金属粘结剂喷射增材制造技术发展与展望

魏青松^{1,2},衡玉花^{1,2},毛贻桅^{1,2},冯琨皓^{1,2},蔡超^{1,2},蔡道生³,李伟⁴ (1.华中科技大学 材料科学与工程学院,武汉 430074;2.材料成形与模具技术国家重点实验室,武汉 430074;3.武汉易制科技有限公司,武汉 430074;4.武汉科技大学 机械自动化学院,武汉 430074)

摘要:目的 介绍了粘结剂喷射增材制造(BJAM)技术打印金属零件的发展历程、技术特点、打印材料 和应用领域,重点分析了影响金属 BJAM 零件质量的主要因素,讨论了金属 BJAM 技术的研究重点。 方法 归纳了金属 BJAM 技术的重要发展节点及现阶段技术的成熟度;总结了原材料、打印及烧结工艺 参数对 BJAM 打印金属零件质量的影响规律;按材料种类讨论了 BJAM 打印金属零件的致密度、微观 组织及力学性能。结论 通过分析金属 BJAM 技术可实现高效率、低成本制造金属零件,但仍存在烧结 致密度低和收缩严重等问题,指出了改善铺粉质量、开发新型粘结剂和模拟预测烧结收缩等是金属 BJAM 技术未来发展的重点方向。

关键词: 增材制造; 粘结剂喷射; 烧结; 金属; 性能 中图分类号: TB472 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2021)18-0103-17 DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.18.012

Development and Prospect of Metal Binder Jetting Additive Manufacturing Technology

WEI Qing-song^{1,2}, HENG Yu-hua^{1,2}, MAO Yi-wei^{1,2}, FENG Kun-hao^{1,2}, CAI Chao^{1,2}, CAI Dao-sheng³, LI Wei⁴

(1.School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
 2.State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Wuhan 430074, China;

3. Wuhan EasyMFG Technology CO., LTD, Wuhan 430074, China;

4. School of Machinery and Automation, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT: This paper introduces the development course, technical characteristics, printing materials and application fields of binder jetting additive manufacturing (BJAM) technology in metal parts printing, analyzes the main factors affecting the quality of metal BJAM parts, and discusses the research focus of metal BJAM technology. The paper generalizes the important development nodes of metal BJAM technology and the maturity of the technology at current stage, summarizes the effects of raw materials, printing and sintering process parameters on the quality of BJAM printed metal parts, and discusses the density, microstructure and mechanical properties of BJAM printed metal parts according to the types of materials. The results show that metal BJAM technology enables the high-efficiency and low-cost production of metal parts, but there are still problems such as low sintering density and serious contraction. It is pointed out that improving the quality of powder laying, developing new types of binder series, as well as simulating and predicting sintering contraction are the key directions of metal BJAM technology development in the future.

KEY WORDS: additive manufacturing; binder jetting; sintering; metal; properties

收稿日期: 2021-08-15

基金项目:国家自然科学基金(51775207);武汉市科技项目(2020010602012037);湖北省重点研发项目(2020BAB049); 容桂街道扶持战略性新兴产业研发项目(2020);华中科技大学学术前沿团队项目

作者简介:魏青松,(1975—),男,湖北人,博士,华中科技大学教授、博士生导师,主要研究方向为激光选区熔化技 术和粘结剂喷射技术及应用等。

增材制造(Additive Manufacturing, 简称 AM) 技术是基于"离散一堆积"原理,根据三维模型数据, 在计算机控制下以逐层堆积材料打印三维实体零件 的技术^[1-2]。常用的金属 AM 技术包括粘结剂喷射增 材制造(Binder Jetting Additive Manufacturing, 简称 BJAM)技术、粉末床熔化(Powder Bed Fusion,简 称 PBF) 技术和直接能量沉积(Direct Energy Deposition, 简称 DED) 等类型。其中, PBF 和 DED 通常 采用高能束热源(如激光或电子束)在惰性气氛或真 空中熔化材料^[3-4],该工艺可打印高性能金属零件,但 存在打印效率低、成本高和残余应力突出等问题^[5-6]。 BJAM 技术基于粉末床工艺, 过程包括 2 个阶段:(1) 通过喷墨打印头逐层喷射粘结剂选区沉积在粉末床 上,粘结打印三维实体零件初坯;(2)将打印的初坯 置于均匀的热环境中进行脱脂和烧结,使其致密化并 获得机械性能良好的零件^[7]。

与 PBF 和 DED 技术相比, BJAM 技术存在独特的优点:低成本、材料体系广泛、表面质量良好和无需支撑结构等。Lindemann C 等研究了金属 AM 工艺的成本构成,认为机器成本对零件生命周期成本贡献最大^[8]。BJAM 技术由于不需要激光器和精密光学器件,所以其机器成本较低。另外,BJAM 技术的可用材料范围较为广泛,与 PBF 和 DED 技术相比,BJAM 技术更有能力处理具有高光学反射率、高导热率和低热稳定性的金属材料^[9]。尽管 BJAM 技术像其他基于粉末的 AM 技术一样需要进行除粉,但是不需要添加支撑结构,可以实现复杂的几何形状(如内腔等)^[10]。然而,金属 BJAM 技术也存在明显缺点,最主要的是

后处理烧结或浸渗难以获得高致密度零件;与高能束 AM 金属零件相比,BJAM 技术制造的金属零件其机 械性能略低,只能达到铸造水平^[11]。

本文介绍 BJAM 打印金属零件的发展阶段,分析 金属 BJAM 的技术特点、打印材料及应用领域,讨论 影响 BJAM 金属零件质量的主要因素,指出金属 BJAM 技术的研究重点。在综述现有研究基础上,归 纳目前 BJAM 技术面临的问题和挑战,并对 BJAM 技术未来研究前景和方向进行展望。

1 金属 BJAM 技术概述

1.1 金属 BJAM 技术发展历程

由于 BJAM 技术与传统打印机的构成和过程类 (似,所以最初被称为三维打印(Three-Dimensional Printing,简称 3DP)技术^[12],粘结剂喷射技术的发 展历程见图 1,在 20 世纪 90 年代由麻省理工学院 (MIT)的 Sachs E 等提出,美国 Z Corporation 公司 于 1995 年得到 3DP 技术授权,并陆续推出了系列的 3DP 设备。1996 年美国 Extrude Hone 公司获得 MIT 的专利授权,并于 1997 年推出世界上首台金属 BJAM 设备 ProMetal RTS-300。2003 年 Extrude Hone 旗下 ExOne 公司独立出来,专注于粘结剂喷射打印不锈钢 零件和铸造用模具。2013 年,美国 ASTM 委员会正 式命名 BJAM 技术。2015 年,Z Corporation 公司推 出了全彩色 BJAM 打印机。2018 年,金属 BJAM 被 《MIT 科技评论》评价为全球十大突破性技术。近年 来,BJAM 的打印材料被不断扩展,从铁基材料扩展



图 1 粘结剂喷射技术的发展历程

Fig.1 The development course of binder jetting additive manufacturing

表 1 金属粘结剂喷射代表性公司一产品细节 Tab.1 Metal BJAM equipment representative enterprises-product details

公司	打印速度/(cm ³ /h)	成型体积	可用材料	致密/%	分辨率/dpi	层厚/µm
Digital Metal	100	203 mm×180 mm×69 mm	SS: 316L, 17-4	96	_	30~200
Exone	高达 10 000	800 mm×500 mm×400 mm	SS: 316L, 304	96~99	600~1 200	30~200
Desktop Metal	12 000	750 mm×330 mm×250 mm	_	_	_	50
HP	—	430 mm×320 mm×200 mm	SS: 316L	>93	1 200	50~100
GE	—	—	SS: 316L	—	—	_
3DEO	—	—	SS: 17-4	99	—	—
武汉易制	—	500 mm×450 mm×400 mm	SS: 316, 420	95~99	600	50~200

至钛合金、高温合金甚至是铝和镁等活性金属材料。 2021年,美国 Desktop Metal 公司和 Uniformity Labs 联合推出可打印全致密 6061 铝合金的 BJAM 打印机, 为 BJAM 技术的应用打开了新空间。本团队自 2012 年开始 BJAM 技术的研发,早期是打印石膏、聚合物 和铸造用砂,现在重点研究的是金属 BJAM 技术,并 于 2017年由合作企业武汉易制公司推出金属 BJAM 打印机。

