

# 粘结剂喷射增材制造水溶性盐芯材料与性能研究

龚小龙<sup>1, 2</sup>, 赵建伟<sup>2</sup>, 杨力<sup>2</sup>, 樊自田<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430070;

2. 华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 具有复杂空间结构内腔的铝(镁)合金铸件对型芯的性能和结构提出了更高的要求, 特别是对高强度和易溃散的复杂薄壁结构型芯的需求越来越大, 而基于模具成形工艺难以满足该类型芯的整体快速制备。本文采用粘结剂喷射增材制造技术整体成形水溶性硫酸钠-氯化钠复合盐芯, 研究了氧化铝含量和氯化钠粒径对粘结剂喷射增材制造盐芯组织和性能的影响。结果表明, 氧化铝含量为40 wt.%、氯化钠粒径( $D_{50}$ )为7.6  $\mu\text{m}$ 时, 水溶性盐芯的抗弯强度达30.02 MPa, 水溶速率为110.96 g/(min·m<sup>2</sup>), 表现出优异的力学性能和水溶溃散性。微观分析表明, 适当增加氧化铝含量和使用小粒径的氯化钠颗粒均可细化复合盐芯组织, 从而提高盐芯的强度性能。该技术可实现复杂结构水溶性盐芯的整体快速制造, 在铸造用型芯领域具有潜在的应用价值。

**关键词:** 粘结剂喷射; 增材制造; 水溶性盐芯; 力学性能; 铝合金

## 作者简介:

龚小龙(1992-), 男, 副教授, 主要研究无机盐/陶瓷材料增材制造技术、绿色铸造技术。E-mail: gongxl@whut.edu.cn  
通信作者:  
樊自田, 男, 教授。E-mail: fanzt@hust.edu.cn

中图分类号: TG115.28<sup>+</sup>1  
文献标识码: A  
文章编号: 1001-4977(2025)02-0143-07

## 基金项目:

国家自然科学基金项目(52205361; 52275334)。  
收稿日期:  
2024-11-29 收到初稿,  
2024-12-13 收到修订稿。

铝(镁)合金铸件由于其高比强度和优异的铸造性能, 已广泛应用于航空航天、汽车和电子通信等领域<sup>[1-2]</sup>。随着一体化铸造技术的快速发展与应用, 铝(镁)合金铸件向着结构一体化和形状复杂化方向发展, 往往具有较多细长孔道和封闭内腔等结构<sup>[3-4]</sup>, 这对用于成形该类铸件的型芯性能与结构提出了更高的要求, 即高的力学性能和优异的溃散清理性能, 而强度较低的砂芯和溃散性差的陶瓷芯难以同时满足型芯的上述要求<sup>[5-6]</sup>。水溶性盐芯由易溶于水的无机盐制备而成, 铸件成形后可用水快速清理去除, 对环境友好; 另外, 无机盐储量丰富, 价格便宜, 物理和化学性质相对稳定, 对铸件的性能影响低。因此, 水溶性盐芯在复杂细长孔道和封闭内腔等铝(镁)合金铸件的制造中具有广泛的应用价值。

目前水溶性盐芯的成形大多采用熔融浇注法和压制烧结法等依托模具的制备工艺<sup>[7-10]</sup>。Yaokawa等人采用熔融浇注法系统研究了多种二元复合水溶性盐芯的性能并对盐芯的强化机理进行了分析, 得出基体材料的摩尔比对盐芯性能有较大的影响<sup>[11]</sup>。刘富初等人以KNO<sub>3</sub>和KCl为基体材料, 铝土矿和玻璃纤维粉为增强剂, 对熔融浇注法制备的盐芯性能和显微组织进行了对比研究, 得出铝土矿和玻璃纤维粉等陶瓷粉末可以有效增强盐芯的力学性能, 改善盐芯的组织结构<sup>[12]</sup>。然而这些成形工艺在制备复杂空间结构水溶性盐芯时面临着整体成形难度大和模具制造成本高等显著问题。因此, 急需开发一种适用于复杂结构水溶性盐芯的低成本, 高效率的制备工艺。

粘结剂喷射成形技术具有设计自由度大, 生产周期短, 一体化快速成形等优势, 已广泛应用于硅砂、聚合物、金属和陶瓷等材料的成形<sup>[13-16]</sup>。该技术不仅能满足制造业对高性能和轻量化零件的需求, 还能通过快速原型制造缩短产品的开发周期<sup>[17-19]</sup>, 这为复杂结构水溶性盐芯的成形开辟了新的可能。然而, 目前通过粘结剂喷射成形技术制备水溶性盐芯鲜有文献报道, 主要归因于该技术制备的盐芯坯体强度较低,

