

纯铜粘结剂喷射增材成形与烧结致密化机理

吕少波¹, 杨永强¹, 王 迪¹, 刘林青¹, 吴世彪¹, 张世钦², 姜 飞¹

(1. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641)

(2. 广州雷佳增材科技有限公司, 广东 广州 510385)

摘要: 粘结剂喷射增材制造技术打印过程与脱脂烧结工艺过程分步进行, 可以实现高激光反射率高导热性的纯铜加工成形。对纯铜粘结剂喷射增材制造工艺参数进行了研究。包括铺粉层厚与喷墨密度对生坯成形性能的影响, 烧结氛围(真空环境与氢气气氛)与烧结温度对零件烧结致密化过程的影响, 结果表明, 铺粉层厚75 μm, 喷墨密度50%参数组合在保证生坯密度与压缩强度的前提下, 具备高尺寸精度与高表面质量。氢气气氛烧结驱动力显著强于真空环境, 氢气的引入可以有效还原表面氧化层。试样在1060 °C时致密度为77.70%, 碳残留物形成孔隙抑制烧结过程致密化, 在1070 °C时致密度为93.94%, 试样严重变形, 碳残留物挤压至表面。这为进一步优化纯铜粘结剂喷射增材制造工艺指明了方向。

关键词: 粘结剂喷射增材制造; 纯铜; 工艺参数; 烧结致密化; 氢气烧结

中图法分类号: TG146.11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)02-0397-09

1 引言

纯铜具有优异的导电性、导热性、延展性与耐腐蚀性, 广泛应用于制造电子元件和传热元件, 例如电感器、热交换器与散热器等^[1]。由于高红外激光反射率与高导热系数的特点, 粉末床熔融(powder bed fusion, PBF)、定向能量沉积(directed energy deposition, DED)等基于熔融的增材制造技术成形纯铜极具挑战性。目前研究人员通过提高激光功率和优化工艺参数可以实现纯铜试样的致密化成形^[2-4], 但是存在能量耗损严重, 加工工艺窗口窄, 高反射能量损伤激光器等问题。蓝光绿光短波长激光器可以有效解决纯铜材料的高红外激光反射率问题^[5-7], 但是目前多数商业设备配备红外激光器, 激光器的更换存在成本高、周期长等问题。

粘结剂喷射(binder jetting, BJ)是基于离散堆叠思想和微液滴喷射的无热源增材制造技术, 打印过程压电喷头逐层选择性沉积液体粘结剂构建目标零件形状轮廓; 固化过程液体粘结剂在热作用下交联固化获得生坯; 后处理过程生坯经过脱脂、烧结实现致密化和冶金结合^[8]。粘结剂喷射技术打印过程和脱脂烧结后处理过程分步进行, 可以有效规避当前面临的工艺挑战。此外, 该技术具有成形过程简单、成形速度快、可拓展性强、可成形高复杂度的零部件与可实现零部件大批量生产、绿色环保、适用材料范围广等特点, 被广泛应用于机械制造、航空航天、生物医疗、电子设备及建筑等领域^[9]。

国内外对纯铜粘结剂喷射技术开展了初步研究, 主要集中在粉末粒径和后处理工艺研究。Bai等^[10-11]首次验证粘结剂喷射成形纯铜的可行性, 通过优化粉末粒径与烧结后处理参数, 氢气气氛1060 °C保温2 h获得致密度为87.1%的纯铜试样。Rahman等^[12]提出外壳印刷策略旨在减少粘结剂热解残留物, 相比于实体印刷策略, 纯铜试样致密度从88.72%提高至93.30%。Kumar等^[13]研究热等静压对粘结剂喷射成形纯铜试样的影响, 206.84 MPa/1075 °C保温2 h纯铜试样致密度从90.52%提高至97.32%。Choong等^[14]评估细铜粉与粗铜粉的可打印性, 对比生坯零件致密度、尺寸精度、几何稳定性与表面质量性能差异, 真空环境1070 °C保温6 h纯铜试样烧结前后表现出低收缩率和低致密化, 烧结过程只进展到粉末颗粒颈部形成的早期阶段。最终烧结零件的性能很大程度上取决于生坯零件质量, 但是很少有相关研究揭示打印过程工艺参数对生坯成形质量的影响。此外粘结剂喷射技术成形的纯铜生坯烧结难以致密限制其应用。

本工作对纯铜粘结剂喷射增材成形与脱脂烧结过程工艺参数进行了优化研究。研究了打印过程工艺参数(铺粉层厚与喷墨密度)对生坯成形性能的影响。同时, 研究了烧结过程工艺参数(烧结氛围与烧结温度)对零件烧结致密化过程的影响。最后, 对比了纯铜真空环境与氢气气氛烧结。

收稿日期: 2025-03-03

基金项目: 国家重点研发计划(2024YFB4608600); 广东省重点领域研发计划(2018B090905002)

作者简介: 吕少波, 男, 2000年生, 硕士生, 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641, E-mail: 1736611514@qq.com

2 实验

实验粉末选用纯铜雾化球形粉末,对粉末形态和粒度分布进行了表征。图1a为采用扫描电子显微镜(NOVA NANOSEM 430)拍摄的粉末形貌,可见其球形度良好。图1b为采用激光粒度仪(HORIBA LA960S)测量的粉末粒径分布,粉末平均粒径为 $35.17\text{ }\mu\text{m}$ ($D_{10}=23.06\text{ }\mu\text{m}$, $D_{50}=33.25\text{ }\mu\text{m}$, $D_{90}=49.68\text{ }\mu\text{m}$)。实验粘结剂选用水性粘结剂,主要成分是水、聚乙烯吐咯烷酮和苯乙烯-丙烯酸酯共聚物。粘结剂呈无色透明,宏观均匀性良好,密度 1 g/cm^3 ,动力粘度 $3.8\text{ Pa}\cdot\text{s}$,表面张力 30 N/m 。

生坯成形实验在LASERADD-BJ300(广州雷佳增材制造有限公司)进行,设备由粉末铺设系统、粘结剂喷射系统及精密运动控制系统等组成,原理示意图如图2所示。生坯质量的好坏直接决定零件质量,后处理过程参数优化必须建立在良好生坯质量的基础上进行。铺粉层厚与喷墨密度是粘结剂喷射成形工艺的关键参数,喷墨密度被定义为喷头相邻喷嘴之间距离与同一喷嘴在喷头移动方向连续喷出的两滴液滴之间的距离的百分比比值,表明粘结剂液滴在粉床上的空间密度。设计单因素实验,系统参数、实验参数如表1、2所示,研究铺粉层厚与喷墨密度对生坯致密度、尺寸精度、表面粗糙度与压缩强度的影响。打印零件为 $6\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 4.5\text{ mm}$ 与 $30\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 4.5\text{ mm}$ 的长方体试样,其中,小长方体用来测量生坯的致密度、尺寸精度与压缩强度,大长方体用来测量生坯的