1.2 金属 BJAM 设备及应用

随着 BJAM 技术的发展,其设备也在不断发展, 金属粘结剂喷射代表性公司一产品细节见表 1。目前 生产 BJAM 设备的公司主要包括 3 类:(1) ExOne, 拥有多种类 BJAM 打印机,其中 X1 160Pro 设备是目 前最大的金属 BJAM 打印机,成型缸体积是同类系统 的 2.5 倍以上;(2) Digital Metal,其中 DM P2500 打 印机最大打印速率达到 12 000 cm³/h,打印速度是激 光选区熔化(Selective Laser Melting,简称 SLM)技 术的 100 倍;(3) Desktop Metal、General Electric(GE)、 3DEO、Hewlett-Packard(HP)、3D Systems、Voxeljet 等公司也推出了 BJAM 打印机。ExOne 公司开展了广 泛的材料测试,包括 304L、316L、M2 工具钢和 Ni 718 合金等,其他材料还包括 17-4PH 合金、6061 铝、钴 铬合金、铜、H13、钛、钨合金等。

近年来,国内也逐渐开始关注 BJAM 技术,相关 公司包括武汉易制、爱司凯、峰华卓立和宁夏共享等 推出了 BJAM 打印机。其中,武汉易制基于华中科技 大学技术成果,于 2017 年推出了国内首台金属 BJAM 打印机,材料包括 316L^[13]、420、铜^[14]和钛合金等。

BJAM 技术提供了一种经济的方法来打印具有 悬垂、复杂内部特征和无残余应力的金属零件,在多 个行业中具有广泛的应用前景。例如,在医疗领域中 可以使用 BJAM 打印义齿框架^[15]、外科植入物^[16]等。 打印的一体式复合网状抛物面反射器天线由于其整 体结构使故障率明显减小^[17]。另外,在打印网状轻量 化和中空等工业产品和艺术品方面也具有突出的低 成本和高效率优势。BJAM 技术在不同领域的应用见 图 2。

1.3 金属 BJAM 工艺过程

打印:(1)根据建模或扫描得到零件 3D 模型, 将 CAD 模型转为可用于打印的 STL 文件;(2)在基 板上铺展一定厚度的粉末;(3)喷射液态粘结剂到粉 末层上,根据粉床密度计算粘结剂饱和度^[13];(4)一 层喷射完后打印平台降低一层高度,通常在 50~ 200 μm 范围内。铺粉辊将粉末从粉末供应源散布到 粉末床上。粉末供应源通常有 2 种形式:重力进料式 料斗^[19]或送粉缸^[20]。BJAM 送粉技术见图 3。

固化和脱粉:打印全部完成后,需要进行后固化 以干燥粘结剂使初坯具有足够强度。加热直到粘结剂充 分干燥后取出初坯,对于采用热固性树脂(如酚醛树脂 或环氧树脂等)而言通常可在烘箱中加热至 180℃~ 200℃并保持一定的时间^[12]。

烧结或浸渗:为了获得较优的密度和机械性能,可以通过多种方法实现进一步的致密化,如烧结或浸 渗等。在烧结之前还需要去除初坯中的粘结剂,即脱 脂处理。烧结过程通常与脱脂在一个单一的热处理过 程中完成。对于可原位交联粘结剂(75 wt%三甘醇二 甲基丙烯酸酯和 25 wt%的异丙醇)而言,可在低温 (通常为 250℃~630℃)下加热数小时,以完全烧尽 粘结剂^[20];然后实施高温烧结,烧结工艺跟金属材料 密切相关;最后是烧结件冷却,该过程中零件可能会 发生开裂和变形,并影响零件的组织和性能。如果脱 脂不完全,残留的粘结剂也会改变材料成分,并影响 最终零件性能。脱脂和烧结通常在保护气氛(例如氩 气)或真空中进行以避免氧化。

浸渗可以获得高致密度零件,同时与烧结相比不 会产生较大的收缩。根据零件材料和结合机制,可分 为低温浸渗和高温浸渗。浸渗剂必须在低于松散粉末 的熔点或固相线温度下熔化,零件在浸渗过程中不产 生变形^[21]。同时也有研究尝试其他的致密化工艺,如 Yegyan K A 等对 BJAM 打印的铜零件实施热等静压, 孔隙率从烧结后的 2.90%降至 0.37%,具有消除孔隙 的作用^[22]。



Fig.2 Application of BJAM in different fields



图 3 BJAM 送粉技术 Fig.3 Powder feeding techniques in BJAM

2 影响金属 BJAM 打印件性能的决定因素

影响 BJAM 打印金属零件质量的因素可分为材 料和工艺。材料因素包括粉末和粘结剂特性,粉末特 性决定粉末床质量、初坯密度和致密化效果。初坯的 几何形状和强度受到粘结剂的影响。工艺因素可分 为:(1)打印参数,主要包括层厚和粘结剂饱和度; (2)后处理参数,包括烧结温度、时间曲线和烧结 助剂、浸渗剂等因素,直接影响最重零件的性能。

2.1 粉末特性

粉末特性主要包括粉末形态、平均尺寸和粒径分 布等几何特性,以及粉末流动性、铺展性和堆积密度 等物理特性。其中,粉末形态和尺寸特征影响零件的 机械性能^[22],流动性和堆积密度影响零件的致密化程 度。粉末特性见图 4。



图 4 粉末特性 Fig.4 Powder characteristics

2.1.1 粉末形态

雾化是最常用的粉末生产方法,粉末颗粒的形态、表面特征、平均粒径和粒径分布受雾化工艺影响。 雾化技术主要包括2种:(1)气体或等离子体雾化, 生产具有球形形态的粉末;(2)水雾化(WA),产生 具有不规则形态的粉末。MostafaeiA等发现气雾化粉 末(球形或近球形)与水雾化粉末(不规则)相比, BJAM 打印的初坯密度更高,烧结样品致密度达到 99.2%,抗拉强度、屈服强度均大于水雾化粉末打印 样品^[23],见图 4a—b。

2.1.2 平均尺寸和粒径分布

粒度和粒度分布会影响初坯的密度,进而影响烧 结样品的致密度和最终零件的微观结构。Mostafaei A 等研究了 3 种不同粒度分布 (16~25 μm、16~63 μm 和 53~63 μm)的 IN 625 合金粉末 BJAM 打印样品的 烧结质量,发现 16~25 μm 的粉末样品致密化速度最 快^[24]。

2.1.3 粉末堆积密度

粉末堆积密度是确定颗粒排列规律的重要参数, 也是影响最终产品烧结致密度和收缩程度的关键参数。一般粉末堆积密度越大,收缩率越小,Mostafaei A等通过测量脱脂后样品的质量计算出了3种粉末的 相对堆积密度分别为 51.5%、45.0%和 47.5%,在 1 270℃烧结4h后的收缩率分别为 22.5%、14.0%和 15.4%^[24]。使用多峰粉末是提高粉末堆积密度的有效 方法。粗粉保证流动性,细粉填充大颗粒间的孔隙以 提高堆积密度,见图 4c。Bai Y 等将粗粉(15 μm) 与细粉(5 μm)以 73:27 的质量比混合,初坯密度 增加与单一的粗粉和细粉相比分别增加了 5.2%和 9.4%,BJAM 打印件的烧结密度与单一细粉相比提高 了 12.3%^[25],见图 4d。

2.2 粘结剂种类及特性

在 BJAM 过程中液态粘结剂会填充每一层粉末 间的间隙,粘结粉末形成所需的形状,选择合理的粘 结剂是 BJAM 技术的关键^[26]。首先,粘结剂必须是 可打印的,只有粘结剂具有合适的粘度,才能保证形 成单个液滴并从喷头的喷嘴中脱落。粘结剂粘度的选 取与使用和打印头有关,对压电式喷头 SEIKO 1 020 建议的粘结剂粘度在 8~12 mPa·s^[13]。同时,粘结剂需要 有足够的粘结强度才能保证打印的初坯结构完整^[27]。 此外,还需要有良好的粘结剂—粉末相互作用、清洁 燃烧特性及较长的保质期和无环境污染风险^[12,28]。

用于 BJAM 技术的粘结剂可分为有机和无机粘 结剂 2 种类型^[29]。有机粘结剂通过固化粘结粉末,而 无极粘结剂通过胶体凝胶形成粘合^[30]。粘结剂也可分 为酸碱粘结剂、金属盐粘结剂和溶剂粘结剂。酸碱粘 结剂通过酸碱化学反应使粉末粘合,金属盐粘结剂通 过盐的重结晶、盐结晶减少或者盐置换反应形成粉末 间的粘结^[26]。溶剂粘结剂主要作用于聚合物粉末,可