一般需要对坯体进行烧结后处理以提高型芯的强度，而水溶性盐芯在烧结过程中易产生变形和裂纹等缺陷。如何采用微喷射粘结成形技术实现高性能水溶性盐芯的制造是当前亟待解决的问题。

本文以氯化钠和硫酸钠为基体材料，以氧化铝为增强剂，采用粘结剂喷射成形技术整体制备高强度水溶性盐芯，研究氧化铝含量和氯化钠粒径对盐芯组织和性能的影响，并对盐芯的强化机理进行了分析和讨论。最后，采用最优的工艺参数成功制备出了复杂结构盐芯试样，并对盐芯试样的水溶溃散性进行了测试。

## 1 试样材料与方法

### 1.1 原材料

采用氯化钠（纯度为99 wt.%，粒径分别为 $D_{50}=7.6\ \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=25.2\ \mu\text{m}$ 、 $D_{50}=40.9\ \mu\text{m}$ ）和硫酸钠（纯度为99 wt.%， $D_{50}=9.9\ \mu\text{m}$ ）粉末作为基体材料，氯化钠和硫酸钠的摩尔比为7:3，氧化铝（纯度99 wt.%， $D_{50}=11.5\ \mu\text{m}$ ）粉末作为增强体材料，粉末的粒径分布如图1所示，水溶性盐芯材料的配比如表1所示，所用粘结剂为无水乙醇稀释的酚醛树脂。

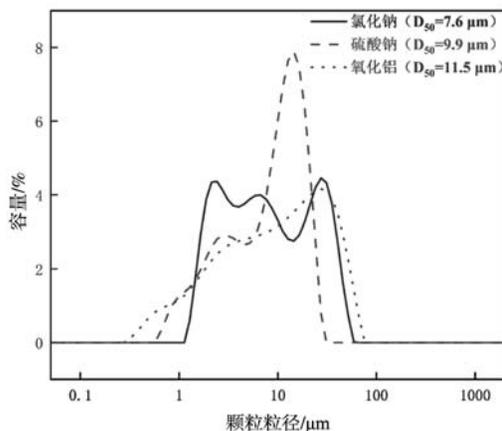


图1 粉末材料的粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of powder

### 1.2 制备工艺

水溶性盐芯的制备工艺可分为原材料的制备和粘结剂喷射成形和烧结处理三个阶段。将表1中预设含量的粉末充分混合均匀后转移到打印机的粉缸中，选择最佳的粘结剂喷射工艺参数（表2）进行坯体打印成形以保证坯体具有足够的初始强度和优异的成形精度，并将坯体加热固化，清除多余的粉末；将干燥后的盐芯坯体埋粉烧结处理，冷却后得到最终的盐芯试样，盐芯的烧结参数如图2所示。

表1 水溶性盐芯的材料配比

Tab. 1 Main components of water-soluble salt cores

编号	基体		增强体
	NaCl $D_{50}/\mu\text{m}$	NaCl-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 质量比 (wt.%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量比 (wt.%)
A10		100	0
A91		90	10
A82		80	20
A73	7.6	70	30
A64		60	40
A55		50	50
B64	25.2	60	40
C64	40.9	60	40

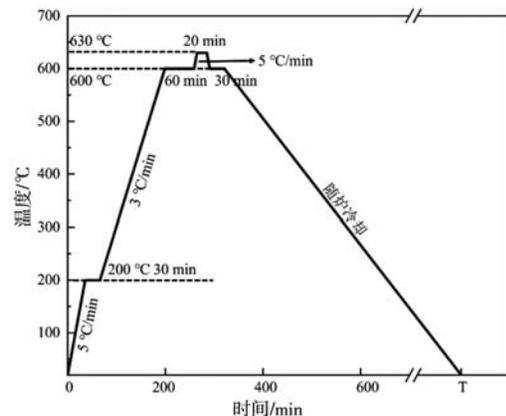


图2 盐芯坯体的烧结参数

Fig. 2 Sintering parameters of salt cores green body

表2 粘结剂喷射工艺参数

Tab. 2 Binder jetting process parameters

工艺参数	参数取值
喷墨量	90%
打印分层厚度	0.1 mm

### 1.3 性能表征

采用粘结剂喷射成形技术打印长条试样（50 mm × 10 mm × 8 mm）测试水溶性盐芯的性能，在电子万能试样机上用三点弯曲法对盐芯试样进行抗弯强度的测定，每组测试五个试样。采用阿基米德法测定试样的开气孔率和相对密度，计算公式如式（1）和（2）所示：

$$P_o = \frac{m_2 - m_0}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (1)$$

$$D = \frac{m_0 \times \rho_0 \times \rho_r}{m_2 - m_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中： $P_o$ 和 $D$ 分别为盐芯的开气孔率和相对密度。 $m_0$ 是

