



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112974795 A

(43) 申请公布日 2021.06.18

(21) 申请号 202110161964.4 *B22F 1/02* (2006.01)
(22) 申请日 2021.02.05 *G23C 16/26* (2006.01)
(71) 申请人 中国人民解放军陆军装甲兵学院 *G23C 16/50* (2006.01)
地址 100072 北京市丰台区杜家坎21号再 *B33Y 70/10* (2020.01)
制造技术重点实验室 *B82Y 40/00* (2011.01)
申请人 河北京津冀再制造产业技术研究有 *B82Y 30/00* (2011.01)
限公司 *G23C 24/10* (2006.01)
G23C 4/06 (2016.01)
(72) 发明人 于鹤龙 吉小超 王红美 尹艳丽
宋占永 周新远 魏敏 史佩京
张伟
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227
代理人 豆贝贝
(51) Int. Cl.
B22F 1/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

一种用于增材制造与再制造的复合粉末及其制备方法,以及金属基复合成形层及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种用于增材制造与再制造的复合粉末及其制备方法,以及金属基复合成形层及其制备方法。本发明提供的用于增材制造的复合粉末的制备方法,包括:a) 利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,得到酸处理粉末;b) 在烃类气体、氢气和惰性气体的混合气体环境下,对所述酸处理粉末进行化学气相沉积处理,得到碳纳米管-金属复合粉末;所述硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸铁、硝酸镍和硝酸镁中的一种或几种。本发明先利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,再在含烃类气体环境中进行化学气相沉积处理,使金属粉末原位形成碳纳米管层,获得碳纳米管包覆的金属粉末。该复合粉末能够用于在金属表面制备复合成形层,应用于增材制造及再制造领域。

1. 一种用于增材制造与再制造的复合粉末的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

a) 利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,得到酸处理粉末;

b) 在烃类气体、氢气和惰性气体的混合气体环境下,对所述酸处理粉末进行化学气相沉积处理,得到碳纳米管-金属复合粉末;

所述硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸铁、硝酸镍和硝酸镁中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述硝酸盐溶液为硝酸盐与稀硝酸的混合溶液;

所述稀硝酸的浓度为0.2~0.6mol/L;

所述硝酸盐溶液中硝酸根离子的浓度为0.5~1.0mol/L。

3. 根据权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述酸处理为超声波酸洗处理;

所述超声波酸洗处理的条件为:加热温度为50~60℃,功率密度为0.8~1.2W/cm²,超声波频率为32~40KHz,处理时间为5~10min。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述金属粉末选自钛粉、钛合金粉末、铜粉、铜合金粉末、铝粉和铝合金粉末中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述化学气相沉积处理为等离子增强化学气相沉积处理;

所述等离子增强化学气相沉积处理的过程包括:

将所述酸处理粉末置于等离子体增强化学气相沉积设备中,对反应腔体抽真空后开始加热,加热至目标温度后,向反应腔体中通入烃类气体、氢气和惰性气体,同时接通电源进行等离子体增强化学气相沉积反应,形成碳纳米管-金属复合粉末;

所述抽真空至真空度为10⁻⁴~10⁻⁵Pa;

所述目标温度为400~450℃;

所述烃类气体的流量为8~10sccm;

所述惰性气体的流量为40~60sccm;

所述氢气的流量为20~30sccm;

所述反应的功率为40~60W,时间为20~30min。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述步骤a)之后、步骤b)之前,还包括:对所述酸处理粉末进行干燥;

所述干燥的温度为120~180℃,时间为2~4h。

7. 一种权利要求1~6中任一项所述的制备方法制得的用于增材制造与再制造的复合粉末。

8. 一种金属基复合成形层的制备方法,其特征在于,包括:

以复合粉末为原料,在金属基体上制备成形层,得到金属基复合成形层;

所述复合粉末为权利要求7所述的用于增材制造的复合粉末。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述制备成形层的方法选自:激光熔覆、热喷涂、等离子熔覆、TIG熔覆、热压烧结或热等静压;

所述激光熔覆的条件为:激光功率为0.8~1.5KW,光斑直径为1~3mm,扫描速度为400~600mm/min,多道熔覆搭接率为10%~20%;

所述金属基体选自:钛基体、钛合金基体、铜基体、铜合金基体、铝基体或铝合金基体。

10. 一种权利要求8~9中任一项所述的制备方法制得的金属基复合成形层。

一种用于增材制造与再制造的复合粉末及其制备方法,以及金属基复合成形层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面工程及再制造技术领域,特别涉及一种用于增材制造与再制造的复合粉末及其制备方法,以及金属基复合成形层及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着增材制造与增材再制造技术的不断发展,利用3D打印技术制备金属基复合材料的研究与应用不断增多,特别是碳纳米管或原位碳化物陶瓷增强的金属基复合材料,由于化学稳定性高、力学性能优异,已成为本领域研究和关注的焦点。

[0003] 当前,碳纳米管或原位碳化物陶瓷增强的金属基复合材料的制备原料主要采用以下几种传统方式获得:借助球磨分散方法对金属粉末和碳纳米管进行机械混合,利用超声波清洗机进行超声液相分散混合,利用液相化学方法进行混合,以及利用粘结剂结合球磨分散制备团聚粉。上述方法存在以下问题:1) 球磨工艺易引入杂质元素并易导致金属氧化,造成碳纳米管团聚和分布不均匀,从而导致复合材料内部增强体尺寸过大或不规则分布;2) 超声波分散或液相化学法包覆的碳纳米管含量有限,且碳纳米管利用率低,同时造成复合材料内部碳纳米管增强体或碳化物陶瓷颗粒增强体含量较低;3) 通过粘结剂结合球磨工艺制备的碳纳米管/金属复合粉末内部孔隙率大,造成3D打印制备的金属基复合材料内部孔隙缺陷多。以上问题均会造成金属基复合材料性能的下降,无法满足增材制造与增材再制造对高性能金属复合粉末及金属基复合成形层材料的发展需求。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种用于增材制造与再制造的复合粉末及其制备方法,以及金属基复合成形层及其制备方法。本发明提供的复合粉末可用于机械零件的增材制造与增材再制造,能够有效提高材料的硬度、耐磨性及力学性能。

[0005] 本发明提供了一种用于增材制造与再制造的复合粉末的制备方法,包括以下步骤:

[0006] a) 利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,得到酸处理粉末;

[0007] b) 在烃类气体、氢气和惰性气体的混合气体环境下,对所述酸处理粉末进行化学气相沉积处理,得到碳纳米管-金属复合粉末;

[0008] 所述硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸铁、硝酸镍和硝酸镁中的一种或几种。

[0009] 优选的,所述硝酸盐溶液为硝酸盐与稀硝酸的混合溶液;

[0010] 所述稀硝酸的浓度为0.2~0.6mol/L;

[0011] 所述硝酸盐溶液中硝酸根离子的浓度为0.5~1.0mol/L。

[0012] 优选的,所述酸处理为超声波酸洗处理;

