



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113500205 B

(45) 授权公告日 2023.01.31

(21) 申请号 202110782257.7

B33Y 40/20 (2020.01)

(22) 申请日 2021.07.11

B33Y 70/10 (2020.01)

B33Y 80/00 (2015.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113500205 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2021.10.15

CN 110653370 A, 2020.01.07

CN 111872397 A, 2020.11.03

(73) 专利权人 吉林大学重庆研究院

CN 103801695 A, 2014.05.21

地址 401135 重庆市渝北区龙兴镇两江大道618号

CN 105584045 A, 2016.05.18

CN 205929446 U, 2017.02.08

(72) 发明人 徐超 陈相 吴文征 刘庆萍
任露泉

CN 112759372 A, 2021.05.07

CN 111233485 A, 2020.06.05

(74) 专利代理机构 吉林长春新纪元专利代理有
限责任公司 22100

CN 107398559 A, 2017.11.28

CN 107309430 A, 2017.11.03

专利代理师 魏征骥

US 2019105710 A1, 2019.04.11

WO 2010124398 A1, 2010.11.04

(51) Int. Cl.

B22F 10/16 (2021.01)

B22F 10/64 (2021.01)

B22F 10/38 (2021.01)

B22F 1/00 (2022.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

宋彬. 3D打印技术在双金属发动机缸体快速
熔模精密铸造中的应用.《金属加工:热加工》
.2017,

审查员 杨红泽

权利要求书2页 说明书8页 附图4页

(54) 发明名称

一种双金属材料的3D打印方法

(57) 摘要

本发明涉及一种双金属材料的3D打印方法,属于增材制造领域。包括铜浆料和铁浆料制备,打印时给铜浆料、铁浆料注射器压力,往复运动逐层成型,最终成型双金属材料三维零件,进行真空高温热处理包括:抽真空、粘结剂热解、金属颗粒烧结和冷却。优点是:调整了铁与铜金属浆料的粘结剂比例,使得铁与铜金属浆料能顺利挤出成型,并能使铁与铜金属浆料在烧结中保持收缩一致。在热处理成型工艺中根据铁与铜金属材料的性质,综合调整了烧结温度,真空度,烧结时长等因素,使铁与铜金属材料能够在同一烧结参数下高温烧结成型,并具备相同的收缩率,无氧化,变形,裂纹,强度低等问题,从而具备优异的性能,能够应用在实际生产应用中。



1. 一种双金属材料的3D打印方法,其特征在于,包括下列步骤:

(一)浆料制备:

(1) 将直径0.1~200微米的铜金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合15~60分钟,铜金属颗粒与粘结剂的体积比例为(4~7):1,从而得到均匀混合的铜浆料,所述粘结剂是:聚合物和溶剂质量比例为1:3~5;

(2) 将直径0.1~200微米的铁金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合15~60分钟,金属颗粒与粘结剂的体积比例为(1~3):1,得到均匀混合的铁浆料,所述粘结剂是:聚合物和溶剂质量比例为1:3~5;

(二)打印过程:

(1) 导入预先设计好STL格式的模型,该模型由两部分组成,每部分对应于一种金属材料,由软件自动生产打印轨迹;

(2) 3D打印开始时,气泵按照设置好的程序持续给铜浆料注射器压力,使铜浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铜浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的铜长丝在基板上成型,第一层程序走完后,铜浆料注射器撤出;

(3) 气泵按照设置好的程序持续给铁浆料注射器压力,使铁浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铁浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的长丝在基板上成型,程序走完后,铁浆料注射器撤出;

(4) 当铜浆料注射器与铁浆料注射器交替走完一次后,第一层成型完毕,铜浆料注射器与铁浆料注射器在程序的控制下,重复(1)(2)两个步骤,往复运动逐层成型,最终成型双金属材料三维零件;

(三)对双金属材料三维零件进行真空高温热处理,包括:

(1) 抽真空:将待烧结的双金属零件放入烧结炉中,用机械泵进行抽真空,真空度与所采用的两种金属浆料性质需要保持匹配,真空度调节为1Pa-100Pa,使铜金属粉末部分生成氧化膜,降低铜颗粒融合程度,减少铜的收缩率;

(2) 粘结剂热解:将真空炉以600℃/h的速度升温到300~400℃,并且在该温度下保持1~2h,等待粘结剂完全热解,此时双金属材料三维零件发生第一次收缩,此时铁金属部分体积比铜金属部分体积小,这是由于铁金属浆料粘结剂比例大,故收缩率大的原因;

(3) 金属颗粒烧结:粘结剂热解后,将真空炉以600℃/h的速度升温到900~1050℃,此时关闭机械泵,停止抽真空,防止铜粉末大量挥发,并且在该温度下保持3~12h,进行金属颗粒之间的烧结,此时双金属材料三维零件发生第二次收缩,金属颗粒开始融化,铁颗粒融化程度较小,铜颗粒融化程度较高,最终使两部分金属体积趋于一致;

