

材料特性和工艺参数对粘结剂喷射制造 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体质量的影响

肖鹏^{1,2}, 杨凯¹, 李腾飞³, 张庆霞³, 刘安晋³

(1 湖南云箭集团有限公司, 湖南 长沙 410073)

(2 湖南大学, 机械运载与工程学院, 汽车车身先进设计制造国家重点实验室, 湖南 长沙 410073)

(3 中国人民解放军 66015 部队, 北京 100000)

摘要: 粘结剂喷射是实现钨镍铁合金中大尺寸复杂异形部件低成本整体近净成形的可行方法, 但面临坯体固化和脱脂易开裂的问题, 需发展高强度坯体的粘结剂喷射制造工艺。本文分别设计以粉末粒径、粘结剂种类、粘结剂饱和度及单层打印层厚为变量, 基于粘结剂喷射工艺制造了系列 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体并测试了其压缩强度, 分析了材料特性和工艺参数对坯体质量的影响行为。结果表明, 在本文所选数值范围内, 粘结剂喷射制造 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体的压缩强度与粉末粒径及单层打印层厚呈现负相关关系, 随粘结剂饱和度的提高持续增大。选用水性醇基粘结剂、D50 粒径为 7.65 μm 的粉末, 粘结剂饱和度为 70%、单层打印层厚为 60 μm , 粘结剂喷射制造 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体兼顾较高强度和尺寸精度。

关键词: 粘结剂喷射; 钨镍铁; 坯体; 压缩强度; 影响行为

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号:

钨镍铁合金具有高密度、高硬度、高强韧的性能特点, 广泛应用于兵器、航空、航天、核能、电气等领域^[1,2]。适应新一代高端装备技术指标提升、可靠性改善的发展要求, 国防军工和国民经济所需钨镍铁合金部件正逐渐由小尺寸简单规整构型向中大尺寸复杂异形构型转变, 对制造工艺提出了更高的要求。

当前, 钨镍铁合金部件主要通过粉末压制或注射挤出预先制坯, 再经高温烧结致密化后、通过机械加工方法成型^[3]。由于制坯工序需要模具, 应用于复杂异形部件的成形存在无法开模的问题, 同时钨镍铁合金切削难度大, 上述工艺难以经济高效制造中大尺寸复杂异形部件。

增材制造技术是整体成形复杂异形部件的有效方法, 已应用于钨镍铁合金的制造^[4-6], 并发展有激光选区熔化 (Selective Laser Melting, SLM)^[7-11]、电子束选区熔化 (Electron Beam Selective Melting, EBSM)^[12]、激光熔融沉积 (Laser Metal Deposition, LMD)^[13-16]、粘结剂喷射 (Binder Jetting, BJ)^[17-20]、粉末挤出 (Powder Extrusion Printing, PEP)^[21-23] 五种工艺路线。其中, 粘结剂喷射工艺成形效率高、制造成本低、制件力学性能好, 最具潜力支撑大尺寸复杂异形钨合金部件低成本规模化研产。不足的是, 粘结剂喷射制造钨镍铁合金工序流程长 (具体为: 模型设计→铺粉打印→坯体固化→坯体清粉→坯体脱脂→坯体烧结), 坯体脱脂前仅依靠微弱的粘结剂粘附力和粉末范德华力提供强度, 而钨镍铁合金粉末自重

大, 极易因工序转运产生的粉末床晃动、颠簸等行为造成坯体开裂或坍塌, 导致成形失败。

提高粘结剂喷射制造钨镍铁合金的坯体强度理论上可降低成形失败风险, 但目前尚未有公开报道。参照不锈钢、钛合金等材料的粘结剂喷射制造研究, 坯体强度与金属粉末的粒径、形貌、粘结剂种类、喷射打印参数等密切相关^[24-28]。为此, 本文分别设计以粉末粒径、粘结剂种类、粘结剂饱和度、单层打印层厚等为变量, 通过粘结剂喷射制造了 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体并测试了其压缩强度, 分析了材料特性和工艺参数对坯体强度的影响行为, 以供粘结剂喷射制造钨镍铁合金参考。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验所用 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金粉末购自厦门虹鹭钨钼工业有限公司, 物理特性如图 1 和表 1 所示。实验所用水性粘结剂为公司自制, 包括醇基型 (代号 Alc-1#) 和醛基型 (代号 Ald-1#) 两种, 其树脂基体热固化后压缩强度分别为 5.3 MPa 和 9.9 MPa。

