

直写 3D 打印 TiC 网络陶瓷 / 高铬铸铁复合材料的制备及性能研究

石永亮¹, 刘浩¹, 陈存广²

(1. 河北工业职业技术大学材料工程系, 河北石家庄 050091; 2. 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083)

摘要: 采用浆料直写3D打印技术制备了TiC网络陶瓷, 并结合无压浸渗制备了TiC网络陶瓷/高铬铸铁复合材料。采用扫描电子显微镜对TiC网络陶瓷预制体与浸渗后的组织进行了观察, 采用EDS对界面元素分布进行了分析, 并对复合材料的硬度、抗压强度和耐磨性进行了测定。结果表明: 复合材料中TiC线条与高铬铸铁线条在空间上形成了三维互穿网络结构, 实现了空间韧化的效果, 提高了复合材料的整体力学性能; 随着复合材料中TiC线条体积分数的增加, 硬度随之增加, 抗压强度与耐磨性都表现为先增后减, 在TiC体积分数50%时达到最佳值。

关键词: TiC网络陶瓷; 直写3D打印; 高铬铸铁; 无压浸渗; 耐磨性

作者简介:

石永亮(1984-), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属基复合材料、耐磨材料、粉末冶金。电话: 18032692801, E-mail: shiyongliang100@163.com

通讯作者:

刘浩, 男, 硕士, 讲师。电话: 19930758659, E-mail: 1951227816@qq.com

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

05-0644-06

基金项目:

河北省教育厅科学技术研究项目资助(QN2023003)
河北工业职业技术大学自然预研课题(zy202303)。

收稿日期:

2023-07-18 收到初稿,

2023-09-08 收到修订稿。

水泥、矿山、冶金等行业的矿石原料都需要经过破碎和研磨工序, 剧烈的冲击和磨损成为了耐磨件快速失效的主要原因, 提高耐磨材料的强度和耐磨性能、开发新型耐磨材料成为国内外研究的重点。陶瓷颗粒增强铁基复合材料兼具陶瓷的高硬度、高耐磨和钢铁的强韧性在耐磨件的制备方面获得了广泛的应用^[1-3]。该复合材料对于抵抗磨粒对金属基体的切削具有明显的优势, 但是在磨损过程中由于陶瓷与金属的润湿性差或陶瓷颗粒自身的脆性断裂等原因造成陶瓷颗粒的剥落, 从而对基体造成二次磨粒磨损。作为一种新型的耐磨材料, 三维网络陶瓷/铁基复合材料因具有金属与陶瓷相互连通、各向同性的结构特点而引发了广泛的关注^[4-6]。该复合材料陶瓷体分布均匀、结构可设计性强, 同时互穿网络结构能很好的发挥金属与陶瓷的协同作用, 为耐磨材料的强度和耐磨性提高提供了新途径。目前三维网络陶瓷/铁基复合材料多采用浸渗法来制备^[7], 朱俊璇等^[8]采用无压浸渗法制备了高铬铸铁/TiC-SiC复合材料, 陶瓷与金属基体实现了很好的冶金结合。杨少峰等^[9]采用聚氨酯泡沫挂浆法制备了掺杂镍的三维Al₂O₃陶瓷骨架, 并采用无压浸渗制备了三维网络Al₂O₃陶瓷/高铬铸铁复合材料, 耐磨性比高铬铸铁显著提高。Gao W等^[10]采用发泡法制备了多孔TiC网络陶瓷骨架, 并用浸渗工艺制备了网络TiC/45钢复合材料, 该材料获得高硬度和一定强韧性, 抗拉强度达到481 MPa。冯家玮等^[11]采用3D打印塑料模具-注料成形制备了三维网络的ZTA陶瓷预制体, 并采用压力浸渗制备了空间结构韧化ZTA/钢基复合材料, 比传统颗粒增强钢基复合材料耐磨性提高了34.4%。三维陶瓷/铁基复合材料制备的关键问题, 一是采用合适方法制备具有空间结构的陶瓷模型, 二是解决陶瓷与金属之间的润湿性问题, 使复合材料整体强韧性提高, 从而获得优异的耐磨性^[7]。

