强的合金作为金属成分,可以通过与 CNT 的接合或互锁稳定混合晶体或固溶体的相。相应地,对于与均匀并优选各向同性分散的 CNT 结合的低于 100 纳米的金属微晶观察到出现的这种新颖作用在本文中被称作“纳米稳定化”或“纳米固定”。纳米稳定化的另一方面在于,CNT 抑制金属微晶的晶粒生长。尽管已发现 100 纳米或更低的微晶尺寸是优选的,但在实验中已经证实,如果平均微晶尺寸为 100 纳米至 200 纳米,也可以实现纳米稳定化。

[0023] 尽管纳米稳定化当然是微观 (或甚至纳米级) 作用,其允许制造作为中间产物的复合材料并由其进一步制造具有前所未有的宏观机械性质 (特别是在高温稳定性方面) 的最终产品。例如,已经观察到,由于通过 CNT 使纳米微晶纳米稳定化,可以在接近该金属的一些相的熔点的温度保持位错密度和与其相关的提高的硬度。这意味着该复合材料适合在高达该金属的一些相的熔点的温度的热加工或挤出法,同时保持该复合物的机械强度和硬度。例如,如果金属是铝或铝合金,本领域技术人员会认识到,热加工会是加工其的非典型方式,因为这通常会严重损害铝的机械性质。但是,由于上述纳米稳定化,甚至在热加工下也保持提高的杨氏模量和硬度。出于相同原因,由该纳米稳定化的复合物作为源材料形成的最终产品可用于高温用途,如发动机或涡轮机——其中由于缺乏高温稳定性,轻金属典型失效。

[0024] 在本发明的一些实施方案中,纳米粒子不仅被 CNT 部分相互隔开,一些 CNT 也包含或嵌在微晶中。可以将此视为 CNT 像“头发”那样从微晶上突出。这些嵌入的 CNT 被认为在压实该复合材料时以压力和 / 或热形式供应能量时防止晶粒生长和内部弛豫,即防止位错密度降低方面发挥重要作用。使用如下所述类型的机械合金化技术,可以制造含嵌入的 CNT 的尺寸低于 100 纳米的微晶。在一些情况下,根据 CNT 的直径,在尺寸 100 纳米至 200 纳米的微晶中嵌入 CNT 可能更容易。特别地,借助嵌入的 CNT 的额外稳定化作用,已经发现纳米稳定化对尺寸 100 纳米至 200 纳米的微晶也非常有效。

[0025] 优选地,该复合物的金属是轻金属,特别是 Al、Mg、Ti 或包括其中一种或多种的合金。或者,该金属可以是 Cu 或 Cu 合金。在铝作为金属组分的情况下,本发明允许避免目前在 Al 合金的情况下遇到的许多问题。尽管高强度 Al 合金是已知的,如根据标准 EN 573-3/4 的包含锌的 Al7xxx 或包含 Li 的 Al8xxx,但不幸地,通过阳极氧化涂布这些合金经证实是因

难的。此外,如果合并不同的 Al 合金,由于所涉及的合金的不同电-化学势,在接触区中可能发生腐蚀。另一方面,尽管可以通过阳极氧化涂布基于固溶硬化的 1xxx、3xxx 和 5xxx 系列的 Al 合金,但它们具有比较差的机械性质、低温稳定性并只能通过冷加工硬化至相当窄的程度。

[0026] 与此相反,如果纯铝或铝合金构成本发明的复合材料的金属成分,则可以提供铝基复合材料,其由于纳米稳定化作用而具有与如今可得的最高强度铝合金相当或甚至更高的强度和硬度,其也由于纳米稳定化而具有提高的高温强度并可用于阳极氧化。如果使用高强度铝合金作为本发明的复合材料的金属,甚至可进一步提高该复合物的强度。此外,通过充分调节该复合材料中的 CNT 百分比,可以将机械性质调节至所需值。因此,可以制造具有相同金属组分但不同 CNT 浓度和因此不同机械性质的材料,它们具有相同电-化学势并因此在相互连接时不容易腐蚀。这不同于现有技术,其中在需要不同机械性质时需要使用不同合金,且其中相应地,在使不同合金接触时接触腐蚀始终是一个问题。

[0027] 已经发现,拉伸强度和硬度可以与复合材料中的 CNT 含量大致成比例地改变。对轻金属,如铝而言,已经发现 Vickers 硬度随 CNT 含量几乎线性提高。在大约 9.0 重量%的 CNT 含量下,该复合材料变得极硬和脆。相应地,根据所需机械性质,0.5 至 10.0 重量%的 CNT 含量是优选的。特别地,5.0 至 9.0%的 CNT 含量极其有用,因为其允许制造具有优异强度以及纳米稳定化的上述优点,特别是高温稳定性的复合材料。在另一优选实施方案中,CNT 含量为 3.0 至 6.0 重量%。

[0028] 现有技术中出现的另一问题与处理 CNT 时可能的暴露相关(参见例如 Baron P.A. (2003) "Evaluation of Aerosol Release During the Handling of Unrefined Single Walled Carbon Nanotube Material", NIOSH DART-02-191 Rev. 1.1, 2003 年 4 月; Maynard A.D. 等人 (2004) "Exposure To Carbon Nanotube Material :Aerosol Release During The Handling Of Unrefined Singlewalled Carbon Nanotube Material", Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 67 :87-107 ;Han, J.H. 等人 (2008) 'Monitoring Multiwalled Carbon Nanotube Exposure in Carbon Nanotube Research Facility', Inhalation Toxicology, 20 :8, 741-749)。

[0029] 根据一个优选实施方案,通过提供平均尺寸大到足以由于低成尘可能而确保容易操作的缠结 CNT- 附聚物粉末形式的 CNT,可将此减至最低。在此,优选至少 95%的 CNT- 附聚物具有大于 100 微米的粒度。CNT- 附聚物的平均直径优选为 0.05 至 5.0 毫米,优选 0.1 至 2.0 毫米,最优选 0.2 至 1.0 毫米。

[0030] 相应地,容易在将暴露可能减至最低的情况下处理与该金属粉末一起加工的纳米粒子。由于附聚物大于 100 微米,它们容易通过标准过滤器过滤,并可以预计到根据 EN 15051-B 的低可吸入尘污。此外,由这种大尺寸附聚物构成的粉末具有可倾倒性和可流动性,以致允许容易处理该 CNT 源材料。

[0031] 尽管可能乍一看预计可能难以在以毫米级的高缠结附聚物形式提供它们的同时在纳米级下均匀分布 CNT,但本发明人已经证实,使用机械合金化——其是金属和 CNT 粒子的反复形变、分级和焊接过程,实际上可实现整个复合物中的均匀和各向同性分散。实际上,如下文参照优选实施方案解释的那样,缠结的结构和大 CNT- 附聚物的使用甚至有助于在高动能下机械合金化时保持 CNT 的完整性。



[0032] 此外, CNT 的长径比, 也称作纵横比, 优选大于 3, 更优选大于 10, 最优选大于 30。CNT 的高纵横比再次有助于金属微晶的纳米稳定化。

[0033] 在本发明的一个有利实施方案中, 至少一部分 CNT 具有由一个或多个卷绕石墨层构成的卷绕结构, 各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。在本申请的优先权日后公开的 DE 10 2007 044 031 A1 中首次描述了这种类型的纳米管。这种新型 CNT 结构被称作“多卷”结构以将其与由单卷绕石墨烯层构成的“单卷”结构区分。多卷和单卷 CNT 之间的关系因此类似于单壁和多壁圆柱形 CNT 之间的关系。多卷 CNT 具有螺旋形横截面并典型包含 2 或 3 个石墨层 ( 各含 6 至 12 个石墨烯层 )。