(4) 冷却:待双金属零件充分烧结后,将烧结炉自行冷却,此时需要向烧结炉中通惰性气体后再取出样品,防止样品在空气中氧化。

2. 根据权利要求1所述的一种双金属材料的3D打印方法,其特征在于:所述聚合物包括聚乳酸PLA,聚乙烯醇PVA或壳聚糖。

3. 根据权利要求1所述的一种双金属材料的3D打印方法,其特征在于:所述溶剂包括二氯甲烷DCM,水或无水乙醇溶液。

4. 根据权利要求1所述的一种双金属材料的3D打印方法,其特征在于:所述步骤(一)中铜浆料制备时,球磨机转速为300~800r/min。

5. 根据权利要求1所述的一种双金属材料的3D打印方法,其特征在于:所述步骤(一)中铁浆料制备时,球磨机转速为300~800r/min。

6. 根据权利要求1所述的一种双金属材料的3D打印方法,其特征在于:所述步骤(二)中铜浆料注射器压力为0.1-5Mpa。

7. 根据权利要求1所述的一种双金属材料的3D打印方法,其特征在于:所述步骤(二)中铁浆料注射器压力为0.1-5Mpa。

一种双金属材料的3D打印方法

技术领域

[0001] 本发明属于增材制造领域,尤其涉及一种双金属材料的3D打印方法,能进行定制化的、小批量的、传统制造工艺难以实现的、几何形状复杂,性能优异的双金属材料三维结构加工。

背景技术

[0002] 双金属材料零部件在航空航天,电池,汽车等领域具有重要应用。例如在航空航天领域,飞机发动机上的铜阀内部需要是耐高温的铜材料,而外部则需要强度高的不锈钢材料;在电池领域,电极与固体电解质需要由两种不同的金属材料集成;在汽车领域,车身往往由密度降低的钛合金材料和其他金属材料集合而成,这样既满足了车身性能又减轻了车身质量,降低了能耗。为了实现应用价值,双金属材料零部件需要满足以下特性:(1)不同材料在设计区域的精确制造,无元素污染。(2)形状精度高(3)不同材料间结合强度高。(4)具备复杂几何形状。

[0003] 传统的制造技术如冷压,铸造,焊接等难以制造这种性能优异的双金属材料零部件。3D打印技术具有能定制复杂几何形状,材料广泛,设计周期短,产品质量高等优点,特别是能定制这种性能优异的双金属材料零件。

[0004] 然而,现有的金属增材制造技术如电化学增材制造(Electrochemical additive manufacturing,ECAM),粉床熔融(Powder bed fusion,PBF)和直接能量沉积(Direct energy deposition,DED)等无法制造同时具备上述特性的双材料零部件。电化学增材制造(ECAM)是一种相对较新的金属AM形式,它利用电解液中金属离子的局部电化学沉积来创建金属结构。该技术的优点是金属材料间结合力强。然而,由于金属离子沉积速度极慢以及沉积区间无法控制,该技术还存在以下缺点:无法实现复杂几何形状零件的增材制造;无法实现大尺寸零件的增材制造;由于电场扩散等因素,金属离子沉积区域不固定,无法实现不同材料在设定区域的精确沉积且制造精度低,零件表面粗糙,缺陷多。

[0005] 粉床熔融(Powder bed fusion,PBF)和直接能量沉积(Direct energy deposition,DED)。粉床熔融(PBF)技术首先需要在加工台上铺上金属粉末,接着运用高能激光束扫描粉末,使粉末熔化后凝固成型,这个过程逐层重复直至目标零件加工完毕。直接能量沉积(DED)技术则通过送粉装置将金属粉末和保护气体输送到激光器的正下方,激光器发出高能激光束将金属粉末加热融化,激光束与粉末同步运行直到零件加工完毕。这两类方法都具有能加工致密度高的零件和一次成型等优点。然而,由于这两种技术都需要采用借住铺粉系统铺粉,再通过激光将金属材料融化成型,它们还存在着以下缺点:

[0006] 1) 激光加工系统造价高,成本昂贵,且存在安全隐患,加工活泼金属容易爆炸;

[0007] 2) 被加工区域的急速升降温,会加大金属的热效应,从而降低工件的机械性能,且使异种金属材料无法结合,该技术已被证明只能打印少量特殊金属组合。

[0008] 3) 打印过程中粉末材料无法更换或者更换后有多种粉末存在,导致无法实现在设定区域精确沉积特定材料。

[0009] 4) 打印精度低,零件尺寸大且表面粗糙,容易翘曲变形等。

[0010] 此外,金属浆料直写技术通过将金属粉末与粘结剂(聚合物)混合制备为金属浆料,接着将金属浆料装入注射器,在压力下挤出长丝成型复杂三维结构,接着对其进行真空高温热处理,使粘结剂(聚合物)去除,金属粉末熔化凝固成型,从而得到高性能被加工零件。该技术具有加工成本低,加工精度高,能实现在设计区域精确沉积,真空高温热处理时金属热效应低从而机械性能好等优点。但目前尚未实现用该技术制备双金属材料零件,一个主要的难点是:由于不同的金属材料的物理性质,如熔点,蒸气压,热膨胀系数,活泼性等差异过大,所以在真空高温热处理的过程中,同样的热处理条件下,不同金属材料的烧结程度与氧化程度不同,导致不同金属材料的收缩率不同,最终导致成品零件中不同金属材料收缩率不同,以至于出现变形,裂纹等缺陷。具体的影响因素与过程如下:

[0011] (1) 金属浆料配方:金属浆料由金属粉末和粘结剂按一定比例混合而成,粘结剂比例过大则浆料稀薄,无法成型,粘结剂比例过小,则浆料堵塞喷头;所以,需要开发合适的金属浆料配方,保证顺利打印,然而,由于不同的金属材料的流动性不同,所以对应于不同的金属材料,合适的浆料配方中粘结剂与金属粉末的比例是不同的。此外,不同的粘结剂比例下的金属浆料挤出线条粗细不同,导致合适的打印参数不同,然而在双金属材料的打印过程中,打印参数是唯一的,这就导致两种金属浆料挤出线条的粗细不同,使得打印过程中双金属样件出现缺陷,因此需要综合考虑两种金属的性质,开发合适的粘结剂比例使打印时线条能顺利挤出且粗细一致。更重要的是在后续真空高温热处理过程中,粘结剂会热分解,只剩下金属粉末,所以零件体积会按去除的粘结剂的体积而收缩变小,所以不同的粘结剂比例直接导致成型金属的收缩率不同。所以,对应于不同的金属材料组合,开发合适的粘结剂比例的双金属材料浆料直写技术的重要难点。

[0012] (2) 烧结条件:打印时零件成型靠粘结剂的粘接作用,而在真空高温热处理时,零件成型主要靠金属粉末之间的相互融合,融合程度越高,则零件体积收缩越大。金属粉末在热处理过程中粉融合程度由烧结温度,真空度,烧结时长决定,烧结温度越高,真空度越高,烧结时长越长,则金属粉末融合程度越高,金属体积收缩更大。而在相同的热处理条件下,熔点越低的金属,粉末融合程度越大,金属体积收缩更大;活泼型越低的金属,融合程度越大,金属体积收缩更大,这是由于活泼性高的金属粉末表面会生成氧化膜,阻止金属粉末融合;饱和蒸汽压越高的金属,挥发量越多,金属体积收缩更大。双金属材料零件只能一起烧结,故烧结条件相同,然而由于金属材料性质不同,故不同的金属材料部分体积收缩不一致,最终导致双金属材料零件出现变形,裂纹等缺陷。因此,需要探究合适的金属浆料配方与真空高温热处理条件。

[0013] 因此,目前没有见到有相关研究的报告,所以目前尚未实现用该技术制备双金属材料零件。

发明内容

[0014] 本发明提出一种双金属材料的3D打印方法,以解决目前双金属材料打印时存在的因收缩率不同导致变形和裂纹的问题。

[0015] 本发明采取的技术方案是,包括下列步骤:

[0016] (一) 浆料制备:

[0017] (1) 将直径0.1~200微米的铜金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合15~60分钟,铜金属颗粒与粘结剂的体积比例为(4~7):1,从而得到均匀混合的铜浆料;

[0018] (2) 将直径0.1~200微米的铁金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合15~60分钟,金属颗粒与粘结剂的体积比例为(1~3):1,得到均匀混合的铁浆料;

[0019] (二) 打印过程:

[0020] (1) 导入预先设计好STL格式的模型,该模型由两部分组成,每部分对应于一种金属材料,由软件自动生产打印轨迹;

[0021] (2) 3D打印开始时,气泵按照设置好的程序持续给铜浆料注射器压力,使铜浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铜浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的铜长丝在基板上成型,第一层程序走完后,铜浆料注射器撤出;

[0022] (3) 气泵按照设置好的程序持续给铁浆料注射器压力,使铁浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铁浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的长丝在基板上成型,程序走完后,铁浆料注射器撤出;

[0023] (4) 当铜浆料注射器与铁浆料注射器交替走完一次后,第一层成型完毕。铜浆料注射器与铁浆料注射器在程序的控制下,重复(1)(2)两个步骤,往复运动逐层成型,最终成型双金属材料三维零件;

[0024] (三) 对双金属材料三维零件进行真空高温热处理,包括:

[0025] (1) 抽真空:将待烧结的双金属零件放入烧结炉中,用机械泵进行抽真空,真空度与所采用的两种金属浆料性质需要保持匹配,真空度调节为1Pa-100Pa,使铜金属粉末部分生成氧化膜,降低铜颗粒融合程度,减少铜的收缩率;

[0026] (2) 粘结剂热解:将真空炉以600℃/h的速度升温到300~400℃,并且在该温度下保持1~2h,等待粘结剂完全热解,此时双金属材料三维零件发生第一次收缩,此时铁金属部分体积比铜金属部分体积小,这是由于铁金属浆料粘结剂比例大,故收缩率大的原因;

[0027] (3) 金属颗粒烧结:粘结剂热解后,将真空炉以600℃/h的速度升温到900~1050℃,此时关闭机械泵,停止抽真空,防止铜粉末大量挥发,并且在该温度下保持3~12h,进行金属颗粒之间的烧结,此时双金属材料三维零件发生第二次收缩,金属颗粒开始融化,铁颗粒融化程度较小,铜颗粒融化程度较高,最终使两部分金属体积趋于一致;

