



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114645225 A

(43) 申请公布日 2022. 06. 21

(21) 申请号 202210274155.9

C25D 5/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.03.20

C25D 7/06 (2006.01)

(71) 申请人 西北工业大学

C25D 11/00 (2006.01)

地址 710072 陕西省西安市友谊西路127号

C22C 111/00 (2006.01)

C22C 121/02 (2006.01)

(72) 发明人 胡锐 李劲光 周咪

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心

61204

专利代理师 慕安荣

(51) Int. Cl.

C22C 47/04 (2006.01)

C22C 47/14 (2006.01)

C22C 49/06 (2006.01)

C22C 49/11 (2006.01)

C22C 49/14 (2006.01)

C25D 3/44 (2006.01)

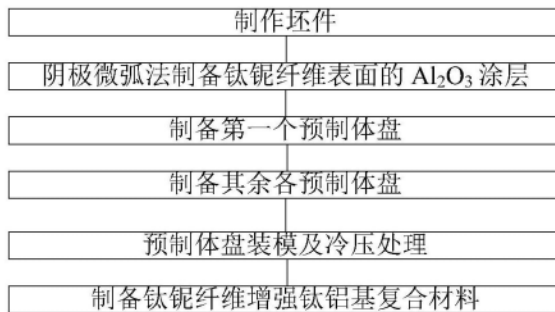
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称

一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法

(57) 摘要

一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,利用阴极微弧沉积技术在钛铌纤维表面沉积Al₂O₃涂层,通过浆料成型的粉末冶金技术实现包含涂层的钛铌纤维与钛铝基体的冶金结合,得到涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料,本发明制备的涂层能够有效阻碍元素扩散,使钛铌纤维增强钛铝基复合材料的界面反应被完全抑制,并且通过合理控制浆料成型工艺参数,保证了钛铌纤维增强钛铝基复合材料制备过程中的纤维表面脆弱的陶瓷涂层的完整性不被破坏,且高效地实现了纤维与基体的冶金结合。省去了现有技术中繁琐的氧化物预制绝缘层的制备步骤,明显简化了涂层制备工序,提高了生产效率。



1. 一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,具体过程是:

步骤一,制作坯件;

步骤二,阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层:

取长度为270cm、直径为100 μ m的钛铌纤维,将该钛铌纤维单向、均匀地缠绕在铜框架上,使该钛铌纤维将该铜框架包裹;将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干;得到坯件;

以得到的坯件作为高频电源的阴极,以不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积;具体过程如下:

通过盐浴炉调节所述电解液温度,使所述电解液温度保持在25~45 $^{\circ}C$;将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中;启动阴极微弧高频脉冲电源,绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为4min,电流密度为5~15A/dm²,占空比为20%;通电结束后,将该高频电源的阴极取下放入烘箱,在60 $^{\circ}C$ 下保温10min;烘干;在钛铌纤维表面制备出 Al_2O_3 涂层,得到表面包覆有 Al_2O_3 涂层的钛铌纤维;

步骤三,制备第一个预制体盘:

将1.5g粉末状有机粘结剂和9g钛铝合金粉末以质量比为1:6的比例混合均匀,得到粉末混合物;

向得到的粉末混合物中加入10ml丙酮;搅拌3min,获得钛铝合金浆料;

利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上;涂覆厚度为3mm;在大气下静置2h待丙酮完全挥发,得到复合材料预制体板;

通过电火花线切割将预制体板剪裁为圆盘,得到第一个排布着钛铌纤维的预制体盘;

步骤四,制备其余各预制体盘:

重复所述步骤一至步骤三的过程,获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘;

步骤五,预制体盘装模及冷压处理;

将得到的多个预制体盘装入石墨模具中;模压,得到内部装填有预制体盘的石墨模具;

步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:

将得到的多个预制体盘装入石墨模具中;模压,得到内部装填有预制体盘的石墨模具;

对得到的内部装填有预制体盘的石墨模具进行真空热压;所述真空热压炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:

第一段升温:以10 $^{\circ}C$ /min的升温速率使真空热压炉从室温升温至500 $^{\circ}C$;在500 $^{\circ}C$ 保温30min;保温结束后开始第二段的升温;

第二段升温:以10 $^{\circ}C$ /min的升温速率使真空热压炉从500 $^{\circ}C$ 升温至900 $^{\circ}C$;在900 $^{\circ}C$ 保温10min;保温结束后开始第三段的升温;

第三段升温:以5 $^{\circ}C$ /min的升温速率使真空热压炉从900 $^{\circ}C$ 升温至1050~1150 $^{\circ}C$;在1050~1150 $^{\circ}C$ 保温5min;保温结束后,真空热压炉的升温过程结束;

当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在1050~1150 $^{\circ}C$ 保温30~50min,同时通过液压机对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在1050~1150 $^{\circ}C$;

当保温保压结束后,以10MPa/min的速率卸载炉内压力至5MPa;预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零;得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

2. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,具体过程是:在缠绕所述钛铌纤维时,各匝之间的间隙为0.2mm。

3. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述坯件的烘干温度为60℃,烘干时间为10min。

4. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,制备 Al_2O_3 涂层所需的电解液为硝酸铝乙醇溶液,具体是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与无水乙醇混合均匀得到。

5. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述不锈钢片的规格为 $\times 2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 。

6. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,步骤3中,所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末;该聚甲基丙烯酸甲酯的粒径为 $6\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$;所述钛铝合金粉末的粒径为 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。

7. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述石墨模具包括上模、下模和母模;所述上模和下模的结构及尺寸一致,均为圆柱体;所述母模为空心圆柱体。

8. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,将各所述预制体盘装入石墨模具时,首先将所述下模作为母模的基底装入母模型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐;将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内;将所述上模嵌入母模型腔,至此完成预制体盘的装模;在装模时,需要保证各预制体盘的纤维排布方向一致。

9. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,所述模压时,将装入有多个预制体盘石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。

10. 如权利要求1所述涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法,其特征在于,在所述真空热压过程中,保持真空热压炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及金属基复合材料制备领域,具体是一种表面沉积有抑制反应涂层的钛铌纤维增强钛铝基复合材料浆料成型的方法。

背景技术

[0002] 钛铌合金纤维具有较高抗拉强度、优异的塑性和韧性、与钛铝基体相近的热膨胀系数等特点,引入钛铌长纤维是实现钛铝合金强韧化的有效手段。钛铌纤维增强钛铝基复合材料制备过程中,由于温度和压力较高,钛铝基体与钛铌纤维间的反应活性增加,会造成基体与纤维间严重的界面反应,生成复杂的反应产物,这些反应产物多具备硬、脆特点,会对复合材料的力学性能产生损害;同时剧烈的界面反应还会引起纤维损伤,降低纤维性能,造成纤维和界面的热稳定性极差,从而在受载过程中加速材料失效。除此之外,钛铌纤维增强钛铝基复合材料的服役条件为高温环境($>700^{\circ}\text{C}$),长时间的服役也会使反应界面厚度的增加。增厚的反应界面将导致应力集中,诱发裂纹在界面处萌生,大大提升复合材料服役过程中断裂失效的风险。因此,阻隔元素扩散,抑制界面反应的发生,是保证钛铌纤维增强钛铝基复合材料性能稳定性的关键。

[0003] 纤维表面涂层改性是控制界面反应,确保界面及纤维结构稳定性的有效手段。涂层可以作为纤维与基体间的隔离层,阻止纤维与基体直接反应,有助于降低界面结合强度,提高界面及纤维的稳定性。