[0013] 所述超声波酸洗处理的条件为:加热温度为50~60℃,功率密度为0.8~1.2W/cm²,超声波频率为32~40KHz,处理时间为5~10min。

- [0014] 优选的,所述金属粉末选自钛粉、钛合金粉末、铜粉、铜合金粉末、铝粉和铝合金粉末中的一种或几种。
- [0015] 优选的,所述化学气相沉积处理为等离子增强化学气相沉积处理;
- [0016] 所述等离子增强化学气相沉积处理的过程包括:
- [0017] 将所述酸处理粉末置于等离子体增强化学气相沉积设备中,对反应腔体抽真空后开始加热,加热至目标温度后,向反应腔体中通入烃类气体、氢气和惰性气体,同时接通电源进行等离子体增强化学气相沉积反应,形成碳纳米管-金属复合粉末;
- [0018] 所述抽真空至真空度为 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ Pa;
- [0019] 所述目标温度为 $400 \sim 450^{\circ}\text{C}$;
- [0020] 所述烃类气体的流量为 $8 \sim 10$ sccm;
- [0021] 所述惰性气体的流量为 $40 \sim 60$ sccm;
- [0022] 所述氢气的流量为 $20 \sim 30$ sccm;
- [0023] 所述反应的功率为 $40 \sim 60$ W,时间为 $20 \sim 30$ min。
- [0024] 优选的,在所述步骤a)之后、步骤b)之前,还包括:对所述酸处理粉末进行干燥;
- [0025] 所述干燥的温度为 $120 \sim 180^{\circ}\text{C}$,时间为 $2 \sim 4$ h。
- [0026] 本发明还提供了一种上述技术方案中所述的制备方法制得的用于增材制造与再制造的复合粉末。
- [0027] 本发明还提供了一种金属基复合成形层的制备方法,包括:
- [0028] 以复合粉末为原料,在金属基体上制备成形层,得到金属基复合成形层;
- [0029] 所述复合粉末为上述技术方案中所述的用于增材制造的复合粉末。
- [0030] 优选的,所述制备成形层的方法选自:激光熔覆、热喷涂、等离子熔覆、TIG熔覆、热压烧结或热等静压;
- [0031] 所述激光熔覆的条件为:激光功率为 $0.8 \sim 1.5$ KW,光斑直径为 $1 \sim 3$ mm,扫描速度为 $400 \sim 600$ mm/min,多道熔覆搭接率为 $10\% \sim 20\%$;
- [0032] 所述金属基体选自:钛基体、钛合金基体、铜基体、铜合金基体、铝基体或铝合金基体。
- [0033] 本发明还提供了一种上述技术方案中所述的制备方法制得的金属基复合成形层。
- [0034] 本发明提供了一种用于增材制造与再制造的复合粉末的制备方法,包括以下步骤:a)利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,得到酸处理粉末;b)在烃类气体、氢气和惰性气体的混合气体环境下,对所述酸处理粉末进行化学气相沉积处理,得到碳纳米管-金属复合粉末;所述硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸铁、硝酸镍和硝酸镁中的一种或几种。本发明先利用硝酸盐溶液对金属基粉末进行酸处理,再在含烃类气体环境中进行化学气相沉积处理,使金属粉末原位形成碳纳米管层,获得碳纳米管包覆的金属粉末。该复合粉末能够用于在金属基体表面制备成形层,提高材料的硬度及力学性能,应用于增材制造与再制造领域。
- [0035] 实验结果表明,本发明制备的复合成形层的显微硬度在 $675\text{HV}_{0.2}$ 以上; σ_b 达到 935MPa 以上, $\sigma_{0.2}$ 达到 843MPa 以上, δ 达到 14.8% 以上,表现出优异的力学性能。

附图说明

[0036] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

- [0037] 图1为钛合金原料粉末Ti6Al4V (TC4) 的SEM图;
- [0038] 图2为实施例1中1.1节制备的CNTs/TC4复合粉末的SEM图;
- [0039] 图3为实施例2中1.1节制备的CNTs/TC4复合粉末的SEM图;
- [0040] 图4为实施例3中1.1节制备的CNTs/TC4复合粉末的SEM图;
- [0041] 图5为对比例1中1.1节制备的CNTs/TC4复合粉末的SEM图;
- [0042] 图6为实施例1制备的TC4板复合成形层材料的宏观形貌图;
- [0043] 图7为实施例1制备的复合成形层的XRD图;
- [0044] 图8为实施例1制备的复合成形层的显微组织图;
- [0045] 图9为对比例1制备的复合成形层的显微组织图;
- [0046] 图10为对比例2制备的复合成形层的显微组织图;
- [0047] 图11为实施例1~3及对比例1~2所得复合成形层的显微硬度柱状图。

具体实施方式

[0048] 本发明提供了一种用于增材制造与再制造的复合粉末的制备方法,包括以下步骤:

[0049] a) 利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,得到酸处理粉末;

[0050] b) 在烃类气体、氢气和惰性气体的混合气体环境下,对所述酸处理粉末进行化学气相沉积处理,得到碳纳米管-金属复合粉末;

[0051] 所述硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸铁、硝酸镍和硝酸镁中的一种或几种。

[0052] 本发明先利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,再在含烃类气体环境中进行热处理,使金属粉末原位形成碳纳米管层,获得碳纳米管包覆的金属基粉末。该复合粉末能够用于在金属基体表面制备复合成形层,提高材料的硬度及力学性能,应用于增材制造与再制造领域。

[0053] 关于步骤a):利用硝酸盐溶液对金属粉末进行酸处理,得到酸处理粉末。

[0054] 本发明中,所述硝酸盐溶液为硝酸盐与稀硝酸的混合溶液。其中,所述硝酸盐选自硝酸铁、硝酸镍和硝酸镁中的一种或几种。所述稀硝酸的浓度优选为0.2~0.6mol/L。所述硝酸盐溶液中硝酸根离子的浓度优选为0.5~1.0mol/L。

[0055] 本发明中,所述金属粉末优选为钛粉、钛合金粉末、铜粉、铜合金粉末、铝粉和铝合金粉末中的一种或几种;更优选为钛粉和/或钛合金粉末。其中,所述钛合金粉末优选为Ti6Al4V粉末。

[0056] 本发明中,所述酸处理优选为超声波酸洗处理;具体操作过程可为:将金属粉末置于装有硝酸盐溶液的容器中,转移至超声清洗设备中进行超声波处理。本发明中,所述含金属粉末与硝酸盐溶液的用量没有特殊限制,硝酸盐溶液能够完全浸没含金属粉末即可。本发明中,所述超声波酸洗处理的条件优选为:加热温度为50~60℃,功率密度为0.8~

