

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.06.003

# 铜粉粒径对 3D 打印成形和烧结成形性能的影响

周 健,唐丹娜,郝 亮

(中国地质大学(武汉)珠宝学院,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**研究了不同粒径 Cu 粉末对打印成形和烧结成形性能的影响,从浆料稳定性、烧结效果和成形质量 3 个方面对不同粒径的效果进行评测。利用能谱仪、扫描电子显微镜对烧结后的样品进行微观组织及元素含量进行对比分析,采用热重分析仪分析样品烧结中的变化过程。结果表明,20  $\mu\text{m}$  铜粉受内在范德华力的影响更容易发生团聚,导致浆料堆积从而影响打印成形;1  $\mu\text{m}$  粉末在烧结后最为致密、整体收缩率最低,成形效果较好。

**关键词:**3D 打印;浆料成形;金属烧结;颗粒粒径

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2019)06-0528-05

## Effect of Copper Powder Particle Size on 3D Printing Forming and Sintering Forming Properties

ZHOU Jian, TANG Danna, HAO Liang

(Gemological Institute, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** The effects of Cu powder with different particle sizes on the properties of printing and sintering were studied. The effects of different particle sizes were evaluated from three aspects, slurry stability, sintering effect and forming quality. The microstructure and element content of sintered samples were analyzed by EDS and SEM. The process of sample sintering was analyzed by thermogravimetric analyzer. The results show that 20  $\mu\text{m}$  copper powder is more likely to agglomerate under the influence of internal Van der Waals force, resulting in slurry accumulation affecting the printing process. 1  $\mu\text{m}$  powder is densest and has the lowest overall shrinkage after sintering, the forming effect is better.

**Key words:** 3D printing; paste injection; metal sintering; particle size

3D 打印技术作为 21 世纪的一项新型增材制造技术,拥有高精度、快速成形的特点,近年来已广泛应用于航空航天、医疗卫生、机械制造等工业领域<sup>[1,2]</sup>。3D 打印成形基于计算机软件控制机器直接生成样品,其原理是根据物体的三维模型以逐层堆积的形式生成实体;与传统工艺相比,去除了繁杂的中间处理过程。喷射成形是基于 3D 打印成形原理的一种新型工艺,目前主要用于制造微型金属零件;相较于传统的金属注射成形工艺(MIM),它摆脱了 MIM 技术在成形上依赖磨具的弊端<sup>[3]</sup>。现在,浆料喷射成型工艺可以根据不同的需求进行材料配

置,实现金属、陶瓷、多材料混合打印,展示出广泛的应用场景<sup>[4-6]</sup>。

研究者已经系统探讨了工艺参数和添加剂对喷射成形的影响。Xiaokang Yan 等探讨了基于铜粉制备的浆料体系脱脂原理,证实了浆料喷射成形的样品,通过合理的烧结流程后具有致密的微观结构<sup>[7]</sup>。杨萌萌探讨了有机添加剂、分散剂、固相量对浆料的影响,发现通过喷射成形制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷胚体具有优越的性能,证实了喷射成形工艺的优势<sup>[8]</sup>。侯同伟等研究了烧结过程中的时间控制和温度影响<sup>[9]</sup>。但是尚未发现有关于粉末粒径对成形性能影响的研究。

本文以不同粒径的铜粉为研究对象,采用对比实验的方法,通过统一浆料配比、机器参数、烧结工艺,制备不同粒径铜粉的成形样品;利用综合热分析仪、扫描电子显微镜分析铜粉粒径对成形的影响,为喷射成形工艺的优化和实际应用提供帮助。

## 1 实验与原理

### 1.1 材料及设备

实验中使用的三种不同粒径的 Cu 粉末进行对

收稿日期:2019-01-04

基金项目:国家自然科学基金(51675496)、湖北省高等学校人文社会科学重点研究基地“珠宝首饰传承与创新发展研究中心”开放基金(CJHIXM-S201811)资助项目

作者简介:周 健(1996-),湖北荆州人,硕士研究生。研究方向:金属粉末成形。电话:15871697067,

E-mail:350475625@qq.com

通讯作者:郝 亮(1972-),河南林县人,博士,教授。研究方向:

先进制造工艺。电话:13618636014,

E-mail:haoliang@cug.edu.cn

比研究(1、5、20  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.9%), 由于金属粉末颗粒比表面积大、活性高, 易发生团聚现象, 在制备铜浆料前首先过筛(400 目)排除已经发生团聚的粉末颗粒, 避免在打印过程中堵塞喷头。利用石蜡(熔点 47~64  $^{\circ}\text{C}$ , 密度约 0.89  $\text{g}/\text{cm}^3$ )作为粘接剂。石蜡在加热融化后具有良好的流动性, 温度降低时能迅速固化形成胚体; 同时在烧结过程中石蜡高温分解成水和二氧化碳, 不会留下残余。聚乙烯粉末(熔点 92  $^{\circ}\text{C}$ , 密度约 0.95  $\text{g}/\text{cm}^3$ )可增加浆料的粘稠度, 硬脂酸(熔点 67~69  $^{\circ}\text{C}$ , 密度约 0.94  $\text{g}/\text{cm}^3$ )作为表面活性剂可降低颗粒间静电力的影响。

