

硬质合金粉末粘结剂喷射成形工艺研究

赵哲¹ 李狮弟² 谢福源¹ 陈志任¹ 王安森¹ 邓欣²

(1. 广东工业大学机电工程学院, 广州 510006; 2. 广东金瓷三维技术有限公司, 佛山 528216)

摘要 以WC-17Co硬质合金材料为试验对象,以粘结剂喷射成形(3DP)为手段,设计了3因素3水平的正交试验,打印得到标准试样并对其进行力学性能测试,重点研究打印层厚、粘结剂饱和度、粘结剂静置时间等参数对打印件抗弯强度的影响。结果发现,粘结剂饱和度对生坯强度的影响最大,该因素极差值为其他两个因素的5~10倍;其次是粘结剂静置时间,影响不显著的是打印层厚。生坯强度与粘结剂饱和度和静置时间成正相关。最后,通过回归拟合分析建立了打印参数与打印生坯强度的关系模型,同时还得到了打印参数的最优值。

关键词 粘结剂喷射成形;正交试验;抗弯强度;硬质合金;工艺优化

中图分类号 TP391.73;TG135.5

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.T20240518

Binder Jetting 3D Printing of Cemented Carbides Powder

ZHAO Zhe¹, LI Shidi², XIE Fuyuan¹, CHEN Zhiren¹, WANG Ansen¹, DENG Xin²

(1. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006;

2. Guangdong Metal Ceramic 3D Technology Co., Ltd., Foshan 528216)

Abstract: Taking WC-17Co cemented carbides as object, binder jetting 3D printing (3DP) was utilized to design a three-factor three-level orthogonal experiment, and the standard test pieces were prepared and mechanical properties were tested. Effects of parameters including printing layer thickness, binder saturation, and binder standing time on the flexural strength of printed parts were investigated. The results indicate that the binder saturation has the greatest impact on bending strength, of which the range value is 5~10 times higher than that of other parameters. The followed ones are binder standing time, while the printing layer thickness demonstrate little impact. The bending strength is positively correlated with the saturation and standing time of binder. Finally, the relationship model between print parameter factor and bending strength was established through regression fitting analysis, and optimal values of printing parameters were obtained.

Key Words: Binder Jetting 3D Printing, Orthogonal Experiment, Bending Strength, Cemented Carbides, Process Optimization

与铸造等传统减材制造工艺相比,增材制造具有高效、低成本和个性化定制等特点,且在制备复杂形状产品上有较大优势,近年来其市场规模持续增长。北京冬奥会的“飞扬”火炬的关键结构之一——“飘带”就是将金属材料直接3D打印获得的^[1]。因此,借助增材制造方法有利于新材料、新工艺等领域的科技创新。

硬质合金是现代制造工业的脊梁,我国已发展成为硬质合金生产、消费和贸易大国。近年来,我国硬质合金产量和消费约占全球的一半,稳居全球第一^[2]。硬质合金是由硬质相(碳化物)与粘结相(过渡金属)等组

成的复合材料,具有高硬度、高强度、耐磨性好等特点,被广泛应用在金属材料的切削加工、石油矿产开发、模具及耐磨工具等领域^[3-5]。作为应用最为广泛的工程材料之一,硬质合金增材制造的相关研究已经进行了较长时间。利用选区激光熔化技术(SLM)等直接3D打印法来成形WC-Co硬质合金时,试样通常存在许多裂纹和翘曲^[6]。由于SLM打印过程中加热不均匀,成形件内部存在较高的残余应力^[7-8];同时,SLM打印中的高温会引起Co的蒸发,导致硬质合金材料韧性下降^[9]。

收稿日期:2024-12-10;修订日期:2025-01-08

基金项目:佛山市科技创新团队资助项目(FS0AA-KJ919-4402-0023);广州市基础与应用基础研究资助项目(202201010393);季华实验室资助项目(X190061UZ190);阳江市引进创新科研团队资助项目(RCZX2024003)

第一作者简介:赵哲,男,1988年出生,助理研究员,E-mail:zhezhaoh@gdut.edu.cn

通信作者:邓欣,男,1971年出生,教授,E-mail:2987501903@qq.com

引用格式:赵哲,李狮弟,谢福源,等.硬质合金粉末粘结剂喷射成形工艺研究[J].特种铸造及有色合金,2025,45(10):1502-1506.