干燥盐芯试样的质量,  $m_1$ 和 $m_2$ 分别是盐芯吸饱煤油后在煤油中的浮重和盐芯吸饱煤油后的质量。 $\rho_0$ 是煤油的密度,  $\rho_t$ 是盐芯试样的真实密度。

利用X射线衍射仪(XRD-7000S, Shimadzu, Japan)检测试样的成分, 环境扫描电镜(Quanta 200, FEI, Netherlands)和能谱仪(EDS)用于观察和分析盐芯试样的微观组织。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 氧化铝含量对水溶性盐芯性能的影响

图3为氧化铝含量对盐芯抗弯强度的影响。由图3可知, 盐芯的抗弯强度随氧化铝含量的增加先增大后减小, 当氧化铝含量从0增大到40 wt.%时, 盐芯的抗弯强度由9.5 MPa逐渐增大到最大值30.02 MPa, A64试样的抗弯强度相比A10试样提升了216%。然而, 过量的氧化铝对盐芯的抗弯强度会产生一定的负面影响, A55试样的抗弯强度减小至11.06 MPa, 相比A64试样下降了63%。

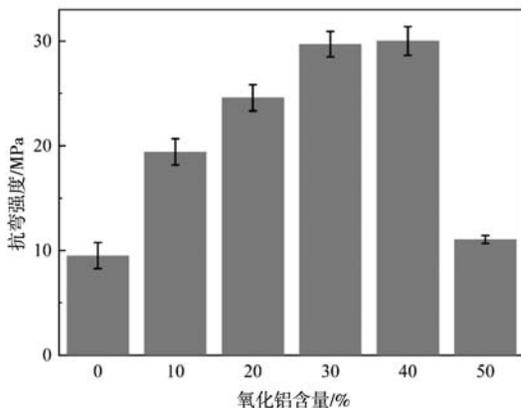


图3 氧化铝含量对盐芯抗弯强度的影响

Fig. 3 Effect of alumina content on bending strength of salt cores

图4为氧化铝含量对开气孔率和相对密度的影响。由图4可知, 随着氧化铝含量的增加, 盐芯的开气孔率先减小后增大, 而相对密度呈现相反的变化趋势。含40 wt.%氧化铝的盐芯具有优异的综合性能, 其开气孔率和相对密度分别为3.57%和84.5%。

不同氧化铝含量强化的盐芯试样的微观形貌如图5所示, 图6为图5中标注点的能谱分析结果。从图5中可以看出, 表面光滑的颗粒是氧化铝增强体, 结构较为完整, 均匀分布在基体中, 并分布在氯化钠相周围; 灰白色的大块颗粒是氯化钠相, 如能谱点2所示, 随着氧化铝含量的增大, 氯化钠相逐渐减小, 可能的原因是高熔点氧化铝在烧结过程中阻碍了氯化钠-硫酸钠液相的流动, 避免了氯化钠相的聚集长大。当氧化铝含

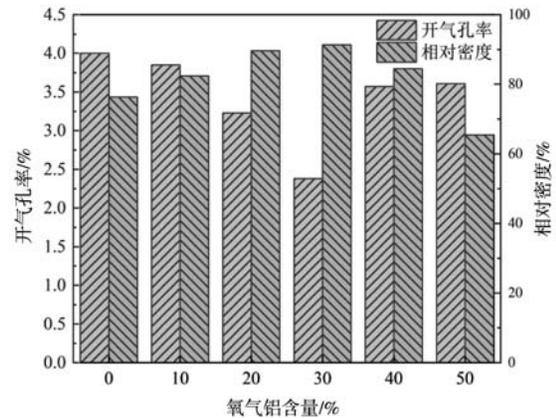


图4 氧化铝含量对盐芯开气孔率和相对密度的影响

Fig. 4 Effect of alumina content on open porosity rate and relative density of salt cores

量增大到50 wt.%后, 可以观察到明显的网状共晶结构。

图7显示了不同氧化铝含量的盐芯试样XRD谱图。结合上述的微观形貌和能谱分析可知, 盐芯试样的相成分是氯化钠、硫酸钠和氧化铝。当氧化铝含量增大时, XRD谱图中氧化铝峰的高度增大, 但没有产生其他新的峰, 这表明氧化铝在烧结过程中没有与基体盐发生反应。

