

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 10 月 5 日 (05.10.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/166444 A1

- (51) 国际专利分类号:
C22C 21/02 (2006.01) C22C 1/03 (2006.01)
C22C 1/06 (2006.01) C22C 32/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/086358
- (22) 国际申请日: 2016 年 6 月 20 日 (20.06.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610203245.3 2016 年 4 月 1 日 (01.04.2016) CN
- (71) 申请人: 江苏大学 (JIANGSU UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。江苏苏美达车轮有限公司 (SUMEC WHEELS CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省扬州市宝应县宝胜路 8 号, Jiangsu 225800 (CN)。
- (72) 发明人: 赵玉涛 (ZHAO, Yutao); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。彭原璞 (PENG, Yuanpu); 中国江苏省扬州市宝应县宝胜路

8 号, Jiangsu 225800 (CN)。范同祥 (FAN, Tongxiang); 中国上海市东川路 800 号上海交通大学, Shanghai 200240 (CN)。伍喜周 (KAI, Xizhou); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。陈刚 (CHEN, Gang); 中国江苏省镇江市学府路 301 号, Jiangsu 212013 (CN)。王文玲 (WANG, Wenling); 中国江苏省扬州宝应县宝胜路 8 号, Jiangsu 225800 (CN)。

(74) 代理人: 北京德崇智捷知识产权代理有限公司 (JW IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区酒仙桥路 14 号 A5 楼 7 层 701, Beijing 100015 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[见续页]

(54) Title: ANTI-FATIGUE IN-SITU ALUMINIUM-BASED COMPOSITE MATERIAL FOR HEAVY-LOAD HUBS AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料及其制备方法

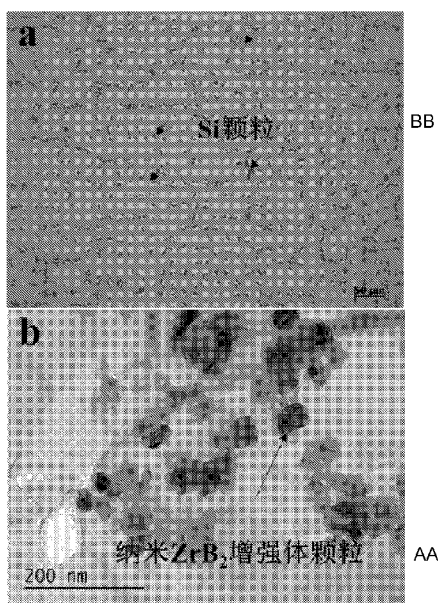


图 2

AA Nano ZrB₂ reinforcement particles
BB Si particles

(57) Abstract: Provided are an anti-fatigue in-situ aluminium-based nano-composite material for heavy-load automobile hubs and a preparation method therefor. By means of the fine adjustment of components and a forming process, in situ nano-compositing, micro-alloying and rapid compression moulding techniques are combined. That is, after the addition of elements Zr and B, an in-situ reaction occurs to form a nano ZrB₂ ceramic reinforcement which is distributed in aluminium crystals and crystal boundaries and bonded to a metallurgical interface kept firm with the matrix. Moreover, with rare earth elements Er and Y and element Zr as addition ingredients and after the increase in the contents of Cr and Mn, a structure having fine aluminium crystal grains with a large number of micro-alloyed nano precipitated particles contained in the grains, fine and round eutectic silicon grains and a fine Mg₂Si phase mainly dispersed inside the grains is obtained in the process of the rapid compression moulding and thermal treatment of the hubs; and thus, the tensile strength, the yield strength and the fatigue strength of an alloy are effectively improved.

(57) 摘要: 一种重载汽车轮毂用抗疲劳原位铝基纳米复合材料及其制备方法。通过成分和成型工艺微调, 将原位纳米复合化、微合金化以及快速增压成型技术相结合。即通过添加 Zr 和 B 元素原位反应形成分布于铝晶内和晶界, 且与基体保持牢固的冶金界面结合的纳米 ZrB₂ 陶瓷增强体; 同时将稀土元素 Er 和 Y 以及 Zr 元素作为添加成分, 并提高 Cr 和 Mn 的含量, 在轮毂快速增压成型和热处理过程中获得铝晶粒细小且晶内包含大量微合金化纳米析出粒子、共晶硅颗粒细小圆整、Mg₂Si 相细小且主要分布于晶粒内部的组织; 从而有效提高合金的抗拉强度、屈服强度和疲劳强度。



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW。

HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,
CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG)。

- (84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及铝基复合材料，特指一种重载汽车轮毂用轻质高强抗疲劳原位A356.2-X基复合材料及其制备方法。

背景技术

重载汽车是指除普通乘用车以外的中型、大型汽车，尤其是现代房车、客车、特种装备车等，所用轮毂与普通乘用车相比其强度、模量、抗疲劳性能及安全性要求更高（其强度与轿车铝轮毂相比提高 30%，抗疲劳性能提高 2 倍）。轮毂作为汽车行驶系统中的重要部件之一，也是一种要求较高的保安件，它不仅承载汽车的重量，同时也体现着汽车的外观造型。近十年来，全球铝合金汽车轮毂产量的年平均增长率达 7.6%。当前，为顺应汽车轻量化及节能减排的发展趋势，愈来愈多的重载汽车倾向采用重量轻、散热性好、造型美观、经济环保的高性能铝合金轮毂。然而，目前汽车用铝轮毂广泛采用的 A356.2 合金材料性能仅能满足普通乘用车的要求，难以满足重载汽车尤其是高性能重载汽车对铝轮毂更高强度、更高疲劳寿命的要求。其中，缩孔、缩松、气孔和夹杂物等铸造缺陷，粗大铝晶粒的循环塑性变形，粗大共晶硅粒子和铁基金属间化合物断裂是导致疲劳裂纹萌生和断裂的主要原因。

