

金属粉末 3D 打印用粘结剂的合成及应用研究

崔刚¹, 王春艳¹, 严生辉², 李兵¹, 邢金龙¹, 杨洋¹, 张龙江²

(1. 共享新材料(山东)有限公司, 山东潍坊 261312; 2. 共享智能装备有限公司, 宁夏银川 750021)

摘要: 合成了一种金属粉末3D打印用粘结剂, 进行了外观、黏度、电导率、pH、表面张力等理化指标检测, 研究了粘结剂饱和度、烘干温度、烘干时间对生坯试样抗压强度的影响, 对脱脂烧结体进行性能测试、金相图分析并对粘结剂存放稳定性进行验证。结果表明, 该粘结剂体系稳定, 可满足金属粉末3D打印应用要求, 是一种性能良好的金属粉末3D打印用粘结剂。

关键词: 粘结剂; 3D打印; 金属粉末; 抗压强度; 脱脂烧结

3D打印技术又称增材制造, 是一种以数字模型文件为基础, 运用金属、陶瓷、塑料、型砂等可粘合材料, 通过逐层打印的方式来构造物体的技术。3D打印概念可追溯到20世纪70年代, 该技术自诞生以来, 在模具制造、工业设计、建筑、汽车、医疗、航空航天等领域实现了快速发展及应用^[1-2]。此后, 3D打印技术也进入铸造领域, 给传统铸造行业带来了颠覆性的变革, 近些年来在铸造领域也取得了不错的进展^[3-5]。

金属材料3D打印技术作为3D打印体系中最前沿和最有潜力的技术, 是先进制造技术的重要发展方向。金属材料3D打印工艺根据成形原理分为粉末床熔融、定向能量沉积、粘结剂喷射、材料喷射、薄材叠加等几种。国内外目前对于粉末床熔融和定向能量沉积等技术研究较多, 对于粘结剂喷射技术的研究相对较少, 粘结剂喷射技术由于其生产成本低、周期短等优点, 在需要快速制造铸件的制造行业中具有巨大的应用潜力^[6-7]。

3D打印用粘结剂作为金属粉末粘结剂喷射工艺中最重要的辅助材料, 需要有制备简单、成本低、粘接强度高、性能稳定、环保无害等特点, 以便于其推广应用^[8]。随着金属粉末3D打印粘结剂喷射工艺的不断深入研究, 研究满足金属粉末3D打印粘结剂喷射技术需求的粘结剂对于推进金属粉末材料3D打印以及铸造行业的发展具有重要意义。

本文研究了一种理化指标满足金属粉末3D打印粘结剂喷射工艺技术要求、脱脂烧结后不影响金属铸件性能、可长期稳定储存的金属粉末3D打印用粘结剂。

1 试验材料和设备

试验材料: 水、N-乙基酰胺类聚合物、高沸点醇类、高沸点醚类、pH调节剂、316L不锈钢粉末等。合成设备: 集热式恒温加热磁力搅拌器、500 mL玻璃三口瓶、水银温度计(0~100 ℃)、直形冷凝管、电子秤(0.01 g)等。成形与检测设备: AJM160粘结剂喷射金属3D打印设备、旋转黏度计、密度计、酸度计、电导率仪、表面张力测定仪、电热鼓风干燥箱、抗压强度试验机、真空烧结炉、金相图像分析仪等。

作者简介:

崔刚(1987-), 男, 工程师, 主要从事铸造粘结剂及铸造辅材的研究。E-mail: cigar0912@163.com

中图分类号: TG211

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

06-0737-05

基金项目:

宁夏回族自治区重点研发计划项目资助, 项目编号: 2022BDE02014。

收稿日期:

2023-01-11 收到初稿,
2023-02-16 收到修订稿。

2 粘结剂合成及理化指标检测

2.1 粘结剂的合成

先将N-乙烯基酰胺类聚合物和水加入三口瓶中，开启搅拌，升温至50~60℃，保温直至聚合物完全溶解。再依次加入高沸点醇类、高沸点醚类搅拌均匀。最后加入适量pH调节剂，调节粘结剂pH至控制范围内。

