



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102787250 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 21

(21) 申请号 201210289633. X

(22) 申请日 2012. 08. 15

(71) 申请人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区河北工业大学北
辰校区

(72) 发明人 王清周 陆东梅 崔春翔 闫娜君
张明坤

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务
所(普通合伙) 12210

代理人 胡安朋

(51) Int. Cl.

C22C 1/05 (2006. 01)

C22C 9/00 (2006. 01)

C22C 32/00 (2006. 01)

C22C 1/00 (2006. 01)

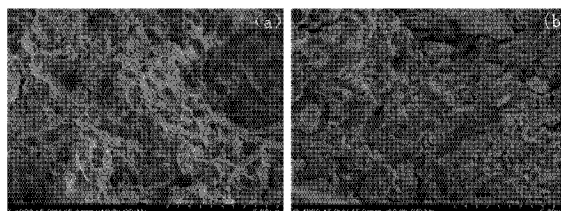
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备
方法

(57) 摘要

本发明双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法,涉及铜基复合材料,采用溶胶-凝胶工艺结合湿法混粉及粉末冶金法的制备方法,步骤是:制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 干燥粉末和 $Al(OH)_3$ 干燥粉末;经煅烧制得 SnO_2-TiO_2 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末;将两种粉末加分散剂聚乙二醇-20000 在无水乙醇中制成悬浊液后加入电解 Cu 粉再经搅拌成浓稠糊状混合物,再烘干制得 $(0.3wt\% \sim 2.5wt\%Al_2O_3+0.7wt\% \sim 4.5wt\%SnO_2-TiO_2)/Cu$ 复合粉末;最后压制和烧结制得有高强、高导电、优良高温抗软化性能、抗电弧烧损能力和低的表面接触电阻的双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。



1. 双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法,其特征在于:是采用溶胶-凝胶工艺结合湿法混粉及粉末冶金法的制备方法,步骤如下:

第一步,制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末

将所需量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中,配制成 0.08 ~ 0.15mol/L 浓度的溶液,并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀,然后按离子摩尔比 $\text{Ti}^{4+} : (\text{Sn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}) = 5 : 100$ 取所需量的 TiCl_4 加入上述配制的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,同时加入用量为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 质量的 2 ~ 3% 的分散剂聚乙二醇-20000,搅拌均匀,待升温至 60 ~ 70℃ 后,再保温搅拌 30 分钟,得澄清混合溶液,然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8 ~ 9,生成 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶状沉淀,待静置 12 ~ 15 小时后倒出上层清液,对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 2 ~ 3 次,转速 2500r/min,每次 10 分钟,然后将制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 凝胶放入箱式干燥箱中在 60℃ 烘干,再用研钵研磨,制得 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末;

另将所需量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中,配制成 0.06 ~ 0.12mol/L 浓度的溶液,并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀,同时加入用量为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量的 2 ~ 3% 的分散剂聚乙二醇-20000,搅拌均匀,待升温至 60 ~ 70℃ 后,再保温搅拌 30 分钟,得澄清混合溶液,然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8 ~ 9,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀,待静置 15 ~ 18 小时后倒出上层清液,对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 2 ~ 3 次,转速 2500r/min,每次 10 分钟,然后将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶放入箱式干燥箱中在 60℃ 烘干,再用研钵研磨,制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末;

第二步,制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末

将第一步所制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 450 ~ 550℃ 煅烧 1 小时,制得平均粒径为 6 ~ 20nm 的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末,将第一步所制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 500 ~ 700℃ 煅烧 1 小时,制得平均粒径为 20 ~ 50nm 的 Al_2O_3 纳米粉末;

第三步,制备 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2\text{-TiO}_2) / \text{Cu}$ 复合粉末

所用组分物料及各自质量百分比为:电解 Cu 粉 93% ~ 99%, Al_2O_3 纳米粉末 0.3% ~ 2.5%, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末 0.7% ~ 4.5%,所用组分物料的质量百分比之和为 100%。

按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末、 Al_2O_3 纳米粉末及与两种粉末总质量比为 3 ~ 4% 的分散剂聚乙二醇-20000 共同加入到用量为 1.8 ~ 2.0ml/1.0gCu 粉的无水乙醇中,并搅拌 10 分钟使其均匀,然后再超声振荡 30 ~ 40 分钟,形成稳定的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末的悬浊液,再按上述组分物料质量百分比加入电解 Cu 粉,同时搅拌 3 ~ 4 小时,直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物,最后将该均匀浓稠糊状混合物置于 50 ~ 60℃ 的烘箱中,至其中的无水乙醇完全挥发,制得 $(0.3\text{wt}\% \sim 2.5\text{wt}\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{wt}\% \sim 4.5\text{wt}\% \text{SnO}_2\text{-TiO}_2) / \text{Cu}$ 复合粉末;

第四步,制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

将第三步所制得的 $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2\text{-TiO}_2) / \text{Cu}$ 复合粉末在压力机上经 580 ~ 620MPa 初压,然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 930 ~ 950℃ 烧结 2 ~ 3 小时成型;再在压力机上经 1000 ~ 1100MPa 复压,并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 960 ~ 980℃ 复烧 2 ~