粘结剂喷射制造 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体的工艺流程为: a) 将干燥、筛分后的钨镍铁粉末填充至粘结剂喷射装备 (BJ-200, 湖南云箭集团有限公司) 成形缸中铺设形成平整的粉末床; b) 喷墨头按照预设的工艺参数喷射粘结剂至粉末床表面, 逐层粘结得到设计尺寸的坯

体; c) 将粉末床整体转移到真空干燥箱中, 140℃固化 2 h; d) 去除坯体表面粘附的多余粉末, 得到坯体。

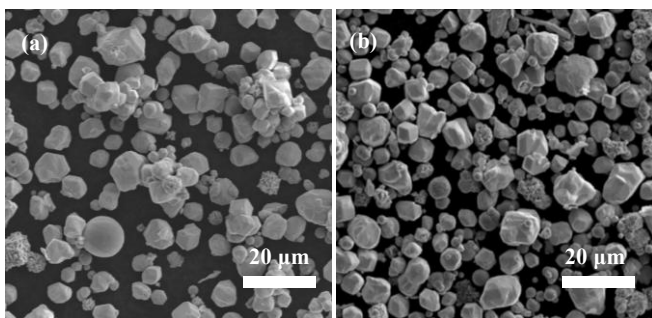


图1 两种 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金粉末的 SEM 照片: (a) 粉末 1#; (b) 粉末 2#

Fig.1 SEM images of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy powders: (a) 1#; (2) 2#

表 1 两种 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金粉末的物理特性

Table 1 Properties of two kinds of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy

powders	(μm)			Bulk density (g/cm ³)	Tap density (g/cm ³)
	D10	D50	D90		
Powder 1#	5.09	9.62	20.97	5.94	8.84
Powder 2#	4.32	7.65	12.83	7.12	9.43

1.2 样品表征

粘结剂喷射制造 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体的密度利用分析天平测量样品 (10 mm * 10 mm * 10 mm) 的质量、再结合体积测量结果计算得到。坯体压缩性能参照 GB/T 7314-2017 利用万能试验机测试, 载荷加载速率为 2 mm/min, 每组试验测试 5 个样品。压缩屈服强度基于压缩应力-应变曲线前期线性段终点确定得到。

2 结果与讨论

2.1 粉末粒径对坯体强度的影响

以 Alc-1#型水性醇基粘结剂为墨水, 设定粘结剂饱和度为 70%, 分别制造了粉末 1#和粉末 2#为原料的两种坯体 (代号 1#和 2#), 其密度和压缩强度测试结果列于表 2。可以看到, 受粉末自身特性影响, 松装密度更高的粉末 2#制造的坯体 2#密度更高, 且其与坯体 1#的差值与两种粉末的密度差值相当, 表明粘结剂喷射过程中粉末的铺展受到的压应力非常小, 粉末床主要由粉末自由流动松散堆积而成。

在压缩性能方面, 坯体 1#和 2#的压缩屈服强度数值基本相当, 但其应力-应变-曲线存在微小差异, 主要表现为坯体 2#的应力-应变曲线斜率更大, 表明应力传递效果更好。回溯坯体 1#和 2#制造所用材料和工艺参数, 两者的唯一区别在于粉末粒径不同, 进而导致松散堆积状态和密度差异。

表 2 不同粉末制造坯体的密度和压缩屈服强度

Table 2 Density and compressive yield strength of 93W-4.9Ni-

2.1Fe alloy billets manufactured with different powders

	Density (g/cm ³)	Compressive yield strength (MPa)
1#	7.01 ± 0.08	3.32 ± 0.12
2#	8.23 ± 0.10	3.37 ± 0.07

理论上, 样品内部孔隙越多, 载荷传递效果越差。结合坯体 1#和 2#的压缩性能测试结果, 可推断出坯体的压缩行为是: 坯体加载前期, 主要由已固化交联的粘结剂传递载荷, 后期主要由经压缩紧密堆积的钨镍铁合金粉末承载。

