



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106825547 B

(45)授权公告日 2019.01.04

(21)申请号 201710134464.5

B22F 3/11(2006.01)

(22)申请日 2017.03.08

B33Y 10/00(2015.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 肖芳辉

申请公布号 CN 106825547 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(73)专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150000 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72)发明人 刘俊岩 王鑫剑 王扬

(74)专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公  
司 23206

代理人 高媛

(51)Int.Cl.

B22F 1/00(2006.01)

B22F 3/22(2006.01)

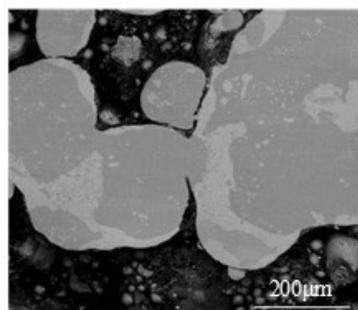
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混  
合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法

(57)摘要

一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳  
米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法,属于金属多孔材料制备技术领域。所述方法  
步骤如下:配置分散溶液;配置金属微米纳米混  
合溶液;清洗不锈钢基底并晾干;将不锈钢基底  
平面放于选择性激光熔化制造装置激光光斑40  
微米位置附近;进行激光扫描,使不锈钢微米粉  
和纳米金属粉与不锈钢基底熔化连接在一起;对  
金属多孔结构进行清洗。本发明的优点是:相比  
于现有的制造工艺方法,具有环境要求低、成本  
低、可控性强、设备要求低、灵活新高、工艺简单  
等优点。同时,表面均布有纳米颗粒,导致该结构  
具有超亲水及水下超疏油特性。



1. 一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法,其特征在于:所述方法具体步骤如下:

步骤一:配置分散溶液,将8.19wt%的聚乙烯吡咯烷酮和17.56wt%纳米金属粉分散在27.4wt%的溶剂中,超声分散均匀,得到分散溶液;

步骤二:将46.85wt%的不锈钢微米粉加入步骤一中的分散溶液中,继续超声振动10min,振动频率为40Hz,形成金属微米纳米混合溶液;

以上的百分数含义如下:在金属微米纳米混合溶液中,聚乙烯吡咯烷酮占8.19wt%、纳米金属粉占17.56wt%、溶剂占27.4wt%、不锈钢微米粉占46.85wt%;

步骤三:依次用无水乙醇、丙酮、氢氧化钠溶液及二次水超声清洗不锈钢基底并晾干;

步骤四:在不锈钢基底上涂布一层金属微米纳米混合溶液,然后将不锈钢基底平面放置于选择性激光熔化制造装置激光光斑40微米位置附近;

步骤五:激光在计算机的控制下进行逐层扫描,不锈钢微米粉和纳米金属粉在所述溶剂的保护下,与不锈钢基底熔化连接在一起,同时自身受到激光的热作用相互熔合得到金属多孔结构;

步骤六:将步骤五得到的金属多孔结构放置在超声清洗机中,将未参加反应的残留物和生成物清洗干净。

2. 根据权利要求1所述的一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法,其特征在于:步骤一中,所述纳米金属粉为铜、金、银、钛、镍或氧化铜。

3. 根据权利要求2所述的一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法,其特征在于:步骤一中,所述溶剂为乙二醇、乙醇或丙三醇。

## 空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材 制造金属多孔材料的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属多孔材料制备技术领域,具体涉及一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法。

### 背景技术

[0002] 金属材料增材制造技术是目前研究的基于离散-堆积原理,由零件三维数据驱动直接制造零件的科学技术体系。现有的金属增材制造技术主要为选择性激光熔化、选择性激光烧结、激光熔覆三种。金属增材制造技术是综合了计算机的图形处理、数字化信息和控制、激光技术、机电技术和材料技术等多项高技术的优势。金属增材制造技术被誉为将带来“第三次工业革命”的新技术。

[0003] 选择性激光熔化技术是利用金属粉末在激光束的热作用下完全熔化、经冷却凝固而成型的一种技术。为了完全熔化金属粉末。在高激光能量密度作用下,金属粉末完全熔化,经散热冷却后可实现与固体金属冶金焊合成型。选择性激光熔化技术正是通过此过程,层层累积成型出三维实体的快速成型技术。