本文采用低成本的浆料直写3D打印技术制备了三维网络结构的TiC网络预制体, 并采用高铬铸铁无压浸渗该网络预制体, 制备了三维TiC网络陶瓷/高铬铸铁复合材料。重点对3D打印网络陶瓷制备及无压浸渗工艺进行了研究, 分析了TiC陶瓷与高铬铸铁之间的润湿性, 并对复合材料的强度和耐磨性进行了测定分析。

1 试验材料及方法

1.1 直写 3D 打印 TiC 网络预制体制备

TiC网络预制体的制备采用粒度 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 的TiC粉末为原料,粉末的颗粒形貌如图1所示。采用自主研发的浆料直写3D打印装置成形制备,如图2a所示;3D打印的粘结剂为聚乙烯醇(PVA)溶液,向TiC粉中加入体积分数30%的PVA溶液,充分搅拌制备成均匀的粘稠浆料,如图2b所示。采用Simplify3D软件设置打印模型的填充率(表示TiC线条占整个模型的体积分数),并完成切片;将TiC浆料加注到直写3D打印机的挤出管,打印喷头直径为 $0.5\ \text{mm}$,气压压力 $0.3\ \text{MPa}$,打印速度 $1\ 000\ \text{mm/min}$,切片设置的圆柱状预制体直径为 $25\ \text{mm}$,高度为 $10\ \text{mm}$,在气压的作用下喷头挤出浆料细丝纵横堆叠形成三维网格结构。试验分别制备了填充率20%、30%、40%、50%、60%五种TiC网络预制体,打印结束后将坯体在空气中自然干燥5 h以上,待坯体完全硬化,硬化后由于水分挥发,坯体产生了一定的收缩,

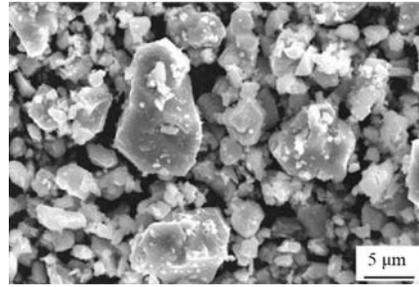


图1 TiC粉末的SEM形貌

Fig. 1 SEM morphology of TiC powder

直径方向的平均收缩率为8%,高度方向的平均收缩率15%。干燥后预制体的直径约为 $23\ \text{mm}$,高度约为 $8.5\ \text{mm}$ 。

1.2 网络预制体铸渗

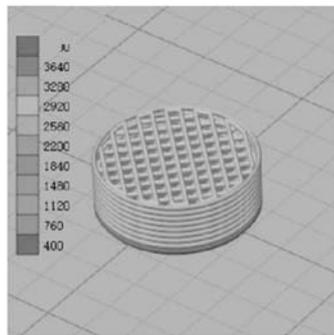
将3D打印的TiC网络预制体置于坩埚的底部,并用氧化铝砂填充边缘、粘结固定,铸渗金属为质量分数



(a) 自主开发的直写3D打印机



(b) TiC直写3D打印浆料



(c) 切片模型



(d) 打印的坯体

图2 TiC网络预制体3D打印制备过程

Fig. 2 3D printing preparation process of TiC network prefabrication

16%Cr的高铬铸铁,成分如表1所示。采用感应熔炼高铬铸铁溶液浇注到装有TiC预制体的坩埚中,浇注温度为 $1\ 550\ ^\circ\text{C}$,浇注后转入氮气炉中 $1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 保温 $10\ \text{min}$,然后空冷至室温。

表1 高铬铸铁化学成分

Table 1 Chemical composition of high chromium cast iron $w_B/\%$

C	Cr	Si	Mn	Fe
2.0	16	<0.8	1.0	其他

1.3 分析与测试

采用扫描电子显微镜 (JSM-5600LV型) 观察TiC粉末的颗粒形貌、TiC网络预制体及铸渗后的微观组织, 并用SEM自带的EDS能谱对铸渗界面进行元素分布检测, 分析元素的扩散情况; 采用HRS-150A洛氏硬度仪测量复合材料的硬度; 采用CMT5305型电子万能试验机测定复合材料的抗压强度; 磨粒磨损实验在圆盘试验机上进行, 转盘直径200 mm, 转速200 r/min, 载荷为15 N, 采用SiC砂为磨料, 粒度小于0.1 mm, 砂浆含砂量 5 kg/m^3 , 流量100 mL/min, 并用扫描电子显微镜对磨损形貌进行观察。