Tab.2Types, available materials, advantages and disadvantages of binders					
粘结剂类型		可用材料	优点	缺点	
成分 (有机/无机)	有机粘结剂	聚乙烯、丁缩醛树脂、酚醛 树脂 ^[13]	适用于大部分粉末材料;易去除,残留物少	容易堵塞喷头	
	无机粘结剂	硝酸铝、胶体二氧化硅	打印后加热整个粉末床粉末 粘结成零件	沉积后不会立刻与粉末 发生反应	
成公	酸碱粘结剂	10 wt%磷酸和柠檬酸、聚乙 烯吡络烷酮	热处理后几乎没有任何残留物	仅限于少数粉末	
(酸碱分类)	金属盐粘结剂	硝酸盐 ^[33] 、硅酸盐、磷酸盐	使用盐重结晶、还原和置换反 应等结合途径	盐还原过程中松散粉末 必须能够抵抗热还原	
	溶剂基粘结剂	氯仿	零件纯度高	常用于聚合物	
拉娃스却珊岛米	粉末床粘结剂	水泥 石膏	对某些粉末没有特异性,通过 高温完全去除;沉积液体简单	优化步骤复杂	
按审审机理力关	相变粘结剂	二甲基丙烷	用于大多数粉末	打印后加热有限制	
	烧结抑制剂	隔热材料、化学氧化剂等	零件边界处喷射	多余粉末污染零件	
	初始接触	铺展	渗透	完成	
		图 5 粘结剂喷射中粘结	剂一粉末相互作用		

表 2 粘结剂类别、可用材料及优缺点



以溶解沉积区域并在溶剂蒸发后形成特定的结构[31-32]。 此外,基于不同的结合机理,存在粉末床粘结剂、相 变粘结剂和烧结抑制粘结剂^[9]。粉末床粘结剂由于来 自不同于一般的液态粘结剂,所以大部分粘结剂与粉 末床混合后会通过喷嘴喷射液体与粉末作用产生粘 结。相变粘结剂通过粘结剂的固化将粉末结合在一 起,而烧结抑制粘结剂可以通过选择性喷射隔热材 料控制烧结面积。粘结剂类别、可用材料及优缺点 见表 2。

在粘结剂喷射过程中,粘结剂与粉末床的相互作 用直接影响打印件的几何精度、生坯强度和表面粗糙 度[34-36]。从喷嘴中喷出液态粘结剂后会发生一系列的 渗透行为,如冲击^[37]、铺展和润湿^[38],其中冲击受 液滴体积、初始速度、粘度和粉末床粗糙度的影响; 润湿受不同液滴速度、粘度、接触角,以及液滴在粉 床的渗透时间(通常为 0.1~1.0 s)的影响。粘结剂喷 射中粘结剂—粉末相互作用见图 5,显示了 BJAM 中 粘结剂与粉末的相互作用^[34]。当粘结剂液滴撞击粉末 表面时,由于粘结剂润湿粉末会在粘结剂一粉末界面 处形成接触角,一旦粘结剂与粉末接触,粉末颗粒间 的孔会充当毛细管将粘结剂吸收到粉末中,接触角减 小,随着粘结剂液滴润湿并渗入粉末床,形成初始核, 整个孔隙空间充满粘结剂(饱和度 100%)。

粘结剂还会影响脱脂温度、烧结温度和残留物特

性。大多数粘结剂需要在烧结前完全分解,因此粘结 剂分解温度与打印件烧结温度必须存在一定间隔。粘 结剂分解留下的残留物会对最终零件性能造成影响,富 含碳或氧的残留物会形成碳化物或氧化物,从而降低不 锈钢^[39]、Ni 625^[40]等材料的力学性能。为此,在选用新 的粘结剂--粉末体系后可进行热重分析,获得粘结剂分 解和粉末烧结的特性、制定合理的脱脂与烧结工艺。

2.3 金属 BJAM 打印工艺参数

2.3.1 层厚

对于大多数类型的 AM 工艺而言, 层厚是需要考 虑的重要工艺参数之一[41]。层厚会影响最终零件的致 密度和机械性能, Turker M 等研究了不用层厚 BJAM 打印初坯在1 260℃烧结后的样品密度,发现层厚为 200 μm 的零件致密度约为 88%, 而层厚为 100 μm 的 零件致密度达 92%^[42]。Utela B R 等研究了不同层厚 的烧结 316L 不锈钢样品,发现当层厚从 80 µm 增加 到 100 µm 时,断裂强度从 62 MPa 增加到 68 MPa。 零件层厚的选择取决于粉末粒度,一般大于最大粒 径^[43]。Meier C 等基于离散元 (DEM) 方法建立了粉 末铺展模型,该模型涉及粉末颗粒之间、粉末颗粒与 壁的相互作用、滚动阻力和内聚力,发现层厚约为最 大粒径的3倍时粉末床质量(特别是堆积密度和表面 均匀性)最佳^[44]。



图 7 粉末铺展和打印速度对打印件性能的影响 Fig.7 Influence of powder spreading and printing speed on the performance of printing parts

2.3.2 粘结剂饱和度

粘结剂饱和度,即粘结剂的体积占粉末床孔隙体 积的百分比,它对打印初坯和最终烧结件质量具有重 要影响。低饱和度和高饱和度均会导致 BJAM 打印初 坯表面粗糙度较高^[45]。由于饱和度不当可能形成的表 面缺陷见图 6。低饱和度下粘结剂量小,无法将粉末 牢固地粘结在一起,粉末可能发生脱落,造成锯齿表 面,见图 6a;高饱和度造成过量粉末粘结在表面上, 增大表面粗糙度,见图 6b。

粘结剂饱和度也会影响打印件的致密度和机械性能。低饱和度会导致层间或层内粘合不充分,形成较多孔隙。Shrestha S 等研究了不同粘结剂饱和度(35%、70%和100%)BJAM 打印316L 不锈钢的横向断裂强度,发现35%粘结剂饱和度的打印件强度明显低于其他样品^[43]。然而,高粘结剂饱和度会导致粉

末体积分数降低,脱脂后产生较多孔隙。当粘结剂饱 和度在合适范围内时,脱脂过程对烧结密度不会产生 明显影响。如 Bai Y 等采用 60%和 80%饱和度打印铜 粉时,最终烧结密度几乎相同^[10]。

为了设计合适的粘结剂饱和度, Miyanaji H 等开 发了一个物理模型, 根据平衡状态(即粘结剂停止向 粉末床内迁移时)下的粘结剂一粉末相互作用估算毛 细管压力,以此预测的粘结剂饱和度与 BJAM 打印钛 合金(Ti-6Al-4V)实验结果非常吻合^[46]。该研究发 现粉末床中的粘结剂和粉末的相互作用是由粘结剂 和空气界面上的毛细管压力驱动的。因此, 粘结剂饱 和度的选择应考虑粘结剂、粉末和空气的相互作用。

2.3.3 粉末铺展与打印速度

粉末铺展速度和打印速度也会影响 BJAM 打印 件性能,见图 7。为了定量了解打印过程中粉末相互



注:内部蓝色和橙色点分别代表粉末和粘结剂

图 8 金属粘合剂喷射后处理 Fig.8 Post-processing of metal BJAM

作用及打印初坯密度, Parteli E 等提出了一种基于颗 粒的数值模型来研究粉末一锟子的相互作用。锟子逆 时针旋转时,增加锟子的铺展速度(保持在 20~ 180 mm/s)会导致粉末床表面粗糙度增加,最终降低 打印件的表面质量,见图 7d^[47]。另外, Miyanaji H 等研究发现,提高打印速度会降低打印件精度,同时 观察到 X 方向的精度与 Y 方向存在差异,指出这可 能与液滴的不对称扩散有关^[48],见图 7a—c。

