



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105463347 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201610032389.7

C22C 47/06(2006.01)

(22)申请日 2016.01.19

C22C 101/10(2006.01)

C22C 121/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105463347 A

(56)对比文件

(43)申请公布日 2016.04.06

陈传盛等.油酸修饰碳纳米管及其摩擦性能的研究.《润滑与密封》.2007,第32卷(第12期),第23-26页.

(73)专利权人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路2号

陈小华等.碳纳米管改性的蜡基复合粘结剂.《湖南大学学报(自然科学版)》.2013,第40卷(第9期),第74-78页.

(72)发明人 陈小华 徐海洋 汪次荣 唐群力
胡爱平

审查员 马然

(74)专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责任公司 43113

代理人 马强

(51)Int.Cl.

C22C 47/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种粉末注射成形用粘结剂和喂料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种粉末注射成形用粘结剂和喂料的制备方法,粘结剂的制备包括以下步骤:(1)按质量比为1:5~20:0.1~0.6的比例分别称取碳纳米管、石蜡与油酸,将石蜡加热至熔融后加入碳纳米管与油酸,保持温度为80~85℃条件下超声并搅拌0.5~1.5h,使碳纳米管分散均匀;然后迅速冷却至凝固,得到复合固态石蜡;(2)将得到的复合固态石蜡切碎,按质量份,将30~40份切碎的复合固态石蜡加入混炼机,混炼后加入12~18份中密度聚乙烯,待中密度聚乙烯溶解后加入2~3份表面活性剂,再经混炼得到粘结剂。本发明可使用容易脱出的低分子量的粘结剂,能使碳纳米管在金属基复合材料中实现稳定均匀分散,能抑制晶粒的长大,有效抑制体积的收缩,获得高致密化的复合材料。

1. 一种粉末注射成形用粘结剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按质量比为1:5~20:0.1~0.6的比例分别称取碳纳米管、石蜡与油酸,将石蜡加热至熔融后加入碳纳米管与油酸,保持温度为80~85℃条件下超声并搅拌0.5~1.5h,使碳纳米管分散均匀;然后迅速冷却至凝固,得到复合固态石蜡;

(2) 将得到的复合固态石蜡切碎,按质量份,将30~40份切碎的复合固态石蜡加入混炼机,混炼后,加入12~18份中密度聚乙烯,待中密度聚乙烯溶解后加入2~3份表面活性剂,再经混炼,得到粘结剂。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管的直径为10~30nm,长度为5~50 μm 。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的表面活性剂为硬脂酸、硬脂酸丁酯和/或硬脂酸辛酯。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)的具体过程如下:将得到的复合固态石蜡切碎,按质量份,将30~40份切碎的复合固态石蜡加入混炼机,在转速为25~30r/min、温度为80~85℃条件下混炼20~40min;将混炼机的温度调至140~150℃后,加入15份中密度聚乙烯,待中密度聚乙烯溶解后将转速调至40~50r/min,加入2.5份表面活性剂,混炼40~80min,得到粘结剂。

5. 一种粉末注射成形用喂料的制备方法,其特征在于,将权利要求1~4任一项所述制备方法获得的粘结剂与金属粉末混炼,再挤出造粒,得到喂料。

6. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述金属粉末为球形,粒径为0.5~3 μm 。

7. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述金属粉末为铜粉或镍粉。

8. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述粘结剂与金属粉末的质量比为1:4~6。

9. 如权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述粘结剂与金属粉末混炼的温度为150~160℃,所述挤出的温度为175~185℃。

一种粉末注射成形用粘结剂和喂料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种粉末注射成形用粘结剂和喂料的制备方法。