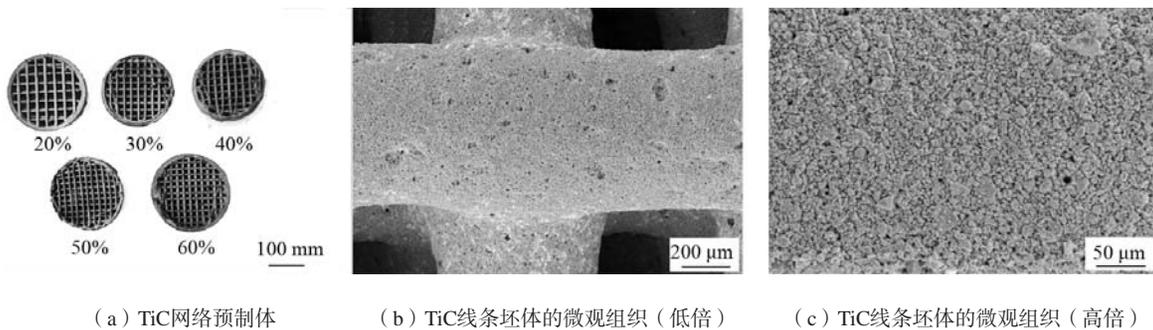
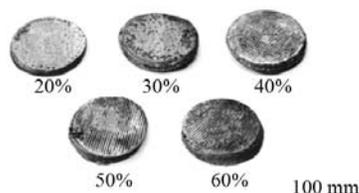


图3 TiC网络预制体照片

Fig. 3 Photo of TiC network prefabricated body

图4为采用铸渗法制备的TiC网络陶瓷/高铬铸铁复合材料宏观形貌, 可以看出整个TiC网络结构被高铬铸铁溶液完全浸透, 在高温下坯体中的PVA凝胶快速挥发, 整个复合材料体积有略微的缩小。从复合材料的端面可以看出, TiC网络结构的外壳也呈现出明显的金属化, 并且浸渗完成后还保留着3D打印的层状结构。



(a) 铸渗后复合材料



(b) 宏观形貌

图4 铸渗后复合材料的宏观形貌

Fig. 4 Macro morphology of composite materials after casting infiltration

图5为复合材料的抗压强度与硬度曲线, 可以看出, 随着铸渗TiC预制体填充率的增大, 复合材料的洛氏硬度值逐渐增大, HRC硬度值从45.8提高到57.5。而抗压强度值随着填充率的增大呈现出先增大后减小的趋势, 复合材料的抗压强度在TiC体积分数50%时达到了最大值, 为1 635.8 MPa。随着TiC预制体填充率的增大, 则预制体的孔隙率下降, 铸渗后复合材料中高铬铸铁体积分数减小, TiC的体积分数增加, 由于TiC陶

2 结果与分析

图3为采用浆料直写3D打印制备的TiC网络预制体照片。图3a为直写3D打印的五种填充率的TiC网络预制体照片, 可以看出整个TiC网络预制体是有纵横线条组成的三维网络结构, 线条宽度为0.5 mm。图3b、c为直写3D打印TiC线条坯体的微观组织照片, 可以看出TiC线条坯体呈现出多孔的蜂窝结构, 这些微孔是PVA水凝胶在干燥过程中水分挥发留下的, TiC网络预制体大量微孔的存在有助于高温铸渗过程中金属液的渗透和扩散。

发, 整个复合材料体积有略微的缩小。从复合材料的端面可以看出, TiC网络结构的外壳也呈现出明显的金属化, 并且浸渗完成后还保留着3D打印的层状结构。

瓷本身的高硬度以及TiC在高铬铸铁中的溶解, 都会提高复合材料的平均硬度。高铬铸铁网络与陶瓷网络在空间上三维互穿能够提高复合材料的整体强韧性, TiC/高铬铸铁基复合材料的强度与陶瓷预制体的体积分数和空间结构有关, 从抗压强度结果上可以说明复合材料中TiC体积分数达到50%时, 金属与陶瓷的空间协同作用达到了最佳, 获得最佳的整体强度。