对现有的技术文献和综述文献调研表明，目前主要通过大量的稀土元素合金化，并结合熔体净化、变质，以及苛刻的热处理工艺来进一步提高铝制轮毂的强韧性和疲劳性能（如：专利 CN103774001，CN103773999，CN10377003，JP52148412-A，EP274972-A）；然而，上述苛刻的工艺技术依然存在着以下的缺点和不足（1）大量价格昂贵的稀土元素的使用，如 Sc、Gd 等，使轮毂的制造成本大幅提高，且力学性能提高不显著，不利于高性能轮毂的生产和普及；（2）合金化不能有效提高材料的模量，从而不能从根本上提高材料的刚度，抗疲劳变形能力差，轻量化效益不明显。因此，随着近年来重载汽车铝轮毂市场的迅猛发展（以国际房车市场为例，2014 年全球房车保有量约为 3000 万辆，当年房车用高性能铝合金轮毂需求量约为 2000 万只），迫切需要开发重载汽车铝轮毂用新材料、新技术，推动高性能铝轮毂产业的发展。

发明内容

本发明的目的就在于针对现有 A356.2 合金不能满足重载汽车对铝轮毂更高强度、模

量、更高疲劳寿命要求的技术不足，在 A356.2 合金的基础上，通过成分和成型工艺微调，将原位纳米复合化、微合金化以及快速增压成型技术相结合，协同提高复合材料轮毂的强韧性和抗疲劳性能，其中规模生产的高性能轮毂抗疲劳能力达美国标准 SAE J1204 的 2.5 倍，产品在 1.5×10^5 次弯曲疲劳试验、 1.5×10^6 次径向疲劳试验情况下不出现裂纹。

铝基复合材料的化学成分，按照质量百分比计算为：Si 6.8-7.5，Zr 3.0-5.0，B 0.5-1.0，Mg 0.3-0.45，Er 0.18-0.25，Y 0.18-0.25，Cr 0.15-0.22，Mn 0.1-0.12，Ti 0.1-0.15，Fe 0.08-0.12，Cu 0.05-0.1，余量为 Al。

本发明首先对熔融的 A356.2 合金中进行微合金化元素成分调控（Er、Y、Zr、Cr 和 Mn）并均匀分散，然后引入 B 元素与合金中的 Zr 元素原位合成纳米 ZrB_2 陶瓷增强体，最后采用增压重力铸造快速顺序凝固成型技术并结合热处理技术获得组织致密，铝基体晶粒细小且晶内包含大量微合金化纳米析出粒子，共晶硅颗粒细小圆整， Mg_2Si 相细小且主要分布于晶粒内部，同时基体包含大量弥散纳米 ZrB_2 陶瓷增强体的高强韧、高抗疲劳老性能的 A356.2-X 铝基复合材料轮毂。

本发明的一种轻质高强抗疲劳重载轮毂用原位纳米颗粒强化 A356.2-X 基复合材料及其制备技术，通过纳米复合化、微合金并结合增压快速成型技术，有效细化铝基体晶粒、细化 Al-Si 共晶团、减小粗大富铁相、并在基体中获得大量均匀细小的微合金析出相和纳米陶瓷增强相的同时，减少组织缩孔和疏松等铸造缺陷，显著提高材料的疲劳抗力并减少疲劳裂纹源，大幅提高轮毂的抗疲劳性能。

本发明的制备方法包括以下步骤：

（1）微合金化：首先对熔化并保温的 A356.2 合金熔体精炼除气，然后在熔体表面均匀撒上一层覆盖剂，再将微合金化元素中间合金通过钟罩压入精炼除气后的 A356.2 铝合金熔体中，并用石墨转子搅拌均匀，静置待用。

所述熔化并保温的温度为 750-760℃。

所述微合金化元素中间合金为 Al-Zr，Al-Er，Al-Y，Al-Cr 和 Al-Mn。

（2）原位纳米复合化：将含 B 合金或硼盐采用石墨钟罩压入步骤（1）制备的微合金化的 A356.2 铝合金熔体中，同时启动石墨搅拌转子促进含 B 合金的熔化，或促进硼盐与微合金化的 A356.2 铝合金熔体充分接触并有效吸收 B 元素，使引入的 B 元素与熔体微合金处理时引入的 Zr 元素原位反应合成 ZrB_2 纳米陶瓷增强体，获得复合材料熔体并静置待用。

