



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109482886 A

(43)申请公布日 2019.03.19

(21)申请号 201910010482.1

G22C 1/05(2006.01)

(22)申请日 2019.01.07

G22C 29/12(2006.01)

(71)申请人 吉林大学

B33Y 10/00(2015.01)

地址 130012 吉林省长春市前进大街2699号

(72)发明人 梁云虹 姜泽雨 任雷 林兆华  
刘庆萍 张志辉

(74)专利代理机构 长春市四环专利事务所(普通合伙) 22103

代理人 张冉昕

(51)Int.Cl.

B22F 3/22(2006.01)

G22C 1/10(2006.01)

B22F 1/00(2006.01)

B22F 3/10(2006.01)

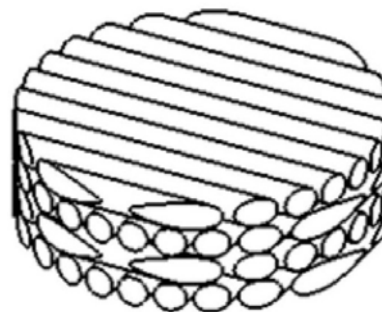
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基材料的制备方法,目的是解决现阶段工程应用领域当中铝基复合材料结构与性能不能兼顾的问题,本发明包括水基浆料的制备、3D打印、干燥、铝基复合材料的高温烧结成型等几个步骤,本发明采用挤压成型技术与高温烧结相结合的方法,该方法工艺简单,通用性强,同时大大降低了生产成本,具有良好的经济效益,制备出了宏观上具有木垛式网格结构,微观上具有纤维定向的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料,使铝基材料获得更高的机械性能,同时保持了铝基体轻质高韧的特性。



1. 一种3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一、水基浆料的制备:将Al粉、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、长度为1~3mm的碳纤维和分散剂混合,其中Al粉的重量百分比为20wt.%~30wt.%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉的重量百分比为40wt.%~60wt.%,碳纤维的重量百分比为0.1wt.%~0.5wt.%,分散剂的重量百分比为19.9~29.5wt.%,混合后将混合物采用转速为100r/min的行星式球磨机球磨6~8h,球磨后的粉料与20ml粘结剂,在60~80℃的温度下一起溶于50ml去离子水中,充分搅拌制成水基浆料;

步骤二、3D打印:根据要打印材料的形状和参数运用建模软件建立填充率为50~80%的实体模型,导出STL文件后通过切片软件进行切片,生成针筒沿轴的移动路线及挤压速度;将配置好的水基浆料放入挤压式打印注射筒内,除去筒内气泡之后,通过内径为0.6mm的不锈钢针头根据移动路线及挤压速度进行打印;采用直写式3D打印法,每一层的打印路径相同,互相平行,相邻层之间的打印路径相互垂直;在3D打印过程中通过剪切诱导,使碳纤维排布方向与打印路径方向相同,不同打印层之间碳纤维排布路径不同;

步骤三、干燥:将3D打印完成的坯体进行干燥;

步骤四、铝基复合材料的高温烧结成型:把干燥后的3D打印坯体放入中频炉线圈中加热,整个制备过程采用红外测温装置测温,在纯度为99.9%的Ar气氛中进行烧结,先升温至350℃,并在350℃中保温30min使粘结剂与分散剂顺利排出,随后升温至1000℃保温10min,充分熔化Al粉,然后继续升温至1200~1400℃,保温2~3h,最后关闭中频炉,使样件自然冷却,得到铝基复合材料。

2. 根据权利要求1所述的3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤一中Al粉的粒径为30μm,纯度99.5%;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉的粒径为10μm,纯度99.9%;分散剂为羧甲基纤维素钠,粘结剂为聚乙烯醇,粘结剂浓度为200mg/mL~300mg/mL。

3. 根据权利要求1所述的3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤二中建模软件为Solid Works,切片软件为Slic3r software39。

4. 根据权利要求1所述的3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤三中将3D打印完成的坯体置于通风干燥处干燥至少12小时。

