

(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
2022 年 1 月 20 日 (20.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/011951 A1

- (51) 国际专利分类号:
B22F 9/04 (2006.01) *B33Y 70/10* (2020.01)
B22F 1/00 (2006.01) *C22C 14/00* (2006.01)
B22F 3/11 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/135952
- (22) 国际申请日: 2020 年 12 月 11 日 (11.12.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010675244.5 2020年7月14日 (14.07.2020) CN
- (71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路
199号, Jiangsu 215000 (CN)。

- (72) 发明人: 宋滨娜(SONG, Binna); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。曹健(CAO, Jian); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。章顺虎(ZHANG, Shunhu); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。仲兆准(ZHONG, Zhaozhun); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。宋志轩(SONG, Zhixuan); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。潘春鑫(PAN, Chunxin); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。吴芃睿(WU, Pengrui); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。庞博(PANG, Bo); 中国江苏省苏州市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215000 (CN)。

(54) Title: TUNGSTEN-DOPED TITANIUM-BASED COMPOSITE POROUS MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 钨掺杂钛基复合多孔材料及其制备方法

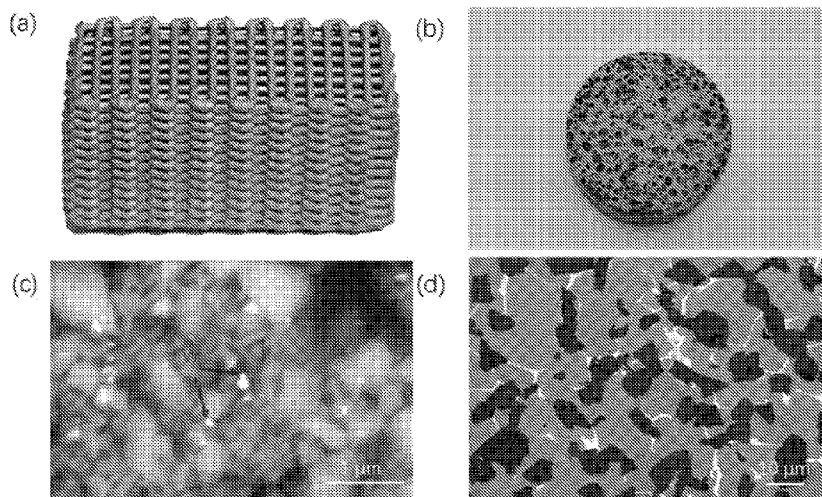


图 3

(57) Abstract: A tungsten-doped titanium-based composite porous material and a preparation method therefor. Disclosed is use of W in the preparation of the tungsten-doped titanium-based composite porous material. In the preparation of the tungsten-doped titanium-based composite porous material, a small amount of W of a micro-nano size is doped therein, so that the compactness thereof can be improved, and the hardness and abrasion resistance of a matrix can be significantly improved. A plurality of three-dimensional porous structures are distributed in the tungsten-doped titanium-based composite porous material, and the plurality of three-dimensional porous structures form a topological structure or a random structure. The tungsten-doped titanium-based composite porous material comprises Ti, TiC and W. Tungsten metal accounts for not more than 3% of the mass fraction of the tungsten-doped titanium-based composite porous material. The tungsten-doped titanium-based composite porous material is achieved by means of an additive manufacturing method of



WO 2022/011951 A1

(74) 代理人: 苏州市中南伟业知识产权代理
事务所(普通合伙)(CENTRAL SOUTH WELL
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE); 中国江
苏省苏州市吴中区石湖西路188号吴
中万达广场A座苏州大学国家科技园
2303, Jiangsu 215000 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(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, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

ink direct writing molding or a method of adding a pore former combined with spark plasma sintering.

(57) 摘要: 一种钨掺杂钛基复合多孔材料及其制备方法, 公开了W在制备钨掺杂钛基复合多孔材料中的应用, 在制备钨掺杂钛基复合多孔材料时, 在其中掺杂少量微纳尺寸的W, 可提高其致密度、显著提高基体硬度和耐磨性。钨掺杂钛基复合多孔材料中分布有多个三维多孔结构, 多个三维多孔结构组成拓扑结构或随机结构, 钨掺杂钛基复合多孔材料包括Ti、TiC和W, 其中钨金属占钨掺杂钛基复合多孔材料质量分数的3%以下。钨掺杂钛基复合多孔材料通过墨水直写成型增材制造的方法或添加造孔剂结合放电等离子烧结的方法实现。

钨掺杂钛基复合多孔材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种钛基复合多孔材料的制备技术领域，尤其涉及一种钨掺杂钛基复合多孔材料及其制备方法。

背景技术

钛（Ti）基复合多孔材料具有低密度、高吸收能量特性和生物相容性，是集结构与功能为一体的材料。近些年，随着对材料不断提出高性能结构轻量化的新要求和其在航空、航天与生物材料上的广泛应用，对其耐磨性、硬度和孔隙结构等条件提出更高的要求，因此，设计新的成分与结构适用不同应用需求的多孔钛基复合材料是重要的解决途径。

Ti 基材料中添加 TiC 颗粒制备的 Ti-TiC 复合材料具有更高的性能，其性能较纯 Ti 更优异，特别是添加高体积分数的 TiC 颗粒可以提高其强度和硬度，但是其由于添加高体积分数的难熔 TiC 陶瓷颗粒会降低材料的致密度、表面粗糙度和硬度。这会导致材料在使用的时候，尤其是在摩擦工况下使用时，会造成磨屑脱落带来更严重的损伤从而显著降低材料的力学性能，如耐磨性与疲劳性能。

现如今三维多孔结构分为具有复杂拓扑有序的三维孔隙结构和随机结构两种，其不同类型的三维多孔结构具有独特的力学性能与功能，可以根据不同的应用环境进行选择。目前常用的激光增材制造法与常规的熔体法和烧结法难以满足：1. 添加高熔点材料制备的 Ti 基复合材料获得致密度高和组织均匀的多孔材料；2. 难以制备出晶粒尺寸小，表面粗糙度低和耐磨性能优异的多孔材料；3. 难以根据不同用户需求提供有效的方案与工艺使其获得有复杂拓扑有序的三维孔隙结构和随机结构，适应不同的使用要求。

发明内容

为解决上述技术问题，本发明的目的是提供一种钨掺杂钛基复合多孔材料及其制备方法，本发明通过掺杂少量微纳尺寸的 W 提高钛基复合多孔材料的致密度、硬度和耐磨性，其可通过墨水直写成型增材制造的方法或添加造孔剂通过放电等离子烧结的方法实现。

本发明的第一个目的是公开钨金属（W）在制备钨掺杂钛基复合多孔材料中的应用，钨掺杂钛基复合多孔材料中分布有多个三维多孔结构，多个多孔结构组成三维拓扑结构或随机结构，钨掺杂钛基复合多孔材料包括 Ti、TiC 和 W，其中 W 占钨掺杂钛基复合多孔材料质