氯化钠晶粒随着氧化铝含量的增大而得到显著细化, 这是盐芯试样抗弯强度得到显著增大的主要原因。另外, 氧化铝作为稳定的耐火材料, 其力学性能优于氯化钠和硫酸钠, 可以在盐芯试样内部承受负载时吸收更多的能量, 因此更多氧化铝强化的试样表现出更高的抗弯强度。然而, 过量氧化铝强化的试样(A55)会产生较多的共晶结构, 导致试样的开气孔率增大, 致密度降低, 并且过量的氧化铝易发生聚集, 削弱其对氯化钠的细化效果, 进一步降低了试样的抗弯强度。当氧化铝含量为40 wt.%时, 试样表现出优异的力学性能, 因此后续对A64试样进行进一步的研究。

### 2.2 氯化钠粒径对水溶性盐芯性能的影响

根据现有研究, 材料的粒径对型芯的力学性能有一定的影响<sup>[20-22]</sup>, 而氯化钠-硫酸钠二元复合水溶性盐芯的力学性能主要取决于氯化钠晶粒的细化程度, 因此本文研究了氯化钠粒径对盐芯力学性能的影响, 图8显示了氯化钠的粒径对盐芯试样(A64、B64和C64)抗弯强度的影响, 随着原材料中氯化钠粒径的增大, 烧结后试样的抗弯强度逐渐降低, C64试样的抗弯强度为25.06 MPa, 相比A64试样下降了16.5%。