## 一种3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种铝基复合材料的制备方法,特别涉及一种3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在铝基材料中加入增强相是国内外工程领域常用的一种制备复合材料的方法。这种方法制备出的铝基复合材料不仅具备了铝基体本身轻质、高韧的特点,同时也具备了陶瓷相高强高硬、高弹性模量、高耐磨性与纤维增强相高延展性、高韧性、高耐冲击性的特性,它表现出轻质、高强、高韧等良好的综合性能,被广泛应用于航空、航天、航海、能源、国防、汽车、机械等多个领域。

[0003] 目前,制备铝基复合材料通常采用的是粉末冶金法、固态热压法、搅拌铸造法和热喷涂法等。但是,上述这些传统制造方法制备出的铝基复合材料无法实现材料的微结构设计,使得材料的性能不能得到更加有效的利用。在自然界中,许多生物,如树木、蜂巢、骨骼等,在大自然亿万年的演变里,进化出了独有的多孔、层状结构,这些独特的结构赋予了它们良好的强度、韧性、抗冲击性能,使得他们更好的在自然界中生存。因此,如何通过仿生制备出具有独特微观结构的铝基复合材料,以使其同时具备高孔隙率,高比表面积,低体积密度等特性,充分发挥材料本身的优势,增加其在高冲击力、高应力、高压缩力等工程环境下的应用,是现有技术中存在的问题。

[0004] 3D打印技术,又称为增材制造技术,是一种通过计算机辅助制造连续层,可设计实现材料的微观结构的快速成型技术。随着3D打印技术的发展,将其广泛运用在材料结构设计中已经成为国内外研究的一种趋势。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是解决现阶段工程应用领域当中铝基复合材料结构与性能不能兼顾的问题,提供一种3D打印陶瓷与纤维复合增强铝基材料的制备方法,本发明运用仿生学理念,以具有纤维定向分布以及木垛微结构的木材为蓝本,将低温挤压式3D打印技术与后处理烧结技术相结合,制备出一种具有层状多孔结构的陶瓷与纤维复合增强的铝基复合材料,使其兼具结构的优异性与高强、高韧的功能特性,为工程中广泛运用的铝基复合材料在结构与性能的共同提升上提供了一种新思路、新方法。

[0006] 本发明包括以下步骤:

[0007] 步骤一、水基浆料的制备:将Al粉、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、长度为1~3mm的碳纤维和分散剂混合,其中Al粉的重量百分比为20wt.%~30wt.%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉的重量百分比为40wt.%~60wt.%,碳纤维的重量百分比为0.1wt.%~0.5wt.%,分散剂的重量百分比为19.9~29.5wt.%,混合后将混合物采用转速为100r/min的行星式球磨机球磨6~8h,球磨后的粉料与20ml粘结剂在60~80℃的温度下一起溶于50ml去离子水中,充分搅拌制成水基浆料;

[0008] 步骤二、3D打印:根据要打印材料的形状和参数运用建模软件建立填充率为50~

80%的实体模型,导出STL文件后通过切片软件进行切片,生成针筒沿轴的移动路线及挤压速度;将配置好的水基浆料放入挤压式打印注射筒内,除去筒内气泡之后,通过内径为0.6mm的不锈钢针头根据移动路线及挤压速度进行打印;采用直写式3D打印法,每一层的打印路径相同,互相平行,相邻层之间的打印路径相互垂直;在3D打印过程中通过剪切诱导,使碳纤维排布方向与打印路径方向相同,不同打印层之间碳纤维排布路径不同;

[0009] 步骤三、干燥:将3D打印完成的坯体进行干燥;

[0010] 步骤四、铝基复合材料的高温烧结成型:把干燥后的3D打印坯体放入中频炉线圈中加热,整个制备过程采用红外测温装置测温,在纯度为99.9%的Ar气氛中进行烧结,先升温至350℃,并在350℃中保温30min使粘结剂与分散剂顺利排出,随后升温至1000℃保温10min,充分熔化Al粉,然后继续升温至1200~1400℃,保温2~3h,最后关闭中频炉,使样件自然冷却,得到铝基复合材料。

