



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116638064 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 25

(21) 申请号 202310632434.2

B22F 3/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.03.23

B22F 3/10 (2006.01)

(30) 优先权数据

G22C 29/10 (2006.01)

20166110.5 2020.03.27 EP

G22C 30/00 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

202180002908.4 2021.03.23

(71) 申请人 曼格特奥克斯国际有限公司

地址 比利时沃苏谢夫勒蒙

(72) 发明人 斯蒂芬·德西莱斯

弗朗索瓦·勒普特 布尔汗·塔斯

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

专利代理师 徐爱文 张奎燕

(51) Int. Cl.

B22D 19/02 (2006.01)

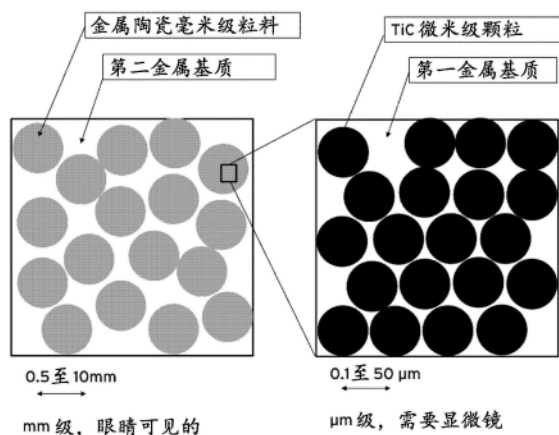
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

复合材料磨损部件

(57) 摘要

本发明披露了一种分级复合材料磨损部件，其在最暴露于磨损的部分中包含增强体，该增强体包含周期性交替的毫米级陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维互连网络，所述陶瓷-金属复合材料粒料包含至少52vol%、优选至少61vol%、更优选至少70vol%的嵌入第一金属基质中的微米级碳化钛颗粒，这些陶瓷-金属复合材料粒料具有至少 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度，该陶瓷-金属复合材料粒料与其毫米级间隙的三维互连网络嵌入第二金属基质中，所述增强体包含平均至少23vol%、更优选至少28vol%、最优选至少30vol%的碳化钛，该第一金属基质不同于该第二金属基质，该第二金属基质包含铸造铁合金。



1. 一种用于制造分级复合材料铸造磨损部件的方法, 该分级复合材料铸造磨损部件包含在最暴露于磨损的部分中通过周期性交替的烧结的陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维互连网络增强的铸造铁合金, 所述陶瓷-金属复合材料粒料具有小于5vol%、优选小于3vol%的孔隙率并且包含至少52vol%的嵌入粘合剂金属基质中的微米级碳化钛颗粒, 该增强体包含的陶瓷-金属复合材料粒料的体积含量在45与65vol%之间, 该方法包括以下步骤:

a) 提供或制备陶瓷-金属复合材料粒料, 所述陶瓷-金属复合材料粒料包含至少52vol%的嵌入粘合剂金属基质中的微米级碳化钛颗粒, 这些陶瓷-金属复合材料粒料具有0.5与10mm之间、优选1与5mm之间的平均粒度d50以及小于5vol%、优选小于3vol%的孔隙率;

b) 以步骤a)的粒料制备周期性交替的陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维互连网络;

c) 将在步骤b)中获得的三维互连网络定位在模具的待增强的最暴露于磨损的部分所在的部分中;

d) 倾倒该铸造磨损部件, 并且同时以铸造铁合金渗透根据步骤c)定位的三维互连网络的间隙;

e) 将该分级复合材料铸造磨损部件脱模。

2. 根据权利要求1所述的用于制造分级复合材料铸造磨损部件的方法, 其中, 权利要求1的步骤a)的制备包括以下步骤:

- 在溶剂存在下研磨包含碳化钛和该粘合剂金属基质的粉末组合物;

- 将该溶剂通过干燥除去以获得团聚的粉末;

- 将1%至10%、优选1%至6%的蜡混合至该粉末组合物中;

- 将该团聚的粉末压实成条、片材或棒;

- 将这些条、片材或棒粉碎成粒料;

- 在真空或惰性气氛炉中在1000°C-1600°C之间的温度下将所述粒料烧结直至获得期望的陶瓷金属粒料, 所述期望的粒料具有小于5vol%、优选小于3vol%的孔隙率以及至少4.8g/cm³的密度, 该陶瓷-金属复合材料粒料的密度的确定根据ISO 3369:2006用水进行。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中进行在溶剂存在下研磨包含碳化钛和该粘合剂金属基质的粉末组合物的步骤直到获得0.1与50μm之间、优选1与20μm之间、最优选1与10μm的平均粒度d50, 该粉末的粒度根据ISO13320:2020中给出指南通过采用MIE理论的激光衍射进行测量, 其中TiC的折射率设定为3, 吸收设定为1, 昏暗度在10%至15%范围内并且加权剩余小于1%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中该粘合剂金属基质选自由铁基合金、铁锰基合金、铁铬基合金和镍基合金组成的组。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中步骤b)包括以下步骤:

- 将根据权利要求2获得的这些陶瓷-金属复合材料粒料与约1至8wt%、优选2至6wt%的胶混合;

- 将混合物倾倒在第一模具中并压实;

- 将该混合物在适当的温度和时间下干燥以除去该胶的溶剂或使该胶固化;

-将经干燥的混合物脱模并且获得该周期性交替的毫米级陶瓷-金属复合材料粒料与间隙的三维互连网络以用作分级磨损部件的最暴露于磨损的部分中的增强体。

6.根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中该铸造铁合金包含高铬白口铁或钢。

复合材料磨损部件

[0001] 本申请是进入中国国家阶段日期为2021年10月14日、申请号为202180002908.4的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种通过铸造技术获得的对组合的磨损/冲击应力具有改进抗性的分级复合材料磨损部件。该磨损部件包含聚集的毫米级陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维网络,其中基于TiC的微米级颗粒嵌入在称为第一金属基质的粘结剂中,毫米级间隙由本发明中称为第二金属基质的铸造金属填充。

背景技术

[0003] 本发明涉及用于研磨和粉碎工业(诸如水泥厂、采石场和矿场)中的磨损部件。这些部件时常主体经受高机械应力并且工作面经受高摩擦磨损。因此,期望的是这些部件应表现出高耐磨性和某种程度的延性以便能够承受住诸如冲击等机械应力。

[0004] 考虑到这两种特性难以用同一种材料组成来满足,所以在过去已经提出复合材料部件,其具有由相对延性的合金制成的芯,在芯中嵌入具有良好耐磨性的陶瓷镶嵌物。

[0005] 文件US 4,119,459(Sandvik,1977)披露了由铸铁和烧结的硬质合金粉碎粒料构成的复合材料磨损体。在粘结剂金属中硬质合金是WC-Co-类型,可能添加有Ti、Ta、Nb或其他金属的碳化物。未给出关于在粒料中或在磨损体的增强部分中可能的TiC的体积百分比的指示。

[0006] 文件US 4,626,464(Krupp,1984)披露了要安装在锤子中的锤头,其除了包含铁合金之外,还包含金属合金基础材料和含有硬金属颗粒的耐磨区,硬金属颗粒具有从0.1至20mm的直径,并且在耐磨区中硬金属颗粒的百分比在25与95体积百分比之间;并且其中所述硬颗粒牢固地嵌入在所述金属合金基础材料内。在此文件中未披露在增强部分中可能的TiC的平均体积浓度。

