

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-42850

## 3D 打印硬质合金：光固化打印前驱体间接制备

王新宇<sup>1</sup>, 冯艳<sup>1</sup>, 咎秀颖<sup>2</sup>, 时凯华<sup>3</sup>, 舒军<sup>3</sup>, 廖军<sup>3</sup>,  
彭超群<sup>1</sup>, 王日初<sup>1</sup>, 什洛莫·马格达西<sup>4</sup>, 王小锋<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083;

3. 自贡硬质合金有限责任公司研发中心, 自贡 643011;

4. 希伯来大学 卡萨利应用化学中心, 耶路撒冷 91904)

**摘要:** 为了实现 3D 打印硬质合金的目的, 论文提出了一种基于光固化 3D 打印硬质合金的方法, 即以钨盐和钴盐为原料, 并借助光辐照聚合, 光固化打印硬质合金前驱体坯体, 再通过后处理——高温还原/碳化并烧结致密化为硬质合金。论文采用流变仪、紫外分光光度计、同步热分析仪和 XRD 衍射仪等研究了墨水的紫外流变性能和稳定性, 分析了前驱体的转变过程, 探究了钨盐/有机物比例对高温后处理产物的影响规律, 最终获得了蜂窝结构的 3D 打印硬质合金部件。研究表明: 优化的墨水配方中, 水/丙烯酸比值为 2.5, 偏钨酸铵溶解度为 100%以下, TPO 和 PEGDA 的加入量为溶剂质量的 2%。在高温后处理过程中, 3D 打印硬质合金前驱体内的盐和有机物发生分解、还原和碳化等一系列反应。偏钨酸铵首先分解为氧化钨, 再在氢气气氛下被还原为纯钨, 然后与有机物分解产生的碳源依次发生碳化生成  $W_2C$  和 WC。当钨盐/有机物比例低于 0.85 时, 高温后处理产物为纯 WC 相。最终获得的 3D 打印蜂窝结构硬质合金, 结构完整、表面光滑, 主要物相为 WC 和 Co。

**关键词:** 3D 打印; 硬质合金; 光固化; 碳化钨; 水基墨水

中图分类号: TF11.31

文献标志码: A

**基金项目:** 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4729); 希伯来大学-中南大学联合基金(HUCNN-CSU-2019)

**通信作者:** 王小锋, 教授, 博士; 电话: 13467516329; E-mail: 13467516329@163.com

硬质合金是以一种或多种难熔金属的碳化物(如 WC 或 TiC)为基体,以过渡族金属(如 Fe、Co、Ni 及其合金)为粘结相的多相复合材料<sup>[1]</sup>。因其较高的硬度、强度、弹性模量、韧性和耐磨性,以及良好的耐腐蚀性和抗热冲击性等优异的综合性能<sup>[2]</sup>,硬质合金的应用已经从加工工具的金属切削扩展到石油钻井、采矿工程和电子通讯等诸多领域,并且长期占据着重要地位,被誉为“工业的牙齿”<sup>[3]</sup>。目前,硬质合金主要采用粉末冶金方法生产,即先混合、研磨原料粉末,再压制成形零部件坯体,然后排胶并烧结致密化为硬质合金部件,最后根据产品外形和精度的要求,打磨、侵蚀或抛光烧结体,获得硬质合金成品。虽然该方法工艺成熟、稳定,被用于大规模生产,但是仅适合于制备形状和结构较为简单的产品。此外,粉末冶金工艺中所采用的模具需根据产品外形和尺寸要求进行设计、加工。这导致产品研发和生产周期冗长,并且随着产品形状复杂度的增加而急剧延长。对于某些复杂异性的产品,复杂模具的制备异常困难甚至无法制备。然而,随着硬质合金应用领域的拓展,越来越多复杂结构的硬质合金异形制品因应用环境和使用需求而被提出。

3D 打印技术(3D Printing),亦称为增材制造技术(Additive Manufacturing, AM)或快速原型技术(Rapid Prototyping, RP),的出现为复杂异形硬质合金产品的制造提供了解决途径。目前,用于研究硬质合金 3D 打印的方法主要有基于高能束<sup>[4-13]</sup>的激光选区熔化(Selective Laser Melting, SLM)/激光选区烧结(Selective Laser Sintering, SLS)/激光工程化净成形(Laser Engineered Net Shaping, LENS),基于挤出成型<sup>[14-16]</sup>的熔丝制造(Fused Filament Fabrication, FFF)/直写成型(Direct Ink Writing, DIW)以及基于喷射的粘结剂喷射打印(Binder Jet Printing, BJP)<sup>[18]</sup>等。

基于高能束的 SLM/SLS/LENS 是 3D 打印硬质合金最初采用也是研究最多的方法<sup>[4-13]</sup>。该方法要求 3D 打印原材料粉体具备特殊的性能:纯度高、粒径细小、粒度分布窄、球形度高、流动性好和松装密度高等。然而,硬质合金粉末(特别是碳化物)通常呈不规则形状,粒径细小,易团聚,松装密度低,并且高熔点和硬度的硬质合金粉末很难通过其他手段进行改性后满足 3D 打印的工艺需求。另一方面,WC 相在高能光束的照射下极易出现失碳现象,转变为  $W_2C$ 。BALLA 等<sup>[4]</sup>的研究表明,采用 LENS 打印的 WC-12%Co 硬质合金在制备的过程中生成了  $W_2C$ 。此外,硬质合金是一种由熔点及其他理化性能差异很大的硬质碳化物和金属粘结相组成的复合材料。这导致高能光束既难以同时将二者熔化后通过熔化凝固的方式制造,也难以通过烧结的方式将二者完全烧结。为了提高 3D 打印硬质合金的密度,研究者们提出了多种改进方法,例如在打印中添加低熔点金属<sup>[9-12]</sup>;在打印后浸渗金属 Cu<sup>[5]</sup>和 Co<sup>[6,7]</sup>等,或者进行后续热处理<sup>[13]</sup>等。

基于挤出成型的 DIW 和 FFF 也是 3D 打印硬质合金的方法<sup>[14-16]</sup>。林涛等<sup>[14]</sup>和 LENGAUER 等<sup>[15]</sup>分别采用该方法制备 3D 打印硬质合金,采用 FFF 打印的硬质合金表面存在明细的层间痕迹,局部内部有不连续的大孔洞和弥散分别的小孔洞。DIW 是一种利用高粘度浆料进行 3D 打印的方法,在 3D 打印陶瓷的领域研究较多<sup>[17]</sup>。ZHANG 等<sup>[16]</sup>在硬质合金凝胶注模成型的基础上采用该方法制备 WC-20Co 硬质合金。该