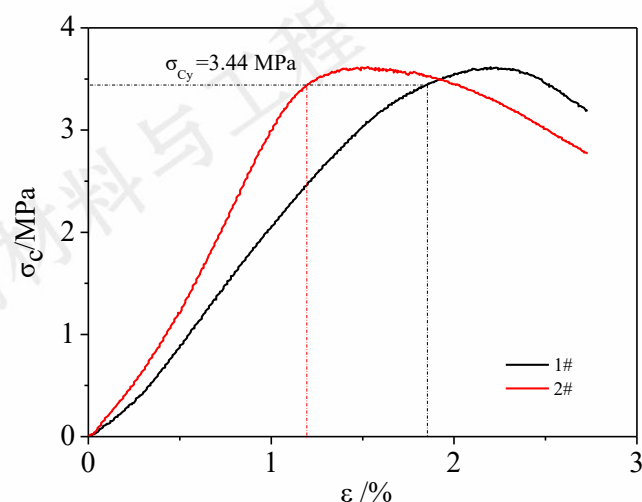


图 2 不同粉末粒径制造坯体的压缩应力-应变曲线

Figure 2 Compression stress-strain curves of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets manufactured with different powders

考虑到实际生产过程, 坯体受到的外力并非理想的单轴压缩。且坯体致密度越高, 后续烧结收缩越小, 变形风险越低。因此, 工程应用应优选松装密度更高的粉末为原料。

2.2 粘结剂种类对坯体质量的影响

以粉末 2 为原料, 设定粘结剂饱和度为 70%, 分别装填 Alc-1#型水性醇基粘结剂和 Ald-1#水性醛基粘结剂制造了两种坯体 (代号 3#和 4#), 其压缩应力-应变曲线如图 3 所示。如前文所述, 坯体的压缩屈服强度主要由固化交联的粘结剂贡献。伴随粘结剂种类由低强度的水性醇基树脂替换为高强度的水性醛基树脂, 坯体的压缩屈服强度由 3.37 ± 0.07 MPa 急剧增长至 7.02 ± 0.04 MPa, 增幅达到 105%。

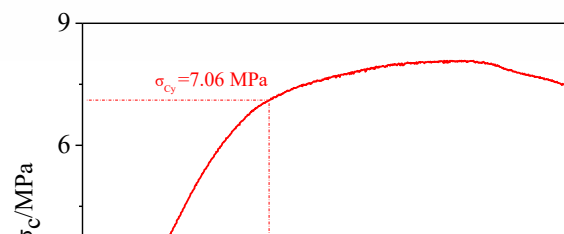


图3 不同粘结剂制造坯体的压缩应力-应变曲线

Figure 3 Compression stress-strain curves of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets manufactured with different binders

坯体高强度并不往往意味着坯体高质量。图4展示了两种粘结剂制造复杂异形坯体的光学照片。对比可知, Ald-1#水性醛基粘结剂制造的坯体易在固化过程开裂, 且单幅面制造多个样机时尤为明显(图4(a))。同时, 坯体固化后底部出现明显的结块、硬皮现象(图4(c)), 非常难以清除, 与坯体顶部的光滑形貌(图4(b))和 Alc-1#型水性醇基粘结剂的坯体(图4(d))差异巨大。

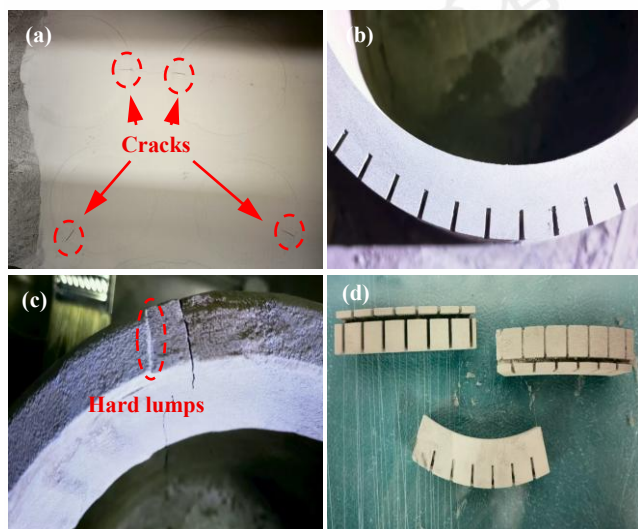


图4 Ald-1#水性醛基粘结剂(a-c)和 Alc-1#型水性醇基粘结剂(d)制造坯体

Figure 4 Photographs of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets manufactured with binder Ald-1 # (a-c) and Alc-1 # binders (d)

通常, 材料强度越高、开裂阈值越高。在本轮试验中, 坯体制造过程所受外界因素影响基本一致, 而强度相对更高的醛基粘结剂制造的坯体却更易开裂, 唯一合理解释是 Ald-1#水性醛基粘结剂固化过程产生的应力和体积变化更大, 使得坯体在初步固化具备基础强度之前已达到断裂极限, 进而诱发了裂纹扩展。