1.2W/cm², 超声波频率为32~40KHz, 处理时间为5~10min。

[0057] 本发明利用上述硝酸盐溶液对金属粉末进行酸洗处理, 一方面, 利用一定温度下稀硝酸与金属或合金粉末表面发生化学反应, 对金属表面进行腐蚀处理, 获得粗糙的粉体表面, 增大粉体的比表面积, 更有利于后续原位自生碳纳米管的生长; 另一方面, 稀硝酸与硝酸盐中的硝酸根离子具有很强的氧化性, 在腐蚀后金属粉末表面产生的氧化物可以在等离子体增强化学气相沉积设备中被还原后, 作为碳纳米管原位生长的催化剂, 促进金属基粉末表面生长碳纳米管。若硝酸溶液浓度过低或不添加稀硝酸, 金属粉末表面过于光滑, 不利于碳纳米管的生长, 容易造成碳纳米管在金属粉末表面的附着力低, 覆盖不均匀及分布稀疏; 若硝酸浓度过高, 会导致活泼金属反应剧烈, 将粉末熔化, 或导致不活泼金属(如Al、Ti)无法腐蚀。硝酸盐溶液的作用主要是与硝酸一同提供具有强氧化性的硝酸根离子(NO₃⁻), NO₃⁻离子的浓度决定了金属粉末表面碳纳米管包覆的量。通过调整稀硝酸与硝酸盐的浓度, 可以实现对复合粉末表面碳纳米管覆盖率、形态及含量的调整。

[0058] 本发明中, 经上述酸处理后, 优选还进行: 固液分离和干燥。通过固液分离将金属基粉末与硝酸盐溶液分离开; 本发明对所述固液分离的方式没有特殊限制, 为本领域技术人员熟知的常规分离方式即可, 如过滤等。本发明中, 所述干燥的温度优选为120~180℃, 干燥的时间优选为2~4h。经上述处理后, 得到酸处理粉末。

[0059] 关于步骤b): 在烃类气体、氢气和惰性气体的混合气体环境下, 对所述酸处理粉末进行化学气相沉积处理, 得到碳纳米管-金属复合粉末。

[0060] 本发明中, 所述烃类气体优选为乙炔、乙烷和甲烷中的一种或几种。本发明中, 所述惰性气体的种类没有特殊限制, 为本领域技术人员熟知的常规惰性气体即可, 如氮气或氩气等。本发明中, 所述烃类气体、氢气和惰性气体的混合气体中, 烃类气体的流量优选为8~10sccm, 更优选为10sccm; 氢气的流量优选为20~30sccm, 更优选为25sccm; 惰性气体的流量优选为40~60sccm, 更优选为50sccm。

[0061] 本发明中, 所述化学气相沉积处理优选为等离子体增强化学气相沉积处理。本发明中, 所述等离子体增强化学气相沉积处理的过程包括: 将所述酸处理粉末置于等离子体增强化学气相沉积设备中, 对反应腔体抽真空后开始加热, 加热至目标温度后, 向反应腔体中通入烃类气体、氢气和惰性气体, 同时接通电源进行等离子体增强化学气相沉积反应, 形成碳纳米管-金属复合粉末。

[0062] 其中, 将所述酸处理粉末置于等离子体增强化学气相沉积设备中, 具体为先用铝箔将酸处理粉末包覆, 然后置于沉积设备中的阴极板上, 同时上方安装过滤电极装置。本发明中, 所述抽真空优选为使真空度达到10⁻⁴~10⁻⁵Pa。本发明中, 所述加热的目标温度优选为400~450℃, 更优选为450℃; 待阴极板达到目标温度后, 开始通入气体; 所述气体的种类及流量与上述技术方案中所述一致, 在此不再赘述。通入气体的同时, 接通电源, 设定功率和反应时间, 进行等离子体增强化学气相沉积反应。本发明中, 所述功率优选为40~60W, 更优选为50W; 所述时间优选为20~30min, 更优选为25min。经上述等离子体增强化学气相沉积反应, 含金属粉末表面形成了碳纳米管包覆层, 其中, 碳纳米管在含金属粉末表面垂直生长, 与粉末紧密结合。

[0063] 本发明中, 在上述等离子体增强化学气相沉积反应结束后, 优选还进行: 关闭电源、停止加热并停止通入烃类气体, 继续通入惰性气体和氢气, 随炉冷却至室温, 取料, 得到

碳纳米管-金属复合粉末。

[0064] 本发明还提供了一种上述技术方案中所述的制备方法制得的用于增材制造与再制造的复合粉末。

[0065] 本发明还提供了一种金属基复合成形层的制备方法,包括:

[0066] 以复合粉末为原料,在金属基体上制备成形层,得到金属基复合成形层材料;所述复合粉末为上述技术方案中所述的用于增材制造与再制造的复合粉末。

[0067] 本发明中,所述金属基体优选为:钛基体、钛合金基体、铜基体、铜合金基体、铝基体或铝合金基体;更优选为钛基体或钛合金基体。

[0068] 本发明中,所述制备成形层的方法优选:激光熔覆、热喷涂、等离子熔覆、TIG熔覆、热压烧结或热等静压;更优选为激光熔覆。

[0069] 本发明中,所述激光熔覆的条件为:激光功率优选为0.8~1.5KW,更优选为1.2KW;光斑直径优选为1~3mm,更优选为2mm;扫描速度优选为400~600mm/min,更优选为500mm/min;多道熔覆搭接率优选为10%~20%,更优选为15%。通过上述处理,在金属基体表面形成成形层,得到金属基复合成形层的复合材料。本发明中,所述成形层的厚度没有特殊限制,根据增材制造与再制造的需求选择即可。

[0070] 本发明还提供了一种上述技术方案中所述的制备方法制得的金属基复合成形层材料。

[0071] 与现有技术相比,本发明制得的复合粉末及金属基复合成形层材料具有以下有益效果:

[0072] 本发明制备的原位碳纳米管/金属基复合粉末,其表面碳纳米管包覆完整,与金属粉末表面结合紧密,复合粉末表面碳纳米管含量高;本发明利用上述复合粉末制备的复合成形层材料组织致密、内部无缺陷,成形层内部原位自生碳化物陶瓷增强相颗粒尺寸为纳米级,在金属基质相内部分散均匀,与金属基质结合紧密、界面洁净,使材料具有较高的显微硬度和力学性能。

[0073] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0074] 以下实施例中,所用金属粉末为激光熔覆用Ti6Al4V (TC4) 球形粉末,粒径范围30~50 μm 。

[0075] 金属基体采用TC4钛合金热轧板,制备工艺、成分、组织结构和性能符合《航空钛及钛合金板、带材规范》(GJB2505-95)和《TC4钛合金厚板》(GB/T 31298-2014)相关要求。板材厚度5.0mm,退火热处理条件为:800 $^{\circ}\text{C}$ 保温2h,空冷;

[0076] TC4粉末在超声波清洗设备中进行酸洗处理时,溶液加热温度为55 $^{\circ}\text{C}$,超声波清洗设备功率密度1.0W/cm²,超声波频率35kHz,处理时间8min。

