

3D 冷打印技术

3D-Cold Printing

北京科技大学新材料技术研究院 张欣悦 郭志猛 陈存广 叶青 柏鉴玲



张欣悦

北京科技大学新材料技术研究院
博士研究生,主要研究方向为 3D 打印
技术在粉末冶金领域的应用。

金属 3D 打印技术使得金属零件“直接制造”成为了可能,而不再局限于制造非功能性的模具,是 3D 打印技术重要的发展方向^[1]。目前主流的金属 3D 打印技术包括:黏结剂喷射(Binder Jetting, BJ)、选择性激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)、选择性激光融化(Selective Laser Melting, SLM)、直接金属激光烧结(Direct Metal Laser Sintering, DMLS)、电子束熔融(Electron Beam Melting, EBM)和电子束直接制造(Electron Beam Direct Manufacturing, EBDM)^[2-10]。

3D 冷打印技术为复杂形状结构金属制品的生产制造提供新方法和新思路,将传统减材制造转换为增材制造,可以节约大量原材料,该技术不受形状限制,使更多异形金属制品的制造成为现实。

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.10.052

黏结剂喷射(BJ)是首先在打印平台上平铺一薄层原料粉末,然后打印机喷头根据这一层的截面形状在粉末上喷出一层特殊的胶水,喷到胶水的薄层粉末固化,在这一层上再铺上同样厚度的粉末,喷头按下一截面形状喷射胶水,如此层层叠加,得到一个初步黏结而成的坯体;将坯体放置在熔炉中注入额外的熔融金属,熔融金属固化稳定住其外形结构。SLS 技术采用金属材料与低熔点黏结材料的混合粉末作为原材料,将薄薄一层原料粉末平铺在打印平台上,将粉末预热到接近粘结材料的熔点,使用激光束选择性加热粉末颗粒,使低熔点黏结材料烧结或融化,将金属材料黏结,不断重复铺粉、烧结过程,直至完全成形整个模型。SLM 技术与 SLS 技术原理相同,但直接用激光束完全熔化金属粉体,成形性能得以显著提高。DMLS 技术是 SLS 技术的进一步发展,将低熔点黏结材料改为低熔点金属黏结材料,并且与 SLS

技术先铺粉后激光扫描烧结不同,DMLS 技术是边铺粉边烧结。EBM 技术原理与 SLS、SLM 和 DMLS 等技术原理相似,但是在高真空度的打印腔中使用电子束完成对金属粉末的熔融。EBDM 技术则是将打印材料直接送入打印头,用电子束直接在机头熔融和打印材料,可以说是一滴一滴地打印金属材料。大多数金属 3D 打印技术是逐层铺设金属粉末,然后将其中的一些金属颗粒固定在一起,形成最终的物体;其余未被固定的金属颗粒则起到了支撑作用,并能在下一次打印中循环利用。

为了能快速稳定地在打印平台上铺设足够薄的一层原料粉末,这类金属 3D 打印技术需要粒度范围窄、流动性良好的细小球形粉末。利用高能束使原料粉末烧结、熔融的金属 3D 打印技术,除了本身的设备成本,还需要很多辅助保护工艺,整体的技术难度较大。故而金属 3D 打印技术应用范围主要集中在航空航天、仪

器制造、医疗保健、电子行业等高端制造领域。随着金属 3D 打印技术的发展,制造的零件机械性能不断提升,其致密性、强度已经与锻件基本相当,将来甚至还会有所超越。

3D 冷打印技术概述

新型金属 3D 打印技术——3D 冷打印技术用低粘度、高固含量的金属粉末料浆来代替 3D 打印的原材料,把这种料浆当做打印的“墨水”,在室温或低温条件下实现金属零件坯体的逐层打印,因此称为“冷打印”。图 1 是 3D 冷打印技术工艺流程。

3D 冷打印技术的几个关键步骤如下。

(1) 配制低粘度、高固相含量的金属料浆。

将有机单体和交联剂按一定配比溶入适量的溶剂中,配制成预混

分散剂及分散技术调节料浆的流动性^[13]。用于 3D 冷打印工艺的金属料浆,一般要求其粘度低于 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、固相体积分数高于 55%,这是打印高密度、均匀坯体的关键。

(2) 3D 冷打印成形。

3D 冷打印过程中,金属料浆通过喷头喷射到打印平台上,同时通过热引发、化学引发等方式引发料浆中有机单体的聚合反应,形成网状结构将金属粉体原位包覆固定^[14-16],使喷射到打印平台上的金属料浆迅速固化,由此实现金属坯体的逐层打印。其中,热引发通过热源使“金属料浆”固化,化学引发则是借鉴多喷头彩色打印的原理,利用两个喷头交替作用将料浆和化学引发剂混合,引发料浆原位固化。图 2 为金属料浆原位固化原理示意图。