2.4 金属 BJAM 打印件后处理

BJAM 打印初坯后还需进行后处理,主要包括如下几个方面,见图 8。

固化:通过交联和聚合增加粘结剂和粉末间的结 合强度^[9],此时粉末间并不冶金融合。尽管粘结剂固 化也可以在打印过程中完成,但考虑到系统复杂度和 固化时间等因素限制,在打印后再固化更为常见。固 化的温度和时间取决于使用粘结剂的类型、打印件的 几何形状及尺寸和粉末床的体积^[49]。在开发新粉末材 料或新粘合剂时,初坯强度被用作材料设计的主要指 标^[50],可以粉末冶金中初坯强度标准来评价^[51]。美 国测试与材料协会(ASTM)的B312-14标准和金属 粉末工业联合会(MPIF)41号标准均采用3.175 cm× 1.270 cm×0.635 cm的矩形棒材进行3点弯曲测试。 另外,固化后的初坯有足够的强度,此时需要去除表 面粘附的多余粉末。根据零件的复杂度和内部特征, 使用刷洗、吹压缩空气、振动或抽真空^[52]去除松散 粉末。

脱脂:在烧结或渗透前,需要去除初坯中的粘结剂。为了使粘结剂充分脱除,需将初坯加热到高于聚合物的分解温度,促进聚合物分解和气化。一般通过差热分析精准确定粘结剂的脱脂温度。Rishmawi I等通过热重分析(TGA)检测脱脂期间 BJAM 纯铁样品的质量变化,发现在300℃下样品质量损失到99%(粘结剂 PVA 占 0.98%)后保持稳定,认为 300℃是最佳的脱脂温度^[53]。Miyanji H 等在研究粘结剂喷射陶瓷材料时发现,在烧结前在 500℃保温 30 min 以完全燃尽粘结剂,则对后期致密化影响可以忽略不计,在相同方向上会发生线性收缩^[54]。

烧结:对 BJAM 打印初坯进行致密化最主要的方法是高温烧结。初坯在烧结过程中将产生一定程度的

体积收缩,进而消除了内部孔隙。烧结温度和保温时 间等工艺参数可能会影响最终产品的收缩率、微观结 构等。Rishmawi I 等通过对水雾化铁粉 BJAM 样品的 研究,发现调整烧结温度和保温时间可以实现目标密 度的个性化定制(64%~91%),增加烧结温度和时间 会导致较高的收缩率,在1490℃下保温6h高度方 向收缩了 24.8%^[53]。Mostafaei A 等研究了水雾化 Ni 625 的 BJAM 样品,在1270℃下烧结4h 可以达到最 大烧结密度(95%),在1270℃下烧结4h有最大收 缩率(57%)^[23]。此外烧结炉及烧结气氛也会影响最 终产品的性能。Salehi M 发现与传统烧结对应样品相 比, 微波烧结使烧结时间缩短了3倍, 微波烧结15h 的试样需要传统烧结 60 h^[55]。烧结气氛也会影响最终 的致密度, Do T 等发现添加了烧结添加剂(B、BN、 BC 等)的 420 不锈钢在氩气气氛下烧结 1 250℃最终 相对密度达到 95%, 而在真空下烧结最终密度达到 99.6%,但表面存在轻微的氧化^[56]。

浸渗:浸渗是 BJAM 打印初坯的另一种致密化途 径,其收缩率可控,有助于网状结构制造,并提高最 终零件的机械性能。Uzunsoy D 等将在1 120℃下烧 结的 SS316 预制件渗入青铜,发现与未渗入条件相比 拉伸强度增加了 10 倍^[57]。Keernan B 等采用 BJAM 成功制备了 D2 工具钢,在1 200℃下预烧结后通过 均质钢渗透(将熔点低于基础粉末的钢合金作为浸渗 剂),发现只有 2%的线收缩,并且机械性能与传统锻 造 D2 工具钢相似^[58]。

3 金属 BJAM 打印的材料种类及其性能

BJAM 打印材料包括不锈钢、镍基高温合金、钛 合金、铜及其他材料,BJAM 材料、设备及性能(部 分)见表 3。下面具体分析铁基合金、镍基合金和钛 合金 BJAM 打印的研究进展。

3.1 铁基合金

铁和钢被广泛用于航空航天、医疗、汽车和建筑 等领域,也是 BJAM 技术目前应用最多且最成熟的一 类材料。BJAM 打印的初坯致密度较低,但对于某些 特殊情况应用多孔材料。BJAM 打印多孔零件的关键 是孔隙率的调控与定制。Verlee B 等研究了 316L 不

	•				
	材料	粘结剂	打印机	致密度	其他性能
	纯铁 ^[53]	Zb TM 60	ZPrint 310 Plus Z Corp	91.3%	屈服强度 30.6 MPa
铁基	SS 316L ^[59]	水基粘结剂	HP Metal Jet printer	95.8%	疲劳强度 250 MPa (SLM 101 MPa)
	H13 ^[60]	BA005	ExOne M-Flex	99.0%	—
	17-4PH ^[61]	Aqueous Binder	ExOne Innovent+	99.0%	拉伸强度 1045 MPa, 延伸 率 4%, 硬度 330 HV10
	SS 420 ^[48]	水基粘结剂	ExOne M-Flex	—	拉伸强度 1 053 MPa
	Ni 718 ^[62]	乙一醇首田融和一甘醇	ExOne Lab	_	_
镍基	Ni 625 ^[23]	制成水基粘结剂	ExOne M-Flex	99.2%	抗拉强度 718 MPa, 硬度 327 HV
	MAR-M247 ^[63]	C20	Digital Metal DMP2500	99.8%	抗拉强度 1 105 MPa , 延伸 率 3.1%
钛基	纯钛 ^[64]	ZB60	ZPrinter 310 Plus Z Corp.	70.0%	屈服强度 158 MPa,杨氏模 量 2.9 GPa
	Ti-6Al-4V ^[65]	—	ExOne M-Flex	81.9%	_
铜	纯铜 ^[66]	PM-B-SR2-05	ExOne R2 3D	86.0%	抗拉强度 117 MPa
其他	CoCrFeMnNi ^[67]	水基粘结剂	ExOne Innovent 3D	66.0%	屈服强度 70 MPa, 耐腐蚀 性与 316L 相当
	镁合金 ZK ^[68,69]	根据镁合金成分配置的 单相溶剂	内部改进	_	抗拉强度 70.9 MPa, 延伸率 0.7%
	Ni-Mn-Ga ^[70]	BS004	ExOne X1-Lab	76.0%	形状记忆效应

表 3 BJAM 材料、设备及性能(部分)

Tab.3 Summary of binder jetting additive manufacturing materials, processing parameters, and characterization (partial)

锈钢粉末粒径、形状、烧结温度和时间对孔隙率的影响,结果显示粉末粒度决定了孔径,粉末形状影响粉末堆积密度进而影响烧结后的孔隙率,烧结温度和时间决定了最终零件的孔隙特征^[71]。Tang Y 等研究了一种数值方法,计算 BJAM 打印 316L 不锈钢晶格结构的弹性模量,并通过压缩和 3 点弯曲实验得到了验证^[72]。Williams C B 等将氧化铁、氧化镍、氧化钴和钼粉混合,利用 BJAM 打印了金属蜂窝结构,通过在氢气气氛下还原烧结得到马氏体时效不锈钢^[73]。

获得高致密度金属零件是 BJAM 技术的重要研 究方向。常用办法是渗入另一种低熔点金属,也有一 些其他方法如喷射纳米粒子或添加烧结助剂等。Do T 等利用 BJAM 打印了 3 种不同的硼基烧结添加剂(纯 B、BC、BN)与 420 不锈钢双峰粉末混合,降低了 BJAM 打印件的烧结温度,在 1 250℃下烧结获得了 高致密度(99.6%)^[56]。Sun L 等将氮化硅作为烧结 助剂,BJAM 打印了平均粒径 35 μm 的 420 不锈钢粉 末和平均粒径 2 μm 的氮化硅颗粒混合材料,优化后 的氮化硅含量为 12.5 wt%,1 225℃下烧结 6 h 致密度 达 95%,弹性模量接近 200 GPa^[74]。

Kumar P等研究了采用 BJAM 和选择性激光熔化 (SLM)技术制备 316L 不锈钢的微观结构和机械性 能,并且与传统制造的 CM 合金进行了比较,见图 9。 图 9显示了 BJAM 和 SLM 样品的微观组织和拉伸疲 劳曲线,发现 BJAM 样品孔隙率较高,达到 3.73%~ 5.64%,并且为等轴晶粒结构,晶界存在 δ-铁素体相; 而 SLM 样品孔隙较少,微观结构存在各向异性。使 用 SLM、CM 和 BJAM 技术制造的 316L 试样的性能 数据,见表 4,SLM 试样的抗拉强度远大于 CM 和 BJAM,其高强度是以牺牲延伸率为代价的,低至 12% (S 方向);BJAM 样品的延伸率并不低于 CM 样品, 说明孔隙的存在并不会对延伸率造成不利影响。此 外,BJAM 样品的疲劳强度达到 250 MPa,远高于 SLM 样品,这是由于 BJAM 样品塑性变形第 1 阶段的平面 滑移机制与大角度晶界、δ-铁素体相和退火孪晶相结 合使循环加载期间裂纹难以增长到所需长度^[75]。