[0004] 选择性激光烧结所用的金属材料是经过处理的与低熔点金属或者高分子材料的混合粉末,在加工的过程中低熔点的材料熔化但高熔点的金属粉末是不熔化的。利用被熔化的材料实现黏结成型,所以实体存在孔隙,力学性能差,要使用的话还要经过高温重熔。选择性激光也就是在加工的过程中用激光使粉体完全熔化,不需要黏结剂,成型的精度和力学性能都比选择性激光烧结要好。

[0005] 激光熔覆是指以不同的添料方式在被熔覆基体表面上放置被选择的涂层材料经激光辐照使之和基体表面一薄层同时熔化,并快速凝固后形成稀释度极低,与基体成冶金结合的表面涂层,显著改善基层表面的耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化及电气特性的工艺方法,从而达到表面改性或修复的目的,既满足了对材料表面特定性能的要求,又节约了大量的贵重元素。

[0006] 然而,选择性激光熔化、选择性激光烧结、激光熔覆技术,由于过程中涉及金属材料的熔化和凝固,为避免引起被氧化,故均需要气体保护或真空环境。这大大增加了设备的复杂程度和制造成本。

[0007] 金属多孔材料是一种特殊金属材料。通过其独特的结构特点,该材料具有密度小、隔热性能好、隔音性能好以及能够吸收电磁波等一系列良好优点,是随着人类科技逐步发展起来的一类新型材料,常用于航空航天、石油化工等一系列工业开发上。金属多孔材料的透气性很高,孔隙比表面积大,材料容重很小,在石油化工、航空航天、环保中用于制造净化、过滤、催化支架、电极等装置。由于多孔金属材料是由金属基体骨架连续相和气孔分散相或连续相组成的两相复合材料,因此其性质取决于所用金属基体、气孔率和气孔结构,并受制备工艺的影响。通常,多孔金属的力学性能随气孔率的增加而降低,其导电性、导热性也相应呈指数关系降低。当多孔金属承受压力时,由于气孔塌陷导致的受力面积增加和材

料应变硬化效应,使得多孔金属材料具有优异的冲击能量吸收特性。

[0008] 目前,常用的多孔金属材料制备工艺主要分为四种方法:液态金属直接成型、粉末冶金、金属气相沉积、电化学沉积。液态金属直接成型是利用气体或其他有机物在液态金属中填充一定空间(有机物会在加热的过程中挥发消失),当温度降低后,形成多孔金属材料。粉末冶金是将金属粉末与有机物颗粒混合后加热,加热后金属颗粒由于部分熔化而相互连接,有机物则会从烧结结构中熔化挥发出来,最终形成多孔材料。金属气相沉积是在真空环境下,金属蒸汽遮盖住有机物表面,形成一定厚度和密度的金属多孔材料。电化学沉积方法与气相沉积原理类似,是通过电化学方式,将离子态金属沉积于有机物前驱体表面。沉积后,通过后续处理方法,将前驱体在复合材料中去除。然而,以上方法均需要真空环境或气体环境保护,工艺复杂。

### 发明内容

[0009] 本发明的目的是为了解决现有技术中存在的上述问题,提出了一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法。

[0010] 本发明在溶液的保护下,利用选择性激光熔化技术烧结不锈钢微米粉与铜纳米粉两者的混合粉,实现了空气环境下金属多孔结构的制造。制造后的金属多孔结构表面具有纳米级结构,使得该结构具有超亲水、水下超疏油特性。由于本方法结合了选择性激光熔化制造技术,可实现空气环境下,金属微纳米颗粒三维结构的增材制造(3D打印)工艺。由于表面具有一定的粗糙度及表面粘附有纳米颗粒,制造的结构具有独特的超亲水、水下超疏油特性。

[0011] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

[0012] 一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法,所述方法具体步骤如下:

[0013] 步骤一:配置分散溶液,将1wt%~20wt%的聚乙烯吡咯烷酮和10wt%~80wt%纳米金属粉分散在10wt%~80wt%的溶剂中,超声分散均匀,得到分散溶液;

[0014] 步骤二:将10wt%~80wt%的不锈钢微米粉加入步骤一中的分散溶液中,继续超声振动10min,振动频率为40Hz,形成金属微米纳米混合溶液;