图9显示了盐芯试样的开气孔率和相对密度, 烧结后盐芯试样的开气孔率随原材料中氯化钠粒径的增大

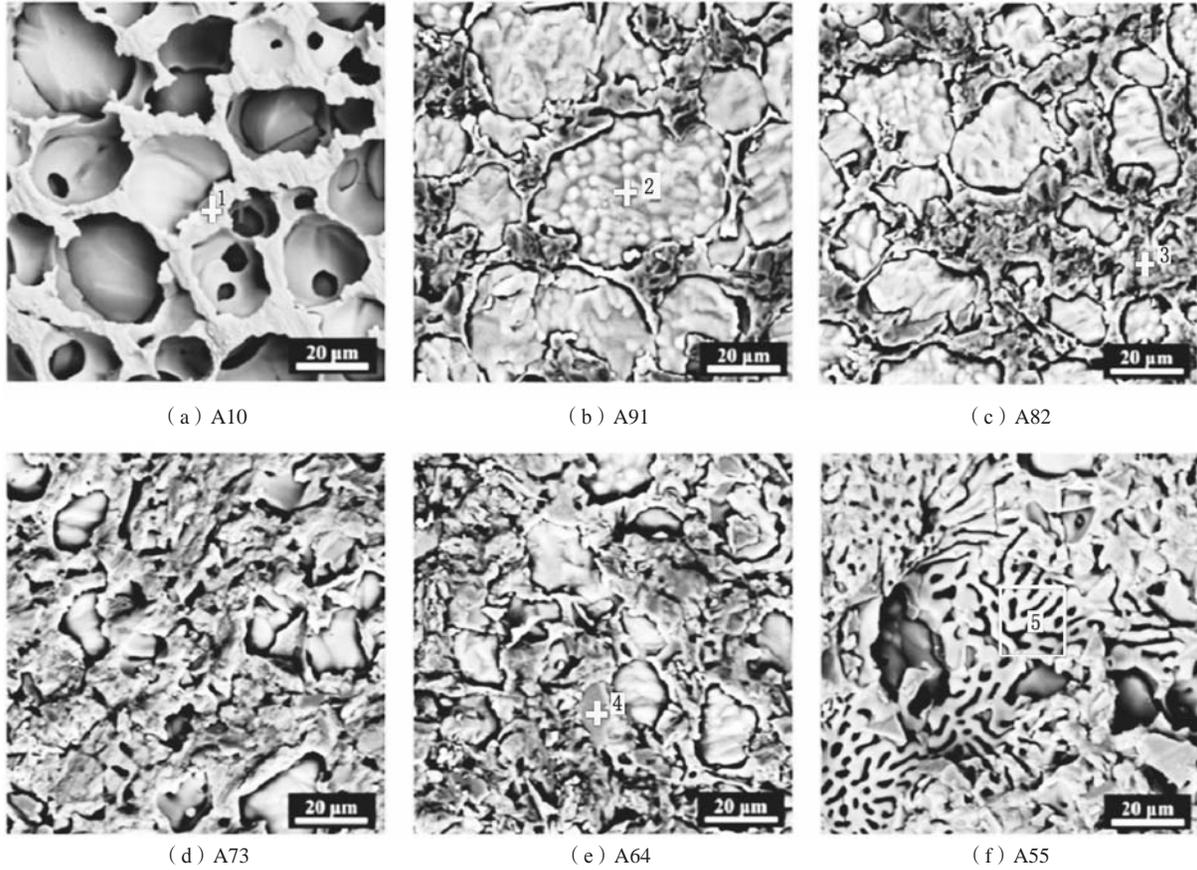


图5 水性盐芯试样的微观形貌  
Fig. 5 Microstructure morphologies of samples

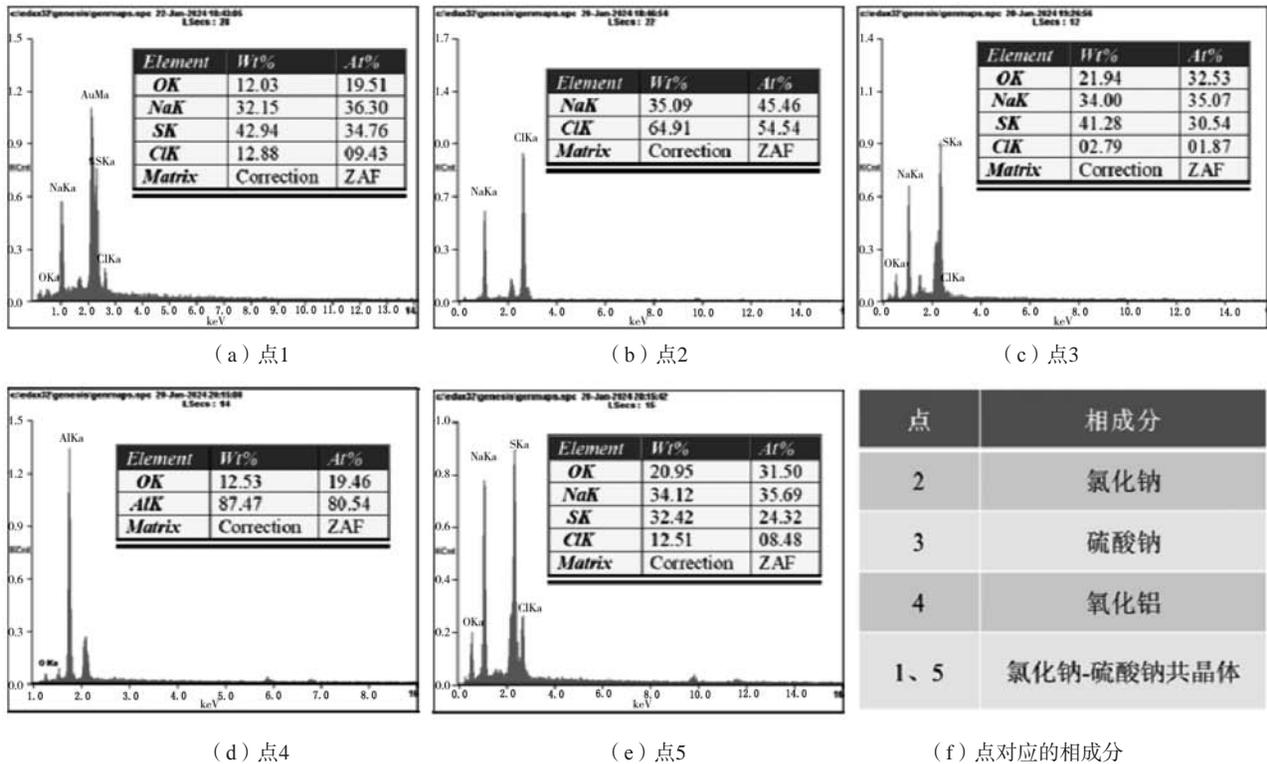


图6 盐芯的能谱分析结果  
Fig. 6 EDS analysis results of salt core

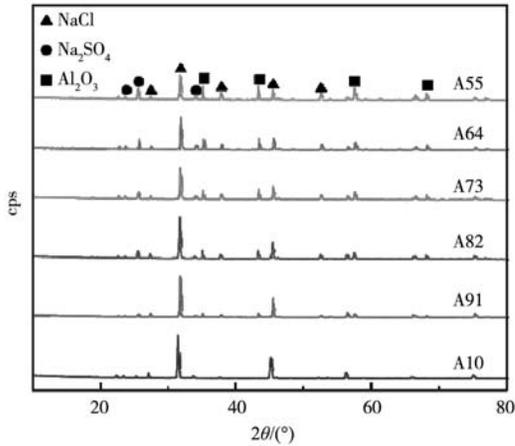


图7 试样的XRD谱图

Fig. 7 XRD spectra of samples

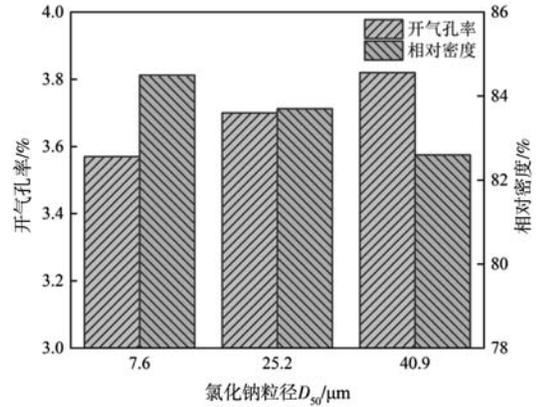


图9 试样的开气孔率和相对密度

Fig. 9 Open porosity rate and relative density of samples

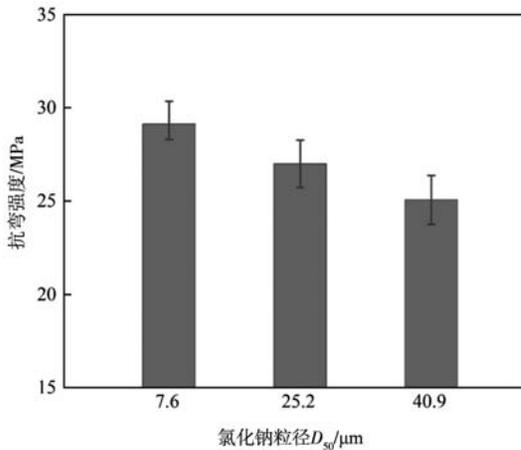


图8 试样的抗弯强度

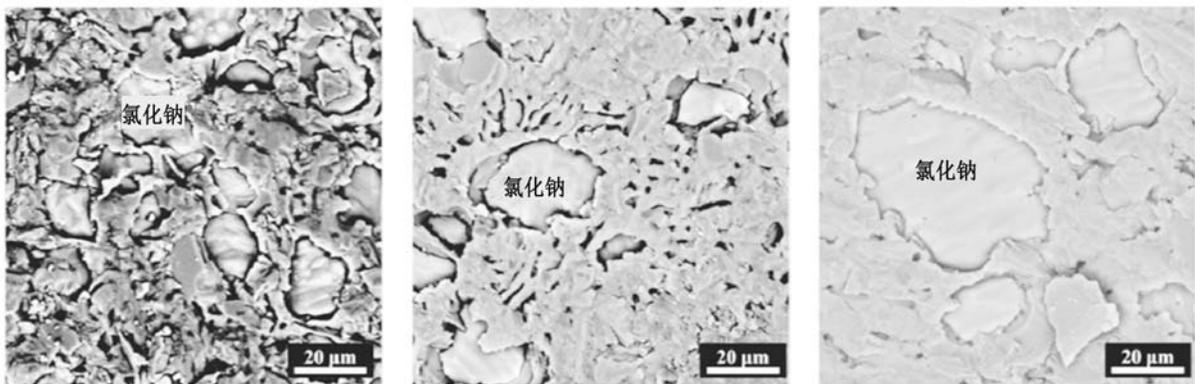