[0007] US 5,066,546(Kennametal,1989)披露了分级耐磨体,其包含一系列碳化物材料的至少一个层,其中碳化钛嵌入在铸钢基质中。碳化物材料具有4.7与9.5mm之间的粒度,其中所述碳化物材料是呈具有不规则形状的粉碎的零件、粉末或压制体的形式。此文件既没有披露磨损体的增强部分中TiC的平均浓度,也没有披露增强结构的组成。

[0008] 文件US 8,999,518 B2披露了分级复合材料,其包含根据限定的几何形状用碳化钛增强的铁合金,其中所述增强部分包含由基本不含微米级碳化钛球形颗粒的毫米级区域(所述区域被铁合金填充)间隔开的集中有微米级碳化钛球形颗粒的毫米级区域的交替宏观-微观结构。在此专利中,当Ti和C的粉末共混物以95%的最大相对密度压实时,最大TiC浓度是72.2vol%。粒料的孔隙率高于5vol%,并且在不存在可能的反应慢化剂的情况下仅一种金属基质(铸造金属)存在。该分级复合材料通过自蔓延高温合成(SHS)来获得,其中一般达到高于1,500℃,或者甚至2,000℃的反应温度。仅需要很少的能量来局部引发反应。然后,该反应将自发地蔓延至整个的试剂混合物。

[0009] 此文件的分级复合材料是通过在包含碳和钛粉末混合物的粒料的模具中反应而获得。在引发反应之后,形成反应前沿,其因此自发蔓延(自蔓延)并且允许从钛和碳获得碳化钛。由此获得的碳化钛据说是“原位获得”的,因为其不是从铸铁合金提供的。此反应由用于铸造整个零件并因此用于铸造非增强部分和增强部分二者的铸铁或钢的铸造热引发。 $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ SHS反应是非常放热的,理论绝热温度为3290K。

[0010] 不幸地,温度升高导致反应物(即,其中包含的挥发物(碳中的 H_2O 、钛中的 H_2 、 N_2))脱气。反应物粉末中包含的所有杂质,粉末/压实的颗粒周围或内部的有机或无机组分,都挥发。为了减弱碳与钛之间反应的强度,其中添加了铁合金粉末作为慢化剂来吸收热量并降低温度。然而,这也使最终磨损零件中的最大可获得的TiC浓度降低,并且在实践中在生产规模上不再能够达到上述理论浓度72.2%。

[0011] 文件W0 2010/031663 A1涉及用于撞击粉碎机的复合材料冲击器,所述冲击器包含铁合金,其根据与前述文件US 8,999,518 B2相同的方法在限定的形状中至少部分地用碳化钛增强。为了减弱碳与钛之间反应的强度,添加了铁合金粉末。在此文件的实例中,增强的区域包含约30%总体积百分比的TiC。为此,85%相对密度的条通过压实而获得。在粉碎该条之后,将所得的粒料过筛以便达到1与5mm之间,优选1.5与4mm之间的尺寸。获得在 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 范围内的体积密度(粒料之间45%空间+粒料中15%孔隙率)。因此,要增强的磨损零件中的粒料包含55vol%的多孔粒料。在这种情况下,在增强区域中TiC的浓度仅为30%,其并非总是足够的并且可能对铸造的磨损性能具有负面影响,特别是在SHS反应前具有高孔隙率的颗粒的情况下。

[0012] 文件US 2018/0369905 A1披露了通过使用慢化剂在铸造期间对SHS过程提供更精确控制的方法。铸造镶嵌物由粉末混合物制成,该粉末混合物包含形成TiC的反应物以及具有含有21% Mn的铸造高锰钢组成的慢化剂。

[0013] 发明目的

[0014] 本发明旨在提供一种通过常规铸造生产的分级复合材料磨损部件,该分级复合材料磨损部件包含铸铁或钢金属基质,结合了增强结构,该增强结构具有嵌入金属粘结剂(第一金属基质)中的高浓度微米级碳化钛颗粒(形成低孔隙率陶瓷-金属复合材料粒料)。增强部分的包含微米级碳化钛颗粒的第一金属基质不同于复合材料磨损部件的其余部分中存在的金属基质。

[0015] 本发明的另一目的是提供一种增强的复合材料磨损零件的安全制造方法,该方法避免释放气体,提供对冲击和腐蚀具有良好抗性的改进的复合材料磨损部件。

发明内容

[0016] 本发明的第一方面涉及分级复合材料磨损部件,其在最暴露于磨损的部分中包含增强体,该增强体包含周期性交替的毫米级陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维互连网络,所述陶瓷-金属复合材料粒料包含至少52vol%、优选至少61vol%、更优选至少70vol%的嵌入第一金属基质中的微米级碳化钛颗粒,这些陶瓷-金属复合材料粒料具有至少 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,该陶瓷-金属复合材料粒料与其毫米级间隙的三维互连网络嵌入第二金属基质中,所述增强体包含平均至少23vol%、更优选至少28vol%、最优选至少30vol%的碳化钛,该第一金属基质不同于该第二金属基质,该第二金属基质包含铸造铁合金。

[0017] 根据本发明的优选实施方案,复合材料磨损部件进一步特征在于以下特征之一或其适合的组合:

[0018] -陶瓷-金属复合材料粒料具有的孔隙率小于5%vol、优选小于3%vol、更优选小于2%;

[0019] -这些嵌入的陶瓷-金属复合材料粒料具有0.5与10mm之间、优选1与5mm之间的平均粒度d50;

[0020] -这些嵌入的碳化钛颗粒具有0.1与50 μ m之间、优选1与20 μ m之间的平均粒度d50;

[0021] -该第一金属基质选自铁基合金、铁锰基合金、铁铬基合金和镍基合金组成的组;

[0022] -第二金属基质包含铁合金、特别是高铬白口铁或钢。

[0023] 本发明进一步披露了一种用于制造陶瓷-金属复合材料粒料的方法,该方法包括以下步骤:

[0024] -将包含TiC和第一金属基质的粉末组合物在溶剂存在下研磨,优选达到1与20 μ m之间、优选1与10 μ m之间的平均粒度d50;

[0025] -将1%至10%、优选1%至6%的蜡混合至该粉末组合物中;

[0026] -将该溶剂通过真空干燥除去以获得团聚的粉末;

[0027] -将该团聚的粉末压实成条、片材或棒;

[0028] -将条、片材或棒粉碎成优选平均粒度d50为0.5至10mm之间、优选1与5mm之间的粒料;

[0029] -在真空或惰性气氛炉中在1000 $^{\circ}$ C-1600 $^{\circ}$ C之间的温度下烧结直至达到至少4.8g/cm³的密度。

[0030] 本发明进一步披露了一种用于制造本发明的复合材料磨损部件的方法,该方法包括以下步骤:

[0031] -将根据本发明获得的陶瓷-金属复合材料粒料与约1至8wt%、优选2至6wt%的胶混合;

[0032] -将混合物倾倒在第一模具中并压实;

[0033] -将该混合物在适当的温度和时间下干燥以除去该胶的溶剂或使得能够硬化;

[0034] -将经干燥的混合物脱模并且获得该周期性交替的毫米级陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维互连网络以用作分级磨损部件的暴露于磨损的部分中的增强体。

[0035] 根据本发明的优选实施方案,用于制造磨损部件的方法进一步特征在于以下步骤或其适合的组合:

[0036] -将该周期性交替的毫米级陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维互连网络定位在要铸造的分级复合材料铸造磨损部件的模具的体积的部分中;

[0037] -将第二金属基质倾倒入第二模具——铸造磨损零件的模具——中并且同时渗入该三维互连网络的毫米级间隙;