3 小时,最后在压力机上于 1200MPa 下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。

双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明的技术方案涉及铜基复合材料,具体地说是双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 弥散强化 Cu 基复合材料作为一类重要的功能材料,已在汽车、电池、电子封装和微波器件等工业领域中得到了广泛的应用。随着工业文明的发展,人们对此类材料的需求量将会越来越大,比如电阻焊电极、电器工程开关触桥、发电机集电环、集成电路引线框架、电车及电力火车架空导线等技术领域也都迫切需要性能优良的弥散强化 Cu 基复合材料。现有的研究表明,综合性能优良的新一代弥散强化 Cu 基复合材料,其增强相尺寸必须是纳米级的,因纳米级增强相有着强烈阻碍位错、晶界和亚晶界运动的作用,因此能够有效强化 Cu 基体;同时,纳米增强相在 Cu 基体中必须是高度弥散的,以此有效减小电子传输过程中受到的散射,从而不会造成材料电导率的明显下降。此外,Cu 基复合材料的纳米增强相还必须具有高耐热稳定特性,从而在接近 Cu 熔点的高温下,纳米增强相仍具有强烈阻碍位错运动和晶界的作用,使得 Cu 基复合材料具有极高的高温抗软化性能。

[0003] Al_2O_3/Cu 弥散强化 Cu 基复合材料是一类具有优良综合物理性能和力学性能的材料,具有再结晶温度高、组织稳定性好、屈服强度及抗拉强度高、软化温度高、抗高温蠕变性能好、硬度高及传导率高的优点,在现代电子技术和电工等领域具有广阔的应用前景,因而成为弥散强化 Cu 基复合材料的研发热点之一。然而当 Al_2O_3/Cu 复合材料作为电触头材料长期服役时, Al_2O_3 在触头表面的聚集将会造成材料接触电阻的显著增大,进而导致材料温升加剧,同时导致材料力学性能下降。

[0004] 为了进一步提高 Al_2O_3/Cu 弥散强化 Cu 基复合材料的优越性能并扩大其应用范围,对该类材料制备方法的研发也得以发展。CN101240387 和 CN101034635 公开的该类材料的制备方法主要是采用内氧化法。内氧化法虽然可使纳米级氧化物颗粒在 Cu 基体中高度弥散分布,但该方法的工艺十分复杂,对设备和工艺的要求高,投入成本大,从而极大地限制了这类方法的应用。CN1844426 和 CN1339613 披露的上述类型材料的制备方法主要是采用机械合金化法,然而该类方法由于氧化物弥散强化相与 Cu 粉密度存在差异,同时由于纳米级颗粒强的表面效应而具有极易团聚的特性,使得用这类方法所制得的 Cu 基复合材料中增强相的弥散分布程度不够,从而影响增强效果及复合材料的综合性能。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是:提供双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法,采用溶胶-凝胶工艺结合湿法混粉及粉末冶金法的制备方法,在该材料的组分中以 Al_2O_3 纳米颗粒为主增强相,并添加 TiO_2 掺杂 SnO_2 纳米颗粒以降低 Al_2O_3/Cu 弥散强化 Cu 基复合材料的表面接触电阻和提高材料的抗电弧烧损性能,同时克服了用现有技术所制得的 Cu 基复合材料中因增强相的弥散分布程度不够影响增强效果及复合材料的综合性能,以及

制备工艺十分复杂、对设备和工艺的要求高和投入成本大的缺点。

[0006] 本发明解决该技术问题所采用的技术方案是：双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法，是采用溶胶-凝胶工艺结合湿法混粉及粉末冶金法的制备方法，步骤如下：

[0007] 第一步，制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 干燥粉末和 $Al(OH)_3$ 干燥粉末

[0008] 将所需量的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中，配制成 0.08 ~ 0.15mol/L 浓度的溶液，并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀，然后按离子摩尔比 $Ti^{4+} : (Sn^{4+} + Ti^{4+}) = 5 : 100$ 取所需量的 $TiCl_4$ 加入上述配制的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 溶液中，同时加入用量为 $Sn(OH)_4$ 质量的 2 ~ 3% 的分散剂聚乙二醇-20000，搅拌均匀，待升温至 60 ~ 70℃ 后，再保温搅拌 30 分钟，得澄清混合溶液，然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8 ~ 9，生成 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 胶状沉淀，待静置 12 ~ 15 小时后倒出上层清液，对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 2 ~ 3 次，转速 2500r/min，每次 10 分钟，然后将制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 凝胶放入箱式干燥箱中在 60℃ 烘干，再用研钵研磨，制得 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 干燥粉末；

[0009] 另将所需量的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中，配制成 0.06 ~ 0.12mol/L 浓度的溶液，并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀，同时加入用量为 $Al(OH)_3$ 质量的 2 ~ 3% 的分散剂聚乙二醇-20000，搅拌均匀，待升温至 60 ~ 70℃ 后，再保温搅拌 30 分钟，得澄清混合溶液，然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8 ~ 9，生成 $Al(OH)_3$ 胶状沉淀，待静置 15 ~ 18 小时后倒出上层清液，对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 2 ~ 3 次，转速 2500r/min，每次 10 分钟，然后将制得的 $Al(OH)_3$ 凝胶放入箱式干燥箱中在 60℃ 烘干，再用研钵研磨，制得 $Al(OH)_3$ 干燥粉末；

