

烧结工艺对 316L 不锈钢 3DP 打印件性能的影响

丁光信 陈 凌 褚晨亮 朱德智 陈维平
(华南理工大学广东省金属新材料制备与成形重点实验室)

摘 要 基于 3DP 技术制备出 316L 不锈钢生坯,并将其固化、脱脂,然后在 1 385、1 410、1 435 ℃ 下进行高真空烧结,探索打印生坯采用无压烧结致密化的可行性,探究烧结工艺对试样密度、力学性能和拉伸断口的影响。结果表明,打印毛坯通过无压烧结来实现致密化是可行的。随着烧结温度增加,试样的致密度提高、尺寸收缩增大,材料的强度、塑性等力学性能也随之大幅改善,在 1 435 ℃ 烧结时其致密度最大,达到 88.7%,体积收缩率为 37.0%,屈服强度为 160 MPa,接近商用 316L 不锈钢(177 MPa)的水平,抗拉强度为 355 MPa,伸长率达到 26.4%。

关键词 3DP 技术;高真空烧结;无压烧结;烧结工艺;致密化

中图分类号 TG142.71;TP311 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2021.05.016

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Sintering Process on the Performance of 316L Stainless Steel 3DP Parts

Ding Guangxin, Chen Ling, Chu Chenliang, Zhu Dezhi, Chen Weiping
(Guangdong Province Key Laboratory of New Metal Materials Preparation and Forming,
South China University of Technology)

Abstract: Based on 3D technology, a 316L stainless steel green body was prepared, solidified and degreased, and then high-vacuum sintered at 1 385 ℃, 1 410 ℃ and 1 435 ℃ to verify the feasibility of pressureless sintering and densification of the printing green body. The influence of sintering process on density, mechanical properties and tensile fracture of the specimens was investigated. The results show that it is feasible to achieve densification of printed blanks through pressureless sintering. With the increase of the sintering temperature, the density of the samples increased and the size contraction is increased, and the mechanical properties such as the strength and plasticity are also greatly improved. With sintered at 1 435 ℃, its relative density reaches 88.7%, and the volume shrinkage rate is 37.0%, the yield strength is 160 MPa, which is close to the level of 177 MPa. Meanwhile, the tensile strength is 355 MPa, and the elongation reaches 26.4%.

Key Words: 3Dp Technology, High Vacuum Sintering, Pressureless Sintering, Sintering Process, Densification

3D 打印技术(Three-Dimensional Printing, 简称 3DP)又称粘结剂喷射成形技术(Binder Jetting)^[1],是由 SACHS E 等^[2]等在 1990 年首次提出的。3DP 技术是一种基于离散堆叠和微滴喷射技术的增材制造方法,其先将金属粉末平整铺设成一层极薄的粉末层,然后将相配的粘接剂在粉末层表面按需喷射沉积,通过不断重复铺粉和液滴沉积,最后堆积成三维实体制件^[3~6],通过脱脂、烧结等工艺来保证零件的致密度与力学性能。与选择性激光烧结技术(SLS)、电子束熔融(EBM)等采用高能量源的 3D 打印技术相比,3DP 技术是一种快速、低成本、低能耗^[7]的制造方法,而且其粘结成形的打

印件可以实现复杂的无应力结构^[8,9]。3DP 技术近年来逐渐应用在金属 3D 打印领域,并取得了一定的研究成果。

TRUONG D 等^[10]采用 3DP 法打印含有硼基添加剂的 420 不锈钢,在 1 150~1 250 ℃ 之间烧结,分析了各成分混含量与烧结温度对烧结试样密度、致密性和结构完整性的影响。孙健等^[11]将 3DP 技术用于多孔钛植入体的制备,氩气保护下烧结打印坯,通过对不同温度和保温时间下烧结件的显微硬度、结构、孔隙率、抗压强度等参数进行分析,给出了合适的烧结工艺参数,获得性能良好的产品。WILLIAMS C B 等^[12]用 3DP 技