图6为50%TiC复合材料铸渗组织及面扫描EDS能谱

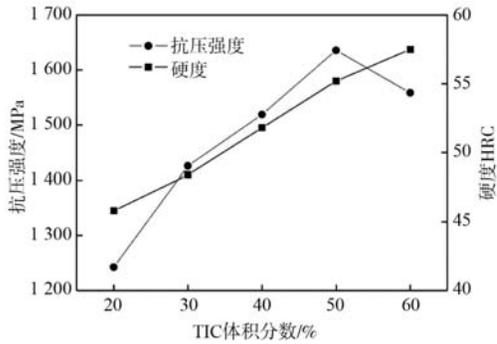


图5 复合材料的抗压强度与硬度曲线

Fig. 5 Compressive strength and hardness curve of composite materials

分析, 从图6可以看出, TiC层与高铬铸铁层相间层叠分布, TiC层与高铬铸铁层结合良好, 界面没有出现明显的裂纹和孔洞缺陷; 从EDS能谱可以看出, 在TiC层中已经遍布Fe、Cr、Mn、Si合金元素, 高铬铸铁完全浸入到TiC疏松结构内部, TiC坯体线条的蜂窝结构与微孔被高铬铸铁填充。图7为复合材料界面微观组织照片, 可以看出, 在浸渗后的保温过程中, TiC层明显与高铬铸铁液发生反应并溶解, 原始的TiC颗粒的尖锐棱角完全溶解消失, TiC颗粒在溶解-析出机制作用下开始往球形化发展, TiC层中呈现出TiC颗粒在高铬铸铁中均匀分布, 在TiC层中已经形成了高铬铸铁/TiC的复

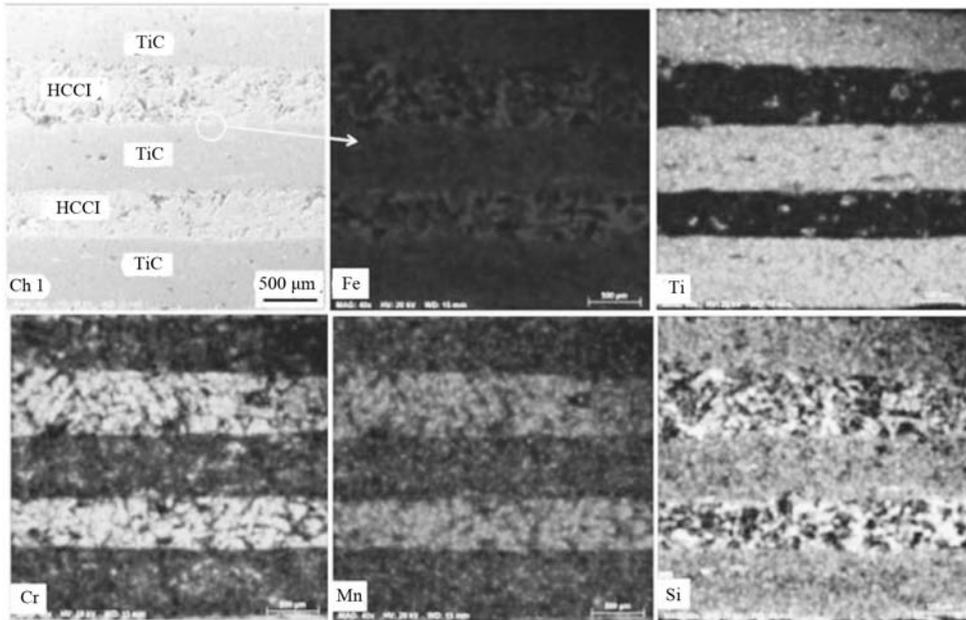
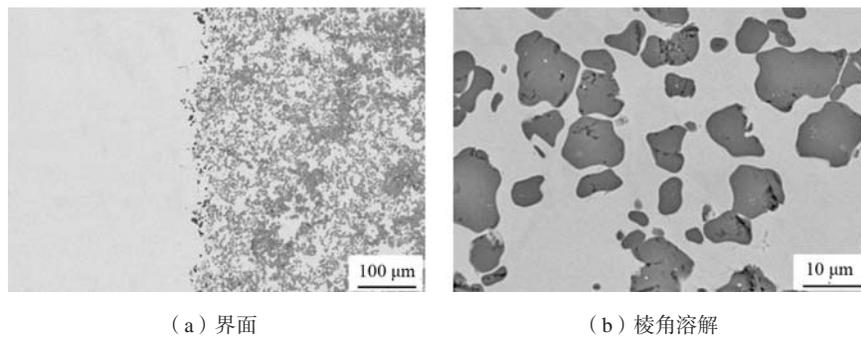