[0077] 实施例1

[0078] 1.1制备CNTs/TC4复合粉末

[0079] S1、利用稀硝酸与硝酸镁的混合溶液对TC4粉末进行超声酸洗处理,其中,稀硝酸浓度为0.2mol/L,硝酸镁在混合溶液中的浓度为0.25mol/L(硝酸根离子浓度为0.5mol/L)。超声酸洗结束后,过滤并干燥,得到酸处理粉体。

[0080] S2、将所得酸处理粉体用铝箔包覆后置于等离子体增强化学气相沉积设备中阴极板上,同时在其上方安装过滤电极装置;反应腔体抽真空至 10^{-4} Pa后开始加热,当阴极板温度达到 450°C 后,向腔体内通入乙炔、氩气和氢气,其流量分别为 10sccm 、 50sccm 、 25sccm ;接通电源,功率设定为 50W ,反应时间设定为 25min ;反应结束后,关闭电源、停止加热,继续通入氩气和氢气,关闭碳源,随炉冷却至室温后取出样品,得到碳纳米管包覆的TC4粉体。

[0081] 1.2制备金属基复合成形层材料

[0082] 以1.1节所得复合粉体为原料,利用激光熔覆工艺在TC4板材基体上制备厚度为 5.0mm 的原位自生TiC增强钛基复合成形层,工艺参数如下:激光功率为 1.2KW ,光斑直径为 2mm ,扫描速度为 $500\text{mm}/\text{min}$,多道熔覆搭接率为 15% 。

[0083] 实施例2

[0084] 1.1制备CNTs/TC4复合粉末

[0085] 按照实施例1进行,不同的是,稀硝酸浓度为 $0.4\text{mol}/\text{L}$,硝酸镁的浓度为 $0.375\text{mol}/\text{L}$ (对应的硝酸根离子的浓度为 $0.75\text{mol}/\text{L}$)。

[0086] 1.2制备金属基复合成形层材料:同实施例1。

[0087] 实施例3

[0088] 1.1制备CNTs/TC4复合粉末

[0089] 按照实施例1进行,不同的是,稀硝酸浓度为 $0.6\text{mol}/\text{L}$,硝酸镁的浓度为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ (对应的硝酸根离子的浓度为 $1.0\text{mol}/\text{L}$)。

[0090] 1.2制备金属基复合成形层材料:同实施例1。

[0091] 对比例1

[0092] 1.1制备CNTs/TC4复合粉末

[0093] 按照实施例1进行,不同的是,将稀硝酸替换为去离子水。

[0094] 1.2制备金属基复合成形层材料:同实施例1。

[0095] 对比例2

[0096] 1.1制备CNTs/TC4复合粉末

[0097] 采用湿法机械球磨工艺,将TC4粉末与碳纳米管直接混合(混合物中碳纳米管质量百分含量为 10%),球磨转速 $120\text{r}/\text{min}$,时间 30min ,球磨介质为无水乙醇。球磨结束后,经过滤和干燥,得到CNTs/TC4复合粉末。

[0098] 1.2制备金属基复合成形层材料:同实施例1。

[0099] 实施例4表征与性能测试

[0100] (1) 复合粉末的SEM表征

[0101] 采用扫描电子显微镜(SEM)对钛合金原料粉末Ti6Al4V(TC4)以及各实施例中1.1节制备的CNTs/TC4复合粉末进行形貌分析。图1为钛合金原料粉末Ti6Al4V(TC4)的SEM图,图2~图4分别为实施例1~3中1.1节制备的CNTs/TC4复合粉末的SEM图,图5为对比例1中1.1节制备的CNTs/TC4复合粉末的SEM图;其中,右侧为整体形貌图,左侧为局部放大图。

[0102] 可以看出,钛合金原料粉末Ti6Al4V呈近似球形,粉末表面光滑平整。CNTs/TC4复合粉末表面均匀覆盖一层碳纳米管包覆层,其中,碳纳米管沿着钛合金粉末表面垂直的方向生长。随着复合粉末制备过程中酸洗处理时硝酸溶液浓度及硝酸根浓度的增加,粉体表面包覆的碳纳米管的致密度增加,碳纳米管长度增加,由实施例1的 $400\sim 600\text{nm}$ 增加至实施

例3的800~1000nm。而对比例1制备的CNTs/TC4复合粉末表面的碳纳米管包覆层表面稀疏，存在未覆盖完全的区域。

[0103] (2) 成形层宏观形貌

[0104] 图6为实施例1制备的TC4板复合成形层材料的宏观形貌图。可以看出，成形层厚度约5mm，表面平整，无裂纹。同时，钛合金基体未发生变形。

[0105] (3) 成形层XRD分析

[0106] 图7为实施例1制备的复合成形层的XRD图。可以看出，成形层由Ti基质相(大量 α -Ti和少量 β -Ti构成)和TiC增强相构成。

[0107] (4) 成形层显微组织

[0108] 图8为实施例1制备的复合成形层的显微组织图，可以看出，成形层内TiC增强体分布均匀，颗粒直径范围为100~300nm，证明成形层内形成了均匀分布的纳米级别的TiC增强体。

[0109] 图9为对比例1制备的复合成形层的显微组织图，可以看出，成形层内增强体的含量明显低于实施例1，主要是由于复合粉末表面形成的碳纳米管含量较少所致。

[0110] 图10为对比例2制备的复合成形层的显微组织图，可以看出，成形层内TiC增强体分布不均，局部区域TiC含量多，部分区域无TiC分布，同时，TiC颗粒粒度范围为0.5~3 μ m，颗粒尺寸明显增大。

[0111] (5) 成形层显微硬度

[0112] 对实施例1~3及对比例1~2所得复合成形层的显微硬度进行测试，结果参见表1和图11，图11为实施例1~3及对比例1~2所得复合成形层的显微硬度柱状图。

[0113] 表1实施例1~3及对比例1~2所得复合成形层的显微硬度

样品	显微硬度/HV _{0.2}
实施例1	675
实施例2	756
实施例3	874
对比例1	598
对比例2	532

[0115] 由测试结果可以看出，与对比例1~2相比，本发明实施例1~3所得复合成形层的显微硬度明显提升。其中，实施例1~3中，随着复合粉末表面碳纳米管含量的增多，成形层的显微硬度由675HV_{0.2}逐渐升高至874HV_{0.2}，是TC4钛合金硬度的2倍以上(TC4钛合金基体硬度约为310~330HV_{0.2})，这主要是成形层内原位自生TiC增强相的含量逐渐增加所致。对比例1的成形层显微硬度明显下降，与其内部TiC增强相含量低有关。对比例2的成形层显微硬度明显下降，且数据离散性增大，主要是由于成形层内部TiC增强体分布不均匀，颗粒尺寸大、粒度分布不均所致。

[0116] (6) 成形层拉伸强度

[0117] 采用线切割加工对实施例1~3及对比例1~2所得复合成形层与钛合金基体进行分割处理，并利用磨床加工对成形层表面及与基体相邻的界面进行磨削处理，只保留3mm厚度成形层，对其进行室温下拉伸性能的测试，结果参见表2。