3.2 镍基合金

镍基合金由于具有高温组织稳定性、优异的高温 力学性能及耐腐蚀性被广泛应用于航空航天和化工 等特殊领域。BJAM 打印高温合金的首要问题也是致 密化。Turker M 等研究了不同层厚和烧结温度对 BJAM 打印 Ni 718 合金致密化的影响,发现在 1 260℃ 下烧结时层厚从 100 μm增加到 200 μm时相对密度从 92%降低到 88%,而将烧结温度提高到 1 280℃和 1 300℃时相对密度达到 99%,指出层厚对最终致密 度的影响小于烧结温度的影响^[42]。Nandwana P 等基 于粉末固态烧结动力学(SSS)和超固相液相烧结 (SLPS)机理和经验模型,发现 SLPS 在合理时间段 可以实现 BJAM 打印 Ni 718 合金的完全致密化^[62]。

320





图 9 BJAM 样品和 SLM 样品的微观结构和性能 Fig.9 Microstructure and properties of BJAM and SLM samples

	表 4	BJAM、SLM 和 CM 样品性能数据	
Tab.4	Performar	ce data of the BJAM, SLM and CM speciments	

材料	孔隙率/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%	疲劳强度/MPa
	3.86	198±4.8	556±5.4	66±6.2	
DIAM (D 亥 动)	4.25	197±3.5	555±4.3	70±2.6	250
DJAM(F 示クリ)	4.87	$189{\pm}1.0$	547±0.5	70.5±0.5	230
	5.64	189±1.7	534±5.0	64±2.0	
	3.70	196±4.0	548±6.5	80±1.0	
DIAM (S 亥利)	4.20	196±4.1	555±8.2	75±2.0	250
DJAWI(5 示グリ)	4.48	198±1.6	558±3.8	74±3.6	230
	4.69	196±2.9	551±4.3	75±4.6	
SLM (P方向)	2.30	511±14.0	621±11.0	20±2.0	101
SLM (S方向)	2.30	430±11.0	510±20.0	12±1.0	—
СМ	0.00	273±37.0	622±6.0	65±10.0	

Mostafaei A 等对 BJAM 打印 Ni 625 合金的烧结 工艺、微观组织及打印复杂结构进行了系列研究,发 现在1280℃温度下烧结4h是最佳的烧结条件,致 密度达 99.6%, 抗拉强度达 612 MPa, 与铸造 625 合 金性能相当[76]。对上述最佳烧结件进行固溶和时效热 处理,获得固溶和时效处理后样品的微观组织和力学 性能,见图 10。通过显微组织和 XRD 结果分析发现 烧结和时效处理会形成碳化物、TCP 相和氧化铬,在 1150℃固溶处理2h后延伸率由40.9%提高到45.1%, 在 745℃时效处理 60 h 后抗拉强度提高到 697 MPa^[40]。 还对比了气雾化(D50 30.8 µm)和水雾化粉末(D50 32.5 µm) Ni 625 合金的 BJAM 打印实验,结果发现

气雾化粉末打印件烧结后的致密度达到 99.2%, 抗拉 强度和延伸率分别为 644 MPa 和 47%, 经 745℃时效 处理 20 h 后抗拉强度提高至 718 MPa, 延伸率降低到 29%^[23]。在上述工艺和性能研究基础上, Mostafaei A 等利用 BJAM 打印了 Ni 625 合金义齿^[77],认为与 SLM 相比 BJAM 在定制孔隙率方面更有优势,并且复杂结 构特别是悬垂结构无需支撑。

3.3 钛合金

钛及其合金具有低密度、高比强度和优异的耐腐 蚀、生物相容等性能,是航空航天、海洋工程和生物 医疗等领域重要零件的成型材料,因此 BJAM 打印钛



图 10 固溶和时效处理后样品的微观组织和力学性能 Fig.10 Microstructure and mechanical properties of samples treated with solution and aging

合金也越来越受到重视。

Xiong Y 等采用 200 目 (<74 µm) 钛粉和 120 目 (<125 µm) PVA 粉末混合材料,利用 BJAM 打印样 了纯钛骨植入物, 刚度和抗压强度与人体骨骼相似, 分别为 2~30 GPa 和 130~180 MPa^[78]。Sheydaeian E 等将 97 wt%的纯钛粉(75~90 µm)和 3 wt%的 PVA (<63 µm)混合,研究 BJAM 层厚对打印性能的影 响,发现孔隙率和收缩率随层厚增加而增加,但机械 性能未有显著变化,杨氏模量为 2.9 GPa,屈服强度 为 175 MPa^[64]。与材料挤出相结合的 BJAM 技术见 图 11。他们还将 BJAM 技术与材料挤出相结合,见 图 11a,选择性地将聚合物加入结构中并通过后续处 理消除聚合物形成闭孔,见图 11a-d,打印了高精 度闭孔形态的钛蜂窝结构,图 11b^[79]。另外,他们 在上述基础上将硼化钛选择性地挤出作为增强体, 打印了 Ti/TiBw复合材料, 与纯钛相比其刚度增加了 15.2%[80]

除纯钛外已有研究利用 BJAM 打印钛合金。Dilip JJS等将 Ti-6Al-4V 与铝粉末混合,研究其 BJAM 打 印与反应烧结制造铝化钛(TiAl)的可行性。在高温 液相烧结过程中,铝最初与 Ti-6Al-4V 颗粒表面反应 形成 Al₃Ti,接着扩散到 Ti-6Al-4V 中形成 TiAl 化合 物,这种间接生产 TiAl 金属间合金零件方式与直接 使用 TiAl 粉末相比是经济的^[81]。Stevevs E 等研究了 影响 BJAM 打印 Ti-6Al-4V 零件密度的影响因素,发现边缘密度仅有 50%,但中心部位达到了 95%。研究认为造成该密度差异的原因主要是粘结剂液滴在粉末层毛细迁移行为,而多层叠加效果更为突出^[65]。

3.4 金属 BJAM 打印的主要缺陷及与传统零件性能 对比

与高能束 AM 技术相比, BJAM 打印金属的致密 度低、烧结收缩与变形及粘结剂残留是其面临的主要 缺陷形式。

孔隙:孔的形状、大小、分布及数量是影响 BJAM 打印金属零件性能的重要因素。BJAM 打印零件中孔 隙根据形状分为球形和不规则孔,按位置分布分为层 间孔隙、晶间孔隙和晶内孔隙^[82]。BJAM 打印 Ni 625 合金 SEM 烧结温度显微照片见图 12^[76]。1 200℃烧结 样品孔隙多且相互连通;当烧结温度提高到 1 240℃, 孔隙逐渐消除并且由相互连通的孔转变为球形的小 孔;烧结温度继续提高到 1 280℃,孔隙继续减小, 并分布在晶界和晶粒内部;当温度超过 1 280℃,发 现孔隙主要分布在晶粒内部,并且存在明显的孔粗化 和晶粒长大现象。1 280℃的烧结温度是最佳的烧结 条件,孔隙为较小的球形孔,致密度达 99.6%,硬度 和抗拉强度分别为 238 HV 和 612 MPa,具有与传统 工艺相当的力学性能。



图 12 BJAM 打印 Ni 625 合金 SEM 烧结温度显微照片 Fig.12 SEM morphology of Ni 625 alloy manufactured

烧结收缩和变形: BJAM 打印的初坯致密度一般 仅有 60%,后期烧结至全致密体积收缩将达 40%甚至 更多^[23]。由于应力和零件结构的非均匀分布,烧结收 缩还可能导致不规则变形。研究表明,高度方向上烧 结收缩率更大,除了打印工艺影响外还可能与烧结中 材料重力有关^[61]。Schmutzler C 等发现 BJAM 打印聚 合物初坯在烧结中不同部位的收缩不均匀,最终导致 零件发生翘曲变形^[83-84]。此外, Stevens E 等发现 BJAM 打印件的不同位置致密度变化较大,进而收缩 不一致引起变形^[65],见图 13。对于简单零件其烧结 收缩可通过经验预测并提前预留补偿量,对于复杂零 件则可以通过数值模拟预测变形^[83]。