收稿日期:2021-02-21;修改稿收到日期:2021-03-20
基金项目:广州市基础研究基金资助项目(201804020071);广东省科技计划项目-重大专项基金资助项目(2017B090911010);广东省重点领域研发计划资助项目(2018B090905002)
第一作者简介:丁光信,男,1994 年出生,硕士研究生,广州(510641),E-mail:dgxfut@163.com
通信作者:陈维平,男,1959 年出生,教授,广州(510641),E-mail:mewpchen@scut.edu.cn
引用格式:丁光信,陈凌,褚晨亮,等. 烧结工艺对 316L 不锈钢 3DP 打印件性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2021,41(5):597-601.
DING G X, CHEN L, CHU C L, et al. Effects of sintering process on the performance of 316L stainless steel 3DP parts[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2021, 41(5):597-601.

术打印多孔马氏体时效钢,在氩气保护下通入 H₂ 进行还原烧结,获得了强度高、质量轻的制件。CARRENO MORELLIA E 等^[13]采用 20Cr13 不锈钢粉末得到齿轮打印坯,在 1 120 ℃ 烧结得到相对密度为 60% 的烧结件,之后再向其中渗入铜锡合金得到全密度的产品。JUAN H L^[14]针对烧结温度、保温时间和烧结气氛等变量对 3DP 打印 316L 不锈钢的烧结致密化机理进行研究,发现烧结温度、烧结气氛对致密化进程有显著影响,真空烧结更有利于材料的致密化,并且在保温过程中致密化仍在进行。杨建明等^[15]运用光固化粘结剂 3DP 法三维打印技术制备 316L 不锈钢拉伸试样生坯,真空烧结达到 80% 的致密度。

国内对于 3DP 技术的研究尚处于起步阶段,尤其在 3DP 打印坯的无压烧结致密化上的研究报道很少。本课题利用 3DP 技术打印出 316L 不锈钢生坯,再对其进行热固化成形、脱脂后,分别于 1 385、1 410、1 435 ℃ 进行高真空烧结,探究烧结温度对试样密度、力学性能和拉伸断口的影响,为 3DP 技术制备的金属坯烧结出致密度较高、综合性能良好的金属零件提供参考。

1 试验方法

1.1 试验材料与方案

所用材料为采用旋转电极工艺制备出的 316L 不锈钢金属粉末,其化学成分见表 1。表 2 为粉末的松装密度、流动性等参数。利用 HORIBA LA960S 激光粒度仪对 316L 不锈钢粉末进行粒度检测,粉末粒度呈正态分布,平均粒径为 46.12 μm,其中, D₁₀ = 33.04 μm、D₅₀ = 46.12 μm、D₉₀ = 65.23 μm,在 NANO SEM 430 扫描电镜下观察材料粉末形貌,粉末球形度好、表面粗糙度低,未发现明显卫星粉和赘生物,粒度分布及其形貌见图 1。粉末的 DSC 曲线见图 2,可见粉末的熔点 T_m 在 1 450 ℃ 左右。

表 1 316L 不锈钢材料的化学成分

Tab.1 Chemical composition of 316L stainless steel %								
w _B								
Cr	Mn	Mo	Ni	P	Si	C	S	Fe
16.86	0.45	2.48	10.66	0.027	0.26	0.009	0.009	余量

表 2 316L 不锈钢的松装密度与流动性

Tab.2 The loose density and fluidity of 316L stainless steel		
霍尔流速/ [s · (50 g) ⁻¹]	松装密度/ (g · cm ⁻³)	振实密度/ (g · cm ⁻³)
12.6	4.71	4.95

试样尺寸为 30 mm×20 mm×10 mm,使用 Solid-Works 软件进行建模,转换为 STL 格式导入到 Easy3DP-M450 金属粉末 3DP 打印设备中。打印参数:铺