技术的优势在于 3D 打印机可借鉴甚至直接采用已经成熟的 FDM 3D 打印机, 存在的主要问题是硬质合金制品表面质量较差且难以保证打印层间的连续性。

另一种用于 3D 打印硬质合金的方法是 BJP<sup>[18]</sup>。与基于高能束的 SLS/SLM 等方法相同, 该方法对硬质合金粉体的要求也很高(流动性好、松装密度高)。ENNETI 等<sup>[18]</sup>采用 BJP 制备 WC-12Co 硬质合金坯体, 并先后经过低温短时烧结(1.85 MPa, 1435~1485 °C+5 min)和高温长时烧结(1.85 MPa, 1485 °C+30 min)后, 获得的方形产品的密度和硬度分别为 13.1-13.5 g/cm<sup>3</sup> 和 1217-1357(HV30)。此外, BJP 打印的硬质合金部件形状简单。

为了实现 3D 打印硬质合金的目的, 本文提出一种基于光固化 3D 打印硬质合金的方法: 以钨盐和钴盐为原料, 并借助光辐照聚合, 光固化打印硬质合金前驱体坯体, 再通过后处理——高温还原/碳化并烧结致密化为硬质合金。该方法将有机化学中的单体聚合和无机化学中的金属碳化/还原相结合, 为碳化物的 3D 打印提供了一种研究思路。论文采用流变仪和紫外分光光度计分别研究了墨水的紫外流变性能和稳定性, 运用同步热分析仪分析了前驱体的转变过程, 并利用 XRD 衍射仪探究了钨盐/有机物比例对高温后处理产物的影响规律, 最终获得了蜂窝结构的 3D 打印硬质合金部件。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验所用的钨盐和钴盐分别为偏钨酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O)、乙酸钴(CoC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O), 单位为丙烯酸(AA), 均由上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供。交联剂聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEGDA)购自沙多玛化学有限公司, 光引发剂为希伯来大学 Magdassi 教授实验室提供的纳米尺寸的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基膦氧化物 (nano-TPO)<sup>[19]</sup>。实验采用的去离子水为实验室自制。以上试剂均为分析纯, 使用之前未作其他处理。

### 1.2 实验过程

墨水的制备: 将偏钨酸铵、丙烯酸、乙酸钴、PEGDA 和 nano-TPO 按照一定比例溶解于一定量的去离子水中, 并磁力搅拌 2 h, 获得透明、澄清水溶液。其中, 偏钨酸铵的浓度应小于 50%, 偏钨酸铵与乙酸钴的加入量按照最终获得 WC-6Co 硬质合金的比例确定。墨水成分比例: 以水比丙烯酸为 2.5 的比例作为溶剂, TPO 的加入量为溶剂的 2%, PEGDA 的加入量为溶剂的 2%, 向其中加入 50%-100%的偏钨酸铵作为钨源。

采用 385 nm 紫外光波长的 Pico 2 DLP 光固化 3D 打印机(澳大利亚 Asiga 公司)打印硬质合金前驱体。具体工艺参数为: 打印层厚 100 μm, 曝光时间 1 s, 等待时间 0 s, 接近速度和离开速度均为 5 mm/s。

实际上,打印获得的硬质合金前驱体为一种含钨盐和钴盐的水凝胶,需对其干燥,再通过高温后处理转化为 WC、还原为 Co,并烧结致密化为硬质合金。为确保样品在干燥过程中不开裂,前驱体打印后在通风干燥的室温环境中放置 3~4 天,然后转入 60 °C 的鼓风干燥箱内再干燥 5 天。根据干燥前驱体、偏钨酸铵等的热分析实验结果(详见 2.3 小结)制定高温后处理的工艺,在高温气氛管式炉(KJ-T1600-L6010LB1, 郑州科佳电炉公司)内实施。具体工艺为:在氢气气氛中以 2 °C/min 升温至 500 °C,在真空条件下 5 °C/min 升温至 1300 °C,在氩气气氛下 5 °C/min 升温至 1450 °C 并保温 2 h。

### 1.3 检测与分析

采用 MARs60 流变仪(德国 HAKKE 公司)测试墨水的 UV 流变性能来表征其光固化性能,紫外波长在 320 ~ 500 nm 之间,先测试 1min 后开启 UV 灯,连续照射 4 min 直至实验结束。采用 UV2600 紫外分光光度计(日本岛津公司)测试墨水稳定性,紫外波长在 350 nm ~ 800 nm 之间,扫描步径 0.5 nm。采用 STA-449C 型同步热分析仪(德国耐驰公司)对 3D 打印样品及原材料进行热分析,在氮气气氛条件下,以 5 °C/min 升温速度升至 900 °C。采用 D/max2550 型 VBX 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)测定高温烧结产物的物相组成,扫描速度 8 °/min,扫描范围 10° - 80°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高钨盐浓度墨水稳定性及其光固化性能研究

偏钨酸铵在墨水中的浓度是决定后续烧结产品质量及完整性的重要因素之一。图 1 所示为偏钨酸铵在水/丙烯酸(有机单体)混合溶剂中的溶解度。偏钨酸铵是含钨铵化合物在水中溶解度最大的一种,在 100 ml 水中溶解度可达 300 g<sup>[20]</sup>。由图可知,随着水/丙烯酸比值的增加,偏钨酸铵在该混合溶剂中的溶解度逐渐增加。即,溶解度随丙烯酸加入量的增加而降低。为了确保 3D 打印前驱体在高温后处理阶段获得高转化率的碳化钨,进而利于保持稳定的三维结构及后续烧结致密化,偏钨酸铵在墨水中的浓度应尽可能的高。但是盐浓度越高,盐越容易从溶剂中析出,使得墨水稳定性越差。此外,丙烯酸为参与光聚合反应的主要单体,因此只有丙烯酸含量充足,墨水才具有良好的光固化性能。综合考虑墨水稳定性和最终碳化钨转化率,在未加入 TPO 和 PEDGA 的情况下,水/丙烯酸比值选定为 2.5,同时可能合适的溶解度不超过 160%。