ZHAO Z, LI S D, XIE F Y, et al. Binder jetting 3D printing of cemented carbides powder[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2025, 45(10):1502-1506.

粘结剂喷射成形技术不需要高能量激光束,能够在室温下成形硬质合金,避免了直接成形法中高能量激光束对硬质合金材料的负面影响。因此,本研究采用粘结剂喷射成形技术来打印硬质合金,同时进行正交试验设计,优化打印参数,以期制备出性能优异的硬质合金打印件。

1 试验材料与方法

1.1 试验方法

粘结剂喷射成形(Binder jet 3D printing, 3DP)技术基于逐层铺粉方式将粘结剂喷射到每层粉体上并最终依靠液体粘结剂的固化实现三维实体的成形,该技术于20世纪90年代被提出,近几年成为了国内外增材制造领域的研究热点^[10-11]。3DP技术所使用的粘结剂一般为液体和固体两类,目前使用较多的是液体粘结剂,其主要分为3类:自身具有粘结作用的、不具备粘结作用的以及材料与材料发生反应达到粘结作用的粘结剂,可以对金属、陶瓷、高分子聚合物以及各类复合材料进行粘结打印。在金属材料3D打印中,3DP打印这种间接成形方式比直接成形方式(如SLM)有明显的成本优势^[12]。3DP打印制造工艺全流程和过程分别见图1和图2^[13-14]。

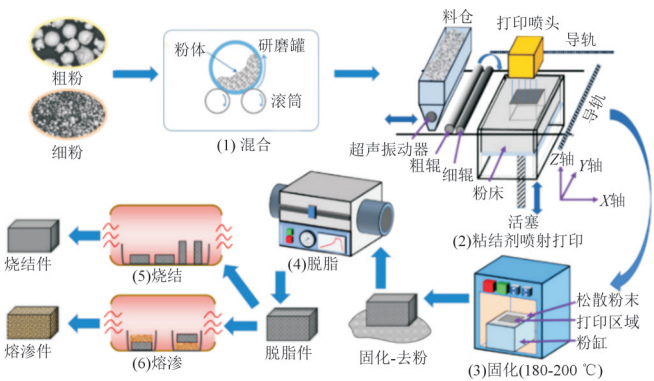


图1 3DP打印工艺流程图
Fig.1 Flow chart of 3DP process

(1)建模 首先需要设计和建立三维打印模型,随后将数字CAD模型进行切片处理,并将模型切片文件导入打印设备中,打印设备对文件进行读取。

(2)打印 打印设备中至少有两个粉末床,一个是粉末成形床,另一个则是粉末供应床,见图2。在打印过程中,使用横向运动高速旋转的铺粉辊子将粉末从粉末供应床上均匀平铺至粉末成形床上,液体粘结剂从打印喷头中按设定的粘结剂饱和度喷射量选区喷射到粉末成形床上,使用电加热器通过粉末成形床上用来干燥或固化该层部分粘结剂,不断重复该过程直至

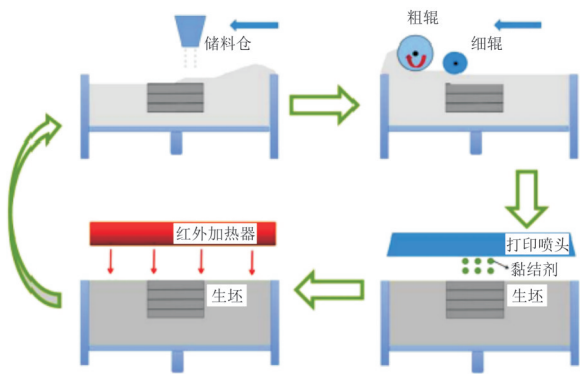


图2 3DP打印过程示意图
Fig.2 Operation diagram of 3DP process

打印完成。

每层的粘结剂饱和度和打印后的干燥固化时间是打印过程中的重要因素,需要足够粘结剂饱和度以及干燥时间,使粘结剂与粉末充分结合,以避免印刷期间粉末床开裂或粉末结块并粘附在滚筒表面上,而足够的粘结剂饱和度也才能够使得打印生坯具有一定强度。在粘结剂喷射并干燥该层后,粉末供应床的活塞将粉末床降低一层的高度,通常为50~200 μm,取决于粉末颗粒尺寸以及试样精度。