[0010] 第二步，制备 SnO_2-TiO_2 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末

[0011] 将第一步所制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 450 ~ 550℃ 煅烧 1 小时，制得平均粒径为 6 ~ 20nm 的 SnO_2-TiO_2 纳米粉末，将第一步所制得的 $Al(OH)_3$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 500 ~ 700℃ 煅烧 1 小时，制得平均粒径为 20 ~ 50nm 的 Al_2O_3 纳米粉末；

[0012] 第三步，制备 $(Al_2O_3+SnO_2-TiO_2)/Cu$ 复合粉末

[0013] 所用组分物料及各自质量百分比为：电解 Cu 粉 93% ~ 99%， Al_2O_3 纳米粉末 0.3% ~ 2.5%， SnO_2-TiO_2 纳米粉末 0.7% ~ 4.5%，所用组分物料的质量百分比之和为 100%，

[0014] 按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 SnO_2-TiO_2 纳米粉末、 Al_2O_3 纳米粉末及与两种粉末总质量比为 3 ~ 4% 的分散剂聚乙二醇-20000 共同加入到用量为 1.8 ~ 2.0ml/1.0gCu 粉的无水乙醇中，并搅拌 10 分钟使其均匀，然后再超声振荡 30 ~ 40 分钟，形成稳定的 SnO_2-TiO_2 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末的悬浊液，再按上述组分物料质量百分比加入电解 Cu 粉，同时搅拌 3 ~ 4 小时，直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物，最后将该均匀浓稠糊状混合物置于 50 ~ 60℃ 的烘箱中，至其中的无水乙醇完全挥发，制得 $(0.3wt\% \sim 2.5wt\% Al_2O_3 + 0.7wt\% \sim 4.5wt\% SnO_2-TiO_2)/Cu$ 复合粉末；

[0015] 第四步，制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

[0016] 将第三步所制得的 $(Al_2O_3+SnO_2-TiO_2)/Cu$ 复合粉末在压力机上经 580 ~ 620MPa 初压，然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 930 ~ 950℃ 烧结 2 ~ 3 小时成型；再在压

力机上经 1000 ~ 1100MPa 复压,并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 960 ~ 980℃复烧 2 ~ 3 小时,最后在压力机上于 1200MPa 下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。

[0017] 上述双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法,其中所用的原材料均通过商购获得,所用的设备和工艺均是本领域的技术人员所熟知和能掌握的。

[0018] 本发明的有益效果是:本发明双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料的制备方法的具有的突出的实质性特点是:①研究表明使 Ti^{4+} 离子部分取代 SnO_2 中的 Sn^{4+} 离子形成以 SnO_2 为溶剂的 SnO_2-TiO_2 固溶体后,可使 SnO_2 成为包含很多起施主作用氧空位的 N 型半导体材料,从而可使得 SnO_2 的电导率获得大幅度的提高,当 SnO_2-TiO_2 在 Cu 基电触头材料表面聚集时,较之 Al_2O_3 能有效降低电触头材料的表面接触电阻,又能够有效增加触头表面熔池的粘度从而使得触头材料具有优良的抗电弧烧损性能;②以 Al_2O_3 纳米颗粒为主增强相,并添加 SnO_2-TiO_2 纳米颗粒,由于 Al_2O_3 及 SnO_2-TiO_2 均为细小纳米颗粒,从而易与 Cu 基体形成良好界面接合,同时由于 Al_2O_3 纳米颗粒和 SnO_2 纳米颗粒在 Cu 基体中高度弥散分布,且具有高度的耐热稳定性,从而可有效细化基体晶粒,强烈钉扎位错、阻碍变形合金在高温退火时位错的重排,使得复合材料在高温退火时难以发生再结晶,因而具有优异的抗高温软化能力。

[0019] 本发明方法制得的以 Al_2O_3 及 SnO_2-TiO_2 双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料,进一步提升了 Al_2O_3/Cu 复合材料的综合性能,具有高的强度、硬度、电导率、高温抗软化性能和抗电弧烧损能力,以及低的表面接触电阻。该材料除特别适合于低压电器用电触头领域外,在电阻焊电极、电器工程开关触桥、发电机集电环、电车及电力火车架空导线等领域亦有广阔的应用前景。本发明方法所采用的工艺技术简单易操作,生产成本低和周期短。

附图说明

[0020] 下面结合附图和实施例对本发明进一步说明。

[0021] 图 1 为含不同质量分数增强相 ($Al_2O_3+SnO_2-TiO_2$)/Cu 复合材料弯曲断口的 SEM 照片,其中,(a) 为 (1.0wt% $Al_2O_3+2.0wt%$ SnO_2-TiO_2)/Cu 复合材料弯曲断口的 SEM 照片;(b) 为 (1.5wt% $Al_2O_3+3.5wt%$ SnO_2-TiO_2)/Cu 复合材料弯曲断口的 SEM 照片。

[0022] 图 2 为增强相含量对 ($Al_2O_3+SnO_2-TiO_2$)/Cu 复合材料电导率的影响曲线图。

[0023] 图 3 为增强相含量对 ($Al_2O_3+SnO_2-TiO_2$)/Cu 复合材料硬度的影响曲线图。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] 第一步,制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 干燥粉末和 $Al(OH)_3$ 干燥粉末

