



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103173645 B

(45) 授权公告日 2014.09.17

(21) 申请号 201310096661.4

CN 1900332 A, 2007.01.24, 全文.

(22) 申请日 2013.03.25

CN 101015808 A, 2007.08.15, 全文.

(73) 专利权人 北京科技大学

审查员 刘锦霞

地址 100083 北京市海淀区学院路 30 号

(72) 发明人 郭志猛 陈存广 罗骥 陈骏

王雯雯 郝俊杰

(74) 专利代理机构 北京金智普华知识产权代理
有限公司 11401

代理人 皋吉甫

(51) Int. Cl.

C22C 1/10 (2006.01)

C22C 21/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 平 1-138133 A, 1989.05.31, 全文.

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种弥散强化铝基复合材料的制备方法

(57) 摘要

一种弥散强化铝基复合材料的制备方法,属于铝基复合材料制备领域。增强颗粒源自溶胶-凝胶法制备的 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉。将工业纯铝或铝合金熔化,经过除气除渣处理,获得干净的纯铝或铝合金熔体;750~850℃时在搅拌作用下将 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉分批加入到纯铝或铝合金熔体中,获得复合熔体,之后施加高能超声处理;CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉的用量为复合熔体的 0.2wt.%~2.0wt.%;将复合熔体降温至 680~720℃,浇注至 250~300℃ 预热过的金属型模具中,冷却后脱模即得弥散强化铝基复合材料。本发明工艺简单,操作方便,工艺稳定,生产成本低,增强颗粒与合金基体界面结合良好,增强颗粒在基体中均匀弥散分布,复合材料性能优异。

1. 一种弥散强化铝基复合材料的制备方法,其特征在于,制备步骤包括:

a、溶胶-凝胶法制备 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉

(1) 以可溶性铜盐和 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 为原料,配制成 $0.1 \sim 25\text{mol/L}$ 的水溶液作为反应母液,配制一定浓度的 NH_4HCO_3 溶液作为沉淀剂,根据 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al_2O_3 含量确定铜盐和 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 的量,依照 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 与 NH_4HCO_3 的摩尔比为 $1:4$ 及 Cu^{2+} 与 NH_4HCO_3 的摩尔比为 $1:2$ 确定 NH_4HCO_3 的量;

(2) 将沉淀剂溶液加入反应母液中,同时向反应体系中加入 $0.5 \sim 1.0\text{mol/L}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节体系 pH 值始终保持中性,持续搅拌 $10 \sim 60\text{min}$ 后超声分散 $5 \sim 30\text{min}$ 得到水溶胶,搅拌速度为 $100 \sim 500\text{r/min}$,超声功率为 $100 \sim 1000\text{W}$;

(3) 将步骤 (2) 所得水溶胶陈化 $10 \sim 24\text{h}$ 后,去除上层清液,离心脱水后得凝胶,在 80°C 下将凝胶烘干后研磨成粉,在 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 空气中煅烧 $60 \sim 120\text{min}$ 即得 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉;

b、高能超声法制备弥散强化铝基复合材料

(1) 将工业纯铝或铝合金置于坩埚电阻炉中,升温至高于工业纯铝或铝合金熔点 $50 \sim 80^\circ\text{C}$ 使其熔化,经过除气除渣处理后,获得干净的纯铝或铝合金熔体;

(2) 继续升温至 $750 \sim 850^\circ\text{C}$,将铝箔包裹的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉用石墨套筒推入熔体内部,同时开启搅拌器,搅拌速度为 $500 \sim 1000\text{r/min}$,搅拌时间为 $10 \sim 30\text{min}$,获得复合熔体;

(4) 高能超声处理复合熔体,频率为 $17 \sim 20\text{kHz}$,最大输出功率为 $1 \sim 2\text{kW}$,处理时间为 $5 \sim 30\text{min}$;

(5) 将步骤 (4) 所得高能超声处理后的复合熔体降温至 $680 \sim 720^\circ\text{C}$,浇注至 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 预热过的金属型模具中,冷却后脱模即得弥散强化铝基复合材料。

2. 根据权利要求 1 所述弥散强化铝基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 a(1) 中所述 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉中 Al_2O_3 含量为 $10\text{wt.}\% \sim 90\text{wt.}\%$ 。