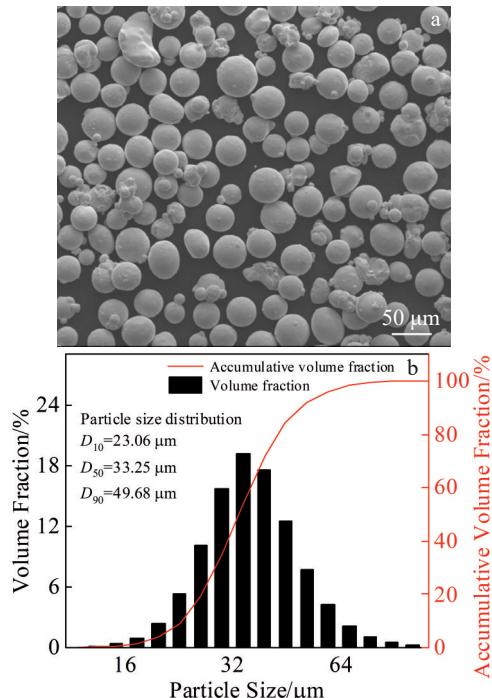


图1 纯铜粉末形貌及粒径分布

Fig.1 Morphology (a) and particle size distribution (b) of pure copper powder

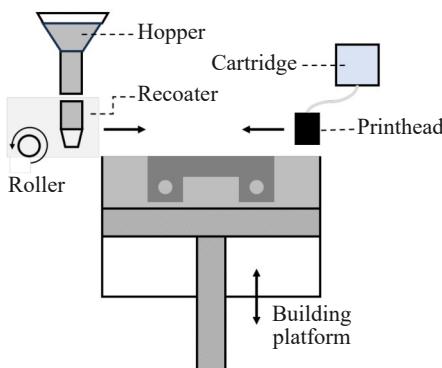


图2 生坯成形原理示意图

Fig.2 Schematic diagram of forming principle of billet

表1 打印过程系统参数

Table 1 System parameters of printing process

| Parameter | Value |
|---|-------|
| Printing speed/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | 150 |
| Recoating speed/ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ | 100 |
| Roller traverse speed/ $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ | 6 |
| Thermosetting temperature/ $^\circ\text{C}$ | 180 |
| Thermosetting time/min | 180 |

表2 打印过程实验参数

Table 2 Experimental parameters of printing process

| Experiment | Layer thickness/ μm | Inkjet density/% |
|------------|--------------------------------|------------------|
| 1 | 75 | 150 |
| 2 | 100 | 150 |
| 3 | 125 | 150 |
| 4 | 150 | 150 |
| 5 | 180 | 150 |
| 6 | 75 | 50 |
| 7 | 75 | 75 |
| 8 | 75 | 100 |
| 9 | 75 | 125 |

顶面与侧面的表面粗糙度。

脱脂烧结实验分别在真空环境与纯氢气气氛条件下进行。脱脂烧结工艺曲线如图3所示,生坯在真空环境条件进行后处理时,包括脱脂与烧结两阶段;纯氢气气氛条件进行后处理时,包括脱脂、还原与烧结3阶段。脱脂阶段升温速率为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, $480\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 120 min ,确保粘结剂脱除完全。还原阶段 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 90 min ,确保在烧结孔洞封闭前将铜氧化物有效地予以还原。为了确保升温曲线的一致性,真空环境条件同样也在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温一段时间。烧结阶段升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度设置为 1050 、 1060 与 $1070\text{ }^\circ\text{C}$,研究烧结气氛、烧结温度对零件致密化过程的影响,测量烧结后零件的致密度、孔隙率与尺寸,以评价其致密性与收缩率。

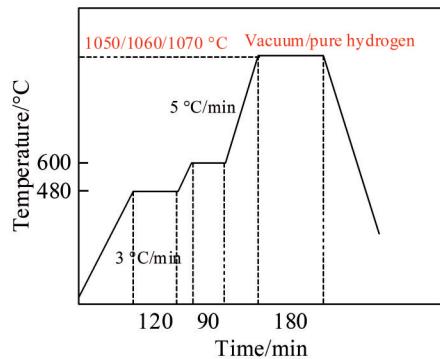


图3 脱脂烧结工艺曲线

Fig.3 Debinding sintering process curve

生坯零件致密度用体积密度表征,质量测量选用感量为0.001 g的分析天平,尺寸测量选用VR-5000 3D轮廓测量仪。表面粗糙度用算术平均高度 S_a 表征,测量范围为0.8 mm×0.8 mm。压缩强度测量选用压缩试验机,测试过程压缩进给速度设置为0.5 mm/min。同时,生坯纵向截面形貌观察选用环境扫描电子显微镜(FEI Quanta 200)。

烧结零件致密度用阿基米德排水法测量,并对样品进行封蜡处理。为了探索零件微观结构情况,沿横向截面对零件进行磨抛,利用迈时迪金相显微镜拍摄光学图像,研究烧结零件的孔隙率分布情况,利用环境扫描电子显微镜(SEM)拍摄图像与进行EDS能谱分析,研究烧结零件的材料成分分布情况。

3 结果与讨论

3.1 铺粉层厚与喷墨密度对生坯密度的影响

图4为粘结剂喷射技术打印出的不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯外观形貌。如图5a所示,随着铺粉层厚的增加,生坯密度从4.703 g/cm³降低至4.237 g/cm³;随着喷墨密度的增加,生坯密度从4.771 g/cm³先增加至4.903 g/cm³(喷墨密度为75%),然后降低至4.703 g/cm³,如图5b所示。不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯的纵向截面形貌如图6所示,可以直观观察粉末颗粒堆积分布情况与孔隙分布情况。图中红色箭头指向的白色粉末颗粒是铜粉暴露在空气中过久发生氧化形成导电性较差的Cu₂O^[15],白色箭头指向的是孔隙区域。粘结剂沉积到粉末层瞬间经历扩散和渗透两个过程,扩散过程是粘结剂在粉末层顶部横向迁移,渗透过程是在毛细管力和重力的作用下,粘结剂通过粉末颗粒间的开放孔隙向内迁移到粉末层中^[16]。喷墨密度固定,铺粉层厚的增加导致粘结剂扩散减弱与渗透深度低于层厚,缺乏足够的粘结剂穿透粉末层,粉末层底部区域粉末颗粒粘结剂粘结不充分,最终导致生坯密度的降低。如图6a~6c所示,与铺粉层厚75 μm相比,125与180 μm时粉末颗粒堆积松散,