[0026] 将所需量的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中,配制成 0.08mol/L 浓度的溶液,并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀,然后按离子摩尔比 $Ti^{4+} : (Sn^{4+}+Ti^{4+}) = 5 : 100$ 取所需量的 $TiCl_4$ 加入上述配制的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 溶液,同时加入用量为 $Sn(OH)_4$ 质量的 2% 的分散剂聚乙二醇 -20000,搅拌均匀,待升温至 60℃后,再保温搅拌 30 分钟,得澄清混合溶液,然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8,生成 Ti^{4+} 离子掺杂 $Sn(OH)_4$ 胶状沉淀,待静置 12 小时后倒出上层清液,对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 2 次,转速 2500r/min,每次 10 分钟,然后

将制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60°C 烘干,再用研钵研磨,制得 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的干燥粉末;

[0027] 另将所需量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中,配制成 0.06mol/L 浓度的溶液,并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀;同时加入用量为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量的 2% 的分散剂聚乙二醇-20000,搅拌均匀,待升温至 60°C 后,再保温搅拌 30 分钟,得澄清混合溶液,然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀,待静置 15 小时后倒出上层清液,对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 2 次,转速 2500r/min ,每次 10 分钟,然后将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60°C 烘干,再用研钵研磨,制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末;

[0028] 第二步,制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末

[0029] 将第一步所制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 450°C 煅烧 1 小时,制得平均粒径为 6nm 的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末;将第一步所制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 500°C 煅烧 1 小时,得到平均粒径为 20nm 的 Al_2O_3 纳米粉末;

[0030] 第三步,制备 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末

[0031] 所用组分物料及各自质量百分比为:电解 Cu 粉 99%, Al_2O_3 纳米粉末 0.3%, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末 0.7%;

[0032] 按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末、 Al_2O_3 纳米粉末及与两种粉末总质量比为 3% 的分散剂聚乙二醇-20000 共同加入到用量为 $1.8\text{ml}/1.0\text{g}$ Cu 粉的无水乙醇中,并搅拌 10 分钟使其均匀,然后再超声振荡 30 分钟,形成稳定的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末的悬浊液,再按上述组分物料质量百分比加入电解 Cu 粉,同时搅拌 3 小时,直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物,最后将该均匀浓稠糊状混合物置于 50°C 的烘箱中,至其中的无水乙醇完全挥发,制得 $(0.3\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+0.7\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末;

[0033] 第四步,制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

[0034] 将第三步所制得的 $(0.3\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+0.7\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末在压力机上经 580MPa 初压,然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 930°C 烧结 2 小时成型;再在压力机上经 1000MPa 复压,并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 960°C 复烧 2 小时,最后在压力机上于 1200MPa 下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。

[0035] 实施例 2

[0036] 第一步,制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末

[0037] 将所需量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中,配制成 0.10mol/L 浓度的溶液,并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀,然后按离子摩尔比 $\text{Ti}^{4+} : (\text{Sn}^{4+}+\text{Ti}^{4+}) = 5 : 100$ 取所需量的 TiCl_4 加入上述配制的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液,同时加入用量为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 质量的 2% 的分散剂聚乙二醇-20000,搅拌均匀,待升温至 65°C 后,再保温搅拌 30 分钟,得澄清混合溶液,然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 9,生成 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶状沉淀,待静置 13 小时后倒出上层清液,对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次,转速 2500r/min ,每次 10 分钟,然后将制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60°C 烘干,再用研钵研磨,制得 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的干燥粉末;

[0038] 另将所需量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.08mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀; 同时加入用量为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量的 2% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 65℃ 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 9, 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀, 待静置 16 小时后倒出上层清液, 对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次, 转速 2500r/min, 每次 10 分钟, 然后将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60℃ 烘干, 再用研钵研磨, 制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末;

[0039] 第二步, 制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末

[0040] 将第一步所制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 500℃ 煅烧 1 小时, 制得平均粒径为 13nm 的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末; 将第一步所制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 600℃ 煅烧 1 小时, 得到平均粒径为 30nm 的 Al_2O_3 纳米粉末;

[0041] 第三步, 制备 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末

[0042] 所用组分物料及各自质量百分比为: 电解 Cu 粉 97%, Al_2O_3 纳米粉末 0.3%, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末 2.7%;

[0043] 按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末、 Al_2O_3 纳米粉末及与两种粉末总质量比为 3% 的分散剂聚乙二醇-20000 共同加入到用量为 1.8ml/1.0gCu 粉的无水乙醇中, 并搅拌 10 分钟使其均匀, 然后再超声振荡 35 分钟, 形成稳定的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末的悬浊液, 再按上述组分物料质量百分比加入电解 Cu 粉, 同时搅拌 3 小时, 直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物, 最后将该均匀浓稠糊状混合物置于 55℃ 的烘箱中, 至其中的无水乙醇完全挥发, 制得 $(0.3\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+2.7\text{wt}\% \text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末;

[0044] 第四步, 制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

[0045] 将第三步所制得的 $(0.3\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+2.7\text{wt}\% \text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末在压力机上经 600MPa 初压, 然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 940℃ 烧结 2 小时成型; 再在压力机上经 1000MPa 复压, 并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 970℃ 复烧 2 小时, 最后在压力机上于 1200MPa 下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。实施例 3