量分数的 3%以下。

本发明中，钨掺杂钛基复合多孔材料是掺杂了 W 的 Ti-TiC 复合材料(即下文中的 Ti(W)-TiC 材料)，钨掺杂钛基复合多孔材料以 Ti-TiC 为基体，W 是一种超硬材料，在制备钨掺杂钛基复合多孔材料时，在其中掺杂少量微纳尺寸的 W 可以显著提高 TiC 的致密化过程，进而有效的提高致密度、显著提高基体硬度和耐磨性。

进一步地，W 的粒径为 100nm-2 μ m；碳化钛的粒径为 15 μ m 以下。

本发明的第二个目的是提供一种钨掺杂钛基复合多孔材料的制备方法，钨掺杂钛基复合多孔材料的多孔结构组成三维拓扑结构，其制备方法包括以下步骤：

(1) 将钨粉末、碳化钛和金属钛基体混合均匀，得到第一混合粉末，其中，金属钛基体包括纯钛或氢化钛，钨粉末的粒径为 100nm-1 μ m，碳化钛的粒径为 15 μ m 以下；钨粉末占第一混合粉末质量分数的 3%以下；制备金属钛基体初始粉末的粒径为 10 μ m 以下；

(2) 将第一混合粉末均匀分散于聚合物溶液中，合成墨水，其中，第一混合粉末和聚合物溶液的质量比为 (4-1):1，聚合物溶液中包括水溶性聚合物和水；

(3) 将墨水按照设计的打印参数进行 3D 打印得到预制体，将预制体在 1000-1300 $^{\circ}$ C 下进行烧结，烧结完毕后得到钨掺杂钛基复合多孔材料，其中打印模型参数包括孔隙率参数和多孔材料中三维多孔结构的拓扑结构类型。

进一步地，在步骤 (1) 中，将钨粉末、碳化钛和金属钛基体混合均匀的步骤包括：

将 W 与 TiC 进行球磨，得到掺杂 W 的 TiC 粉末；然后把掺杂 W 的 TiC 粉末添加在金属钛基体中，得到第一混合粉末。

进一步地，在步骤 (1) 中，金属钛基体优选为钛的非金属复合材料氢化钛(TiH₂)，选择 TiH₂ 作为金属钛基体的好处是 TiH₂ 的成本低，致密度高，含氧量低，在后续烧结过程中发生脱氢反应，得到钨掺杂钛基复合多孔材料的力学性能好。

进一步地，在步骤 (1) 中，碳化钛占金属钛基体体积分数的 1%-30%。

进一步地，在步骤 (2) 中，聚合物溶液中包括水、聚乙烯醇和聚乙二醇，水、聚乙烯醇和聚乙二醇的质量比为 (6-7.5):(3-1.5):1。本发明中，采用聚合物溶液作为溶剂分散第一混合粉末，该聚合物溶液中包括聚乙烯醇和聚乙二醇，可以赋予打印墨水良好的成型性，使最终制备的钨掺杂钛基复合多孔材料具有良好的力学性能。调节聚合物溶液中各组分的用量，可以调节打印墨水的黏度，进而改变打印出的预制体的成型性。超出上述比例范围，打印墨水在打印过程中会产生拉丝、气泡和无法成型的等问题，或者出现断丝、塞积等成型性差问题。

进一步地，聚乙烯醇的分子量为 10k-20k。聚乙二醇的分子量为 600-2000。

进一步地，在步骤（2）中，采用超声波分散仪进行分散，分散时间为 30min-1h，静置后 30min-2h 后再进行 3D 打印。

进一步地，在步骤（3）中，3D 打印过程中，打印速度为 5-15 mm/s，打印直径为 150-1000 μm ，挤出压力为 5-10 bar。其中，打印直径指的是 3D 打印机中喷嘴的直径。

进一步地，在步骤（3）中，在真空环境或保护气氛中进行烧结，可防止金属钛基体氧化。真空度不低于 3×10^{-5} Torr。保护气氛优选氩气，氩气的流量为 50-100mL/min。

进一步地，在步骤（3）中，以 2-10°C/min 的升温速度从室温升温至 1000-1300°C，并在 1000-1300°C 下保温 0.1-4 h。

本发明还提供了另外一种钨掺杂钛基复合多孔材料的制备方法，钨掺杂钛基复合多孔材料的多孔结构组成不规则结构，其制备方法包括以下步骤：

（S1）将钨粉末、碳化钛、金属钛基体和造孔剂混合均匀，得到第二混合粉末，其中，金属钛基体包括纯钛或氢化钛，第二混合粉末中钨粉末的粒径为 100nm-2 μm ，碳化钛的粒径为 10 μm 以下；钨粉末占第二混合粉末质量分数的 3% 以下；制备金属钛基体的初始粉末粒径为 10 μm 以下；

（S2）将第二混合粉末在 500-650°C 的真空条件下进行放电等离子烧结并去除造孔剂，然后再在 1000-1300°C 下进行烧结，烧结完毕后得到钨掺杂钛基复合多孔材料。

进一步地，在步骤（S1）中，将钨金属颗粒、碳化钛、金属钛基体和造孔剂混合均匀的步骤包括：

将 W、TiC 和金属钛基体进行球磨，然后向其中加入造孔剂，继续进行球磨，得到第二混合粉末。

进一步地，在步骤（S1）中，造孔剂包括 NaCl 和/或 NH_4HCO_3 。

进一步地，在步骤（S1）中，造孔剂占第二混合粉末体积分数的 90% 以下。改变造孔剂的用量，可调节最终制备的钨掺杂钛基复合多孔材料的孔隙率和力学性能。

进一步地，在步骤（S1）中，碳化钛占金属钛基体体积分数的 1%-30%。进一步地，在步骤（S2）中，在石墨模具中进行烧结，以 50-100 °C/min 的升温速率从室温升温至 500-650°C，并在 500-650°C 下保温 10-30 min。放电等离子烧结的真空压强为 25-40 MPa。放电等离子烧结的目的是实现粉末的活化与快速烧结。

进一步地，在步骤（S2）中，当造孔剂为 NaCl 时，去除造孔剂的步骤包括：

将放电等离子烧结后的产物置于水中，利用水溶解烧结后的产物中的造孔剂，以在其中

形成多孔结构。优选地，采用 40-60℃的水处理 20-40 h。

进一步地，在步骤（S2）中，当造孔剂为 NH_4HCO_3 时，在放电等离子烧结过程中，造孔剂 NH_4HCO_3 直接被烧结挥发，不需在烧结完毕后再经水浸泡而直接实现造孔剂的去除。

进一步地，在步骤（S2）中，在真空环境或保护气氛下进行 1000-1300℃的烧结，烧结时间为 1-3 h。

本发明还要求保护一种钨掺杂钛基复合多孔材料，其特征在于：钨掺杂钛基复合多孔材料中分布有多个三维多孔结构，多个多孔结构组成三维拓扑结构或随机结构，钨掺杂钛基复合多孔材料包括 Ti、TiC 和 W，其中 W 占钨掺杂钛基复合多孔材料质量分数的 3% 以下；钨掺杂钛基复合多孔材料由上述两种制备方法所制备得到。