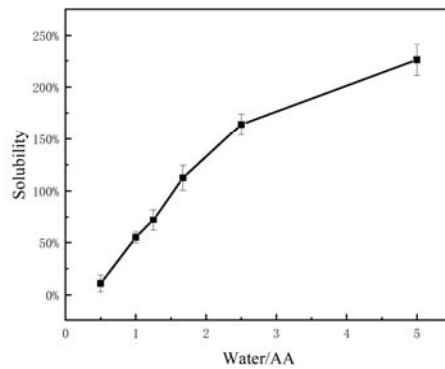


图1 偏钨酸铵在溶剂中的溶解度

Fig. 1 Solubility of ammonium metatungstate in solvent

采用紫外线可见分光光度计研究了不同波长条件下钨盐墨水的透光率和吸光度, 测试该墨水的稳定性。图 2(a)所示为盐浓度对钨盐墨水在 385 nm 波长透光率的影响。由图可知, 未含 PEGDA 和 nano-TPO 墨水的透光率随盐浓度的增加而降低。当盐浓度大于 100%之后, 透光率随盐浓度的增加而急剧降低。此外, 交联剂 PEGDA 和引发剂 nano-TPO 的加入也显著降低墨水的透光率。例如, 当盐浓度为 80%时, PEGDA 和 nano-TPO 的添加使透光率由 74%降至 22%, 降幅达到 236%。可见, PEGDA 和 nano-TPO 降低了墨水中钨盐的溶解度, 导致墨水稳定性被恶化。这可能是由于盐析效应所导致的现象, 在水中加入盐往往会增强疏水效应, 从而进一步降低气体和有机物在水中的溶解度<sup>[21]</sup>, 且盐离子会影响溶质种类在水溶液中的溶解度。图 2(b)所示为静置时间对钨盐墨水在全波段范围内光吸收率的影响。由图可知, 静置 6 h 后, 钨盐墨水的光吸收率一定程度降低, 并且降低幅度随着钨盐浓度的增加而增加。当波长为 600 nm 时, 新鲜配置的 60%盐含量墨水光吸收率为 1.30, 而静置 6 h 之后光吸收率升高至 1.61, 增幅为 24%; 新鲜配置的 110%盐含量墨水光吸收率为 0.61, 静置 6 h 之后光吸收率升高至 1.43, 增幅为 134%。因为在静置过程中, 由于发生盐析出现象, 影响光吸收率, 并且随盐浓度的增加加剧了这一趋势。这种现象不利于光固化 3D 打印, 盐的析出会导致顶部与底端的盐浓度呈现梯度的趋势且首尾端盐浓度差距较大, 不利于后续干燥及烧结过程。因此为了保证打印质量, 在 3D 打印时要选取新鲜配置的墨水, 控制盐含量的浓度不能超出 100%, 且新鲜配置好的墨水需要尽快打印( $\leq 6$  h)。

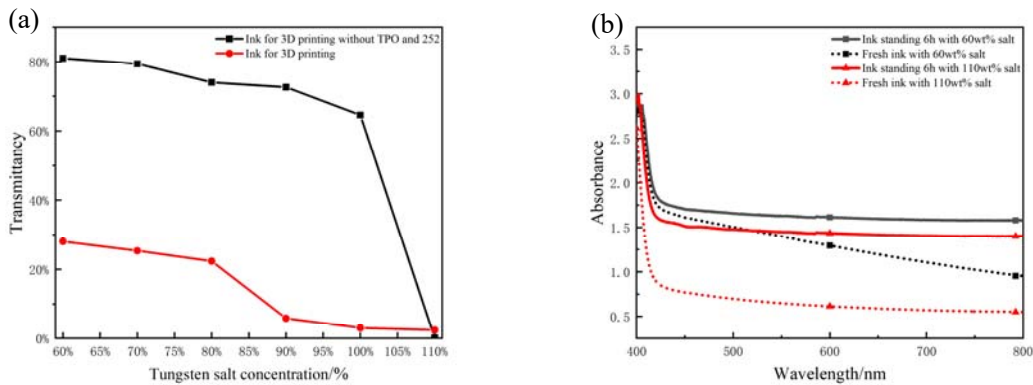


图2 (a)不同组分墨水的透光率;(b)不同组分静置与新配的墨水的光吸收度

Fig. 2 (a)Transmittance of different ink components; (b)Absorption of different components standing and fresh ink

图3所示为在385nmUV光辐照条件下墨水流变性能随辐照时间的变化。静置1min之后的墨水，在UV光的辐照下，墨水的弹性模量急剧上升，曲线呈现S形。这表明墨水的光固化反应迅速且稳定，适用于基于光聚合的3D打印。该聚合反应为典型的自由基聚合反应<sup>[22]</sup>，包括链引发、链增长、链终止和链转移4个阶段，聚合反应过程有4个阶段：诱导期、聚合初期、中期和后期，如图3所示。I.诱导期。由图3中可知，诱导期时间较短。这表明，光引发剂 nano-TPO 的活性较强，且引发产生的自由基被阻聚的程度较低。但是需要控制光引发剂的量，因为活性自由基的增加提高了光聚合的转化率和速率，然而，过量的自由基容易通过笼效应共轭并终止增殖反应影响打印精度<sup>[23]</sup>。II.聚合初期。墨水的弹性模量  $G'$  迅速提高，几乎呈现直线上升关系，体系固化速度较快。这表明透明墨水透光率较好，光聚合反应迅速，利于3D打印的快速成形，此时为光固化反应的链增长阶段。III.聚合中期。聚合大分子数量不断增加，因此阻碍了长链自由基的活动，也存在聚合大分子包裹活性自由基的现象，降低了链终止速率常数<sup>[24]</sup>。IV.聚合后期。墨水的  $G'$  增加减缓，并逐渐趋于平衡状态，该平坦区域属于在该UV功率下的反应终点，即链终止。由于活性单体浓度下降，反应速率逐渐变慢，曲线转为平缓，光聚合反应结束，曲线达到平台期，平台期的长度。这表明该UV体系自由基固化反应程度良好。