[0118] 表2实施例1~3及对比例1~2所得钛基复合材料的拉伸性能

[0119]	样品	σ_b /MPa (MPa)	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
	实施例1	935	871	14.8
	实施例2	957	896	16.5
	实施例3	942	843	15.2
	对比例1	930	840	14.3
	对比例2	855	782	11.6

[0120] 注:表2中, σ_b 代表成形层标准拉伸试样断裂前所能承受的最大应力, $\sigma_{0.2}$ 代表成形层试样产生0.2%变形时的屈服强度, δ 代表成形层试样拉伸断裂后的延伸率。

[0121] 由测试结果可以看出,与对比例1~2相比,本发明实施例1~3所得复合成形层的拉伸力学性能得以提升。

[0122] 实施例5~6

[0123] 1.1制备CNTs/TC4复合粉末

[0124] 按照实施例2进行,不同的是,将硝酸镁分别替换为硝酸铁、硝酸镍。

[0125] 1.2制备金属基复合成形层材料:同实施例1。

[0126] 按照实施例4对实施例5~6所得复合成形层的显微硬度进行测试,结果参见表3:

[0127] 表3实施例5~6所得复合成形层的显微硬度

[0128]	样品	显微硬度/HV _{0.2}
	实施例5	684
	实施例6	692

[0129] 按照实施例4对实施例5~6所得TC4板复合成形层材料的拉伸性能进行测试,结果参见表4:

[0130] 表4实施例5~6所得钛基复合材料的拉伸性能

[0131]	样品	σ_b /MPa (MPa)	$\sigma_{0.2}$ /MPa	δ /%
	实施例5	941	862	14.9
	实施例6	947	886	15.1