进一步地，钨掺杂钛基复合多孔材料的孔隙率为 20%-90%。

进一步地，TiC 占 Ti 的体积分数的 1%-30%。

由上述方案，本发明至少具有以下优点：

本发明公开了 W 在制备钨掺杂钛基复合多孔材料中的应用，掺杂少量微纳尺寸的 W 可以提高钨掺杂钛基复合多孔材料的致密度、硬度和耐磨性。

本发明提供了一种钨掺杂钛基复合多孔材料，其具有新的复合成分，其制备方法成本低，且可根据需求制备孔形分布三维有序和无序的两类多孔结构。具体可通过墨水直写成型增材制造的方法或添加造孔剂结合放电等离子烧结的方法实现高耐磨性的轻质 Ti 基复合多孔材料的制备。得益于本发明钨掺杂钛基复合多孔材料的高致密度、硬度和良好的耐磨性，本发明的方法制备的多孔 Ti 基复合材料既可以应用在航空航天领域中，也可以应用于生物医用植入体中，具有广泛的应用价值与潜能。

上述说明仅是本发明技术方案的概述，为了能够更清楚了解本发明的技术手段，并可依照说明书的内容予以实施，以下以本发明的较佳实施例并配合详细附图说明如后。

附图说明

图 1 是具有拓扑结构的三维多孔结构的多孔材料制备工艺流程图；

图 2 是具有不规则孔隙的三维多孔结构的多孔材料制备工艺流程图；

图 3 是制备的钨掺杂钛基复合多孔材料的实物图、球磨后的 TiC 与 W 的混合粉末的 SEM 图和烧结后的 Ti (W) -TiC 的 SEM 图；

图 4 是实施例 3 制备的钨掺杂钛基复合多孔材料的 XRD 图。

具体实施方式

如图 1 所示, 本发明中, 具有拓扑结构的三维多孔结构的多孔材料制备方法如下:

1. 把 W 按照一定比例通过高速球磨工艺掺杂到 TiC 中, 球磨具体是在常温下, 以球料比 5-10: 1 在转速 150-300rpm 下球磨 1-4h。球磨前 W 的尺寸 100 nm-1 μm , TiC 粉末尺寸为 $<15 \mu\text{m}$;
2. 把掺杂 W 的 TiC 粉末按照一定比例添加在 TiH_2 或纯 Ti 粉末中, 得到混合粉末; W 占混合粉末的质量分数的 3 % 以下;
3. 配置溶液, 溶液成分为水、聚乙烯醇和聚乙二醇, 水: 聚乙烯醇: 聚乙二醇质量比为 ((6-7.5): (3-1.5): 1), 把第 2 步得到的得到混合粉末添加到上述溶液中进行分散, 其中固体粉末质量与溶液的质量比为 (4-1):1, 采用超声波分散仪分散 30min -1h, 然后静置 30min-2h 后得到打印墨水; 其中, 聚乙烯醇的分子量为 10k-20k。聚乙二醇的分子量为 600-2000;
4. 通过计算机辅助软件设计的不同孔隙率的具有拓扑结构的三维多孔结构;
5. 把静置后的打印墨水导入到打印机中, 打印出目标设计的预制体, 打印速度为 5-15 mm/s, 打印直径为 150-1000 μm , 挤出压力范围 5-10 bar。
6. 对预制体进行加热, 升温速度 2-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热温度 1000-1300 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 0.1-4 h, 烧结环境为真空环境或氩气保护。

如图 2 所示, 本发明中, 具有不规则孔隙的三维多孔结构的多孔材料制备方法如下:

1. 把 W 和 TiC 按照一定比例在 TiH_2 或纯 Ti 粉末中进行球磨混合, 得到混合粉末。球磨前 W 的尺寸 100 nm-2 μm , TiC 粉末尺寸为 $<10 \mu\text{m}$; 球磨具体是在常温下, 通入氩气保护, 以球料比 5-10: 1 在转速 250-350rpm 下球磨 1-4h; W 占混合粉末的质量分数的 5% 以下;
2. 按照一定体积分数把造孔剂 NaCl 或 NH_4HCO_3 添加入混合粉末中混合, 造孔剂占混合粉末体积分数的 90% 以下, 以球料比 2-5: 1 转速为 100-150rpm, 真空环境, 混合时间为 0.2-1h, 取出粉末等待烧结;
3. 采用放电等离子烧结方法, 把步骤 2 得到的混合粉末装入石墨模具中, 烧结温度为 500-650 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 50-100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保温 10-30 min, 真空环境, 压强为 25-40 MPa。
4. 把烧结后的试样放入恒温水浴锅中溶解, 温度为 40-60 $^{\circ}\text{C}$, 20-40 h, 取出试样放入真空加热炉中, 温度 1000-1300 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间范围为 1-3 h, 烧结环境为真空环境或氩气保护, 最终获得 Ti (W) -TiC 复合多孔钛材料。

下面结合实施例, 对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明, 但不用来限制本发明的范围。

实施例 1. Ti (W) -15 %vol TiC 点阵材料

1. 把 W 掺杂到 TiC 中进行球磨, 得到掺杂 W 的 TiC 粉末。其中, 球磨具体是在常温下, 以球料比 10: 1 在转速 300rpm 下球磨 1h, 球磨前 W 的尺寸约为 100 nm, TiC 粉末尺寸约为 10 μm 。
2. 把掺杂 W 的 TiC 粉末添加在 TiH_2 粉末中, 得到混合粉末; 其中, W 占混合粉末质量分数的 1.0 %, TiC 占 TiH_2 粉末体积分数的 15 %, TiH_2 粉末的粒径约为 3 μm 。
3. 配置含水、聚乙烯醇和聚乙二醇的溶液, 其中水: 聚乙烯醇: 聚乙二醇质量比为 (6.5: 3.5: 1), 把步骤 2 中得到的混合粉末添加到上述溶液进行分散, 其中步骤 2 中得到的混合粉末总质量与溶液的质量比为 3:1, 合成含有固体粉末的悬浮液, 采用超声波分散仪分散 50 min, 得到墨水, 静置后 1.5h 后等待打印。
4. 通过画图编程设计不同“丝线”间距和截面直径大小的晶格结构, 以尺寸 55 mm $\times$ 110 $\times$ 55 mmmm(长 $\times$ 宽 $\times$ 高)为边界设计整体图形。
5. 把步骤 3 中合成好的墨水导入到打印机中, 按照步骤 4 中设计的打印模型打印出目标设计的预制体, 打印速度范围为 8 mm/s, 打印直径 250 μm , 挤出压力范围 8bar。
6. 对预制体进行加热, 加热温度 1200 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间范围为 2 h, 升温速度 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 烧结环境: 真空环境, 真空度为 5.9×10^{-5} torr, 得到具有拓扑结构的三维多孔结构的多孔材料。