Fig. 8 Bending strength of samples

逐渐增大，而相对密度则逐渐减小，相对密度的变化与图8中试样抗弯强度的变化一致。A64试样的开气孔率为3.57%，相对密度为84.5%，表现出较低的开气孔

率和较高的致密度，这有利于提高盐芯试样的抗吸湿性能，从而提高盐芯的存储周期和使用寿命。

图10显示了盐芯试样的微观形貌。随着原材料中氯化钠粒径的增大，烧结后试样的氯化钠相的尺寸也随着增大，可能的原因是：盐芯在630 °C的温度下会产生液相，部分氯化钠形成液态并对外运输，扩散以及重排，在降温阶段凝固结晶，因此形成的氯化钠的尺寸小于其初始尺寸，而氯化钠初始尺寸越小的盐芯试样烧结后表现出更细小的氯化钠相，因此试样的抗弯强度更高。另外，相比于大颗粒氯化钠，小颗粒氯化钠由于烧结驱动力相对较低，在同等的烧结驱动力下更加容易通过液相烧结获得致密组织，其与图9的结果相吻合。因此，在较高的氧化铝含量和较小粒径的氯化钠的共同作用下，盐芯试样表现出更高的力学性能以及更加致密的组织。

值得注意的是，氯化钠的粒径并不是越低越好。一方面是粘结剂喷射成形设备对打印所用的粉末粒径分布有一定的要求，粒径过低的粉末容易发生团聚，铺粉困难，导致坯体的成形精密较差；另一方面，过