[0046] 第一步, 制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末

[0047] 将所需量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.12mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀, 然后按离子摩尔比 $\text{Ti}^{4+} : (\text{Sn}^{4+} + \text{Ti}^{4+}) = 5 : 100$ 取所需量的 TiCl_4 加入上述配制的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 同时加入用量为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 质量的 2% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 70℃ 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8, 生成 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶状沉淀, 待静置 14 小时后倒出上层清液, 对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次, 转速 2500r/min, 每次 10 分钟, 然后将制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60℃ 烘干, 再用研钵研磨, 制得 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的干燥粉末;

[0048] 另将所需量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.10mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀; 同时加入用量

为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量的 2% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 70°C 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 8, 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀, 待静置 17 小时后倒出上层清液, 对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次, 转速 2500r/min, 每次 10 分钟, 然后将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60°C 烘干, 再用研钵研磨, 制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末;

[0049] 第二步, 制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末

[0050] 将第一步所制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 500°C 煅烧 1 小时, 制得平均粒径为 13nm 的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末; 将第一步所制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 600°C 煅烧 1 小时, 得到平均粒径为 30nm 的 Al_2O_3 纳米粉末;

[0051] 第三步, 制备 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末

[0052] 所用组分物料及各自质量百分比为: 电解 Cu 粉 97%, Al_2O_3 纳米粉末 1.0%, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末 2.0%;

[0053] 按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末、 Al_2O_3 纳米粉末及与两种粉末总质量比为 3% 的分散剂聚乙二醇-20000 共同加入到用量为 1.9ml/1.0gCu 粉的无水乙醇中, 并搅拌 10 分钟使其均匀, 然后再超声振荡 35 分钟, 形成稳定的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末的悬浊液, 再按上述组分物料质量百分比加入电解 Cu 粉, 同时搅拌 3 小时, 直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物, 最后将该均匀浓稠糊状混合物置于 55°C 的烘箱中, 至其中的无水乙醇完全挥发, 制得 $(1.0\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+2.0\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末;

[0054] 第四步, 制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

[0055] 将第三步所制得的 $(1.0\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+2.0\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末在压力机上经 600MPa 初压, 然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 940°C 烧结 2 小时成型; 再在压力机上经 1000MPa 复压, 并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 970°C 复烧 2 小时, 最后在压力机上于 1200MPa 下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。

[0056] 实施例 4

[0057] 第一步, 制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末

[0058] 将所需量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.15mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀, 然后按离子摩尔比 $\text{Ti}^{4+} : (\text{Sn}^{4+}+\text{Ti}^{4+}) = 5 : 100$ 取所需量的 TiCl_4 加入上述配制的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 同时加入用量为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 质量的 3% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 70°C 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 9, 生成 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶状沉淀, 待静置 15 小时后倒出上层清液, 对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次, 转速 2500r/min, 每次 10 分钟, 然后将制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60°C 烘干, 再用研钵研磨, 制得 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的干燥粉末;

[0059] 另将所需量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.12mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀; 同时加入用量为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量的 3% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 70°C 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为

35%的氨水至PH值为9,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀,待静置18小时后倒出上层清液,对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤3次,转速2500r/min,每次10分钟,然后将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶放入箱式干燥箱中60℃烘干,再用研钵研磨,制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末;

[0060] 第二步,制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末

[0061] 将第一步所制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至500℃煅烧1小时,制得平均粒径为13nm的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末;将第一步所制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至600℃煅烧1小时,得到平均粒径为30nm的 Al_2O_3 纳米粉末;

[0062] 第三步,制备 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末

[0063] 所用组分物料及各自质量百分比为:电解Cu粉95%, Al_2O_3 纳米粉末1.5%, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末3.5%;

[0064] 按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末、 Al_2O_3 纳米粉末及与两种粉末总质量比为4%的分散剂聚乙二醇-20000共同加入到用量为2.0ml/1.0gCu粉的无水乙醇中,并搅拌10分钟使其均匀,然后再超声振荡40分钟,形成稳定的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末的悬浊液,再按上述组分物料质量百分比加入电解Cu粉,同时搅拌4小时,直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物,最后将该均匀浓稠糊状混合物置于60℃的烘箱中,至其中的无水乙醇完全挥发,制得 $(1.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+3.5\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末;

[0065] 第四步,制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

[0066] 将第三步所制得的 $(1.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+3.5\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末在压力机上经600MPa初压,然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至940℃烧结2小时成型;再在压力机上经1000MPa复压,并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至970℃复烧2小时,最后在压力机上于1200MPa下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。

[0067] 图1(a)显示了采用本发明实施例3制备的 $(1.0\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+2.0\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的弯曲断口形貌,图1(b)显示了采用本发明实施例4制备的 $(1.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+3.5\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的弯曲断口形貌。由图1可以看出当 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)$ 增强相含量较低时,断口含有大量细小韧窝,呈现出一定的韧性断裂特征;而当 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)$ 增强相含量较高时,韧窝数量和尺寸减小,脆性增加。图1中可见Cu基体中高度弥散分布的纳米级白色小颗粒为 Al_2O_3 或 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 。

