



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117123795 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202311100923.X

C22C 1/05 (2023.01)

(22) 申请日 2023.08.30

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市一二一大街文昌路68号

(72) 发明人 李凤仙 张凡 刘意春 易健宏  
方东 陶静梅 鲍瑞 刘亮

(74) 专利代理机构 昆明隆合知识产权代理事务所(普通合伙) 53220

专利代理师 龙燕

(51) Int. Cl.

B22F 10/25 (2021.01)

B22F 1/12 (2022.01)

G22C 14/00 (2006.01)

G22C 32/00 (2006.01)

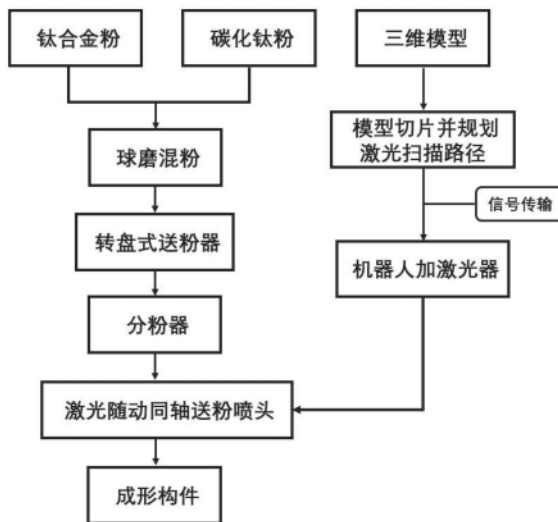
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,属于复合材料制备技术领域。包括以下内容:建立三维构件模型,将三维构建模型进行切片分层并生成激光扫描路径;分层之间的路径采用交叉打印,偏转角度30°-90°,每层打印间隔1-20秒,从而提升冷却效果,降低成分偏析和应力集中;将钛合金粉、碳化钛粉末混合均匀,得到均匀的混合粉;两种方法得到的混合粉经分粉器到达激光同轴送粉喷头分四路送出,四路粉末汇聚于激光焦点,经激光扫描快速熔化和快速凝固成形均质复合材料;其中碳化钛含量和粒径大小可控,提高了材料的可设计性。



1. 一种激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 利用建模软件设计三维复合材料构件,设定初始层厚和分层层厚,利用切片软件对三维数据模型进行切片分层,设定打印方式为交叉打印,设定分层打印间隔时间,输出激光扫描路径;

(2) 将钛合金粉、碳化钛粉首先置于真空干燥箱中充分干燥,再置于充有高纯氩气保护的球磨罐进行低能球磨或采用震荡分散器震荡得到均匀的混合粉末;或者将钛合金粉、碳化钛粉分别置于送粉器的两个粉筒中,控制两个送粉器转速以控制混合比例,两路粉未经混粉器混合均匀,得到均匀的混合粉;

(3) 将混合粉末置于激光定向能量沉积设备的粉筒中,通过高纯氩气输送至激光同轴送粉喷头分四路送出,同时激光定向能量沉积设备根据程序联动激光器和送粉器,按照设定好的路径对混合好的粉末进行扫描,四路混合粉末交点与激光焦点重合,同时激光定向能量沉积设备根据设定的激光扫描路径进行扫描混合粉,激光的能量使粉末快速熔化和快速凝固形成均质复合材料。

2. 根据权利要求1所述激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)交叉打印的偏转角度数为 $30^{\circ}$ - $90^{\circ}$ ,分层打印间隔时间为1-20s。

3. 根据权利要求1所述激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)钛合金粉粒径为 $50\sim 200\mu\text{m}$ ,碳化钛粉粒径为 $0.8\sim 50\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1或3所述激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)钛合金粉为TA1、TA4、TA10或Ti6Al4V。

5. 根据权利要求1所述激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于:碳化钛粉末的质量分数不超过粉末总质量的50wt%。

6. 根据权利要求1所述激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)所述激光波长为 $1068\sim 1080\text{nm}$ ,激光功率为 $300\sim 1200\text{W}$ ,激光扫描速度为 $300\sim 1200\text{mm}/\text{min}$ ,光斑尺寸为 $1.6\sim 6\text{mm}$ ;保护气氛为氩气或氮气中的一种,纯度不低于99.99%。

7. 根据权利要求6所述激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于:保护气氛的流量为 $7\sim 20\text{L}/\text{h}$ 。

8. 根据权利要求1所述激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)送粉器为载气式送粉器,送粉量可控。