(a) A64

(b) B64

(c) C64

图10 试样的微观形貌

Fig. 10 Microstructure morphologies of samples

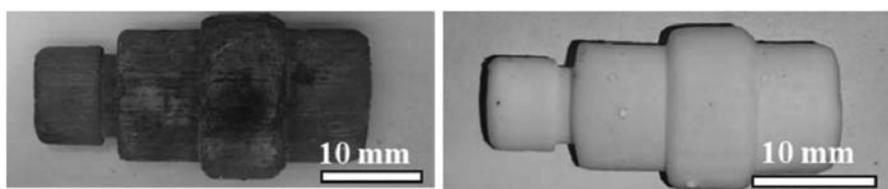
低的粉末粒径在烧结过程中易发生过度熔融现象，导致烧结后的试样发生异常变形和弯曲等缺陷。因此，要选择合适的原材料含量及粒径，以获得高力学性能和高尺寸精度的盐芯试样。

### 2.3 复杂结构水溶性盐芯试样

图11显示了复杂结构水溶性盐芯试样，盐芯中氧化铝含量为40 wt.%、氯化钠粒径 ( $D_{50}$ ) 为7.6  $\mu\text{m}$ 。从图11中可以看出，制备的盐芯试样表面光滑，结构完整，没有明显的变形和裂缝等缺陷，表明粘结剂喷射

成形技术快速制备复杂结构盐芯的可行性。

盐芯基体材料主要由极易溶于水的无机盐组成，并且烧结后的试样成分未发生改变，将盐芯整体浸泡在水中，约20 min试样完全溃散溶解。采用标准长条试样测得盐芯水溶速率为110.96  $\text{g}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ ，表明制备的盐芯具有良好的水溶溃散性。对于具有复杂细长结构的盐芯，还可以通过外部施加振动、搅拌和超声等物理方法加快盐芯的溃散溶解<sup>[23]</sup>。另外，盐芯应用后无机盐材料和增强体材料均可回收利用<sup>[24]</sup>，降低盐芯的制造成本，并避免环境污染。



(a) 烧结前盐芯坯体

(b) 烧结后盐芯坯体

图11 复杂结构水溶性盐芯试样

Fig. 11 Water-soluble salt core samples with complex structure

## 3 结论

(1) 氧化铝含量和氯化钠粒径对水溶性盐芯试样的力学性能有显著的影响。氧化铝含量为40 wt.%、氯化钠粒径 ( $D_{50}$ ) 为7.6  $\mu\text{m}$ 时，试样抗弯强度达30.02 MPa，开气孔率为3.57%，相对密度为84.5%，表现出优异的综合性能。

(2) 微观组织分析表明，氧化铝有效细化了氯化钠晶粒，细小粒径的氯化钠有助于促进盐芯的液相烧

结，在两者共同作用下显著提高了水溶性盐芯的致密度和强度性能。

(3) 成功制备出了复杂高强度水溶性盐芯试样，烧结后的试样表面结构完整，无明显缺陷；试样的水溶速率为110.96  $\text{g}/(\text{min}\cdot\text{m}^2)$ ，表现出优异的溃散性，验证了粘结剂喷射成形技术制备复杂高性能盐芯的可行性。

### 参考文献:

- [1] 于杰, 游志勇, 蒋傲雪, 等. 熔融浇注法制备可溶性盐芯的组织与性能 [J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43 (7): 898-902.
- [2] 樊振中, 袁文全, 王端志, 等. 压铸铝合金研究现状与未来发展趋势 [J]. 铸造, 2020, 69 (2): 159-166.
- [3] 牛言清, 蒋文明, 杨力, 等. 浸渗处理及真空度对喷射粘结成形氧化钙基陶瓷型芯性能影响 [J]. 铸造, 2024, 73 (1): 32-37.
- [4] CZERWINSKI F, MIR M, KASPRZAK W. Application of cores and binders in metalcasting [J]. International Journal of Cast Metals Research, 2015, 28 (3): 129-39.
- [5] 刘富初, 黄捷飞, 龚小龙, 等. 复杂内腔铸件用水溶性型芯的研究进展 (1) [J]. 现代铸铁, 2021, 41 (5): 52-58.
- [6] 刘富初, 黄捷飞, 龚小龙, 等. 复杂内腔铸件用水溶性型芯的研究进展 (2) [J]. 现代铸铁, 2021, 41 (6): 48-55.
- [7] NING X R, ZUO K K, LI Y, et al. Study on the effect and mechanism of mold temperature and ceramic particle alumina on the strength and water solubility of NaCl-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and NaCl-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> composite cores [J]. International Journal of Metalcasting, 2024: 1-19.
- [8] 刘焯宇, 刘伟华, 李英民, 等. 一种压铸用高强度复合水溶性盐芯的研究 [J]. 铸造, 2018, 67 (2): 118-121.
- [9] 涂俊, 樊自田, 刘富初, 等. 锌合金压铸用二元复合水溶性盐芯的制备与性能 [J]. 工程科学学报, 2017, 39 (11): 1692-1698.
- [10] 龚小龙, 樊自田, 胡胜利, 等. 玻璃纤维增强KNO<sub>3</sub>基水溶性盐芯的组织与性能 [J]. 材料工程, 2021, 49 (2): 73-78.
- [11] YAOKAWA J, MIURA D, ANZAI K, et al. Strength of salt core composed of alkali carbonate and alkali chloride mixtures made by casting technique [J]. Materials Transactions, 2007, 48 (5): 1034-1041.
- [12] LIU F C, TU S, GONG X L, et al. Comparative study on performance and microstructure of composite water-soluble salt core material for manufacturing hollow zinc alloy castings [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 252: 123257.
- [13] ZHAO J W, GONG X L, XIAO X J, et al. Preparation of high-strength and low-shrinkage composite salt cores by binder jetting and