[0004] 在公开号为CN101580036A的发明创造中公开了一种制备碳化硅纤维表面C/AlN复合涂层的方法。该工艺主要是先利用热化学气相沉积法在SiC纤维表面沉积富碳涂层;之后借助磁控溅射法使Al靶与气氛中的氮元素反应形成AlN沉积到富碳涂层的SiC纤维表面,最终形成C/AlN复合涂层。文献“两种不同涂层的钛纤维增强钛铝基复合材料.中国有色金属学报,6(4)(1996):110-114.”中,何玉贵等采用气相沉积方法在钛纤维表面沉积了 $2.65\mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 涂层,其与钛铝基体的反应层厚度由 $30\mu\text{m}$ 减小至 $20\mu\text{m}$ 。但是磁控溅射、气相沉积法对设备真空度要求高,而且沉积速率十分缓慢,不适用于大批量纤维涂层的制备。

[0005] 在公开号为CN113582728A的发明创造中公开了一种制备碳化硅纤维表面多层硅酸锆涂层的方法。该发明主要利用溶胶-凝胶法多次浸渍、干燥、烧结处理获得多层硅酸锆涂层,该涂层有效地提高了SiC/SiC复合材料的抗拉强度及断裂韧性。文献“Effect of Al_2O_3 coating thickness on microstructural characterization and mechanical properties of continuous carbon fiber reinforced aluminum matrix composites. Materials Science and Engineering A, 793(1-2)(2020):139839.”中,Zhu等采用溶胶-凝胶法在碳纤维表面制备了 100nm 厚的 Al_2O_3 涂层,该涂层纤维增强的铝基复合材料相比于无涂层时拉伸强度提高了94.6%。溶胶-凝胶法本质上是通过多次进行纤维表面处理及溶液PH值调节获得涂层,从而有效地缓解界面处的应力集中,进而提高复合材料的力学性能。然而,溶胶-凝胶法制备涂层时,涂层溶液的浓度和PH值不易控制,工序繁杂,并且溶液与金属纤维润湿性不好,导致涂层孔隙率高且厚度极不均匀。另外,目前有关纤维

表面涂层沉积的研究多集中于碳化硅、碳纤维以及钛纤维等,对钛铌纤维的表面涂层沉积的研究尚为空白。仅有少量关于钛铌表面涂层沉积的研究,如文献“Ductile reinforcement toughening of γ -TiAl:effect of debonding and ductility.Acta Metallurgica et Materialia,38(8)(1990):1491-1502.”,H.E.Deve等采用磁控溅射法在薄钛铌板表面沉积了 $2\mu\text{m}$ 厚的 Al_2O_3 涂层,界面处脆性的 α_2 和 B_2 相完全被抑制。但是该研究由于磁控溅射靶材是单向固定的,使得涂层溅射方向单一,故而仅局限于二维平面的涂层沉积,适用于尺寸较大的钛铌板材。鉴于钛铌纤维尺寸极小(直径仅为 $100\mu\text{m}$)且需要涂层的 360° 均匀包覆,与板材表面的沉积完全不同,故已有研究无法为钛铌纤维表面的涂层沉积提供参考。

[0006] 文献“Plasma electrolytic deposition of α - Al_2O_3 on TiNb fibres and their mechanical properties.Ceramics International,47(2021):32915-32926.”中介绍了运用微弧氧化叠加阴极微弧沉积的两步法在钛铌纤维表面制备 Al_2O_3 涂层,并研究了沉积电压与沉积时间对涂层的影响。但是其过程需要对纤维进行多次进行表面处理,尤其是氧化物预制绝缘层的制备尤为关键,预制绝缘层的击穿是产生高能脉冲放电的前提,是沉积 Al_2O_3 涂层的基础。但是在微弧氧化工序下在纤维表面制备氧化物预制绝缘层时,受制于纤维表面的缺陷随机分布,氧化物预制绝缘层厚度很难均匀,质量控制难度高,使得最终产品的成本较高。并且文章中所述的沉积电压与沉积时间与特定设备的关联性较大,并非影响涂层特性的普适性要素。而更具普适性的纤维内电流密度,以及对涂层质量影响极大的电解液温度,在上述文章中并未提及。不仅如此,纤维表面涂层沉积仅仅是控制复合材料界面反应的前提,如何保证涂层在后续制备复合材料的过程中不发生破碎、溶解等,上述研究并未给出具体参考。

[0007] 综上所述,现有关纤维表面涂层处理的方法,如化学气相沉积,物理气相沉积,溶胶凝胶法等,均存在周期长、成本高,涂层均匀性受限等问题,有报道的微弧氧化+阴极微弧技术也存在步骤繁琐,电压控制不具备普适性等问题。除此之外,在后续制备复合材料的真空热压的过程中,如何保证纤维表面涂层在压力和高温条件下稳定存在,不发生高温溶解、破碎,也是保证复合材料具备稳定性能的关键,但是并未有相关研究的报道。因此,有必要提出一种经济高效的复合材料制备技术,实现钛铌纤维与钛铝基体间的界面改性优化,阻隔复合材料在高温成型和后续高温服役过程中的元素扩散,抑制界面反应,消除有害的界面反应产物,从而使其发挥更大的工程应用价值。

发明内容

[0008] 为了解决钛铌纤维增强钛铝基复合材料中钛铌纤维与钛铝基体界面反应产物复杂,界面反应层过厚,反应界面诱发复合材料力学性能恶化等问题,本发明提出了一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法。

[0009] 本发明的具体过程是:

[0010] 步骤一,制作坯件:

[0011] 取长度为 270cm 、直径为 $100\mu\text{m}$ 的钛铌纤维,将该钛铌纤维单向、均匀地缠绕在该铜框架,使该钛铌纤维将该铜框架包裹。将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干。得到坯件。

[0012] 在缠绕所述钛铌纤维时,各匝之间的间隙为 0.2mm 。

- [0013] 所述坯件的烘干温度为60℃,烘干时间为10min。
- [0014] 步骤二,阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层:
- [0015] 以得到的坯件作为高频电源的阴极,以不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积。具体过程如下:
- [0016] 通过盐浴炉调节所述电解液温度,使所述电解液温度保持在25~45℃。将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中。启动阴极微弧高频脉冲电源,绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为4min,电流密度为5~15A/dm²,占空比为20%。通电结束后,将该高频电源的阴极取下放入烘箱,在60℃下保温10min;烘干;在钛铌纤维表面制备出 Al_2O_3 涂层,得到表面包覆有 Al_2O_3 涂层的钛铌纤维。
- [0017] 所述电解液为硝酸铝乙醇溶液,具体是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与无水乙醇混合均匀得到。
- [0018] 所述不锈钢片的规格为 $\times 2\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ 。
- [0019] 步骤三,制备第一个预制体盘:
- [0020] 将1.5g粉末状有机粘结剂及9g钛铝合金粉末以质量比为1:6的比例混合均匀,得到粉末混合物。
- [0021] 向得到的粉末混合物中加入10ml丙酮;搅拌3min,获得钛铝合金浆料。
- [0022] 利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上;涂覆厚度为3mm;在大气下静置2h待丙酮完全挥发,得到正方形预制体板。
- [0023] 通过电火花线切割将预制体板剪裁为圆盘,得到第一个排布着钛铌纤维的预制体盘。
- [0024] 所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末;该聚甲基丙烯酸甲酯的粒径为6 μm ~10 μm ;所述钛铝合金粉末的粒径为50 μm ~150 μm 。
- [0025] 步骤四,制备其余各预制体盘
- [0026] 重复上述步骤一到步骤三的过程,获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘。
- [0027] 步骤五,预制体盘装模及冷压处理。
- [0028] 将得到的多个预制体盘装入石墨模具中;模压,得到内部装填有预制体盘的冷压模具。
- [0029] 所述模压时,将装有多个预制体盘的石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。。
- [0030] 所述石墨模具包括上模、下模和母模;所述上模和下模的结构及尺寸一致,均为圆柱体;所述母模为空心圆柱体。
- [0031] 各所述预制体盘装入石墨模具时,将所述下模作为母模的基底装入母模型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐。将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内。将所述上模嵌入母模型腔,至此完成预制体盘的装模。在装模时,需要保证各预制体盘的纤维排布方向平行。
- [0032] 步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:
- [0033] 对得到的内部装填有复合材料预制体盘的石墨模具进行真空热压。所述真空热压炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:
- [0034] 第一段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从室温升温至500℃;在500℃