[0038] -将该分级复合材料铸造磨损部件脱模。

[0039] 本发明进一步披露了通过本发明的方法获得的分级复合材料铸造磨损部件。

附图说明

- [0040] 图1示出铣床的砧环(anvil ring),在该铣床中对本发明进行测试。
- [0041] 图2表示图1的砧环的单个砧。
- [0042] 图3表示磨损的单个砧。
- [0043] 图4是将增强结构定位在单个砧的最暴露于磨损的部分中的示意图。
- [0044] 图5表示限定为周期性交替的毫米级陶瓷-金属复合材料粒料与毫米级间隙的三维互连网络的增强结构的整体视图。
- [0045] 图6和图7表示图5的增强结构的放大视图。
- [0046] 图8表示具有毫米级陶瓷-金属复合材料粒料夹杂物与由第二金属基质(铸造金属基质)填充的间隙(空隙)的铸造磨损部件的剖视图。
- [0047] 图9表示嵌入第一金属基质(TiC颗粒的粘结剂)中的微小球状TiC颗粒。该图片是图8中所示的单个陶瓷-金属复合材料颗粒的高倍放大。
- [0048] 图10是本发明构思的示意图,其基于在形成以三维网络形式结合在磨损部件的增强部分中的陶瓷-金属复合材料的毫米级粒料的第一金属基质中嵌入的微米级TiC颗粒之间的尺度差异。
- [0049] 图11是包含粒料的样品的截面图,此截面用于获得陶瓷-金属粒料平均粒度的方法中(如下解释)。
- [0050] 图12是测量费雷特(Feret)直径(最小和最大费雷特直径)的方法的示意图。这些费雷特直径用于获得陶瓷-金属粒料平均粒度的方法中(如下解释)。

具体实施方式

- [0051] 本发明涉及通过常规铸造生产的分级复合材料磨损部件。它由包含特定增强结构的金属基质组成,增强结构包含具有0.5至10mm、优选0.8至6mm、更优选从1至4mm、甚至更优选从1至3mm的毫米级平均粒度的致密的(<5%低孔隙率)不规则陶瓷-金属复合材料粒料。
- [0052] 陶瓷-金属复合材料由通过在本发明中称为第一金属基质的金属粘结剂粘结的陶瓷颗粒构成。对于磨损应用,陶瓷提供高耐磨性,而金属改善韧性(除其他特性外)。TiC陶瓷-金属复合材料包含由可以是例如基于Fe、Ni或Mo的金属相(第一金属基质)粘结的碳化钛微米级球状颗粒(占粒料的52至95vol%、优选61至90vol%、更优选70至90vol%,粒度为从0.1至50 μm 、优选0.5至20 μm 、更优选1至10 μm)。铁合金、优选铬铸铁或钢(第二金属基质)在模具中铸造并且仅渗入所述增强结构的间隙中。
- [0053] 在本发明中,表述TiC不应被理解为严格的化学计量化学含义,而是理解为呈其晶体学结构的碳化钛。碳化钛具有宽组成范围,其中C/Ti化学计量从0.47至1变化,优选高于0.8的C/Ti化学计量。
- [0054] 在构建磨损零件的增强体积的镶嵌物中陶瓷-金属复合材料粒料的体积含量(若存在,则不包括中空部分或凹陷)典型地占45与65vol%之间、优选50与60vol%之间,导致在增强体积中平均TiC浓度占23与62vol%之间、优选28与60vol%之间、更优选30与55vol%之间。
- [0055] 磨损部件的分级增强部分由不规则毫米级陶瓷-金属复合材料粒料的聚集体产生,复合材料粒料具有大约0.5至10mm之间、优选0.8至6mm、更优选从1至4mm、甚至更优选从

1至3mm的平均粒度。

[0056] 陶瓷-金属复合材料粒料优选地用粘合剂(如熟知的硅酸钠(或钾)玻璃无机胶等无机物或如聚氨酯或酚醛树脂等有机胶)或者在容器内或者在屏障后(通常是金属的,但所述容器或屏障也可以是陶瓷性质的,一般是无机物或有机物)聚集成期望的三维形状。此期望的形状形成由团聚的/聚集的陶瓷-金属复合材料粒料的三维互连网络形成的开放结构,这些粒料由粘结剂粘结或者通过容器或屏障保持形状,其中粒料的填充在粒料之间留下毫米级开放间隙,这些毫米级间隙是液态铸造金属能够填充的。在倾倒铁合金以形成磨损部件的增强部分之前将此团聚物置于或位于模具中。然后将液态金属倾倒入模具中并且该液态金属填充粒料之间的开放间隙。毫米级间隙应被理解为取决于增强结构的压实度和粒料的粒度的0.1至5mm、优选0.5至3mm的间隙。

[0057] 陶瓷-金属复合材料粒料通常以常规方式,通过粉末冶金,使具有适当粒度分布的陶瓷和金属粉末的共混物成形,随后液相烧结来制造。

[0058] 典型地,粉末直径为0.1-50 μm 并且包含TiC作为主要组分以及5至48百分比的金属粘结剂,金属粘结剂可以是单独的组成粉末或已经合金化的粉末(第一金属基质)。首先在球磨机中将粉末混合并且/或者研磨(取决于初始粉末粒度),干法或湿法研磨(与醇一起以避免例如金属粉末氧化)。为了辅助分散或成形目的,可以添加一些有机助剂。在湿法研磨的情况中可能需要干燥步骤。这可以通过例如真空干燥或喷雾干燥来完成。成形通常通过单轴冷等静压制或注射模制或任何其他成形方法进行以形成条、棒或片材。

[0059] 例如,条或片材可以被粉碎成颗粒并且可能过筛。可以有利地实现没有易拉出取向的不规则粒料形状(粒料极好地机械保留在铸造金属中)。然后,将压制的、挤出的或粉碎的粒料在适合的温度在低或高真空、惰性气体、氢气或其组合下进行烧结。在液相烧结期间,受毛细作用力驱动而发生颗粒重新排布。

[0060] 磨损部件的嵌入陶瓷-金属复合材料粒料的铸造合金(第二金属基质)优选地是铁合金(铬白口铁、钢、锰钢……)或镍合金或钼合金。可以选择此合金以便根据磨损零件的最终需求而实现局部优化的特性(例如,锰钢将提供高耐冲击性,高铬白口铁将提供较高的耐磨性,镍合金将提供优异的耐热性和耐腐蚀性等)。

[0061] 优点

[0062] 本发明允许在常规铸造内获得在陶瓷-金属复合材料粒料中可以非常高(52至95体积%)的TiC颗粒浓度,而没有铸造结构内的缺陷(气孔、裂纹、不均匀性……)或不受控且危险的反应以及在自蔓延放热反应(SHS,参见上文)中原位形成TiC的喷溅的风险。

[0063] 在本发明中,TiC的良好平均浓度可以经由陶瓷-金属复合材料粒料的低孔隙率而在磨损零件的增强体积中达到。根据在增强体积中陶瓷-金属复合材料粒料的压实度/堆积可以达到最高达约62vol%的值。

[0064] 本发明的分级磨损部件基本上没有孔隙率和裂纹,导致更好的机械和磨损特性。

[0065] 本发明的碳化钛颗粒和陶瓷-金属复合材料粒料(TiC+粘结剂)的粒度可以在制造过程期间进行广泛控制(原材料的选择、研磨、成形工艺和烧结条件)。使用通过熟知的粉末冶金制得的烧结的毫米级TiC基陶瓷-金属复合材料粒料允许控制粒度和孔隙率、使用各种组成的金属合金作为第一金属基质、高浓度的TiC、镶嵌物易成形而无需大量人工工作、以及在倾倒之后甚至在高热冲击条件下颗粒的良好内部状况。

[0066] 陶瓷-金属复合材料粒料的制造:

[0067] 如上所述,在球磨机中,与液体(其根据金属粘结剂对氧化的敏感性,可以是水或醇)一起,对无机TiC粉末(52至95vol%、优选61至90vol%、更优选70至90vol%)和作为第一金属基质的金属粉末(5至48vol%、优选10至39vol%、更优选10至30vol%)进行研磨并且/或者混合。出于各种目的,还可以添加各种添加剂(抗氧化剂、分散剂、粘结剂、增塑剂、润滑剂、用于压制的蜡……)。

[0068] 一旦达到期望的平均粒度(通常低于20 μ m、优选低于10 μ m、更优选低于5 μ m),就将浆料干燥(通过真空干燥或喷雾干燥)以获得包含有机助剂的粉末团聚物。

[0069] 将团聚的粉末通过料斗引入造粒设备中。此机器包括在压力下的两个辊,粉末通过这些辊并且被压实。在出口处,获得压缩的材料连续条(片材),其然后被粉碎以便获得陶瓷-金属复合材料粒料。然后,将这些粒料筛选到期望的粒度。随意将非期望粒度的级分回收利用。获得的粒料通常具有40%至70%相对密度(取决于粉末压实水平特性和共混物组成)。

[0070] 还可能根据粉碎方法(冲击粉碎将提供更多立方形粒料而压缩粉碎将提供更多扁平的粒料)将粒料的粒度分布以及它们的形状调整至差不多立方形或扁平的形状。获得的粒料整体地具有以下粒度,该粒度在烧结后将提供0.5至10mm之间、优选0.8至6mm、更优选从1至4mm、甚至更优选从1至3mm的粒料。粒料还可以通过在烧结之前或之后直接将粉末共混物传统地单轴压制或造粒为颗粒或更大的零件(其将进一步粉碎成粒料)获得。

[0071] 最终,液相烧结可以在炉中在1000 $^{\circ}$ C-1600 $^{\circ}$ C的温度下在真空、N₂、Ar、H₂或混合物(取决于金属相(粘结剂的类型和数量))下进行数分钟或数小时直至达到期望的孔隙率(优选低于5%、更优选小于3%、最优选小于2%)。

[0072] 三维增强结构(芯)的实现

[0073] 如上所述,陶瓷-金属复合材料粒料借助于粘合剂或通过将它们限制在容器中或者通过任何其他手段而团聚。相对于粒料的总重量,粘合剂的比例不超过10wt%,并且优选为2至7wt%之间。此粘合剂可以是无机或有机的。可以使用基于硅酸钠或硅酸钾的粘合剂,或者基于聚氨酯或酚醛树脂的粘合剂。

[0074] 将具有低孔隙率的陶瓷-金属复合材料粒料与粘合剂(通常无机硅酸盐胶)混合并置于具有期望形状的模具(例如硅酮)中。在胶凝固之后(例如,在100 $^{\circ}$ C在无机硅酸盐胶的水干燥之后获得,例如,对于基于聚氨酯的胶,胶凝固还可以通过充入CO₂或基于胺的气体来获得),芯硬化并且可以脱模。根据粒料形状、粒度分布、在粒料定位期间的振动或者在制备芯时敲击粒料床,在三维互连网络中该芯通常包含30至70vol%、优选40至60vol%的致密粒料以及70至30vol%、优选60至40vol%的空隙(毫米级间隙)。

[0075] 磨损零件的铸造

[0076] 将芯(三维增强结构)用螺杆或任何其他可用的手段定位并固定在要增强的磨损零件的模具部分。然后,将热液态铁合金、优选铬白口铁或钢倾倒入模具中。

[0077] 因此,该热液态铁合金仅填充该芯的粒料之间的毫米级间隙。如果使用无机胶,在粒料表面上金属粘结剂(第一金属基质)的有限熔化引起粒料与第二合金基质之间的极强粘合。当使用包含硅酸钠的有机胶时,金属粘合是有限的但是仍然可能发生在未被胶覆盖的粒料表面上。

[0078] 与现有技术相反,在倾倒期间没有反应(放热反应或气体释放)或者收缩(对于Ti+C→TiC反应24%的体积缩小),并且铸造金属将渗入间隙(粒料之间的毫米级空间)而不渗入陶瓷-金属复合材料粒料(因为它们不是多孔的)。

[0079] 测量方法

[0080] 对于孔隙率、粒料或粒度测量,制备样品用于金相检查,该样品没有研磨和抛光痕迹。必须小心以免撕出颗粒(其可能导致对孔隙率的误导性评价)。样本制备的指南可以在ISO 4499-1:2020和ISO 4499-3:2016,8.1和8.2中找到。

[0081] 孔隙率确定:

[0082] 游离粒料的孔隙率的体积分数可以从粒料的测得密度和理论密度进行计算。

[0083] 嵌入金属基质中的粒料的孔隙率的体积分数根据ISO 13383-2:2012进行测量。虽然此标准特别适用于精细陶瓷,但是所述的测量孔隙率的体积分数的方法也可以适用于其他材料。由于在此样品不是纯的精细陶瓷而是硬金属复合材料,所以样品制备应根据ISO 4499-1:2020和ISO 4499-3:2016,8.1和8.2来完成。蚀刻对于孔隙率测量而言不必要,但是由于其不会改变测量结果,所以仍然可以进行。

[0084] 碳化钛平均粒度:

[0085] 嵌入的碳化钛颗粒的平均粒度根据ISO 4499-3:2016通过截线法进行计算。用光学或电子显微镜以已知的放大率(使得在整个视野中存在10至20个碳化钛颗粒)拍摄五种不同粒料的微观结构的五张图像。在每张校准的图像中画出四条截线法线,使得各个颗粒被一条线穿过不超过一次。

[0086] 当一条线截取碳化钛的颗粒时,使用校准的尺子测量该线的长度(l_i) (其中对于第1个、第2个、第3个、……第n个颗粒, $i=1,2,3,\dots,n$)。必须忽略触及图像边缘的不完整颗粒。必须计数到至少200个颗粒。

[0087] 平均截线粒度定义如下:

$$[0088] \quad d_x = \frac{\sum l_i}{n}$$

[0089] 陶瓷-金属粒料平均粒度:

[0090] 利用计算机程序和光学显微镜(例如通过 Alicona Infinite Focus 获得的整体图像视野全景图)通过接合(将对象的不同部分的一系列数字图像合并成整个对象的保持良好清晰度的全景图的过程)制得样品的抛光截面的显微照相的全景图,使得在整个视野中存在至少250个陶瓷-金属粒料。适当的阈值允许将灰度图像分割成相关的特征(粒料)和背景(参见图11)。如果由于图像质量差而使阈值不一致,手动阶段包括在描图纸上手工绘制粒料、比例尺(如果存在)以及图像边界,则使用扫描该描图纸。

[0091] 通过图像分析软件(例如ImageJ)对每个粒料在所有方向上测量费雷特直径,其是垂直于测量方向放置的两条切线之间的距离。实例在图12中给出。

[0092] 确定了图像的每个粒料的最小和最大费雷特直径。最小费雷特直径是测量的费雷特直径集合中的最短费雷特直径。最大费雷特直径是测量的费雷特直径集合中的最长费雷特直径。必须忽略触及图像边缘的粒料。每个粒料的最小和最大费雷特直径的平均值被视为等效直径 x 。然后基于球直径 x 计算粒料的体积粒度分布 $q_3(x)$ 。