3. 根据权利要求 1 所述弥散强化铝基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 a(1) 中所述可溶性铜盐包括硫酸铜、氯化铜、硝酸铜中的任意一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述弥散强化铝基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 b(1) 中所述铝合金是 Al-Si 、 Al-Cu 、 Al-Mg 、 Al-Zn 系中的任意一种或几种。

5. 根据权利要求 1 所述弥散强化铝基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 b(2) 中所述 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉的加入量为弥散强化铝基复合材料的 $0.2\text{wt.}\% \sim 2.0\text{wt.}\%$ 。

6. 根据权利要求 1 所述弥散强化铝基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤 b(2) 中所述 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉的加入方式为分批加入,均分成 $2 \sim 5$ 等份。

一种弥散强化铝基复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于铝基复合材料制备技术领域,特别是提供了一种纳米颗粒弥散强化铝基复合材料的制备方法。

技术背景

[0002] 铝基复合材料具有重量轻、比强度高、比模量高、热膨胀系数低、耐高温、耐磨损、尺寸稳定等优异的物理性能和力学性能,广泛应用于航空航天、军事国防以及交通运输、电子封装等领域。其中,弥散强化铝基复合材料具有成本低、制备工艺简单、性能更加突出等特点,已逐渐成为国内外铝基复合材料领域的研究热点。常用的弥散强化铝基复合材料制备技术有粉末冶金法和铸造法两种工艺。粉末冶金法的工艺设备复杂、成本偏高,不易制备大体积和形状复杂的零件,而且在生产过程中存在粉末燃烧和爆炸等危险。而铸造法工艺简单,操作方便,可以制备大体积的复合材料,设备投入少,生产成本低,生产率高,适宜工业化规模生产。

[0003] 传统的铝基复合材料是将增强颗粒外加到铝基体中,由于在铝基体中外加颗粒存在着增强颗粒与基体间润湿性差,界面反应难以控制,增强颗粒分布不均匀等缺陷,影响了铝基复合材料的性能。如何改善增强颗粒与基体间的润湿性,提高材料的界面性能,成为当前一个亟待解决的问题。

[0004] 高能超声法是一种将纳米颗粒分散到铝合金熔体中的有效方法。高能超声法的原理是利用超声波在铝合金熔体中产生的声空化效应和声流效应所引起的力学效应中的搅拌、分散、除气等作用来促进纳米颗粒混入铝合金熔体,改善纳米颗粒与铝合金熔体间的润湿性,迫使纳米颗粒在铝合金熔体中均匀分散。高能超声法是一种工艺简便、成本低廉的弥散强化铝基复合材料的制备方法。但是,按照传统铸造工艺将单一增强颗粒外加到铝合金熔体中,在高能超声分散过程中大部分增强颗粒会浮在熔体表面或粘附于熔炼坩埚内壁,不易均匀分散进入整个铝合金熔体中。因此,最终获得的铝基复合材料中增强颗粒宏观上分散不均匀,性能一致性差。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术存在的铝基复合材料中增强颗粒宏观上分散不均匀,性能一致性差的问题,提供一种弥散强化铝基复合材料的制备方法,使其解决以往弥散强化铝基复合材料存在脆性相和材料分布不均匀的缺陷,纳米级 Al_2O_3 颗粒在基体中均匀分布,起到了弥散强化作用,使基体的强度和模量得到明显提高。

[0006] 一种弥散强化铝基复合材料的制备方法,首先采用溶胶-凝胶法制备 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉,使纳米 Al_2O_3 与 CuO 颗粒均匀混合,以保证纳米 Al_2O_3 颗粒后续充分分散进入铝合金熔体内部,再采用高能超声法制备弥散强化铝基复合材料。具体方法包括以下内容:

[0007] 1、溶胶-凝胶法制备 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉

[0008] (1) 以可溶性铜盐和硫酸铝铵 ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) 为原料,配制成 $0.1 \sim 25 \text{ mol/L}$ 的水

溶液作为反应母液,配制一定浓度的碳酸氢铵(NH_4HCO_3)溶液作为沉淀剂,根据 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中 Al_2O_3 含量确定铜盐和硫酸铝铵($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$)的量,依照 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 与 NH_4HCO_3 的摩尔比为 1:4 及 Cu^{2+} 与 NH_4HCO_3 的摩尔比为 1:2 确定 NH_4HCO_3 的量。