[0034] 多卷型 CNT 已被发现格外适合上述纳米稳定化。其原因之一在于, 多卷 CNT 具有不沿直线延伸但具有弯曲或扭结的多弯形状的趋势, 这也是它们倾向于形成高缠结 CNT 的大附聚物的原因。形成弯曲的、弯形的缠结结构的这种趋势有利于形成与微晶互锁并稳定微晶的三维网络。

[0035] 多卷结构如此适合纳米稳定化的另一原因被认为是当该管象打开的书页那样弯曲时各个层倾向于扇形展开, 由此形成与微晶互锁用的粗糙结构, 这又被认为是缺陷稳定化的机制之一。

[0036] 此外, 由于多卷 CNT 的各个石墨烯和石墨层明显具有从 CNT 的中心向外周的连续拓扑而没有任何间隙, 这又能使其它材料更好更快插入管结构中, 因为与如 Carbon 34, 1996, 1301-03 中所述的单卷 CNT 相比或与如 Science 263, 1994, 1744-47 中所述的具有洋葱型结构的 CNT 相比可供应更多开放边缘以形成插层物的入口。

[0037] 在一个优选实施方案中, 至少一部分纳米粒子在机械合金化之前官能化, 特别是粗糙化。当纳米粒子由多壁或多卷 CNT 形成时, 可如下进行粗糙化: 通过如下文参照具体实施方案解释的那样对 CNT 施以高压, 如 5.0MPa 或更高, 优选 7.8MPa 或更高的压力以使至少一些 CNT 的至少最外层断裂。由于纳米粒子的粗糙化, 进一步提高与金属微晶的互锁效应和因此纳米稳定化。

[0038] 在一个优选实施方案中, 进行该加工以通过纳米粒子充分提高和稳定微晶的位错密度以提高复合材料的平均 Vickers 硬度以超过原始金属的 Vickers 硬度 40% 或更多, 优选 80% 或更多。

[0039] 也进行该加工以充分稳定位错, 即抑制位错运动和抑制晶粒生长, 以使通过压实该复合粉末形成的固体材料的 Vickers 硬度高于原始金属的 Vickers 硬度并优选高于复合粉末的 Vickers 硬度的 80%。

[0040] 优选通过造成球磨机的球的许多高动能撞击来产生高位错密度。优选地, 在球磨机中将球加速至至少 8.0 米 / 秒, 优选至少 11.0 米 / 秒的速度。这些球可通过剪切力、摩擦和碰撞力与加工的材料相互作用, 但碰撞对通过塑性变形转移给该材料的总机械能的相对贡献随球的动能提高而提高。因此, 球的高速度是优选的, 以造成高速率动能撞击, 这又造成微晶的高位错密度。

[0041] 优选球磨机的研磨室是静态的, 并通过旋转元件的旋转运动加速球。这种设计允许通过以充足旋转频率驱动旋转元件以使其顶端以上述速度运动来简单有效地将球加速至 8.0 米 / 秒、11.0 米 / 秒或甚至更高的上述速度。这不同于例如具有转筒的普通球磨机或行星式球磨机, 其中球的最大速度典型仅为 5.0 米 / 秒。使用静态研磨室和从动旋转元

件的设计也容易按规模缩放,意味着相同设计可用于尺寸极其不同的球磨机,从实验室类型的磨机到用于在工业规模下的高生产率机械合金化的磨机。

[0042] 优选旋转元件的轴水平取向,以将重力对球和加工的材料的影响都降至最低。

[0043] 在一个优选实施方案中,球具有 3.0 至 8.0 毫米,优选 4.0 至 6.0 毫米的小直径。在这种小球直径下,球之间的接触区接近点形,由此造成极高形变压力,这又有利于形成金属中的高位错密度。

[0044] 球的优选材料是钢、ZrO<sub>2</sub> 或氧化钇稳定的 ZrO<sub>2</sub>。

[0045] 机械合金化的品质还取决于研磨室的球填充程度以及球与加工的材料比率。如果球占据的体积大致相当于旋转元件未触及的室体积,则可实现良好的机械合金化结果。因此,优选选择球的填充程度以使球占据的体积  $V_b$  相当于  $V_b = V_c - \pi \cdot (r_r)^2 \cdot l \pm 20\%$ , 其中  $V_c$  是研磨室的体积,  $r_r$  是旋转元件的半径且  $l$  是在转子轴向上的研磨室长度。加工的材料,即 (金属 + 纳米粒子) / 球的重量比优选为 1 : 7 至 1 : 13。

[0046] 尽管高动能研磨在提高金属微晶中的位错密度方面有利,但高动能在实践中造成两个严重问题。第一问题在于,许多金属因其延性而容易粘着到球、室壁或旋转元件上,因此未被进一步加工。这对轻金属,如 Al 而言尤其如此。因此,没有完全加工的那部分材料没有该纳米稳定化的 CNT- 金属复合材料的所需品质,由其形成的产品的品质可能局部不足,这可能造成最终制品的破裂或失效。因此,非常重要,所有材料完全和均匀加工。

[0047] 在高动能下加工时遇到的第二问题在于, CNT 可能磨损或破坏以致与金属微晶的互锁效应,即纳米稳定化,不再发生。

[0048] 为克服这些问题,在本发明的一个优选实施方案中,金属和 CNT 的加工包括第一和第二阶段,其中在第一加工阶段中加工大部分或所有金属,在第二阶段中加入 CNT 并同时加工金属和 CNT。相应地,在第一阶段中,可以在加入 CNT 之前在高动能下将金属研磨至 100 纳米或更低的微晶尺寸,以便不在此研磨阶段中磨损 CNT。相应地,第一阶段进行适合产生具有 1 至 100 纳米平均尺寸的金属微晶的时间,这在一个实施方案中据发现为 20 至 60 分钟。第二阶段随后进行足以使微晶的纳米结构稳定化的时间,这通常可仅花费 5 至 30 分钟。第二阶段的这种短时间足以进行 CNT 和金属的机械合金化并由此使 CNT 均匀分散在金属基质中,同时不破坏太多 CNT。

[0049] 为了避免第一阶段中的金属粘着,在第一阶段过程中添加一些 CNT 经证实非常有效,它们可随后充当研磨剂以防止金属组分粘着。这一部分 CNT 将被牺牲,因为其完全被磨碎并且没有任何显著的纳米稳定化作用。相应地,在第一阶段中添加的这部分 CNT 将保持尽可能小,只要其防止金属成分粘着即可。

[0050] 在进一步优选的实施方案中,在加工过程中,旋转元件的旋转速度周期性上升和下降。例如在 DE 196 35 500 中描述了这种技术并被称作“周期运行”。已经发现,通过用旋转元件的较高和较低旋转速度的交替周期进行加工,可以非常有效地防止加工过程中的材料粘着。本身例如从上文引用的专利中获知的该周期运行经证实非常可用于金属和 CNT 的机械合金化的该具体用途。

[0051] 在一个优选实施方案中,该方法还包括制造 CNT 粉末形式的 CNT。该方法包括通过使用乙炔、甲烷、乙烷、乙烯、丁烷、丁烯、丁二烯和苯中的一种或多种作为碳给体的催化碳气相沉积制造 CNT 粉末的步骤。该催化剂优选包含 Fe、Co、Mn、Mo 和 Ni 中的两种或更多种

元素。已经发现,使用这些催化剂,可以以高收率形成 CNT,从而允许以工业规模生产。优选地,制造 CNT 粉末的步骤包括使用包含摩尔比为 2 : 3 至 3 : 2 的 Mn 和 Co 的催化剂在 500℃ 至 1000℃ 下催化分解  $C_1-C_3$ - 碳化氢的步骤。借助催化剂、温度和碳给体的这种选择,可以以高收率,特别是以大附聚物形状和优选多卷形态制造 CNT。