(3)后处理 打印完成后,需要对打印件进行固化去粉、脱脂、烧结或熔渗等后处理工艺,见图1中的步骤4和5。固化的温度通常为180~200℃,使得带有粘结剂的打印件充分定型,获得一定强度,然后通过脱脂环节将粘结剂完全去除,最后通过烧结或熔渗以获得近乎全致密的试样。脱脂工艺采用“流动氩气+真空氛围”组合,温度范围为400~1 000℃;烧结工艺采用气压液相烧结,温度为1 450~1 470℃,压强为2 MPa,烧结气氛为氩气。

1.2 原材料及试剂

采用原始WC与Co粉体混合后经喷雾造粒后再经脱蜡烧结法制备WC-17Co硬质合金粉末,粒径范围为10~30 μm的球形粉末($D_{50}=18\text{ }\mu\text{m}$)。图3为粉体对应的微观结构形貌。可以看出,所用硬质合金粉体球形度良好,分布均匀,无明显团聚现象。

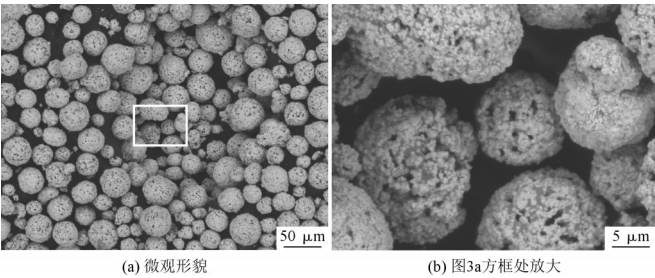


图3 WC-17Co硬质合金粉体微观形貌
Fig.3 Morphologies of WC-17Co cemented carbide powder

1.3 3DP 打印工艺

采用 ExOne Innovent⁺ 金属粘结剂喷射打印机进行成形,其主要参数见表 1。

表 1 打印工艺参数

Tab.1 Printing parameters of 3DP process

粘结剂饱和度/%	粘结剂静置时间/s	打印层厚/ μm	粉末床温度/ $^{\circ}\text{C}$
50~70	5~10	50~100	45
铺粉粗辊速度/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	铺粉细辊速度/ ($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	粉末填充率/%	漏斗筛网孔径/ 目
300	600	40	300

1.4 正交试验设计

采用正交试验设计建立了打印参数与生坯强度的关联模型,进而获取最佳 3DP 打印参数^[15]。生坯强度是指在打印完成并经过固化处理后打印件的抗弯强度,是能够保证打印件在拾取和运输中不被破坏的关键因素,同时与打印件在烧结或熔渗后的力学性能成正相关。特别是对于薄壁零件的设计和制造,需要打印件在后处理时保持结构的完整性。因此,研究对生坯强度有利的最佳打印参数具有积极意义。

研究指出,粘结剂饱和度和粘结剂静置时间以及打印层厚是 3DP 工艺中的主要影响因素^[16-18]。在此基础上,本研究选择这 3 因素作为主要考察因素,并结合前期的试验探索,设计制定出 3 因素 3 水平的正交试验设计方案,其中各个因素之间相互独立,表 2 为正交试验中各因素的具体水平值。

表 2 3DP 打印生坯强度测试正交试验因素水平设计

Tab.2 Orthogonal design factors and levels for strength of 3DP green parts

水平	粘结剂饱和度 (A)/%	粘结剂静置时间 (B)/s	打印层厚 (C)/ μm
1	50	5	50
2	60	8	75
3	70	10	100

1.5 性能与表征

粉末的流动性和松装密度是影响 3DP 打印和铺粉环节的重要因素。本试验首先对两个指标进行测试。根据 ST-1002 型霍尔流速计的两种不同尺寸的漏斗,对所使用的硬质合金粉末进行了流动性以及松装密度的测试。使用扫描电镜(SEM,日立 TM3030)对粉末原料的微观形貌进行观测。根据 GB/T1482-2022^[19],采用孔径为 $\phi 2.5\text{ mm}$ 的霍尔流速计测定粉末的流动性,从硬质合金球形粉末中的 3 处不同位置各取出 50 g 粉末试样,倒入漏斗中然后打开小孔并开始计时,计算