[0093] 粒料的 D_{50} 被理解为根据ISO 9276-2:2014的体积加权的平均粒度 $\bar{x}_{1,3}$ 。

[0094] 在制造粒料期间陶瓷-金属粒料平均粒度：

[0095] 粒料粒度根据ISO 13322-2:2006借助于来自莱驰公司(Retsch)的Camsizer通过动态图像分析进行测量。用于粒度分布的颗粒直径是 $X_{c\ min}$ ，其是在颗粒投影的最大弦集合中测得的最短弦(对于接近于筛选/过筛的结果)。

[0096] 粒料 d_{50} 是基于 $X_{c\ min}$ 的体积分布的体积加权的平均粒度。

[0097] 在研磨期间对粉末的粒度测量：

[0098] 在研磨期间粉末的粒度根据ISO 13320:2020中给出指南借助于来自马尔文仪器公司(Malvern)的Mastersizer 2000通过采用MIE理论的激光衍射进行测量。TiC的折射率设定为3并且吸收设定为1。昏暗度必须在10%至15%范围内并且加权剩余必须小于1%。

[0099] 烧结的粒料的密度测量：

[0100] 烧结的粒料的密度的确定根据ISO 3369:2006用水进行。对于没有任何开放孔隙率的粒料，还可以使用气体置换比重计(例如来自麦克仪器公司(Micromeritics)的AccuPyc II 1345比重计)，给出基本相同的密度值。

[0101] 付诸实施-砑磨损零件

[0102] 根据本发明已实现用于立轴式冲击器的砑磨损零件。磨损零件的增强体积包含从约30至50 vol%的不同平均体积百分比的TiC。

[0103] 将它们与根据US 8,999,518 B2制得的磨损零件(发明人的实施例4)(在增强体积中约32vol%，总体积百分比的TiC)进行比较。

[0104] 此比较的原因在于实施例4是尽管在倾倒期间仍然产生大量的火焰、气体和热液态金属飞溅但是在工厂中却可以小心控制的典型“原位”组合物(在自蔓延反应中Ti+C和慢化剂)。

[0105] 实施例

[0106] 粒料制备：

[0107] 以下原材料用于3种不同类型的陶瓷-金属复合材料粒料：

[0108] • TiC粉末小于325目

[0109] • 铁粉末小于325目

[0110] • 锰粉末小于325目

[0111] • 镍粉末小于325目

[0112]

组成(wt%)	实施例1	实施例2	实施例3
TiC	45.0	65.0	85.0
Fe	44.8	28.5	12.2
Mn	7.7	4.9	2.1
Ni	2.5	1.6	0.7
总计	100.0	100.0	100.0
理论烧结密度	6.22	5.68	5.22

[0113] 表1

[0114] 根据表1的组成的粉末已经在球磨机中与醇和金属球一起进行混合和研磨24h以达到平均粒度 $3\mu\text{m}$ 。

[0115] 将占粉末的4wt%的有机蜡粘结剂添加并且与该粉末混合。将醇通过配有旋转叶

片的真空干燥器除去(醇被冷凝以供重复利用)。然后将所得的团聚的粉末通过100 μ m筛子进行筛选。无机/金属粉末混合物的理论密度的60%的条通过在辊式压实器造粒机的旋转辊之间压实而制备。然后通过迫使条通过具有适当网目尺寸的筛子而将条粉碎成不规则的粒料。粉碎后,将粒料筛选以便获得在1.4mm与4mm之间的尺寸。然后,将这些不规则的多孔粒料在具有低分压的氩气的真空炉中在高温烧结(1000 $^{\circ}$ C-1600 $^{\circ}$ C数分钟或数小时)直至达到最小孔隙率(<5vol%)和高于5g/cm³的密度。

[0116] 然后将具有<5vol%低孔隙率的烧结的粒料与约4wt%的无机硅酸盐胶混合并且倒入具有100 x 30 x 150mm期望形状的硅酮模具中(可以施加振动以便填充并且确保所有粒料都正确地填充)。在炉中在100 $^{\circ}$ C下干燥数小时以除去来自硅酸盐胶的水之后,芯足够硬并且可以脱模。

[0117] 这些芯,如图5中所示,包含约55vol%的致密粒料(粒料之间45vol%的空隙/毫米级间隙)。将每个芯/三维增强结构定位在模具中在要增强的磨损零件的部分中(如图4中所示)。然后将热液态高铬白口铁倾倒入模具中。因此,热液态高铬白口铁填充芯的粒料之间的约45vol%的毫米级间隙。在倾倒之后,获得了在增强部分中,55vol%的区域具有由与磨损零件的其余部分(其中存在铸造合金(第二金属基质))中不同的金属相(第一金属基质)粘合的约57vol%至90vol%的高浓度的碳化钛颗粒。在磨损零件的增强宏观-微观结构中TiC的总体积含量在实施例1至3中从约32至50vol%变化,但是可以达到甚至更高的值。

[0118] 与现有技术比较

[0119] 将根据本发明的磨损零件与类似于US 8,999,518 B2的实施例4获得的磨损零件进行比较。

[0120] 铣床(在其中进行这些测试)的砧环示于图1中。

[0121] 在此机器中,本发明人交替地安置根据本发明的包含镶嵌物的砧(如图2和图3中所示),其在两侧上都被根据现有技术US 8,999,518 B2的实施例4的增强砧包围以评价在完全相同的条件下的磨损。

[0122] 将要粉碎的材料以高速投射到砧的工作面上(在磨损之前的单个砧示于图2中)。在粉碎期间,工作面被磨损。被磨损的砧示于图3中。

[0123] 对于每个砧,重量损失率通过在使用之前和之后称重每个砧来测量。

[0124] 重量损失率=(最终重量-初始重量)/初始重量

[0125] 性能指数定义如下,参考重量损失率是在测试砧的每一侧上US 8,999,518 B2的实施例4的砧的平均重量损失率。

[0126] $PI = \text{参考重量损失率} / \text{测试砧的重量损失率}$

[0127] 高于1的性能指数意味着测试砧比参考磨损较少,低于1意味着测试砧比参考磨损更多。

[0128] • 根据本发明的实施例1的增强砧(包含57vol%(45wt%)的碳化钛的陶瓷-金属复合材料颗粒)的性能指数(PI):1.05(具有接近于US 8,999,518 B2实施例4的局部体积含量的陶瓷-金属复合材料颗粒的较高性能可以通过在该部分中较低的例如裂纹和孔隙率等缺陷来解释)

[0129] • 根据本发明的实施例2的增强砧(包含75vol%(65wt%)的碳化钛的陶瓷-金属复合材料颗粒)的性能指数(PI):1.16

[0130] • 根据本发明的实施例3的增强砧(包含90vol%(85wt%)的碳化钛的陶瓷-金属复合材料颗粒)的性能指数(PI):1.24

[0131]	在倾倒前	1.4 至 4 mm 粒料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
		粒料相对密度 (%)	99.8%	99.6%	99.7%	85.0%
		粒料孔隙率 (%)	0.2%	0.4%	0.3%	15.0%
		数量 (g)	1579	1356	1289	900
		粒料的密度 (g/cm ³)	6.19	5.65	5.21	4.25
		增强区域的尺寸 (mm)	150 x 100 x 30	150 x 100 x 30	150 x 100 x 30	150 x 100 x 30
		增强区域的体积 (cm ³)	450	450	450	450
		零件的增强部分的填充 (vol%)	57%	54%	55%	55%
		粒料的体积 (cm ³)	255	241	248	249
	在倾倒后	粒料中最终 TiC 含量 (vol%)	57%	74%	90%	57%
		增强部分中最终 TiC 含量 (vol%)	32%	40%	50%	32%
		增强区域中的孔隙率 (%vol)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	3.00
		性能指数	1.05	1.16	1.24	1.00