#### 附图说明

- [0052] 图 1 是显示高品质 CNT 的生产装置的示意图。
- [0053] 图 2 是示意性显示由附聚的初级催化剂粒子生成 CNT- 附聚物的略图。
- [0054] 图 3 是 CNT- 附聚物的 SEM 照片。
- [0055] 图 4 是图 3 的 CNT- 附聚物的特写视图,显示高缠结 CNT。
- [0056] 图 5 是显示用图 1 中所示的生产装置获得的 CNT- 附聚物的尺寸分布的图。
- [0057] 图 6a 是官能化前的 CNT- 附聚物的 SEM 图像。
- [0058] 图 6b 是相同 CNT- 附聚物在官能化后的 SEM 图像。
- [0059] 图 6c 是显示官能化后的单一 CNT 的 TEM 图像。
- [0060] 图 7 是显示用于将液体合金喷雾雾化到惰性气氛中的装置的示意图。
- [0061] 图 8a 和 8b 分别显示设计用于高能研磨的球磨机的截面侧视图和端视图。
- [0062] 图 9 是显示通过高能研磨的机械合金化机制的概念图。
- [0063] 图 10 是显示在周期运行模式中 HEM 转子的旋转频率 vs 时间的图。
- [0064] 图 11a 以经过复合物粒子的横截面显示本发明的复合物的纳米结构。
- [0065] 图 11b 与图 11a 相比显示从 WO 2008/052642 A1 和 WO 2009/010297 A1 中获知的复合材料的类似截面图。
- [0066] 图 12 显示根据本发明的一个实施方案的复合材料的 SEM 图像,其中 CNT 嵌在金属微晶中。

#### 具体实施方式

[0067] 为了有利于理解本发明的原理,现在参考附图中图示的优选实施方案并使用专门措辞描述其。但是,要理解的是,无意由此限制本发明的范围,如本发明所涉领域的技术人员现在或将来正常想到的那样考虑所述产品、方法和用途中的这样的变动和进一步修改以及如本文所示的本发明的原理的这样的进一步应用。

[0068] 下面解释用于制造成分材料和由成分材料制造复合材料的加工策略。也论述在不同压实方式下的复合材料的示例性用途。

[0069] 在该优选实施方案中,该加工策略包括下列步骤:

- [0070] 1.) 制造高品质 CNT,
- [0071] 2.) CNT 的官能化,
- [0072] 3.) 液体金属或合金喷雾雾化到惰性气氛中,
- [0073] 4.) 金属粉末的高能研磨,
- [0074] 5.) 通过机械合金化将 CNT 机械分散在金属中,
- [0075] 6.) 压实金属 -CNT 复合粉末,和
- [0076] 7.) 进一步加工压实的样品。

[0077] 要理解的是,前五个步骤代表根据本发明的一个实施方案的制造方法的一个实施方案,其中获得根据本发明的一个实施方案的复合材料。后两个加工步骤涉及根据本发明的一个实施方案的复合材料的示例性用途。

#### [0078] 1. 高品质 CNT 的制造

[0079] 在图 1 中,显示在流化床反应器 12 中通过催化 CVD 制造高品质 CNT 用的装置 10。通过加热装置 14 加热反应器 12。反应器 12 具有用于引入惰性气体和反应物气体的下方入口 16,用于从反应器 12 排出氮气、惰性气体和副产物的上方排出口 18,用于引入催化剂的催化剂入口 20,和用于排出在反应器 12 中形成的 CNT 的 CNT 排出口 22。

[0080] 在一个优选实施方案中,通过如从 DE 10 2007 044 031 A1 中获知的方法制造多卷型 CNT,其在本申请的优先权日后公开且其整个内容经此引用包含在本申请中。

[0081] 首先,在通过加热装置 14 将反应器 12 加热到 650℃的同时在下方入口 16 中引入氮气作为惰性气体。

[0082] 接着,经由催化剂入口 20 引入催化剂。在此,该催化剂优选是基于 Co 和 Mn 的过渡金属催化剂,其中 Co 和 Mn 相对于彼此的摩尔比为 2 : 3 至 3 : 2。

[0083] 接着,在下方入口 16 引入包含作为碳给体的烃气体和惰性气体的反应物气体。在此,烃气体优选包含 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>- 碳化氢。反应物和惰性气体的比率可以为大约 9 : 1。

[0084] 在 CNT 排出口 22 排出以 CNT 形式沉积的碳。

[0085] 典型地将该催化剂材料研磨至 30 至 100 微米的尺寸。如图 2 中示意性显示的那样,许多初级催化剂粒子可以附聚并通过 CVD 使碳沉积在催化剂粒子表面上以使 CNT 生长。根据本发明的优选制造方法,如图 2 的右半边示意性显示的那样,CNT 在生长时形成长缠结纤维的附聚物。至少一部分催化剂会留在 CNT- 附聚物中。但是,由于 CNT 的极快和有效生长,附聚物中的催化剂含量变得可忽略不计,因为附聚物的碳含量可最终高于 95%,在一些实施方案中甚至高于 99%。

[0086] 在图 3 中,显示由此形成的 CNT- 附聚物的 SEM 图像。该附聚物就“纳米标准”而言极大,具有大于 1 毫米的直径。图 4 显示 CNT- 附聚物的放大图,其中可以看见许多具有大长径比的高缠结 CNT。从图 4 中可以看出,CNT 具有“卷曲”或“扭结”形状,因为各 CNT 只有比较短的直段,在直段之间具有许多弯折和弯曲。据信,这种卷曲性或扭结性与在本文中被称作“多卷结构”的 CNT 的特有结构相关。该多卷结构是由一个或多个卷绕的石墨层构成的结构,其中各石墨层由两个或更多个石墨烯层相互叠加构成。在本申请的优先权日后公开的 DE 10 2007 044 031 A1 中首次报道了这种结构。

[0087] 下表 1 概括用图 1 的装置制成的高纯度多卷 CNT 的特有性质。

[0088]

| 性质     | 值       | 单位                | 方法        |
|--------|---------|-------------------|-----------|
| C- 纯度  | > 95    | wt %              | 灰化        |
| 游离无定形碳 | —       | wt %              | TEM       |
| 平均外径   | ~ 13    | nm                | TEM       |
| 平均内径   | ~ 4     | nm                | TEM       |
| 长度     | 1- > 10 | μ m               | SEM       |
| 堆密度    | 130-150 | kg/m <sup>3</sup> | EN ISO 60 |

[0089] 表 1

[0090] 要指出, CNT 具有大于 95 重量%的相当高的 C- 纯度。在 1 至 10 微米的长度, 平均外径也仅为 13 纳米, 即 CNT 具有极高纵横比。另一显著性质是 130 至 150 千克 / 立方米的高堆密度。这种高堆密度极其有利于 CNT- 附聚物粉末的处理, 并使其容易倾倒和有效储存。当本发明的复合材料投入工业规模应用时, 这非常重要。

[0091] 可以以高生产量快速有效地生产具有表 1 的性质的 CNT- 附聚物。申请人甚至如今已具有每年生产 60 吨这种类型的 CNT- 附聚物的能力。

[0092] 表 2 概括了申请人也能生产 ( 尽管生产力较低 ) 的极高纯 CNT- 附聚物的相同性质。

[0093]

| 性质     | 值       | 单位                | 方法        |
|--------|---------|-------------------|-----------|
| C- 纯度  | > 99    | wt %              | 灰化        |
| 游离无定形碳 | —       | wt %              | TEM       |
| 平均外径   | ~ 13    | nm                | TEM       |
| 平均内径   | ~ 4     | nm                | TEM       |
| 长度     | 1- > 10 | μ m               | SEM       |
| 堆密度    | 140-230 | kg/m <sup>3</sup> | EN ISO 60 |