[0068] 实施例5

[0069] 第一步,制备 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末

[0070] 将所需量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为3:2的乙醇/蒸馏水混合溶剂中,配制成0.15mol/L浓度的溶液,并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀,然后按离子摩尔比 $\text{Ti}^{4+}:(\text{Sn}^{4+}+\text{Ti}^{4+})=5:100$ 取所需量的 TiCl_4 加入上述配制的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液,同时加入用量为 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 质量的3%的分散剂聚乙二醇-20000,搅拌均匀,待升温至70℃后,再保温搅拌30分钟,得澄清混合溶液,然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为35%的氨水至PH值为9,生成 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 胶状沉淀,待静置15小时后倒出上层清液,对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤3次,转速2500r/min,每次10分钟,然后将制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 凝胶放入箱式干燥箱中60℃烘干,再用研钵研磨,制得 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 的干燥粉末;

[0071] 另将所需量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.12mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀; 同时加入用量为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量的 3% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 70°C 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 9, 生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶状沉淀, 待静置 18 小时后倒出上层清液, 对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次, 转速 2500r/min, 每次 10 分钟, 然后将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 凝胶放入箱式干燥箱中 60°C 烘干, 再用研钵研磨, 制得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末;

[0072] 第二步, 制备 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末

[0073] 将第一步所制得的 Ti^{4+} 离子掺杂 $\text{Sn}(\text{OH})_4$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 520°C 煅烧 1 小时, 制得平均粒径为 15nm 的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末; 将第一步所制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 650°C 煅烧 1 小时, 得到平均粒径为 40nm 的 Al_2O_3 纳米粉末;

[0074] 第三步, 制备 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末

[0075] 所用组分物料及各自质量百分比为: 电解 Cu 粉 95%, Al_2O_3 纳米粉末 0.5%, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末 4.5%;

[0076] 按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末、 Al_2O_3 纳米粉末及与两种粉末总质量比为 4% 的分散剂聚乙二醇-20000 共同加入到用量为 2.0ml/1.0gCu 粉的无水乙醇中, 并搅拌 10 分钟使其均匀, 然后再超声振荡 40 分钟, 形成稳定的 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米粉末和 Al_2O_3 纳米粉末的悬浊液, 再按上述组分物料质量百分比加入电解 Cu 粉, 同时搅拌 4 小时, 直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物, 最后将该均匀浓稠糊状混合物置于 60°C 的烘箱中, 至其中的无水乙醇完全挥发, 制得 $(0.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+4.5\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末;

[0077] 第四步, 制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

[0078] 将第三步所制得的 $(0.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+4.5\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合粉末在压力机上经 610MPa 初压, 然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 940°C 烧结 3 小时成型; 再在压力机上经 1100MPa 复压, 并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 975°C 复烧 2 小时, 最后在压力机上于 1200MPa 下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。

[0079] 图 2 所示为采用本发明实施例 2、3 或 4、5 所述工艺制备的 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)$ 增强相总含量为 3wt% 或 5wt% 的 Cu 基复合材料的电导率随 Al_2O_3 含量的变化情况。由图 2 可看出当 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)$ 增强相总的质量分数一定时, 随 Al_2O_3 含量的降低, $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的电导率升高。如实施例 3 制备的 $(1.0\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+2.0\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的电导率为 79.3IACS, 而实施例 2 制备的 $(0.3\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+2.7\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的电导率为 89.7IACS; 另如实施例 4 制备的 $(1.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+3.5\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的电导率为 77.6IACS, 而实施例 5 制备的 $(0.5\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3+4.5\text{wt}\%\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的电导率升高为 80.2IACS。由图 2 亦可以看出增强相总含量降低时, $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的电导率明显升高。

[0080] 图 3 所示为采用本发明实施例 2 和 3 或 4 和 5 所述工艺制备的 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)$ 增强相总含量为 3wt% 或 5wt% 的 Cu 基复合材料的硬度随 Al_2O_3 含量的变化情况。由图 3 可看出, 在 $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)$ 增强相总量一定时, 随着 Al_2O_3 所占比例的增加, $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SnO}_2\text{-TiO}_2)/\text{Cu}$ 复合材料的硬度上升。如实施例 2 制备的

(0.3wt%Al₂O₃+2.7wt%SnO₂-TiO₂)/Cu 复合材料的硬度为 92.1HV, 而实施例 3 制备的 (1.0wt%Al₂O₃+2.0wt%SnO₂-TiO₂)/Cu 复合材料的硬度为 123.7HV; 另如实施例 5 制备的 (0.5wt%Al₂O₃+4.5wt%SnO₂-TiO₂)/Cu 复合材料的硬度为 98.7HV, 而实施例 4 制备的 (1.5wt%Al₂O₃+3.5wt%SnO₂-TiO₂)/Cu 复合材料的硬度升高至 135.0HV, 为采用相同工艺制备的纯 Cu 硬度的 2 倍多。由此可以看出, Al₂O₃ 作为主增强相在该 Cu 基复合材料中起到了“骨架”的作用。而 SnO₂-TiO₂ 在该 Cu 基复合材料用于电接触器件时起到降低材料表面接触电阻及抗电弧烧损的作用。另由图 3 可以看出 (Al₂O₃+SnO₂-TiO₂) 增强相总含量升高时, 其硬度亦明显升高。