保温30min。保温结束后开始第二段的升温。

[0035] 第二段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从500℃升温至900℃;在900℃保温10min。保温结束后开始第三段的升温。

[0036] 第三段升温:以5℃/min的升温速率使真空热压炉从900℃升温至1050~1150℃;在1050~1150℃保温5min。保温结束后,真空热压炉的升温过程结束。

[0037] 当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在1050~1150℃保温30~50min,同时通过液压机对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在1050~1150℃。

[0038] 当保温保压结束后,以10MPa/min的速率卸载炉内压力至5MPa;预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零。得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0039] 在所述真空热压过程中,保持真空热压炉炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}$ Pa。

[0040] 本发明先利用阴极微弧沉积技术在钛铌纤维表面沉积 Al_2O_3 涂层,而后通过浆料成型的粉末冶金技术实现包含涂层的钛铌纤维与钛铝基体的冶金结合。

[0041] 通过钛铌纤维表面涂层沉积和复合材料浆料成型相结合,最终确定涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备工艺参量如下:阴极微弧沉积过程的电流密度为5~15A/dm²,时间为4min,电解液温度为25~45℃;浆料成型过程的前期冷压制备复合材料预制体压力为50MPa,保压20min,后续真空热压的温度为1050~1150℃,压力为35MPa,保温保压30~50min。

[0042] 本发明通过电流密度与电解液温度的控制,实现了在钛铌纤维表面 Al_2O_3 陶瓷涂层的直接沉积,省去了现有技术中繁琐的氧化物预制绝缘层的制备步骤,明显简化了涂层制备工序,提高了生产效率。本发明制备的涂层可以有效阻碍元素扩散,使得钛铌纤维增强钛铝基复合材料的界面反应可以被完全抑制。与此同时,本发明还通过合理控制浆料成型工艺参量,保证了钛铌纤维增强钛铝基复合材料制备过程中的纤维表面脆弱的陶瓷涂层的完整性不被破坏,且高效地实现了纤维与基体的冶金结合。具体过程包括:钛铌纤维表面阴极微弧沉积,冷压制备复合材料预制体,真空热压实现钛铌纤维与钛铝基体的冶金结合。本发明适合用于制备涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0043] 与现有技术相比,本发明取得的有益效果在于:

[0044] 1、本发明直接采用阴极微弧沉积技术,通过合理控制电流密度为5~15A/dm²,时间为4min,电解液温度为25~45℃,最终在钛铌纤维表面成功制备出了均匀的 Al_2O_3 涂层。该技术参量下,等离子体的脉冲放电稳定,电解液电离后足以形成稳定的气膜,使纤维表面被稳定的气膜均匀包覆,气膜可以有效起到绝缘作用,无需专门进行氧化物预制绝缘层的制备,大大简化了纤维表面 Al_2O_3 涂层的制备工序。最终得到的 Al_2O_3 涂层的表面孔隙率低于8%,平均厚度介于5~7μm。同时, Al_2O_3 涂层与钛铌纤维结合紧密,无剥落现象发生。由 Al_2O_3 涂层均匀包覆的钛铌纤维实物见说明书附图1。

[0045] 2、本发明采用浆料成型工艺,通过合理控制冷压处理和后续真空热压参量,包括冷压压力50MPa,保压20min,真空分级升温至1050℃~1150℃,压力35MPa,保温保压30~50min,可以保证含有基体粉末的浆料在纤维附近稳定固化,有效释放热应力,降低应力集中水平,从而保证了纤维表面的 Al_2O_3 涂层在浆料成型过程中的完整度,避免了 Al_2O_3 涂层在

浆料成型过程中的碎裂、分解。在上述技术特征下获得的浆料成型后 Al_2O_3 涂层显微组织见说明书附图2, Al_2O_3 涂层均匀包覆着钛铌纤维,与钛铌纤维结合紧密,同时 Al_2O_3 涂层与钛铝基体间也没有孔洞、裂纹等缺陷存在,涂层自身完整性极佳。

[0046] 3、本发明完全实现了钛铌纤维增强钛铝基复合材料中钛铌纤维与钛铝基体界面的优化, Al_2O_3 涂层有效阻碍了钛铌纤维与钛铝基体间的元素扩散,抑制了界面反应的发生,完全消除了对力学性能有害的界面反应产物。直接在冷压压力50MPa,保压20min,真空热压的温度为1050℃,压力35MPa,保温保压50min技术特征下获得的未经界面涂层改性的钛铌纤维增强钛铝基复合材料的界面显微组织见说明书附图3,反应层平均厚度为22 μm ,且分层现象明显,物相种类丰富;先经过阴极微弧沉积,电流密度为15A/dm²,时间为4min,电解液温度为35℃,再经过冷压压力50MPa,保压20min,真空热压的温度为1050℃,压力35MPa,保温保压50min得到的改性后复合材料的界面显微组织见说明书附图4,反应厚度几乎为0,界面分层现象被有效消除,不存在界面反应产物。

[0047] 4、本发明在涂层改性钛铌纤维方面摆脱了传统的“微弧氧化+阴极微弧”的两步法限制,直接采用阴极微弧沉积一步到位,所需要的设备简单,成本低廉。尤其是在纤维表面制备 Al_2O_3 涂层更高效,实现了纤维的批量表面处理,时间成本大大降低。

附图说明

[0048] 图1是由 Al_2O_3 涂层均匀包覆的钛铌纤维实物图。

[0049] 图2是浆料成型后 Al_2O_3 涂层的显微组织图。

[0050] 图3是未经涂层改性的钛铌纤维增强钛铝基复合材料显微组织图。

[0051] 图4是涂层改性后的钛铌纤维增强钛铝基复合材料显微组织图。

[0052] 图5是本发明的流程图。

具体实施方式

[0053] 实施例一

[0054] 本实施例是一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法。

[0055] 本实施例将阴极微弧沉积过程的电流密度为5A/dm²,电解液温度设定为35℃,真空热压的温度为1150℃,压力35MPa,保温保压50min,获得了涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料。其具体过程包括以下步骤:

[0056] 步骤一,制作坯件:

[0057] 取长度为270cm、直径为100 μm 的钛铌纤维,并准备外边长为70mm、内边长为65mm、厚度为3mm的正方形金属铜框架。对所述钛铌纤维和铜框架超声清洗30min。所述清洗剂为无水乙醇。将清洗后的钛铌纤维和铜框架放入烘箱烘干;烘干温度为60℃,烘干时间为10min。

[0058] 通过自动绕线机将烘干后的270cm钛铌纤维以每匝0.2mm的间隙单向、均匀地缠绕在该铜框架上,使该钛铌纤维将该铜框架包裹。将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干。得到坯件。

[0059] 步骤二,阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层:

[0060] 配制用于制备 Al_2O_3 涂层所需的电解液。该电解液为硝酸铝乙醇溶液;该电解液中

硝酸铝的溶剂为浓度为0.3mol/L,是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与溶剂混合得到;所述溶剂为无水乙醇。

[0061] 准备长为4mm、宽2mm、厚0.5mm且表面光洁的不锈钢片。

[0062] 配制的所述电解液时,所述九水硝酸铝与无水乙醇的配比为125g/L。用精密天平称量250g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并将其溶解至2L的无水乙醇中,用玻璃棒持续搅拌10min使试剂完全溶解,获得涂层制备所需的硝酸铝乙醇溶液。

[0063] 以得到的坯件作为高频电源的阴极,以所述不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积。具体过程如下:

[0064] 通过盐浴炉调节所述电解液温度,使所述电解液温度保持在35℃。将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中。启动阴极微弧高频脉冲电源,绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为4min,电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$,占空比为20%。通电结束后,将该高频电源的阴极取下放入烘箱,在60℃下保温10min;烘干;在钛铌纤维表面制备出 Al_2O_3 涂层,得到表面包覆有 Al_2O_3 涂层的钛铌纤维。

[0065] 步骤三,制备第一个预制体盘:

[0066] 将1.5g粉末状有机粘结剂及9g钛铝合金粉末以质量比为1:6的比例混合,用玻璃棒搅拌3min使之混合均匀,得到10.5g粉末混合物。

[0067] 所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末,为台湾奇美生产的牌号为CM-211的高流动性PMMA颗粒,该聚甲基丙烯酸甲酯粉末的粒径为 $6\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。;所述钛铝合金粉末为欧中科技生产的Ti-48Al-2Nb-2Cr合金粉末,钛铝合金粉末粒径为 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。

[0068] 向得到的10.5g粉末混合物中加入10ml丙酮;玻璃棒搅拌3min,获得钛铝合金浆料。

[0069] 利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上;涂覆厚度为3mm;在大气下静置2h待丙酮完全挥发,得到边长为65mm、厚度为3mm的正方形预制体板。

[0070] 通过电火花线切割将预制体板剪裁为直径65mm的圆盘,得到第一个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0071] 步骤四,制备其余各预制体盘

[0072] 重复上述步骤一到步骤三的过程,获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0073] 步骤五,预制体盘装模及冷压处理。

[0074] 预制体盘装模所需的石墨模具包括上模、下模和母模;所述上模和下模的结构及尺寸一致,均为直径为65mm、高度为35mm的圆柱体;所述母模为空心圆柱体,其外径为85mm、内径为64.95mm、高度为50mm。

[0075] 预制体盘装模按自下而上的顺序进行:首先将所述下模作为母模的基底装入母模型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐。将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内。将所述上模嵌入母模型腔,至此完成各预制体盘的装模。在装模时,各预制体盘的纤维排布方向一致。

[0076] 将装模后的石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。保压结束后,得到内部被复合材料预制体盘装填密实的冷压模具体。

[0077] 步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:

[0078] 对得到的内部装填有复合材料预制体盘的石墨模具进行真空热压。所述真空热压

炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:

[0079] 第一段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从室温升温至500℃;在500℃保温30min。保温结束后开始第二段的升温。

[0080] 第二段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从500℃升温至900℃;在900℃保温10min。保温结束后开始第三段的升温。

[0081] 第三段升温:以5℃/min的升温速率使真空热压炉从900℃升温至1150℃;在1150℃保温5min。保温结束后,真空热压炉的升温过程结束。

[0082] 当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在1150℃保温50min,同时通过液压机对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在1150℃。

[0083] 当保温保压结束后,以10MPa/min的速率卸载炉内压力至5MPa,随后预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零。得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0084] 在所述真空热压过程中,保持真空热压炉炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}$ Pa。

[0085] 所述复合材料中钛铌纤维与钛铝基体的界面通过 Al_2O_3 涂层优化,界面反应完全消除。

[0086] 实施例二

[0087] 本实施例是一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法。

[0088] 本实施例将阴极微弧沉积过程的电流密度为 $10\text{A}/\text{dm}^2$,电解液温度设定为35℃,真空热压的温度为1100℃,压力35MPa,保温保压50min,获得了涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料。其具体过程包括以下步骤:

[0089] 步骤一,制作坯件:

[0090] 取长度为270cm、直径为100 μm 的钛铌纤维,并准备外边长为70mm、内边长为65mm、厚度为3mm的正方形金属铜框架。对所述钛铌纤维和铜框架超声清洗30min。所述清洗剂为无水乙醇。将清洗后的钛铌纤维和铜框架放入烘箱烘干;烘干温度为60℃,烘干时间为10min。

[0091] 通过自动绕线机将烘干后的270cm钛铌纤维以每匝0.2mm的间隙单向、均匀地缠绕在该铜框架上,使该钛铌纤维将该铜框架包裹。将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干。得到坯件。

[0092] 步骤二,阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层:

[0093] 配制用于制备 Al_2O_3 涂层所需的电解液。该电解液为硝酸铝乙醇溶液;该电解液中硝酸铝的溶剂为浓度为0.3mol/L,是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与溶剂混合得到;所述溶剂为无水乙醇。

[0094] 准备长为4mm、宽2mm、厚0.5mm且表面光洁的不锈钢片。

[0095] 配制的所述电解液时,所述九水硝酸铝与无水乙醇的配比为125g/L。用精密天平称量250g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并将其溶解至2L的无水乙醇中,用玻璃棒持续搅拌10min使试剂完全溶解,获得涂层制备所需的硝酸铝乙醇溶液。

[0096] 以得到的坯件作为高频电源的阴极,以所述不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积。具体过程如下:

[0097] 通过盐浴炉调节所述电解液温度,使所述电解液温度保持在35℃。将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中。启动阴极微弧高频脉冲电源,绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为4min,电流密度为10A/dm²,占空比为20%。通电结束后,将该高频电源的阴极取下放入烘箱,在60℃下保温10min;烘干;在钛铌纤维表面制备出Al₂O₃涂层,得到表面包覆有Al₂O₃涂层的钛铌纤维。

[0098] 步骤三,制备第一个预制体盘:

[0099] 将1.5g粉末状有机粘结剂及9g钛铝合金粉末以质量比为1:6的比例混合,用玻璃棒搅拌3min使之混合均匀,得到10.5g粉末混合物。

[0100] 所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末,为台湾奇美生产的牌号为CM-211的高流动性PMMA颗粒,PMMA粉末粒径为6μm~10μm;所述钛铝合金粉末为欧中科技生产的Ti-48Al-2Nb-2Cr合金粉末,钛铝合金粉末粒径在50μm~150μm。

[0101] 向得到的10.5g粉末混合物中加入10ml丙酮;玻璃棒搅拌3min,获得钛铝合金浆料。

[0102] 利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上;涂覆厚度为3mm;在大气下静置2h待丙酮完全挥发,得到边长为65mm、厚度为3mm的正方形预制体板。

[0103] 通过电火花线切割将预制体板剪裁为直径65mm的圆盘,得到第一个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0104] 步骤四,制备其余各预制体盘

[0105] 重复上述步骤一到步骤三的过程,获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0106] 步骤五,预制体盘装模及冷压处理。

[0107] 预制体盘装模所需的石墨模具包括上模、下模和母模;所述上模和下模的结构及尺寸一致,均为直径为65mm、高度为35mm的圆柱体;所述母模为空心圆柱体,其外径为85mm、内径为64.95mm、高度50mm。