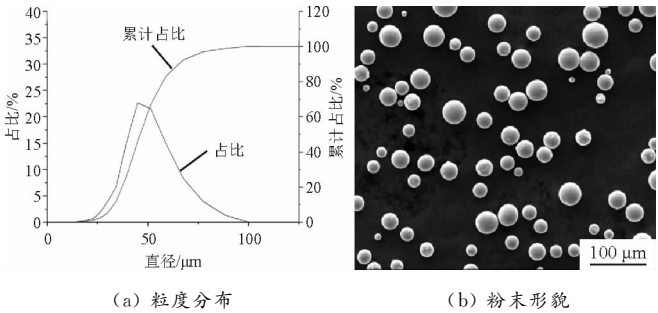


图 1 316L 不锈钢粉末的粒度分布及其形貌

Fig.1 Grain size distribution and morphology of 316L stainless steel powder

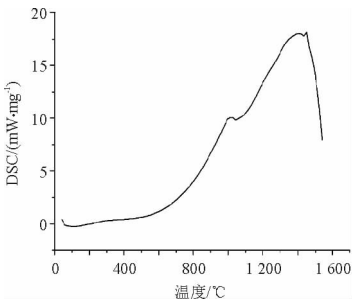


图 2 316L 不锈钢粉末 DSC 测试曲线

Fig.2 DSC curve of 316L powder

粉层厚为 0.15 mm,粘结剂饱和度为 35%,铺粉速度为 10 cm/s。试样打印后要根据粘结剂特性置于真空烤箱中加热固化、脱脂。图 3 为粘结剂 DSC-TG 曲线。可以看到,粘结剂在 38.2~95 ℃ 区间内有一个吸热峰,在此范围内粘结剂溶剂中的酒精达到沸点,与水分子一同挥发;当温度升至 160 ℃ 时,粘结剂开始放热,原因是以酚醛树脂为主要溶质的粘结剂发生了交联反应,在此阶段打印试样产生一定的强度,酚醛树脂中的碳链作为支撑骨架,联接金属粉末、固化试样,不产生变形;温度升至 190 ℃ 左右时放热终止,酚醛树脂的交联反应完成。根据粘结剂在加热过程中的变化,将打印试样的加热固化工艺设定如下:先加热 60 min 升温至 80 ℃,保温 60 min,然后以 1 ℃/min 的升温速度继续加热至 180 ℃,再保温 90 min。缓慢升温并保温一是避免剧烈升温,升温过快会导致粘结剂溶剂中的酒精和水快速蒸腾逸出,从而可能使尚未具备强度的毛坯变得松散;二

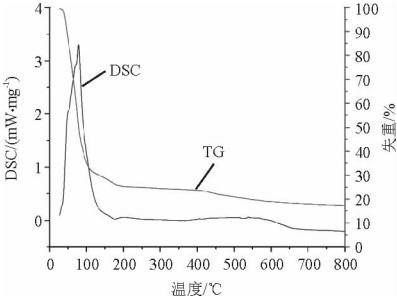


图 3 粘结剂的 TG-DSC 图线

Fig.3 TG-DSC chart of binder

是使粘结剂的交联固化发生彻底完全,进而使试样获得更高的强度,更易于进行后续处理。固化完成后的试样见图 4。测量得到打印试样密度为 4.46 g/cm³,相对致密度为 55.9%。

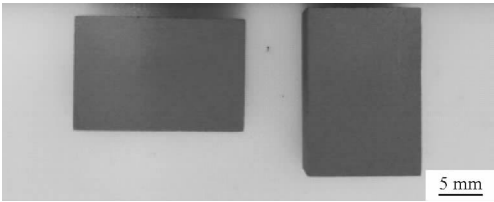


图 4 3DP 法打印出的试样

Fig.4 Green sample printed by 3DP method

从图 3 可以看出,在 600 ℃后粘结剂的质量减少不明显,为了尽量避免粘结剂在高温脱脂时产生大量残碳,设定脱脂工艺为 600 ℃真空脱脂 5 h。将脱脂后的试样在 1 385、1 410、1 435 ℃进行真空烧结,真空度≤6.0×10⁻³ Pa。脱脂与烧结工艺曲线见图 5。在 1 100 ℃之前的升温速度都设定为 5 ℃/min,保证烧结效率。然后再以 1 ℃/min 升温到设定温度,缓慢升温可以降低烧结过程中材料内部的热应力集中程度,从而避免裂纹的萌生和扩展。