上述推测也得到了理论数据的支持。经查询《化学键能数据手册》, 可知碳氧双键(C=O)的键能近乎碳氧

单键(C-O)的两倍(745 kJ/mol V.S. 381 kJ/mol), 而醛基树脂固化反应(式1)主要涉及碳氧双键断裂, 醇基树脂固化反应(式2)主要涉及碳氧单键断裂, 因此前者的固化反应放热远高于后者。在固化反应瞬时大放热的作用下, Ald-1#水性醛基粘结剂制造坯体承受更严苛的内应力 and 体积变化冲击, 进而开裂风险更高。同时, 因多孔粉末床导热性差, 大量热量在近坯体外表层区域的粉末内蓄积, 使得固化反应生成的小分子有机物无法顺利溢出, 反而与粉末粘结在坯体表层形成结块现象。



2.3 粘结剂饱和度对坯体强度的影响

粘结剂饱和度, 定义为粘结剂的体积占粉末床孔隙体积的百分比, 其数值大小对坯体和最终制件的质量具有重要影响。已有研究证实, 低饱和度会导致层间或层内粉末粘合不充分, 降低坯体强度; 高饱和度会造成过量粉末粘结在坯体表面, 损害坯体尺寸精度^[29]。

本文以粉末2和 Alc-1#型水性醇基粘结剂为原料, 依次设定粘结剂饱和度为60%、70%和80%制造了系列钨镍铁合金坯体, 图5展示了上述样品的光学照片。可以看到, 当粘结剂饱和度较低时(60%), 坯体在清粉过程边角容易缺损, 疑似强度不足; 当粘结剂饱和度较高时(80%), 坯体清粉后表面粘附的多余粉末多, 尺寸精度差, 疑似打印过程中粘结剂过渗, 粘结剂饱和度与打印层厚、打印速度不匹配; 当粘结剂饱和度适中时(70%), 坯体表现出较好的外观完整度和表面质量。



图5 不同粘结剂饱和度制造坯体

Figure 5 Photographs of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets manufactured with different binder saturation values

图6展示了不同粘结剂饱和度制造坯体的压缩应力-应变曲线。总的来说, 与光学照片反映的信息一致, 随着粘结剂饱和度的提高, 坯体的压缩屈服强度持续增大, 分别为 1.98 ± 0.11 MPa、 3.37 ± 0.07 MPa 和 4.21 ± 0.05 MPa。同时, 伴随粘结剂对粉末间孔隙的充分润湿, 坯体在压力加载下的失效行为也发生了较大变化。其中,

低粘结剂饱和度制造的坯体因内部孔隙多，在承载时首先受压致密化、再发生破碎；而高粘结剂饱和度的坯体因内部孔隙少、载荷传递较好，承载时迅速达到破坏极限、产生裂纹并塌陷。

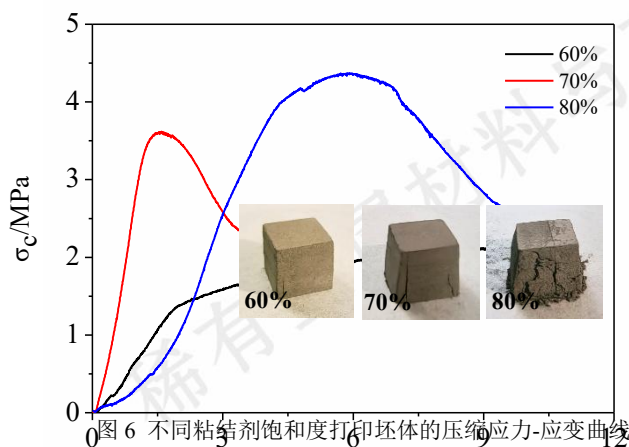


Figure 6 Compression stress-strain curves of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets manufactured with different binder saturation values

对于粘结剂喷射工艺而言，坯体成形是第一道关键工序。坯体具备足够的强度是保证零件制造成功的前提。增大粘结剂饱和度有助于提高坯体强度，但会导致成形区域之外的粉末多余粘结，成为烧结制件需去除的余量，降低零件尺寸精度、增加制造成本。因此，兼顾制造可达和制造成本，优选粘结剂饱和度为 70%。