实施例 2. Ti (W) -30 %vol TiC 点阵材料

1. 把 W 掺杂到 TiC 中进行球磨, 得到掺杂 W 的 TiC 粉末。其中, 球磨具体是在常温下, 以球料比 10: 1 在转速 300rpm 下球磨 1h, 球磨后 W 的尺寸约为 100 nm, TiC 粉末尺寸约为 10 μm 。
2. 把掺杂 W 的 TiC 粉末添加在 TiH_2 粉末中, 得到混合粉末; 其中, W 占混合粉末质量分数的 1.0 %, TiC 占 TiH_2 粉末体积分数体积的 30%, TiH_2 粉末的粒径约为~3 μm 。
3. 配置含水、聚乙烯醇和聚乙二醇的溶液, 其中水: 聚乙烯醇: 聚乙二醇质量比为 (7: 2: 1), 把步骤 2 中得到的混合粉末添加到上述溶液进行分散, 其中步骤 2 中得到的混合粉末总质量与溶液的质量比为 2:1, 合成含有固体粉末的悬浮液, 采用超声波分散仪分散 1h, 得到墨水, 静置后 1 h 后等待打印。
4. 通过画图编程设计不同“丝线”间距和截面直径大小的晶格结构, 以尺寸 55 mm $\times$ 110 $\times$ 55 mmmm(长 $\times$ 宽 $\times$ 高)为边界设计整体图形。
5. 把步骤 3 中合成好的墨水导入到打印机中, 按照步骤 4 中设计的打印模型打印出目标

设计的预制体，打印速度范围为 5 mm/s，打印直径 410 μm ，挤出压力范围 6bar。

6. 对预制体进行加热，加热温度 1300 $^{\circ}\text{C}$ ，保温时间范围为 2 h，升温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结环境：真空环境，真空度为 6×10^{-5} torr，得到具有拓扑结构的三维多孔结构的多孔材料。

实施例 3. Ti (W) -15 %vol TiC 复合多孔钛材料

1. 把 W 和 TiC 添加在纯 Ti 粉末中进行球磨混合，得到混合粉末。其中，W 占混合粉末质量分数的 3%，TiC 占纯 Ti 粉末体积分数的 15%。球磨前 W 的尺寸 1 μm ，TiC 粉末尺寸约为 10 μm ；其中，球磨具体是在常温下，通入氩气保护，以球料比 10: 1，转速 300 rpm 下球磨 3h。

2. 把造孔剂 NaCl 添加入步骤 1 得到的混合粉末中混合，得到含造孔剂的混合粉末，造孔剂占含造孔剂的混合粉末体积分数的 40%。将含造孔剂的混合粉末以球料比 2: 1，转速为 150rpm，混合时间为 0.5h，取出混合后的粉末等待烧结。

3. 采用放电等离子烧结方法，把步骤 2 得到的混合后的粉末装入石墨模具中，烧结温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率 50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温 10 min，真空环境，压强为 30 MPa。

4. 把烧结后的试样放入恒温水浴锅中溶解，温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ ，溶解 24 h，取出试样放入真空加热炉中，温度 1200 $^{\circ}\text{C}$ ，保温时间范围为 2 h，升温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，真空度为 6×10^{-5} torr，最终获得具有不规则多孔结构的 Ti (W) -TiC 复合多孔钛材料。

实施例 4. Ti (W) -30 %vol TiC 复合多孔钛材料

1. 把 W 和 TiC 添加在 TiH_2 粉末中进行球磨混合，得到混合粉末。其中，W 占混合粉末质量分数的 3%，TiC 占 TiH_2 粉末体积分数的 30%。球磨前 W 的尺寸 1 μm ，TiC 粉末尺寸约为 10 μm ； TiH_2 粉末尺寸约为 3 μm 。其中，球磨具体是在常温下，通入氩气保护，以球料比 5: 1，转速 350rpm 下球磨 4h。

2. 把造孔剂 NH_4HCO_3 添加入步骤 1 得到的混合粉末中混合，得到含造孔剂的混合粉末，造孔剂占含造孔剂的混合粉末体积分数的 40%。将含造孔剂的混合粉末以球料比 2: 1，转速为 100rpm，混合时间为 1h，取出粉末等待烧结。

3. 采用放电等离子烧结方法，把步骤 2 得到的混合粉末装入石墨模具中，烧结温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温 30 min，然后烧结温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温 30 min，真空环境，压强为 30 MPa；最终具有不规则多孔结构的获得 Ti (W) -TiC 复合多孔钛材料。

对比例 1. Ti-15 %vol TiC 点阵材料

1. 把 TiC 粉末添加在 TiH₂ 粉末中进行球磨, 其中, TiC 粉末占 TiH₂ 粉末体积分数的 15%。球磨前 TiC 粉末尺寸约为 10 μm, 球磨具体是在常温下, 以球料比 10: 1 在转速 300rpm 下球磨 1h。
2. 配置含水、聚乙烯醇和聚乙二醇的溶液, 其中水: 聚乙烯醇: 聚乙二醇质量比为 (6.5: 3.5: 1), 把步骤 1 中得到的混合粉末添加到上述溶液进行分散, 其中步骤 1 中得到的混合粉末总质量与溶液的质量比为 2:1, 合成含有固体粉末的悬浮液, 采用超声波分散仪分散 50 min, 静置后 1.5h 后等待打印。
3. 通过画图编程设计不同“丝线”间距和截面直径大小的晶格结构, 以尺寸 55 mm×110×55 mmmm(长×宽×高)为边界设计整体图形。
4. 把步骤 3 中合成好的墨水导入到打印机中, 按照步骤 4 中设计的打印模型打印出目标设计的预制体, 打印速度范围为 6 mm/s, 打印直径 250 μm, 挤出压力范围 5bar。
5. 对预制体进行加热, 加热温度 1200 °C, 保温时间范围为 4 h, 升温速度 10°C/min, 烧结环境: 真空环境, 真空度为 6×10^{-5} torr, 得到不含 W 的具有拓扑结构的三维多孔结构的材料。

对比例 2. Ti-15 %vol TiC 复合多孔钛材料

1. 把 TiC 粉末添加在纯 Ti 粉末中进行球磨混合, TiC 粉末占 TiH₂ 粉末体积分数的 15%。球磨前 W 的尺寸 1μm, TiC 粉末尺寸约为 10 μm; 球磨具体是在常温下, 通入氩气保护, 以球料比 10: 1, 转速 300 rpm 下球磨 3h。
2. 把造孔剂 NaCl 添加入步骤 1 得到的混合粉末中混合, 得到含造孔剂的混合粉末, 造孔剂占含造孔剂的混合粉末体积分数的 40%。将含造孔剂的混合粉末以球料比 2: 1, 转速为 150rpm, 混合时间为 0.5h, 取出粉末等待烧结。
3. 把步骤 2 得到的粉末装入石墨模具中, 烧结温度为 650°C, 升温速率 50 °C/min, 保温 10 min, 真空环境, 压强为 30 MPa。
4. 把烧结后的试样放入恒温水浴锅中溶解, 温度为 60°C, 24 h, 取出试样放入真空加热炉中, 温度 1200°C, 保温时间范围为 2 h, 升温速度 10°C/min, 真空度为 6×10^{-5} torr, 获得不含 W 的 Ti-TiC 复合多孔钛材料。