[0011] 步骤一中Al粉的粒径为30 $\mu\text{m}$ ,纯度99.5%; $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉的粒径为10 $\mu\text{m}$ ,纯度99.9%;分散剂为羧甲基纤维素钠,粘结剂为聚乙烯醇,粘结剂浓度为200mg/mL~300mg/mL。

[0012] 步骤二中建模软件为Solid Works,切片软件为Slic3r software39。

[0013] 步骤三中将3D打印完成的坯体置于通风干燥处干燥至少12小时。

[0014] 本发明的有益效果:

[0015] 本发明采用直写式3D打印挤压成型技术,将木材的独特微观结构运用于陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料的设计与制造中,制备出了宏观上具有木垛式网格结构,微观上具有纤维定向的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料,使铝基材料获得更高的机械性能,同时保持了铝基体轻质高韧的特性。与传统加工方式相比,具备原料易得,方法简便,环境友好,无废料产生,易于推广等优点。

[0016] 本发明在打印过程中,可根据实际需要打印不同结构,用以满足不同工程条件下对于复合材料形状的不同要求。

[0017] 陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料在宏观和微观层面均具有优良的功能特性。在宏观层面上,由于直写式3D打印技术的特性,可精准的通过连续层的打印制备出传统加工方式所不能得到的具有复杂结构的材料,对于有着特定尺寸需求的工业领域有着重要意义。在微观层面,由于3D打印过程中剪切诱导的原因,导致碳纤维沿打印路径定向排布,层与层之间排布方向不同,使得该材料在受到外力载荷时,陶瓷增强相承受载荷,纤维产生拔出效应吸收压力,获得更高的力学性能。

[0018] 本发明采用挤压成型技术与高温烧结相结合的方法,该方法工艺简单,通用性强,同时大大降低了生产成本,具有良好的经济效益。

## 附图说明

[0019] 图1.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料模型设计图。

[0020] 图2.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料微观结构示意图。

[0021] 图3.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料烧结前XRD图。

[0022] 图4.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料烧结后XRD图。

[0023] 图5.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料3D打印网格状搭接结构图。

[0024] 图6.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料烧结前形貌图。

[0025] 图7.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料烧结后形貌图。

[0026] 图8.陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料断口形貌图。

### 具体实施方式

[0027] 请参阅图1-图8所示：

[0028] 实施例1：

[0029] 制取结构填充率为50%、碳纤维含量为0.1wt.%的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料：

[0030] 选取纯度99.5%、粒径30 $\mu\text{m}$ 的Al粉为主体，纯度99.9%、粒径10 $\mu\text{m}$ 的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉和长度为3mm的碳纤维作为增强相，羧甲基纤维素钠为分散剂，聚乙烯醇为粘结剂。其中，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉的重量百分比为50wt.%，Al粉的重量百分比为25wt.%，碳纤维的重量百分比为0.1wt.%。将粉料与重量百分比为24.9wt.%的分散剂混合，并采用转速为100r/min的行星式球磨机球磨6h，取出的粉料放入烧杯中，在70℃下加入50ml去离子水以及体积为20ml，浓度为200mg/mL的聚乙烯醇溶液，搅拌10min制成水基浆料。将配置好的水基浆料放入挤压式打印注射筒内，除去筒内气泡之后，将注射筒与内径为0.6mm的不锈钢针头相连。最后将注射筒与3D打印机推注泵连接，等待打印；运用建模软件Solid Works建立结构填充率为50%的实体模型，导出STL文件至Slic3r software39切片软件，经过该系统的数据分析，生成针筒沿轴的移动数据及挤压速度，采用直写式3D打印法，每一层的打印路径相同，互相平行，相邻层之间的打印路径相互垂直；在3D打印过程中通过剪切诱导，使碳纤维排布方向与打印路径方向相同，不同打印层之间碳纤维排布路径不同，打印出所需样品。将3D打印完成的坯体置于通风干燥处，干燥12小时；把干燥后的3D打印坯体放入中频炉线圈中加热，整个制备过程采用红外测温装置测温。在纯度为99.9%的Ar气氛中进行烧结，先升温至350℃，并在350℃中保温30min使粘结剂与分散剂顺利排出，随后升温至1000℃保温10min，以保证充分熔化Al粉，然后继续升温至预定温度1300℃，保温2h。最后关闭中频炉，使样件自然冷却。