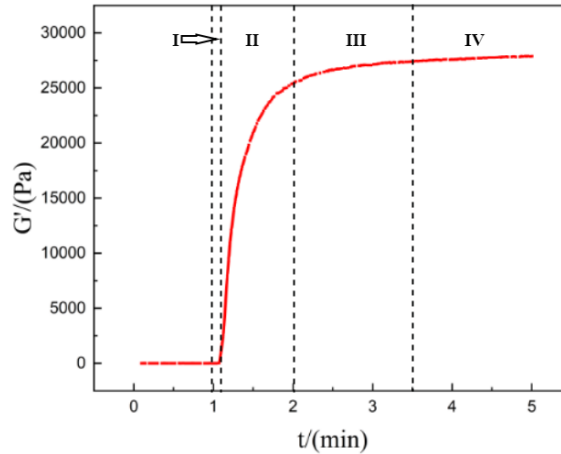


图3 墨水在UV流变下的存储模量

Fig. 3 Storage modulus under UV irradiation of the ink

## 2.2 硬质合金前驱体的3D打印

图4所示为硬质合金前驱体的3D打印过程。基于光聚合的数字光处理(DLP)打印的原理示意图如图4(a)所示。位于底部的UV灯在程序的控制下将一定图案的UV光向上投射(与幻灯片的投影类似),穿过料槽底部的透明膜,然后将位于透明膜与倒置打印平台间隙的液态墨水按时UV光图案固化并粘附在倒置打印平台上。在Z轴方向上,打印程序控制倒置打印平台与透明膜之间的间距,并且逐层增高,往复运动。最终以逐层叠加的方式进行3D打印。图4(b)和4(c)所示分别为本研究用于光固化打印的高钨盐浓度墨水和DLP打印的蜂窝结构。从本质上而言,该蜂窝结构是一种由盐、有机物和水组成的复合材料<sup>[25]</sup>,即含盐水凝胶(含水量为34 wt.%)。该结构中的水以非自由水、中间水、自由水的状态存在于凝胶体中,需通过干燥去除。根据干燥理论,中间水与自由水以先游离水,再自由水的状态通过干燥除去,而非自由水则较难除去。在干燥过程中,蜂窝结构内外的水存在浓度梯度,且表面水分蒸发更快,因此表层水被快速干燥。表层干燥后,有机物收缩逐渐形成紧密的密实层,阻碍水分由内向外扩散,使得干燥速度降低,最终整体结构在较慢的速度下完成干燥。此外,局部干燥速度的不同使得收缩不均匀,产生干燥应力。如果控制不当,则3D打印的结构会出现变形甚至开裂的现象<sup>[26]</sup>。因此,本研究采用慢速+快速的方式对蜂窝结构进行强制干燥。先将刚打印的蜂窝结构放置在室温环境中进行缓慢干燥,除去大部分游离水和未反应的丙烯酸;然后放入60℃的鼓风干燥箱内通过热风干燥,除去残留溶剂。图4(d)所示分别为干燥后的3D打印硬质合金前驱体。可见,蜂窝结构由无色透明状转变为了淡黄色的密实状,在整个干燥过程中的收缩率为10%左右。

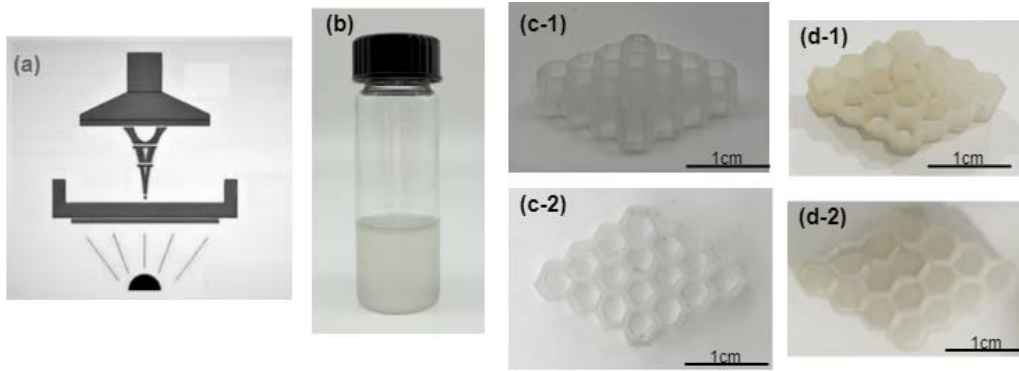


图4 光固化(DLP)3D打印技术及打印先驱体,即(a)光固化3D打印技术;(b)光固化打印所用的墨水;(c)打印后的湿凝胶结构,(d)干燥之后的结构

Fig. 4 DLP 3D printing technology and printing precursor, namely (a) light curing 3D printing technology, (b) Ink for photocuring printing ; (c) Wet gel structure after printing, (d) Structure after drying

### 2.3 后处理过程研究

图5所示为偏钨酸铵、乙酸钴、干燥后的3D打印凝胶及硬质合金先驱体的热重分析。如图5(a)所示,偏钨酸铵在 $N_2$ 气氛下加热会发生一系列分解反应。从室温到 $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,粉末质量下降约2.7%,这种变化是由此阶段粉末中结晶水的释放以及其他吸附气体发生逸出造成的。从 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,粉末继续失重,失重率约为4.5%,表明粉末中的铵根离子开始分解成 $NH_3$ 等气体逸出,与David等人<sup>[27]</sup>研究一致。从 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $460\text{ }^\circ\text{C}$ ,粉末质量继续降低,失重率为1.0%左右。这其中的主要原因为钨酸根分解生成氧化钨( $WO_3$ )所造成的失重。当温度超过 $460\text{ }^\circ\text{C}$ ,粉末分解完全,质量基本不变。粉末的总失重率为8.9 wt.%,与理论失重率8.7 wt.%相近似<sup>[28]</sup>。

如图5(b)所示,乙酸钴在 $N_2$ 气氛中受热发生了一系列分解失重反应。在室温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,乙酸钴受热失去结晶水,粉末失重率约为28.8%,与理论失重率28.9%相近。从 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,粉末失重率约为9.9%,因为C-C键的键强比C-O、Co-O键的键强都要弱,易断裂,因此根据失重率变化分析此时乙酸钴分解,失去了两个甲基,生成草酸钴<sup>[29]</sup>。从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $370\text{ }^\circ\text{C}$ ,草酸钴进一步分解生成 $Co_3O_4$ ,粉末失重率为26.8%。在 $370\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, $Co_3O_4$ 分解生成 $CoO$ ,粉末失重率为2.0%左右。这与朱二涛等人<sup>[30]</sup>的研究报道一致。在随后的升温过程中,粉末不再继续失重,表明乙酸钴已完全分解为稳定的 $CoO$ 。