2.4 单层打印厚度对坯体强度的影响

单层打印层厚是影响坯体致密度和打印效率的重要参数，通常其数值设计与粉末最大粒径相关，不超过粉末最大粒径的 3 倍^[30]。本文以粉末 2 和 Alc-1#型水性醇基粘结剂为原料，依次调整单层打印层厚为 40 μm、50 μm 和 60 μm 制造了系列 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金坯体。表 3 列举了上述样品的密度和压缩强度测试结果。可以看到，坯体的密度和压缩强度均与单层打印层厚呈负相关关系。当打印层厚为 40 μm 时，坯体密度和压缩强度分别达到 8.67 ± 0.06 g/cm³ 和 4.21 ± 0.14 MPa 的高值。

表 3 不同单层打印厚度制造坯体的密度和压缩屈服强度

Table 3 Density and compressive yield strength of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets manufactured with different single-layer printing thicknesses

	Density (g/cm ³)	Compressive yield strength (MPa)
40 μm	8.67 ± 0.06	4.21 ± 0.14
50 μm	8.39 ± 0.13	3.79 ± 0.07
60 μm	8.23 ± 0.10	3.37 ± 0.07

不同单层打印层厚制造坯体的压缩应力-应变曲线如图 7 所示。因材料体系（粉末和粘结剂）完全一致，各坯体压缩应力-应变曲线前期线性段基本一致，表明坯

体的强度差异主要源于致密度不同导致的载荷传递效果差异。鉴于降低单层打印层厚并不会明显改善坯体强度，但效率大幅降低（如单层打印层厚由 60 μm 降低至 40 μm，打印时间延长 50%），出于规模化工程应用考虑，降低单层打印厚度并非改善坯体质量的优选方案。

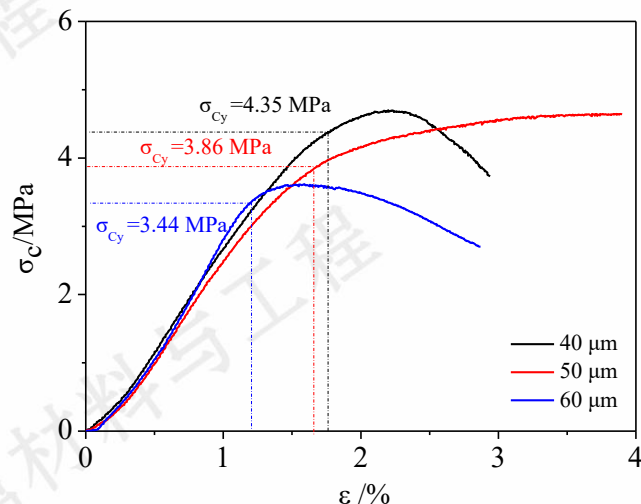


图 7 不同单层打印层厚制造坯体的压缩应力-应变曲线

Figure 7 Compression stress-strain curves of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets manufactured with different single-layer printing thicknesses

3 结论

本文研究了粉末粒径、粘结剂种类、粘结剂饱和度及单层打印层厚等参数对坯体质量的影响行为，主要得到以下结论：

- (1) 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金粉末松装密度越高，制造得到的坯体载荷传递效果越好；
- (2) 水性醛基粘结剂制造的坯体强度优于水性醇基粘结剂制造的坯体，但固化反应更大，开裂风险更高、表明质量更差；
- (3) 坯体强度与粘结剂饱和度呈正相关关系，当粘结剂饱和度为 70% 时，坯体兼具较好强度和尺寸精度；
- (4) 降低单层打印厚度可提高坯体压缩屈服强度，其原因主要是坯体致密度提高。

4 参考文献

- [1] Xie Kangde (谢康德). *Cemented Carbide* (硬质合金)[J], 2018, 35 (3): 219-225.
- [2] Zhao Yiluo (赵乙楞), Lei Ming (雷 鸣), Zhang Xu (张 旭), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50 (9): 3399-3407.
- [3] Wang Jun (王军). *Nonferrous Metal Materials and Engineering* (有色金属材料与工程)[J], 2019, 40 (4): 53-60.