该粘结剂体系中，N-乙烯基酰胺类聚合物是一类优异的水溶性高分子化合物，不仅极易溶于水还能

溶于大部分有机溶剂。其具有优良的粘接性能，可作为纸张、玻璃、塑料和金属的粘接剂，常温下性能稳定，不会发生明显的化学变化，在空气中加热才会发生交联反应，生成不溶于水的化合物。

2.2 理化指标及检测结果

试验合成的粘结剂25℃时主要理化指标控制范围及检测结果见表1。该控制范围经验证明，可满足金属粉末3D打印设备的使用要求。

表1 粘结剂理化指标及检测结果
Table 1 Physical and chemical properties test results of the binder

项目	外观	黏度/(mPa·s)	密度/(g·mL ⁻¹)	电导率/(μs·cm ⁻¹)	pH	表面张力/(mN·m ⁻¹)	杂质含量/%
控制范围	无色至浅黄色透明液体	≤12	1.0~1.2	≤800	4-7	≤35	≤0.06
检测结果	淡黄色透明液体	10.2	1.036	479	5.52	29.7	0.02

3 试验方法与及结果分析

试验使用的3D打印设备为共享智能装备公司AJM160粘结剂喷射金属3D打印设备。试验使用的金属粉末为316L不锈钢粉末，其部分性能参数见表2。

试验用打印机主要参数为：工作箱尺寸160 mm × 65 mm × 65 mm，打印层厚为0.04~0.06 mm，灯管烘烤温度为40~60℃，辊子转速≥500 rmb。试验打印的抗压强度检测试样尺寸为直径10 mm，高度10 mm的小圆柱（图1）。

按照以上打印参数进行打印，打印结束后将工作箱取出，放入烘箱进行烘干硬化，烘干后冷却至室温取出工作箱清粉，将抗压强度生坯试样（以下简称生

坯试样）清出，进行抗压强度检测（图2）。

3.1 粘结剂饱和度对生坯试样抗压强度的影响

粘结剂饱和度即打印时粘结剂的体积占粉末床孔隙体积的百分比，一般粘结剂饱和度越高代表粘结剂加入比例越高，粘结剂饱和度对坯体的最终烧结件质量有重要的影响。分别按20%、40%、60%、80%、100%的粘结剂饱和度进行打印，打印结束后将工作箱取出放入烘箱进行烘干^[9]。为使溶剂完全烘干且聚合物完全反应固化，烘干温度设定为240℃，烘干时间设定为8 h。

图3所示结果为粘结剂饱和度对生坯试样抗压强度

表2 不锈钢粉性能参数
Table 2 Performance parameters of the stainless steel powder

粒度分布/μm	霍尔流速/[s·(50 g) ⁻¹]	松装密度/(g·cm ⁻³)	振实密度/(g·cm ⁻³)	氧含量(1×10 ⁻⁶)
15-53	10	3.15	4.67	≤650