背景技术

[0002] 碳纳米管以其独特的结构和性能,有望成为最具前景的复合材料增强相。在制备碳纳米管增强金属基复合材料的过程中,碳纳米管在基体中的分散性和两相的相容性是两个关键的问题。因为碳纳米管与碳纤维一样与大多数金属不润湿,所以很难在碳纳米管与金属基体之间形成牢固的结合界面,从而影响了碳纳米管增强效果的发挥。采用机械或借助溶剂等比较简单的混合方法,两者之间尺寸和比重的差异将导致碳纳米管团聚和偏聚难以避免;对碳纳米管进行改性,如Cu、Ni等对碳纳米管表面包覆,但由于直径仅为纳米级,在其表面进行金属层镀覆难以达到均匀、致密,而大规模的镀覆更难保证包覆层连续和致密。为了克服这个问题,人们提出了一些新的复合方法,韩国科学家通过对碳纳米管的功能化,利用液相与铜离子复合,还原后采用等离子体火焰烧结工艺,杨氏模量提高了两倍。我们课题组对解决这个问题也有较大的突破,采用静电组装方法通过液相预先合成微米级的碳纳米管-铜复合颗粒。碳纳米管被“锁”在复合颗粒中,可极大地减少烧结过程中的偏聚;以此为原始粉末,在模具中热压成型,再经热轧,得到碳纳米管分布均匀的块体材料。不难看出,这些方法均对碳纳米管进行了功能化修饰,与基体具有良好的润湿性。然而,对纳米级尺寸的碳纳米管进行功能化处理是一个繁琐的工作,一般需要经过普通的酸洗纯化处理后再进行深度化学或物理修饰,即昂贵又耗时,难以实现规模化生产。

[0003] 利用熔渗法来制备碳纳米管增强金属基复合材料也是人们探索的技术路径,其思路是把碳增强体事先分散于有机物中,通过热处理获得碳纳米管三维网络骨架结构的多孔预制件,将高温熔融态金属压入碳增强体预制件中。这种方法所获得复合材料中碳纳米管的分散和均匀分布的问题较容易解决,且碳纳米管的体积含量也可以达20%以上,但这种方法对两相的浸润性要求很高,液体金属的渗透难以充分和完全,孔洞较多,致密度难以提高。

发明内容

[0004] 本发明解决的技术问题是,针对现有技术存在的缺陷,提供一种通过粉末注射成形方法制备碳纳米管增强金属基复合材料所需要的粘结剂及其喂料的制备方法。这种粘结剂利用中密度聚乙烯作具有较高粘度的聚合物作为混合介质,预先与碳纳米管充分分散混合,借助聚合物熔体流动时的剪切和拉伸作用,实现碳纳米管和金属粉末大范围均匀分散和锚固。

[0005] 本发明的技术方案之一是,提供一种粉末注射成形用粘结剂的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 按质量比为1:5~20:0.1~0.6的比例分别称取碳纳米管、石蜡与油酸,将石蜡加热至熔融后加入碳纳米管与油酸,保持温度为80~85℃条件下超声并搅拌0.5~1.5h,使碳纳

米管分散均匀;然后迅速冷却至凝固,得到复合固态石蜡;

[0007] (2)将得到的复合固态石蜡切碎,按质量份,将30~40份切碎的复合固态石蜡加入混炼机,混炼后,加入12~18份中密度聚乙烯,待中密度聚乙烯溶解后加入2~3份表面活性剂,再经混炼,得到粘结剂。

[0008] 进一步地,所述碳纳米管的直径为10~30nm,长度为5~50 μm 。

[0009] 进一步地,所述的表面活性剂为硬脂酸、硬脂酸丁酯和/或硬脂酸辛酯。

[0010] 进一步地,所述步骤(2)的具体过程如下:将得到的复合固态石蜡切碎,按质量份,将30~40份切碎的复合固态石蜡加入混炼机,在转速为25~30r/min、温度为80~85 $^{\circ}\text{C}$ 条件下混炼20~40min;将混炼机的温度调至140~150 $^{\circ}\text{C}$ 后,加入15份中密度聚乙烯,待中密度聚乙烯溶解后将转速调至40~50r/min,加入2.5份表面活性剂,混炼40~80min,得到粘结剂。