[0009] (2) 将沉淀剂溶液加入反应母液中,同时向反应体系中加入 0.5 ~ 1.0 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节体系 pH 值始终保持中性,持续搅拌 10 ~ 60 min 后超声分散 5 ~ 30 min 得到水溶胶,搅拌速度为 100 ~ 500 r/min,超声功率为 100 ~ 1000 W。

[0010] (3) 将上述所得水溶胶陈化 10 ~ 24 h 后,去除上层清液,离心脱水后得凝胶。在 80 °C 下将凝胶烘干后研磨成粉,在 500 ~ 800 °C 空气中煅烧 60 ~ 120 min 即得 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉。

[0011] 2、高能超声法制备弥散强化铝基复合材料

[0012] (1) 将工业纯铝或铝合金置于坩埚电阻炉中,升温至高于工业纯铝或铝合金熔点 50 ~ 80 °C 使其熔化,经过除气除渣处理后,获得干净的纯铝或铝合金熔体。

[0013] (2) 继续升温至 750 ~ 850 °C,将铝箔包裹的 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉用石墨套筒推入熔体内部,同时开启搅拌器,搅拌速度为 500 ~ 1000 r/min,搅拌时间为 10 ~ 30 min,获得复合熔体。

[0014] (4) 高能超声处理复合熔体,频率为 17 ~ 20 KHz,最大输出功率为 1 ~ 2 KW,处理时间为 5 ~ 30 min。

[0015] (5) 将上述复合熔体降温至 680 ~ 720 °C,浇注至 250 ~ 300 °C 预热过的金属型模具中,冷却后脱模即得弥散强化铝基复合材料。

[0016] 步骤 a (1) 中所述 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉中 Al_2O_3 含量为 10wt.% ~ 90 wt.%。

[0017] 步骤 a (1) 中所述可溶性铜盐包括硫酸铜、氯化铜、硝酸铜中的任意一种或几种。

[0018] 步骤 b (1) 中所述铝合金可以是 Al-Si、Al-Cu、Al-Mg、Al-Zn 系中的任意一种或几种。

[0019] 步骤 b (2) 中所述 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉的加入量为弥散强化铝基复合材料的 0.2wt.% ~ 2.0 wt.%。

[0020] 步骤 b (2) 中所述 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉的加入方式为分批加入,均分成 2 ~ 5 等份。

[0021] 与现有技术相比,本发明的优越性在于:

[0022] (1) 采用溶胶-凝胶法制备 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉,使纳米 Al_2O_3 与 CuO 颗粒均匀混合,一方面保证纳米 Al_2O_3 颗粒后续充分分散进入铝合金熔体内部,另一方面在纳米 CuO 与铝熔体发生铝热反应时,由于 Al_2O_3 颗粒的存在,对纳米 CuO 粉末起到一定的“固体稀释作用”,防止反应过程发生爆炸,铝热反应生成的 Cu 起到固溶强化作用,同时改善了 Al_2O_3 颗粒与铝基体的界面润湿性,从而改善了复合材料的界面性能。

[0023] (2) 利用石墨套筒将 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉推入熔体内部,解决了传统增强颗粒加入方式产生的增强颗粒浮在熔体表面或粘附于熔炼坩埚内壁的问题。

[0024] (3) 在高能超声作用下,同时利用剧烈界面反应形成的翻滚扰动,实现界面反应生成的纳米 Al_2O_3 颗粒及 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合粉直接引入的纳米 Al_2O_3 颗粒在整个铝合金熔体中的弥散分布,强化效果进一步增强。

[0025] (4) 采用本发明方法制备的铝基复合材料,具有高耐磨、高韧性的性能,应用前景

广阔。

具体实施方式

[0026] 实施实例 1

[0027] (1) 溶胶-凝胶法制备 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉: 配制 0.1 mol/L CuSO₄、1.4 mol/L NH₄Al(SO₄)₂ 的水溶液作为反应母液, 配制 5.8 mol/L NH₄HCO₃ 溶液作为沉淀剂, 将 500 ml 沉淀剂溶液加入 500 ml 反应母液中, 同时向反应体系中加入 0.5 mol/L NH₃·H₂O 调节体系 pH 值始终保持中性, 以 100 r/min 搅拌速度持续搅拌 10 min 后超声分散 5 min, 超声功率为 100 W。将上述所得水溶胶陈化 10 h 后, 去除上层清液, 离心脱水后得凝胶。在 80 °C 下将凝胶烘干后研磨成粉, 在 500 °C 空气中煅烧 60 min 即得 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉, 其中 Al₂O₃ 含量为 90wt. %。