[0028] (4) 冷却:待双金属零件充分烧结后,将烧结炉自行冷却,此时需要向烧结炉中通惰性气体后再取出样品,防止样品在空气中氧化。

[0029] 本发明所述粘结剂的制备方法是:聚合物和溶剂质量比例为1:3~5。

[0030] 本发明所述聚合物包括聚乳酸PLA,聚乙烯醇PVA或壳聚糖。

[0031] 本发明所述溶剂包括二氯甲烷DCM,水或无水乙醇溶液。

[0032] 本发明所述步骤(一)中铜浆料制备时,球磨机转速为300~800r/min。

[0033] 本发明所述步骤(一)中铁浆料制备时,球磨机转速为300~800r/min。

[0034] 本发明所述步骤(二)中铜浆料注射器压力为0.1-5Mpa。

[0035] 本发明所述步骤(二)中铁浆料注射器压力为0.1-5Mpa。

[0036] 本发明的优点是:

[0037] 本发明通过将金属粉末与粘结剂混合制备为金属浆料,所以材料利用率高,无损耗,且不需要昂贵的激光等设备,所以成本低,操作安全。被加工零件整体烧结成型,且升温

降温是缓慢进行的,故热效应低,机械性能好。本发明通过采用气动压力将注射器中的金属浆料从锥形喷嘴中挤出成长丝,在基板上层层叠加成型,由于采用双喷头交替移动,因此可以在不同层上实现不同材料的在设计区域的精确沉积,从而实现双金属材料的复杂三维结构制造。另一方面,本发明调整了铁与铜金属浆料的粘结剂比例,使得铁与铜金属浆料能顺利挤出成型,无缺陷,并能使铁与铜金属浆料在烧结中保持收缩一致。最后,由于在热处理成型工艺中根据铁与铜金属材料的性质,综合调整了烧结温度,真空度,烧结时长等因素。使铁与铜金属材料能够在同一烧结参数下高温烧结成型,并具备相同的收缩率,使成型零件无氧化,变形,裂纹,强度低等问题,从而具备优异的性能,能够应用在实际生产应用中。此外,本发明所针对的铁铜双材料组合,在材料熔点上差距高达500度,而熔点差是影响烧结结果的重要因素,这意味着熔点差距小于500度的金属组合都有可能用本发明所述技术来制造,因此,该技术有希望推广到大多数金属组合,包括铁和钛、铁和镍或镍和铜等。

附图说明

- [0038] 图1是本发明打印方法得到的铁铜双金属零件实物图;
- [0039] 图2是粘结剂比例与烧结参数不合适得到的铁铜双金属零件实物图;
- [0040] 图3是粘结剂比例与烧结参数适当优化得到的铁铜双金属零件实物图;
- [0041] 图4是本发明打印方法得到的铁铜双金属零件表面SEM图像;
- [0042] 图5是本发明打印方法得到的铁铜双金属零件内部形貌与元素分析图;
- [0043] 图6是本发明最优粘结剂比例与烧结参数下制造的铁铜双金属复杂结构实物图。

具体实施方式

- [0044] 实施例1
- [0045] 包括下列步骤:
- [0046] (一)浆料制备:
- [0047] (1)将直径0.1微米的铜金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合15分钟,球磨机转速为300r/min,铜金属颗粒与粘结剂的体积比例为4:1,从而得到均匀混合的铜浆料;
- [0048] (2)将直径0.1微米的铁金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合15分钟,球磨机转速为300r/min,金属颗粒与粘结剂的体积比例为1:1,得到均匀混合的铁浆料;
- [0049] 所述粘结剂的制备方法是:聚合物和溶剂质量比例为1:3;
- [0050] 所述聚合物采用聚乳酸PLA,溶剂采用水;
- [0051] (二)打印过程:
- [0052] (1)导入预先设计好STL格式的模型,该模型由两部分组成,每部分对应于一种金属材料,由软件自动生产打印轨迹;
- [0053] (2)3D打印开始时,气泵按照设置好的程序持续给铜浆料注射器压力,压力为0.1Mpa,使铜浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铜浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的铜长丝在基板上成型,第一层程序走完后,铜浆料注射器撤出;
- [0054] (3)气泵按照设置好的程序持续给铁浆料注射器压力,压力为0.1Mpa,使铁浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铁浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的长丝在基板上成型,程序走完后,铁浆料注射器撤出;

[0055] (4) 当铜浆料注射器与铁浆料注射器交替走完一次后, 第一层成型完毕。铜浆料注射器与铁浆料注射器在程序的控制下, 重复 (1) (2) 两个步骤, 往复运动逐层成型, 最终成型双金属材料三维零件;

[0056] (三) 对双金属材料三维零件进行真空高温热处理, 包括:

[0057] (1) 抽真空: 将待烧结的双金属零件放入烧结炉中, 用机械泵进行抽真空, 真空度与所采用的两种金属浆料性质需要保持匹配, 真空度调节为1Pa, 使铜金属粉末部分生成氧化膜, 降低铜颗粒融合程度, 减少铜的收缩率;

[0058] (2) 粘结剂热解: 将真空炉以600℃/h的速度升温到300℃, 并且在该温度下保持1h, 等待粘结剂完全热解, 此时双金属材料三维零件发生第一次收缩, 此时铁金属部分体积比铜金属部分体积小, 这是由于铁金属浆料粘结剂比例大, 故收缩率大的原因;