[0015] 步骤三:依次用无水乙醇、丙酮、氢氧化钠溶液及二次水超声清洗不锈钢基底并晾干;

[0016] 步骤四:在不锈钢基底上涂布一层金属微米纳米混合溶液,然后将不锈钢基底平面放置于选择性激光熔化制造装置激光光斑40微米位置附近;

[0017] 步骤五:激光在计算机的控制下进行逐层扫描,不锈钢微米粉和纳米金属粉在所述溶剂的保护下,与不锈钢基底熔化连接在一起,同时自身受到激光的热作用相互熔合得到金属多孔结构;

[0018] 步骤六:将步骤五得到的金属多孔结构放置在超声清洗机中,将未参加反应的残留物和生成物清洗干净。

[0019] 本发明相对于现有技术的有益效果是:

[0020] (1)本发明是在空气环境下,利用激光作为热源,选择性激光烧结金属微纳米混合溶液粉体。相比于现有的制造工艺方法,具有环境要求低、可控性强、灵活新高、工艺简单等

优点。同时,表面均布有纳米颗粒,导致该结构具有超亲水及水下超疏油特性。

[0021] (2)本发明提出的空气环境下选区激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液增材制造方法,相比于目前常用的增材制造技术,具有成本低、灵活性强、设备要求低等优势;同时,该技术可直接制造金属多孔材料,且制造的材料具有超亲水特性和水下超疏油特性。

### 附图说明

[0022] 图1为本发明制造的多孔材料截面SEM图;

[0023] 图2为本发明制造的多孔材料的表面形貌图;

[0024] 图3为本发明制造的多孔材料的XRD图;

[0025] 图4为本发明制造的多孔材料的三维结构图;

[0026] 图5为测试本发明制备的金属多孔结构与水的结构角的图片展示;

[0027] 图6为在水下测试本发明制备的金属多孔结构与油的接触角的图片展示;

[0028] 图7为本发明制备的金属多孔结构水中表面滴油的图片展示。

### 具体实施方式

[0029] 下面结合附图和实施例对发明的技术方案进一步说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修正或等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神范围,均应涵盖在本发明的保护范围之内。

[0030] 具体实施方式一:一种空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法,本实施方式的制造方法,是先配置一种金属微米纳米混合溶液,并将其在金属基底表面均匀涂布一层后,利用激光选择性烧结,得到三维金属多孔结构;所述方法具体步骤如下:

[0031] 步骤一:配置分散溶液,将1wt%~20wt%的聚乙烯吡咯烷酮(黏度K30,相对分子质量 $M_r$  10000)和10wt%~80wt%纳米金属粉(颗粒直径小于100nm)分散在10wt%~80wt%的溶剂中,超声分散均匀,得到分散溶液;

[0032] 步骤二:将10wt%~80wt%的不锈钢微米粉加入步骤一中的分散溶液中,继续超声振动10min,振动频率为40Hz,形成金属微米纳米混合溶液;

[0033] 步骤三:依次用无水乙醇、丙酮、氢氧化钠溶液及二次水超声清洗不锈钢基底并晾干;

[0034] 步骤四:在不锈钢基底上涂布一层金属微米纳米混合溶液,然后将不锈钢基底平面放置于选择性激光熔化制造装置激光光斑40微米位置附近;

[0035] 步骤五:激光在计算机的控制下进行逐层扫描,不锈钢微米粉和纳米金属粉在所述溶剂的保护下,与不锈钢基底熔化连接在一起,同时自身受到激光的热作用相互熔合得到金属多孔结构;

[0036] 步骤六:将步骤五得到的金属多孔结构放置在超声清洗机中,将未参加反应的残留物和生成物清洗干净。

[0037] 具体实施方式二:具体实施方式一所述的空气环境下选择性激光熔化金属微纳米混合颗粒溶液的增材制造金属多孔材料的方法,

[0038] 步骤一:配置分散溶液,将8.19wt%的聚乙烯吡咯烷酮和17.56wt%纳米金属粉分散

在27.4wt%的溶剂中,超声分散均匀,得到分散溶液;

[0039] 步骤二:将46.85wt%的不锈钢微米粉加入步骤一中的分散溶液中,继续超声振动10min,振动频率为40Hz,形成金属微米纳米混合溶液。

[0040] 具体实施方式三:具体实施方式一或二所述的空气环境下选择性激光熔化金属微米混合颗粒溶液的增材制造方法,步骤一中,所述纳米金属粉为铜、金、银、钛、镍或氧化铜。