在升温过程中,除了盐发生热分解之外,先驱体中的凝胶有机物也逐渐发生分解。图5(c)和(d)所示分别为干燥后的3D打印凝胶有机物及硬质合金先驱体的热重分析。由图5(c)可知,从室温升温到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,有机物质量下降缓慢,失重率为20%左右;从 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 继续升温至 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,有机物分解速度越来越快,在这 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度变化过程中,失重率达到了61.1%;而当温度超过 $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,有机物质量基本不变,表明已经分解完全。在有机物的整个热分解过程中,凝胶有机物总体失重率为91.2%,碳残留极低,也表明凝胶有机物通过热分解可以完全去除。硬质合金先驱体是凝胶有机物和钨盐与钴盐的复合体,其热分解过程也是

几者发复合分解,如图 5(d)所示。可见,前驱体质量随着温度的升高而减少。前驱体的质量,在室温至 400 °C 之间下降较快;而当温度高于 400 °C 之后则趋于平缓。这表明在高温后处理过程中,前驱体的升温速度在温度低于 400 °C 之前应当较为缓慢,在高于 400 °C 之后可适当增加。

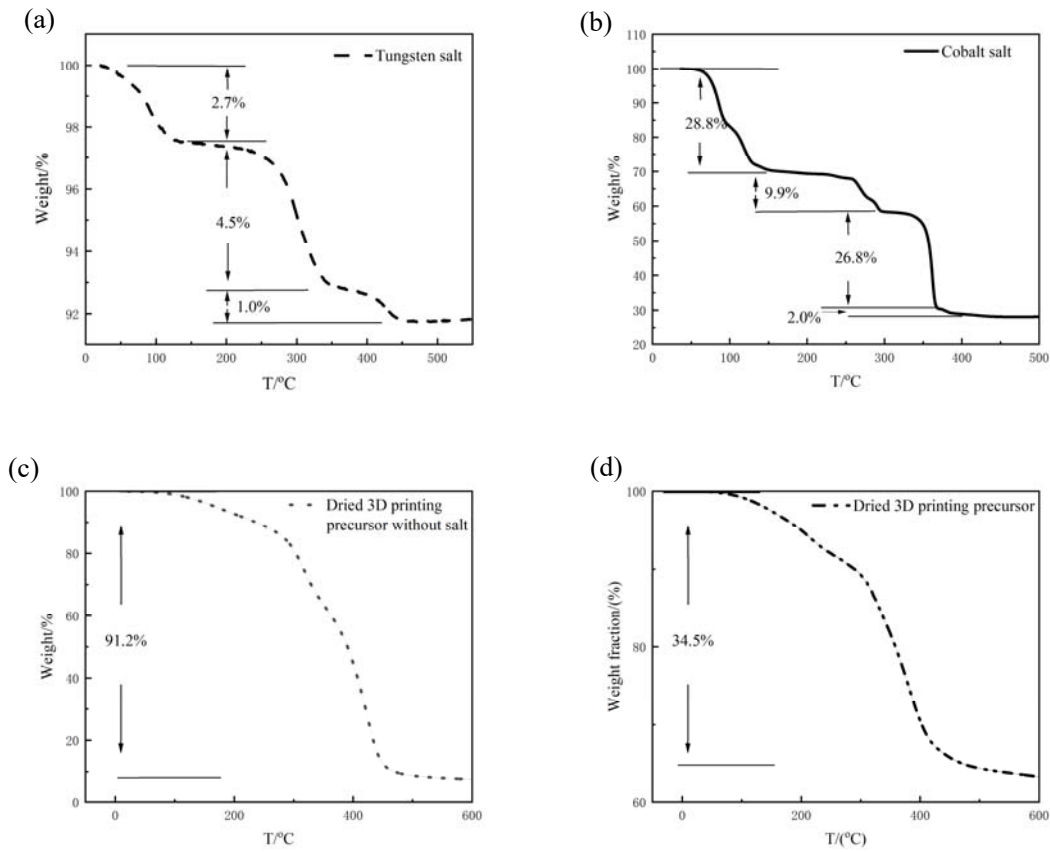
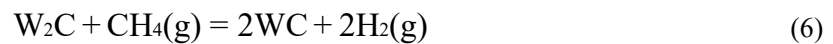
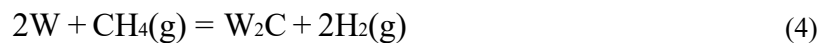
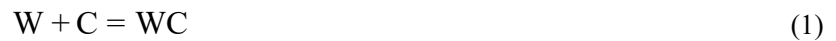


图 5 钨盐、钴盐、有机物及 3D 打印前驱体的热重分析, (a)钨盐; (b)钴盐; (c)不含盐干燥的 3D 打印前驱体; (d)干燥的 3D 打印前驱体

Fig. 5 TG-DSC analysis of tungsten salt, cobalt salt, organic compounds and 3D printing precursors, (a)tungsten salt; (b)cobalt salt; (c)3D printing precursors without salt; (d)3D printing precursors

如前所述, 3D 打印硬质合金前驱体是一个多组分组成的复杂体系, 需经过盐分解、还原和碳化转化为 WC 和 Co, 然后再经过高温烧结致密化为 WC-Co 硬质合金。惰性气氛中的热分析结果表明, 前驱体中的偏钨酸铵可最终转化为 WC, 而乙酸钴的最终产物为 CoO, 无法转化为金属 Co。羊建高等<sup>[31]</sup>研究表明, 在碳和氢气的双重还原作用下, Co 的还原温度较低, 钴的氧化物(CoO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)在极易被还原为 Co。结合硬质合金的烧结经验, 前驱体的后处理采取低温氢气气氛、中温真空气氛和高温惰性气氛的方式。在偏钨酸铵-乙酸钴体系中, 钴盐 200 °C 左右开始被还原为 Co, 400 °C 左右被大量的还原为 Co, 且均匀分布于钨碳周围, 对反应产生催化促进作用<sup>[31]</sup>。