- vacuum impregnation [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2024, 39 (15): 2099–2110.
- [14] 李永洪, 叶春生, 伍乘星, 等. 微喷射粘结成形坯体烧结尺寸预测 [J]. *新技术新工艺*, 2022, 412 (4): 44–50.
- [15] 赵火平, 叶春生, 樊自田, 等. 粘结剂体系对微喷射粘结成形砂型精度和性能的影响 [J]. *铸造*, 2017, 66 (3): 223–227.
- [16] YANG Z, YANG L, WANG P, et al. Effect of sintering aid combined vacuum infiltration on the properties of  $Al_2O_3$ -based ceramics via binder jetting [J]. *Additive Manufacturing*, 2024, 79: 103898.
- [17] 付培国, 汪阿金, 李刚辉, 等. 微喷射粘结增材制造CaO基陶瓷型芯 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2023, 43 (1): 29–33.
- [18] 赵火平, 李士伟, 汪阿金, 等. 纳米氧化锆分散液微喷射黏结增材制造氧化锆陶瓷 [J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50 (9): 2406–2413.
- [19] 黄双君, 叶春生. 微喷射3D打印设备喷射系统调控与试验检测分析 [J]. *中国设备工程*, 2022 (11): 75–7.
- [20] ZHANG C, LIU F, MU Y, et al. High-strength, high-porosity and low-shrinkage  $Al_2O_3$  ceramics prepared by flexible adjustment of  $CaCO_3$  size and content [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44 (4): 2304–16.
- [21] GONG X L, JIANG W M, LIU F C, et al. Effects of glass fiber size and content on microstructures and properties of  $KNO_3$ -based water-soluble salt core for high pressure die casting [J]. *International Journal of Metalcasting*, 2021, 15 (2): 520–529.
- [22] LI H, ELSAYED H, COLOMBO P. Effect of particle size distribution and printing parameters on alumina ceramics prepared by additive manufacturing [J]. *Ceramics International*, 2024, 50 (4): 6340–6348.
- [23] BAI W, ZHANG T B, YUE B, et al. Performance of a water-soluble ceramic core and its application in aluminum casting [J]. *International Journal of Metalcasting*, 2024.
- [24] GONG X L, XIAO X J, LI Q Q, et al. Rapid recycling of waste salt core materials in foundry industry using fractional crystallization [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 124: 447–454.

---

## Study on Properties of Water-Soluble Salt Cores Made by Binder Jetting Additive Manufacturing Technology

GONG Xiao-long<sup>1,2</sup>, ZHAO Jian-wei<sup>2</sup>, YANG Li<sup>2</sup>, FAN Zi-tian<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

### Abstract:

Aluminum (magnesium) alloy castings with complex internal cavities have higher requirements on the performance and structure of the cores, particularly demanding high-strength, collapsible cores for intricate thin-walled structures. Traditional mold-based manufacturing techniques struggled to meet the rapid, comprehensive fabrication needs. In this work, binder jetting additive manufacturing technology was utilized to fabricate water-soluble sodium sulfate-sodium chloride composite salt cores, and the effects of alumina content and sodium chloride particle size on the structure and properties of salt cores were investigated. The results indicated that with 40 wt.% alumina and sodium chloride particle size ( $D_{50}$ ) of 7.6  $\mu m$ , the salt cores achieved a bending strength of 30.02 MPa and a water dissolution rate of 110.96 g/(min · m<sup>2</sup>), demonstrating excellent mechanical performance and water collapsibility. Microscopic analysis revealed that the combined effect of high alumina content and fine sodium chloride particles enhanced the refinement and densification of the cores structure, significantly improving the salt cores strength. This technique offered a short production cycle for water-soluble salt cores, and the salt cores can be quickly removed and recycled after casting, which has potential application value in the field of casting cores.

### Key words:

binder jetting; additive manufacturing; water-soluble salt cores; mechanical properties; aluminium alloy