[0094] 表 2

[0095] 图 5 显示该 CNT- 附聚物的粒度分布图。横坐标代表以微米计的粒度, 而纵坐标代表累积体积含量。从图 5 中的图可以看出, 几乎所有 CNT- 附聚物都具有大于 100 微米的尺寸。这意味着可以通过标准过滤器过滤几乎所有 CNT- 附聚物。这些 CNT- 附聚物依据 EN 15051-B 具有低可吸入尘污。因此, 本发明的优选实施方案中所用的特别大的 CNT- 附聚物允许实现 CNT 的安全和容易操作, 在将该技术从实验室转化成工业规模时这又最重要。此

外,由于大 CNT- 附聚物尺寸,该 CNT 粉末具有良好可倾倒性,这也极其有利于操作。因此,该 CNT- 附聚物能兼具宏观操作性质与纳米级材料特性。

#### [0096] 2. CNT 的官能化

[0097] 在一个优选实施方案中,在进行机械合金化之前将 CNT 官能化。官能化的目的是处理 CNT 以提高该复合材料中的金属微晶的纳米稳定化。在该优选实施方案中,通过将至少一些 CNT 的表面粗糙化来实现这种官能化。

[0098] 在本文中,对如图 6a 中所示的 CNT- 附聚物施以 100 千克 / 平方厘米 (9.8MPa) 的高压。在施加这种压力时,如图 6b 中所示,保持附聚物结构本身,即官能化的 CNT 仍以附聚物形式存在,从而保持在低可吸入尘污和更易操作方面的上述优点。还发现,尽管 CNT 保持相同内部结构,但最外层 (一层或多层) 爆裂或破裂,由此产生如图 6c 中所示的粗糙表面。凭借该粗糙表面,提高 CNT 和微晶之间的互锁效应,这又提高纳米稳定化作用。

#### [0099] 3. 通过雾化生成金属粉末

[0100] 在图 7 中显示通过雾化生成金属粉末用的装置 24。装置 24 包含带有加热装置 28 的容器 26,在其中熔化要用作本发明的复合材料的成分的金属或金属合金。将液体金属或合金倒入室 30 中并通过箭头 32 所示的氩气驱动气体经喷嘴组装件 34 挤入含惰性气体的室 36 中。在室 36 中,离开喷嘴组装件 34 的液体金属喷雾被氩气骤冷气体 38 骤冷,以使金属微滴快速固化并形成堆积在室 36 底部上的金属粉末 40。这种粉末构成本发明的复合材料的金属成分。

#### [0101] 4. 金属粉末的高能研磨和 CNT 在金属中的机械分散

[0102] 为了由如第 1 节中所述制成并如第 2 节中所述官能化的 CNT 和由如第 3 节中所述制成的金属粉末形成复合材料,需要将 CNT 分散在金属内。在该优选实施方案中,这通过在图 8a 中的截面侧视图和图 8b 中的截面端视图中所示的高能磨机 42 中进行的机械合金化实现。高能磨机 42 包含研磨室 44,在其中安置具有许多旋转臂 48 的旋转元件 46 以使旋转轴水平延伸。尽管这没有显示在图 8 的示意图中,但旋转元件 46 连接到驱动装置上,以以高达 1,500RPM 或甚至更高的旋转频率驱动。特别地,旋转元件 46 可以以一定旋转速度从动以使各臂 48 的径向向外展开的末端相对于本身保持固定的研磨室 44 获得至少 8.0 米 / 秒,优选大于 11.0 米 / 秒的速度。尽管未显示在图 8 中,在研磨室 44 中提供大量球作为研磨元件。两个球 50 的特写视图显示在下面更详细描述图 9 中。在该实例中,球由钢制成并具有 5.1 毫米直径。或者,球 50 可以由  $ZrO_2$  或氧化钇稳定的所述  $ZrO_2$  制成。

[0103] 选择高能磨机 42 内的球填充程度以使球占据的体积相当于在旋转臂 48 可触及的圆柱形体积外的研磨室 44 的体积。换言之,球占据的体积  $V_b$  相当于  $V_b = V_c - \pi \cdot (r_r)^2 \cdot l$ , 其中  $V_c$  是研磨室 44 的体积,  $r_r$  是旋转臂 48 的半径且  $l$  是轴向上的研磨室 44 的长度。在 DE 196 35 500、DE 43 07 083 和 DE 195 04 540 A1 中公开了类似的高能球磨机。

[0104] 参照图 9 解释机械合金化的原理。机械合金化是通过在研磨球 50 的高能碰撞下的反复变形、断裂和焊接处理粉末粒子 52 的方法。在机械合金化过程中, CNT- 附聚物解构且金属粉末粒子碎裂,通过这种方法,使单 CNT 分散在金属基质中。由于球的动能呈平方关系取决于速度,主要目的是将球加速至 10 米 / 秒或甚至更高的极高速度。本发明人已经使用高速频闪 cinematography 分析球的动力学并可以证实球的最大相对速度大致相当于旋转臂 48 的顶端的最大速度。

[0105] 尽管在所有类型的球磨机中都对加工的介质施以碰撞力、剪切力和摩擦力,但在更高动能下,碰撞传递的能量的相对量提高。在本发明的构架中,优选的是,在施加到加工介质上的总机械功中,碰撞的相对贡献尽可能高。由于这一原因,图 8 中所示的高能球磨机 42 优于普通转筒-球磨机、行星式球磨机或磨碎机,因为可达到的球的动能更高。例如,在行星式球磨机中或在磨碎机中,球的最大相对速度通常为 5 米/秒或更低。在通过研磨室的旋转使球运动的转筒-球磨机中,球的最大速度取决于研磨室的旋转速度和尺寸。在低旋转速度下,球以所谓的“小瀑布(cascade)模式”运动,其中摩擦力和剪切力占主导。在较高旋转频率下,球运动进入所谓的“大瀑布(cataract)模式”,其中球在自由落体模式下因重力加速,因此最大速度取决于球磨机的直径。但是,甚至对可得的最大转筒-球磨机而言,最大速度也几乎不超过 7 米/秒。因此,如图 8 中所示的具有静止研磨室 44 和从动旋转元件 46 的 HEM 设计是优选的。

[0106] 当在高动能下加工金属粉末时,这具有与该复合材料的强化相关联的两个作用。第一作用是降低微晶尺寸。根据 Hall-Petch 方程式,屈服应力  $\sigma_y$  与微晶直径  $d$  的平方根成反比提高,即  $\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$ ,其中  $K_y$  是材料常数且  $\sigma_0$  是完美晶体的屈服应力,或换言之,完美晶体的抗位错运动性。因此,通过降低微晶尺寸,可以提高材料强度。

[0107] 由于高能碰撞而对金属的第二作用是归因于微晶中的位错密度提高的加工硬化作用。位错积聚,相互作用并充当显著阻碍它们运动的销定点或障碍。这又导致材料的屈服强度  $\sigma_y$  提高和延性随之降低。

[0108] 算术上,屈服强度  $\sigma_y$  和位错密度  $\rho$  之间的相关性可如下表示:  $\sigma_y = G \cdot \alpha \cdot b \cdot \sqrt{\rho}$ ,其中  $G$  是剪切模量,  $b$  是 Burger's 矢量且  $\alpha$  是材料特异性常数。