[0031] 至此制备出结构填充率为50%，碳纤维含量为0.1wt.%的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料。该材料的孔隙率为63%，抗压强度为96MPa。

[0032] 实施例2：

[0033] 制取结构填充率为50%，碳纤维含量为0.3wt.%的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料：

[0034] 选取纯度99.5%、粒径30 $\mu\text{m}$ 的Al粉为主体，纯度99.9%、粒径10 $\mu\text{m}$ 的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉和长度为3mm的碳纤维作为增强相，羧甲基纤维素钠为分散剂，聚乙烯醇为粘结剂。其中，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉的重量百分比为50wt.%，Al粉的重量百分比为25wt.%，碳纤维的重量百分比为0.3wt.%。将粉料与重量百分比为24.7wt.%的分散剂混合，并采用转速为100r/min的行星式球磨机球磨6h，取出的粉料放入烧杯中，在70℃下加入50ml去离子水以及体积为20ml，浓度为200mg/mL的聚乙烯醇溶液，搅拌10min制成水基浆料。将配置好的水基浆料放入挤压式打印注射筒内，除去筒内气泡之后，将注射筒与内径为0.6mm的不锈钢针头相连。最后将注射筒与3D打印机推注泵连接，等待打印；运用建模软件Solid Works建立结构填充率为50%的实体模型，导出STL文件至Slic3r software39切片软件，经过该系统的数据分析，生成针筒沿轴的移动数据及挤压速度，采用直写式3D打印法，每一层的打印路径相同，互相平行，相邻层之

间的打印路径相互垂直;在3D打印过程中通过剪切诱导,使碳纤维排布方向与打印路径方向相同,不同打印层之间碳纤维排布路径不同,打印出所需样品。将3D打印完成的坯体置于通风干燥处,干燥12小时;把干燥后的3D打印坯体放入中频炉线圈中加热,整个制备过程采用红外测温装置测温。在纯度为99.9%的Ar气氛中进行烧结,先升温至350℃,并在350℃中保温30min使粘结剂与分散剂顺利排出,随后升温至1000℃保温10min,以保证充分熔化Al粉,然后继续升温至预定温度1300℃,保温2h。最后关闭中频炉,使样件自然冷却。

[0035] 至此制备出结构填充率为50%,碳纤维含量为0.3wt.%的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料,坯体烧结后仍具备打印出的网络状结构,如图5所示。复合材料内部组分由原来简单的机械结合变为了更加紧密的冶金结合,陶瓷颗粒与Al基体紧紧粘附在碳纤维之上,如图6、图7所示。收到外力载荷时,陶瓷增强相承受载荷,纤维产生拔出效应吸收外力,如图8,使Al基材料的力学性能得到良好的增强,该材料的孔隙率为64%,抗压强度为107.5MPa。

[0036] 实施例3:

[0037] 制取结构填充率为80%,碳纤维含量为0.3wt.%的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料:

[0038] 选取纯度99.5%、粒径30 $\mu$ m的Al粉为主体,纯度99.9%、粒径10 $\mu$ m的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉和长度为3mm的碳纤维作为增强相,羧甲基纤维素钠为分散剂,聚乙烯醇为粘结剂。其中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉的重量百分比为50wt.%,Al粉的重量百分比为25wt.%,碳纤维的重量百分比为0.3wt.%。将粉料与重量百分比为24.7wt.%的分散剂混合,并采用转速为100r/min的行星式球磨机球磨6h,取出的粉料放入烧杯中,在70℃下加入50ml去离子水以及体积为20ml,浓度为200mg/mL的聚乙烯醇溶液,搅拌10min制成水基浆料。将配置好的水基浆料放入挤压式打印注射筒内,除去筒内气泡之后,将注射筒与内径为0.6mm的不锈钢针头相连。最后将注射筒与3D打印机推注泵连接,等待打印。运用建模软件Solid Works建立结构填充率为80%的实体模型,导出STL文件至Slic3r software39切片软件,经过该系统的数据分析,生成针筒沿轴的移动数据及挤压速度,采用直写式3D打印法,每一层的打印路径相同,互相平行,相邻层之间的打印路径相互垂直;在3D打印过程中通过剪切诱导,使碳纤维排布方向与打印路径方向相同,不同打印层之间碳纤维排布路径不同,打印出所需样品。将3D打印完成的坯体置于通风干燥处,干燥12小时;把干燥后的3D打印坯体放入中频炉线圈中加热,整个制备过程采用红外测温装置测温。在纯度为99.9%的Ar气氛中进行烧结,先升温至350℃,并在350℃中保温30min使粘结剂与分散剂顺利排出,随后升温至1000℃保温10min,以保证充分熔化Al粉,然后继续升温至预定温度1300℃,保温2h。最后关闭中频炉,使样件自然冷却。