## 一种激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合材料制备技术领域,具体涉及一种激光定向能量沉积均质碳化钛增强钛基复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 颗粒增强钛基复合由于其各向同性和低成本而受到越来越多的关注,硬质TiC具有与钛相近的密度、较高的热稳定性和良好的生物相容性,是颗粒增强钛基复合材料的优选增强材料。随着航空航天等领域的快速发展,快速制备轻量化、高性能的复杂结构件迫在眉睫。传统的制备颗粒增强钛基复合材料的方法有熔铸法、粉末冶金法等,这些方法依赖模具和加工,要么存在因宏观偏析和微观偏析导致的复合材料中增强相分布不均匀,要么存在因需开模而导致的成形周期长、要么由于钛基复合材料对变形和切割的大阻力使得使用常规制造技术制备钛基复合材料部件困难且昂贵,很大程度上限制了复合材料的生产应用。

[0003] 增材制造(AM)以独特的逐层制造工艺为特征,是一种新兴且有前途的制造技术。金属增材制造技术的出现和快速发展,为成形复合材料提供了新的途径,缩短了产品设计和开发时间,能够直接从计算机辅助设计文件生产近净形零件,无需与传统制造工艺相关的重新加工成本。能够制造具有复杂结构的部件,提高了原材料利用效率并降低了能源消耗。然而,现有增材制造复合材料技术均以选区激光熔化为主,这种方法存在零件尺寸增大引起原材料单次用量指数级增大的体积效应问题,大大增加了粉末成本。定向能量沉积(DED)技术作为增材制造技术之一,粉末损耗量少,是一种高效、快速的增材制造技术,用其制备复合材料具有广阔的应用前景。

### 发明内容

[0004] 本发明针对现有技术中制备均质复合材料成形周期长,成本高,依赖模具和机加工的问题,提供一种激光定向能量沉积增材制造均质复合材料的制备方法,即在程序的控制下,混合粉末在激光束作用下发生快速熔化和快速凝固并逐层堆积生成具有陶瓷增强相的复合材料构件,由于混合粉末的融化和冷却过程都是迅速的,基本不会出现明显的宏观偏析和微观偏析现象,有利于均质复合材料的制备与成形。

[0005] 一种激光定向能量沉积增材制造均质复合材料的制备方法,具体步骤如下:

[0006] (1) 利用建模软件设计三维复合材料构件,设定初始层厚和分层层厚,利用切片软件对三维数据模型进行切片分层,设定打印方式为交叉打印,设定分层打印间隔时间,输出激光扫描路径。

[0007] (2) 将钛合金粉、碳化钛粉首先置于真空干燥箱中充分干燥,再置于充有高纯氩气保护的球磨罐进行低能球磨或采用震荡分散器震荡得到均匀的混合粉末;或者将钛合金粉、碳化钛粉分别置于送粉器的两个粉筒中,控制两个送粉器转速以控制混合比例,两路粉

未经混粉器混合均匀,得到均匀的混合粉。

[0008] (3) 将混合粉末置于激光定向能量沉积设备的粉筒中,通过高纯氩气输送至激光同轴送粉喷头分四路送出,同时激光定向能量沉积设备根据程序联动激光器和送粉器,按照设定好的路径对混合好的粉末进行扫描,四路混合粉末交点与激光焦点重合,同时激光定向能量沉积设备根据设定的激光扫描路径进行扫描混合粉,激光的能量使粉末快速熔化和快速凝固形成均质复合材料。

[0009] 优选的,本发明所述步骤(1)交叉打印的偏转角度数为 $30^{\circ}$ - $90^{\circ}$ ,分层打印间隔时间为1-20s。

[0010] 优选的,本发明所述步骤(2)钛合金粉粒径为50-200 $\mu\text{m}$ ,陶瓷粉末粒径为0.8~50 $\mu\text{m}$ 。

[0011] 优选的,本发明所述步骤(2)钛合金粉为TA1、TA4、TA10或Ti6Al4V;陶瓷粉末为TiC粉。

[0012] 优选的,本发明所述钛合金粉的纯度 $\geq 99.9\%$ ,陶瓷粉末的纯度 $\geq 99.9\%$ 。

[0013] 进一步的,所述TiC陶瓷粉质量小于粉末总质量的50wt%。

[0014] 优选的,本发明所述步骤(3)激光波长为1068~1080nm,激光功率为300~1200W,激光扫描速度为200~1600mm/min,光斑尺寸为1.6-3mm;保护气氛为氩气或氦气其中的一种或两种。