[0109] 但是,许多金属,特别是轻金属,如铝具有相当高的延性,这导致难以通过高能研磨加工。由于高延性,金属可能倾向于粘在研磨室 44 的内壁或旋转元件 46 上并可能由此未完全研磨。可以使用研磨助剂,如硬脂酸等抵消这种粘着。在相同发明人的 WO 2009/010297 中解释了 CNT 本身可充当避免金属粉末粘着的研磨剂。但是,当金属粉末和 CNT 以足以将金属微晶尺寸降至 100 纳米或更低的能量和持续时间同时研磨时, CNT 容易受损至极大损害所设想的纳米稳定化的程度。

[0110] 根据一个优选实施方案,因此在两个阶段中进行高能研磨。在第一阶段中,加工金属粉末和仅一部分 CNT 粉末。这种第一阶段进行适合产生平均尺寸低于 200 纳米,优选低于 100 纳米的金属微晶的时间,通常 20 至 60 分钟。在这种第一阶段中,添加能够防止金属粘着的最低量的 CNT。这种 CNT 作为研磨剂牺牲,即其在最终复合材料中没有显著的纳米稳定化作用。

[0111] 在第二阶段中,加入剩余 CNT 并进行 CNT 和金属的机械合金化。在这种阶段中,如图 3 和图 6b 中所示的微观附聚物需要分解成单 CNT,它们通过机械合金化分散在金属基质中。在实验中已经证实,通过高能研磨,实际上可以容易解构 CNT 合金,这在其它分散方法中会难以实现。还已经观察到,在第二阶段中在金属基质中加入的 CNT 的完整性极好,由此实现纳米稳定化作用。关于金属基质中解开的 CNT 的完整性,相信使用更大尺寸的附聚物更有利,因为附聚物内的 CNT 在一定程度上被外部 CNT 保护。

[0112] 此外,在第一阶段中,旋转元件 46 的旋转速度优选如图 10 的计时图中所示周期性

上升和下降。如图 10 中所示,以交替周期控制旋转速度,即在 1,500rpm 的高速周期持续 4 分钟和在 800rpm 的低速周期持续 1 分钟。旋转速度的这种周期性调节被发现防止粘着。在 DE 196 35 500 中已描述了这种周期操作并已成功用在本发明的构架中。

[0113] 通过上述方法,可以获得粉末复合材料,其中具有高位错密度和低于 200 纳米,优选低于 100 纳米的平均尺寸的金属微晶被均匀分布的 CNT 至少部分隔开和微稳定化。图 11a 显示根据本发明的一个实施方案的复合材料粒子的切面。在图 11a 中,金属成分是铝,CNT 是在如上述第 1 节中所述的方法中获得的多卷型。从图 11a 中可以看出,复合材料以位于 CNT 网状结构中的纳米级金属微晶的各向同性分布为特征。与此相反,图 11b 中所示的 WO 2008/052642 的复合材料具有非各向同性的层结构,造成非各向同性的机械性质。

[0114] 图 12 显示由其中分散着 CNT 的铝构成的复合材料的 SEM 图像。在用数字①标示的位置,可以看见沿微晶边界延伸的 CNT 的实例。CNT 将各个微晶相互隔开并由此有效抑制微晶的晶粒生长和稳定位错密度。在用参考符号②标示的位置,可以看见包含或嵌在纳米微晶内并像“头发”那样从纳米微晶表面上突出的 CNT。据信,在上述高能研磨过程中已将这些 CNT 像针那样压入金属微晶中。据信,嵌在或包含在各个微晶内的这些 CNT 在纳米稳定化作用中发挥重要作用,这又是该复合材料和由其形成的压实制品的优异机械性质的原因。

[0115] 在该优选实施方案中,在钝化容器(未显示)中对该复合粉末施以钝化处理。在这种钝化中,仍在真空下或在惰性气氛中从研磨室 42 中排出最终复合粉末并排放到钝化容器中。在该钝化容器中,缓慢搅拌该复合材料并逐渐添加氧气,以缓慢氧化该复合粉末。这种钝化进行得越慢,该复合粉末的总摄氧越低。

[0116] 粉末的钝化又有利于作为以工业规模制造成品或半成品的源材料的该粉末的操作。

#### [0117] 5. 复合材料粉末的压实

[0118] 该复合材料粉末可用作通过粉末冶金法形成半成品或成品用的源材料。特别地,已经发现本发明的粉末材料可以非常有利地通过冷等静压制(CIP)和热等静压制(HIP)进一步压制。或者,该复合材料可以在高达一些金属相的熔融温度的高温下通过热加工、粉末研磨或粉末挤出进一步加工。已经观察到,由于 CNT 的纳米稳定化作用,该复合材料的粘度甚至在高温下也提高,以使该复合材料可通过粉末挤出或流动压制加工。也可以通过连续粉末轧制直接加工该粉末。

[0119] 本发明的复合材料的一个显著优点在于,在压实成品或半成品中可保持该粉末粒子的有益机械性质。例如,当使用多卷 CNT 和 Al5xxx 时,通过使用如上述第 4 节中所述的机械合金化法,获得具有大于 390HV 的 Vickers 硬度的复合材料。显著地,甚至在将该粉末材料压实成成品或半成品后,Vickers 硬度也保持在大于该值的 80%。换言之,由于稳定了纳米结构,单个复合粉末粒子的硬度可基本转移至压实制品。在本发明之前,压实制品中这样的硬度是不可能的。

[0120] 尽管在附图和上文的说明书中详细展示和规定了优选的示例性实施方案,但这些应被视为纯示例性的而非限制本发明。在这方面要指出,仅展示和规定了优选的示例性实施方案,且应该保护目前或将来在所附权利要求的保护范围内的所有变动和修改。

[0121] 附图标记



- [0122] 10 催化 CVD 装置
- [0123] 12 流化床反应器
- [0124] 14 加热装置
- [0125] 16 下面入口
- [0126] 18 上方排出口
- [0127] 20 催化剂入口
- [0128] 22 排出口
- [0129] 24 用于通过雾化生成金属粉末的装置
- [0130] 26 容器
- [0131] 28 加热装置
- [0132] 30 室
- [0133] 32 氩气驱动气体
- [0134] 34 喷嘴组装件
- [0135] 36 室
- [0136] 38 氩气骤冷气体
- [0137] 40 金属粉末
- [0138] 42 高能磨机
- [0139] 44 研磨室
- [0140] 46 旋转元件
- [0141] 48 旋转元件 46 的臂
- [0142] 50 研磨球