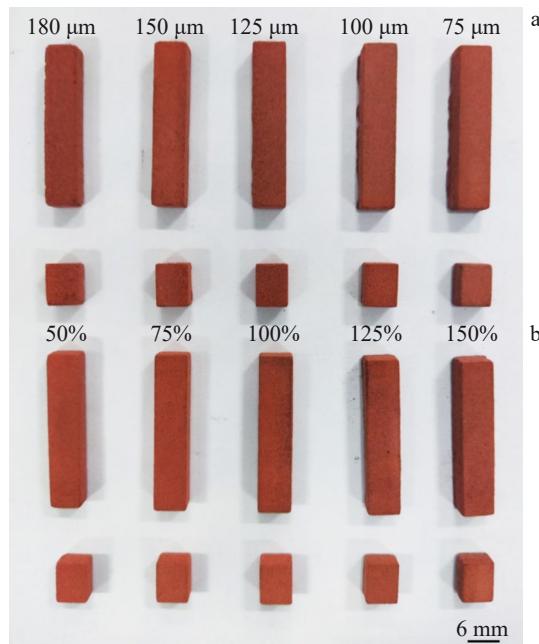


图4 不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯外观形貌

Fig.4 Appearances of green parts under different powder layer thicknesses (a) and inkjet densities (b)

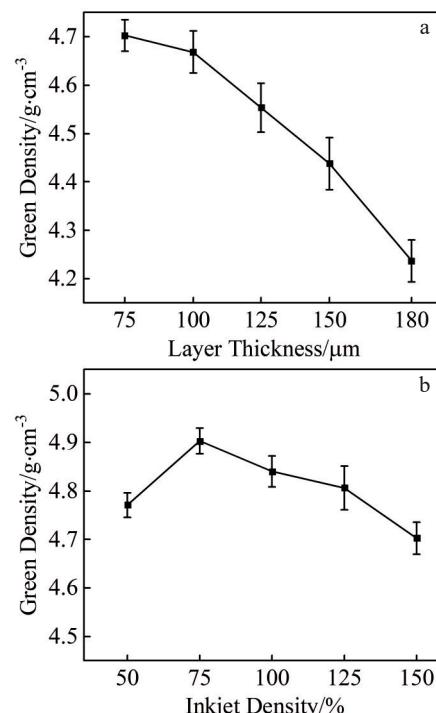


图5 不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯密度

Fig.5 Green density under different powder layer thicknesses (a) and inkjet densities (b)

颗粒间存在大量孔隙。铺粉层厚固定,喷墨密度的增加导致粘结剂饱和度增加,饱和度定义为生坯内部粘结剂体积与孔隙体积之比。如图6d~6e所示,不同喷墨密度下的生坯纵向截面形貌无明显差异。Miyanagi等^[17]通过

数值模拟与实验研究发现粉末颗粒与粘结剂作用下存在平衡饱和度状态。铺粉层厚固定, 粘结剂饱和度与喷墨密度成正相关, 即喷墨密度存在阈值。若喷墨密度低于阈值 75%, 属于欠饱和状态, 随着喷墨密度的增加, 粉末颗粒间的有效粘结颈数量增加, 密度随之增加。若喷墨密度高于阈值 75%, 属于过饱和状态, 粘结剂过量沉积溢出至非打印区域, 进而引起生坯体积显著增加, 密度随之降低。

3.2 铺粉层厚与喷墨密度对生坯尺寸精度的影响

如图 7 所示, 随着铺粉层厚的增加, 生坯的三向尺寸误差降低, 铺粉层厚 180 μm 时, X 向尺寸误差为 0.83%, Y 向尺寸误差为 1.35%, Z 向尺寸误差为 0.56%; 随着喷墨密度的增加, 生坯的三向尺寸误差增加, 喷墨密度 50% 时, X 向尺寸误差为 1.58%, Y 向尺寸误差为 1.27%, Z 向尺寸误差为 0.44%。在 Vaezi 等^[18]的研究中也报道过增加铺粉层厚与降低喷墨密度可以提高尺寸精度。增加铺粉层厚与降低喷墨密度最终结果都将导致粘结剂饱和度降低。粘结剂喷射技术存在渗透-饱和权衡现象, 粘结剂饱和度增加往往伴随着渗透距离的增加, 生坯强度随着饱和度增加而增加, 但尺寸精度随着渗透距离增加而降低, 尺寸精度与强度间存在不可避免的负相关关系^[19]。此外, 在三向尺寸误差表现出各向异性, Z 向尺寸偏差最低, 即 Z 向能保持最高的尺寸精度, 其原因是在铺粉过程中铺粉辊对粉末层施加预压实力, 能够在一定程度修正 Z 向的尺寸偏差, 保证粉末层平整均匀; 另一方面, 粘结剂在粉末层沿 X 、 Y 方向横向扩散外溢会导致非打印区域的粉末粘结。相比之下, 在 X 向尺寸偏差通常是最高的, 这可以归因于喷墨装置在打印过程沿着 X 向快速移动穿

孔误差为 0.44%。在 Vaezi 等^[18]的研究中也报道过增加铺粉层厚与降低喷墨密度可以提高尺寸精度。增加铺粉层厚与降低喷墨密度最终结果都将导致粘结剂饱和度降低。粘结剂喷射技术存在渗透-饱和权衡现象, 粘结剂饱和度增加往往伴随着渗透距离的增加, 生坯强度随着饱和度增加而增加, 但尺寸精度随着渗透距离增加而降低, 尺寸精度与强度间存在不可避免的负相关关系^[19]。此外, 在三向尺寸误差表现出各向异性, Z 向尺寸偏差最低, 即 Z 向能保持最高的尺寸精度, 其原因是在铺粉过程中铺粉辊对粉末层施加预压实力, 能够在一定程度修正 Z 向的尺寸偏差, 保证粉末层平整均匀; 另一方面, 粘结剂在粉末层沿 X 、 Y 方向横向扩散外溢会导致非打印区域的粉末粘结。相比之下, 在 X 向尺寸偏差通常是最高的, 这可以归因于喷墨装置在打印过程沿着 X 向快速移动穿