对比例 3. Ti-15 %vol TiC 点阵材料

将 TiC 粉末添加到纯 Ti 粉末进行混合，TiC 粉末占 TiH₂ 粉末体积分数的 15%。采用选择性激光熔化法制备点阵结构，制备工艺条件为激光功率为 200 W，扫描速度 300 mm/s，能量密度为 120 J/mm³。

对比例 4. Ti-15 %vol TiC 复合多孔钛材料

将 TiC 粉末添加到纯 Ti 粉末进行混合，TiC 粉末占 TiH₂ 粉末体积分数的 15%然后添加造孔剂 NH₄HCO₃ 进行混合，得到含造孔剂的混合粉末，造孔剂占含造孔剂的混合粉末体积分数的 40%。将含造孔剂的混合粉末把混合好的粉末在 600 MPa 下进行冷压成型，烧结温度 1375 °C，保温 3 h，升温速度 5°C/min。

图 3 (a) 为实施例 1 制备的钨掺杂钛基复合多孔材料的实物图，图 3 (b) 为实施例 3 制备的钨掺杂钛基复合多孔材料的实物图，图 3 (c) 为实施例 1 步骤 1 中，球磨后的 TiC 与 W 的混合粉末的 SEM 图，图 3 (d) 为实施例 1 步骤 6 中，烧结后的 Ti (W) -TiC 的 SEM 图。从图 3 (a) - (b) 中可以看出，采用本发明的方法可分别得到具有拓扑结构和不规则孔隙的三维多孔结构的多孔材料。图 3 (c) 中，箭头所指的亮白色处为 W，从图 3 (c) 可以看出，球磨后的 TiC 与 W 混合均匀，微纳尺寸的 W 粉末分散在 TiC 粉末之间，图 3 (d) 中，亮白色处为 W，黑色处代表 TiC，灰色处代表 Ti，从图 3 (d) 可以看出，W 已经较为均匀溶解在 Ti-TiC 基体中，形成 Ti (W) -TiC 复合材料，并且表面致密，没有气孔产生。

图 4 为实施例 3 制备的钨掺杂钛基复合多孔材料的 XRD 图，从图中可以看出 Ti、TiC 和 W 的特征衍射峰，表明 Ti-TiC 材料中成功掺杂了 W。

对以上实施例和对比例制备的材料进行孔隙率、硬度、耐磨性测试结果，结果如表 1 所示。结果表明，本发明制备的钨掺杂钛基复合多孔材料 HV_{0.2} 超过 700，表面粗糙度 S_a (μm) 小于 4，平均摩擦系数(μ)小于 0.3，具有高硬度、表面粗糙度和较低摩擦系数，材料具有致密度高，高强、高耐磨性的特点。

表 1 不同材料的性能测试结果

组别 序号	孔隙率 (%)	显微硬度 (HV _{0.2})	表面粗糙度 S _a (μm)	平均摩擦系数 (μ)
实施例 1	70	754	1.02	0.0513
实施例 2	72	932	1.08	0.0486

实施例 3	40	712	3.97	0.2851
实施例 4	43	845	3.84	0.2409
对比例 1	68	637	1.19	0.1106
对比例 2	45	450	4.12	0.3040
对比例 3	71	721	12.1	0.4345
对比例 4	50	537	4.84	0.3103

综上，本发明提供的方法简单、成本低、安全、易操作、实用性强、易于制备高强、低表面粗糙度和高耐磨性的 Ti 基复合多孔材料，该产品不但可以用于航空航天领域也可用于生物医用领域。

以上仅是本发明的优选实施方式，并不用于限制本发明，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明技术原理的前提下，还可以做出若干改进和变型，这些改进和变型也应视为本发明的保护范围。

1、钨金属在制备钨掺杂钛基复合多孔材料中的应用，所述钨掺杂钛基复合多孔材料中分布有不同类型三维多孔结构，多个所述多孔结构组成三维拓扑结构或随机结构，所述钨掺杂钛基复合多孔材料包括 Ti、TiC 和 W，其中 W 占钨掺杂钛基复合多孔材料质量分数的 3% 以下。

2、一种钨掺杂钛基复合多孔材料的制备方法，其特征在于，所述钨掺杂钛基复合多孔材料的多孔结构组成三维拓扑结构，其制备方法包括以下步骤：

(1) 将钨粉末、碳化钛和金属钛基体混合均匀，得到第一混合粉末，其中，所述金属钛基体包括纯钛或氢化钛，所述钨粉末的粒径为 100nm-1 μ m，碳化钛的粒径为 15 μ m 以下；钨粉末占第一混合粉末质量分数的 3% 以下；所述金属钛基体的粒径为 10 μ m 以下；

(2) 将所述第一混合粉末均匀分散于聚合物溶液中，合成墨水，其中，所述第一混合粉末和聚合物溶液的质量比为 (4-1):1，所述聚合物溶液中包括水溶性聚合物和水；

(3) 将所述墨水按照设计的打印参数进行 3D 打印得到预制体，将所述预制体在 1000-1300 $^{\circ}$ C 下进行烧结，烧结完毕后得到所述钨掺杂钛基复合多孔材料，其中打印参数包括孔隙率参数和多孔材料中三维多孔结构的拓扑结构类型。

3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (2) 中，所述聚合物溶液中包括水、聚乙烯醇和聚乙二醇，所述水、聚乙烯醇和聚乙二醇的质量比为 (6-7.5):(3-1.5):1。

4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (3) 中，3D 打印过程中，打印速度为 5-15 mm/s，打印直径为 150-1000 μ m，挤出压力为 5-10 bar。

5、一种钨掺杂钛基复合多孔材料的制备方法，其特征在于，所述钨掺杂钛基复合多孔材料具有不规则孔隙结构，其制备方法包括以下步骤：

(S1) 将钨粉末、碳化钛、金属钛基体和造孔剂混合均匀，得到第二混合粉末，其中，所述金属钛基体包括纯钛或氢化钛，第二混合粉末中所述钨粉末的粒径为 100nm-2 μ m，碳化钛的粒径为 10 μ m 以下；钨粉末占第二混合粉末质量分数的 3% 以下；金属钛基体的粒径为 10 μ m 以下；

(S2) 将所述第二混合粉末在 500-650 $^{\circ}$ C 的真空条件下进行放电等离子烧结并去除造孔剂，然后再在 1000-1300 $^{\circ}$ C 下进行烧结，烧结完毕后得到所述钨掺杂钛基复合多孔材料。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (S1) 中，所述造孔剂包括 NaCl 和/或 NH_4HCO_3 。