粘结剂残留:粘结剂残留物会改变打印件的材料 成分甚至与打印材料发生反应。目前使用最多的是聚 合物粘结剂,经过脱脂处理后可能会有少量氧和碳的 残留物。Salehi M 等采用质量分数分别为 40%的聚乙 烯和 60%的棕榈硬质作为注塑成型钛合金的粘结剂, 脱脂步骤中选择溶剂脱脂和热脱脂以完全去除粘结 剂,结果发现烧结件中形成了碳化钛,进而降低了拉伸强度(541.53 MPa)和伸长率(0.9%)^[55]。

上述缺陷导致 BJAM 打印的金属零件其性能一般低于高能束 AM 的金属零件。高能束 AM 的金属零件。高能束 AM 的金属零件与件性能可达到锻件水平,而 BJAM 打印的金属零件与铸件和粉末烧结件相当。与铸造相比^[85],BJAM 打印典型金属的致密度、屈服强度、抗拉强度和延伸率指标见表 5。由表可知,大部分材料(如17-4PH、316L、420 不锈钢)的性能与传统工艺相当甚至略优;BJAM 打印的高温合金性能明显低于传统工艺水平,但配合热处理可得到进一步提升。如经时效处理后,BJAM 打印的 Ni 625 合金其抗拉强度由 644 MPa 提高到718 MPa^[40]。

4 金属 BJAM 技术面临的主要问题及展望

近年来,金属 BJAM 技术受到越来越多的关注, 商品化 BJAM 打印机不断推出,成功应用被不断报 道。然而,金属 BJAM 技术目前还存在不足,后续需 要继续优化,按 BJAM 工艺环节归纳,见图 14^[56]。

表 5 BJAM 打印典型金属的致密度、屈服强度、抗拉强度和延伸率指标 Tab.5 BJAM prints density, yield strength, tensile strength and elongation indicators for typical metals

材料	致密度/%	屈服强度/Mpa	抗拉强度/Mpa	延伸率/Mpa
铁 ^[53]	91.3	30.6 (50)	— (540)	—
SS 316L ^[71]	95.0~98.0	180~224 (170)	494~582 (425)	51~61.9 (40)
SS 420 ^[86]	98.0	250 (345)	737 (655)	3 (25)
$17-4PH^{[61]}$	99.0	— (980)	1 045 (1 060)	4 (8)
Ni 625 ^[23]	99.2	394 (414)	718 (827)	29 (30)
铜 ^[10]	86.0	— (333)	117 (344)	—
Ti-6Al-4V ^[87]	—	790 (880)	890 (950)	8 (14)

注: 括号里的数据为铸造工艺样品数据, 与粘结剂喷射技术进行对比



图 14 粘结剂喷射问题及展望 Fig.14 Problems and prospect of BJAM

4.1 优化铺展提高表面均匀性和致密度

BJAM 过程中粉末铺展至关重要,直接影响粉末 床密度,进而影响初坯和最终零件的致密度。粉末特 性和铺展条件对粉末流动行为的影响规律尚不明 晰;与高能束熔化相比 BJAM 仅是粘结粉末,成型区 域的粉末高度并没有发生下降,在后续铺粉时会碰擦 已粘结层,导致粉末铺展不平甚至是引起已成型层发 生移位。为此,一方面需要从理论和方法上理解和预 测 BJAM 中的粉末铺展行为,另一方面需要开发出适 合 BJAM 工艺的铺粉机构。

4.2 粘结剂和粉末的相互作用需深入研究

粘结剂和粉末颗粒之间的相互作用会显著影响 初坯的几何形状、强度及最终零件的质量。粘结剂— 粉末相互作用机理尚不清晰,需厘清粘结剂沉积和迁 移行为对粉末床质量的影响,开发出作用过程的预测 模型。

4.3 粘结剂体系需丰富和完善

目前用于金属 BJAM 技术的成熟粘结剂相对较 少,还存在易堵塞、强度低、难脱除等突出问题,并 且大多数粘结剂并不能适用于多种粉末打印。另外, 现有粘结剂大多是有机物,脱脂后的残留物对打印零 件的性能造成了明显的不利影响。因此,开发适合多 类型金属打印的抗堵塞、强度高、易脱除甚至是无需 脱除的新型粘结剂对推动金属 BJAM 技术的进步与 应用至关重要。

4.4 复杂零件烧结收缩预测与补偿

目前的模型预测仅限于简单的几何形状(如立方体和圆柱),需研究 BJAM 打印复杂零件收缩规律及调控工艺,弄清 BJAM 打印典型材料的烧结变形机制及抑制方法,使 BJAM 打印复杂金属零件的精度可控。

4.5 过程一体化

目前 BJAM 打印环节多,包括打印、固化、除粉、 脱脂、烧结或渗透等后处理,操作繁琐且质量难控。 为此,需研究打印与固化一体化工艺与装备,甚至是 实现打印、脱脂和烧结的同机化和智能化,简化操作 流程,降低工艺门槛。

5 结语

近年来金属 BJAM 技术因其高效率和低成本优势受到极大关注。现有金属 BJAM 设备最大成型体积达 800 mm×500 mm×400 mm,打印速度达 12 000 cm³/h,已在医疗、电子、装饰和工业等领域获得应用。影响金属 BJAM 技术打印质量的主要因素包括粉末特性、粘结剂特性、打印参数和后处理工艺参数等。目前

BJAM 打印的金属材料包括不锈钢、镍基高温合金、 钛合金、铜等,其中打印的 Ni 625 合金致密度可达 99.2%,强度达 718 MPa。金属 BJAM 面临的主要问 题包括致密度低、粘结剂残留和收缩变形严重等,因 此改善铺粉质量、开发新型粘结剂、模拟预测烧结收 缩和过程一体化等是金属 BJAM 技术未来发展的重 点方向。

参考文献:

- 卢秉恒,李涤尘. 增材制造(3D 打印)技术发展[J]. 机 械制造与自动化, 2013, 42(4): 1-4.
 LU Bing-heng, LI Di-chen. Development of the Additive Manufacturing (3D printing) Technology[J]. Machine Building & Automation, 2013, 42(4): 1-4.
- [2] 魏青松,闫春泽,卢玉良.增材制造技术原理及应用
 [M].北京:科学出版社,2017.
 WEI Qing-song, YAN Chun-ze, LU Yu-liang. Principle and Application of Additive Manufacturing Technology[M]. Beijing: Science Press, 2017.
- [3] FRAZIER W. Metal Additive Manufacturing: A Review[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(6): 1917-1928.
- [4] 滕庆,孙闪闪,薛鹏举,等.激光选区熔化/热等静压复合成形 Inconel 718 组织与性能研究[J]. 航空制造技术, 2020, 63(13): 53-60.
 TENG Qing, SUN Shan-shan, XUE Peng-ju, et al. Study on Microstructure and Properties of Inconel 718 Fabricated by Selective Laser Melting/Hot Isostatic Pressing Hybrid Forming Process[J]. Aeronautical Manufacturing Technology. 2020, 63(13): 53-60.
- [5] YU T, LI M, BREAUX A, et al. Experimental and Numerical Study on Residual Stress and Geometric Distortion in Powder Bed Fusion Process[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2019, 46: 214-224.
- [6] 王华明. 高性能大型金属构件激光增材制造:若干材料基础问题[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2690-2698.
 WANG Hua-ming. Materials' Fundamental Issues of Laser Additive Manufacturing for High-Performance Large Metallic Components[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica. 2014, 35(10): 2690-2698.
- [7] 张迪涅,杨建明,黄大志,等. 3DP 法三维打印技术的 发展与研究现状[J].制造技术机床,2017(3):38-43.
 ZHANG Di-sheng, YANG Jian-ming, HUANG Da-zhi, et al. Development and Research Status of Three Dimensional Printing Technology with 3DP[J]. Manufacturing Technology & Machine Tool, 2017(3): 38-43.
- [8] LINDEMANN C, JAHNKE U, MOI M, et al. Analyzing Product Lifecycle Costs for a Better Understanding of Cost Drivers in Additive Manufacturing[C] Chengdu: Proceedings of the 23rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium: An Additive Manufacturing Conference, 2012.
- [9] UTELA B, STORTI D, ANDERSON R, et al. A Review

of Process Development Steps for New Material Systems in Three Dimensional Printing (3DP)[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2008, 10(2): 96-104.