- [4] Talignani A., Seede R., Whitt A., et al. *Additive Manufacturing* [J], 2022, 58: 103009.
- [5] Li Chun (李纯), Zhang Wei (张玮), Zhou Yuzhao (周昱昭), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50 (8): 3011-3019.
- [6] Pan S., Yao G., Cui Y., et al. *Tungsten* [J], 2023, 5: 1-31.
- [7] Verdonik T. W., Pires M., Guo T. S., et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2023, 111: 106055.
- [8] Funch C.V., Proust G. *Additive Manufacturing* [J], 2024, 94: 104464.
- [9] Ye H., Huang Y., Wei C., et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2022, 909: 164684.
- [10] Wu Shiliang (吴世亮), Wang Sujuan (王素娟), Wang Haitao (王海涛). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53 (4): 1217-1228.
- [11] Li Junfeng (李俊峰), Wei Zhengying (魏正英), Xue Lingfeng (薛凌峰). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52 (8): 2783-2790.
- [12] Yang Guangyu (杨广宇), Chen Jinghai (陈靖海), Liu Nan (刘楠), et al. *Chinese Journal of Rare Metals* (稀有金属)[J], 2022, 46 (11): 1422-1428.
- [13] Zhang W., Li C., Zhou Y., et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2024, 119: 106507.
- [14] Li C., Cheng Y., Zhang J., et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2024, 121: 106680.
- [15] Li C., Wang Y., Ma S., et al. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* [J], 2020, 91: 105254.
- [16] Wang Y., Ma S., Yang X., et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2020, 838: 155545.
- [17] Xue H., Wang K., Xiao P., et al. *Materials Science & Engineering A* [J], 2025, 947: 149192.
- [18] Nigarura S., Shah R., Karhumaa T., et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2022, 108: 105954.
- [19] Heng Y., Mao Y., Feng K., et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2025, 128: 107037.
- [20] Heng Y., Mao Y., Feng K., et al. *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2025, 35: 2226-2241.
- [21] Zhu D., Wu Z., Tang H., et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2025, 1010: 178122.
- [22] Bose A., Reidy J.P., Tuncer N.. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2023, 110: 106021.
- [23] Hu Z., Liu Y., Wu J., et al. *Additive Manufacturing* [J], 2021, 46: 102216.
- [24] Mostafaei A., Elliott A.M., Barnes J.E., et al. *Progress in Materials Science* [J], 2021, 119: 100707.
- [25] Wei Qingsong (魏青松), Heng Yuhua (衡玉花), Mao Yizhi (毛贻桅), et al. *Packaging Engineering* (包装工程)[J], 2021, 42 (18): 103-119.
- [26] Li M., Du W., Elwany A., et al. *Journal of Manufacturing Science and Engineering* [J], 2020, 142: 090801 (1)- 090801 (17).
- [27] Ziaee M., Crane N.B.. *Additive Manufacturing* [J], 2019, 28: 781-801.
- [28] Heng Yuhua (衡玉花), Mao Yizhi (毛贻桅), Feng Haokun (冯琨皓). *Electromachining and Mould* (电加工与模具)[J], 2024, 2: 1-14.
- [29] Chen H., Zhao Y.. *Rapid Prototyping Journal* [J], 2016, 22 (3): 527-538.
- [30] Meier C., Weissbach R., Weinberg J., et al. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2019, 266 (10): 484-501.

Influence of Material Characteristics and Process Parameters on the Quality of 93W-4.9Ni-2.1Fe Alloy Billet Produced by Binder Jetting

Xiao Peng^{1,2}, Yang Kai¹, Li Tengfei³, Zhang Qingxia³, Liu Anjin³

(1.Hunan Vanguard Group Co., Ltd, Changsha 410073, China)

(2.State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Hunan University, Changsha 410073, China)

(3. Chinese People's Liberation Army 66015 Unit, Beijing 100000, China)

Abstract: Binder jetting is a potential low-cost method to near-net-shape fabricate large-scale complex-shaped W-Ni-Fe alloy components. Nonetheless, it faces challenges such as billets cracking during curing and debinding. Developing the manufacturing process for high-strength W-Ni-Fe alloy billets is an inevitable requirement for ensuring the large-scale application of binder jetting. In this study, a series of 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets were fabricated with variables including powder particle size, binder material, binder saturation, and single-layer printing thickness. The compressive strength of the billets was tested, as well as the influence of material characteristics and process parameters on the quality of 93W-4.9Ni-2.1Fe billets was analyzed. The results indicate that the compressive strength of binder-jetted 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets exhibits a negative

correlation with powder particle size and single-layer printing thickness, while increasing continuously with higher binder saturation. By employing a water-based alcohol binder, the 93W-4.9Ni-2.1Fe powders with a D50 particle size of 7.62 μm , a binder saturation of 70%, and a single-layer printing thickness of 60 μm , the binder-jetted 93W-4.9Ni-2.1Fe alloy billets achieve a balance between good strength and dimensional accuracy.

Key words: Binder jetting; W-Ni-Fe; billets; compressive strength; influence behavior

Corresponding author: Xiao Peng, Ph. D., Senior engineer, Hunan Vanguard Group Co., Ltd, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0731-86137001,

E-mail: xiaopeng@861china.com