增压重力铸造快速顺序凝固成型：将步骤（2）制备的复合材料熔体转入

增压重力铸造快速顺序凝固轮毂成型设备的保温炉中，进行轮毂的铸造成型；设备具体结构及工作方式见中国专利 CN 201510001789.7。

(3) 热处理：将步骤(3)获得铸造轮毂进行热处理，以实现微合金化元素相的有效析出，共晶硅颗粒的细化和圆钝化，最终获得复合材料轮毂。

所述的微合金化，是调整 A356.2 合金的成分，将稀土元素 Er 和 Y 以及 Zr 元素作为添加成分，并提高 Cr 和 Mn 的含量。目的是在合金凝固前期，通过 Er、Y、Zr 与 Al 结合，形成 Al_3Er ， Al_7Y 和 Al_3Zr 与 $\alpha\text{-Al}$ 具有良好界面共格细小金属间化合物，可作为铝相的高效异质形核核心，而且可显著提高成分过冷度和成分过冷区域，提高形核率，细化初生 $\alpha\text{-Al}$ 相；在铝-硅共晶团的形成过程中稀土元素 Er 和 Y 可吸附于共晶硅表面抑制硅相的横向生长细化共晶团，并在后续热处理时获得细小圆整的硅颗粒；凝固后，固溶于合金中的 Er、Y、Zr 元素可在晶粒内部形成大量的与铝具有良好界面共格结构的 L_{12} 型纳米析出相（如 Al_3Zr ， Al_3Er 等），有效阻碍位错的交滑和交滑移，显著提高铝晶粒的疲劳抗力避免铝晶粒的循环疲劳塑性变形，含量提高的 Cr 和 Mn 元素不仅可与合金中的铁结合形成细小的析出避免粗大易于成为疲劳裂纹源的粗大富铁相的产生，而且还可有效抑制 Mg_2Si （A356.2 的主要强化相）在晶界析出，提高材料的强韧性，降低晶界疲劳开裂的风险。

所述的微合金化，调整后使 A356.2 合金熔体中元素的质量百分比含量分别为 Zr 3.0-5.0，Er 0.18-0.25，Y 0.18-0.25，Cr 0.15-0.22，Mn 0.1-0.12。

所述的微合金化元素中间合金优先考虑合金元素含量高、杂质元素含量低的中间合金（杂质元素 $<0.05\text{wt.}\%$ ），如：Al-15Zr，Al-20Er，Al-20Y，Al-20Cr 和 Al-10Mn，以减少中间合金的用量，并避免中间合金中其他杂质元素的引入给合金成分调控带来困难或造成产品性能不稳定。

所述的原位纳米复合化，是指利用 ZrB_2 的吉布斯自由能低，且 Zr 在 Al 中具有低溶解度和低热扩散系数的热力学-动力学特性，在微合金化后的熔体中引入 B 元素，使之与合金中引入的 Zr 元素原位生成弥散的纳米 ZrB_2 陶瓷增强体，其尺寸为 15-75nm，含量为 2.57-5.14 wt.%。一方面，熔体中生成的纳米 ZrB_2 与 Al_3Zr 存在 $\text{ZrB}_2 + 4\text{Al} \rightleftharpoons 2\text{AlB}_2 + \text{Al}_3\text{Zr}$ 动态平衡反应，并借助 $\text{Liquid} + \text{Al}_3\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{-Al}$ 的包晶反应形成大量游离的 $\alpha\text{-Al}$ 晶核，强化 Al_3Zr 的异质形核性能，高效细化基体晶粒；另一方面，原位合成的 ZrB_2 陶瓷增强体在合金凝固后弥散于基体中，发挥弥散强化、承载强化的同时，通过增强体与基体之间

的物理失配（热膨胀和模量等）提高增强体周围的位错密度，有效强化、硬化基体，显著提高基体的抗疲劳强度。

所述的增压重力铸造快速顺序凝固成型，是在原有重力铸造设备的基础上加装进料口冷却系统和增压机构，并改造实现模具的分段冷却，使注入型腔的熔体（合金或复合材料）的进料口部分首先凝固封闭模腔，然后启动增压机构使密闭的熔体在一定的压力（50-250MPa）下调控模具冷却系统，实现铸件的快速顺序凝固，设备具体结构及工作方式见中国专利 CN 201510001789.7；通过增压系统及其配套机构的添加和升级，增大液固界面前沿的温度梯度，增加枝晶间液态熔体的补缩压力，有效减少组织缩孔、缩松等铸造缺陷并细化组织，减少疲劳裂纹源并提高基体的强度和疲劳抗力。本发明的增压重力铸造快速顺序凝固成型技术相对于传统的压力铸造（低压铸造和压铸），具有设备改造投入小、可生产较复杂结构铸件（轮毂等）、压力调节灵活的特点。

本发明的一种轻质高强抗疲劳重载轮毂用原位纳米颗粒强化 A356.2-X 基复合材料及其制备技术，通过纳米复合化、微合金化并结合增压快速成型技术，有效细化铝基体晶粒、细化 Al-Si 共晶团、减小粗大富铁相、并在基体中获得大量均匀细小的微合金析出相和纳米陶瓷增强相的同时，实现熔体在一定压力下的顺序凝固、减少组织缩孔和疏松等铸造缺陷，显著提高材料的疲劳抗力并减少疲劳裂纹源，大幅提高轮毂的抗疲劳性能。轻质高强抗疲劳重载轮毂用原位纳米颗粒强化 A356.2-X 基复合材料轮毂产品执行的质量标准按照美国标准，主要包括：SAE J1204 旅居车和多功能挂车车轮试验规程、SAE J267 卡车和公共汽车车轮性能要求和试验规程、SAE J1992 军用车车轮/轮辋试验规程和性能要求、SAE J175 道路车辆车轮冲击试验规程等。