[0039] 至此制备出结构填充率为80%,碳纤维含量为0.3wt.%的陶瓷与纤维复合增强铝基复合材料。该材料的孔隙率为46%,抗压强度为110.3MPa。

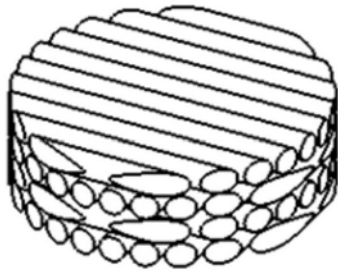


图1

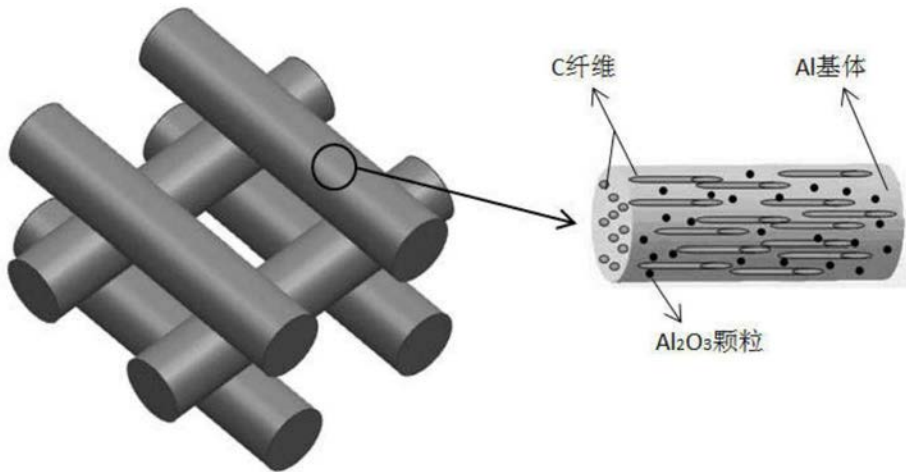


图2

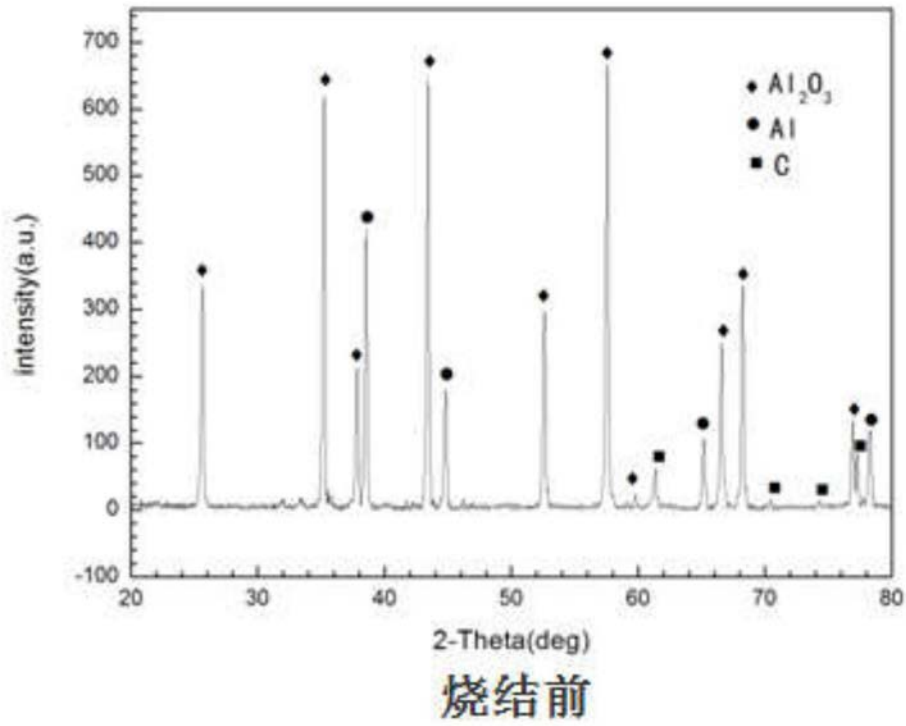


图3