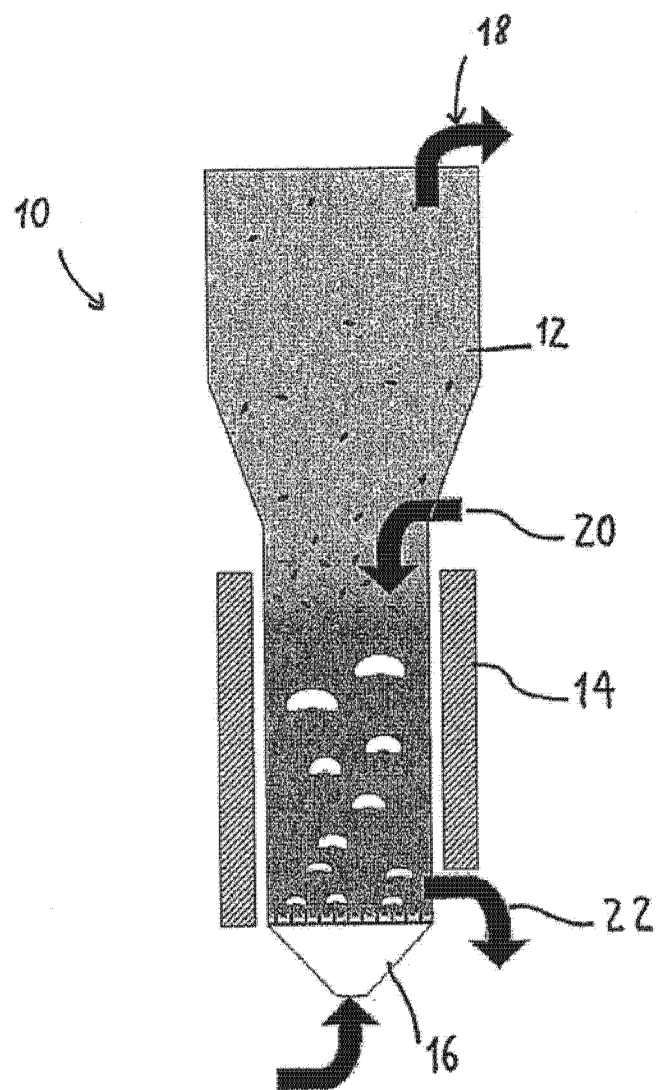


图 1

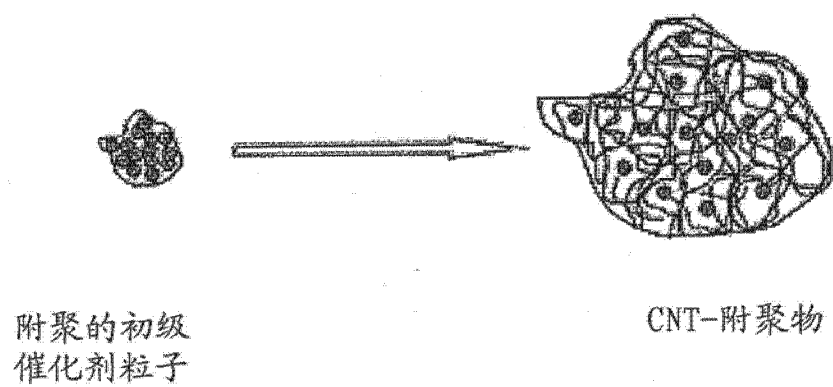


图 2

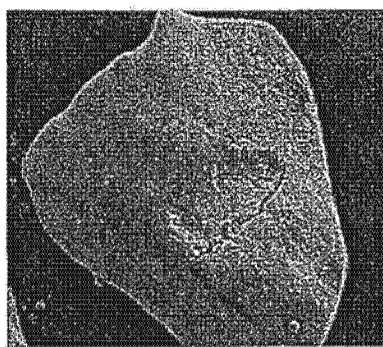


图 3

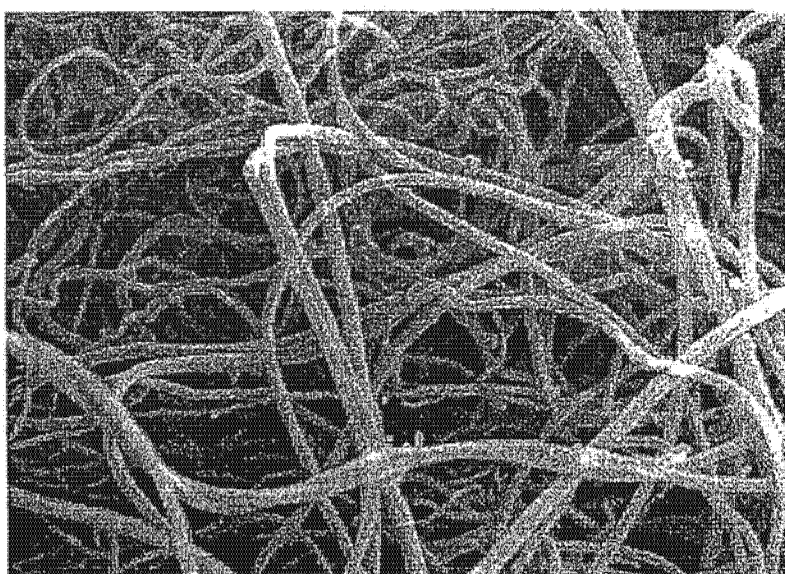


图 4

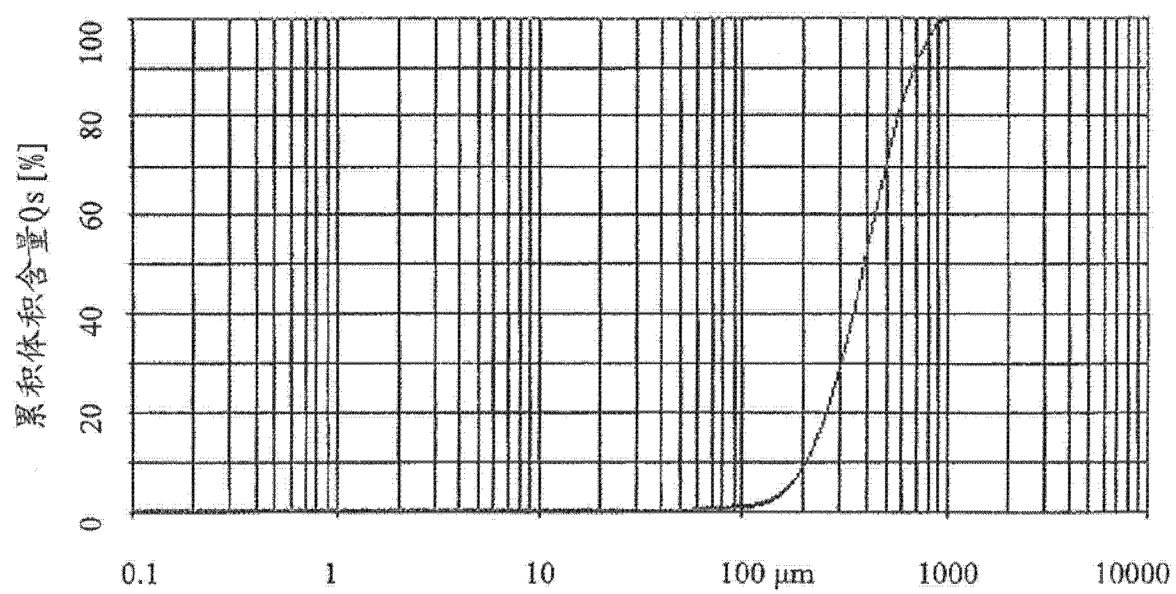


图 5