[0015] 进一步的所述保护气氛的流量为9~20L/h。

[0016] 所述步骤(2)送粉器为载气式同轴送粉器,喷头有四路出粉口,安装于激光头下方,与激光头随动。

[0017] 本发明中,由于碳化钛对激光具有较高的吸收率,因此本发明中碳化钛增强相涉及熔融和未熔融。

[0018] 激光定向能量沉积均质复合材料的原理:在成形过程中,利用钛与陶瓷混合粉末在激光的作用下产生反应产生瞬态热,能够提高成形过程中的热输入,实现粉末在激光成形过程中的有效熔化,减少粉末未熔合、孔隙等缺陷的产生,提高增强相与基体之间的界面结合性能,从而使复合材料不仅具有优异的力学性能,又具有良好的表面质量;同时,成形过程中的融化和凝固都是迅速的,并伴随着快速冷却,最大限度地避免了熔池凝固过程中的元素偏析现象,成形出均质复合材料。

[0019] 本发明的有益效果是:

[0020] (1) 本发明激光定性能量沉积制造均质复合材料的方法,利用钛与陶瓷混合粉末在激光作用下产生瞬态热,提高了激光制备与成形过程中熔池的热输入,使陶瓷颗粒和金属颗粒瞬间凝固和熔化,熔池内的温度场分布更为均匀,减少复合材料缺陷的产生。

[0021] (2) 本发明克服了传统的复合材料制备与成形过程中出现的宏观偏析和微观偏析问题,使成形的复合材料综合性能得到显著提升。

[0022] (3) 本发明在快成形和冷却件下成形钛基复合材料,最大限度地避免了熔池凝固过程中的元素偏析现象,成形出均质复合材料。

## 附图说明

[0023] 图1为实施例1、实施例2和实施例3激光定向能量沉积增材制造制备均质复合材料

的激光扫描路径图,图中(a)为n层激光扫描示意图,(b)为(n+1)层(n>0且为自然数)激光扫描示意图,(c)为复合材料交叉打印激光路径示意图。

[0024] 图2为实施例1和实施例2激光定向能量沉积增材制造均质复合材料的工艺流程图。

[0025] 图3为实施例1均质钛基复合材料不同沉积层的显微组织形貌图,图中(a)复合材料第一层,(b)复合材料第六层。

[0026] 图4为实施例2和3激光定向能量沉积增材制造均质复合材料的工艺流程图。

[0027] 图5为实施例2均质钛基复合材料不同区域的显微组织形貌图,图中(a)复合材料第一层,(b)复合材料第五层。

[0028] 图6为实施例3均质钛基复合材料不同区域的显微组织形貌图,图中(a)复合材料第一层,(b)复合材料第八层。

[0029] 图7为实施例1实施例1均质钛基复合材料与对比实施例1的钛基复合材料的扫描电镜图,图中(a)实施例1均质钛基复合材料的扫描电镜图,(b)对比实施例1的钛基复合材料的扫描电镜图。

[0030] 图8为实施例1实施例1与对比实施例1材料的压缩应力应变曲线图。

### 具体实施方式

[0031] 下面结合实施例对本发明做进一步描述,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0032] 实施例1

[0033] 一种激光定向能量沉积增材制造均质复合材料的制备方法(见图2),具体步骤如下:

[0034] (1) 建立TiC增强钛基均质复合材料构件的三维数据模型,使用切片软件对三维数据模型进行切片分层,确立基坐标,设定交叉打印角度为 $90^\circ$ ,分层间隔时间为8s,并规划激光扫描路径(见图1),生成激光扫描程序。

[0035] (2) 将钛合金粉、碳化钛粉末进行球磨混匀得到混合粉;将混合粉末置于激光定向能量沉积设备的载气式送粉器中,其中钛合金粉(TC4)的纯度 $\geq 99.9\%$ ,陶瓷粉末(TiC陶瓷粉末)的纯度 $\geq 99.9\%$ ,陶瓷粉末(TiC)质量占混合粉末总质量的5wt%。

[0036] (3) 启动送粉器、激光器和机械臂,混合粉末合粉通过分粉器并经环形激光同轴送粉喷头送出,同时激光定向能量沉积设备根据激光扫描路径的激光扫描程序进行扫描混合粉,钛合金粉(Ti)和碳化钛粉末在激光作用下的微小熔池内的有限空间内产生瞬态热并快速熔化,放出的大量热,陶瓷粉末与基体快速结合成形并快速凝固,避免了增强相的偏聚,形成含有TiC增强相的钛基均质复合材料;其中激光波长为1068~1080nm,激光功率为0.6KW,激光扫描速度为600mm/min,光斑尺寸为1.6mm,保护气氛为氩气,保护气流量为13L/h。