图6 50%TiC复合材料铸渗组织及面扫描EDS能谱分析

Fig. 6 EDS energy spectrum analysis of casting infiltration structure and surface scanning of 50% TiC composite materials



(a) 界面

(b) 棱角溶解

图7 复合材料界面微观组织照片

Fig. 7 Photos of interface microstructure of composite materials

合层。

图8为高铬铸铁和五种TiC/高铬铸铁复合材料试样的磨损量曲线, 可以看出, TiC/高铬铸铁复合材料的

累计磨损量明显低于高铬铸铁, 说明TiC网络陶瓷骨架的存在提高了复合材料的整体耐磨性, 与图5复合材料的硬度曲线结果一致, TiC硬质相的存在与溶解提高了

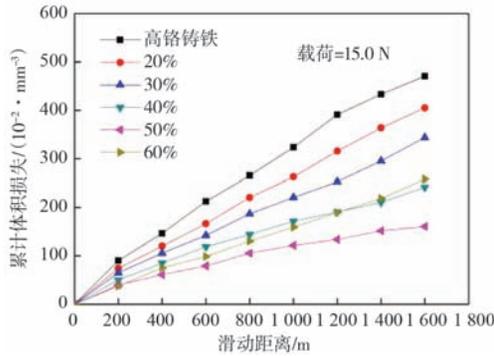


图8 高铬铸铁和TiC/高铬铸铁复合材料的磨损量曲线

Fig. 8 Wear curves of high chromium cast iron and TiC/high chromium cast iron composite material

复合材料的平均硬度,使得复合材料获得较高的耐磨性。另外从曲线上可以看出,随着复合材料中TiC线条体积分数的提高,复合材料的耐磨性逐渐提高,当TiC体积分数在50%时,复合材料的耐磨性达到了峰值,当复合材料中TiC体积分数达到60%时耐磨性有所下降。此结果与文献[1]的陶瓷增强复合材料的耐磨性结论是一致的,陶瓷增强高铬铸铁复合材料的耐磨性存在一个陶瓷体积分数的最佳点,过高的陶瓷体积分数导致复合材料的脆性增大,在磨损中已出现剥落、开裂等情况。图9为50% TiC复合材料摩擦磨损表面形貌,可以看出,高铬铸铁层的磨损面上存在明显的磨痕,并存在明显的剥落情况,说明高铬铸铁无法有效阻止SiC颗粒对基体的切削作用,摩擦过程中伴随振动在铸造缺陷处产生裂纹,裂纹扩展导致大片的剥落;但当摩擦副从高铬铸铁层运动到TiC层时,原本的磨痕到TiC层被中断, TiC层几乎看不见明显的磨痕,裸露的TiC层起到了很好的隔离和支撑作用,减少了对于高铬铸铁

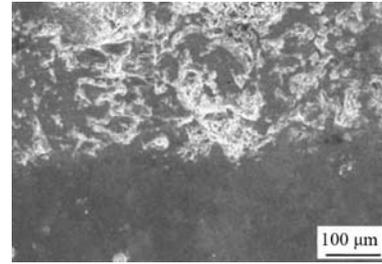


图9 50%TiC复合材料摩擦磨损表面形貌

Fig. 9 Surface morphology of friction and wear of 50% TiC composite material

体的磨损,同时在摩擦磨损过程中, TiC与高铬铸铁层结合良好,没有出现明显的裂纹, TiC层不易出现剥落现象,不易产生二次磨粒磨损现象。

3 结论

(1) 采用低成本的直写3D打印技术实现了TiC三维网络预制体的快速制备,打印的TiC线条呈现出蜂窝结构,存在大量的微孔,有利于后续金属液充分浸渗,浸渗后在复合材料内部形成TiC线条、高铬铸铁线条三维互穿网络结构, TiC层与高铬铸铁层结合良好,两者之间形成了良好的冶金结合。