7、根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于：在步骤 (S1) 中，造孔剂占第二混

合粉末体积分数的 90%以下。

8、一种钨掺杂钛基复合多孔材料，其特征在于：所述钨掺杂钛基复合多孔材料中分布有多个三维多孔结构，多个所述多孔结构组成三维拓扑结构或随机结构，所述钨掺杂钛基复合多孔材料包括 Ti、TiC 和 W，其中 W 占钨掺杂钛基复合多孔材料质量分数的 3%以下；所述钨掺杂钛基复合多孔材料由权利要求 1-7 中任一项所述的制备方法所制备得到。

9、根据权利要求 8 所述的钨掺杂钛基复合多孔材料，其特征在于：所述钨掺杂钛基复合多孔材料的孔隙率为 20%-90%。

10、根据权利要求 8 所述的钨掺杂钛基复合多孔材料，其特征在于：所述 TiC 占 Ti 的体积分数的 1%-30%。

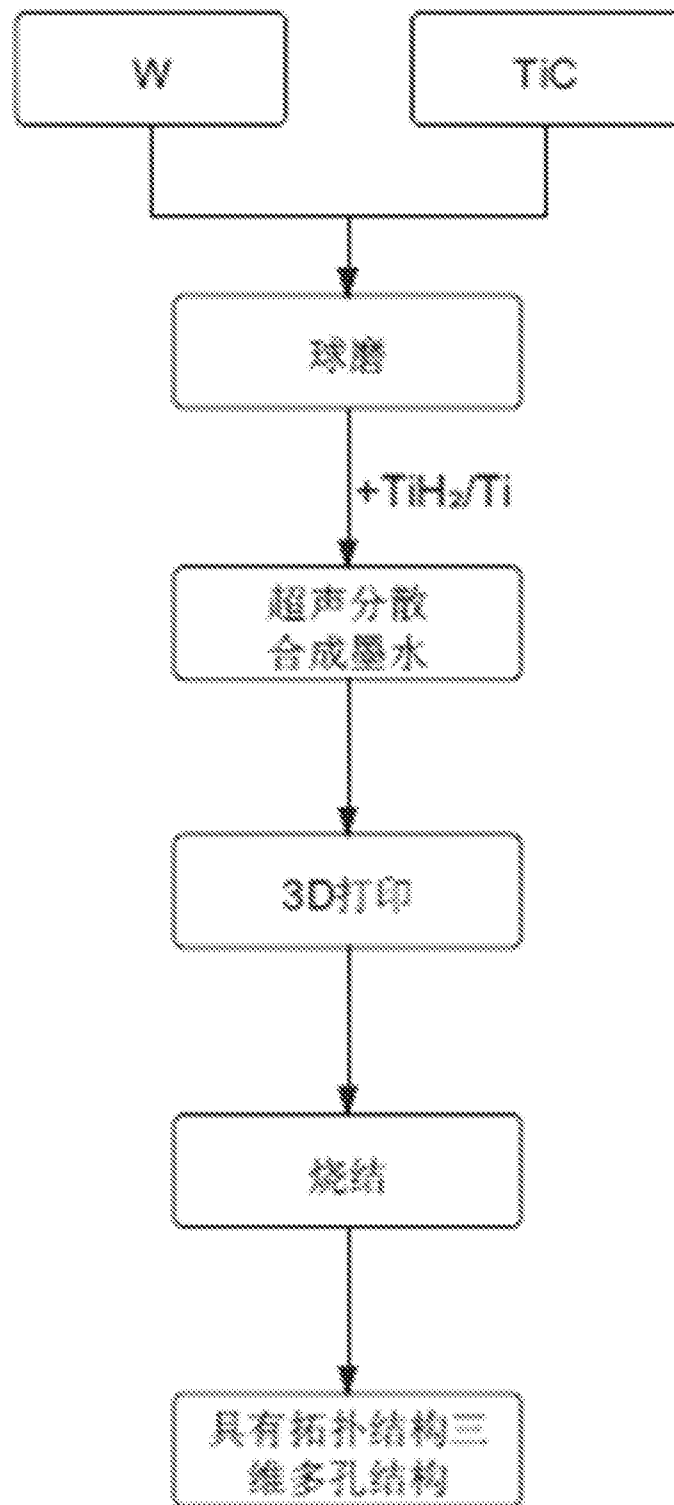


图 1

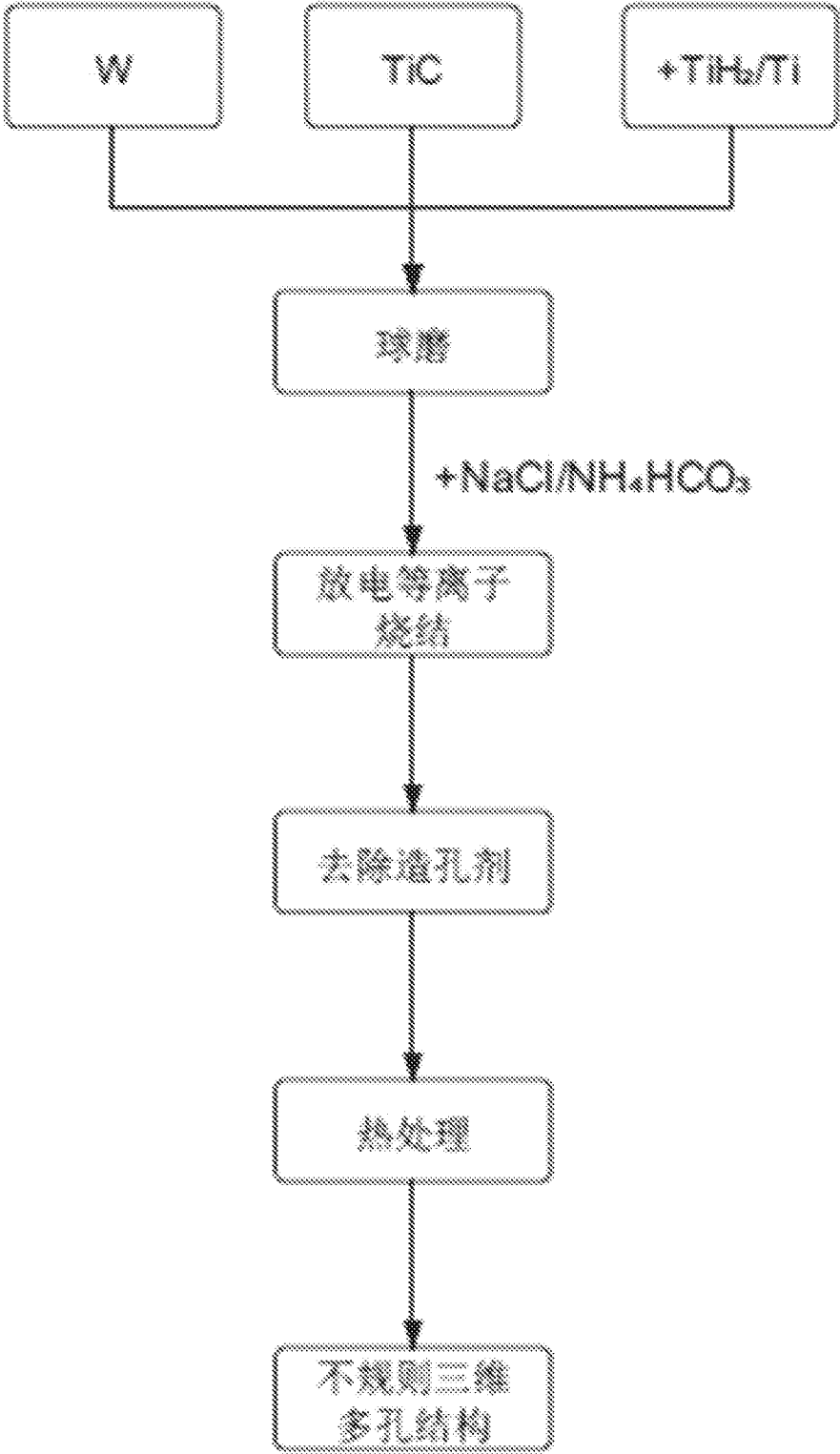


图 2

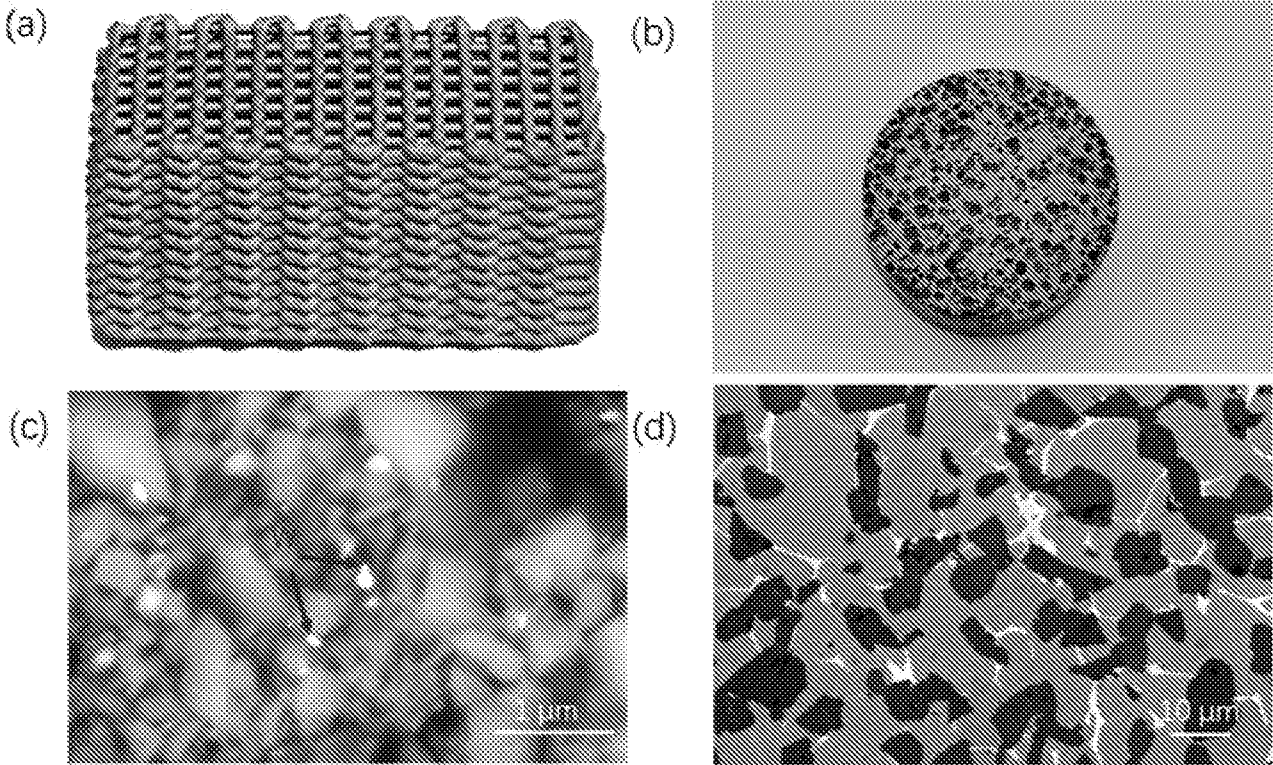


图 3

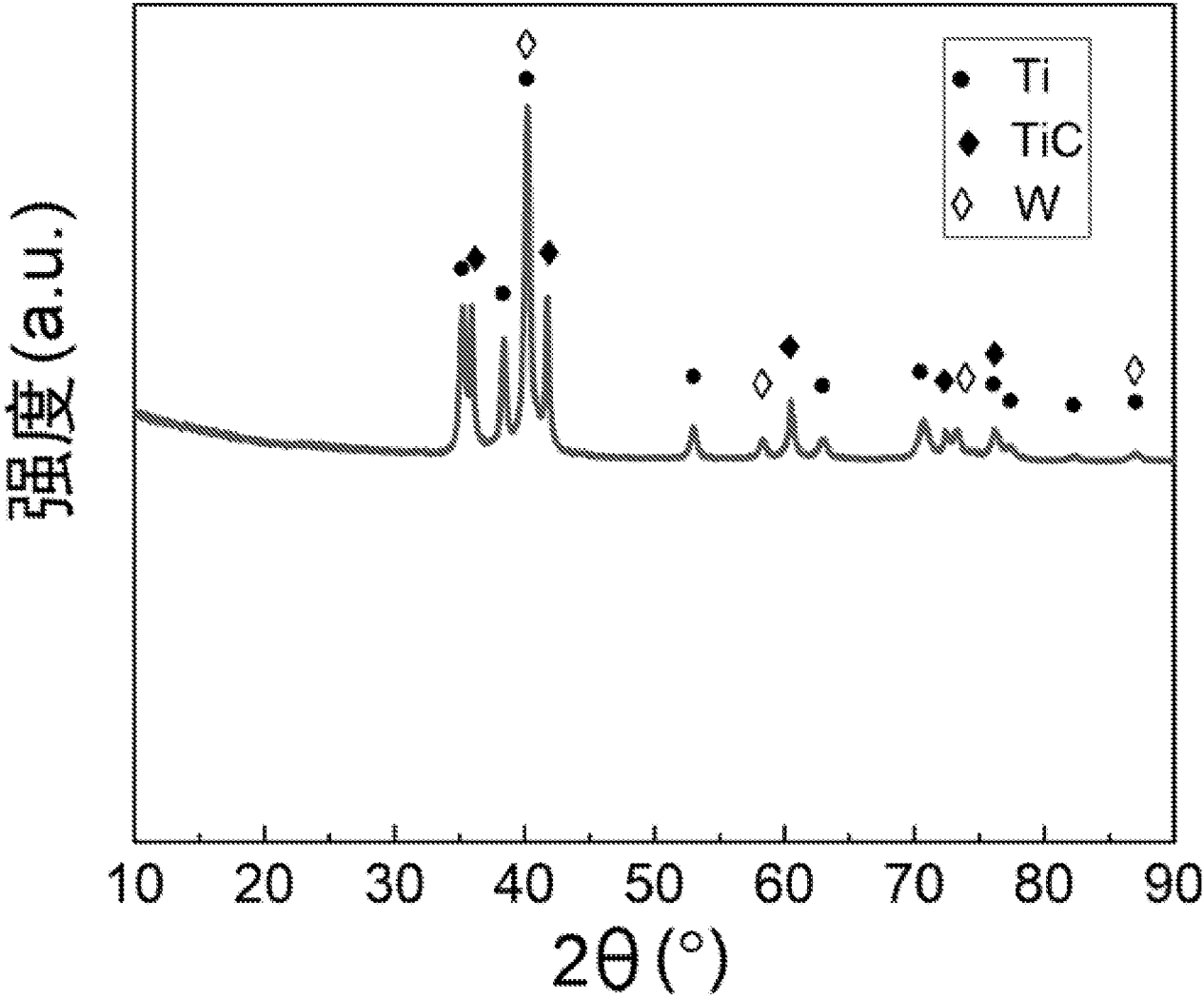


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/135952

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B22F 9/04(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; B22F 3/11(2006.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i; C22C 14/00(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)

B22F;B33Y;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)

CNKI, WPI, EPODOC: 多孔, 孔隙, 钛基, 钛, 钨, 增强, 陶瓷, 颗粒, 碳化钛, 碳化物, 打印, 三维, 造孔剂, 墨水, 烧结, 聚合物, 拓扑, 增材, additive, TiC, Ti, ceramic, titanium, 3D, print+, W, tungsten, sinter+, ink, porous, pore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111822721 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 27 October 2020 (2020-10-27) claims 1-10, description paragraphs 5-40	1-10
X	SONG, Binna et al. "3D ink-extrusion printing and sintering of Ti, Ti-TiB and Ti-TiC microlattices" <i>Additive Manufacturing</i> , Vol. 35, 24 June 2020 (2020-06-24), sections 2-3, tables 1-4	1-4, 8-10
Y	SONG, Binna et al. "3D ink-extrusion printing and sintering of Ti, Ti-TiB and Ti-TiC microlattices" <i>Additive Manufacturing</i> , Vol. 35, 24 June 2020 (2020-06-24), sections 2-3, tables 1-4	5-7
Y	CN 103290248 A (XIHUA UNIVERSITY) 11 September 2013 (2013-09-11) description, paragraphs 5-23	5-7