附图说明

图1为本发明制备的轻质高强抗疲劳重载轮毂用原位纳米颗粒强化A356.2-X基复合材料轮毂XRD分析图谱；图谱中除了Al的衍射峰外，可以明显地看出 ZrB_2 和Si相得衍射峰。

图2为本发明制备的轻质高强抗疲劳重载轮毂用原位纳米颗粒强化A356.2-X基复合材料轮毂组织图；（a）基体中硅颗粒的形貌分布-OM照片（b）晶粒内部原位合成的纳米 ZrB_2 增强体-TEM照片；从图2a复合材料的金相组织照片可以看出采用本专利所制备的复合材料中Si相呈细小的球状，从图2b复合材料的透射电镜照片可以看出所制备的复合材料晶粒内部分散有弥散的纳米 ZrB_2 原位纳米陶瓷增强相。

图3所示为仅将纳米复合化和增压快速成型技术相结合制备的A356.2复合材料轮毂的

组织图；可以看出，与实施例2中将微合金化、原位纳米复合化以及增压快速成型三者相结合制备的复合材料轮毂相比（图2a），仅将纳米复合化和增压快速成型技术相结合制备的A356.2复合材料轮毂晶粒粗大，Si相也相对粗大且均匀性较差。

图4为本发明制备的轻质高强抗疲劳重载轮毂用原位纳米颗粒强化A356.2-X基复合材料轮毂实物图。

具体实施方式

以下结合附图对本发明实施方案进一步描述：以下实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

实施例1

以Al-15Zr，Al-20Er，Al-20Y，Al-20Cr，Al-10Mn和Al-10B中间合金，以及A356.2合金为原料，采用增压重力铸造快速顺序凝固成型技术制备A356.2-X复合材料轮毂。

将熔融的500Kg商用A356.2合金（750-760℃）转入保温除气中间包中，将反向转动且中间可通氩气的石墨转子放入中间包中进行精炼除气，时间为5min；然后在中间包的合金熔体表面均匀撒上一层覆盖剂，待覆盖剂在合金表层均匀分散并形成保护膜后，将称量好的Al-15Zr，Al-20Er，Al-20Y，Al-20Cr和Al-10Mn中间合金采用石墨钟罩透过覆盖剂压入合金熔体中，并结合石墨转子的反向转动15min促进中间合金的快速熔化和均匀分散，静置5-10min待用，调整后使合金中元素的质量百分比含量分达到Zr 3.5，Er 0.2，Y 0.2，Cr 0.18，Mn 0.11；再将称量好的Al-10B中间合金采用钟罩压入熔体并采用石墨转子搅拌10min，使B元素（含量为A356.2-X复合材料轮毂的0.65wt.%）与熔体中均匀分散的Zr元素，原位反应合成均匀分散的纳米 ZrB_2 陶瓷增强体；去除石墨搅拌转子，关闭保温加热将复合熔体降温至720-730℃并去除表面覆盖剂，获得复合材料熔体并静置5-10min待用；将复合熔体转入增压重力铸造快速顺序凝固成型设备的保温炉中进行轮毂的铸造成型（增压凝固压力150MPa），最后将轮毂铸坯热处理获得机加工轮毂毛坯。

取样分析表明，T6（545℃×3.5h + 135℃×3h）处理后，轮辐的弹性模量为77GPa，强度达到了325MPa，延伸率为13.6%，实现了 1.2×10^5 次弯曲疲劳试验、 1.3×10^6 次径向疲劳试验情况下不出现裂纹，超过了美国SAE J1204房车轮毂标准要求（抗拉强度300MPa，延伸率10%， 5×10^4 次弯曲疲劳试验、 6×10^5 次径向疲劳试验）。

实施例2

以Al-15Zr，Al-20Er，Al-20Y，Al-20Cr，和Al-10Mn中间合金， KBF_4 ，以及A356.2

合金为原料，采用增压重力铸造快速顺序凝固成型技术制备A356.2-X复合材料轮毂。

采用Al-15Zr, Al-20Er, Al-20Y, Al-20Cr, 和Al-10Mn中间合金引入微合金化元素，首先调整使合金中元素的质量百分比含量分达到Zr 4.5, Er 0.25, Y 0.18, Cr 0.22, Mn 0.12, 具体步骤与实施例1相同；再将称量好的 KBF_4 采用钟罩压入熔体并采用石墨转子搅拌10min, 使B元素（含量为A356.2-X复合材料轮毂的0.89wt.%）与熔体中均匀分散的Zr元素，原位反应合成均匀分散的纳米 ZrB_2 陶瓷增强体；去除石墨搅拌转子，关闭保温加热将复合熔体降温至720-730℃并去除表面覆盖剂，获得复合材料熔体并静置5-10min待用；将复合熔体转入增压重力铸造快速顺序凝固成型设备的保温炉中进行轮毂的铸造成型（增压凝固压力250MPa），最后将轮毂铸坯热处理获得机加工轮毂毛坯；如图1, 2所示分别为采用本实施例工艺方案所制备的A356.2-X基复合材料轮毂的XRD图谱和组织图，图4为本发明制备的轻质高强抗疲劳重载轮毂用原位纳米颗粒强化A356.2-X基复合材料轮毂实物图。