[0081] 实施例 6

[0082] 第一步, 制备 Ti⁴⁺ 离子掺杂 Sn(OH)₄ 干燥粉末和 Al(OH)₃ 干燥粉末

[0083] 将所需量的 SnCl₄·5H₂O 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.15mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀, 然后按离子摩尔比 Ti⁴⁺ : (Sn⁴⁺+Ti⁴⁺) = 5 : 100 取所需量的 TiCl₄ 加入上述配制的 SnCl₄·5H₂O 溶液, 同时加入用量为 Sn(OH)₄ 质量的 3% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 70℃ 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 9, 生成 Ti⁴⁺ 离子掺杂 Sn(OH)₄ 胶状沉淀, 待静置 15 小时后倒出上层清液, 对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次, 转速 2500r/min, 每次 10 分钟, 然后将制得的 Ti⁴⁺ 离子掺杂 Sn(OH)₄ 凝胶放入箱式干燥箱中 60℃ 烘干, 再用研钵研磨, 制得 Ti⁴⁺ 离子掺杂 Sn(OH)₄ 的干燥粉末;

[0084] 另将所需量的 Al(NO₃)₃·9H₂O 粉末溶于体积比为 3 : 2 的乙醇 / 蒸馏水混合溶剂中, 配制成 0.12mol/L 浓度的溶液, 并置于磁力搅拌机平台上搅拌使其均匀; 同时加入用量为 Al(OH)₃ 质量的 3% 的分散剂聚乙二醇-20000, 搅拌均匀, 待升温至 70℃ 后, 再保温搅拌 30 分钟, 得澄清混合溶液, 然后在磁力搅拌机的搅拌下向该溶液中滴定体积百分比浓度为 35% 的氨水至 PH 值为 9, 生成 Al(OH)₃ 胶状沉淀, 待静置 18 小时后倒出上层清液, 对该胶状沉淀采用无水乙醇离心洗涤 3 次, 转速 2500r/min, 每次 10 分钟, 然后将制得的 Al(OH)₃ 凝胶放入箱式干燥箱中 60℃ 烘干, 再用研钵研磨, 制得 Al(OH)₃ 干燥粉末;

[0085] 第二步, 制备 SnO₂-TiO₂ 纳米粉末和 Al₂O₃ 纳米粉末

[0086] 将第一步所制得的 Ti⁴⁺ 离子掺杂 Sn(OH)₄ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 550℃ 煅烧 1 小时, 制得平均粒径为 20nm 的 SnO₂-TiO₂ 纳米粉末; 将第一步所制得的 Al(OH)₃ 干燥粉末在箱式电阻炉中升温至 700℃ 煅烧 1 小时, 得到平均粒径为 50nm 的 Al₂O₃ 纳米粉末;

[0087] 第三步, 制备 (Al₂O₃+SnO₂-TiO₂)/Cu 复合粉末

[0088] 所用组分物料及各自质量百分比为: 电解 Cu 粉 93%, Al₂O₃ 纳米粉末 2.5%, SnO₂-TiO₂ 纳米粉末 4.5%;

[0089] 按上述组分物料质量百分比将第二步所制得的 SnO₂-TiO₂ 纳米粉末、Al₂O₃ 纳米粉末及与两种粉末总质量比为 4% 的分散剂聚乙二醇-20000 共同加入到用量为 2.0ml/1.0gCu 粉的无水乙醇中, 并搅拌 10 分钟使其均匀, 然后再超声振荡 40 分钟, 形成稳定的 SnO₂-TiO₂ 纳米粉末和 Al₂O₃ 纳米粉末的悬浊液, 再按上述组分物料质量百分比加入电解 Cu 粉, 同时搅拌 4 小时, 直至形成上层无清液的均匀浓稠糊状混合物, 最后将该均匀浓稠糊状混合物置于 60℃ 的烘箱中, 至其中的无水乙醇完全挥发, 制得 (2.5wt%Al₂O₃+4.5wt% SnO₂-TiO₂)/Cu

复合粉末；

[0090] 第四步，制备双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品

[0091] 将第三步所制得的 (2.5wt%Al₂O₃+4.5wt% SnO₂-TiO₂)/Cu 复合粉末在压力机上经 620MPa 初压，然后在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 950℃ 烧结 3 小时成型；再在压力机上经 1100MPa 复压，并在烧结炉中于高纯氩气保护下升温至 980℃ 复烧 3 小时，最后在压力机上于 1200MPa 下进行冷变形压制后制得双相纳米颗粒弥散强化铜基复合材料产品。