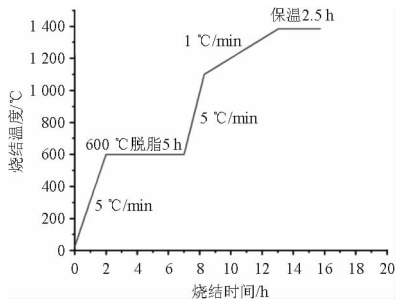


图 5 脱脂与烧结工艺曲线

Fig.5 Degreasing and sintering process

1.2 试验测试方法

1.2.1 密度测量与尺寸测量

对试样进行尺寸测量,收缩率 S 计算如下:

$$S = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100\%$$
 (1)

式中,L 为打印试样的尺寸;L₀为试样烧结后的尺寸。

采用阿基米德排水法测定试样的密度:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_L}{m_1 - m_2}$$
 (2)

式中,m₁为试样在空气中的质量;m₂为试样在液体介质中的质量;ρ_L为液体介质的密度。

试样的相对密度计算如下:

$$\rho_{\text{相}} = \frac{\rho}{\rho_0} \times 100\%$$
 (3)

式中,ρ₀为 316L 不锈钢的密度,7.98 g/cm³。

1.2.2 力学性能测试

采用 HV-1000A 型显微维氏硬度计测定试样的硬度,载荷为 3 N,加载时间为 15 s,使用 AG-X 100 KN 岛津万能材料试验机对试样进行拉伸测试,拉伸速度为 0.5 mm/min,拉伸试样由烧结后的试样采用线切割制备,见图 6。利用 NANO SEM 430 场发射扫描电镜对试样的拉伸断口形貌进行观察。

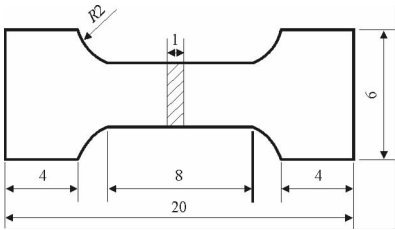


图 6 拉伸试样

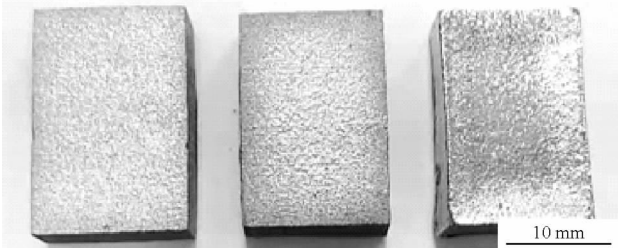
Fig.6 Schematic diagram of tensile specimen

2 试验结果及分析

2.1 3DP 试样密度与尺寸收缩

2.1.1 烧结温度对试样尺寸收缩的影响

各个温度下烧结试样见图 7。表 3 为各试样不同方向上的收缩率。可以看出,随着烧结温度升高,试样烧结后的尺寸收缩率也逐渐变大,在 1 385 ℃烧结的试样总收缩最小,其形状也相对稳定,而在 1 435 ℃烧结后试样总收缩最大,体积收缩率达到 37%,同时其形状也发生了变化,产生了翘曲。此外,在不同方向上的收缩率也有所差异,厚度方向上的收缩是所有方向中最大的,这主要是由 3DP 技术逐层粘结的工艺特点所导致的。在这种成形方式下,试样垂直方向上存在的层间孔



(a) 1 385 ℃ (b) 1 410 ℃ (c) 1 435 ℃

图 7 不同温度下的烧结试样

Fig.7 Samples sintered at different temperatures

表 3 不同烧结温度下试样的尺寸收缩率
Tab.3 Dimensional shrinkage of samples at different sintering temperatures