[0037] 本实施例钛基均质复合材料不同区域的显微组织形貌图见图3,从图3可知,对复合材料不同区域进行随机取样,第一层和第四层所得显微组织形貌一致,增强相均为细小的TiC颗粒状增强相。本实施例压缩屈服强度为2164.18Mpa,压缩应变为26.14%。

[0038] 实施例2

[0039] 一种激光定向能量沉积增材制造TiC增强钛基均质复合材料的方法(见图2),具体步骤如下:

[0040] (1) 建立TiC增强均质钛基复合材料的三维数据模型,使用切片软件对三维数据模型进行切片分层,确立基坐标,设定交叉打印角度为 $60^{\circ}$ ,分层间隔时间为6s,并规划激光扫描路径,生成激光扫描程序。

[0041] (2) 将钛合金粉、碳化钛粉末进行球磨混匀得到混合粉;将混合粉末置于激光定向能量沉积设备的载气式送粉器中,其中钛合金粉(TC4)的纯度 $\geq 99.9\%$ ,陶瓷粉末(TiC陶瓷粉末)的纯度 $\geq 99.9\%$ ,TiC粉末占粉末总质量的5wt%。

[0042] (3) 启动送粉器、激光器和机械臂,混合粉末合粉通过分粉器并经环形激光同轴送粉喷头送出,同时激光定向能量沉积设备根据激光扫描路径的激光扫描程序进行扫描混合粉,钛合金粉(TC4)和碳化钛粉末在激光作用下的微小熔池内的有限空间内产生瞬态热并快速熔化,放出的大量热,陶瓷粉末与基体快速结合成形并快速凝固,避免了增强相的偏聚,形成含有TiC增强相的钛基均质复合材料;其中激光波长为1068~1080nm,激光功率为0.7KW,激光扫描速度为600mm/min,光斑尺寸为1.6mm,保护气氛为氦气,保护气流量为13L/h。

[0043] 本实施例碳化钛增强钛基均质复合材料不同区域的显微组织形貌图见图5,从图5可知,对复合材料不同区域进行随机取样,第一层和第五层所得显微组织形貌一致,增强相分布均匀。本实施例压缩屈服强度为2078.11Mpa,压缩应变为22.64%。

[0044] 实施例3

[0045] 一种激光定向能量沉积增材制造TiC增强钛基均质复合材料的方法(见图4),具体步骤如下:

[0046] (1) 建立钛基均质复合材料构件的三维数据模型,使用切片软件对三维数据模型进行切片分层形成二维数据模型,确立基坐标,设定交叉打印角度为 $60^{\circ}$ ,分层间隔时间为4s,并规划激光扫描路径,生成激光扫描程序。

[0047] (2) 将钛合金粉置于送粉器的粉筒A中,将碳化钛陶瓷粉分别置于送粉器的粉筒中,设定粉筒A的送粉速率为20r/min,粉筒B的送粉速率为4r/min,两路粉经管道输送至混粉器混合均匀,得到均匀的混合粉,其中钛合金粉(TC4)的纯度 $\geq 99.9\%$ ,陶瓷粉末(TiC陶瓷粉末)的纯度 $\geq 99.9\%$ 。

[0048] (3) 启动送粉器、激光器和机械臂,混合粉末合粉通过分粉器并经环形激光同轴送粉喷头送出,同时激光近净成形设备根据激光扫描路径的激光扫描程序进行扫描混合粉,钛合金粉(TC4)和碳化钛粉末在激光作用下的微小熔池内的有限空间内产生瞬态热并快速熔化,放出的大量热,陶瓷粉末与基体快速结合成形并快速凝固,避免了增强相的偏聚,形成含有TiC增强相的钛基均质复合材料;其中激光波长为1068~1080nm,激光功率为0.7KW,激光扫描速度为700mm/min,光斑尺寸为1.6mm,保护气氛为氦气和氩气的混合保护气,混合保护气流量为13L/h。

[0049] 本实施例钛基均质复合材料不同区域的显微组织形貌图见图6,从图6可知,对复合材料不同区域进行随机取样,第一层和第五层所得显微组织形貌一致,增强相分布均匀。

[0050] 本实施例压缩屈服强度为2092.18Mpa,压缩应变为16.93%。

[0051] 对比实施例1

[0052] 本实施例所有参数和步骤与实施例1相同,不同在于:逐层打印路径不采用交叉打印,只进行单向往复打印。实施例1与对比实施例1材料的扫描电镜图见图7对两种打印方式制备的材料进行压缩实验,压缩试样为直径为2mm,高为4mm的圆柱体。实施例1与对比实施例1的压缩应力应变曲线图见图8。