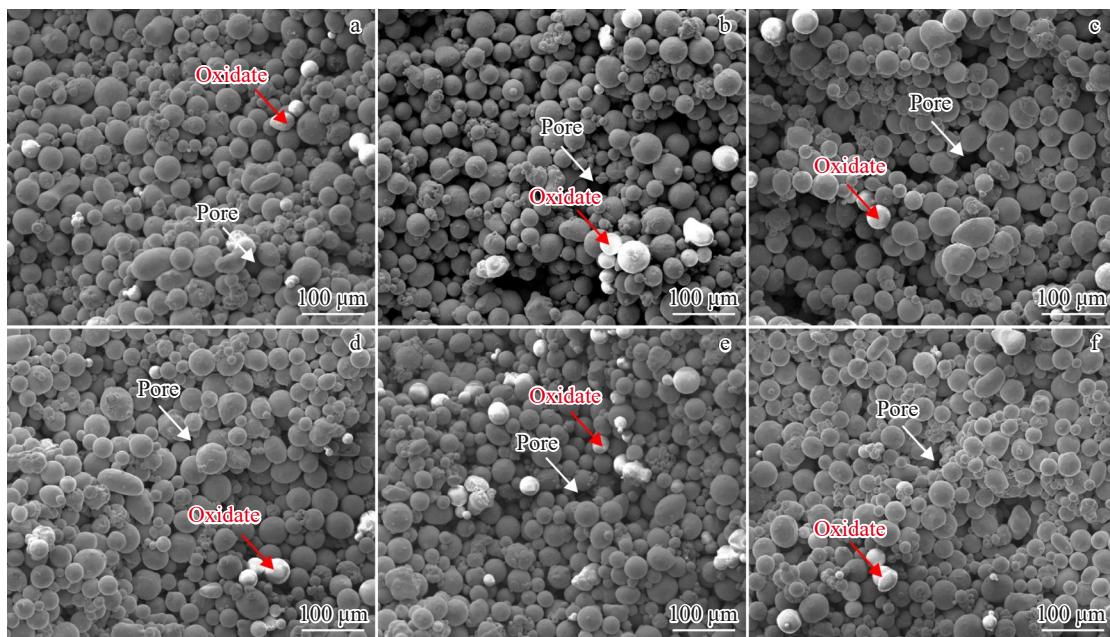


图 6 不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯纵向截面形貌

Fig.6 Longitudinal sectional morphologies of green parts under different powder layer thicknesses and inkjet densities: (a) 75 $\mu\text{m}/150\%$, (b) 125 $\mu\text{m}/150\%$, (c) 180 $\mu\text{m}/150\%$, (d) 75 $\mu\text{m}/50\%$, (e) 75 $\mu\text{m}/75\%$, and (f) 75 $\mu\text{m}/100\%$

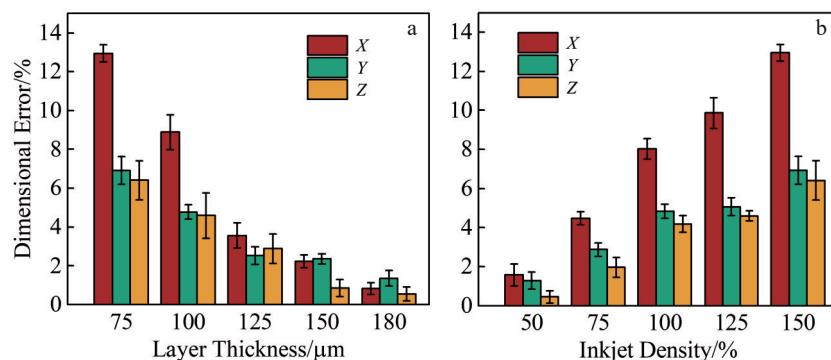


图 7 不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯尺寸精度

Fig.7 Dimensional accuracy of green parts under different powder layer thicknesses (a) and inkjet densities (b)

过粉末床时,速度的突然变化可能导致轻微过冲与位置漂移^[14],从而影响生坯的尺寸精度。黄坤等^[20]的研究中三向尺寸误差同样也表现出各向异性。三向尺寸误差始终保持为正数,表明生坯实际成形尺寸均大于三维模型设计尺寸。

3.3 铺粉层厚与喷墨密度对生坯表面粗糙度的影响

如图8所示,随着铺粉层厚的增加,生坯的顶面表面粗糙度从11.243 μm增加至47.727 μm,侧面表面粗糙度从31.406 μm先降低至18.857 μm(铺粉层厚为125 μm),然后增加至32.049 μm;随着喷墨密度的增加,生坯的顶面表面粗糙度无明显变化保持在10 μm左右,侧面表面粗糙度从17.464 μm增加至31.406 μm。Mao等^[21]的研究表明了类似的结果,生坯侧面与顶面的表面粗糙度存在差异,喷墨密度对表面粗糙度的影响弱于铺粉层厚。侧面表面粗糙度通常大于顶面表面粗糙度,其原因是侧面同时受到粘结剂扩散渗透作用与阶梯效应作用综合影响,顶面在铺粉辊的挤压作用进行精度修正。然而,饱和度不足将会导致顶面表面粗糙度急剧增加。如图8a所示,铺粉层厚超过125 μm时,顶面表面粗糙度反而大于侧面表面粗糙度,达到40 μm左右,其原因是过高的铺粉层厚导致顶面粉末颗粒粘结不充分,清粉过程粉末颗粒

受到气流扰动掉落。目前粘结剂喷射成形的生坯表面粗糙度情况相关报道较少,Choong等^[14]的研究报道了粘结剂喷射成形的纯铜生坯的表面粗糙度 S_a 在10 μm附近,细粉试样的表面粗糙度明显低于粗粉试样的表面粗糙度。