[0108] 预制体盘装模按自下而上的顺序进行:首先将所述下模作为母模的基底装入母模型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐。将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内。将所述上模嵌入母模型腔,至此完成各预制体盘的装模。在装模时,需要保证各预制体盘的纤维排布方向一致。

[0109] 将装模后的石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。保压结束后,得到内部被复合材料预制体盘装填密实的冷压模具体。

[0110] 步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:

[0111] 对得到的内部装填有复合材料预制体盘的石墨模具进行真空热压。所述真空热压炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:

[0112] 第一段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从室温升温至500℃;在500℃保温30min。保温结束后开始第二段的升温。

[0113] 第二段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从500℃升温至900℃;在900℃保温10min。保温结束后开始第三段的升温。

[0114] 第三段升温:以5℃/min的升温速率使真空热压炉从900℃升温至1100℃;在1100℃保温5min。保温结束后,真空热压炉的升温过程结束。

[0115] 当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在1100℃保温50min,同时通过液压机

对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在1100℃。

[0116] 当保温保压结束后,以10MPa/min的速率卸载炉内压力至5MPa,随后预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零。得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0117] 在所述真空热压过程中,保持真空热压炉炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}$ Pa。

[0118] 所述复合材料中钛铌纤维与钛铝基体的界面通过 Al_2O_3 涂层优化,界面反应完全消除。

[0119] 实施例三

[0120] 本实施例是一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法。

[0121] 本实施例将阴极微弧沉积过程的电流密度为 $15\text{A}/\text{dm}^2$,电解液温度设定为 35°C ,真空热压的温度为 1050°C ,压力35MPa,保温保压50min,获得了涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料。其具体过程包括以下步骤:

[0122] 步骤一,制作坯件:

[0123] 取长度为270cm、直径为 $100\mu\text{m}$ 的钛铌纤维,并准备外边长为70mm、内边长为65mm、厚度为3mm的正方形金属铜框架。对所述钛铌纤维和铜框架超声清洗30min。所述清洗剂为无水乙醇。将清洗后的钛铌纤维和铜框架放入烘箱烘干;烘干温度为 60°C ,烘干时间为10min。

[0124] 通过自动绕线机将烘干后的270cm钛铌纤维以每匝0.2mm的间隙单向、均匀地缠绕在该铜框架上,使该钛铌纤维将该铜框架包裹。将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干。得到坯件。

[0125] 步骤二,阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层:

[0126] 配制用于制备 Al_2O_3 涂层所需的电解液。该电解液为硝酸铝乙醇溶液;该电解液中硝酸铝的溶剂为浓度为 $0.3\text{mol}/\text{L}$,是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与溶剂混合得到;所述溶剂为无水乙醇。

[0127] 准备长为4mm、宽2mm、厚0.5mm且表面光洁的不锈钢片。

[0128] 配制的所述电解液时,所述九水硝酸铝与无水乙醇的配比为 $125\text{g}/\text{L}$ 。用精密天平称量 $250\text{gAl}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并将其溶解至2L的无水乙醇中,用玻璃棒持续搅拌10min使试剂完全溶解,获得涂层制备所需的硝酸铝乙醇溶液。

[0129] 以得到的坯件作为高频电源的阴极,以所述不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积。具体过程如下:

[0130] 通过盐浴炉调节述电解液温度,使所述电解液温度保持在 35°C 。将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中。启动阴极微弧高频脉冲电源,绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为4min,电流密度为 $15\text{A}/\text{dm}^2$,占空比为20%。通电结束后,将该高频电源的阴极取下放入烘箱,在 60°C 下保温10min;烘干;在钛铌纤维表面制备出 Al_2O_3 涂层,得到表面包覆有 Al_2O_3 涂层的钛铌纤维。

[0131] 步骤三,制备第一个预制体盘:

[0132] 将1.5g粉末状有机粘结剂及9g钛铝合金粉末以质量比为1:6的比例混合,用玻璃棒搅拌3min使之混合均匀,得到10.5g粉末混合物。

[0133] 所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末,为台湾奇美生产的牌号为CM-211的高流动性PMMA颗粒,PMMA粉末粒径为 $6\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$;所述钛铝合金粉末为欧中科技生产的Ti-48Al-2Nb-2Cr合金粉末,钛铝合金粉末粒径在 $50\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 。

[0134] 向得到的10.5g粉末混合物中加入10ml丙酮;玻璃棒搅拌3min,获得钛铝合金浆料。

[0135] 利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上;涂覆厚度为3mm;在大气下静置2h待丙酮完全挥发,得到边长为65mm、厚度为3mm的正方形预制体板。

[0136] 通过电火花线切割将预制体板剪裁为直径65mm的圆盘,得到第一个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0137] 步骤四,制备其余各预制体盘

[0138] 重复上述步骤一到步骤三的过程,获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0139] 步骤五,预制体盘装模及冷压处理。

[0140] 预制体盘装模所需的石墨模具包括上模、下模和母模;所述上模和下模的结构及尺寸一致,均为直径为65mm、高度为35mm的圆柱体;所述母模为空心圆柱体,其外径为85mm、内径为64.95mm、高度50mm。

[0141] 预制体盘装模按自下而上的顺序进行:首先将所述下模作为母模的基底装入母模型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐。将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内。将所述上模嵌入母模型腔,至此完成各预制体盘的装模。在装模时,需要保证各预制体盘的纤维排布方向一致。

[0142] 将装模后的石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。保压结束后,得到内部被复合材料预制体盘装填密实的冷压模具体。

[0143] 步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:

[0144] 对得到的内部装填有复合材料预制体盘的石墨模具进行真空热压。所述真空热压炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:

[0145] 第一段升温:以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使真空热压炉从室温升温至 500°C ;在 500°C 保温30min。保温结束后开始第二段的升温。

[0146] 第二段升温:以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使真空热压炉从 500°C 升温至 900°C ;在 900°C 保温10min。保温结束后开始第三段的升温。

[0147] 第三段升温:以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率使真空热压炉从 900°C 升温至 1050°C ;在 1050°C 保温5min。保温结束后,真空热压炉的升温过程结束。

[0148] 当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在 1050°C 保温50min,同时通过液压机对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在 1050°C 。

[0149] 当保温保压结束后,以 $10\text{MPa}/\text{min}$ 的速率卸载炉内压力至5MPa,随后预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零。得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0150] 在所述真空热压过程中,保持真空热压炉炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 。

[0151] 所述复合材料中钛铌纤维与钛铝基体的界面通过 Al_2O_3 涂层优化,界面反应完全消除。

[0152] 实施例四

[0153] 本实施例是一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法。

[0154] 本实施例将阴极微弧沉积过程的电流密度为 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 电解液温度设定为 25°C , 真空热压的温度为 1100°C , 压力 35MPa , 保温保压 40min , 获得了涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料。其具体过程包括以下步骤:

[0155] 步骤一, 制作坯件:

[0156] 取长度为 270cm 、直径为 $100\mu\text{m}$ 的钛铌纤维, 并准备外边长为 70mm 、内边长为 65mm 、厚度为 3mm 的正方形金属铜框架。对所述钛铌纤维和铜框架超声清洗 30min 。所述清洗剂为无水乙醇。将清洗后的钛铌纤维和铜框架放入烘箱烘干; 烘干温度为 60°C , 烘干时间为 10min 。

[0157] 通过自动绕线机将烘干后的 270cm 钛铌纤维以每匝 0.2mm 的间隙单向、均匀地缠绕在该铜框架上, 使该钛铌纤维将该铜框架包裹。将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干。得到坯件。

[0158] 步骤二, 阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层:

[0159] 配制用于制备 Al_2O_3 涂层所需的电解液。该电解液为硝酸铝乙醇溶液; 该电解液中硝酸铝的溶剂为浓度为 $0.3\text{mol}/\text{L}$, 是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与溶剂混合得到; 所述溶剂为无水乙醇。

[0160] 准备长为 4mm 、宽 2mm 、厚 0.5mm 且表面光洁的不锈钢片。

[0161] 配制的所述电解液时, 所述九水硝酸铝与无水乙醇的配比为 $125\text{g}/\text{L}$ 。用精密天平称量 $250\text{g}\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 并将其溶解至 2L 的无水乙醇中, 用玻璃棒持续搅拌 10min 使试剂完全溶解, 获得涂层制备所需的硝酸铝乙醇溶液。

[0162] 以得到的坯件作为高频电源的阴极, 以所述不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积。具体过程如下:

[0163] 通过盐浴炉调节所述电解液温度, 使所述电解液温度保持在 25°C 。将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中。启动阴极微弧高频脉冲电源, 绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为 4min , 电流密度为 $10\text{A}/\text{dm}^2$, 占空比为 20% 。通电结束后, 将该高频电源的阴极取下放入烘箱, 在 60°C 下保温 10min ; 烘干; 在钛铌纤维表面制备出 Al_2O_3 涂层, 得到表面包覆有 Al_2O_3 涂层的钛铌纤维。

[0164] 步骤三, 制备第一个预制体盘:

[0165] 将 1.5g 粉末状有机粘结剂及 9g 钛铝合金粉末以质量比为 $1:6$ 的比例混合, 用玻璃棒搅拌 3min 使之混合均匀, 得到 10.5g 粉末混合物。

[0166] 所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末, 为台湾奇美生产的牌号为CM-211的高流动性PMMA颗粒, PMMA粉末粒径为 $6\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$; 所述钛铝合金粉末为欧中科技生产的Ti-48Al-2Nb-2Cr合金粉末, 钛铝合金粉末粒径在 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。

[0167] 向得到的 10.5g 粉末混合物中加入 10ml 丙酮; 玻璃棒搅拌 3min , 获得钛铝合金浆料。

[0168] 利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上; 涂覆厚度为 3mm ; 在大气下静置 2h 待丙酮完全挥发, 得到边长为 65mm 、厚度为 3mm 的正方形预制体板。

[0169] 通过电火花线切割将预制体板剪裁为直径 65mm 的圆盘, 得到第一个排布着钛铌纤

维的预制体盘。

[0170] 步骤四,制备其余各预制体盘

[0171] 重复上述步骤一到步骤三的过程,获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0172] 步骤五,预制体盘装模及冷压处理。

[0173] 预制体盘装模所需的石墨模具包括上模、下模和母模;所述上模和下模的结构及尺寸一致,均为直径为65mm、高度为35mm的圆柱体;所述母模为空心圆柱体,其外径为85mm、内径为64.95mm、高度50mm。

[0174] 预制体盘装模按自下而上的顺序进行:首先将所述下模作为母模的基底装入母模型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐。将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内。将所述上模嵌入母模型腔,至此完成各预制体盘的装模。在装模时,需要保证各预制体盘的纤维排布方向一致。

[0175] 将装模后的石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。保压结束后,得到内部被复合材料预制体盘装填密实的冷压模具体。

[0176] 步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:

[0177] 对得到的内部装填有复合材料预制体盘的石墨模具进行真空热压。所述真空热压炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:

[0178] 第一段升温:以10°C/min的升温速率使真空热压炉从室温升温至500°C;在500°C保温30min。保温结束后开始第二段的升温。

[0179] 第二段升温:以10°C/min的升温速率使真空热压炉从500°C升温至900°C;在900°C保温10min。保温结束后开始第三段的升温。

[0180] 第三段升温:以5°C/min的升温速率使真空热压炉从900°C升温至1100°C;在1100°C保温5min。保温结束后,真空热压炉的升温过程结束。

[0181] 当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在1100°C保温40min,同时通过液压机对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在1100°C。

[0182] 当保温保压结束后,以10MPa/min的速率卸载炉内压力至5MPa,随后预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零。得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0183] 在所述真空热压过程中,保持真空热压炉炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}$ Pa。

[0184] 所述复合材料中钛铌纤维与钛铝基体的界面通过 Al_2O_3 涂层优化,界面反应完全消除。

[0185] 实施例五

[0186] 本实施例是一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法。

[0187] 本实施例将阴极微弧沉积过程的电流密度为10A/dm²,电解液温度设定为45°C,真空热压的温度为1100°C,压力35MPa,保温保压30min,获得了涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料。其具体过程包括以下步骤:

[0188] 步骤一,制作坯件:

[0189] 取长度为270cm、直径为100 μm 的钛铌纤维,并准备外边长为70mm、内边长为65mm、厚度为3mm的正方形金属铜框架。对所述钛铌纤维和铜框架超声清洗30min。所述清洗剂为

无水乙醇。将清洗后的钛铌纤维和铜框架放入烘箱烘干；烘干温度为60℃，烘干时间为10min。

[0190] 通过自动绕线机将烘干后的270cm钛铌纤维以每匝0.2mm的间隙单向、均匀地缠绕在该铜框架上，使该钛铌纤维将该铜框架包裹。将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干。得到坯件。

[0191] 步骤二，阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层：

[0192] 配制用于制备 Al_2O_3 涂层所需的电解液。该电解液为硝酸铝乙醇溶液；该电解液中硝酸铝的溶剂为浓度为0.3mol/L，是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与溶剂混合得到；所述溶剂为无水乙醇。

[0193] 准备长为4mm、宽2mm、厚0.5mm且表面光洁的不锈钢片。

[0194] 配制的所述电解液时，所述九水硝酸铝与无水乙醇的配比为125g/L。用精密天平称量250g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，并将其溶解至2L的无水乙醇中，用玻璃棒持续搅拌10min使试剂完全溶解，获得涂层制备所需的硝酸铝乙醇溶液。

[0195] 以得到的坯件作为高频电源的阴极，以所述不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积。具体过程如下：

[0196] 通过盐浴炉调节述电解液温度，使所述电解液温度保持在45℃。将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中。启动阴极微弧高频脉冲电源，绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为4min，电流密度为 $10\text{A}/\text{dm}^2$ ，占空比为20%。通电结束后，将该高频电源的阴极取下放入烘箱，在60℃下保温10min；烘干；在钛铌纤维表面制备出 Al_2O_3 涂层，得到表面包覆有 Al_2O_3 涂层的钛铌纤维。

[0197] 步骤三，制备第一个预制体盘：

[0198] 将1.5g粉末状有机粘结剂及9g钛铝合金粉末以质量比为1:6的比例混合，用玻璃棒搅拌3min使之混合均匀，得到10.5g粉末混合物。

[0199] 所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末，为台湾奇美生产的牌号为CM-211的高流动性PMMA颗粒，PMMA粉末粒径为 $6\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ；所述钛铝合金粉末为欧中科技生产的Ti-48Al-2Nb-2Cr合金粉末，钛铝合金粉末粒径在 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。

[0200] 向得到的10.5g粉末混合物中加入10ml丙酮；玻璃棒搅拌3min，获得钛铝合金浆料。

[0201] 利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上；涂覆厚度为3mm；在大气下静置2h待丙酮完全挥发，得到边长为65mm、厚度为3mm的正方形预制体板。

[0202] 通过电火花线切割将预制体板剪裁为直径65mm的圆盘，得到第一个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0203] 步骤四，制备其余各预制体盘