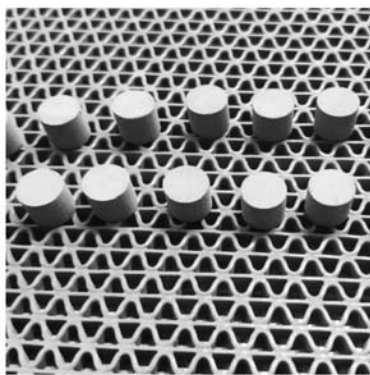


图1 小圆柱生坯试样

Fig. 1 Small cylindrical green test samples

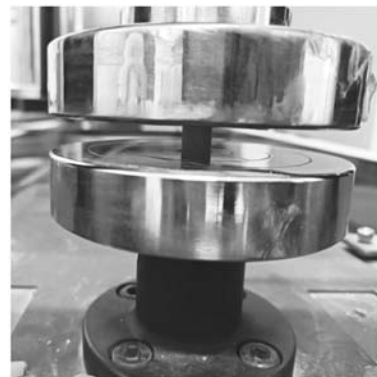


图2 小圆柱生坯试样抗压强度检测

Fig. 2 Compressive strength test of the small cylindrical green test samples

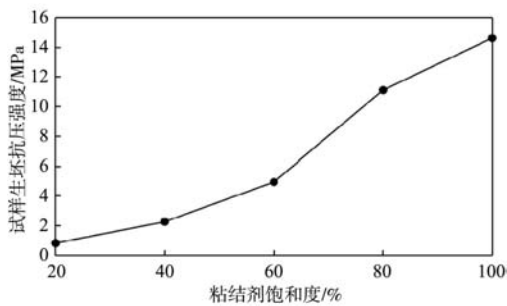


图3 粘结剂饱和度对生坯试样抗压强度影响曲线

Fig. 3 The influence curve of the binder saturation on the compressive strength of the green test samples

的影响。由图3可知,随着粘结剂饱和度由20%增加至100%,生坯试样抗压强度由0.82 MPa增大至14.63 MPa。

在金属粉末3D打印生产中,增大粘结剂饱和度有利于提高生坯强度,较高的生坯强度有利于生坯烘干后清粉,可避免在清粉时由于强度不足导致生坯损坏。但粘结剂饱和度提升意味着粘结剂加入量的提升,会造成打印成本的增加。综合考虑生坯强度和打印成本,在满足生坯可正常清粉的前提下,应尽量减少粘结剂加入量也就是降低粘结剂饱和度。在实际清粉过程中,生坯试样抗压强度 ≥ 4.5 MPa即可满足生坯的清粉要求。在此条件下,60%的粘结剂饱和度生坯试样的抗压强度为4.95 MPa,可满足清粉强度要求。因此,打印时该粘结剂的最佳饱和度为60%。

3.2 烘干温度对生坯试样抗压强度的影响

按60%的粘结剂饱和度进行打印,打印结束后将工作箱取出,分别按160℃、180℃、200℃、220℃、240℃在烘箱进行烘干硬化。烘干时间均设定为8 h。

图4所示结果为烘干温度对生坯试样的强度的影响。由图可知,在60%的粘结剂饱和度及烘干时间为8 h时,随着烘干温度的提高,生坯试样抗压强度逐渐增大。当烘干温度达到200℃以上,生坯试样抗压强度不再显著增加。且当烘干温度达到200℃时,生坯试样抗压强度达到4.5 MPa,满足清粉强度要求。因此,在

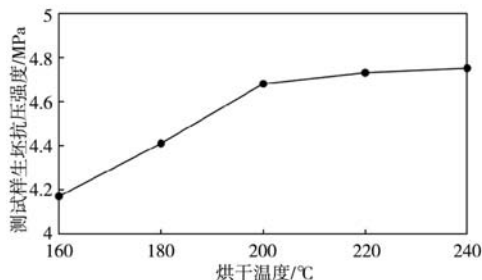


图4 烘干温度对生坯试样抗压强度影响曲线

Fig. 4 The influence curve of the drying temperature on the compressive strength of the green test sample

此条件下,生坯试样的最佳烘干温度为200℃。

3.3 烘干时间对生坯试样抗压强度的影响

按60%的粘结剂饱和度进行打印,打印结束后将工作箱取出,烘干温度均设定为200℃,分别按2 h、3 h、4 h、5 h、6 h、7 h、8 h在烘箱进行烘干。

图5所示结果为烘干时间对生坯试样抗压强度的影响。由图可知,在60%的粘结剂饱和度及烘干温度为200℃时,随着烘干时间的增加,生坯试样抗压强度逐渐增大,但烘干时间到7 h以上,生坯试样抗压强度不再显著增加。当烘干时间为6 h时,生坯试样抗压强度达到4.5 MPa,满足清粉强度要求。因此,在此条件下,生坯试样的最佳烘干时间为6 h。