[0132] 表2

[0133] 随着配混物(碳化钛和合金)的孔隙率和密度而变化的复合材料密度

[0134] 以下是随着TiC的%vol和孔隙率的%vol(对于基于铁和镍的合金)而变化的复合材料密度的两表。

[0135]		密度 (g/cm ³)
	碳化钛	4.93
	铁合金	7.87
	镍合金	8.91

[0136] 表3

[0137]	含有铁合金的复合材料密度 (g/cm ³)		孔隙率 (vol%)			
			5%	3%	2%	0.10%

[0138]	碳化钛含量 (vol%)	52%	6.02	6.15	6.21	6.33
		61%	5.77	5.89	5.96	6.07
		70%	5.52	5.64	5.70	5.81
		85%	5.10	5.21	5.26	5.37
		96%	4.80	4.90	4.95	5.04
		99%	4.71	4.81	4.86	4.95

[0139] 表4

含有镍合金的复合材料密度 (g/cm ³)		孔隙率 (vol%)				
			5%	3%	2%	0.10%
[0140]	碳化钛含量 (vol%)	52%	6.50	6.64	6.70	6.83
		61%	6.16	6.29	6.35	6.48
		70%	5.82	5.94	6.00	6.12
		85%	5.25	5.36	5.42	5.52
		96%	4.83	4.94	4.99	5.08
		99%	4.72	4.82	4.87	4.96

[0141] 表5

[0142] 本发明的优点

[0143] 本发明与现有技术相比总体上具有以下优点：

[0144] • 由于粒料中TiC的局部较高vol%而磨损性能更好(用现有技术的SHS技术在实践中不可能达到)

[0145] • 通过定制碳化钛的尺寸和体积含量并且将金属相粘结剂(第一金属基质)例如高机械特性锰钢用于TiC陶瓷-金属复合材料粒料中与铸造合金(第二金属基质)例如高铬白口铁组合用于磨损零件,该第一金属基质不同于该第二金属基质,磨损零件的磨损性能或机械特性更好。