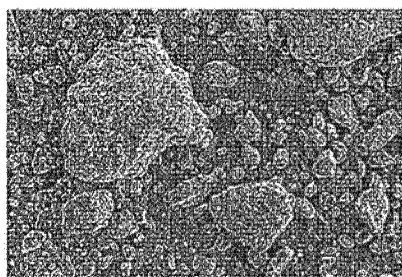


图 6a

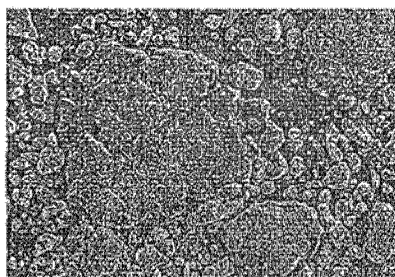


图 6b

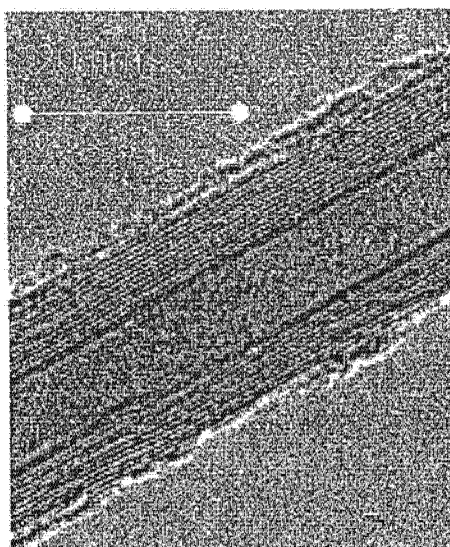


图 6c

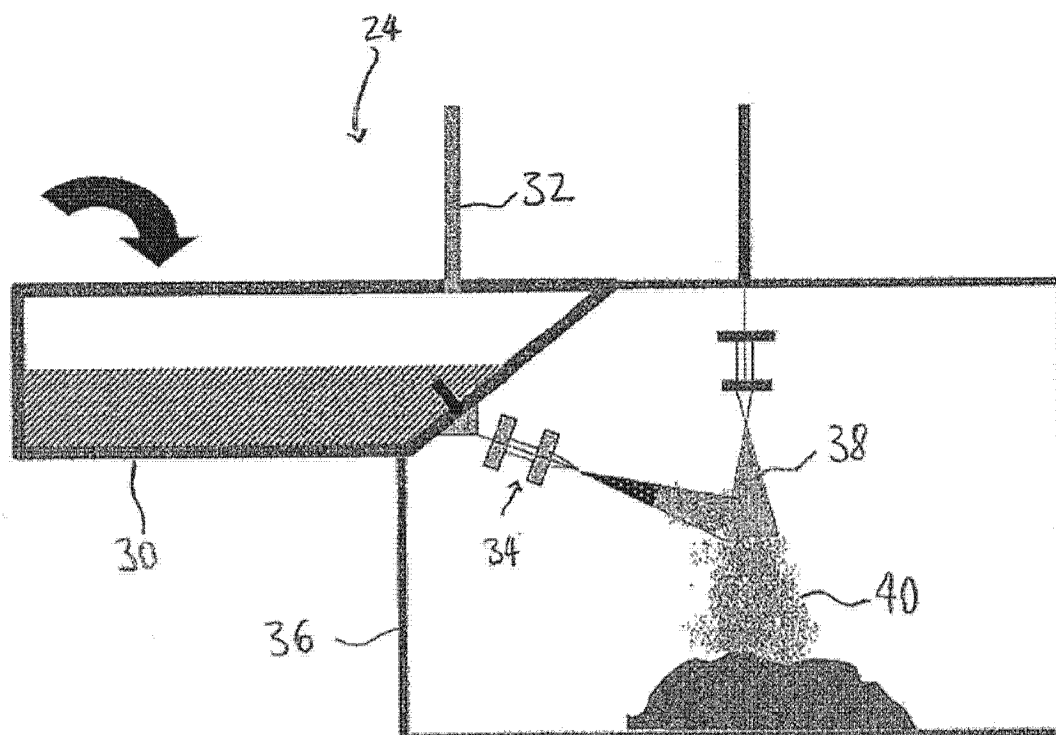


图 7

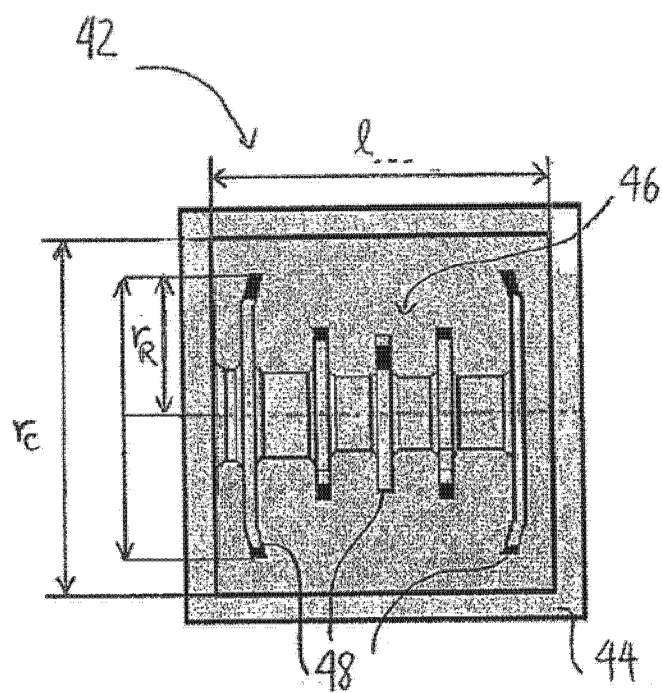


图 8a

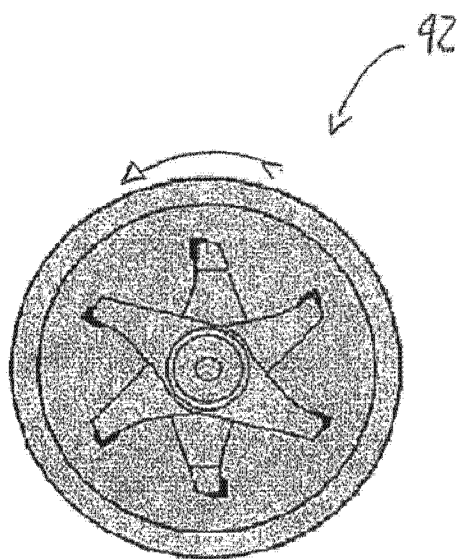