[0059] (3) 金属颗粒烧结: 粘结剂热解后, 将真空炉以600℃/h的速度升温到900℃, 此时关闭机械泵, 停止抽真空, 防止铜粉末大量挥发, 并且在该温度下保持3h, 进行金属颗粒之间的烧结, 此时双金属材料三维零件发生第二次收缩, 金属颗粒开始融化, 铁颗粒融化程度较小, 铜颗粒融化程度较高, 最终使两部分金属体积趋于一致;

[0060] (4) 冷却: 待双金属零件充分烧结后, 将烧结炉自行冷却, 此时需要向烧结炉中通惰性气体后再取出样品, 防止样品在空气中氧化。

[0061] 实施例2

[0062] 包括下列步骤:

[0063] (一) 浆料制备:

[0064] (1) 将直径100微米的铜金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合35分钟, 球磨机转速为500r/min, 铜金属颗粒与粘结剂的体积比例为6:1, 从而得到均匀混合的铜浆料;

[0065] (2) 将直径100微米的铁金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合35分钟, 球磨机转速为500r/min, 金属颗粒与粘结剂的体积比例为2:1, 得到均匀混合的铁浆料;

[0066] 所述粘结剂的制备方法是: 聚合物和溶剂质量比例为1:4;

[0067] 所述聚合物采用聚乙烯醇PVA; 溶剂采用二氯甲烷DCM;

[0068] (二) 打印过程:

[0069] (1) 导入预先设计好STL格式的模型, 该模型由两部分组成, 每部分对应于一种金属材料, 由软件自动生产打印轨迹;

[0070] (2) 3D打印开始时, 气泵按照设置好的程序持续给铜浆料注射器压力, 压力为3Mpa, 使铜浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝, 铜浆料注射器按照预先设置的程序移动, 使挤出的铜长丝在基板上成型, 第一层程序走完后, 铜浆料注射器撤出;

[0071] (3) 气泵按照设置好的程序持续给铁浆料注射器压力, 压力为3Mpa, 使铁浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝, 铁浆料注射器按照预先设置的程序移动, 使挤出的长丝在基板上成型, 程序走完后, 铁浆料注射器撤出;

[0072] (4) 当铜浆料注射器与铁浆料注射器交替走完一次后, 第一层成型完毕。铜浆料注射器与铁浆料注射器在程序的控制下, 重复 (1) (2) 两个步骤, 往复运动逐层成型, 最终成型双金属材料三维零件;

[0073] (三) 对双金属材料三维零件进行真空高温热处理, 包括:

[0074] (1) 抽真空: 将待烧结的双金属零件放入烧结炉中, 用机械泵进行抽真空, 真空度

与所采用的两种金属浆料性质需要保持匹配,真空度调节为50Pa,使铜金属粉末部分生成氧化膜,降低铜颗粒融合程度,减少铜的收缩率;

[0075] (2) 粘结剂热解:将真空炉以600℃/h的速度升温到350℃,并且在该温度下保持1.5h,等待粘结剂完全热解,此时双金属材料三维零件发生第一次收缩,此时铁金属部分体积比铜金属部分体积小,这是由于铁金属浆料粘结剂比例大,故收缩率大的原因;

[0076] (3) 金属颗粒烧结:粘结剂热解后,将真空炉以600℃/h的速度升温到1000℃,此时关闭机械泵,停止抽真空,防止铜粉末大量挥发,并且在该温度下保持8h,进行金属颗粒之间的烧结,此时双金属材料三维零件发生第二次收缩,金属颗粒开始融化,铁颗粒融化程度较小,铜颗粒融化程度较高,最终使两部分金属体积趋于一致;

[0077] (4) 冷却:待双金属零件充分烧结后,将烧结炉自行冷却,此时需要向烧结炉中通惰性气体后再取出样品,防止样品在空气中氧化。

[0078] 实施例3

[0079] 包括下列步骤:

[0080] (一) 浆料制备:

[0081] (1) 将直径200微米的铜金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合60分钟,球磨机转速为800r/min,铜金属颗粒与粘结剂的体积比例为7:1,从而得到均匀混合的铜浆料;

[0082] (2) 将直径200微米的铁金属颗粒与粘结剂在球磨机中混合60分钟,球磨机转速为800r/min,金属颗粒与粘结剂的体积比例为3:1,得到均匀混合的铁浆料;

[0083] 所述粘结剂的制备方法是:聚合物和溶剂质量比例为1:5;

[0084] 所述聚合物采用壳聚糖;溶剂采用无水乙醇溶液;

[0085] (二) 打印过程:

[0086] (1) 导入预先设计好STL格式的模型,该模型由两部分组成,每部分对应于一种金属材料,由软件自动生产打印轨迹;

[0087] (2) 3D打印开始时,气泵按照设置好的程序持续给铜浆料注射器压力,压力为5Mpa,使铜浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铜浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的铜长丝在基板上成型,第一层程序走完后,铜浆料注射器撤出;

[0088] (3) 气泵按照设置好的程序持续给铁浆料注射器压力,压力为5Mpa,使铁浆料在稳定的压力下从锥形喷嘴挤出成丝,铁浆料注射器按照预先设置的程序移动,使挤出的长丝在基板上成型,程序走完后,铁浆料注射器撤出;