[0204] 重复上述步骤一到步骤三的过程，获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0205] 步骤五，预制体盘装模及冷压处理。

[0206] 预制体盘装模所需的石墨模具包括上模、下模和母模；所述上模和下模的结构及尺寸一致，均为直径为65mm、高度为35mm的圆柱体；所述母模为空心圆柱体，其外径为85mm、内径为64.95mm、高度50mm。

[0207] 预制体盘装模按自下而上的顺序进行：首先将所述下模作为母模的基底装入母模

型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐。将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内。将所述上模嵌入母模型腔,至此完成各预制体盘的装模。在装模时,需要保证各预制体盘的纤维排布方向一致。

[0208] 将装模后的石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。保压结束后,得到内部被复合材料预制体盘装填密实的冷压模具体。

[0209] 步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:

[0210] 对得到的内部装填有复合材料预制体盘的石墨模具进行真空热压。所述真空热压炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:

[0211] 第一段升温:以10°C/min的升温速率使真空热压炉从室温升温至500°C;在500°C保温30min。保温结束后开始第二段的升温。

[0212] 第二段升温:以10°C/min的升温速率使真空热压炉从500°C升温至900°C;在900°C保温10min。保温结束后开始第三段的升温。

[0213] 第三段升温:以5°C/min的升温速率使真空热压炉从900°C升温至1100°C;在1100°C保温5min。保温结束后,真空热压炉的升温过程结束。

[0214] 当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在1100°C保温30min,同时通过液压机对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在1100°C。

[0215] 当保温保压结束后,以10MPa/min的速率卸载炉内压力至5MPa,随后预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零。得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0216] 在所述真空热压过程中,保持真空热压炉炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}$ Pa。

[0217] 所述复合材料中钛铌纤维与钛铝基体的界面通过 Al_2O_3 涂层优化,界面反应完全消除。

[0218] 实施例六

[0219] 本实施例是一种涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的制备方法。

[0220] 本实施例将阴极微弧沉积过程的电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$,电解液温度设定为45°C,真空热压的温度为1050°C,压力35MPa,保温保压40min,获得了涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料。其具体过程包括以下步骤:

[0221] 步骤一,制作坯件:

[0222] 取长度为270cm、直径为100 μm 的钛铌纤维,并准备外边长为70mm、内边长为65mm、厚度为3mm的正方形金属铜框架。对所述钛铌纤维和铜框架超声清洗30min。所述清洗剂为无水乙醇。将清洗后的钛铌纤维和铜框架放入烘箱烘干;烘干温度为60°C,烘干时间为10min。

[0223] 通过自动绕线机将烘干后的270cm钛铌纤维以每匝0.2mm的间隙单向、均匀地缠绕在该铜框架上,使该钛铌纤维将该铜框架包裹。将包裹有钛铌纤维的铜框架烘干。得到坯件。

[0224] 步骤二,阴极微弧法制备钛铌纤维表面的 Al_2O_3 涂层:

[0225] 配制用于制备 Al_2O_3 涂层所需的电解液。该电解液为硝酸铝乙醇溶液;该电解液中硝酸铝的溶剂为浓度为0.3mol/L,是将分子式为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的九水硝酸铝与溶剂混合

得到;所述溶剂为无水乙醇。

[0226] 准备长为4mm、宽2mm、厚0.5mm且表面光洁的不锈钢片。

[0227] 配制的所述电解液时,所述九水硝酸铝与无水乙醇的配比为125g/L。用精密天平称量250g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并将其溶解至2L的无水乙醇中,用玻璃棒持续搅拌10min使试剂完全溶解,获得涂层制备所需的硝酸铝乙醇溶液。

[0228] 以得到的坯件作为高频电源的阴极,以所述不锈钢片作为高频电源的阳极进行 Al_2O_3 涂层沉积。具体过程如下:

[0229] 通过盐浴炉调节所述电解液温度,使所述电解液温度保持在45℃。将所述高频电源的阴极与高频电源的阳极分别浸没至恒温的电解液中。启动阴极微弧高频脉冲电源,绕有钛铌纤维的铜框架的通电时间为4min,电流密度为 $5\text{A}/\text{dm}^2$,占空比为20%。通电结束后,将该高频电源的阴极取下放入烘箱,在60℃下保温10min;烘干;在钛铌纤维表面制备出 Al_2O_3 涂层,得到表面包覆有 Al_2O_3 涂层的钛铌纤维。

[0230] 步骤三,制备第一个预制体盘:

[0231] 将1.5g粉末状有机粘结剂及9g钛铝合金粉末以质量比为1:6的比例混合,用玻璃棒搅拌3min使之混合均匀,得到10.5g粉末混合物。

[0232] 所述有机粘结剂为聚甲基丙烯酸甲酯粉末,为台湾奇美生产的牌号为CM-211的高流动性PMMA颗粒,PMMA粉末粒径为 $6\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$;所述钛铝合金粉末为欧中科技生产的Ti-48Al-2Nb-2Cr合金粉末,钛铝合金粉末粒径在 $50\mu\text{m} \sim 150\mu\text{m}$ 。

[0233] 向得到的10.5g粉末混合物中加入10ml丙酮;玻璃棒搅拌3min,获得钛铝合金浆料。

[0234] 利用毛刷将所述钛铝合金浆料均匀涂覆在所述坯件上;涂覆厚度为3mm;在大气下静置2h待丙酮完全挥发,得到边长为65mm、厚度为3mm的正方形预制体板。

[0235] 通过电火花线切割将预制体板剪裁为直径65mm的圆盘,得到第一个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0236] 步骤四,制备其余各预制体盘

[0237] 重复上述步骤一到步骤三的过程,获得多个排布着钛铌纤维的预制体盘。

[0238] 步骤五,预制体盘装模及冷压处理。

[0239] 预制体盘装模所需的石墨模具包括上模、下模和母模;所述上模和下模的结构及尺寸一致,均为直径为65mm、高度为35mm的圆柱体;所述母模为空心圆柱体,其外径为85mm、内径为64.95mm、高度50mm。

[0240] 预制体盘装模按自下而上的顺序进行:首先将所述下模作为母模的基底装入母模型腔内,并使该母模底部与下模底部平齐。将制备的多个预制体盘依次层叠装入母模型腔内。将所述上模嵌入母模型腔,至此完成各预制体盘的装模。在装模时,需要保证各预制体盘的纤维排布方向平行。

[0241] 将装模后的石墨模具放置在冷压炉内的平台上静置20min后,施加50MPa压力,并保压20min。保压结束后,得到内部被复合材料预制体盘装填密实的冷压模具体。

[0242] 步骤六,制备钛铌纤维增强钛铝基复合材料:

[0243] 对得到的内部装填有复合材料预制体盘的石墨模具进行真空热压。所述真空热压炉的升温过程采用三段升温方式,具体过程为:

[0244] 第一段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从室温升温至500℃;在500℃保温30min。保温结束后开始第二段的升温。

[0245] 第二段升温:以10℃/min的升温速率使真空热压炉从500℃升温至900℃;在900℃保温10min。保温结束后开始第三段的升温。

[0246] 第三段升温:以5℃/min的升温速率使真空热压炉从900℃升温至1050℃;在1050℃保温5min。保温结束后,真空热压炉的升温过程结束。

[0247] 当所述真空热压炉的升温阶段结束后,继续在1050℃保温40min,同时通过液压机对置于所述真空热压炉内的石墨模具加压,所述加压的压力为35MPa;在加压、保压过程中均保持炉温在1050℃。