[0028] (2) 高能超声法制备弥散强化铝基复合材料: 将 500 g 工业纯铝置于坩埚电阻炉中, 升温至 710 °C 使其熔化, 经过除气除渣处理后, 获得干净的纯铝熔体。继续升温至 750 °C, 将 10 g CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉均分 5 份, 铝箔包裹后用石墨套筒推入铝熔体内部, 以 1000 r/min 搅拌速度搅拌 10 min, 获得复合铝熔体。之后对复合铝熔体施加频率 20 KHz、最大输出功率 1 KW 的超声处理 30 min。将上述熔体降温至 680 °C, 浇注至 250 °C 预热过的金属型模具中, 冷却后脱模即得弥散强化铝基复合材料。

[0029] 实施实例 2

[0030] (1) 溶胶-凝胶法制备 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉: 配制 5.8 mol/L Cu(NO₃)₂、10 mol/L NH₄Al(SO₄)₂ 的水溶液作为反应母液, 配制 51.6 mol/L NH₄HCO₃ 溶液作为沉淀剂, 将 500 ml 沉淀剂溶液加入 500 ml 反应母液中, 同时向反应体系中加入 1.0 mol/L NH₃·H₂O 调节体系 pH 值始终保持中性, 以 500 r/min 搅拌速度持续搅拌 60 min 后超声分散 30 min, 超声功率为 1000 W。将上述所得水溶胶陈化 24 h 后, 去除上层清液, 离心脱水后得凝胶。在 80 °C 下将凝胶烘干后研磨成粉, 在 900 °C 空气中煅烧 120 min 即得 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉, 其中 Al₂O₃ 含量为 10wt. %。

[0031] (2) 高能超声法制备弥散强化铝基复合材料: 将 800 g 2024 铝合金置于坩埚电阻炉中, 升温至 750 °C 使其熔化, 经过除气除渣处理后, 获得干净的纯铝熔体。继续升温至 850 °C, 将 1.6 g CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉均分 2 份, 铝箔包裹后用石墨套筒推入铝熔体内部, 以 500 r/min 搅拌速度搅拌 30 min, 获得复合铝熔体。之后对复合铝熔体施加频率 17 KHz、最大输出功率 2 KW 的超声处理 5 min。将上述熔体降温至 700 °C, 浇注至 300 °C 预热过的金属型模具中, 冷却后脱模即得弥散强化铝基复合材料。

[0032] 实施实例 3

[0033] (1) 溶胶-凝胶法制备 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉: 配制 3.2 mol/L CuCl₂、5 mol/L NH₄Al(SO₄)₂ 的水溶液作为反应母液, 配制 26.4 mol/L NH₄HCO₃ 溶液作为沉淀剂, 将 500 ml 沉淀剂溶液加入 500 ml 反应母液中, 同时向反应体系中加入 0.8 mol/L NH₃·H₂O 调节体系 pH 值始终保持中性, 以 300 r/min 搅拌速度持续搅拌 30 min 后超声分散 20 min, 超声功率为 600 W。将上述所得水溶胶陈化 18 h 后, 去除上层清液, 离心脱水后得凝胶。在 80 °C 下将凝胶烘干后研磨成粉, 在 750 °C 空气中煅烧 90 min 即得 CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉, 其中 Al₂O₃ 含量为 50wt. %。

[0034] (2) 高能超声法制备弥散强化铝基复合材料:将 400 g 6063 铝合金置于坩埚电阻炉中,升温至 730 °C 使其熔化,经过除气除渣处理后,获得干净的纯铝熔体。继续升温至 800 °C,将 4 g CuO/Al₂O₃ 纳米复合粉均分 4 份,铝箔包裹后用石墨套筒推入铝熔体内部,以 800 r/min 搅拌速度搅拌 20 min,获得复合铝熔体。之后对复合铝熔体施加频率 19 KHz、最大输出功率 1.5 KW 的超声处理 15 min。将上述熔体降温至 720 °C,浇注至 300 °C 预热过的金属型模具中,冷却后脱模即得弥散强化铝基复合材料。