烧结温度/℃	长度收缩率/%	宽度收缩率/%	厚度收缩率/%	体积收缩率/%
1 385	12.3	9.8	13.1	31.3
1 410	13.8	11.2	14.9	34.8
1 435	14.6	12.0	16.2	37.0

隙往往多于水平方向上的孔隙,于是在试样烧结致密时,厚度方向上便表现出了更大的收缩。

2.1.2 烧结温度对试样密度的影响

图 8 为各试样密度及其所对应的相对致密度。当打印试样在 1 385 ℃ 烧结时,只能得到 82% 的相对致密度,而将打印试样在 1 435 ℃ 烧结可得到 88.7% 的相对致密度。试样在不同温度下烧结的致密度变化与其尺寸收缩变化是一致的。

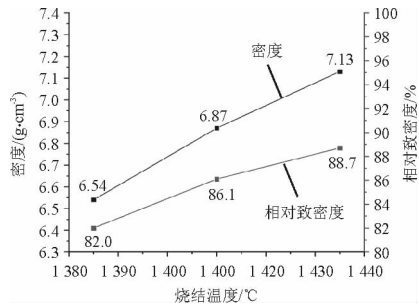


图 8 不同烧结温度下的试样密度和致密度
Fig.8 Sample density and relative density at different sintering temperatures

真空烧结的目的是尽量消除打印试样中的孔隙,使其收缩致密化。打印坯在烧结升温过程中,粉末颗粒表面相互接触,位于表面上的原子在加热激活作用下发生互扩散行为,从而使粉末颗粒之间由最开始的机械接触转变为物理冶金结合,粉末颗粒的表面能下降,为烧结致密提供了驱动力。在烧结的开始阶段,彼此接触的颗粒间形成烧结颈,此时孔的形状不规则并且位于晶粒边缘,其结构相互开放、完全互连。随烧结温度升高,粉末颗粒之间的烧结颈逐渐长大,孔隙尺寸不断减小并且慢慢球化,并且移动到晶界相交处。与此同时,晶界随着烧结颈的长大而不断发生迁移,最后越过孔隙,从而导致孔隙减少,致密度提高。当试样的烧结致密化进行到一定程度时,大多数的孔隙被分隔孤立,形成分散的封闭孔隙。因为烧结致密化过程是通过原子扩散来实现的,所以烧结温度越高,原子扩散速率就越快,其烧结速度也就越快,试样的致密度也就越高,并且孔隙的形状更为规则,呈球形均匀分布。

2.2 3DP 试样的力学性能分析

图 9 为不同温度下各试样拉伸时的应力-应变曲线,表 4 为不同温度下烧结试样的力学性能。从图 9 和表 4 可以看出,随着试样的烧结温度增大,其烧结后的力学性能均得到提高。特别在 1 435 ℃ 烧结后,试样的强度明显提高,屈服强度与铸态相比仅存在很小差距;塑性也得到明显改善,伸长率是 1 385 ℃ 烧结试样的 2 倍多。