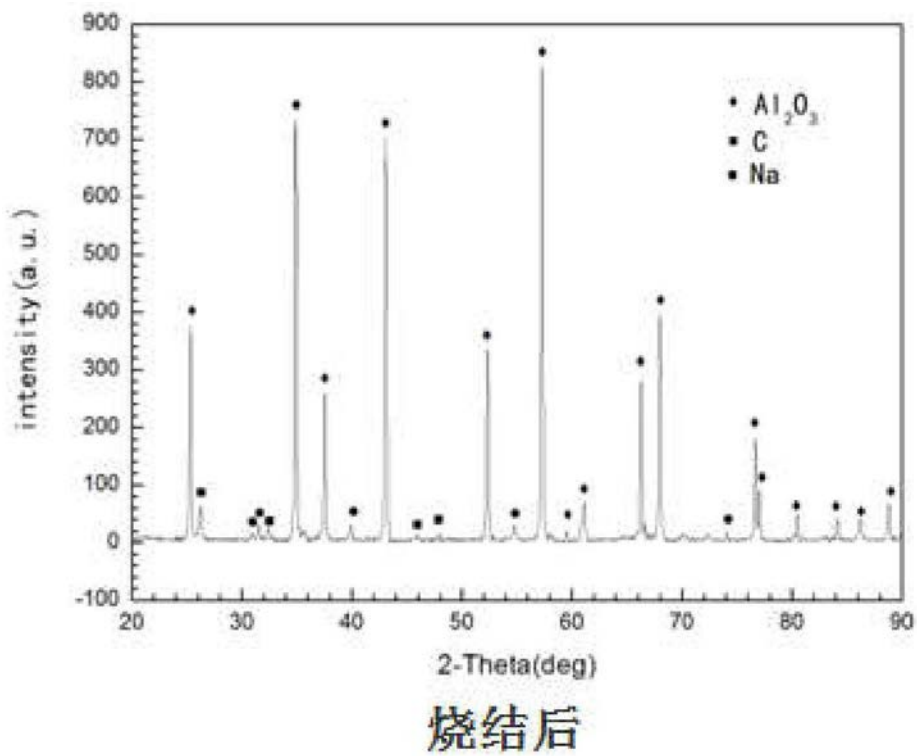


图4



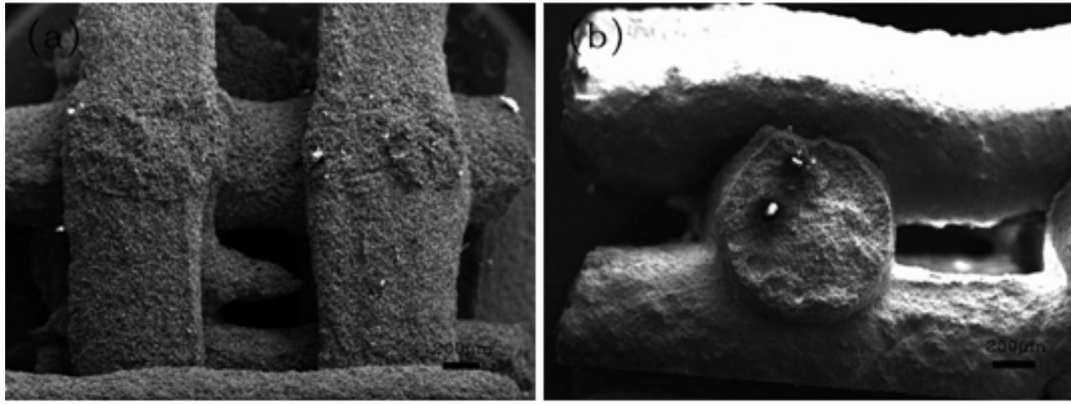


图5

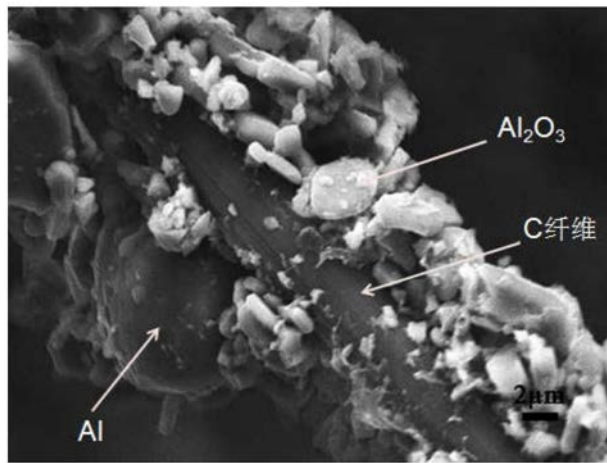


图6

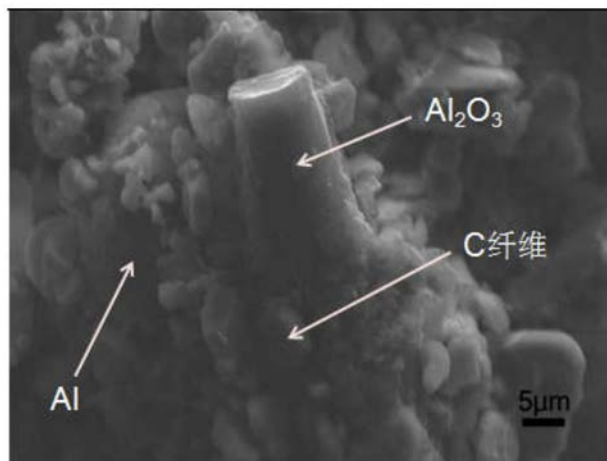


图7

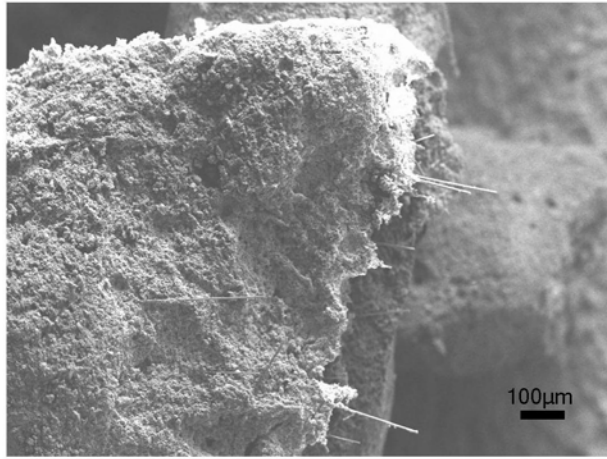


图8