粉末完全流出漏斗时间,每份试样重复 3~5 次测试取平均值。根据 GB/T1479.1-2011^[20],测试粉末的松装密度,选用孔径为 $\phi 5\text{ mm}$ 的霍尔流速计漏斗,使用体积为 25 cm^3 的量杯放置在距离漏斗底部距离为 25 cm 的位置。取出一定量的粉末放到漏斗中,让粉末自然落到量杯中,轻轻刮去高于量杯上平面的粉末,得到粉末与量杯的质量,通过计算可得出粉末的松装密度。每种粉末取 3 处进行测试,取平均值。松装密度的计算公式为:

$$\rho = \frac{m_1 - m_2}{V} \tag{1}$$

式中, ρ 为松装密度, g/cm^3 ; m_1 为量杯与粉末的总质量, g; m_2 为量杯的质量, g; V 为量杯的容积, cm^3 。

根据 GB/T3851-2015,使用 AGS-X-50KN 万能试验机进行打印件抗弯强度的测试^[21],图 4 为抗弯强度测试示意图。试样尺寸选择 B 型标准抗弯样条尺寸,即 $20\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 5.25\text{ mm}$,跨距为 14.5 mm,施压形变速率为 $0.1\text{ mm}/\text{min}$,施压方向为打印成形方向(Z 轴方向),抗弯强度计算为:

$$R_{\text{bm}} = \frac{3kFL}{3bh^2} \tag{2}$$

式中, R_{bm} 为抗弯强度, N/mm^2 ; F 为施加载荷, N; L 为跨距, mm; k 为修正系数; b 为试样宽度, mm; h 为试样高度, mm。

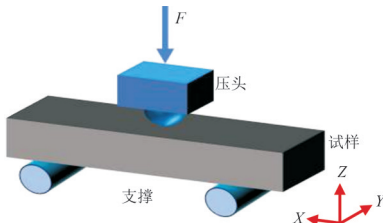


图 4 抗弯强度测试示意图

Fig.4 Schematic diagram of bending strength test

2 试验结果与分析

通过霍尔流速计测得本试验所用 WC-17Co 通过 2.5 mm 的漏斗流速为 $19.55\text{ s}/(50\text{ g})$,具有较好的流动性,可以顺利完成落粉和送粉过程,进而得到较高质量的铺粉结果。使用霍尔流速计测得 WC-17Co 的松装密度为 $4.25\text{ g}/\text{cm}^3$,其参考理论密度为 $13.85\text{ g}/\text{cm}^3$,因此,使用的粉体松装相对密度为 30.68%。

在 3DP 打印机上打印了一批模型尺寸为 $20\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 5.25\text{ mm}$ 的试样,见图 5。硬质合金打印生坯后,在 $180\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 6~8 h 进行固化处理,随炉冷却后取出,然后进行 3 点抗弯试验,结果见表 3。依据试验结果,可以计算各参数在不同水平下生坯强度的平均

值 k_i 和极差 R ,其中计算结果显示 R 值的大小排序为 $A>B>C$ 。因此可以推论出这3个打印工艺参数对生坯强度的影响程度从大到小为:粘结剂饱和度、粘结剂静置时间和打印层厚。

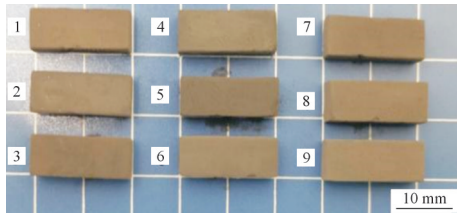


图5 正交试验打印样品

Fig.5 Printed specimens for orthogonal test

表3 硬质合金3DP打印生坯强度正交试验结果

Tab.3 Orthogonal test results for strength of 3DP green part of cemented carbide

试验号	A	B	C	生坯强度/MPa
1	1	3	1	0.486
2	1	2	2	0.453
3	1	1	3	0.422
4	2	3	2	0.582
5	2	2	3	0.575
6	2	1	1	0.556
7	3	3	3	0.648
8	3	2	1	0.665
9	3	1	2	0.623
k_1	0.454	0.534	0.569	
k_2	0.571	0.564	0.552	
k_3	0.645	0.572	0.548	
极差 R	0.191	0.038	0.021	
影响主次	1	2	3	