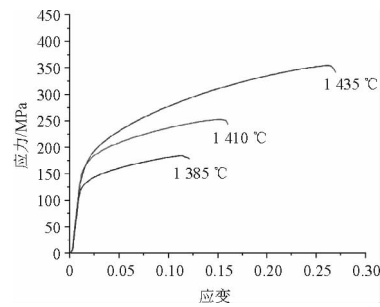


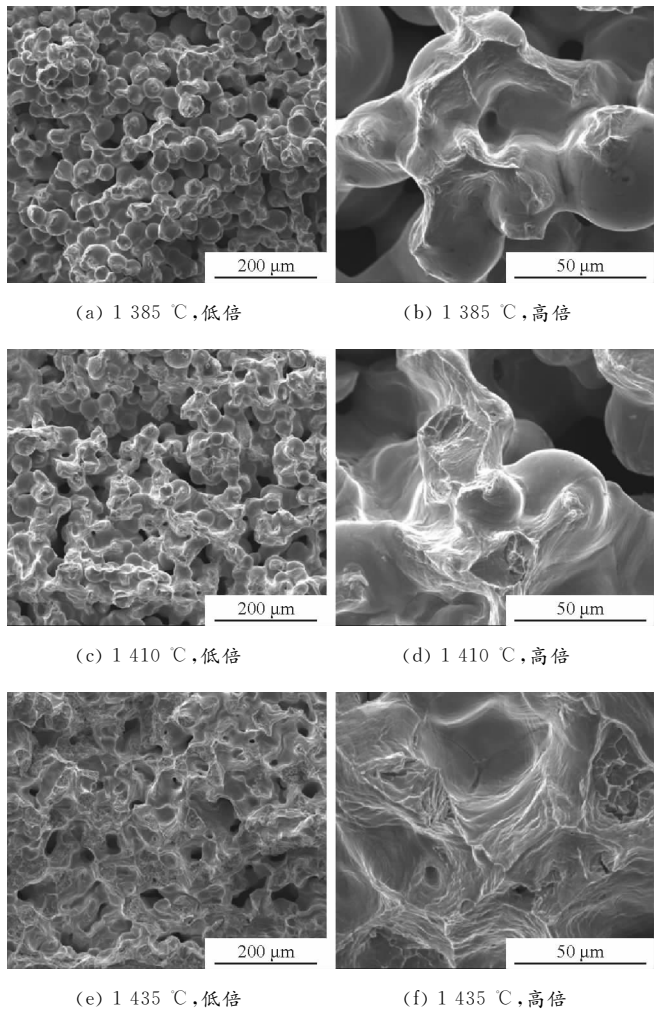
图 9 不同烧结温度下试样的应力-应变曲线
Fig.9 Tensile stress-strain curves of samples at different sintering temperatures

表 4 不同温度烧结试样的力学性能
Tab.4 Mechanical properties of samples sintered at different temperatures

温度/ ℃	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	伸长率/ %	维氏硬度 (HV)
1 385	121	184	11.3	83
1 410	144	253	15.4	131
1 435	160	355	26.4	192
GB/T 20878-2007	>177	>480	>40	<200

各试样的硬度测量结果差异较大,这是因为硬度测量结果对孔隙比较敏感,较低温度烧结时试样密度低,内部孔隙多且较大,从而导致测量硬度时的压痕过大,使硬度值大幅度降低。但当烧结温度较高时,致密化进行的较为彻底,孔隙减少并且缩小、球化,其对硬度的影响被大幅削弱,从而在数值上表现为提高。此外,粘结剂在脱脂烧结过程中产生的残碳也会在一定程度上提升试样的硬度。

为了进一步分析拉伸时材料的断裂机制,将拉伸断口进行 SEM 形貌观察,见图 10。可以看出,在 1 385、1 410 和 1 435 ℃ 下烧结试样的拉伸断口都存在明显的韧性撕裂痕迹,并且可以观察到韧窝形貌,均表现为典型的韧性断裂。在 1 385 ℃ 烧结试样中仍可看出粉末的原始形态,粉末间主要依靠并未完全长大的烧结颈联接结合,材料内部孔洞明显且相互连通,导致拉伸时的裂纹更易于萌生和扩展,从而表现出更差的力学性能;当试样在 1 410 ℃ 烧结时,粉末颗粒之间的烧结颈进一步长大,粉末的原始形态不明显,材料内部的冶金结合更牢固,但由于孔洞仍处于部分连通状态,并且形状不规则,受到外来拉力时应力集中萌生裂纹并易于扩展,力学性能较差;将试样在 1 435 ℃ 烧结后,粉末的原始形状已无法分辨,颗粒之间的烧结颈也基本消失,与低温烧结时孔洞连通所不同的是,此时的孔隙闭合且相互孤立为球形或类球形,拉伸时材料内部的球形孔隙中应力集中效应已大幅度减弱,因此屈服强度、抗拉强度、塑性等都明显改善。