[0132] 由表3-4测试结果可以看出,当采用硝酸铁和硝酸镍时,同样可以使材料具有优异的显微硬度及力学性能。

[0133] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

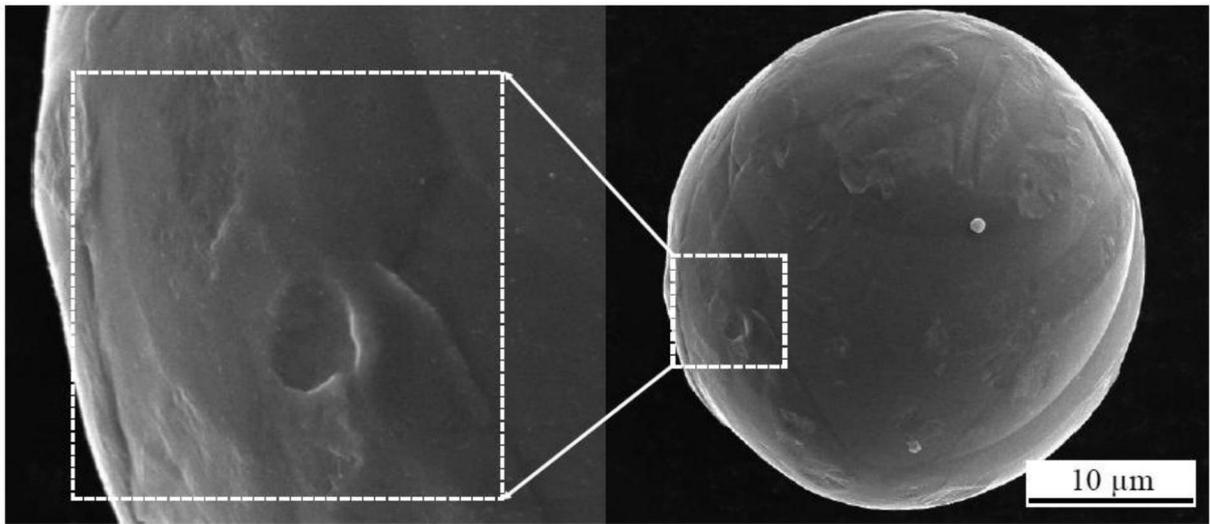


图1

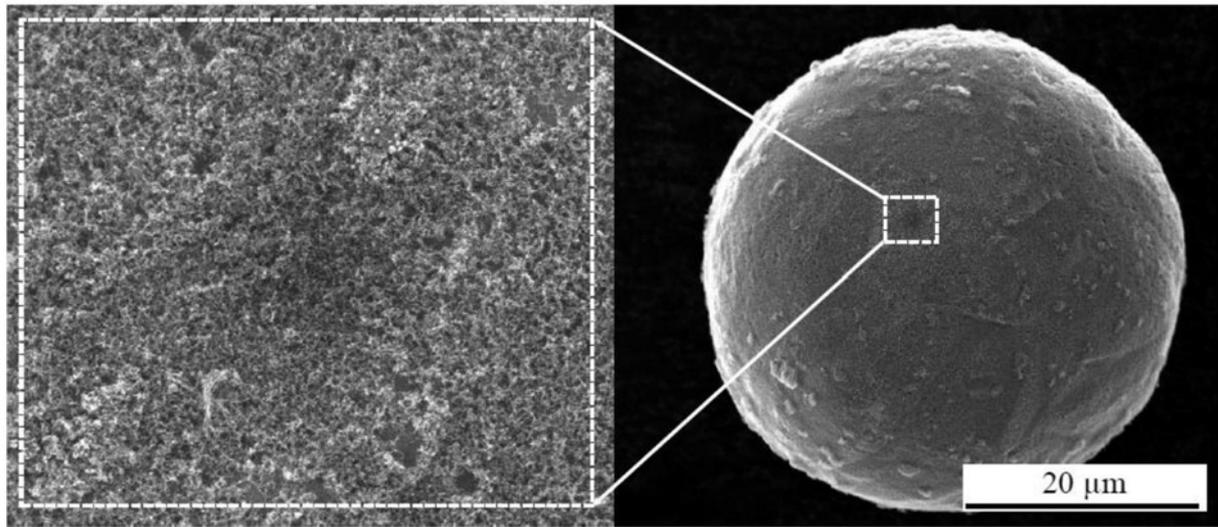


图2