图 8b

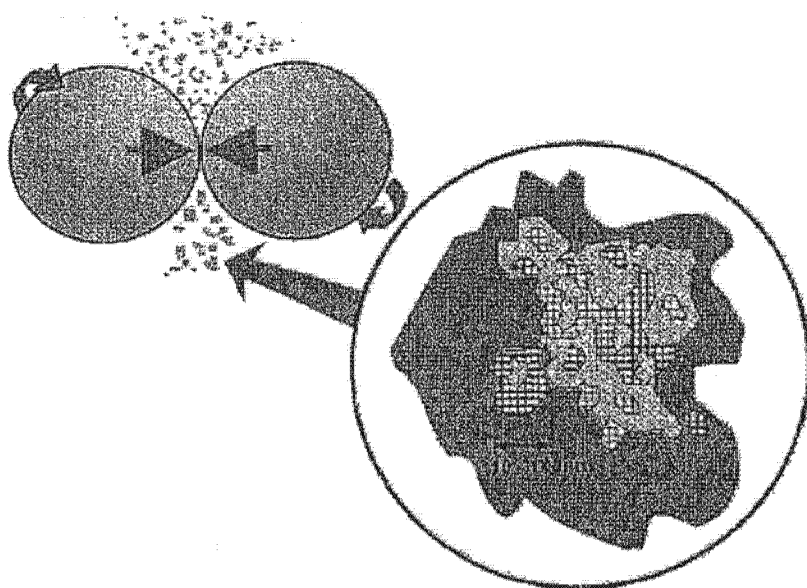


图 9

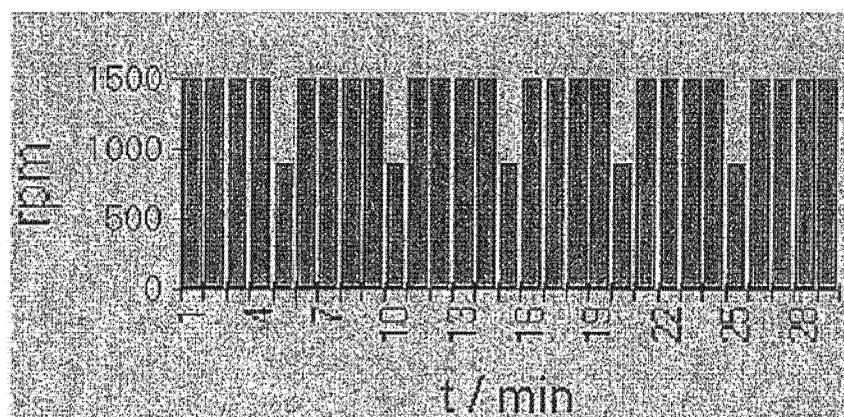


图 10

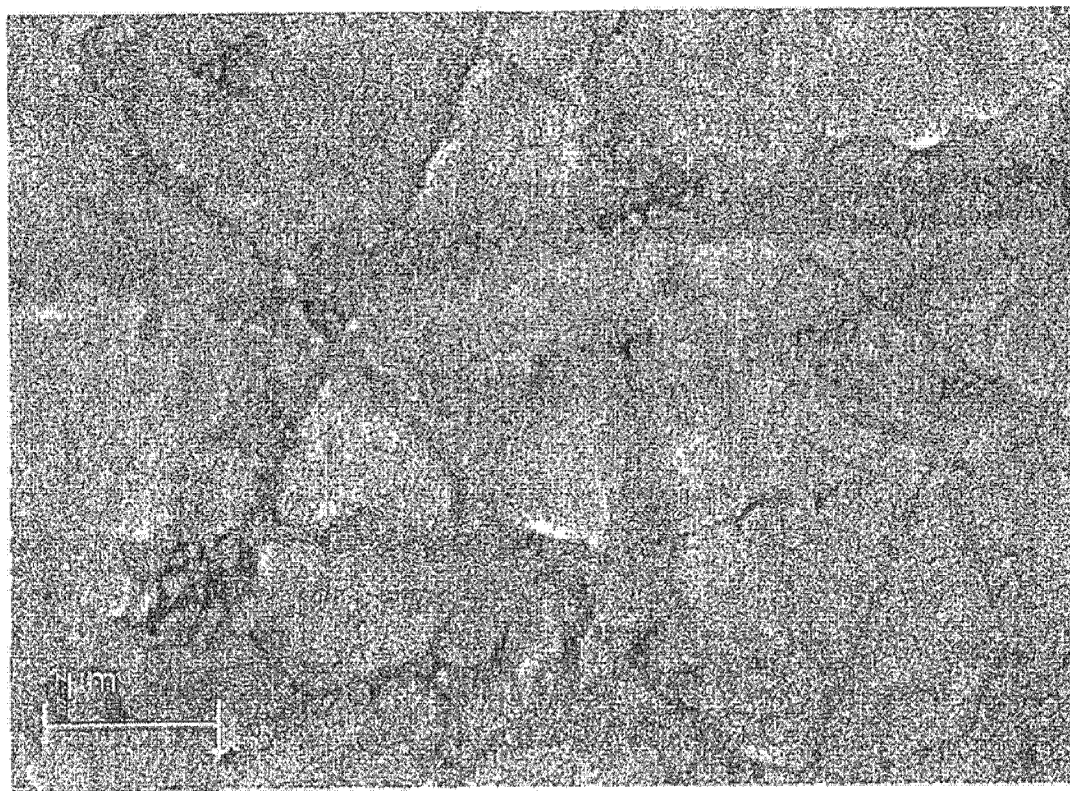


图 11a



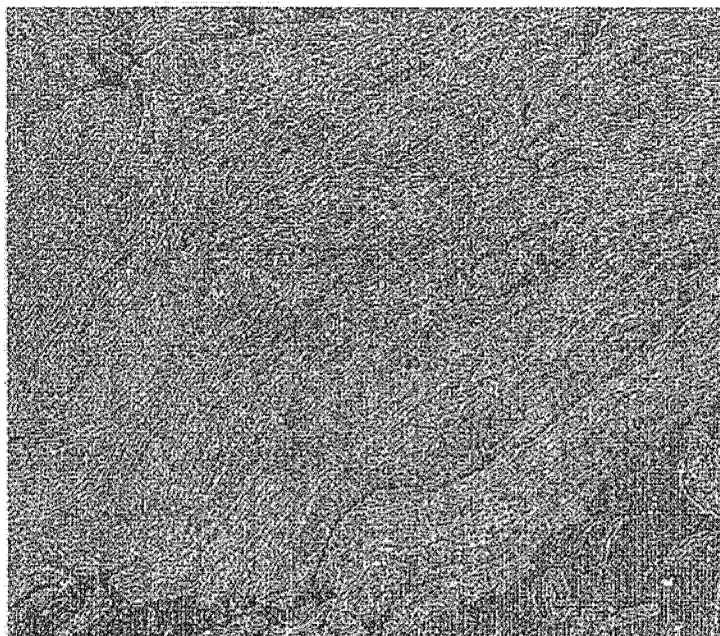


图 11b

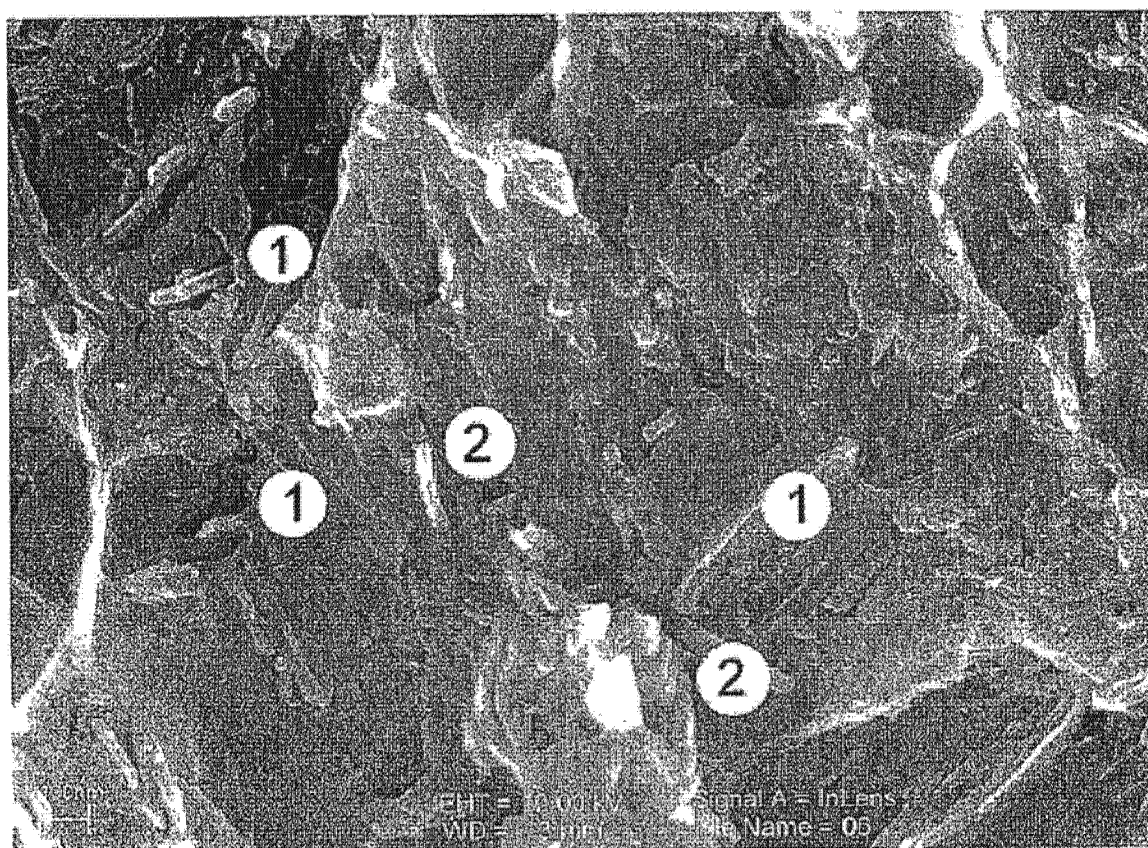


图 12