[0248] 当保温保压结束后,以10MPa/min的速率卸载炉内压力至5MPa,随后预制体盘随炉冷却;待预制体盘冷却至室温后压力归零。得到由多层预制体盘烧结而成的钛铌纤维增强钛铝基复合材料。

[0249] 在所述真空热压过程中,保持真空热压炉炉腔内的真空度 $\leq 5 \times 10^{-3}$ Pa。

[0250] 所述复合材料中钛铌纤维与钛铝基体的界面通过 Al_2O_3 涂层优化,界面反应完全消除。

[0251] 根据各所述实施例结果可以总结出,获得涂层改性钛铌纤维增强钛铝基复合材料的工艺为:阴极微弧沉积过程的电流密度为5~15A/dm²,时间为4min,电解液温度为25~45℃,冷压处理过程的压力为50MPa,保压20min,真空热压的温度为1050~1150℃,压力为35MPa,保温保压30~50min。按以上工艺所制备的钛铌纤维增强钛铝基复合材料中的界面反应可以被有效抑制,且 Al_2O_3 涂层的完整度极佳。

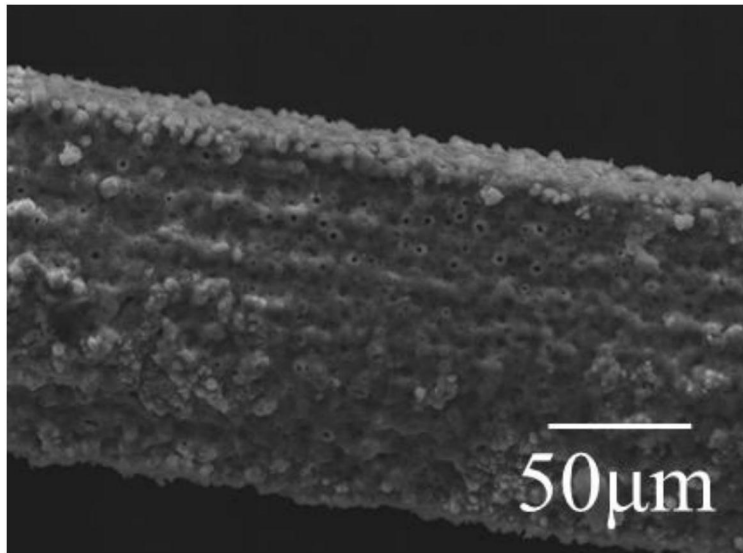


图1

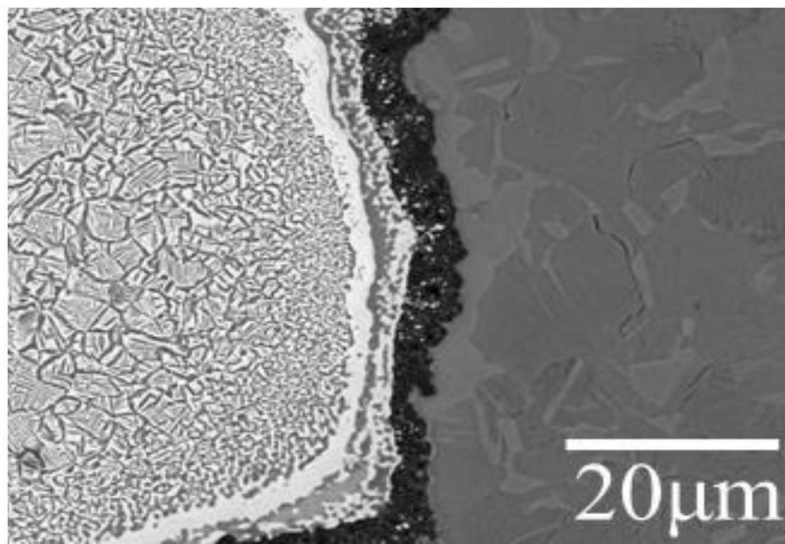


图2

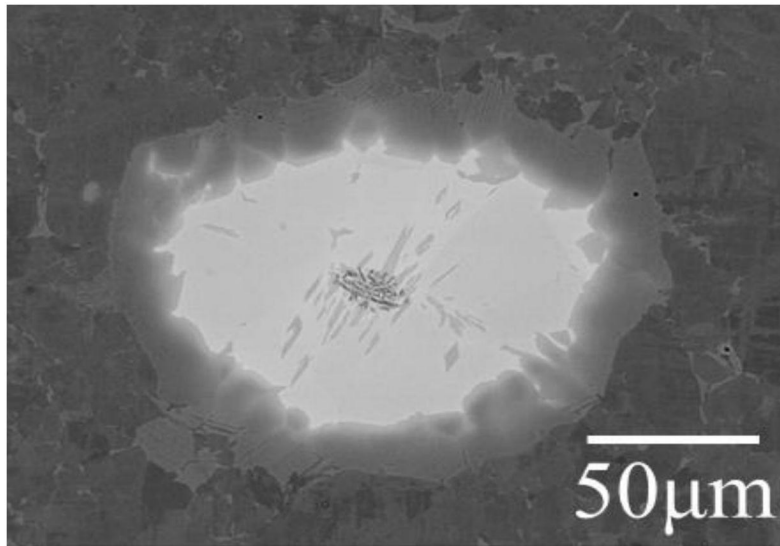


图3

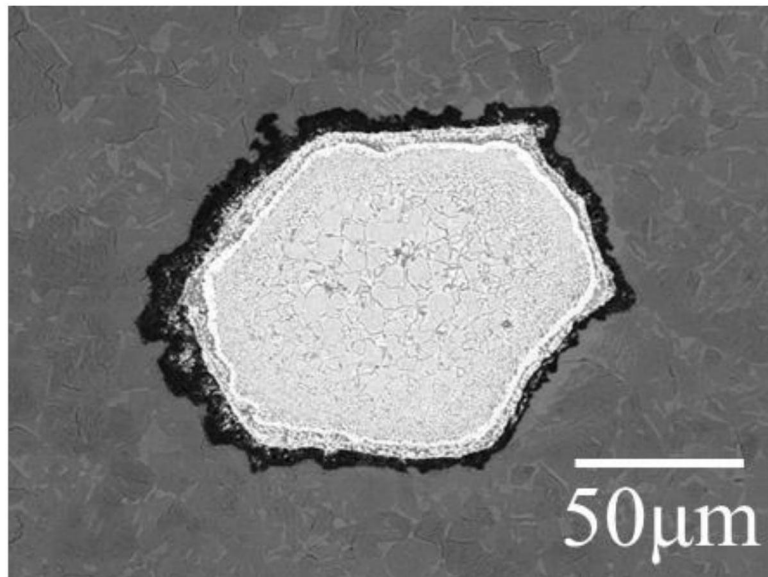


图4

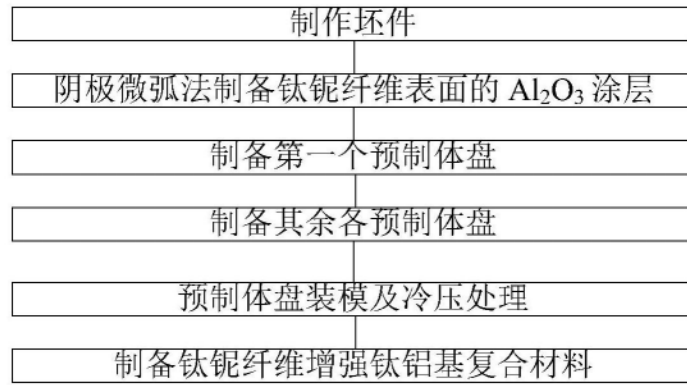


图5