- [10] BAI Y, WILLIAMS C B. An Exploration of Binder Jetting of Copper[J]. Rapid Prototyping Journal, 2015, 21(2): 177-185.
- [11] BARTHEL B, JANAS F, WIELAND S. Powder Condition and Spreading Parameter Impact on Green and Sintered Density in Metal Binder Jetting[J]. Powder Metallurgy, 2021, 48(2) 1-9.
- [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: 100707.
- [13] MAO Y, LI J, LI W, et al. Binder Jetting Additive Manufacturing of 316l Stainless-Steel Green Parts with High Strength and Low Binder Content: Binder Preparation and Process Optimization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 291: 117020.
- [14] 毛贻桅,李敬文,魏青松,等. 三维喷印成形青铜 663 工艺研究[J]. 2020(5): 52-55.
 MAO Yi-wei, LI Jing-wen, WEI Qing-song, et al. Study on the Process of Three-dimensional Printing Bronze 663[J]. Electromachining & Mould, 2020(5): 52-55.
- [15] MOSTAFAEI A, STEVENS E L, FERENCE J J, et al. Binder Jetting of a Complex-Shaped Metal Partial Denture Framework[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 63-68.
- [16] GONZALEZ J, MIRELES J, LIN Y, et al. Characterization of Ceramic Components Fabricated Using Binder Jetting Additive Manufacturing Technology[J]. Ceramics International, 2016, 42(9): 10559-10564.
- [17] ROJAS-NASTRUCCI E A, NUSSBAUM J T, CRANE N B, et al. Ka-Band Characterization of Binder Jetting for 3-D Printing of Metallic Rectangular Waveguide Circuits and Antennas[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2017, 65(9): 3099-3108.
- [18] WIELAND S, PETZOLDT F. Binder Jet 3D-Printing for Metal Additive Manufacturing: Applications and Innovative Approaches[J]. CFI Ceramic Forum International, 2016, 93(10): E26-E30.
- [19] MOSTAFAEI A, NEELAPU SHVR, KISAILUS C, et al. Characterizing Surface Finish and Fatigue Behavior in Binder-Jet 3D-Printed Nickel-Based Superalloy 625[J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 200-209.
- [20] GILMER D, HAN L, HONG E, et al. An in-Situ Crosslinking Binder for Binder Jet Additive Manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 35: 101341.
- [21] LORENZ AM, SACHS EM, ALLEN SM. Techniques for Infiltration of a Powder Metal Skeleton by a Similar Alloy with Melting Point Depressed: United States, US6719948B2[P]. 2004-04-03.
- [22] KUMAR A, BAI Y, EKLUND A, et al. The Effects of Hot Isostatic Pressing on Parts Fabricated by Binder Jetting Additive Manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2018, 24: 115-124.

- [23] MOSTAFAEI A, TOMAN J, STEVENS E L, et al. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Differently Heat-Treated Binder Jet Printed Samples from Gas-and Water-Atomized Alloy 625 Powders[J]. Acta Materialia, 2017, 124: 280-289.
- [24] MOSTAFAEI A, VECCHIS P, 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.
- [25] BAI Y, WAGNER G, WILLIAMS C B. Effect of Particle Size Distribution on Powder Packing and Sintering in Binder Jetting Additive Manufacturing of Metals[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2017, 139(8): 15-25.
- [26] 赵火平,叶春生,樊自田,等.粘结剂体系对微喷射 粘结成形砂型精度和性能的影响[J].2017,66(3):223-227.
 ZHAO Huo-ping, YE Chun-sheng, FAN Zi-tian, et al.

Effect of Binder System on Accuracy and Property of Micro-Jetting and Bonding Formed Sand Molds[J]. Foundry, 2017, 66(3): 223-227.

- [27] 邹志祎. 粉材喷液增材制造系统设计及材料研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
 ZOU Zhi-yi. System Design and Materials Research of Three Dimensional Printing[D]. Huazhong University of Science & Technology, 2015.
- [28] LIU J, RYNERSON M. Method for Article Fabrication Using Carbohydrate Binder: United States, US65859301[P]. 2003-07-01.
- [29] 王位. 三维快速成型打印技术成型材料及粘结剂研制
 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
 WANG Wei. Preparation of Molding Materials and Water-based Binder for 3DP Technology[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [30] BREDT J F. Binder Composition for Use in Three Dimensional Printing: United States, US005851465A [P]. 1998-11-22.
- [31] BOSE S, KE D, SAHASRABUDHE H, et al. Additive Manufacturing of Biomaterials[J]. Progress in Materials Science, 2018, 93: 45-111.
- [32] 田乐. 三维喷印快速成形铸造型芯材料与工艺研究
 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
 TIAN Le. Study on the Materials and Process of Forming Casting Molds and Cores by Three Dimensional Printing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2017.
- [33] SACHS E M, HADJILOUCAS C, ALLEN S, et al. Metal and Ceramic Containing Parts Produced from Powder Using Binders Derived from Salt: United States, US006508980B1[P]. 2003-01-21.
- [34] BAI Y, WALL C, PHAM H, et al. Characterizing Binder: Powder Interaction in Binder Jetting Additive Manufacturing Via Sessile Drop Goniometry[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2018, 141(1): 55-78.
- [35] 李晓燕. 3DP 成形技术的机理研究及过程优化[D]. 上

海: 同济大学, 2006.

LI Xiao-yan. Mechanism Research and Process Optimization of 3DP Forming Technology[D]. Shanghai: Tongji University, 2006.

- [36] 李敬文. 三维喷印成形铸造用型芯工艺与材料研究
 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2020.
 LI Jing-wen. Research on Process Optimization and Performance of Forming Sand Mold (Core) by Three Dimensional Printing[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2020.
- [37] AGLAND S, IVESON S M. The Impact of Liquid Drops on Powder Bed Surfaces[C]. Newcastle: Proceedings of the Chemeca, 1999.
- [38] PASANDIDEH F M, QIAO Y, CHANDRA S, et al. Capillary Effects During Droplet Impact on a Solid Surface[J]. 1996, 8(3): 650-659.
- [39] SUFIIAROV V, POLOZOV I, KANTYKOV A, et al. Binder Jetting Additive Manufacturing of 420 Stainless Steel: Densification During Sintering and Effect of Heat Treatment on Microstructure and Hardness[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 30(6): 592-595.
- [40] MOSTAFAEI A, BEHNAMIAN Y, KRIMER YL, et al. Effect of Solutionizing and Aging on the Microstructure and Mechanical Properties of Powder Bed Binder Jet Printed Nickel-Based Superalloy 625[J]. Materials & design, 2016, 111(10): 482-491.
- [41] 李辽毅. 碳化硅陶瓷三维喷印成形与性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
 LI Liao-yi. Three-dimensional Jet Printing Formation and Properties of Silicon Carbide Ceramics[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2021.
- [42] TURKER M, GODLINSKI D, PETZOLDT F. Effect of Production Parameters on the Properties of Ni 718 Superalloy by Three-Dimensional Printing[J]. Materials Characterization, 2008, 59(12): 1728-1735.
- [43] SHRESTHA S, MANOGHARAN G. Optimization of Binder Jetting Using Taguchi Method[J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2017, 69(3): 491-497.
- [44] MEIER C, WEISSBACH R, WEINBERG J, et al. Critical Influences of Particle Size and Adhesion on the Powder Layer Uniformity in Metal Additive Manufacturing[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 266(10): 484-501.
- [45] CHEN H, ZHAO Y F. Process Parameters Optimization for Improving Surface Quality and Manufacturing Accuracy of Binder Jetting Additive Manufacturing Process[J]. Rapid Prototyping Journal, 2016, 22(3): 527-538.
- [46] MIYANAJI H, ZHANG S, YANG L. A New Physics-Based Model for Equilibrium Saturation Determination in Binder Jetting Additive Manufacturing Process[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2018, 124(12): 1-11.
- [47] PARTELI E, PöSCHEL T. Particle-Based Simulation of Powder Application in Additive Manufacturing[J]. Powder Technology, 2016, 288(4): 96-102.