(3) 脱脂、烧结。

3D 冷打印成形的坯体中有机物

含量很少,因此无需专门而严格的脱脂工序。脱脂可以独立进行也可以和烧结过程同时进行^[17]。以低粘度、高固相含量金属料浆为原料冷打印成形的坯体密度较高,脱脂后的坯体极易烧结致密化。

3D 冷打印技术应用探究

1 封闭式叶轮

封闭式叶轮型腔空间小、叶片数量多、叶片壁薄、叶轮前盘厚度薄且成中空环状,给整体铸造带来很多技术困难。因此,目前国内外通常采用叶轮前后盘及叶片和轴盘单独制作,再焊接或铆接组合的方式。通过该方式制造封闭叶轮不但制造工序复杂,而且在长时间使用后,容易产生断裂、铆钉松动、叶轮变形等故障^[18]。为验证 3D 冷打印技术成形复杂空间结构的能力,选择通过 3D 冷打印技术一体化成形封闭式叶轮。

通过 AutoCAD 软件建立如图 3 所示封闭式叶轮三维模型,将封闭式叶轮模型三维线性尺寸按 117% (烧结收缩比 17%) 放大,叶轮模型经分层切片处理后,将数据传输到 3D 冷打印设备中。采用甲苯作为溶剂,甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)作为有机单体, N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,配制成有机单体 HEMA

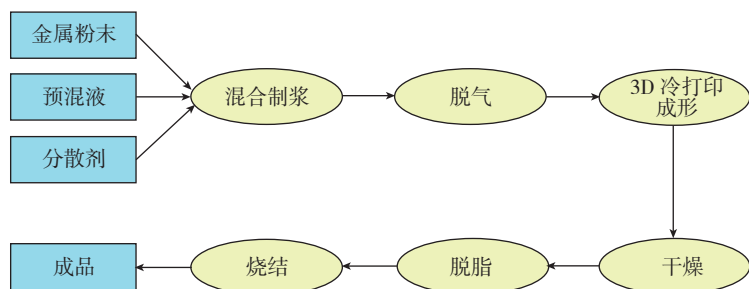


图1 3D冷打印技术工艺流程示意图

液;在其中加入适量的金属粉末和分散剂搅拌均匀,调制成一种高固相含量的悬浮液(料浆)。

决定料浆质量的关键因素有 2 个^[11]:一是金属或陶瓷粉末的固相含量^[12];二是浆体流动性(粘度)。固相含量直接决定成形坯体的密度,高固相含量还可以减少坯体在干燥过程中的收缩和翘曲,提高烧成密度,因此要尽可能提高料浆的固相含量。流动性良好的料浆在冷打印过程中容易喷射而出,成形的坯体表面性能也较好。但固相含量过高会影响料浆的流动性,因此需采用合适的