3.4 铺粉层厚与喷墨密度对生坯压缩强度和结构完整性的影响

如图9所示,随着铺粉层厚的增加,生坯压缩强度从2.769 MPa降低至0.535 MPa;随着喷墨密度的增加,生坯压缩强度从1.593 MPa增加至2.769 MPa。杨建明等^[22]的研究表明了类似的结果,增加铺粉层厚与降低喷墨密度引起粉末层间弱表面结合,导致压缩强度降低。同时,喷墨密度对压缩强度的影响弱于铺粉层厚。压缩强度与尺寸精度呈现出负相关关系,增加铺粉层厚可以提高打印效率与增加尺寸精度,但是压缩强度急剧下降导致无法保证生坯的结构完整性,固化后清粉生坯极易破碎。

如图10所示,铺粉层厚75 μm,喷墨密度50%参数组合制备的生坯形状结构完整,可以实现复杂结构散热件成形,最小成形壁厚为0.50 mm。在保证生坯密度与压缩强度的前提下,具备高尺寸精度与高表面质量。同时,低的粘结剂含量有利于后续的脱脂去除。铺粉层厚75 μm,

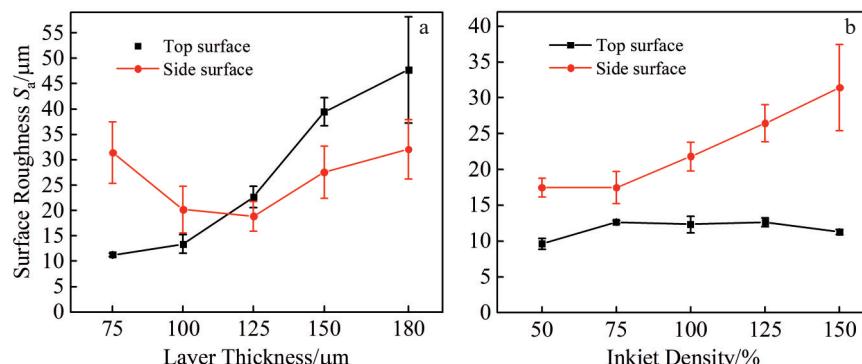


图8 不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯表面粗糙度

Fig.8 Surface roughness of green parts under different powder layer thicknesses (a) and inkjet densities (b)

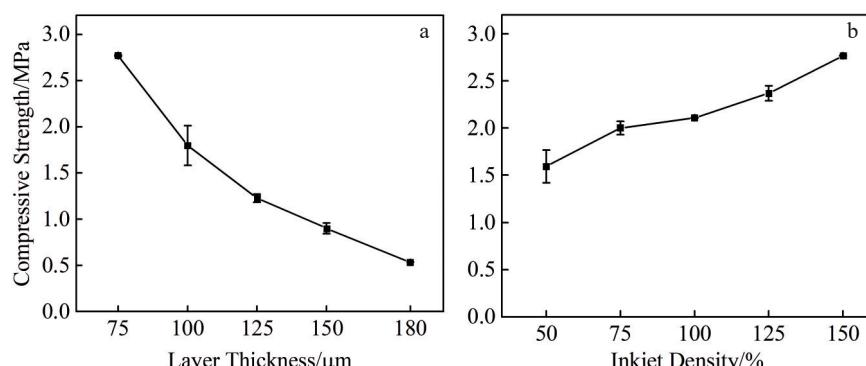


图9 不同铺粉层厚与喷墨密度下的生坯压缩强度

Fig.9 Compressive strength of green parts under different powder layer thicknesses (a) and inkjet densities (b)

喷墨密度 50% 参数组合的生坯性能: 密度为 4.771 g/cm^3 , 压缩强度为 1.593 MPa , X 尺寸误差为 1.58% , Y 尺寸误差为 1.27% , Z 尺寸误差为 0.44% , 顶面表面粗糙度值为 $9.619 \mu\text{m}$, 侧面表面粗糙度值为 $17.464 \mu\text{m}$ 。后续在该打印参数组合研究纯铜生坯脱脂烧结后处理工艺。

3.5 烧结工艺参数对纯铜试样烧结质量的影响

图 11 为不同烧结条件下的零件外观形貌。相较于生坯而言, 真空环境烧结零件外观无明显变化偏暗红色无金属光泽, 氢气气氛烧结零件外观发生显著变化更光亮有金属光泽。作为单元系烧结, 温度 $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件纯铜生坯发生过熔, 烧结后零件严重变形球化收缩, 并且表面附着黑色碳残留物。如图 12 所示, 真空环境烧结零件未过熔条件下, 烧结温度 1050 、 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件致密度、体积收缩率烧结前后无明显变化, 过熔条件致密度达到 84.89% ; 氢气气氛烧结零件未过熔条件下, 烧结温度 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件致密度为 77.23% , 体积收缩率为 29.22% , 烧结温度 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件致密度为 77.70% , 体积收缩率为 33.12% , 过熔条件致密度达到 93.94% 。杨建明等^[22]研究粉末注射成形技术制备的纯铜生坯烧结工艺报道了类似结果, 真空烧结零件仍整体为较松散的粉末堆积, 氢气烧结充分还原粉末颗粒表面氧化物, 才能保证烧结质量。

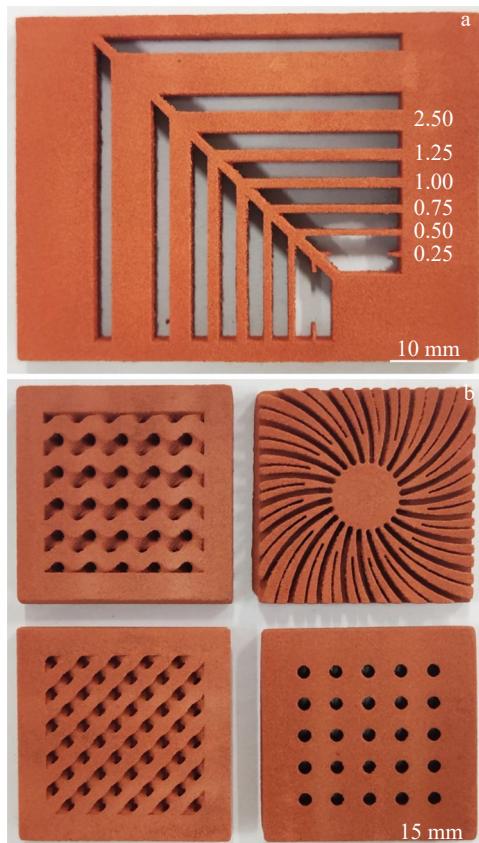


图 10 生坯结构完整性验证件

Fig.10 Components for integrity verification of green part structure:
(a) minimum forming wall thickness and (b) complex structure heat dissipation