[0041] 具体实施方式四:具体实施方式三所述的空气环境下选择性激光熔化金属微米混合颗粒溶液的增材制造方法,步骤一中,所述溶剂为乙二醇、乙醇或丙三醇。

[0042] 本发明的原理是:以铜金属为例,铜金属纳米颗粒由于尺寸效应,熔点较低,将铜纳米颗粒在聚乙烯吡咯烷酮分散剂作用下,分散于乙二醇中,形成溶液,这样可防止纳米颗粒的团聚和沉淀。待超声分散均匀后,按照一定比例加入不锈钢微米粉。由于溶液中纳米铜粉分散均匀的缘故,铜纳米粉均匀地分散在不锈钢微米颗粒周围。将混合溶液均匀地铺在不锈钢基材上,在激光的作用下,铜纳米粒子和不锈钢微米粒子受到红外辐照作用,产生热效应而熔化。由于铜的熔点比不锈钢低,颗粒尺寸小,铜对近红外波长光的吸收率小于不锈钢,熔融态铜与不锈钢密度、表面张力、润湿性不同,综合导致了烧结后的材料被铜包裹。同时,由于熔融金属的毛细和润湿作用,烧结后的多孔结构表面具有半熔凝固的纳米颗粒,从而形成微纳二级结构的表面。虽然在溶液的保护下,发生了烧结反应,但不可避免地引起了溶液的蒸发,导致熔融铜与空气接触而被氧化生成氧化铜。氧化铜会与未反应的溶液相接触,从而被还原为铜。但仍存在表面一层部分氧化铜。通过逐层铺粉并烧结,通过不锈钢和铜相互熔化连接,最终形成三维结构,实现了空气环境下三维结构的制造。

[0043] 实施例:

[0044] 通过具体试验对本发明制备的超疏油超亲水性表面的性能进行检测和分析。

[0045] 检测仪器:XRD采用日本理学株式会社生产的(D/Max-rB);SEM采用荷兰飞利浦公司的场发射型扫描电镜(Helios NanoLab 600i);接触角仪采用德国 Dataphysics 仪器公司(OCA20)。

[0046] 通过实验得到7幅图,从图1中可知,形成的材料表面被铜包裹,从而实现铜和不锈钢均未被氧化;从图2可知,表面覆盖有纳米尺寸颗粒。同时,结构为多孔结构,故毛细作用显著;从图3可知XRD结果显示峰值出现在铜和铁的位置,未出现氧化铜峰值,说明该工艺制造的多孔结构仅表面由于溶液的蒸发而被氧化,内部金属未被氧化。从图4可知,该工艺可实现空气环境下金属材料三维结构的制造。从图5可知,该材料为多孔结构,在毛细力的作用下,该结构具有超亲水特性。从图6、图7可知,由于表面具备的微纳二级结构,故所制造的多孔材料具有水下超疏油特性。

[0047] 综上所述,本发明提供了一种空气环境下选择性激光熔化增材制造金属的工艺方法。该方法可实现无气体保护环境下,金属三维多孔结构的制造。同时,制造的结构在无需进一步处理的情况下,具有超亲水和水下超疏油特性。