在氢气气氛下, 偏钨酸铵在前期分解为氧化钨, 氧化钨在氢气还原成低价钨氧化物( $\text{WO}_{2.72}$  和  $\text{WO}_2$ ), 最终被还原为金属钨, 在温度低于  $500\text{ }^\circ\text{C}$  的还原碳化的过程中 C、H 会反应生成  $\text{CH}_4$  影响碳化过程<sup>[32]</sup>。在碳化过程中会存在以下一些反应, 见式(1)-(6)。钨的碳化过程呈  $\text{W} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$  的趋势, W 被碳化成 WC 和  $\text{W}_2\text{C}$ , 而  $\text{W}_2\text{C}$  不稳定, 又将被迅速碳化成  $\text{WC}$ <sup>[32]</sup>。钨盐、钴盐、有机物在较低的温度下分解得到了钨钴颗粒分散良好的前驱体, 且多在分子水平上进行分解, 前驱体中有机物良好的分散性和均匀性可以增加反应物的接触面积, 缩短碳原子与钨粒子之间的扩散距离, 从而减少反应所需的化学驱动力, 使反应更加充分, 这与赵志伟等<sup>[33]</sup>原位前驱体制备钨铬硬质合金的方法一致。在传统的粉末冶金工艺中, 炭黑颗粒只能附着在团聚体表面, 而不能渗透到团聚体内部。因此, 该方法具有反应温度低( $1000\text{ }^\circ\text{C}$ )、反应时间短、分散性好等优点。



传统的粉末冶金手段中, 根据 W-C 相图利用炭黑控制配碳量是至关重要的一步。本研究的碳来源于以有机物为碳源的裂解碳, 因此前驱体的碳化效果和最终碳含量由有机物的含量直接决定。为了确定最佳钨盐/有机物比例, 在考虑有机物分解等造成碳流失的基础上, 本文进一步研究钨盐/有机物比例对碳热还原相变过程的影响。图 6 所示为不同钨盐/有机物比例的前驱体在氢气-真空-氮气工艺下  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  还原碳化后的 XRD 衍射图谱。可见, 当钨盐/有机物比例低于 0.85 时, 前驱体裂解-还原-碳化反应产物为纯 WC 相。当钨盐/有机物比例介于 0.85-1.14 之间时, 反应产物为 WC 和  $\text{W}_2\text{C}$  的混合物。其中, WC 为主要相,  $\text{W}_2\text{C}$  在高温下并不稳定, 碳含量充足时会被迅速碳化成 WC。当钨盐/有机物比例为 1.42 时, 反应产物中 W 相的含量明显大于其他样品, 且出现了未碳化的  $\text{WO}_3$ 。这表明当盐含量增多时, 有机物的碳源已不足以支撑后续碳化结果, 且前期还原阶段时间较短, 不足以将前驱体还原充分, 因此很难完全碳化。碳热还原过程实际上是碳颗粒的扩散过程, 有机碳颗粒小且分布均匀, 碳原子很容易扩散到其表面并与之直接反应。然而对于粒度大、团聚量多、分散性差的氧化钨, 很难与碳颗粒充分接触, 部分被还原为 W 后, 粉末中仍然存在少量的氧化钨<sup>[34]</sup>。

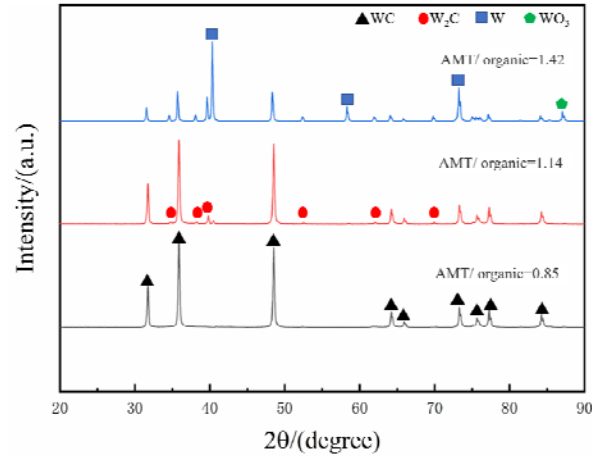


图6 钨盐/有机物比例对最终产物的影响

Fig. 6 Effect of tungsten salt /AA ratio on final product

## 2.4 3D 结构硬质合金

图7所示为最终获得的3D打印蜂窝结构硬质合金及其XRD衍射图谱。如图7(a)所示,蜂窝结构硬质合金在高温后处理过程中未被破坏,结构保持完整,且表面光滑,质量良好。XRD衍射图谱(见图7(b))表明先驱体经过还原碳化烧结之后,由于有机物含量的不足,导致碳化不充分。在烧结完成的WC-Co硬质合金中,出现了WC、Co的峰。这初步证实本文提出的间接光固化3D打印硬质合金切实可行。但是在后处理过程中,表层有机物分解和气体逸出导致出现碳挥发和钴损失,分别导致因碳源不充分从而出现缺碳相 $\text{Co}_3\text{W}_{10}\text{C}_{3.4}$ ,因钴相不足而产生的蜂窝结构硬质合金致密度不足和强度较低等问题。这些问题有待后续进一步研究解决。虽然物相纯度和强度方面仍然存在一些问题,但是间接光固化3D打印硬质合金显示出了明显的优势。例如,本文制备的3D打印硬质合金,比SLS/SLM<sup>[4-6]</sup>制备的表面质量更优,无需后续表面处理,比BJP<sup>[18]</sup>制备的结构复杂度更高。

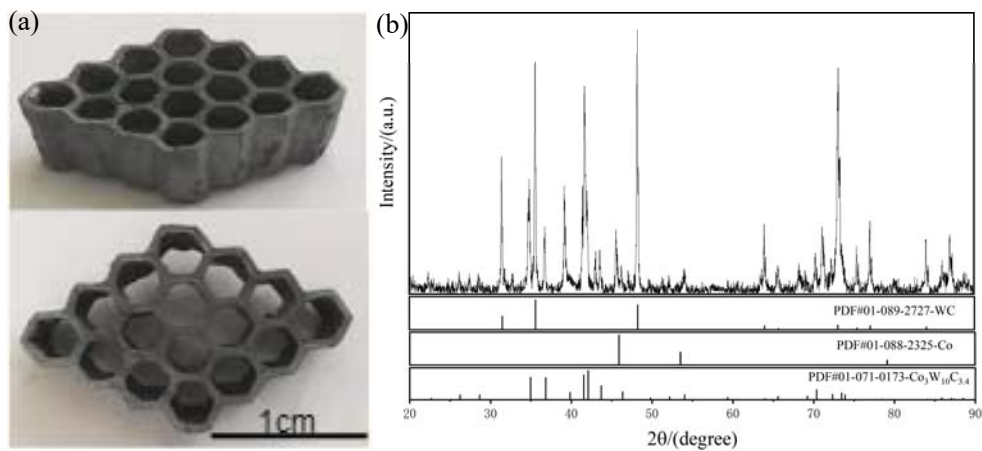


图7 3D 打印硬质合金, (a)烧结产品; (b)XRD 结果

Fig. 7 3D printed cemented carbide, (a) sintered products; (b) XRD results

### 3 结论

1)提出了一种基于光固化 3D 打印硬质合金的方法,即以钨盐和钴盐为原料,并借助光辐照聚合,光固化打印硬质合金前驱体坯体,再通过后处理——高温还原/碳化并烧结致密化为硬质合金,并初步证实该方法切实可行。