[0146] • 由于因为在倾倒期间没有产生气体并且TiC分散均匀而较低的孔隙率和/或较低的裂纹缺陷,所以磨损零件的磨损性能或机械特性更好。

[0147] • 因为在倾倒期间不会发生伴有易燃气体释放或熔融液态金属喷溅的危险放热反应,所以在制造期间安全性更好。

[0148] • 由于操作危险性较小的原材料(Fe粉末是比高度易爆(exposable)的Ti粉末易爆性较低的粉末)来制备粒料,所以在制造期间安全性更好。

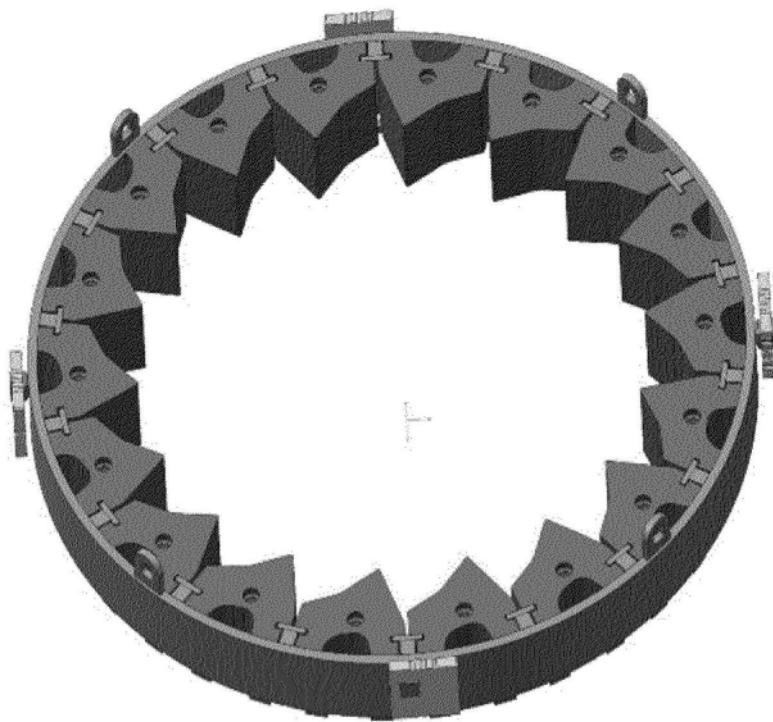


图1

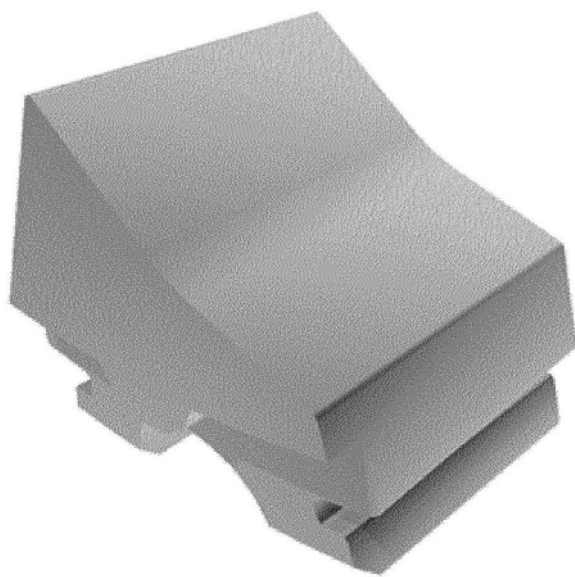


图2

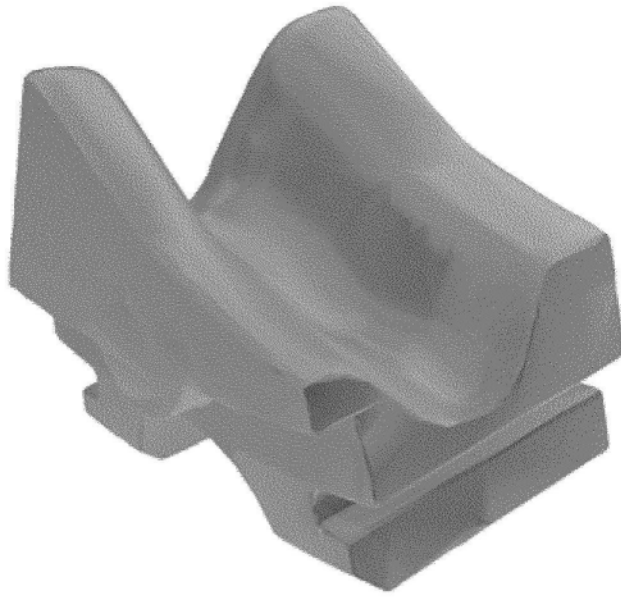


图3

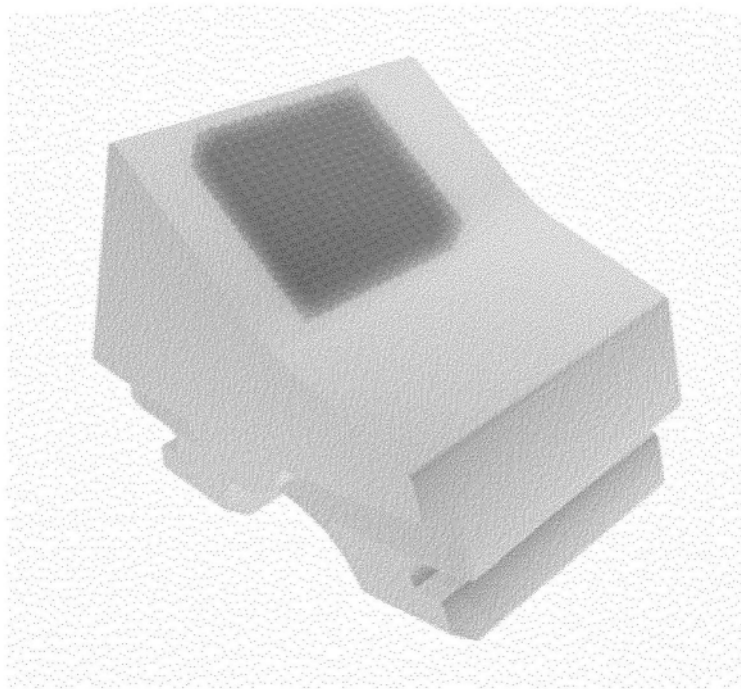