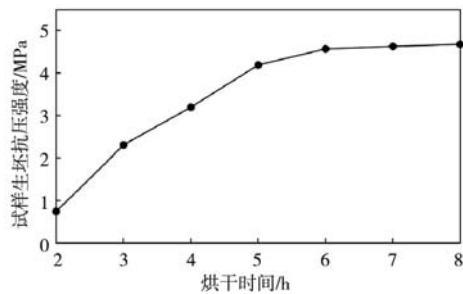


图5 烘干时间对生坯试样抗压强度影响曲线

Fig. 5 The influence curve of the drying time on the compressive strength of the green test samples

3.4 生坯脱脂烧结测试

将烘干后的生坯置于氩气氛围保护的烧结炉内,以5℃/min的速度升温至600℃保温60 min进行脱脂,然后升温至1 150℃保温80 min进行烧结,得到烧结试样^[10]。烧结试样的组织金相图见图6,烧结试样表面形貌平整,晶粒细小均匀,无明显缺陷。表3为烧结试样的性能检测结果及其与316L不锈钢粉末冶金成形工艺试样的性能对比。结果表明,粘结剂经过烘干及脱脂

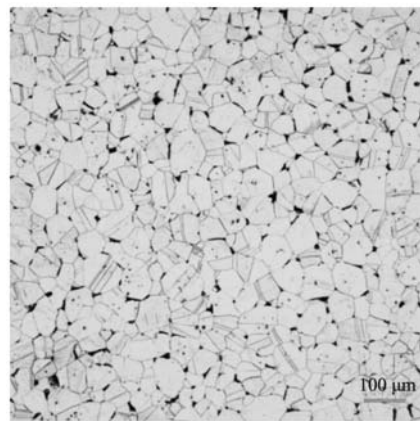


图6 烧结试样的金相图

Fig. 6 Metallographic image of the sintered specimen

表3 最终制件性能检测结果及对比
Table 3 Performance test results and comparison of final parts

成形方式	抗拉强度/MPa	伸长率/%	密度/(g·cm ⁻³)	致密度/%	尺寸收缩率/%
粘结剂喷射成形	520~560	42~58	7.78~7.85	99.2~99.6	18~24
粉末冶金成形	≥480	≥40	7.87~7.98	≥98	

烧结后对烧结试样的微观组织没有影响,采用粘结剂喷射3D打印成形工艺最终制件试样的抗拉强度、伸长率、致密度等性能检测结果均满足粉末冶金成形工艺的性能要求,采用粘结剂喷射成形打印工艺可满足复

杂件、薄壁件、小型件等制品的一些特殊要求,具有粉末冶金成形工艺无法达到的优势。图7为脱脂烧结后的小工艺品成品。



图7 脱脂烧结后的小工艺品

Fig. 7 Small crafts after degreasing and sintering

3.5 粘结剂存放稳定性验证

为验证粘结剂的存放稳定性,将其在室温存放4个月,每隔1个月进行理化指标及生坯试样抗压强度检测。表4为该粘结剂常温存放稳定性验证结果。由表4

可知,该金属粉末3D打印粘结剂在存放4个月后,除黏度略微变大外,其余理化性质及生坯试样抗压强度均未发生明显变化,表明该粘结剂体系稳定,可以长期存放使用。

表4 粘结剂存放稳定性验证
Table 4 Storage stability verification of the binder

存放时间	外观	黏度/(mPa·s)	电导率/($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	密度/(g·mL ⁻¹)	pH	表面张力/(mN·m ⁻¹)	生坯试样强度/MPa
1天	淡黄色透明液体	10.2	479	1.036	5.52	29.7	4.59
1月	浅黄色透明液体	10.3	478	1.036	5.51	29.9	4.56
2月	浅黄色透明液体	10.3	478	1.036	5.53	29.8	4.63
3月	浅黄色透明液体	10.6	480	1.037	5.54	29.9	4.61
4月	浅黄色透明液体	10.9	481	1.037	5.52	29.9	4.66