- [48] MIYANAJI H, MOMENZADEH N, YANG L. Effect of Printing Speed on Quality of Printed Parts in Binder Jetting Process[J]. Additive Manufacturing, 2018, 20(10): 1-10.
- [49] BREDT J. Binder Stability and Powder/Binder Interaction in Three-Dimensional Printing[J]. 1997, 56(12): 70-89.
- [50] 赵火平. 三维打印技术在粉末材料快速成形中的研究 现状评述[J]. 航空制造技术, 2011, 46(9): 32-37. ZHAO Huo-ping. Review or Research Status for Three-Dimensional Printing Technology in Rapid Prototyping of Powder Material[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2011, 46(9): 32-37.
- [51] BAI Y, WILLIAMS C. Binderless Jetting: Additive Manufacturing of Metal Parts via Jetting Nanoparticles[J]. International Solid Freeform Fabrication, 2017, 56(10): 249-259.
- [52] COX S, THORNBY J, GIBBONS G, et al. 3D Printing of Porous Hydroxyapatite Scaffolds Intended for Use in Bone Tissue Engineering Applications[J]. Materials Science and Engineering: C, 2015, 47(9): 237-247.
- [53] RISHMAWI I, SALARIAN M, VLASEA M. Tailoring Green and Sintered Density of Pure Iron Parts Using Binder Jetting Additive Manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2018, 24(4): 508-520.
- [54] MIYANAJI H, ZHANG S, LASSELL A, et al. Process Development of Porcelain Ceramic Material with Binder Jetting Process for Dental Applications[J]. The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2016, 68(3): 831-841.
- [55] SALEHI M, SEET H, GUPTA M, et al. Rapid Densification of Additive Manufactured Magnesium Alloys Via Microwave Sintering[J]. Additive Manufacturing, 2021, 37(10): 101655.
- [56] DO T, KWON P, SHIN C S. Process Development toward Full-Density Stainless Steel Parts with Binder Jetting Printing[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2017, 121(6): 50-60.
- [57] UZUNSOY D, CHANG I T H, BOWEN P. Microstructural Evolution and Mechanical Properties of Rapidsteel 2.0[J]. Powder metallurgy, 2002, 45(3): 251-254.
- [58] KERNAN B, SACHS E, ALLEN S, et al. Homogeneous Steel Infiltration[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(10): 2815-2827.
- [59] ZAGO M, LECIS N F M, VEDANI M, et al. Dimensional and Geometrical Precision of Parts Produced by Binder Jetting Process as Affected by the Anisotropic Shrinkage on Sintering[J]. Additive Manufacturing, 2021, 43(7): 102007.
- [60] NANDWANA P, KANNAN R, SIDDEL D. Microstructure Evolution during Binder Jet Additive Manufacturing of H13 Tool Steel[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36(10): 101534.
- [61] HUBER D, VOGEL L, FISCHER A. The Effects of Sintering Temperature and Hold Time on Densification, Mechanical Properties and Microstructural Characteristics of Binder Jet 3d Printed 17-4 PH Stainless Steel[J].

119

Additive Manufacturing, 2021, 46(4): 102114.

- [62] NANDWANA P, ELLIOTT A, 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.
- [63] DAHMEN T, HENRIKSEN N G, DAHL K V, et al. Densification, Microstructure, and Mechanical Properties of Heat-Treated MAR-M247 Fabricated by Binder Jetting[J]. Additive Manufacturing, 2021, 39(6): 101912.
- [64] SHEYDAEIAN E, FISHMAN Z, VLASEA M, et al. On the Effect of throughout Layer Thickness Variation on Properties of Additively Manufactured Cellular Titanium Structures[J]. Additive Manufacturing, 2017, 18(2): 40-47.
- [65] STEVENS E, SCHLODER S, BONO E, et al. Density Variation in Binder Jetting 3D-Printed and Sintered Ti-6Al-4V[J]. Additive Manufacturing, 2018, 22(7): 746-752.
- [66] ZHU Y, WU Z, HARTLEY W D, et al. Unraveling Pore Evolution in Post-Processing of Binder Jetting Materials: X-Ray Computed Tomography, Computer Vision, and Machine Learning[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34(7): 101183.
- [67] XU Z, ZHU Z, WANG P, et al. Fabrication of Porous CoCrFeMnNi High Entropy Alloy Using Binder Jetting Additive Manufacturing[J]. Additive Manufacturing, 2020, 35(11): 101441.
- [68] SALEHI M, MALEKSAEEDI S, NAI S M L, et al. A Paradigm Shift towards Compositionally Zero-Sum Binderless 3D Printing of Magnesium Alloys via Capillary-Mediated Bridging[J]. Acta Materialia, 2019, 165 (16): 294-306.
- [69] SALEHI M, MALEKSAEEDI S, NAI M L S, et al. Towards Additive Manufacturing of Magnesium Alloys through Integration of Binderless 3D Printing and Rapid Microwave Sintering[J]. Additive Manufacturing, 2019, 29(8): 100790.
- [70] CAPUTO M P, BERKOWITZ A E, ARMSTRONG A, et al. 4D Printing of Net Shape Parts Made from Ni-Mn-Ga Magnetic Shape-Memory Alloys[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21(10): 579-588.
- [71] VERLEE B, DORMAL T, LECOMTE-BECKERS J. Density and Porosity Control of Sintered 316L Stainless Steel Parts Produced by Additive Manufacturing[J]. Powder Metallurgy, 2012, 55(4): 260-267.
- [72] TANG Y, ZHOU Y, HOFF T, et al. Elastic Modulus of 316 Stainless Steel Lattice Structure Fabricated via Binder Jetting Process[J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(7): 648-656.
- [73] 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(1): 231-239.
- [74] SUN L, KIM Y H, KIM D, et al. Densification and

Properties of 420 Stainless Steel Produced by Three-Dimensional Printing with Addition of Si3N4 Powder[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2009, 131(6): 89-101.

- [75] KUMAR P, JAYARAJ R, SURYAWANSHI J, et al. Fatigue Strength of Additively Manufactured 316L Austenitic Stainless Steel[J]. Acta Materialia, 2020, 199 (20): 225-239.
- [76] MOSTAFAEI A, STEVENS E L, HUGHES E T, et al. Powder Bed Binder Jet Printed Alloy 625: Densification, Microstructure and Mechanical Properties[J]. Materials & Design, 2016, 108(16): 126-135.
- [77] MOSTAFAEI A, STEVENS E L, FERENCE J, et al. Binder Jet Printing of Partial Denture Metal Framework from Metal Powder[J]. Materials Science Technology, 2017, 46(2): 289-291.
- [78] XIONG Y, QIAN C, SUN J. Fabrication of Porous Titanium Implants by Three-Dimensional Printing and Sintering at Different Temperatures[J]. Dental Materials Journal, 2012, 31(5): 815-820.
- [79] SHEYDAEIAN E, SARIKHANI K, CHEN P, et al. Material Process Development for the Fabrication of Heterogeneous Titanium Structures with Selective Pore Morphology by a Hybrid Additive Manufacturing Process[J]. Materials & Design, 2017, 135(14): 142-150.
- [80] SHEYDAEIAN E, TOYSERKANI E. A New Approach for Fabrication of Titanium-Titanium Boride Periodic Composite Via Additive Manufacturing and Pressure-Less Sintering[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 138(16): 140-148.
- [81] DILIP J J S, MIYANAJI H, LASSELL A, et al. A Novel Method to Fabricate TiAl Intermetallic Alloy 3D Parts Using Additive Manufacturing[J]. Defence Technology, 2017, 13(2): 72-76.
- [82] MARTIN E, NATARAJAN A, KOTTILINGAM S, et al. Binder Jetting of "Hard-to-Weld" High Gamma Prime Nickel-Based Superalloy RenÉ108[J]. Additive Manufacturing, 2021, 39(10): 101894.
- [83] SCHMUTZLER C, STIEHL T H, ZAEH M F. Empirical Process Model for Shrinkage-Induced Warpage in 3D Printing[J]. Rapid Prototyping Journal, 2019, 25(4): 721-727.
- [84] 林素敏. 三维打印制件精度分析、建模及实验研究
 [D]. 西安: 西安理工大学, 2016.
 LIN Su-min. Precision Analysis, Modeling and Experimental Study of Three Dimensional Printing Parts[D].
 Xi'an: Xi' an University of Technology 2016.
- [85] MATWEB. Material Property Data[EB/OL]. (2018-01-16)[2021-08-15]. http://www.matweb.com/
- [86] DOYLE M, AGARWAL K, SEALY W, et al. Effect of Layer Thickness and Orientation on Mechanical Behavior of Binder Jet Stainless Steel 420 + Bronze Parts[J]. Procedia Manufacturing, 2015, 1(1): 251-262.
- [87] DIGITAL METAL. Materials for 3D Printing[EB/OL]. (2019-07-15)[2021-08-15]. https://digitalmetal.tech/materials/