Y	CN 107159893 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 September 2017 (2017-09-15) description, paragraphs 5-23	1-4, 8-10
Y	CN 111375758 A (WANG, Weidong) 07 July 2020 (2020-07-07) description, paragraphs 5-21	5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2021

Date of mailing of the international search report

19 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/135952

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111041258 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY CHONGQING INNOVATION CENTER et al.) 21 April 2020 (2020-04-21) claims 1-10	1-10
A	CN 103341291 A (CHENGDU INTERMET MEMBRANE SEPARATION TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 October 2013 (2013-10-09) entire document	1-10
A	US 7311873 B2 (ADMA PRODUCTS, INC.) 25 December 2007 (2007-12-25) entire document	1-10
A	CN 109943786 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 28 June 2019 (2019-06-28) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/135952

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111822721	A	27 October 2020	None			
CN	103290248	A	11 September 2013	CN	103290248	B	02 December 2015
CN	107159893	A	15 September 2017	None			
CN	111375758	A	07 July 2020	None			
CN	111041258	A	21 April 2020	None			
CN	103341291	A	09 October 2013	WO	2015000387	A1	08 January 2015
				US	2016221883	A1	04 August 2016
				US	10077214	B2	18 September 2018
				CN	103341291	B	15 July 2015
US	7311873	B2	25 December 2007	US	2006147333	A1	06 July 2006
CN	109943786	A	28 June 2019	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/135952

A. 主题的分类

B22F 9/04(2006.01)i; B22F 1/00(2006.01)i; B22F 3/11(2006.01)i; B33Y 70/10(2020.01)i; C22C 14/00(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)

B22F;B33Y;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))