(a) 1 385 °C,低倍

(b) 1 385 °C,高倍

(c) 1 410 °C,低倍

(d) 1 410 °C,高倍

(e) 1 435 °C,低倍

(f) 1 435 °C,高倍

图 10 不同温度下 3DP 316L 不锈钢拉伸断口形貌

Fig.10 Tensile fracture morphology of 3DP 316L stainless steel at different temperatures

3 结 论

(1)基于 3DP 技术制备出 316L 不锈钢试样,固化、脱脂后在 1 385、1 410、1 435 °C下烧结实现了试样的致密化,验证了通过无压烧结致密化 3DP 试样的工艺可行性。

(2)3DP 试样在 1 385、1 410、1 435 °C 烧结后,试样的致密度从打印试样的 55.9% 分别提升到 82%、86.1%、88.7%,实现了较大程度的致密化;与此同时试样各个方向上的烧结收缩率也随之增大,在厚度方向上收缩最严重,试样在 1 435 °C 时烧结收缩最大,体积收缩率达到 37.0%。

(3)随着试样烧结温度提高,其烧结致密化进一步进行,力学性能得到不断改善,在 1 435 °C 烧结的试样综合力学性能最好,屈服强度为 160 MPa,接近 316L 不锈钢(177 MPa)的水平,抗拉强度为 355 MPa,伸长率为 26.4%,维氏硬度(HV)为 192。

参 考 文 献

[1] 杨建明,汤阳,顾海,等. 3D 打印制备多孔结构的研究与应用现状[J]. 材料导报, 2018, 32(15): 2 672-2 682.

[2] SACHS E, CIMA M, CORNIE J. Three-dimensional printing: rapid tooling and prototypes directly from a cad model[J]. Elsevier, 1990, 39(1): 201-204.

[3] LI M, DU W C, ELWANY A, et al. Metal binder jetting additive manufacturing-a literature review[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2020, 42:1-17.

[4] ZHANG Y, WU L M, GUO X Y, et al. Additive manufacturing of metallic materials-a review[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2018, 27: 1-13.

[5] 邱阳. 基于 420 不锈钢粉末的喷射三维打印技术研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2014.

[6] ZIAEE M, CRANE N B. Binder jetting: a review of process, materials and methods[J]. Additive Manufacturing, 2019, 28: 781-801.

[7] 于霞,孙伶俐,张菽. 3D 打印技术在美国装备研制中的应用[J]. 国防制造技术, 2016, 39(1): 44-45.

[8] MOSTAFAEI A, DE VECCHIS P R, NETTLESHIP I, et al. Effect of powder size distribution on densification and microstructural evolution of binder-jet 3D-printed alloy 625[J]. Materials & Design, 2019, 162: 375-383.

[9] NANDWANA P, ELLIOTT A M, SIDDEL D, et al. Powder bed binder jet 3D printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2017, 21(4): 207-218.

[10] TRUONG D, CHANG S S, DALTON S, et al. Improving structural integrity with boron-based additives for 3D printed 420 stainless steel[J]. Procedia Manufacturing, 2015(1):263-272.

[11] 孙健,熊耀阳,陈萍,等. 不同烧结温度下三维打印成型多孔钛植入体的实验研究[J]. 国际生物医学工程杂志, 2012(6): 332-336, 342.

[12] WILLIAMS C B, COCHRAN J K, ROSEN D W. Additive manufacturing of metallic cellular materials via three dimensional printing[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2011, 53:231-239.

[13] CARRENO MORELLIA E, MARTINERIEB S, MUCKS L, et al. Three dimensional printing of stainless steel parts[A]. ABC Proceedings of Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology[C]. Buzios: ABC, 2007.

[14] JUAN H L. Effect of temperature ratio and time on the sintering behavior of metallic 316L stainless steel[D]. Pennsylvania: University of Pittsburgh, 2017.

[15] 杨建明,汤阳,陈劲松,等. 光固化粘结剂 3DP 法三维打印金属制件[J]. 机械设计与制造, 2019(8):123-130.

(编辑:刘卫)

欢迎使用在线稿件处理系统

投稿、查稿、审稿

敬请登录 www.special-cast.com