[0053] 从图7可知采用交叉打印的碳化钛增强钛基复合材料的增强相分布均匀,而采用单向往复打印的复合材料在往复方向上出现了明显的增强相偏聚现象。

[0054] 从图8可知采用交叉打印的均质复合压缩屈服强度可以达到2164.18Mpa,远超铸造钛合金,压缩应变可达26.14%,而采用单向往复打印的复合材料压缩屈服强度只达到1749.66Mpa,且压缩应变为12.24%,塑性较差,这是由于增强相偏聚引起的。

[0055] 通过对比可以看出,本发明采用交叉打印的碳化钛增强钛基复合材料增强相分布更加均匀,性能更加优异。

[0056] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和修饰,这些改进和修饰也应视为本发明的保护范围。

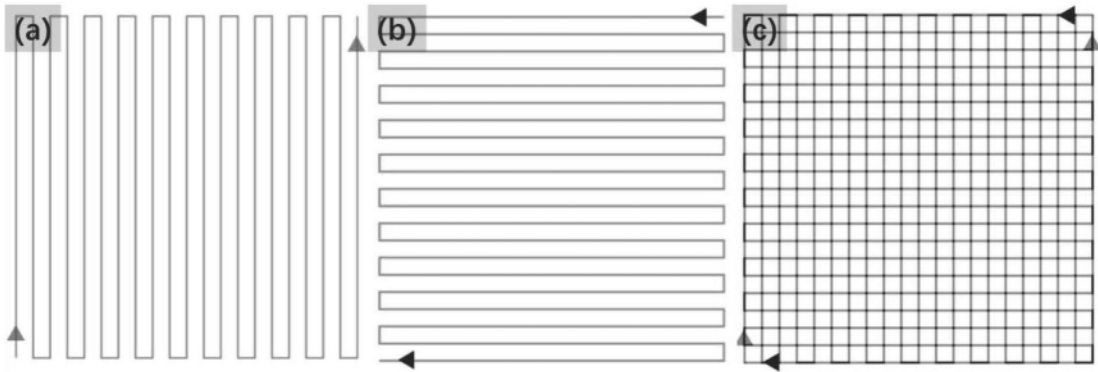


图1

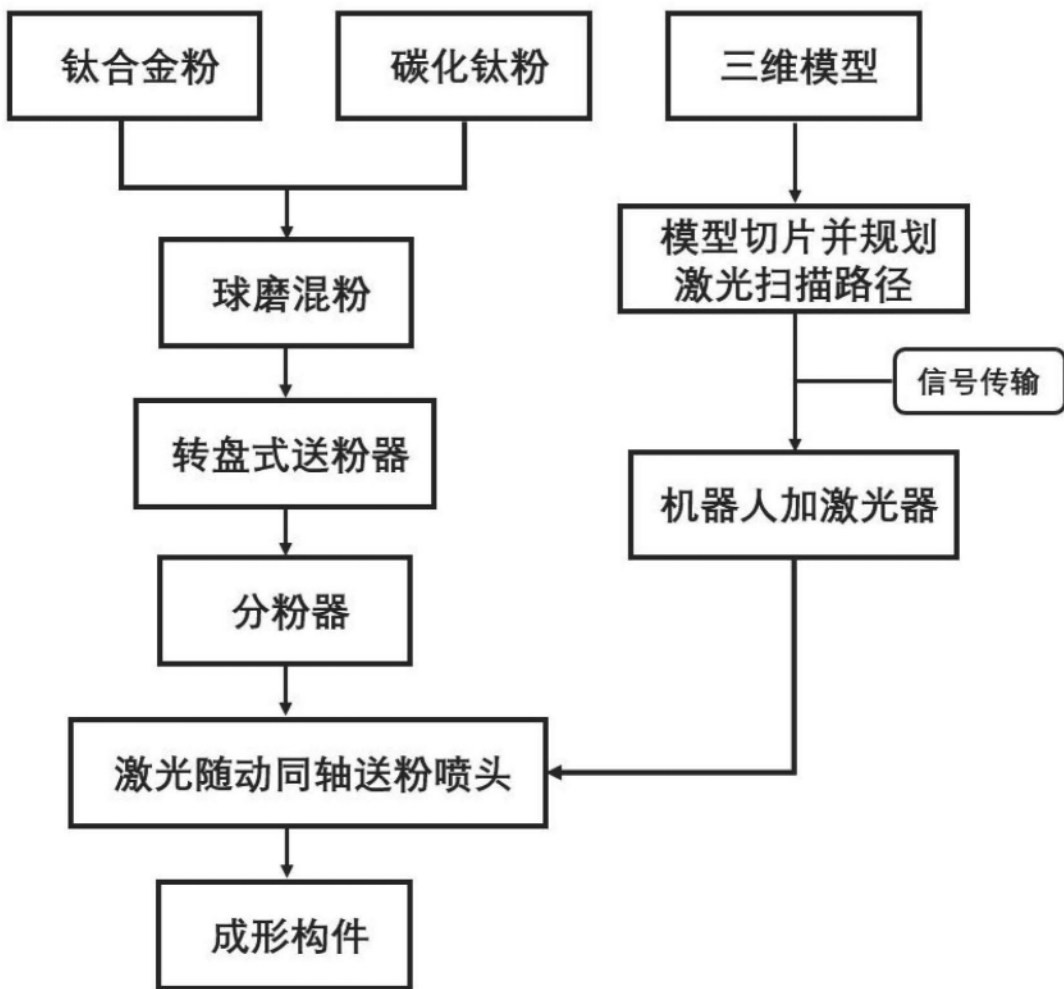


图2

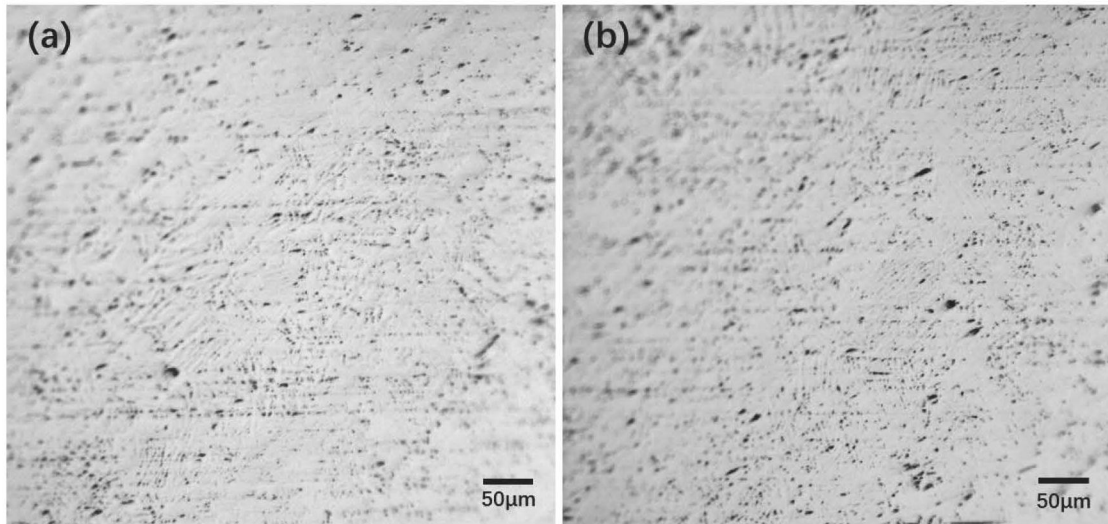


图3

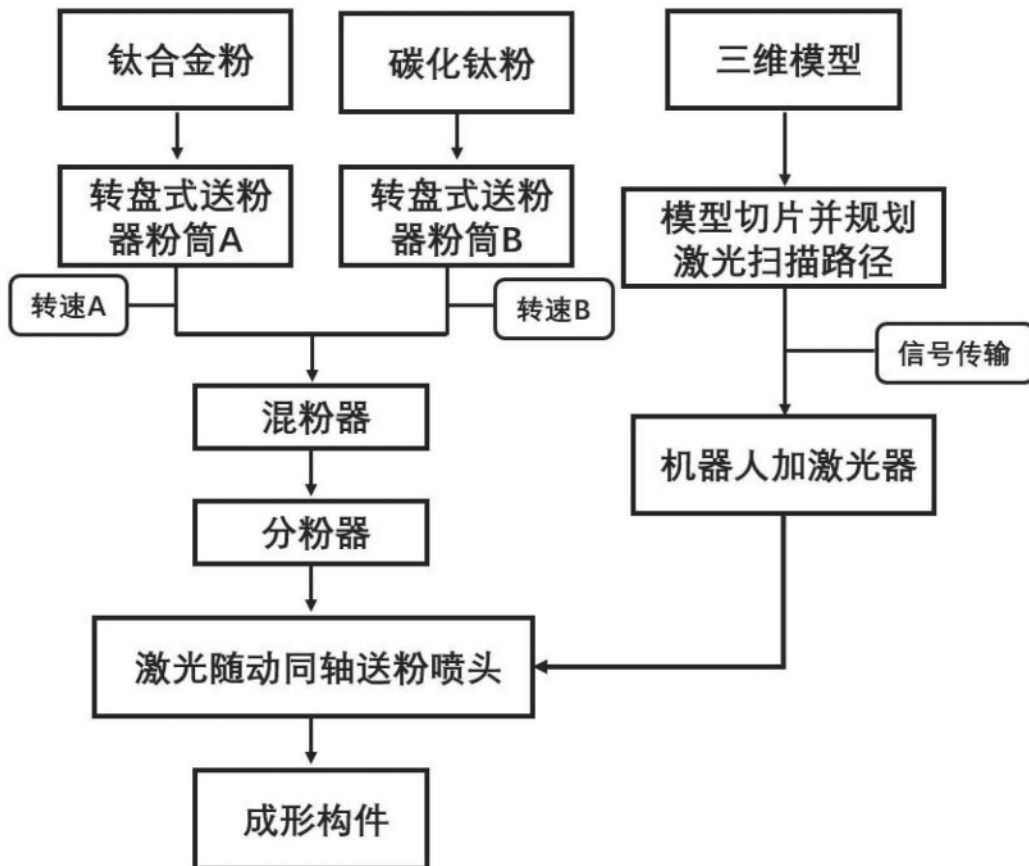


图4