取样分析表明，T6（545℃×3.5h + 135℃×3h）处理后，轮辐的弹性模量为80GPa，强度达到了345MPa，延伸率为13%，实现了 1.5×10^5 次弯曲疲劳试验、 1.5×10^6 次径向疲劳试验情况下不出现裂纹，超过了美国SAE J1204房车轮毂标准要求（抗拉强度300MPa，延伸率10%， 5×10^4 次弯曲疲劳试验、 6×10^5 次径向疲劳试验）

实施例3

以Al-15Zr, Al-15Er, Al-10Y, Al-5Cr和Al-10Mn中间合金， KBF_4 ，以及A356.2合金为原料，采用增压重力铸造快速顺序凝固成型技术制备A356.2-X复合材料轮毂。

采用Al-15Zr, Al-15Er, Al-10Y, Al-5Cr和Al-10Mn中间合金引入微合金化元素，首先调整使合金中元素的质量百分比含量分达到Zr 4.0, Er 0.2, Y 0.25, Cr 0.18, Mn 0.1, 具体步骤与实施例1相同；再将称量好的 KBF_4 采用钟罩压入熔体并采用石墨转子搅拌10min, 使B元素（含量为A356.2-X复合材料轮毂的0.77wt.%）与熔体中均匀分散的Zr元素，原位反应合成均匀分散的纳米 ZrB_2 陶瓷增强体；去除石墨搅拌转子，关闭保温加热将复合熔体降温至720-730℃并去除表面覆盖剂，获得复合材料熔体并静置5-10min待用；将复合熔体转入增压重力铸造快速顺序凝固成型设备的保温炉中进行轮毂的铸造成型（增压凝固压力50MPa），最后将轮毂铸坯热处理获得机加工轮毂毛坯。

取样分析表明，T6（545℃×3.5h + 135℃×3h）处理后，轮辐的弹性模量为79GPa，强度达到了315MPa，延伸率为14.7%，实现了 1×10^5 次弯曲疲劳试验、 1.2×10^6 次径向疲劳试验情况下不出现裂纹，超过了美国SAE J1204房车轮毂标准要求（抗拉强度300MPa，

延伸率10%， 5×10^4 次弯曲疲劳试验、 6×10^5 次径向疲劳试验)

对比实施方式

对比实施例1

以Al-15Zr中间合金， KBF_4 ，以及A356.2合金为原料，采用增压重力铸造快速顺序凝固成型技术制备A356.2基复合材料轮毂（未采用微合金化）。

采用Al-15Zr中间合金引入Zr元素，并调整使合金中Zr元素的质量百分比含量分达到4wt.%，具体步骤与实施例1相同；再将称量好的 KBF_4 采用钟罩压入熔体并采用石墨转子搅拌10min，使B元素（含量为合金的1.09wt.%，使合金中Zr和B的摩尔比为1:2）与熔体中均匀分散的Zr元素原位反应合成均匀分散的纳米 ZrB_2 陶瓷增强体；去除石墨搅拌转子，关闭保温加热将复合熔体降温至720-730℃并去除表面覆盖剂，获得复合材料熔体并静置5-10min待用；将复合熔体转入增压重力铸造快速顺序凝固成型设备的保温炉中进行轮毂的铸造成型（增压凝固压力250MPa），最后将轮毂铸坯热处理获得机加工轮毂毛坯；如图3所示为仅将纳米复合化和增压快速成型技术相结合制备的A356.2复合材料轮毂的组织图。可以看出，与实施例2中将微合金化、原位纳米复合化以及增压快速成型三者相结合制备的复合材料轮毂相比（图2a），本对比实施例中制备的复合材料轮毂晶粒粗大，Si相也相对粗大且均匀性较差。

取样分析表明，T6（545℃×3.5h + 135℃×3h）处理后，轮辐的弹性模量为80.3GPa，强度达为305MPa，延伸率为10.7%， 1.0×10^5 次弯曲疲劳试验、 7.8×10^5 次径向疲劳试验情况下未出现裂纹，虽然超过了美国SAE J1204房车轮毂标准要求（抗拉强度300MPa，延伸率10%， 5×10^4 次弯曲疲劳试验、 6×10^5 次径向疲劳试验），但与实施例2中将微合金化、原位纳米复合化以及增压快速成型相结合制备的复合材料轮毂相比，性能仍有大幅降低。

对比实施例2

以Al-15Zr，Al-20Er，Al-10Y，Al-10Cr，和Al-10Mn中间合金，以及A356.2合金为原料，采用增压重力铸造快速顺序凝固成型技术制备A356.2合金轮毂（未采用纳米复合化）。

采用Al-15Zr，Al-20Er，Al-10Y，Al-10Cr，和Al-10Mn中间合金引入微合金化元素，首先调整使合金中元素的质量百分比含量分达到Zr 0.5，Er 0.25，Y 0.18，Cr 0.22，Mn 0.12，具体步骤与实施例1相同；然后去除石墨搅拌转子，关闭保温加热将合金熔体降温至720-730℃并去除表面覆盖剂，获得复合材料熔体并静置5-10min待用；将复合熔体转入增压重力铸造快速顺序凝固成型设备的保温炉中进行轮毂的铸造成型（增压凝固压力250MPa），最后将轮毂铸坯热处理获得机加工轮毂毛坯。