CNKI, WPI, EPDOC: 多孔, 孔隙, 钛基, 钛, 钨, 增强, 陶瓷, 颗粒, 碳化钛, 碳化物, 打印, 三维, 造孔剂, 墨水, 烧结, 聚合物, 拓扑, 增材, additive, TiC, Ti, ceramic, titanium, 3D, print+, W, tungsten, sinter+, ink, porous, pore

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
PX	CN 111822721 A (苏州大学) 2020年 10月 27日 (2020 - 10 - 27) 权利要求1-10, 说明书第5-40段	1-10
X	SONG, Binna 等. "3D ink-extrusion printing and sintering of Ti, Ti-TiB and Ti-TiC microlattices" Additive Manufacturing, 第35卷, 2020年 6月 24日 (2020 - 06 - 24), 第2-3节, 表1-4	1-4, 8-10
Y	SONG, Binna 等. "3D ink-extrusion printing and sintering of Ti, Ti-TiB and Ti-TiC microlattices" Additive Manufacturing, 第35卷, 2020年 6月 24日 (2020 - 06 - 24), 第2-3节, 表1-4	5-7
Y	CN 103290248 A (西华大学) 2013年 9月 11日 (2013 - 09 - 11) 说明书第5-23段	5-7
Y	CN 107159893 A (昆明理工大学) 2017年 9月 15日 (2017 - 09 - 15) 说明书第5-23段	1-4, 8-10
Y	CN 111375758 A (王伟东) 2020年 7月 7日 (2020 - 07 - 07) 说明书第5-21段	5-7

☒ 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

2021年 3月 25日

国际检索报告邮寄日期

2021年 4月 19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

授权官员

张艺

电话号码 86-10-53961168

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 111041258 A (北京理工大学重庆创新中心等) 2020年 4月 21日 (2020 - 04 - 21) 权利要求1-10	1-10
A	CN 103341291 A (成都易态膜分离技术有限公司) 2013年 10月 9日 (2013 - 10 - 09) 全文	1-10
A	US 7311873 B2 (ADMA PRODUCTS INC.) 2007年 12月 25日 (2007 - 12 - 25) 全文	1-10
A	CN 109943786 A (哈尔滨工业大学) 2019年 6月 28日 (2019 - 06 - 28) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/135952

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	111822721	A	2020年 10月 27日	无			
CN	103290248	A	2013年 9月 11日	CN	103290248	B	2015年 12月 2日
CN	107159893	A	2017年 9月 15日	无			
CN	111375758	A	2020年 7月 7日	无			
CN	111041258	A	2020年 4月 21日	无			
CN	103341291	A	2013年 10月 9日	WO	2015000387	A1	2015年 1月 8日
				US	2016221883	A1	2016年 8月 4日
				US	10077214	B2	2018年 9月 18日
				CN	103341291	B	2015年 7月 15日
US	7311873	B2	2007年 12月 25日	US	2006147333	A1	2006年 7月 6日
CN	109943786	A	2019年 6月 28日	无			