2)在综合考虑墨水稳定性和最终碳化钨转化率基础上,优化的墨水配方为:水/丙烯酸比值为 2.5,偏钨酸铵溶解度为 100%以下,TPO 和 PEGDA 的加入量为溶剂质量的 2%。

3)在高温后处理过程中,3D 打印硬质合金前驱体内的偏钨酸铵、乙酸钴和有机物发生分解、还原和碳化等一系列反应。偏钨酸铵首先分解为氧化钨,再在氢气气氛下被还原为纯钨,然后与有机物分解产生的碳源依次发生碳化为  $W_2C$  和 WC。当钨盐/有机物比例低于 0.85 时,高温后处理产物为纯 WC 相;当钨盐/有机物比例介于 0.85-1.14 之间时,产物为 WC 和  $W_2C$ ;当钨盐/有机物比例为 1.42 时,产物中的 W 相含量明显增加,并且出现未碳化的  $WO_3$ 。

4)最终获得的 3D 打印蜂窝结构硬质合金,结构完整、表面光滑,优于 SLS 和 BJP 等其他 3D 打印方法制备的。该结构主要物相为 WC 和 Co,但含有少量因碳挥发等而产生的缺碳相  $Co_3W_{10}C_{3.4}$ 。有待后续研究进一步研究解决物相纯度和强度的问题。

### REFERENCES

- [1] XIE Chen-hui, HUANG Ji-wu, TANG Yun-feng, et al. Effects of deep cryogenic treatment on microstructure and properties of WC-11Co cemented carbides with various carbon contents[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9):3023-3028.
- [2] 郭圣达, 鲍瑞, 易健宏, 等. SPS 制备含钼 WC-6Co 硬质合金的工艺性能[J]. 中国有色金属学报, 2018,28(03):556-564.  
GUO Sheng-da, BAO Rui, YI Jian-hong, et al. Effects of SPS sintering parameters on microstructure and properties of WC-6Co cemented carbides with Mo addition[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(03): 556-564.
- [3] WANG Kai-fei, ZHANG Guo-hua. Synthesis of high-purity ultrafine tungsten and tungsten carbide powders[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(6): 1697-1706.
- [4] BALLA V, BOSE S, BAND YOPADHYAY A. Microstructure and wear properties of laser deposited WC-12%Co composites[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010,527(24-25):6677-6682.
- [5] LAOUI T, FROYEN L, KRUTH J. Effect of mechanical alloying on selective laser sintering of WC-9Co

- powder[J]. Powder Metallurgy, 1999,42(3):203-205.
- [6] KRUTH J, LEVY G, KLOCKE F, et al. Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing[J]. CIRP annals, 2007,56(2):730-759.
- [7] KUMAR S, KRUTH J. Effect of bronze infiltration into laser sintered metallic parts[J]. Materials & design, 2007,28(2):400-407.
- [8] KUMAR S. Manufacturing of WC-Co moulds using SLS machine[J]. Journal of materials processing technology, 2009,209(8):3840-3848.
- [9] GU Dong-dong, SHEN Yi-fu, DAI Peng, et al. Microstructure and property of sub-micro WC-10%Co particulate reinforced Cu matrix composites prepared by selective laser sintering[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006,16(2):357-362.
- [10] GU Dong-dong, SHEN Yi-fu. WC-Co particulate reinforcing Cu matrix composites produced by direct laser sintering[J]. Materials Letters, 2006,60(29-30):3664-3668.
- [11] GU Dong-dong, SHEN Yi-fu. Direct laser sintered WC-10Co/Cu nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2008,254(13):3971-3978.
- [12] UHLMANN E, BERGMANN A, GRIDIN W. Investigation on additive manufacturing of tungsten carbide-cobalt by selective laser melting[J]. Procedia Cirp, 2015,35:8-15.
- [13] KUMAR S. Process chain development for additive manufacturing of cemented carbide[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018,34:121-130.
- [14] 林涛, 王志, 邵慧萍, 等. 一种3D打印制造硬质合金的方法[P]. 2015, CN201510107078.8.  
LIN Tao, WANG Zhi, SHAO Hui-ping, et al. A method of making cemented carbide by 3D printing[P]. 2015, CN201510107078.8.
- [15] LENGAUER W, DURETEK I, SCHWARZ V, et al. Preparation and properties of extrusion-based 3D-Printed hardmetal and cermet parts[J]. Euro PM2018, Hard Metals AM, 2018.
- [16] ZHANG Xin-yue, GUO Zhi-meng, CHEN Cun-guang, et al. Additive manufacturing of WC-20Co components by 3D gel-printing[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018,70:215-223.
- [17] 王小锋, 孙月花, 彭超群, 等. 直写成型用悬浮液的设计[J]. 无机材料学报, 2015,30(11):1139-1147.  
WANG Xiao-feng, SUN Yue-hua, PENG Chao-qun, et al. Suspensions Designed for Direct Ink Writing[J]. Journal of Inorganic Materials, 2015,30(11):1139-1147.
- [18] ENNETI R, PROUGH K, WOLFE T, et al. Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing

- (BJ3DP) technology[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018,71:28-35.
- [19] LARUSH L, KANER I, FLUKSMAN A, et al. 3D printing of responsive hydrogels for drug-delivery systems[J]. *Journal of 3D printing in medicine*, 2017,1(4):219-229.
- [20] 刘永生, 吴海霞. 离子交换法制取偏钨酸铵[J]. *中国钨业*, 1994 (5): 16-18.
- LIU Yong-sheng, WU Hai-xia. Preparation of ammonium metatungstate by ion exchange method[J]. *China Tungsten Industry*, 1994 (5): 16-18.
- [21] KATSUTO H, OKAMOTO R, SUMI T, et al. Ion Size Dependences of the Salting-Out Effect: Reversed Order of Sodium and Lithium Ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2021..
- [22] DOĞRUYOL Z, ARSU N, DOĞRUYOL S K, et al. Producing critical exponents from gelation for various photoinitiator concentrations; a photo differential scanning calorimetric study[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2012,74(1):181-185.
- [23] LIU Zhu, HONG Peng, HUANG Zi-ying, et al. Self-healing, reprocessing and 3D printing of transparent and hydrolysis-resistant silicone elastomers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,387:124-142.
- [24] 罗开元, 黄蓓青, 魏先福, 等. 基于流变动力学的 UV 体系固化速度表征方法研究[J]. *北京印刷学院学报*, 2012,20(06):24-27.
- LUO Kai-yuan, HUANG Bei-qing, WEI Xian-fu, et al. The Characterization Method of Curing Rate of UV Curing System Based on Rheokinetics[J]. *Journal of Beijing Institute of Graphic Communication*, 2012,20(06):24-27.
- [25] WANG X, GUO W, ABU-REZIQ R, et al. High-Complexity WO<sub>3</sub>-Based Catalyst with Multi-Catalytic Species via 3D Printing[J]. *Catalysts*, 2020,10(8):840.
- [26] COOPERSTEIN I, SHUKRUN E, PRESS O, et al. Additive manufacturing of transparent silica glass from solutions[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2018,10(22):18879-18885.
- [27] HUNYADI D, SAJÓ I, SZILÁGYI I M. Structure and thermal decomposition of ammonium metatungstate[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2014,116(1):329-337.
- [28] 朱二涛, 羊建高, 戴煜, 等. 喷雾干燥-煅烧制备钨钴氧化物粉末的反应机理[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2015, 20(2): 175-181.
- ZHU Er-tao, YANG Jian-gao, DAI Yu, et al. Reaction mechanism of W-Co oxide powders prepared by spray drying-calcination method[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2015, 20(2): 175-181.
- [29] 张克立, 贾漫珂, 汤昊, 等. 乙酸钴热分解机理研究[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2002(04):409-412.

- ZHANG Ke-li, JIA Man-ke, TANG Hao, et al. The Thermal Decomposition Mechanism of Cobaltous Acetate[J]. Journal of Wuhan University (Natural Science Edition), 2002(04):409-412.
- [30] 羊建高, 吕健, 朱二涛, 等. 连续还原碳化法制备纳米 WC-Co 复合粉研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013,4(05):23-27.
- YANG Jian-gao, LÜ Jian, ZHU Er-tao, et al. Preparation of nanophase WC-Co composite powder by continuing reduction carbonization[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013,4(05):23-27.
- [31] 吕健, 羊建高, 陈颢, 等. 喷雾干燥与低温还原碳化法制备纳米晶 WC-Co 复合粉末[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013,18(6):835-839.
- LÜ Jian, YANG Jian-gao, CHEN Hao, et al. Preparation of nanocrystalline WC-Co composite powder by spray-drying and low temperature reduction-carbonization process[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013,18(6):835-839.
- [32] GUO Sheng-da, YU Fei, ZHOU Yang, et al. Investigation on reduction and carbonization process of WC-Co composite powder obtained by In situ synthesis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019,775:1086-1093.
- [33] ZHAO Zhi-wei. Synthesis of  $V_8C_7$ - $Cr_3C_2$  nanocomposite via a novel in-situ precursor method[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016,56:118-122.
- [34] WU Hao-yang, WANG Qian-yu, QIN Ming-li, et al. Synthesis of tungsten carbide nanopowders by direct carbonization of tungsten oxide and carbon: Effects of tungsten oxide source on phase structure and morphology evolution[J]. Ceramics International, 2020,46(7):8787-8795.

## 3D printed cemented carbide: indirect preparation from precursors by photocuring printing

WANG Xin-yu<sup>1</sup>, FENG Yan<sup>1</sup>, ZAN Xiu-qi<sup>2</sup>, SHI Kai-hua<sup>3</sup>, SHU Jun<sup>3</sup>, LIAO Jun<sup>3</sup>, PENG Chao-qun<sup>1</sup>, WANG Ri-chu<sup>1</sup>, MAGDASSI Shlomo<sup>4</sup>, WANG Xiao-feng<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

3. Zigong Cemented Carbide Corp. R&D Centre, Zigong 643011, China;

4. Casali Center of Applied Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel)

**Abstract:** In order to obtain 3D printed cemented carbide, this paper proposed a method based on photocuring 3D printing technology. Tungsten salt and cobalt salt were used as raw materials to print

precursors by light irradiation polymerization. The precursors were sintered and densified into cemented carbide after high temperature reduction/carbonization. In this paper, apparatuses such as rheometer, UV spectrophotometer, synchronous thermal analyzer and X-ray diffractometer were used to study the UV rheological properties and stability of inks, the phase transformation process of precursors, and the effect of the ratio of tungsten salt to organic matter on the final product. Finally, 3D printed carbide parts with honeycomb structure were obtained. The results are as follows: in optimized ink, the ratio of water to acrylic acid is 2.5, the solubility of ammonium metatungstate is less than 100%, and the amount of TPO and PEGDA is 2% of the solvent mass. In post-treatment processing, a series of reactions including decomposition, reduction and carbonization occur. Ammonium metatungstate is subsequently decomposed to tungsten oxide, reduced to pure tungsten in hydrogen atmosphere, and carbonized to  $W_2C$  and WC. As the ratio of tungsten salt to organic matter is lower than 0.85, the product is pure WC. Finally, the 3D printed honeycomb cemented carbide possesses complete structure and smooth surface, whose main phases are WC and Co.

**Key words:** 3D printing; Cemented carbide; Light curing; Tungsten carbide; Water-based ink

---

**Foundation item:** Project(2020JJ4729) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China; Project(HUCNN-CSU-2019) supported by Joint funding of The Hebrew University and Central South University.

**Corresponding author:** WANG Xiao-feng; Tel: +86-13467516329; E-mail: 13467516329@163.com