为进一步了解各因素对打印生坯强度的影响趋势,以打印生坯强度为指标,绘制了指标均值(竖坐标)与因素水平(横坐标)关系图,显示各因素水平分别与打印生坯强度均值关系,见图6。可以看出,打印生坯强度随粘结剂饱和度 A 增大而提高, $A_3(70\%)$ 时生坯强度最大,这是由于其他因素一定时,粘结剂饱和度越高,粉末颗粒间的黏合程度越高,造成生坯强度的提高。生坯强度随粘结剂静置时间 B 的增加也呈升高的趋势, $B_3(10\text{ s})$ 时生坯强度最大,这是由于较多的粘结剂静置时间会使得粘结剂在粉末中能够充分地进行渗透和扩散,均匀粘结粉末颗粒。同时,打印层厚 C 越高生坯强度越低, $C_1(50\text{ }\mu\text{m})$ 时生坯强度最大,这是因为层厚越高,粘结剂渗透越不充分,且易造成分层所致。因此得出最优打印工艺参数为 $A_3B_3C_1$,对应的工艺参数:粘结剂饱和度为70%、粘结剂静置时间为10 s、打印层厚为50 μm 。

为了探究各工艺参数对生坯强度的影响程度,对数据进行了方差回归拟合分析,见表4。可以看出,在

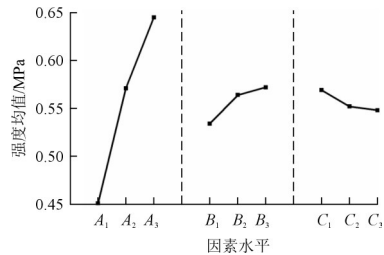


图6 打印生坯强度与因素水平关系

Fig.6 Relationship between strength and factor levels for 3DP green parts

表4 WC-17Co 硬质合金3DP打印生坯强度与打印参数模型方差分析

Tab.4 Variance analysis of strength and printing parameters for 3DP green parts of WC-17Co cemented carbide

方差来源	自由度	平方和	均方	F值	P值
A	2	0.056 0	0.028 0	459.25	0.002
B	2	0.002 5	0.001 2	20.23	0.047
C	2	0.000 7	0.000 4	5.84	0.146
误差	2	0.000 12	0.000 06	—	—
总和	8	0.059 3	—	—	—
回归	3	0.058 1	0.019 4	78.44	0
$R^2=97.91\%$		调整后 $R^2=96.67\%$			

所选择的各个打印参数范围内,3个因素对响应值生坯强度的影响显著程度从大到小的排序为:粘结剂饱和度 $A>$ 粘结剂静置时间 $B>$ 打印层厚 C 。因素 A 和因素 B 的 P 值均小于0.05,说明粘结剂饱和度和粘结剂静置时间对生坯强度具有显著影响,而打印层厚 C 的 P 值大于0.05,说明其对生坯强度影响相对不显著。此外,回归模型的 P 值为0,远小于0.01,相关系数 R^2 为97.91%,调整后 R^2 为96.67%,说明该回归模型具有较小的试验误差,有足够高的可信度。通过回归拟合分析可得3个打印参数因素与打印生坯强度的关系模型:

$$T=-0.047\ 7+0.009\ 583A+0.007\ 87B-0.000\ 413C\tag{3}$$

在本试验所选择的各个3DP打印参数有效范围内,通过将所得到的参数最优值,即粘结剂饱和度70%,粘结剂静置时间10 s,打印层厚50 μm 代入到上述回归方程中,所得到的生坯强度预测值为0.681 MPa,与使用最佳打印参数进行试验后得到的生坯强度(0.675 MPa)相对误差为0.88%。因此,可以得出该模型贴合性和可靠性较高。

3 结 论

(1)通过设计打印工艺参数与打印件生坯强度正交试验,来开展WC-17Co 硬质合金的3DP打印试验,根据抗弯强度测试国家标准,打印了标准测试件并获得生坯强度数值。发现生坯强度与粘结剂饱和度和粘

结剂静置时间成正相关,其中相关性最高的是粘结剂饱和度;生坯强度与打印层厚成负相关,且相关性不显著。

(2)通过回归拟合分析建立打印工艺参数与生坯强度的数学关系模型,得到了该材料的最佳3DP打印工艺参数,即粘结剂饱和度为70%,粘结剂静置时间为10 s,打印层厚为50 μm 。