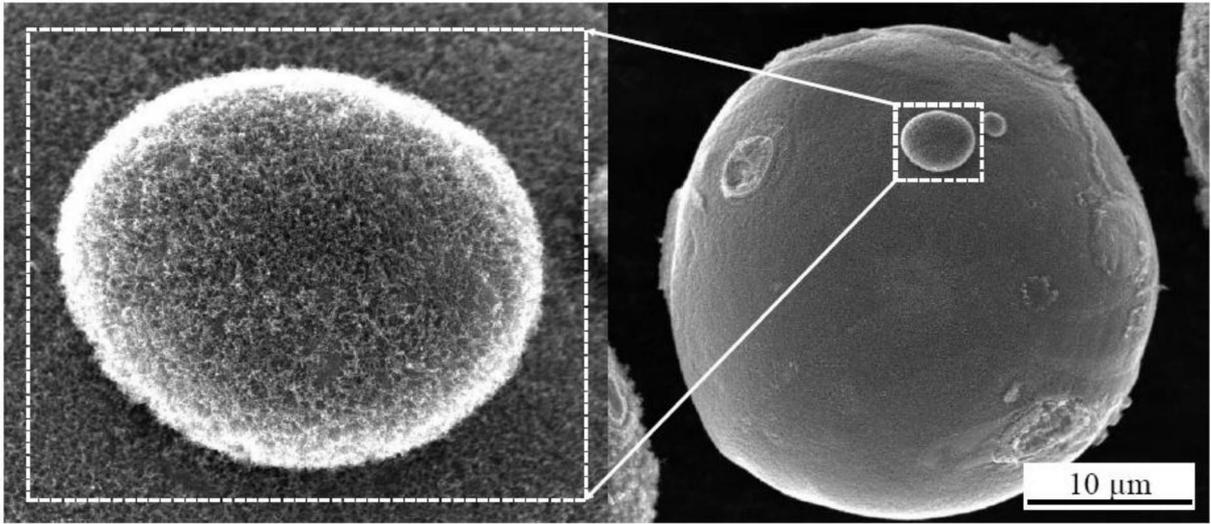


图3

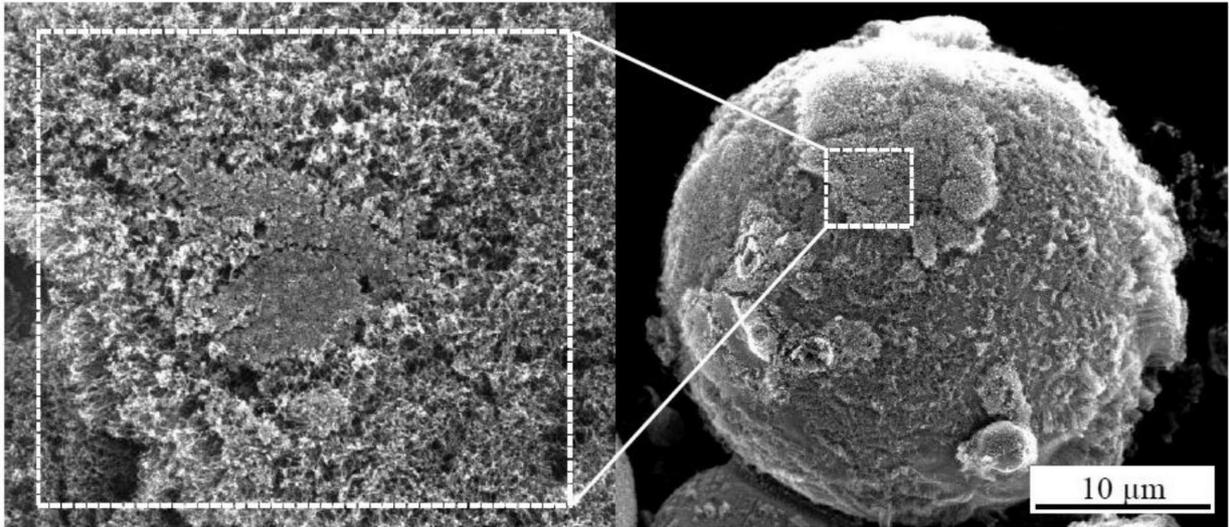


图4

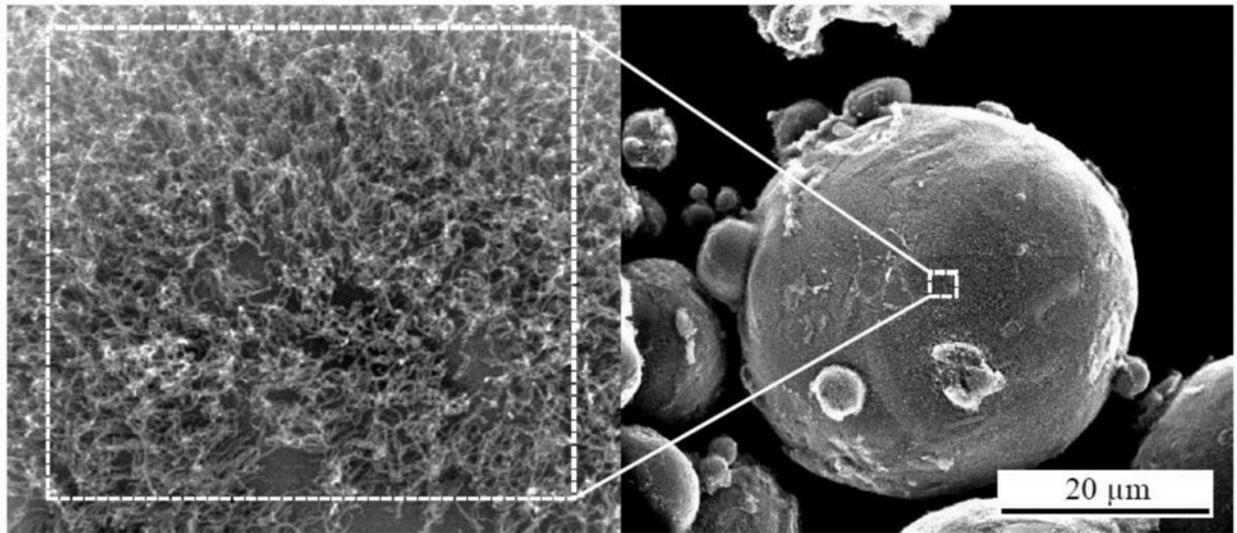


图5

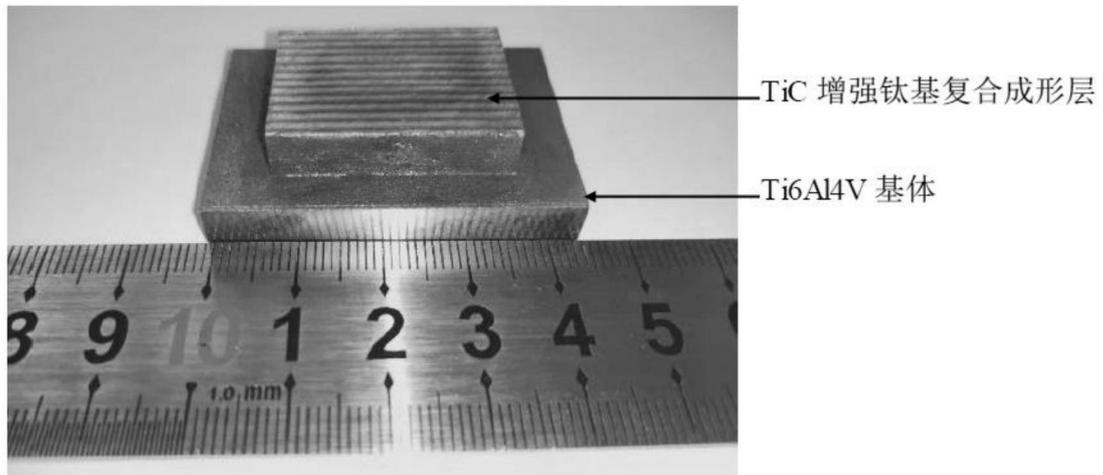


图6

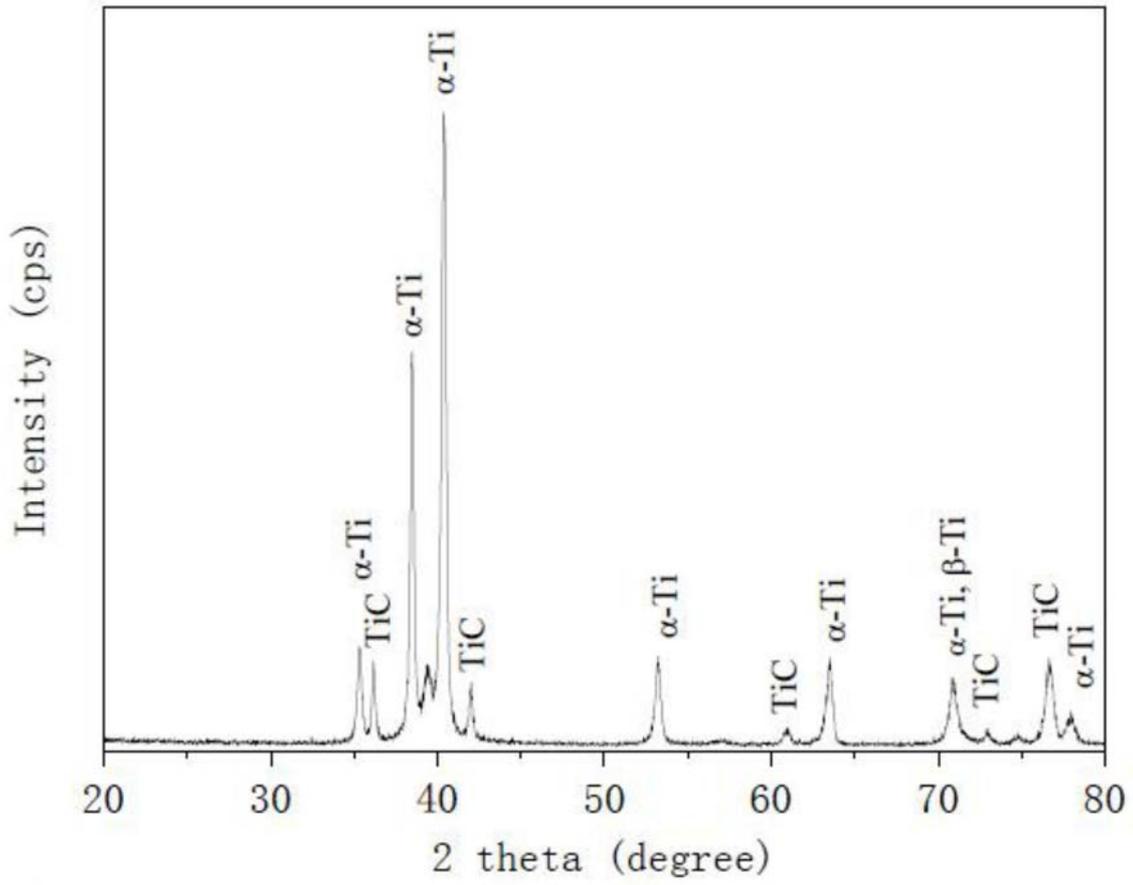