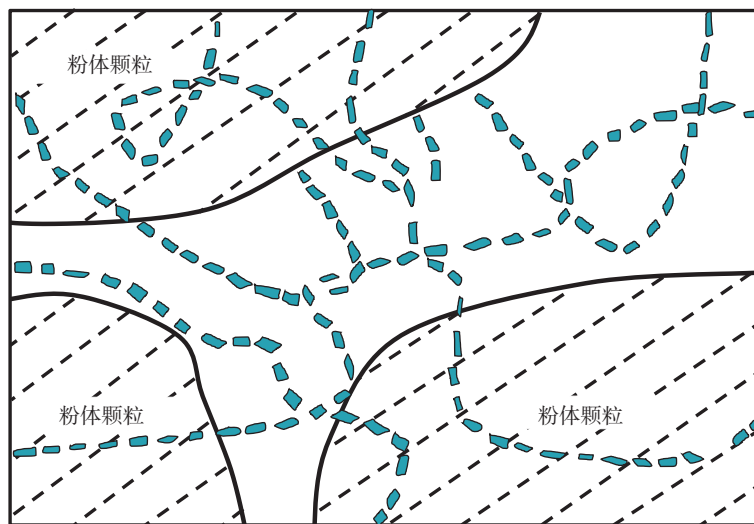


图2 金属料浆原位固化原理示意图

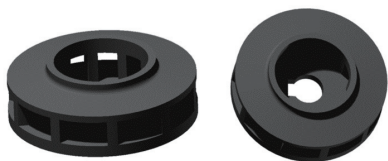


图3 封闭式叶轮三维模型

浓度为 20% 的预混液, 在其中加入 316L 不锈钢粉末和适量分散剂油酸, 搅拌均匀后制得固相体积分数为 60% 的 316L 不锈钢料浆。料浆粘度为 $0.92\text{Pa}\cdot\text{s}$, 满足使用要求。脱气后的料浆通过 3D 冷打印设备打印成形。打印过程中, 以过氧化苯甲酰 (BPO) 作为引发剂, 引发料浆的固化反应。以相同的 316L 不锈钢料浆和同样的打印条件, 3D 冷打印成形封闭式叶轮坯体和力学性能试样坯体。对叶轮坯体和力学性能试样坯体进行脱脂和烧结处理。图 4 为 316L 不锈钢封闭式叶轮。

由此可以得出结论, 通过 3D 冷打印技术能够成形任意复杂空间结构金属零件。3D 冷打印成形 316L 不锈钢的烧结体性能和美国 MPIF 标准见表 1。比较后可以发现, 通过 3D 冷打印技术制备的烧结 316L 不锈钢的力学性能远高于美国 MPIF 标准。

2 异质材料复合叶轮叶片

随着大容量汽轮机组的发展, 末级叶片的长度和通流面积不断增加, 叶片自重随之增加, 导致叶轮轮缘离心力大幅度提高, 甚至超过合金结构钢叶轮的许可应力^[20]。而钛合金的密度小、强度高, 比强度大大超过不锈钢, 使用钛合金叶片比不锈钢叶片



图4 316L不锈钢封闭式叶轮

表1 烧结态316L不锈钢封闭叶轮性能

名称	密度 / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	屈服强度 / MPa	抗拉强度 / MPa	硬度
316L 不锈钢封闭叶轮	7.79 (相对密度 97.7%)	251	608	HRB68
MPIF 标准 ^[19]	—	140	455	HRB67

减重 10%~35%, 能显著降低叶轮的离心力。提出采用 3D 冷打印技术实现同步打印复合叶轮叶片的设想, 即通过 3D 冷打印技术制造 TC4 钛合金叶轮叶片, 在叶轮基体外表面设计成分为 TC4-10% (质量分数) TiC 的保护层, 以增加叶片表面耐磨性和耐腐蚀性。使用 proe wildfire 5.0 建立如图 5 所示 TC4+TC4-10%TiC 异质材料复合叶轮叶片模型, 将复合叶轮叶片三维线性尺寸按 118.2% (收缩比 18.2%) 放大, 并且将叶轮模型 TC4 芯部和 TC4-10%TiC 保护层设定为通过不同的两个喷头同时打印, 模型经分层切片处理后, 将数据传输到 3D 冷打印设备中。

将有机单体丙烯酰胺 (AM)、交联剂 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 以适当浓度溶解于去离子水, 制成有机单体 AM 浓度 20%、均一透明的预混液; 向预混液中加入分散剂氨水和消泡剂异辛醇后与 TC4 钛合金粉末混合搅拌, 在 N_2 气氛下球磨 20h, 获得固相体积分数为 57% 的 TC4 钛合金粉末悬浮浆料。以同样的方式制备出固相体积分

为 57.4% 的 TC4-10%TiC 粉末料浆。TC4 钛合金粉末料浆和 TC4-10%TiC 粉末料浆分别由两套送料系统输送至两个喷头中, 在 3D 冷打印设备中同步组合打印。

3D 冷打印技术特点

3D 冷打印技术以低粘度、高固相含量的金属料浆为打印原料, 在室温或低温条件下, 逐层打印成形金属零件坯体, 坯体经干燥、脱脂和烧结后, 制得致密的金属零件, 其主要工艺特点如下。