[0011] 本发明又一技术方案是,提供一种粉末注射成形用喂料的制备方法,将上述制备方法获得的粘结剂与金属粉末混炼,再挤出造粒,得到喂料。

[0012] 进一步地,所述金属粉末为球形,粒径为0.5~3 μm 。

[0013] 进一步地,所述金属粉末为铜粉或镍粉。

[0014] 进一步地,所述粘结剂与金属粉末的质量比为1:4~6。

[0015] 进一步地,所述粘结剂与金属粉末混炼的温度为150~160 $^{\circ}\text{C}$,所述挤出的温度为175~185 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0016] 本发明的有益效果是,本发明能使碳纳米管在金属基复合材料中实现稳定均匀分散。将碳纳米管引入到粘结剂体系中,将充分利用聚合物作为粘结剂主要组分有利于碳纳米管分散和锚固,以及注射成形能获得高致密化的优势。同时,碳纳米管的加入既能提高粘结剂体系的力学强度,又能提高粘结剂体系的粘度,而且呈网络结构布的碳纳米管因其大的长径比和高强高韧将进一步有效抑制体积的收缩。此外,碳纳米管的存在使我们可选择较低分子量的中密度聚乙烯就能达到粘结剂保形性和流动性的要求,不需使用传统粘结剂中所用的高密度聚乙烯,而低分子量的中密度聚乙烯更容易在后续的脱脂过程中脱出。还值得一提的是,高强高韧的碳纳米管的存在不但可减小脱脂过程中体积的收缩,而且在后续的烧结过程中还能抑制晶粒的长大,这非常有利致密度和性能的提高。

附图说明

[0017] 图1表示实施例1得到的喂料的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0018] 实施例1:称取2g碳纳米管(直径为10~30纳米,长度为5微米到50微米)与32.5g石蜡和1g油酸加热至80 $^{\circ}\text{C}$ 呈熔融态。在超声分散作用下,搅拌混合1h。待到混合溶液大致变得均匀且大致呈黑色时,迅速取出直至凝固,将得到的复合固态石蜡切碎。

[0019] 将上述切碎的石蜡加入到已升温至80 $^{\circ}\text{C}$ 的混炼机中,在转速为30r/min时,混炼30min。将混炼机温度调至145 $^{\circ}\text{C}$ 后加入15g中密度聚乙烯,保持转速不变的情况下混炼60min,待中密度聚乙烯大致溶解后将转速调至45r/min,并加入2.5g表面活性剂,在混炼机中混炼1小时,得到粘结剂;

[0020] 接着,将250g铜粉(直径为0.5微米)加入到上述粘结剂中。将混炼温度升至155 $^{\circ}\text{C}$,

搅拌速度仍保持45r/min,混炼1.5h。将所得的复合物加入双螺杆挤出机中,挤出温度设置为180℃,进行挤出造粒,得到喂料。

[0021] 将上述制备方法得到的喂料制样,进行扫描电镜分析,其电镜照片如图1所示,从图1中看出,喂料呈类球形粒子,碳纳米管非常均匀地分布于粒子中,表明这一技术路线能很好地实现碳纳米管与铜粉的均匀复合。

[0022] 实施例2:称取6g碳纳米管(直径为10~30纳米,长度为5微米到50微米)与32.5g石蜡和1g油酸加热至80℃呈熔融态。在超声分散作用下,搅拌混合1h。待到混合溶液大致变得均匀且大致呈黑色时,迅速取出直至凝固,将得到的复合固态石蜡切碎。

[0023] 将上述切碎的石蜡加入到已升温至80℃的混炼机中,在转速为30r/min时,混炼30min。将混炼机温度调至145℃后加入15g中密度聚乙烯,保持转速不变的情况下混炼60min,待中密度聚乙烯大致溶解后将转速调至45r/min,并加入2.5g表面活性剂,在混炼机中混炼1小时,得到粘结剂;

[0024] 接着,将300g铜粉(直径为2微米)加入到上述粘结剂中。将混炼温度升至155℃,搅拌速度仍保持45r/min,混炼1.5h。将所得的复合物加入双螺杆挤出机中,挤出温度设置为180℃,进行挤出造粒,得到喂料。