[0089] (4) 当铜浆料注射器与铁浆料注射器交替走完一次后,第一层成型完毕。铜浆料注射器与铁浆料注射器在程序的控制下,重复(1)(2)两个步骤,往复运动逐层成型,最终成型双金属材料三维零件;

[0090] (三) 对双金属材料三维零件进行真空高温热处理,包括:

[0091] (1) 抽真空:将待烧结的双金属零件放入烧结炉中,用机械泵进行抽真空,真空度与所采用的两种金属浆料性质需要保持匹配,真空度调节为100Pa,使铜金属粉末部分生成氧化膜,降低铜颗粒融合程度,减少铜的收缩率;

[0092] (2) 粘结剂热解:将真空炉以600℃/h的速度升温到400℃,并且在该温度下保持2h,等待粘结剂完全热解,此时双金属材料三维零件发生第一次收缩,此时铁金属部分体积比铜金属部分体积小,这是由于铁金属浆料粘结剂比例大,故收缩率大的原因;

[0093] (3) 金属颗粒烧结: 粘结剂热解后, 将真空炉以 $600^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 的速度升温到 1050°C , 此时关闭机械泵, 停止抽真空, 防止铜粉末大量挥发, 并且在该温度下保持 12h , 进行金属颗粒之间的烧结, 此时双金属材料三维零件发生第二次收缩, 金属颗粒开始融化, 铁颗粒融化程度较小, 铜颗粒融化程度较高, 最终使两部分金属体积趋于一致;

[0094] (4) 冷却: 待双金属零件充分烧结后, 将烧结炉自行冷却, 此时需要向烧结炉中通惰性气体后再取出样品, 防止样品在空气中氧化。

[0095] 铁与铜是两种应用广泛的金属材料, 如航空航天, 电子器件和医疗器械等领域。但是一些因素使得铁铜双金属组合的制造尤其困难, 例如, 铜在高温下容易挥发, 这使铜更容易出现体积收缩, 而铁的活泼性较高, 高温下容易氧化, 出现体积变大的问题。具体探索方法如下: 第一, 由于铜的熔点比铁低, 且饱和蒸汽压比铁大, 故在相同的真空高温热处理条件下, 铜的收缩率会比铁大, 故需要调节铜浆料的粘结剂比例尽可能小, 调节铁浆料的粘结剂比例尽可能大。第二, 真空高温热处理时, 调节合适的烧结温度, 烧结时长与真空度, 使铜粉末的颗粒融化尽可能小, 挥发量尽可能小, 而铁粉末的颗粒融化程度尽可能大。最终使两部分金属材料收缩达到一致, 得到性能优异的零部件。

[0096] 下边通过打印的实物来进一步说本发明。

[0097] 图1~图3本发明不同粘结剂比例与烧结参数下铁铜双金属零件实物图, 其中:

[0098] 图1是本发明打印方法得到的铁铜双金属零件实物图;

[0099] 图2是粘结剂比例与烧结参数不合适得到的铁铜双金属零件实物图;

[0100] 图3是粘结剂比例与烧结参数适当优化得到的铁铜双金属零件实物图。

[0101] 图4是本发明打印方法得到的双金属零件表面SEM图像; 图中:

[0102] (a) 是本发明所制造的铁铜双金属零件图, 方框是图 (b) 电子显微镜扫描区域。

[0103] (b) 是电子显微镜扫描得到的SEM图, 该区域5根线条所指, 分别是铁、铜、铜、铜、铁;

[0104] 从图中可以看到铁线条或者铜线条都是由颗粒之间相互融合成型, 线条中的孔隙是由于粘结剂被去除造成的, 这解释了本发明所述的收缩机理, 粘结剂去除的体积和颗粒融合程度决定了金属收缩的大小, 此外, 从该图没有看到明显的缺陷, 证明了本发明所述打印方法具有精度高的优点。

[0105] 图5是本发明打印方法得到的铁铜双金属零件内部形貌与元素分析图; 图中:

[0106] (a) 是本发明制造的铁铜双金属截面图, 方框显示了图 (b) 所研究的区域, 该截面通过电火花线切割机切割, 在经过砂纸打磨抛光获取;

[0107] (b) 是图 (a) 截面的电子显微镜扫描得到的SEM图, 共展示了铁、铜、铁、铜、铁、铜共6个区域的形貌, 方框是图 (f) 所研究的区域;

[0108] (c) 是图 (b) 所示区域的Fe-Cu元素的EDS图, 第一、三、五层元素是铁, 第二、四、六层元素是铜, 该图由电子扫描显微镜获得;

[0109] (d) 是图 (b) 所示区域的Cu元素的EDS图, 该图由电子扫描显微镜获得;

[0110] (e) 是图 (b) 所示区域的Fe元素的EDS图, 该图由电子扫描显微镜获得;

[0111] (f) 是图 (b) 方框区域的电子显微镜扫描得到的SEM图, 共展示了铁、铜共2个区域的形貌;