(1) 原料粉末不受限制。3D 冷打印技术对原料粉末要求低, 大部分金属、陶瓷粉末都已开发出了较为成熟的料浆体系, 配制的料浆性能满足 3D 冷打印技术的要求。

(2) 卓越的成形能力。3D 冷打印技术能一体化成形具有任意复杂空间结构的金属零件坯体, 坯体经干燥、脱脂和烧结制得致密的金属零件。

(3) 设备造价低。不需要金属制品高能束成形时所需的高纯惰性气氛或高真空度保护装置和高能束

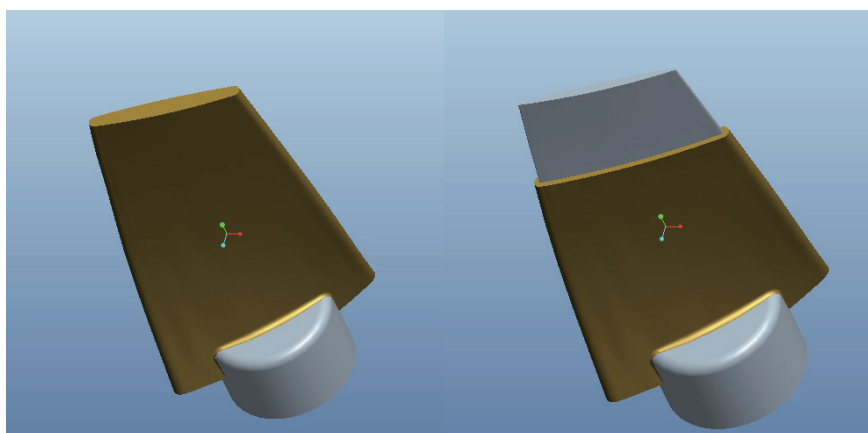


图5 TC4+TC4-10%TiC复合叶轮叶片三维模型

加热融化系统,因此设备造价大幅降低。

(4) 生产效率高。通过对引发作用的调节,可以实现即时固化,生产周期短。技术的主要部分仅为成形和烧结,工序简单,无需繁杂的后续处理,易集成化,技术成熟后投入工业化生产可能性高。

3D 冷打印技术为复杂形状结构金属制品的生产制造提供新方法和新思路,将传统减材制造转换为增材制造,可以节约大量原材料,该技术不受形状限制,使更多异形金属制品的制造成为现实。3D 冷打印技术无需使用激光,直接在常温或低温下成形,成形后坯体再经干燥、脱脂和烧结得到致密金属件,是一种新型的易实现、高效率、低成本的金属 3D 打印技术,并且 3D 冷打印技术对原料粉末几乎无限制,从金属及其合金粉末、金属基复合材料粉末延伸扩展到陶瓷粉末、生物材料等,除金属基结构件、应力件和功能件以外,亦可成形制造多孔材料、陶瓷、人体骨骼等产品,应用前景十分宽广。

结论

(1) 3D 冷打印技术以低粘度、高固相含量的金属粉末料浆为打印“墨水”,所使用的原料粉末无限制,无需使用高能束加热烧结融化金属粉末,打印过程在室温或低温条件下进行,设备和制造成本低廉,是一种新型的易实现、高效率、低成本的金属