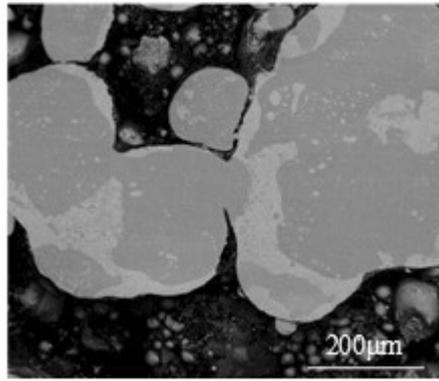


图1

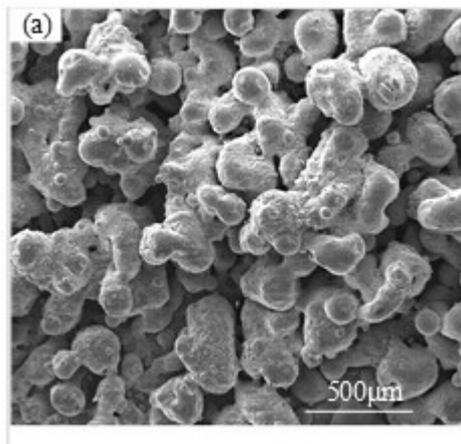


图2

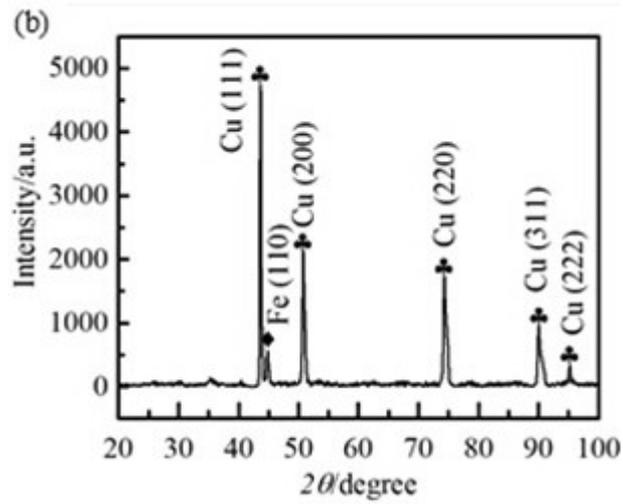


图3

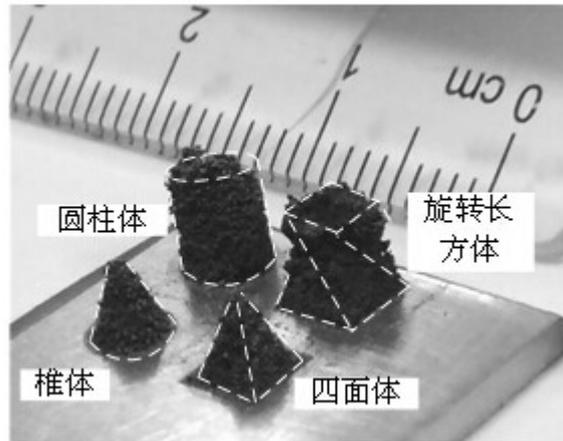


图4



图5

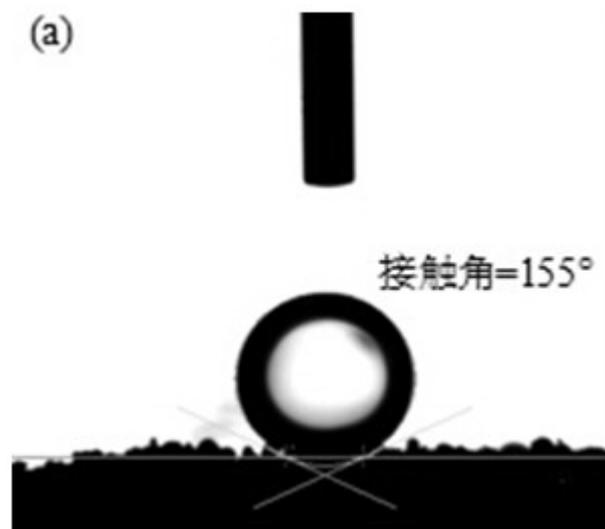


图6

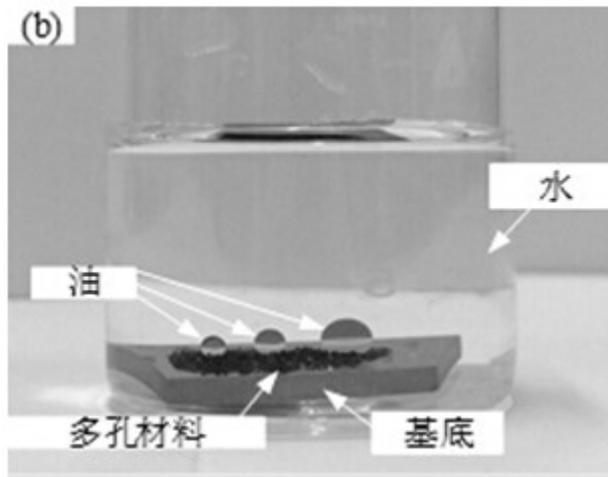


图7