[0092] 上述实施例其中所用的原材料均通过商购获得，所用的设备和工艺均是本领域的技术人员所熟知和能掌握的。

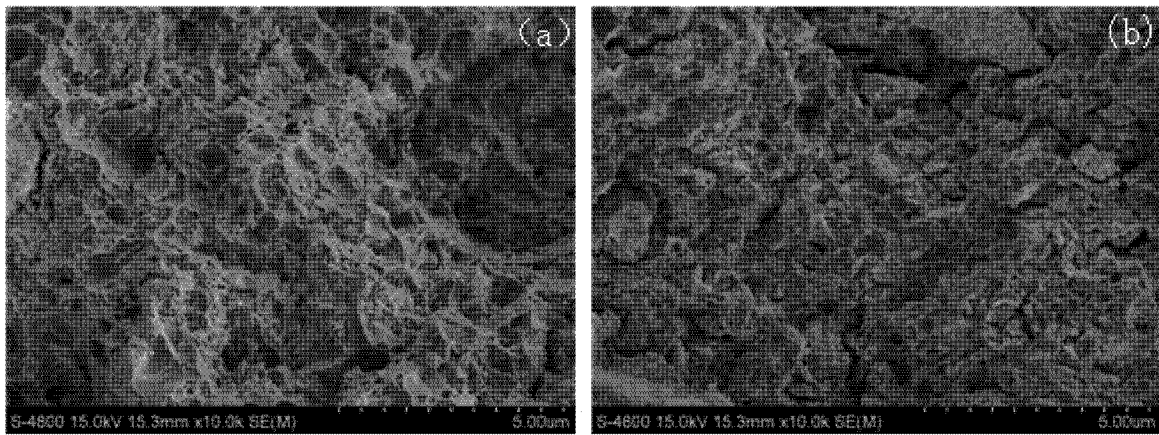


图 1

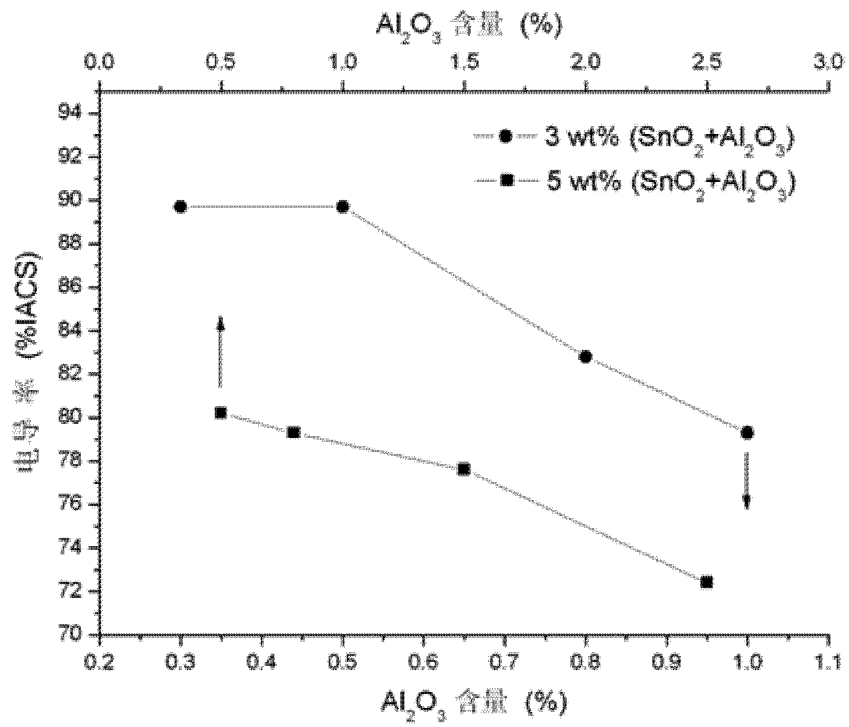


图 2

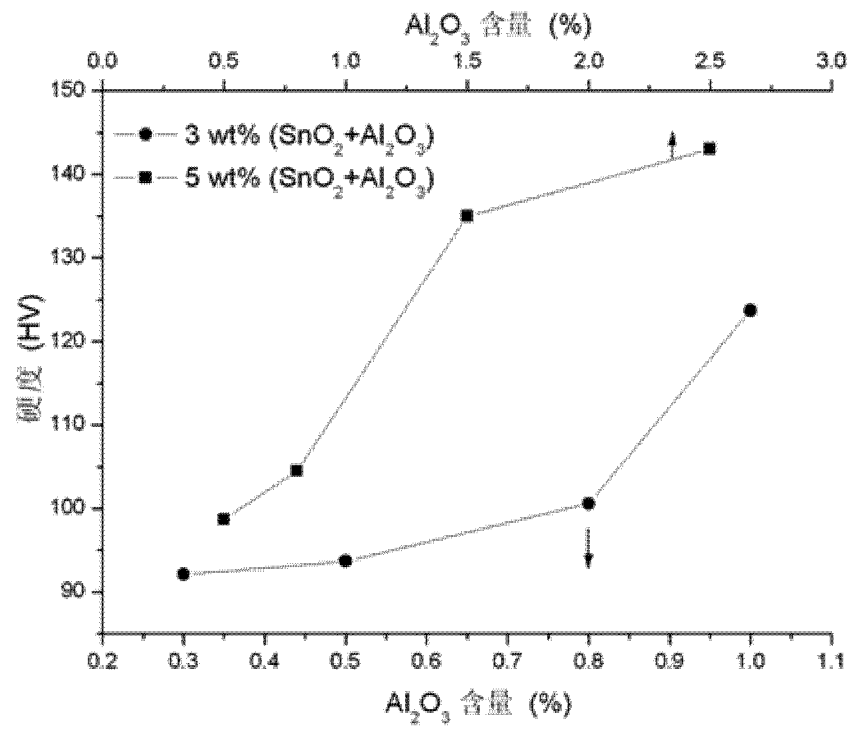


图 3