图7

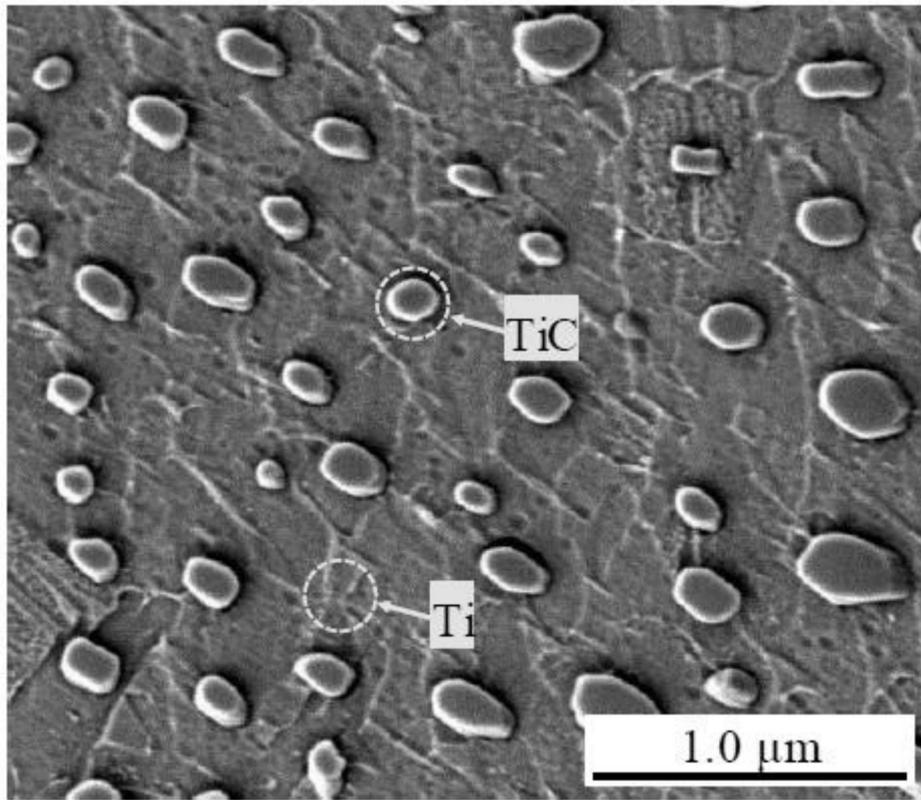


图8

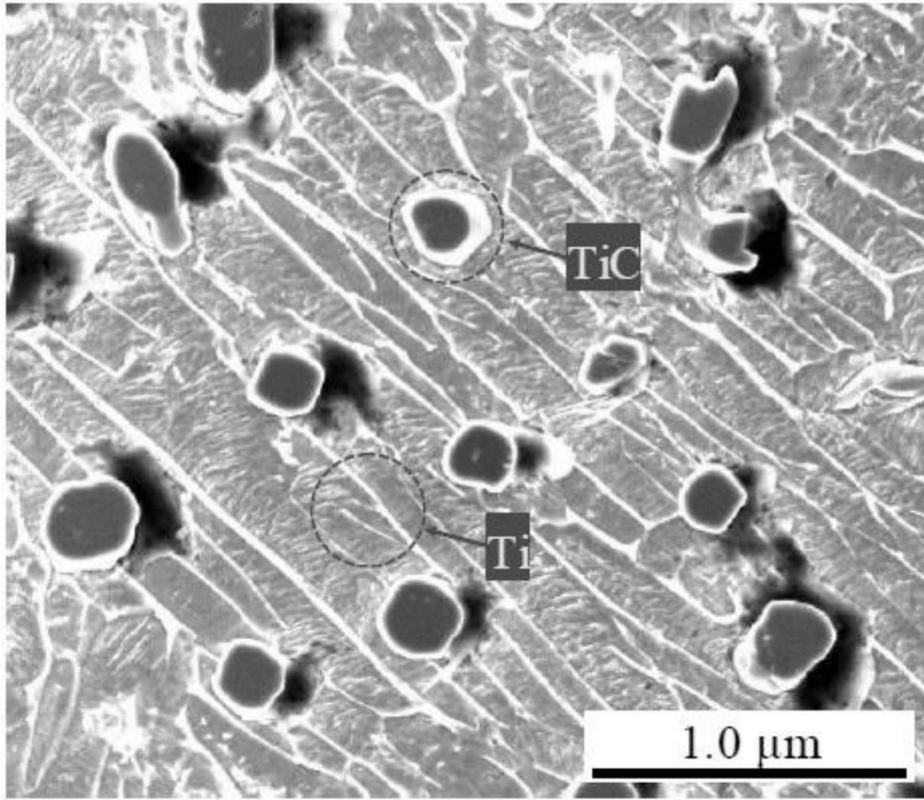


图9

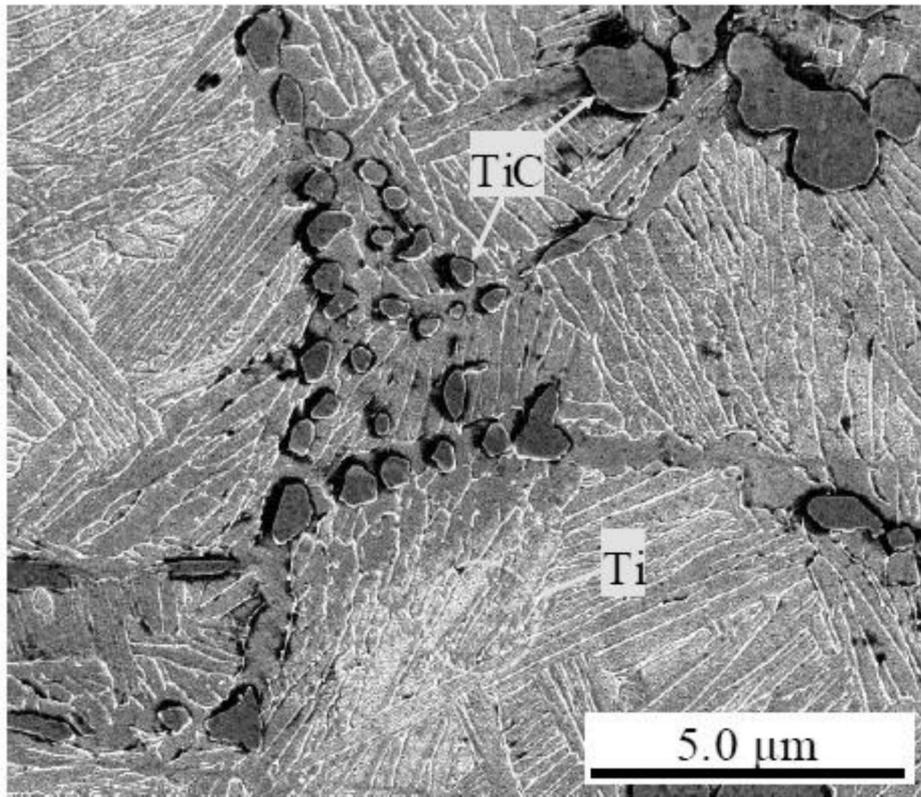


图10

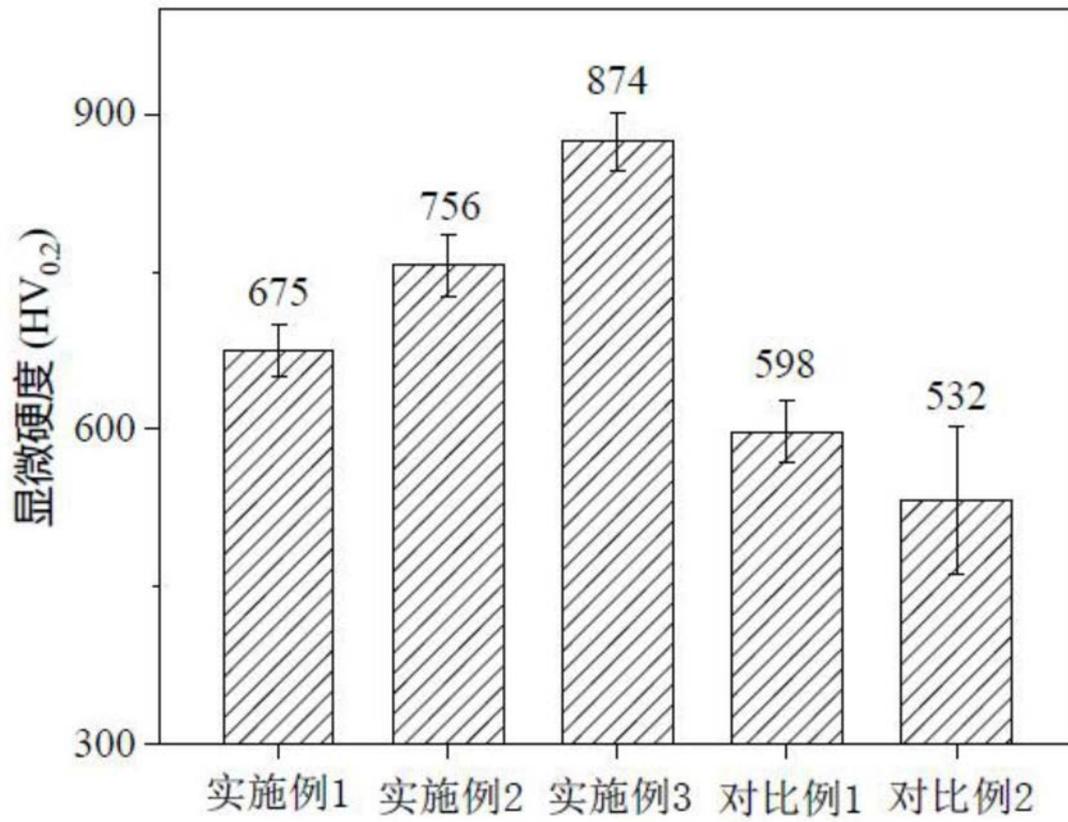


图11