[0112] (g) 是图 (f) 所示区域的Fe-Cu元素的EDS图, 上边元素是铁, 下边元素是铜, 该图由

电子扫描显微镜获得；

[0113] (h) 是图 (f) 所示区域的Cu元素的EDS图,该图由电子扫描显微镜获得；

[0114] (i) 是图 (f) 所示区域的Fe元素的EDS图,该图由电子扫描显微镜获得；

[0115] 图中 (b) 与 (f) 展示了本发明打印方法得到的铁铜双金属零件的内部形貌,在铁铜材料交界处没有看到明显的裂纹,这证明了本发明所制造的双金属零件具有界面结合良好的优势。

[0116] 图中 (c) - (e) 与图中 (g) - 图 (i) 分别展示了 (b) 与 (f) 所示区域的元素分布,可以看到图中元素独立分布,没有交替混合的区域。这证明了本发明制造的双金属零件无元素污染,具有能在特定区域沉积特定材料的优点。

[0117] 图6是本发明最优粘结剂比例与烧结参数下制造的铁铜双金属复杂结构实物图,图中:

[0118] (a) 是人体脊椎骨模型,内部是铁金属,外部是铜金属,可应用于医疗领域；

[0119] (b) 是房子模型,左半边是铁金属,右半边是铜金属,可应用于模具设计领域；

[0120] (c) 是汽车模型,下部分是铁金属,上部分是铜金属,可应用于车身设计领域。

[0121] 通过打印上述实物,表明本发明能够制造各种复杂结构,且能在同一层上实现两种材料的沉积,具有多种潜在的应用价值。

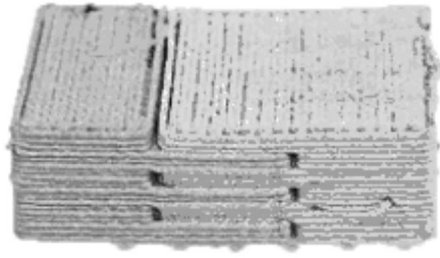


图1

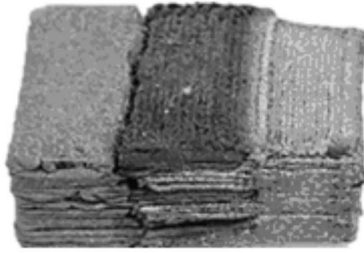


图2

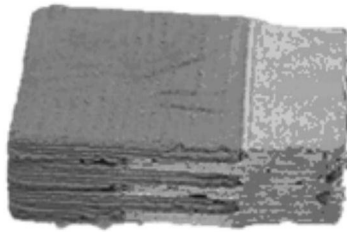


图3

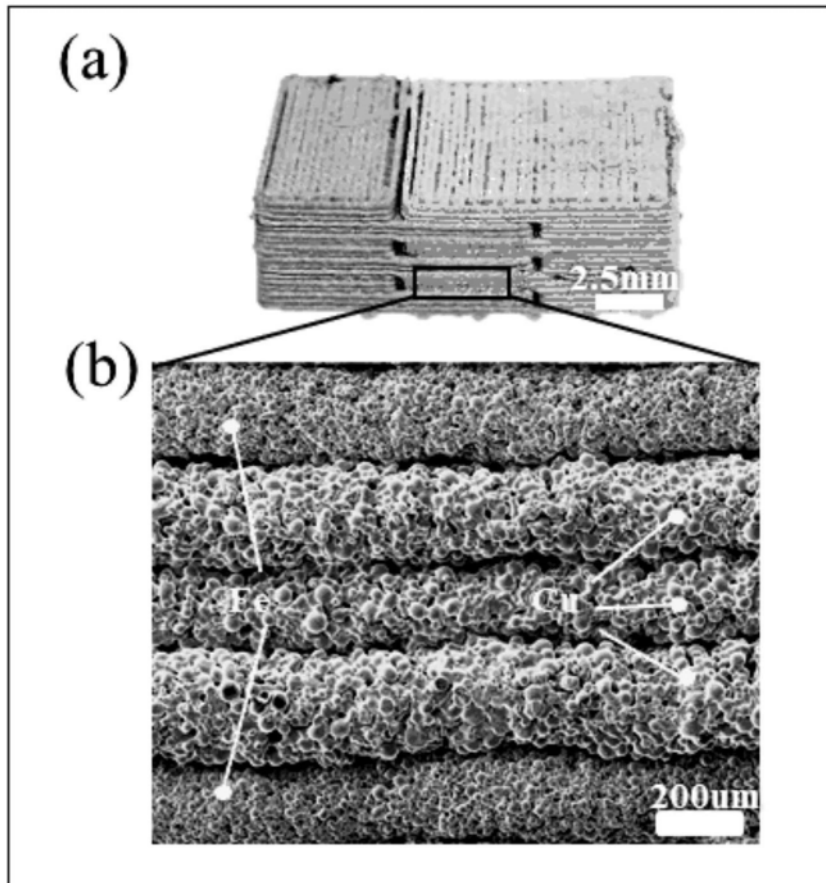


图4

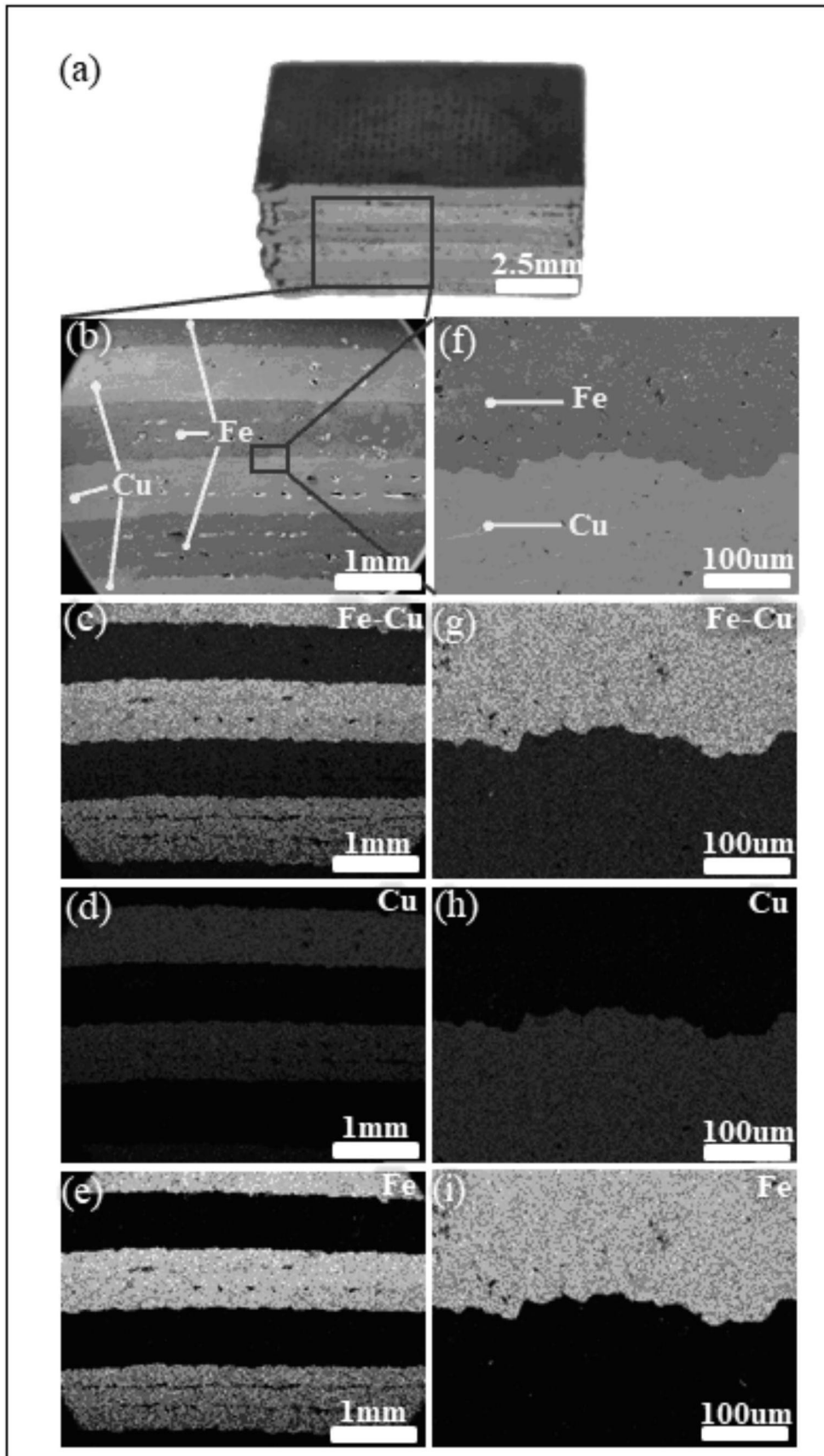


图5

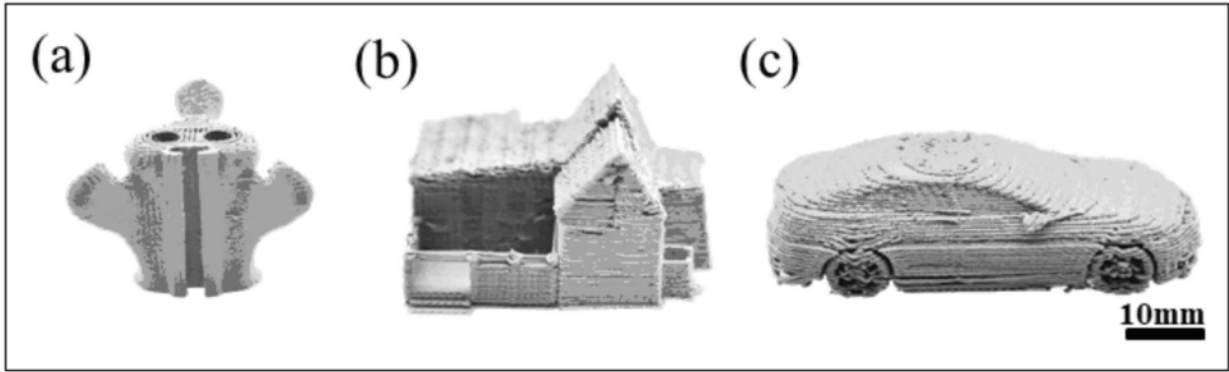


图6