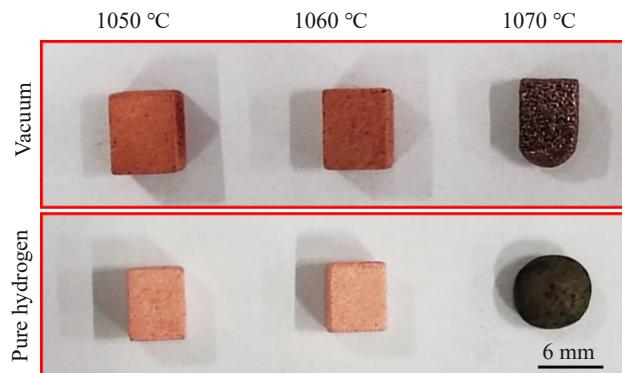


图 11 不同烧结条件下的零件外观形貌

Fig.11 Appearances of parts under different sintering conditions

图 13 为试样垂直于构建方向的横向截面的光镜孔隙照片。氢气气氛烧结零件未过熔条件下, 烧结温度 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 孔隙率较高, 孔隙形状不规则, 孔径分布范围较宽, 与相对较低的烧结密度是一致的。烧结温度 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 零件内部孔隙率降低, 外部孔隙率明显高于内部孔隙率。过熔条件下, 烧结温度 $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件, 孔隙率显著降低, 孔隙均匀分布, 且均为细小孔隙。真空环境烧结零件未过熔条件下, 内部并未致密化仍处于粉末颗粒状, 无法利用光镜观察不平整的表面。过熔条件下, 烧结温度 $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 零件内部发生致密化, 孔隙率较高, 细小孔隙居多, 大孔隙少量存在。图 14 为试样在烧结温度 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空环境与氢气气氛两种不同烧结条件下的 SEM 形貌。真空环境烧结零件处于烧结前期阶段, 粉末颗粒间刚开始形成烧结颈。氢气气氛烧结零件处于烧结后期阶段, 烧结颈部完全消失, 进入致密化进程。

图 15 为试样 EDS 能谱分析结果。图 15a 显示了氢气气氛烧结零件在未过熔条件下烧结温度 $1060 \text{ }^\circ\text{C}$ 同时包含孔隙区域与非孔隙区域的 SEM 图像, 对其进行 EDS 能谱分析。元素映射表明在孔隙区域集中存在大量碳元素, 而在非孔隙区域集中存在大量铜元素。此外, 可以发现零件内部孔隙分布不均, 外侧孔隙率明显高于内侧孔隙率, 与光镜结果是一致的。在 Kumar 等^[13]的研究中也报道过单峰型粉末制备的试样孔隙率内外侧分布不均现象, 他们认为外侧孔隙率较高是因为低生坯密度导致表面附近印刷区域的粉末更容易被用于生坯清粉的压缩空气去除。图 15b 显示了烧结零件在过熔条件下烧结温度 $1070 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 SEM 图像, 对其进行 EDS 能谱分析, 同样存在孔隙区域集中存在大量碳元素现象。碳在铜中的溶解度接近于零^[23], 粘结剂热解的残留碳集中分布在孔隙区域, 显著抑制烧结过程致密化。Rahman 等^[12]优化粘结剂分布提出外壳印刷策略表明了类似结果, 含粘结剂的结合区具有大孔隙且内部残留碳, 不含粘结剂的非结合区具有小孔隙且内部无残留碳, 非结合区的密度明显高于结合区。

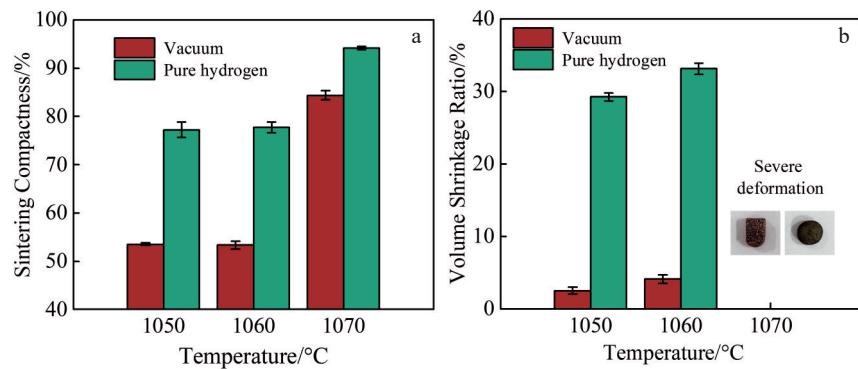


图12 不同烧结条件下的烧结致密度与体积收缩率

Fig.12 Sintering compactness (a) and volume shrinkage ratio (b) under different sintering conditions

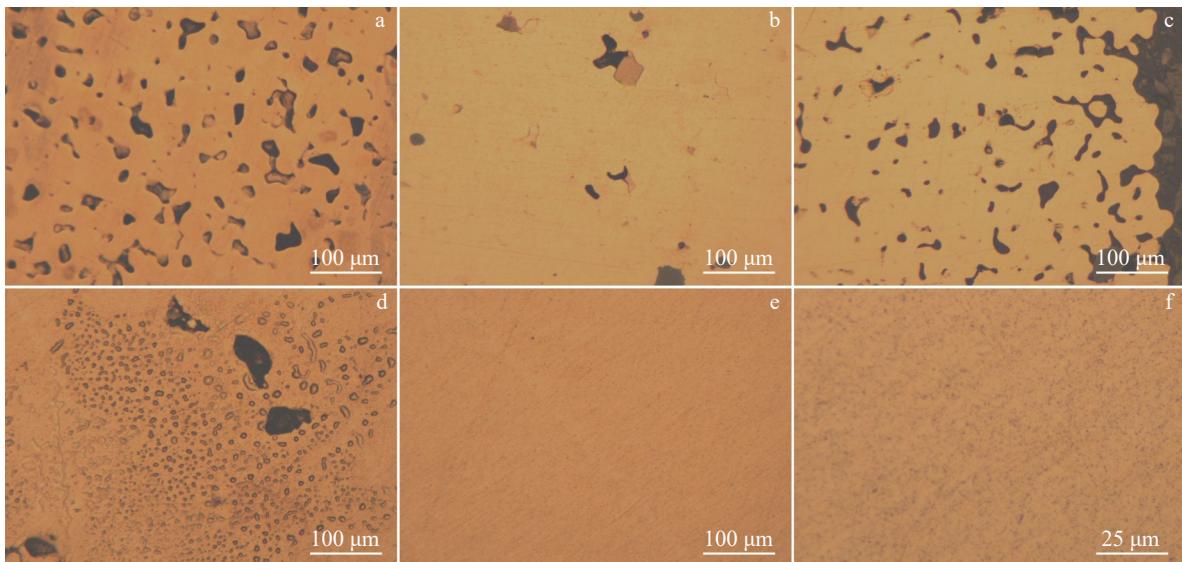


图13 不同烧结条件下的横向截面孔隙照片

Fig.13 OM images of pores in transverse section under different sintering conditions: (a) hydrogen/1050 °C, (b) hydrogen/1060 °C/inner side, (c) hydrogen/1060 °C/outer side, (d) vacuum/1070 °C, and (e-f) hydrogen/1070 °C