取样分析表明, T6 (545°C×3.5h + 135°C×3h) 处理后, 轮辐的弹性模量为71GPa, 强度为302MPa, 延伸率为12.1%, 6×10^4 次弯曲疲劳试验、 7.4×10^5 次径向疲劳试验情况下未出现裂纹, 虽然达到了美国SAE J1204房车轮毂标准要求 (抗拉强度300MPa, 延伸率10%, 5×10^4 次弯曲疲劳试验、 6×10^5 次径向疲劳试验)。但与实施例2中将微合金化、原位纳米复合化以及增压快速成型相结合制备的复合材料轮毂相比, 性能仍有大幅降低。

对比实施例3

以Al-15Zr, Al-20Er, Al-10Y, Al-10Cr, 和Al-10Mn中间合金, KBF₄, 以及A356.2合金为原料, 采用普通重力铸造成型技术制备A356.2-X复合材料轮毂 (未采用增压快速成型技术)。

采用Al-15Zr, Al-20Er, Al-10Y, Al-10Cr, 和Al-10Mn中间合金引入微合金化元素, 首先调整使合金中元素的质量百分比含量分达到Zr 4.5, Er 0.25, Y 0.18, Cr 0.22, Mn 0.12, 具体步骤与实施例1相同; 再将称量好的KBF₄采用钟罩压入熔体并采用石墨转子搅拌10min, 使B元素 (含量为0.89wt.%) 与熔体中均匀分散的Zr元素, 原位反应合成均匀分散的纳米ZrB₂陶瓷增强体; 去除石墨搅拌转子, 关闭保温加热将复合熔体降温至720-730°C并去除表面覆盖剂, 获得复合材料熔体并静置5-10min待用; 将复合熔体转入普通重力铸造成型设备的保温炉中进行轮毂的铸造成型, 最后将轮毂铸坯热处理获得机加工轮毂毛坯。

取样分析表明, T6 (545°C×3.5h + 135°C×3h) 处理后, 轮辐的弹性模量为78.3GPa, 强度达为315MPa, 延伸率为11.4%, 1.1×10^5 次弯曲疲劳试验、 9.2×10^5 次径向疲劳试验情况下未出现裂纹, 虽然超过了美国SAE J1204房车轮毂标准要求 (抗拉强度300MPa, 延伸率10%, 5×10^4 次弯曲疲劳试验、 6×10^5 次径向疲劳试验), 但与实施例2中将微合金化、原位纳米复合化以及增压快速成型相结合制备的复合材料轮毂相比, 性能仍有降低。

权 利 要 求 书

1、一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料，复合材料的化学成分，按照质量百分比计算为：Si 6.8-7.5，Zr 3.0-5.0，B 0.5-1.0，Mg 0.3-0.45，Er 0.18-0.25，Y 0.18-0.25，Cr 0.15-0.22，Mn 0.1-0.12，Ti 0.1-0.15，Fe 0.08-0.12，Cu 0.05-0.1，余量为Al，其特征在于所述复合材料采用如下方法制备：先对A356.2铝合金熔体进行微合金化，再对微合金化的A356.2铝合金熔体进行原位纳米复合化，然后再对原位纳米复合化的A356.2铝合金熔体进行增压重力铸造快速顺序凝固成型，最后对铸造成型的轮毂进行热处理，将微合金化、原位纳米复合化以及增压重力铸造快速顺序凝固成型相结合，协同提高铝基复合材料轮毂的强韧性和抗疲劳性能。

2、如权利要求 1 所述的一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料，其特征在于所述对 A356.2 铝合金熔体进行微合金化的步骤为：首先对熔化并保温的 A356.2 合金熔体精炼除气，然后在熔体表面均匀撒上一层覆盖剂，再将微合金化元素中间合金通过钟罩压入精炼除气后的 A356.2 铝合金熔体中，并用石墨转子搅拌均匀，静置待用。

3、如权利要求 2 所述的一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料，其特征在于：所述熔化并保温的温度为 750-760℃，所述微合金化元素中间合金为 Al-Zr，Al-Er，Al-Y，Al-Cr 和 Al-Mn。

4、如权利要求 2 所述的一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料，其特征在于：所述微合金化元素中间合金为 Al-15Zr，Al-20Er，Al-20Y，Al-20Cr 和 Al-10Mn。

5、如权利要求 1 所述的一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料，其特征在于对微合金化的 A356.2 铝合金熔体进行原位纳米复合化的步骤为：将含 B 合金或硼盐采用石墨钟罩压入微合金化的 A356.2 铝合金熔体中，同时启动石墨搅拌转子促进含 B 合金的熔化，或促进硼盐与 A356.2 铝合金熔体充分接触并有效吸收 B 元素，使引入的 B 元素与熔体微合金处理时引入的 Zr 元素原位反应合成 ZrB_2 纳米陶瓷增强体，获得复合材料熔体并静置待用。

6、如权利要求 2 所述的一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料，其特征在于：所述的微合金化，是调整 A356.2 合金的成分，将稀土元素 Er 和 Y 以及 Zr 元素作为添加成分，并提高 Cr 和 Mn 的含量，调整后使 A356.2 合金熔体中元素的质量百分比含量分别为 Zr 3.0-5.0，Er 0.18-0.25，Y 0.18-0.25，Cr 0.15-0.22，Mn 0.1-0.12。