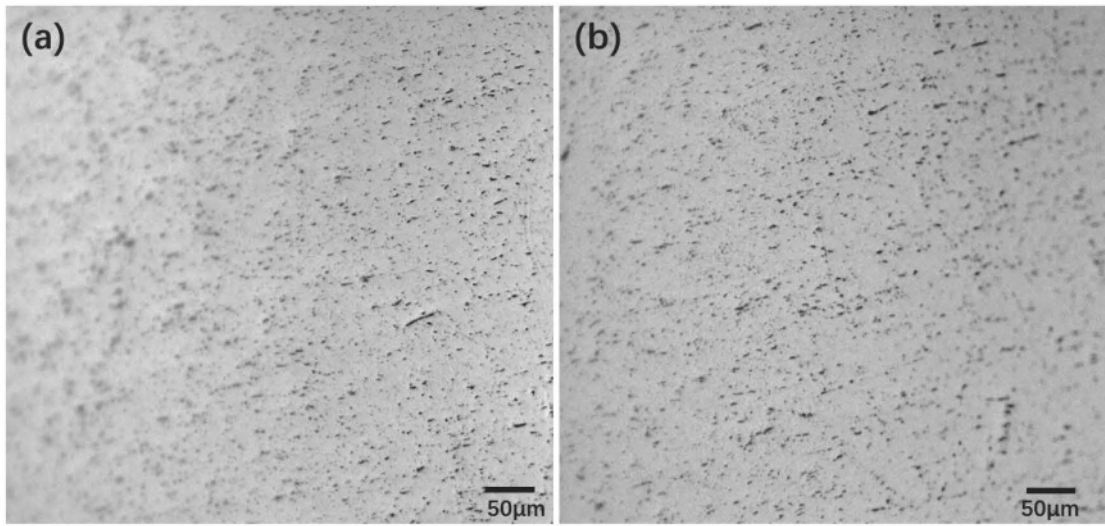


图5

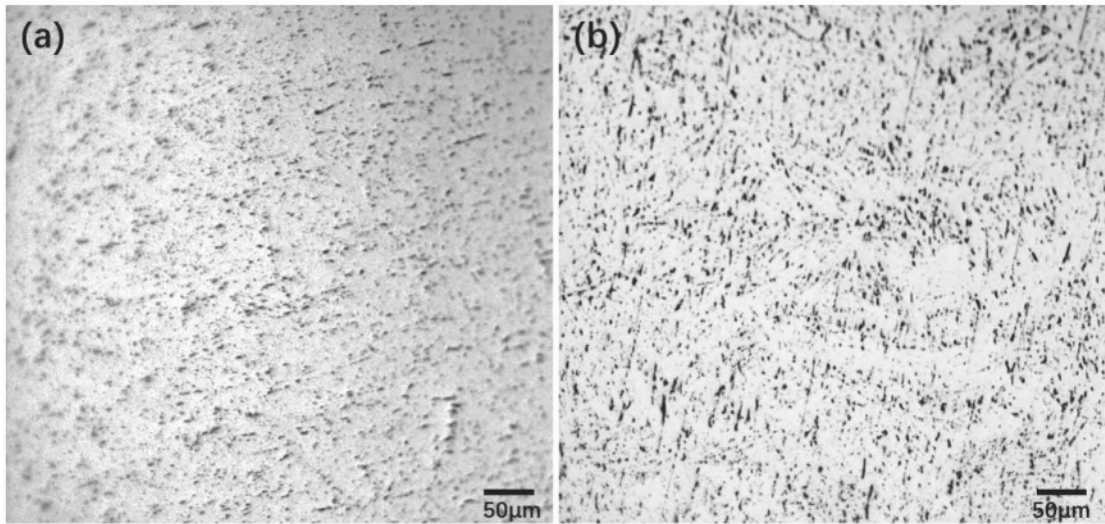


图6

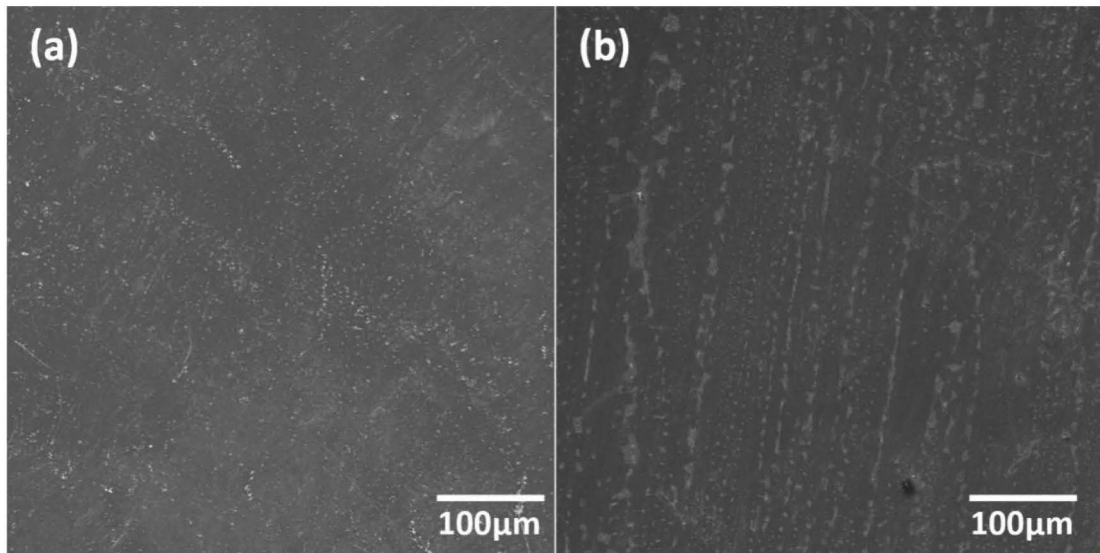


图7

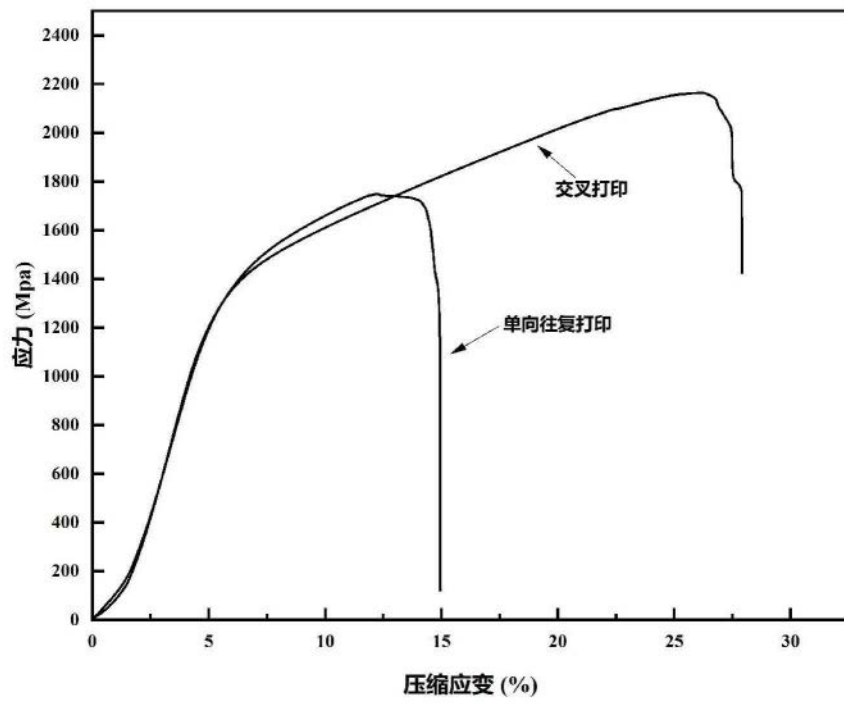


图8