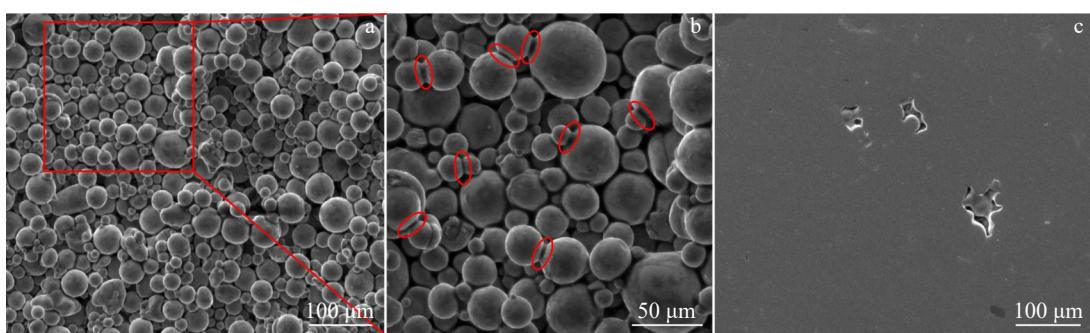


图14 1060 °C真空环境与氢气气氛烧结条件下的SEM形貌

Fig.14 SEM morphologies under sintering conditions of vacuum environment (a-b) and hydrogen atmosphere (c) at 1060 °C

合区。粘结剂残留碳保证了烧结过程的结构稳定性,但是它的存在会导致孔隙不利于烧结致密化。赵坤龙等^[24]基于热脱脂有限元仿真模型与物理实验验证对粘结剂的分布进行了优化,采用参数扫描、形状优化手段获得了最佳的粘结剂分布策略。合适的粘结剂成分、含量与分布

有利于材料的打印、脱脂及烧结致密化。

粘结剂喷射技术成形的纯铜生坯脱脂烧结行为示意图如图16所示。铜粉在空气中容易氧化生成Cu₂O与CuO氧化层^[25]。表面氧化层会阻碍铜原子扩散路径导致烧结驱动力不足。氢气气氛烧结驱动力显著强于真空环

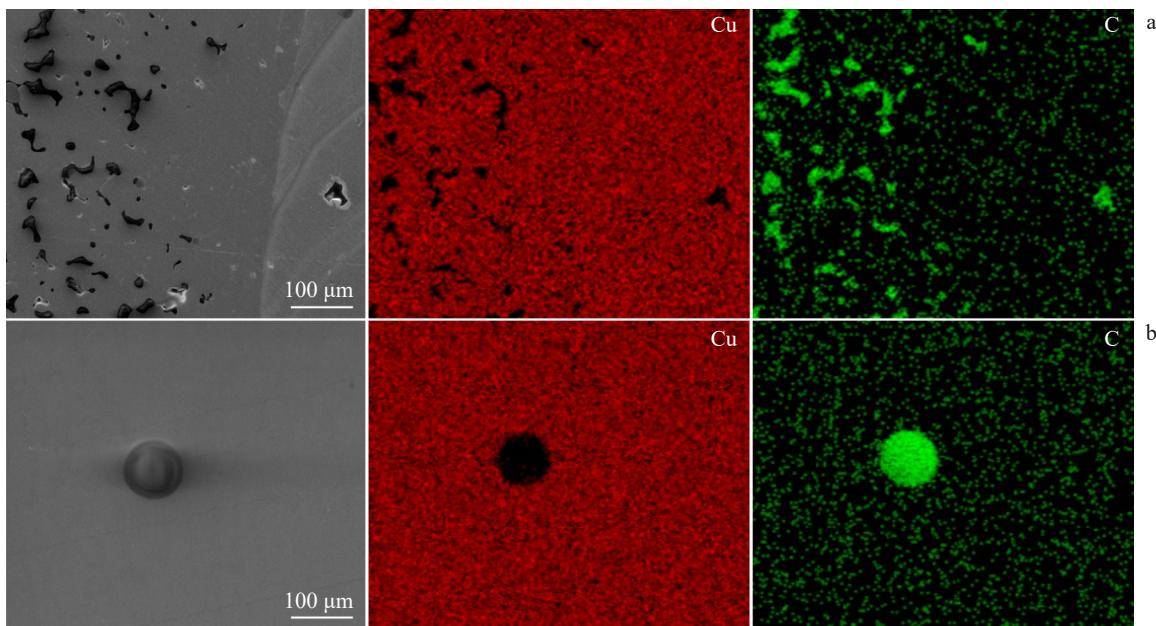


图 15 氢气气氛 1060 与 1070 °C 烧结条件下的 EDS 能谱分析结果

Fig.15 SEM images and EDS analysis results under sintering conditions of 1060 °C (a) and 1070 °C (b) in hydrogen atmosphere