参 考 文 献

- [1] 王世宁.高水平科创助推产业高质量发展[N].芜湖日报,2024-03-13.
- [2] 张立,黄伯云,杨嘉奇,等.中国硬质合金产业高质量发展的思考[J].硬质合金,2022,39(5):315-326.
- [3] CHANG S H, CHANG M H, HUANG K T. Study on the sintered characteristics and properties of nanostructured WC-15 (Fe-Ni-Co) and WC-15Co hard metal alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 649: 89-95.
- [4] GARCÍA J, CIPRÉS V C, BLOMQVIST A, et al. Cemented carbide microstructures: A review[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 80: 40-68.
- [5] 薛翔远.以表面富立方相梯度硬质合金为基体的涂层刀具研究[D].广州:广东工业大学,2021.
- [6] 倪培桑,陈少华,卢洋,等.SLM打印制备WC-16Co硬质合金工艺与试样特性研究[J].硬质合金,2019,36(3):177-183.
- [7] IBE H, KATO Y, YAMADA J, et al. Controlling WC/Co two-phase microstructure of cemented carbides additive-manufactured by laser powder bed fusion: Effect of powder composition and post heat-treatment[J]. Materials & Design, 2021, 210: 110 034.
- [8] GRIGORIEV S, TARASOVA T, GUSAROV A, et al. Possibilities of manufacturing products from cermet compositions using nanoscale powders by additive manufacturing methods[J]. Materials, 2019, 12(20): 3 425.
- [9] UHLMANN E, BERGMANN A, BOLZ R. Manufacturing of carbide tools by selective laser melting[J]. Procedia Manufacturing, 2018, 21: 765-773.
- [10] ZIAEE M, CRANE N B. Binder jetting: A review of process, materials, and methods[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 781-801.
- [11] INGAGLIO J, FOX J, NAITO C J, et al. Material characteristics of binder jet 3D printed hydrated CSA cement with the addition of fine aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2019, 206: 494-503.
- [12] MOSTAFAEI A, ELLIOTT A M, BARNES J E, et al. Binder jet 3D printing—Process parameters, materials, properties, modeling, and challenges[J]. Progress in Materials Science, 2021, 119: 100 707.
- [13] YANG W X, CAI Z C, DUAN W, et al. Effect of feedstock bimodal powder design and cold isostatic pressing on the mechanical behavior of binder jetting additive manufactured Inconel 718 superalloy[J]. Journal of Manufacturing Process, 2025, 133: 607-622.
- [14] YANG W X, LI S D, HU Z J, et al. Effects of Cr_3C_2 additive on the microstructure and mechanical behavior of binder jetting additive

manufactured cemented carbides[J]. International Journal of Refractory Metal and Hard Materials, 2025, 128: 107 003.

- [15] 王南,赵乘康,崔国华,等.基于正交试验的并联机构刚度回归模型求解分析[J].北京工业大学学报,2013,39(12):1 798-1 803.
- [16] ENNETI R K, PROUGH K C. Effect of binder saturation and powder layer thickness on the green strength of the binder jet 3D printing (BJ3DP) WC-12Co powders[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 84: 104 991.
- [17] MOSTAFAEI A, DE-VECCHIS P R, KIMES K A, et al. Effect of binder saturation and drying time on microstructure and resulting properties of sinter-HIP binder-jet 3D printed WC-Co composites[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102 128.
- [18] WOLFE T, SHAH R, PROUGH K, et al. Coarse cemented carbide produced via binder jetting 3D printing[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 110: 106 016.
- [19] GB/T 1482-2022. 金属粉末流动性的测定标准漏斗法(霍尔流速计)[S].
- [20] GB/T 1479.1-2011. 金属粉末松装密度的测定第1部分:漏斗法[S].
- [21] GB/T 3851-2015. 硬质合金横向断裂强度测定方法[S].

(编辑:彭瑾)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志是中国科学技术协会主管、中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊,是对国内外公开发行的中文核心期刊,中国科技论文统计与分析用刊,INSPEC、CA、MA、AJ、JST、Scopus等国内外权威数据库及检索系统收录期刊,并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国60年有影响力的期刊、湖北省十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿,征稿内容包括:各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验,此外还包括各相关学科和交叉学科,如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究成果等。

特种铸造及有色合金杂志社(武汉)有限公司

地址:武汉市江岸区建设大道融玺1001大厦10楼

邮编:430019

电话:027-85358206,85486024,

85358127

投稿网址:www.special-cast.com

邮箱:tzzz@special-cast.com