图4

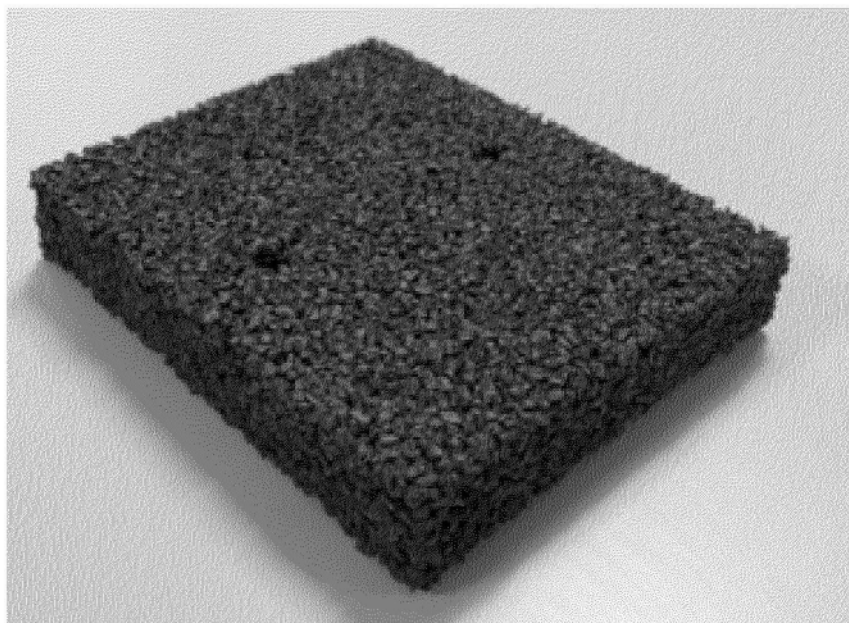


图5

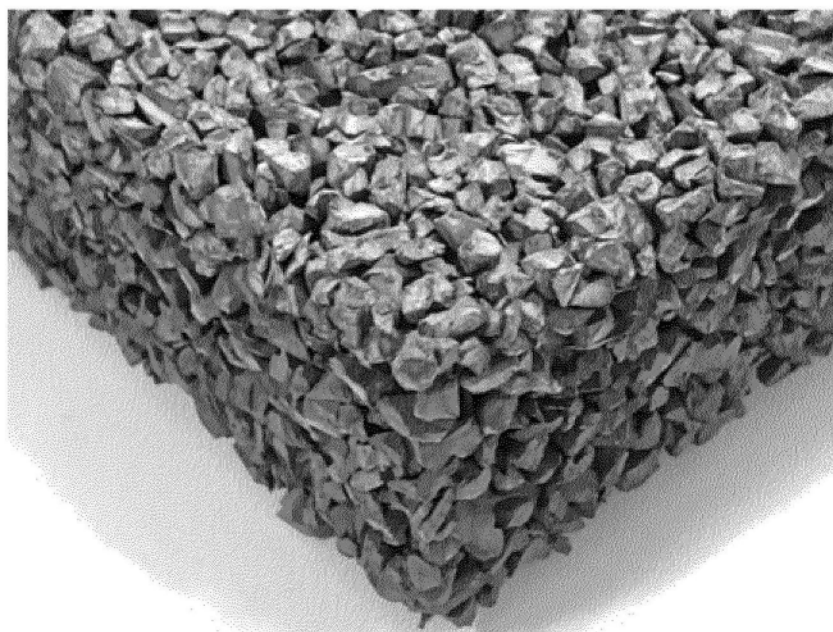


图6

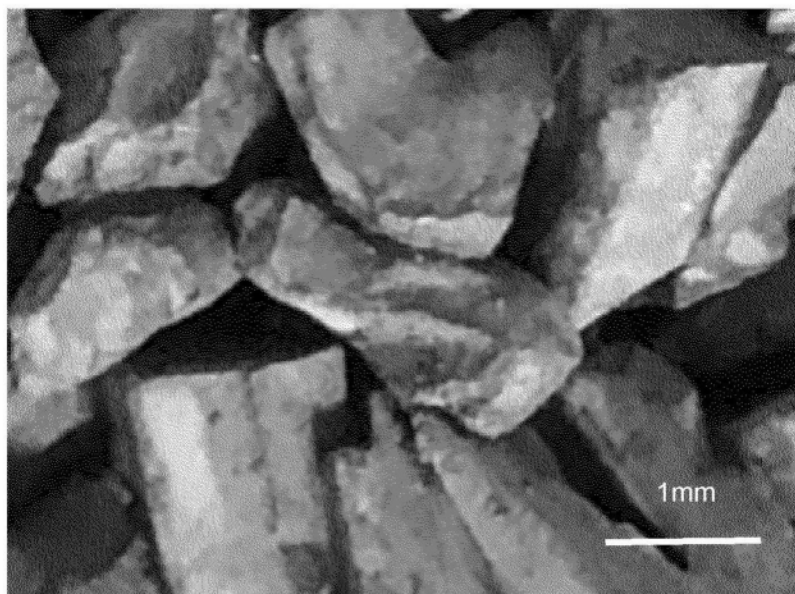


图7

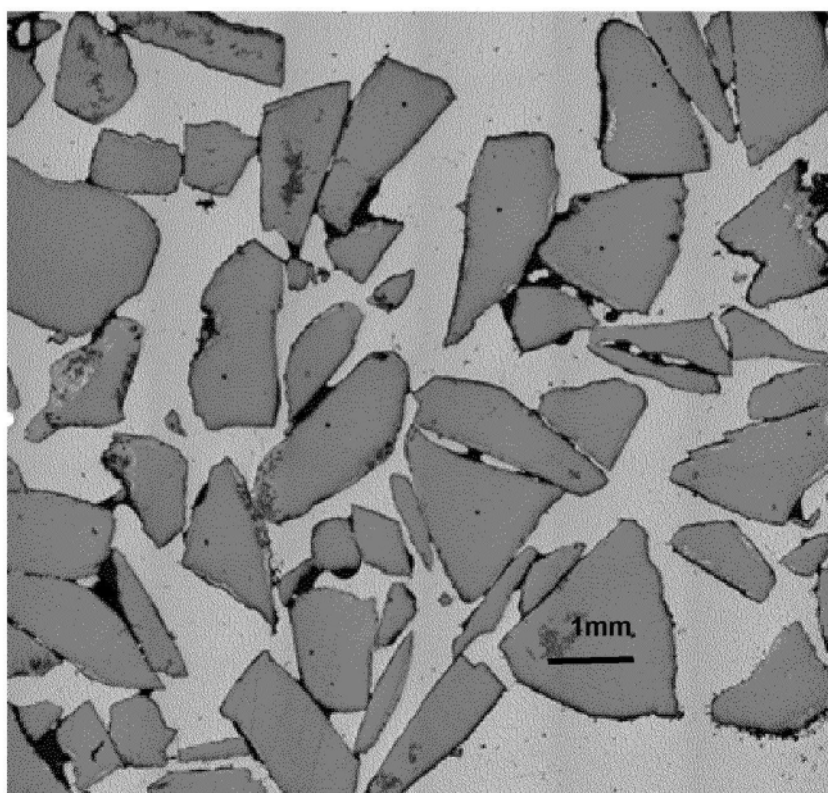


图8

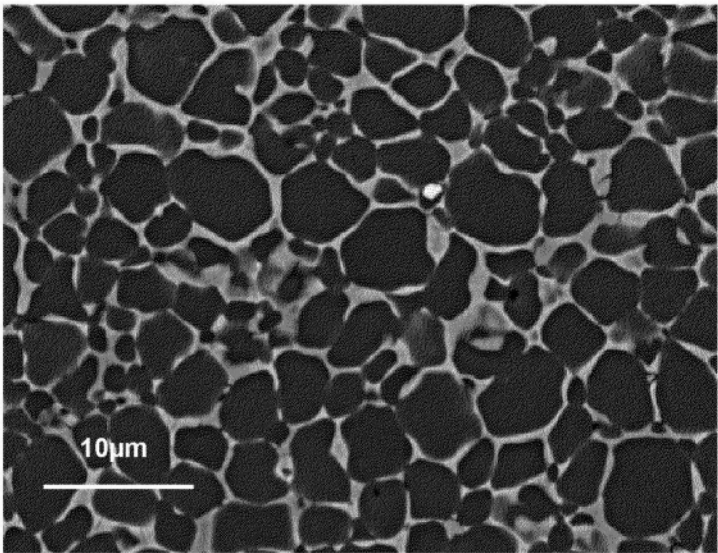


图9

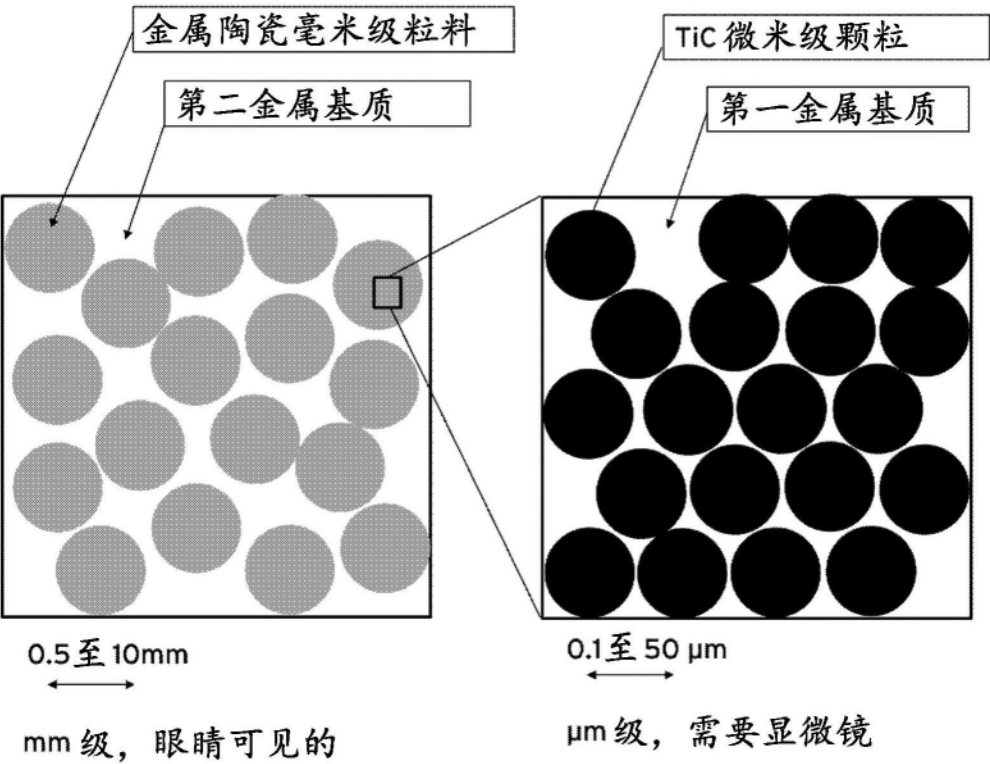


图10

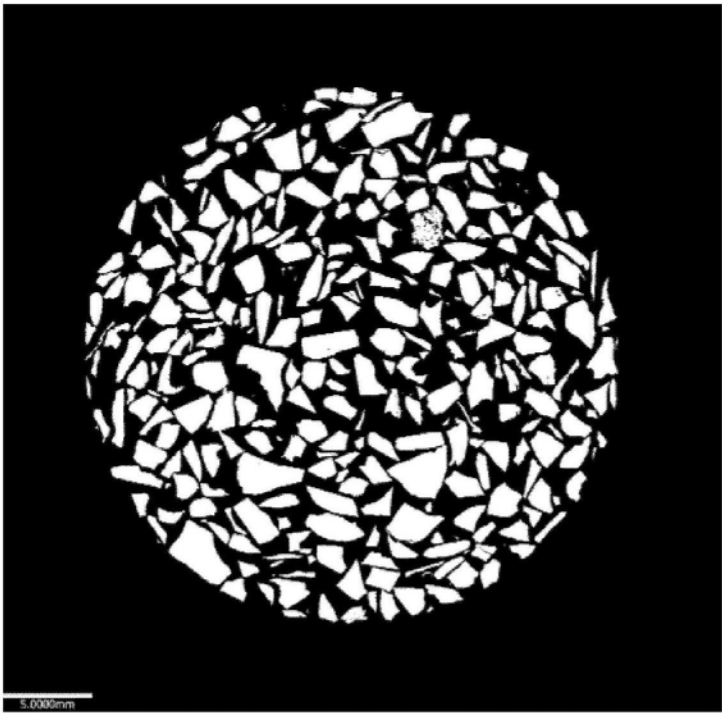


图11

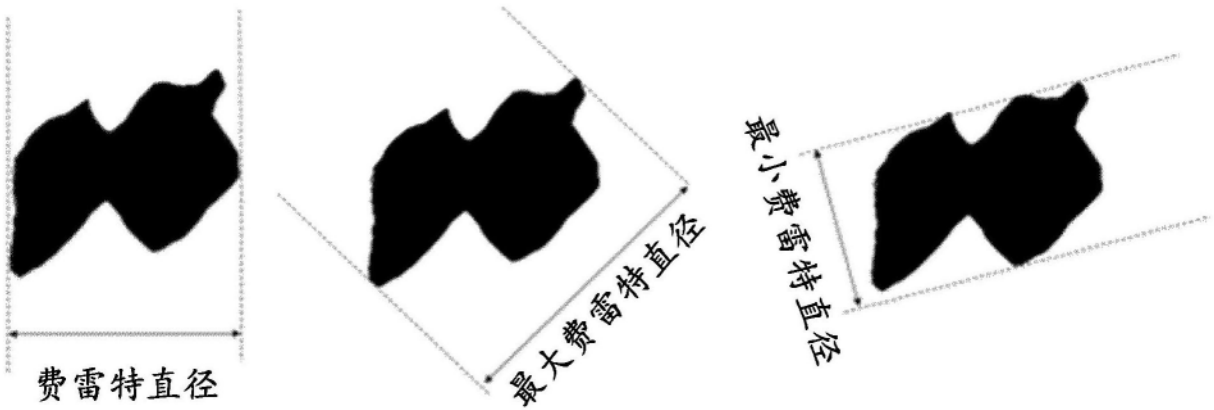


图12