材料 3D 打印技术。

(2) 3D 冷打印技术能够近净成形具有任意复杂外形及内腔的金属坯体,坯体经干燥、脱脂和烧结制得的金属零件,形状、尺寸、结构、力学性能等均满足设计要求及目的。

(3) 3D 冷打印技术除制造金属零件以外,还可延伸应用到陶瓷材料、生物材料、多孔材料等材料的生产制造中,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 吴怀宇. 3D: 打印三维智能数字化创造(第2版). 北京: 电子工业出版社, 2015: 10-30.
- [2] Joan H. Mastering 3D printing. USA: Apress, 2014: 3-29.
- [3] Manogharan G, Kioko M, Linkous C. Binder jetting: a novel solid oxide fuel-cell fabrication process and evaluation. JOM, 2015, 67(3): 660-667.
- [4] 杨继全, 戴宁, 侯丽雅. 三维打印设计与制造. 北京: 科学出版社, 2013: 1-20.
- [5] Maeda K, Childs T H C. Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 149(1-3): 609-615.
- [6] Olakanmi E O. Selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of pure Al, Al-Mg, and Al-Si powders: Effect of processing conditions and powder properties. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(8): 1387-1405.
- [7] Zhu H H, Lu L, Fuh J Y H. Development and characterisation of direct laser sintering Cu-based metal powder. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 140(1-3): 314-317.
- [8] Cormier D, Harrysson A, West H. Characterization of H13 steel produced via electron beam melting. Rapid Prototyping Journal, 2004, 10(1): 35-41.
- [9] 胡迪·利普森, 梅尔芭·库曼. 3D 打印: 从想象到现实. 北京: 中信出版社, 2013: 220-222.
- [10] 余冬梅, 方奥, 张建斌. 3D 打印材料. 金属世界, 2014(5): 6-7.
- [11] 彭珍珍, 蔡舒, 吴厚政. 陶瓷的凝胶注模成型及其研究现状. 硅酸盐通报, 2004(1): 67-71.
- [12] 徐永久, 陈大明. 固相含量对 Al2O3 料浆及瓷体性能的影响. 航空材料学报, 2000, 20(3): 134-138.
- [13] 李艳, 郭志猛, 郝俊杰, 等. 金属粉末凝胶注模成形技术的研究现状及应用前景. 粉末冶金工业, 2006, 16(5): 34-37.
- [14] Gillissen R, Erauw J P, Smolders A, et al. Gelcasting, a near net shape technique. Materials and Design, 2000, 21(4): 251-257.
- [15] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. Gelcasting—new ceramic forming process. Ceramic Bulletin, 1991, 70(10): 1641-1649.
- [16] 施江澜. 复杂形状陶瓷件的凝胶注模成型. 中国陶瓷工业, 2003, 10(4): 6-9.
- [17] Janney M A, Ren W J, Kirby G H. Gelcast tooling: net shape casting and green machining. Materials and Manufacturing Processes, 1998, 13(3): 389-403.
- [18] 李志印, 郑浩, 张军军. 多翼封闭式风机叶轮的砂型整体铸造成型工艺. 铸造技术, 2011(2): 164-165.
- [19] German R M. 粉末注射成型. 曲选辉译. 长沙: 中南大学出版社, 2001: 372.
- [20] 王伟莉, 孙福田, 白燕, 等. 1000mm TC4 钛合金模锻叶片组织和性能研究. 广东有色金属学报, 2000, 10(2): 133-135. (责编 亿霖)
- [21] Lewis G K, Milewski J O, Cremers D A, et al. Laser production of articles from powders: US Patent 5837960, 1998-11-17.
- [22] Liang Y J, Tian X J, Zhu Y Y, et al. Compositional variation and microstructural evolution in laser additive manufacturing Ti/Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V graded structural material. Materials Science and Engineering A, 2014, 599: 242-246.
- [23] Qian T T, Liu D, Tian X J, et al. Microstructure of TA2/TA15 graded structural material by laser additive manufacturing process. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2729-2736.
- [24] Ren H S, Liu D, Tang H B, et al. Microstructure and mechanical properties of a graded structural material. Materials Science and Engineering A, 2014, 611: 362-369.
- [25] Ren H S, Tian X J, Wang H M. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a graded structural material. Materials Science and Engineering A, 2014, 614: 207-213.
- [26] 金具涛, 张永忠, 黄灿, 等. 激光熔化沉积 GH163/Rene95 镍基双合金材料研究. 航空制造技术, 2010(9): 94-97.
- [27] Xu Z J, Zhang Y Z, Liu M K, et al. Interface microstructure evolution and bonding strength of TC11/ γ -TiAl bi-materials fabricated by laser powder deposition. Rare Metals, 2015, DOI: 10.1007/s 12598-014-0243-1.
- [28] 刘彦涛, 宫新勇, 刘铭坤, 等. 激光熔化沉积 Ti2AlNb 合金的显微组织和拉伸性能. 中国激光, 2014, 41(1): 0103005. (责编 玲犀)

(上接第 47 页)

[27] Lewis G K, Milewski J O, Cremers D A, et al. Laser production of articles from powders: US Patent 5837960, 1998-11-17.

[28] Liang Y J, Tian X J, Zhu Y Y, et al. Compositional variation and microstructural evolution in laser additive manufacturing Ti/Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V graded structural material. Materials Science and Engineering A, 2014, 599: 242-246.

[29] Qian T T, Liu D, Tian X J, et al. Microstructure of TA2/TA15 graded structural

material by laser additive manufacturing process. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(9): 2729-2736.

[30] Ren H S, Liu D, Tang H B, et al. Microstructure and mechanical properties of a graded structural material. Materials Science and Engineering A, 2014, 611: 362-369.

[31] Ren H S, Tian X J, Wang H M. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a graded structural material. Materials Science and Engineering A, 2014, 614: 207-213.

[32] 金具涛, 张永忠, 黄灿, 等. 激光熔化沉积 GH163/Rene95 镍基双合金材料研究. 航空制造技术, 2010(9): 94-97.

[33] Xu Z J, Zhang Y Z, Liu M K, et al. Interface microstructure evolution and bonding strength of TC11/ γ -TiAl bi-materials fabricated by laser powder deposition. Rare Metals, 2015, DOI: 10.1007/s 12598-014-0243-1.

[34] 刘彦涛, 宫新勇, 刘铭坤, 等. 激光熔化沉积 Ti2AlNb 合金的显微组织和拉伸性能. 中国激光, 2014, 41(1): 0103005. (责编 玲犀)