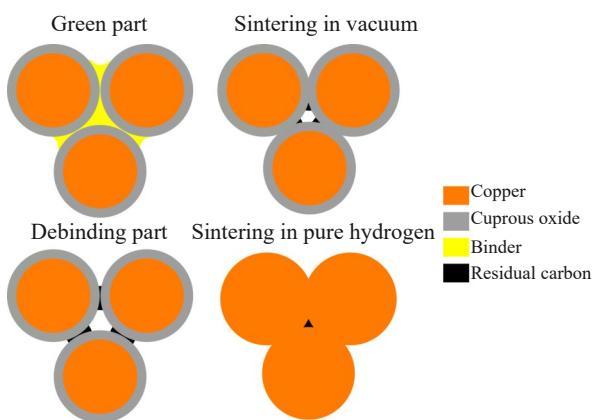


图 16 脱脂烧结行为示意图

Fig.16 Schematic diagram of debinding sintering behavior of pure copper binder

境,氢气的引入可以有效还原表面氧化层。粘结剂受热分解仍会存在碳残留物,碳残留物形成孔隙抑制烧结过程致密化。

4 结论

1)生坯致密度随着铺粉层厚的增加而降低,随着喷墨密度的增加先增加后降低;尺寸误差随着铺粉层厚的增加而降低,随着喷墨密度的增加而增加,同时表现出各向异性;尺寸精度与压缩强度呈现出负相关关系;侧面与顶面的表面粗糙度存在差异,喷墨密度对表面粗糙度的影响弱于铺粉层厚。

2)铺粉层厚 75 μm,喷墨密度 50% 参数组合制备的生坯形状结构完整,可以实现复杂结构散热件成形,最小

成形壁厚为 0.5 mm。在保证生坯密度与压缩强度的前提下,具备高尺寸精度与高表面质量。

3)真空环境烧结零件未过熔条件下烧结驱动力不足,铜粉颗粒表面氧化层与碳元素显著抑制烧结过程中颗粒间的颈部形成与生长。致密度、体积收缩率烧结前后无明显变化,内部并未致密化仍处于粉末颗粒状。过熔条件下随着液相的产生烧结驱动力增加,抑制效果减弱,致密度达到 84.89%。

4)氢气气氛烧结驱动力显著强于真空环境,烧结零件未过熔条件下烧结温度 1050 °C 致密度 77.23%,烧结温度 1060 °C 致密度 77.70%,孔隙内外侧非均匀分布,外侧孔隙率高于内侧孔隙率。过熔条件下致密度达到 93.94%,孔隙率显著降低,孔隙均匀分布且均为细小孔隙,但是严重变形。

参考文献

References

- [1] Campagnoli M R, Galati M, Saboori A. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 72: 320
- [2] Ikeshoji T T, Nakamura K, Yonehara M et al. *JOM*[J], 2018, 70: 396
- [3] Colopi M, Demir A G, Caprio L et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2019, 104: 2473
- [4] Jadhav S D, Goossens L R, Kinds Y et al. *Additive Manufacturing*[J], 2021, 42: 101990
- [5] Yang Yongqiang(杨永强), Wen Yaling(温娅玲), Wang Di(王迪) et al. *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2022, 43(8): 80
- [6] Liu X, Wang H R, Kaufmann K et al. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2023, 85: 314

- [7] Gruber S, Stepien L, López E et al. *Materials*[J], 2021, 14(13): 3642
- [8] Mostafaei A, Elliott A M, Barnes J E et al. *Progress in Materials Science*[J], 2021, 119: 100707
- [9] Ziae M, Crane N B. *Additive Manufacturing*[J], 2019, 28: 781
- [10] Bai Y, Williams C B. *Rapid Prototyping Journal*[J], 2015, 21(2): 177
- [11] Bai Y, Wagner G, Williams C B. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*[J], 2017, 139(8): 081019
- [12] Rahman K M, Wei A, Miyanaji H et al. *Additive Manufacturing*[J], 2023, 62: 103377
- [13] Kumar A Y, Bai Y, Eklund A et al. *Additive Manufacturing*[J], 2018, 24: 115
- [14] Choong Y H, Krishnan M, Gupta M. *Progress in Additive Manufacturing*[J], 2023, 8(5): 1103
- [15] Choudhary S, Sarma J V N, Pande S et al. *AIP Advances*[J], 2018, 8(5): 055114
- [16] Enneti R K, Prough K C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 104991
- [17] Miyanaji H, Zhang S S, Yang L. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2018, 124: 1
- [18] Vaezi M, Chua C K. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2011, 53: 275
- [19] Su Zhenhua, Zhao Kunlong, Ye Zhijie et al. *Additive Manufacturing*[J], 2022, 59: 103157
- [20] Yang Yongqiang(杨永强), Huang Kun(黄坤), Wu Shibiao(吴世彪) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2022, 65(23–24): 90
- [21] Mao Yiwei, Li Jingwen, Li Wei et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 291: 117020
- [22] Yang Jianming(杨建明), Chen Hua(陈华), Li Huaqiang(李化强) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2011, 40(15): 31
- [23] López G A, Mittemeijer E J. *Scripta Materialia*[J], 2004, 51(1): 1
- [24] Zhao Kunlong(赵坤龙). *Research on Thermal Debinding Simulation and Optimization of Binder Distribution of Pure Copper by Binder Jetting*(粘结剂喷射纯铜打印热脱脂模拟及粘结剂分布优化研究) [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023
- [25] Ma Limin(马立民), Lu Ziyi(鲁子怡), Jia Qiang(贾强) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(1): 296

Mechanism of Pure Copper Binder Jetting Additive Forming and Sintering Densification

Lv Shaobo¹, Yang Yongqiang¹, Wang Di¹, Liu Linqing¹, Wu Shibiao¹, Zhang Shiqin², Jiang Fei¹

(1. College of Mechanical and Automobile Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangzhou Leijia Additive Technology Co., Ltd, Guangzhou 510385, China)

Abstract: The printing process and the debinding sintering process were carried out step by step to realize the pure copper processing with high laser reflectivity and high thermal conductivity. The process parameters of pure copper binder jetting additive manufacturing were studied. The effects of powder layer thickness and inkjet density on green parts forming performance were studied. At the same time, the effects of sintering atmosphere and sintering temperature on the densification process of the parts were studied. The results show that the combination of powder layer thickness of 75 μm and inkjet density of 50% can ensure the density and compression strength of green parts, resulting in high dimension precision and high surface quality. The driving force in hydrogen atmosphere is stronger than that in vacuum, and the surface oxide layer can be effectively reduced by the introduction of hydrogen. The compactness of sample treated at 1060 $^{\circ}\text{C}$ is 77.70%, the carbon residue forms pores to restrain the sintering process, and the compactness of sample treated at 1070 $^{\circ}\text{C}$ is 93.94%. It points out the direction for further optimizing the manufacturing process of binder jetting with pure copper.

Key words: binder jetting additive manufacturing; pure copper; process parameters; sintering densification; hydrogen sintering

Corresponding author: Wang Di, Ph. D., Professor, College of Mechanical and Automobile Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-87114484, E-mail: mewdlaser@scut.edu.cn