7、如权利要求 5 所述的一种重载轮毂用抗疲劳原位铝基复合材料，其特征在于：所述的原位纳米复合化，是指在微合金化后的熔体中引入 B 元素，使之与合金中引入的 Zr

元素原位生成弥散的纳米 ZrB_2 陶瓷增强体, ZrB_2 尺寸为 15-75nm, 含量为 2.57-5.14 wt.%。

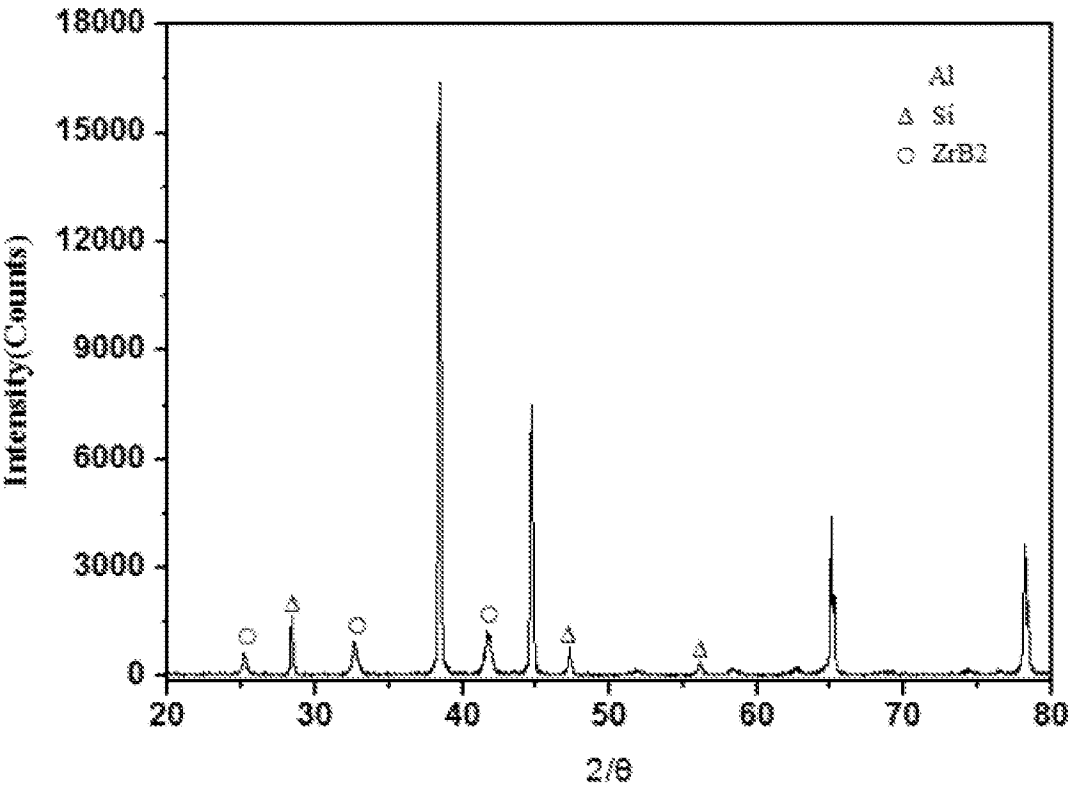


图 1

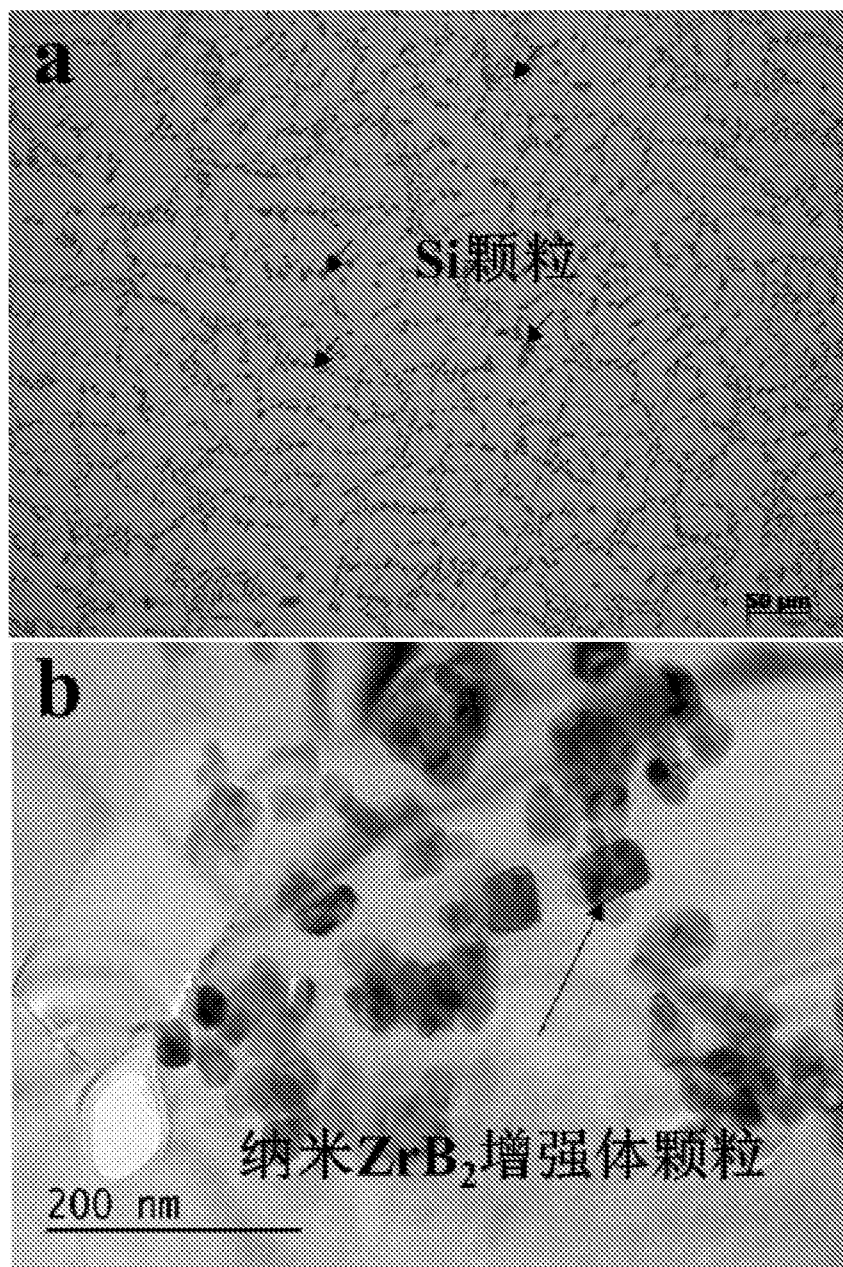


图 2

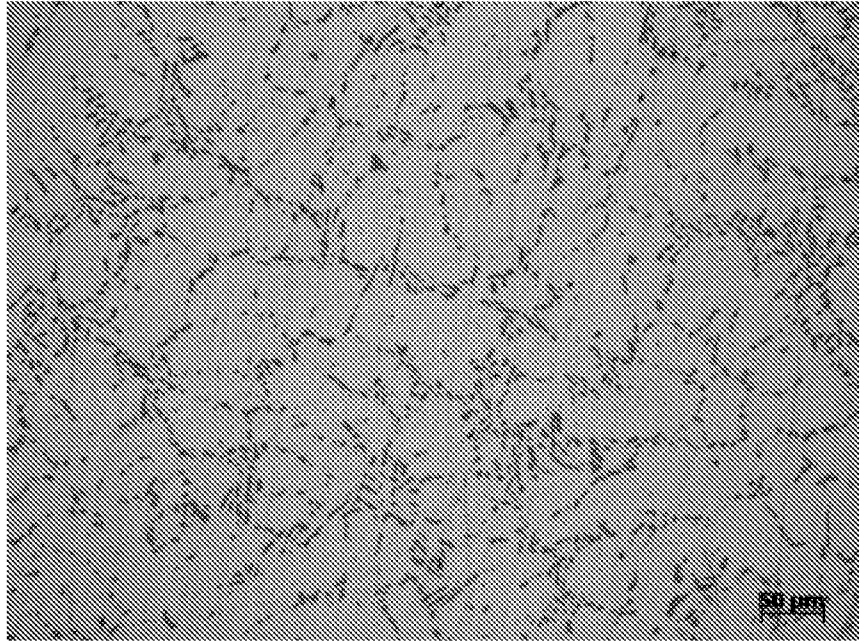


图 3



图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/086358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 21/02 (2006.01) i; C22C 1/06 (2006.01) i; C22C 1/03 (2006.01) i; C22C 32/00 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI, EPODOC, CNKI, CPRS: hub, wheel?, in situ, nanometer, nm, reinforce+, cast+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101514420 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.), 26 August 2009 (26.08.2009), claim 1	1-7
Y	CN 100376700 A (JIANGSU UNIVERSITY), 27 July 2005 (27.07.2005), description, pages 1-2, embodiment 3, and figure 3	1-7
A	US 4915905 A (MARTIN MARIETTA CORP.), 10 April 1990 (10.04.1990), the whole document	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 December 2016 (05.12.2016)

Date of mailing of the international search report
04 January 2017 (04.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
WANG, Yu
Telephone No.: (86-10) **62084745**

International application No.
PCT/CN2016/086358

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/086358

A. 主题的分类

C22C 21/02(2006.01)i; C22C 1/06(2006.01)i; C22C 1/03(2006.01)i; C22C 32/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C22C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNKI, CPRS, 轮毂, 原位, 纳米, 增强, 铸造, wheel?, in situ, nanometer, nm, reinforce+, cast+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101514420 A (清华大学 等) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 权利要求1	1-7
Y	CN 100376700 A (江苏大学) 2005年 7月 27日 (2005 - 07 - 27) 说明书第1-2页, 实施例3, 图3	1-7
A	US 4915905 A (MARTIN MARIETTA CORP) 1990年 4月 10日 (1990 - 04 - 10) 全文	1-7

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2016年 12月 5日

国际检索报告邮寄日期

2017年 1月 4日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

王妤

电话号码 (86-10)62084745

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/086358

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	101514420	A	2009年 8月 26日	无			
CN	100376700	A	2005年 7月 27日	CN	100376700	C	2008年 3月 26日
US	4915905	A	1990年 4月 10日	无			