(2) 随着复合材料中TiC层体积分数的提高,复合材料的硬度随之增大,抗压强度先增大后减小,在TiC体积分数50%时达到了最大值,为1 635.8 MPa。

(3) 在磨粒磨损条件下, TiC层起到了很好的隔离和支撑作用,减少了对于高铬铸铁体的切削破坏,使得复合材料的耐磨性明显优于高铬铸铁,复合材料的耐磨性在TiC体积分数50%时达到了最佳。

参考文献:

- [1] 卢德宏, 蒋业华. 构型陶瓷/钢铁耐磨复合材料研究进展 [J]. 精密成形工程, 2021, 13 (3): 40-48.
- [2] QIU B, XING S, DONG Q. Fabrication and wear behavior of ZTA particles reinforced iron matrix composite produced by flow mixing and pressure compositing [J]. Wear, 2019, 428-429: 167-177.
- [3] 谢文芳, 邵星海, 毛志平. 纳米陶瓷中间合金增强高铬铸铁铸渗层的研究 [J]. 铸造, 2020, 69 (2): 154-158.
- [4] GAO W, ZHOU Y, HAN X N, et al. Preparation and microstructure of 3D framework TiC-TiB₂ ceramics and their reinforced steel matrix composites [J]. Ceramics International, 2021, 47 (2): 2329-2337.
- [5] 周谟金, 王楠, 隋育栋, 等. 蜂窝壁厚对ZTA_v/高锰钢构型复合材料强度的影响 [J]. 铸造, 2021, 70 (1): 74-78.
- [6] 刘侃, 徐方伟, 涂小慧, 等. ZTA颗粒增强高铬铸铁基复合材料界面研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (5): 398-403.
- [7] 魏彦鹏, 杨全占, 高鹏, 等. 三维网络陶瓷/铁基复合材料浸渗成形的研究进展 [J]. 铸造, 2016, 65 (4): 355-360.
- [8] 朱俊璇, 杨帆, 尹梦涛, 等. 浸渗法制备高铬铸铁/TiC-SiC复合材料及微观组织 [J]. 金属热处理, 2022, 47 (11): 216-222.
- [9] 杨少锋, 张炎, 蔡云杰, 等. 三维网络结构Al₂O₃陶瓷/高铬铸铁复合材料干摩擦磨损性能 [J]. 复合材料学报, 2014, 31 (3): 683-691.

- [10] GAO W, ZHOU Y, WU S, et al. Preparation, microstructure and mechanical properties of steel matrix composites reinforced by a 3D network TiC ceramics [J]. *Ceramics International*, 2022, 48 (14) : 20848–20857.
- [11] 冯家玮. 空间结构强化ZTA_v/钢复合材料的三体磨料磨损性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.

Preparation and Performance Study of TiC Network Ceramic/High Chromium Cast Iron Composite Materials for Direct Write 3D Printing

SHI Yong-liang¹, LIU Hao¹, CHEN Cun-guang²

(1. Department of Materials Engineering, Hebei Vocation University of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, Hebei, China; 2. Advanced Material & Technology Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract:

TiC network ceramics were prepared using slurry direct writing 3D printing technology, and TiC network ceramics/high chromium cast iron composite materials were prepared by pressureless infiltration. Scanning electron microscopy was used to observe the TiC network ceramic preform and the microstructure after infiltration. EDS was used to analyze the distribution of interface elements, and the hardness, compressive strength, and wear resistance of the composite material were measured. The results showed that the TiC lines and high chromium cast iron lines in the composite material formed a three-dimensional interpenetrating network structure in space, achieving the effect of spatial toughening and improving the overall mechanical properties of the composite material. As the volume fraction of TiC lines in the composite material increased, the hardness increased, and the compressive strength and wear resistance both increased first and then decreased, reaching the optimal value at 50% TiC volume fraction.

Key words:

TiC network ceramics; direct writing 3D printing; high chromium cast iron; pressureless infiltration; wear resistance