[0025] 实施例3:称取4g碳纳米管(直径为10~30纳米,长度为5微米到50微米)与32.5g石蜡和1g油酸加热至80℃呈熔融态。在超声分散作用下,搅拌混合1h。待到混合溶液大致变得均匀且大致呈黑色时,迅速取出直至凝固,将得到的复合固态石蜡切碎。

[0026] 将上述切碎的石蜡加入到已升温至80℃的混炼机中,在转速为30r/min时,混炼30min。将混炼机温度调至145℃后加入15g中密度聚乙烯,保持转速不变的情况下混炼60min,待中密度聚乙烯大致溶解后将转速调至45r/min,并加入2.5g表面活性剂,在混炼机中混炼1小时,得到粘结剂;

[0027] 接着,将300g铜粉(直径为2微米)加入到上述粘结剂中。将混炼温度升至155℃,搅拌速度仍保持45r/min,混炼1.5h。将所得的复合物加入双螺杆挤出机中,挤出温度设置为180℃,进行挤出造粒,得到喂料。

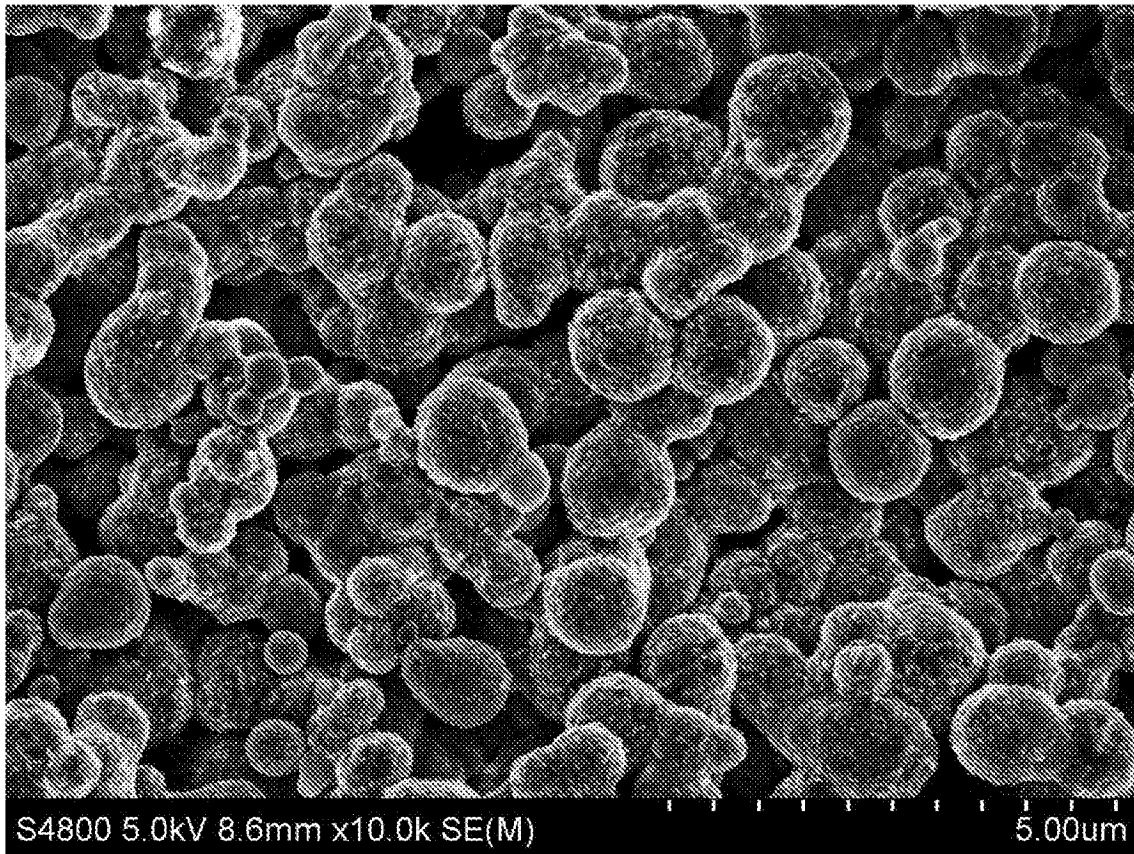


图1