4 结论

(1) 该粘结剂主要原材料应用广泛,理化指标可满足金属粉末3D打印机应用要求,合成工艺简单,具有良好的应用前景。

(2) 通过打印生坯试样及烘干后抗压强度测试,确定最佳粘结剂饱和度为60%,最佳烘干温度为200℃,最佳烘干时间为6h,生坯试样抗压强度可达到4.5MPa,

满足清粉要求。

(3) 对脱脂烧结后的烧结试样进行金相组织分析及指标检测,各项指标良好,满足粉末冶金成形工艺性能要求。

(4) 对粘结剂常温存放稳定性进行验证,存放4个月后除黏度略微变大外,其余理化性质及生坯试样抗压强度均未发生明显变化,可长期存放使用。

参考文献:

- [1] 马晓坤, 侯建峰, 孟宪东, 等. 3D打印技术的发展及应用现状 [J]. 化学工程与装备, 2020 (12): 246-248.
- [2] 孟伟. 3D打印技术及应用趋势分析 [J]. 科技创新与应用, 2021 (11): 146-148.
- [3] 史玉升. 用3D打印技术改造和提升传统铸造业: 范围、现状、趋势 [C]//2019中国铸造活动周论文集.
- [4] 蒙南华, 田永刚, 郝鹏, 等. 铸造型砂3D打印机应用及其效率提升的研究 [J]. 中国铸造装备与技术, 2021, 56 (3): 11-15.
- [5] 卢宝盛, 程东霞. 3D打印砂芯技术在铸件开发中的应用 [J]. 铸造技术, 2021, 42 (12): 1026-1029, 1037.
- [6] 柳朝阳, 赵备备, 李兰杰, 等. 金属材料3D打印技术研究进展 [J]. 粉末冶金工业, 2020, 30 (2): 8-89.
- [7] 李勇杰, 黄治俭, 廖荆. 激光3D打印技术最新进展及发展趋势 [C]//全国第十六届红外加热暨红外医学发展研讨会论文及论文摘要集, 315-319.
- [8] 李婷婷, 左华江, 唐春怡, 等. 粘接成型3D打印用胶粘剂的研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2020, 29 (12): 59-63.
- [9] 李永洪, 叶春生, 伍乘星. 微喷射粘结成形坯体烧结尺寸预测 [J]. 新技术新工艺, 2022 (4): 44-50.
- [10] 柯美元, 吴裕农. 烧结气氛对不锈钢粉末烧结性能的影响 [J]. 顺德职业技术学院学报, 2007 (3): 27-30.

Synthesis and Application of Binder for Metal Powder 3D Printing

CUI Gang¹, WANG Chun-yan¹, YAN Sheng-hui², LI Bing¹, XING Jing-long¹, YANG Yang¹, ZHANG Long-jiang²

(1. KOCEL New Materials(Shandong)Co., Ltd., Weifang 261312, Shandong, China; 2.KOCEL Intelligent Equipment Co., Ltd., Yingchuan 750021, Ningxia, China)

Abstract:

A binder for metal powder 3D printing was synthesized, and physical and chemical indicators such as appearance, viscosity, electrical conductivity, pH, surface tension, etc. were tested. The influence of binder saturation, drying temperature and drying time on the compressive strength of green samples were studied, and The properties of degreasing sintered body were tested, metallographic analysis was carried out and the storage stability of binder was verified. The results showed that the binder system was stable, can meet the application requirements of the metal powder 3D printing, and was a good binder for the metal powder 3D printing.

Key words:

binder; 3D printing; metal powder; compressive strength; degreasing sintering