在制备铜浆料之前, 通过探讨颗粒间的作用力来论证粉末粒径对浆料体系稳定性的影响。首先, 粉末颗粒在浆料体系中主要受到范德华力(微粒间吸引力)、静电斥力、重力势能的影响。由于粉末粒径很小( $<10^{-5}$  m), 重力势能的影响可以忽略不计<sup>[10]</sup>; 同时, 浆料中加入的表面活性剂能够有效的降低静电斥力的影响, 所以影响颗粒团聚的关键因素在于范德华力。颗粒间的范德华力可表示为<sup>[10]</sup>:

$$F = \frac{Ar}{12H^2} \quad (1)$$

其中,  $A$  为 Hamaker 常数,  $r$  为颗粒的半径,  $H$  为颗粒表面间距。

在实验中, 原料配比为 9.0:1.0:0.2:0.1(铜粉:石蜡:聚乙烯:硬脂酸), 浆料体系中的固相体积含量为 53%~56%, 加热温度控制在 100  $^{\circ}\text{C}$  左右, 搅拌时间为 5 min<sup>[11]</sup>。固相体积分数的计算方式为:

$$\text{固相体积分数} = \frac{\text{固相质量} / \text{固相密度}}{\text{固相质量} / \text{固相密度} + \text{液相质量} / \text{液相密度}} \times 100\%$$

## 1.2 成形方法

打印阶段采用先进制造中心自主研发的浆料打印平台, 如图 1(a)所示。首先将预备的粉材置入浆料存储装置(图 1b)中, 利用浆料搅拌装置(图 1c)使其充分混合。

## 1.3 烧结实验

烧结实验在马弗炉中进行。将样品置于碳粉中防止氧化, 以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的加热速率升温至 900  $^{\circ}\text{C}$ , 恒温烧结 120 min。烧结过程中主要依靠毛细作用和扩散作用去除样品中的添加剂。

## 1.4 测试仪器

实验中针对样品的测试主要用到以下仪器: 超高分辨扫描电子显微镜(SEM/日立 SU8010, 日本)用于样品的微观组织形貌测试、分析浆料的混合状态以及烧结后的紧密程度。综合热分析仪(TG-DSC/耐驰 STA409PC, 德国)用于分析样品的热稳定性、烧结过程中的反应温度, 实验温度为 30~1 100  $^{\circ}\text{C}$ ,

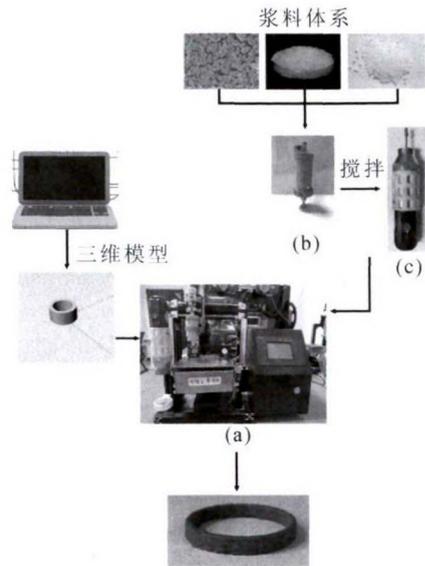


图 1 3D 打印流程  
Fig.1 3D printing process

升温速率为 10 K/min, 实验在惰性气氛中进行。电子天平用于排水法测定烧结后样品的相对密度。通过 X 射线能量色散谱仪(EDS/EDAX, 美国)分析测试烧结后样品中的元素含量。马弗炉(SX2-5-12, 中国)用于样品的烧结实验, 游标卡尺用以测试样品烧结后的收缩率。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 铜粉粒径对 3D 挤出成形的影响

分别制备 3 组不同粒径的铜浆料, 通过打印单道模型来探讨粉末粒径对挤出成形的影响, 成形后的胚体如图 2 所示。从图 2(a)和图 2(b)可以看出不同尺度粒径的样品层与层之间结合稳固, 表现出良好的成形效果; 但是在切换打印层的过程中出现了浆料堆积, 主要是由于打印回抽设置的范围太小, 导致单层打印结束时浆料无法及时停止挤出。20  $\mu\text{m}$  粉末出现了挤出不匀的情况, 图中标注部分为添加剂混合物。根据式(1)可以推导出大颗粒间的范德华力更大, 导致不连续挤出均匀线条。范德华力是微细( $10^{-6}$ ~ $10^{-4}$  m)颗粒间的主要作用力, 当颗粒粒径大于  $10^{-5}$  m 时需要考虑重力势能的影响。在本次实验中, 20  $\mu\text{m}$  颗粒本身不受重力势能的影响, 但团聚后整体粒径增大受重力势能的影响导致颗粒沉积。

图 3 所示为不同粒径粉末打印单道模型的层间变化。1  $\mu\text{m}$  的浆料体系成形效果最好, 层厚一致且没有明显的差异, 层与层之间没有出现挤压变形; 5  $\mu\text{m}$  和 20  $\mu\text{m}$  的样品均出现了明显的层厚差异, 其中 20  $\mu\text{m}$  样品的层与层之间出现了明显形变, 影响成形效果。主要原因是由于 20  $\mu\text{m}$  颗粒团聚后粒



图2 不同粒径的铜浆料成形效果图  
Fig.2 Different particle size of copper paste forming effect

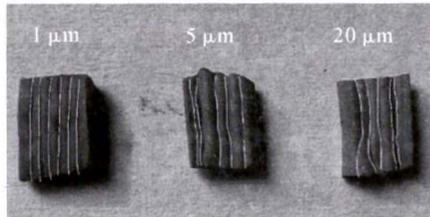


图3 样品层厚对比  
Fig.3 Sample layer thickness comparison

径增加( $>10^{-5}$  m)会受到重力势能的影响,长时间打印会使得颗粒沉积从而影响打印效果。

图4为浆料的微观组织形貌。图4(a)中1 μm颗粒与添加剂混合良好,颗粒分布均匀,没有发生颗粒团聚;图4(b)中5 μm颗粒分布有明显差异,但是没有出现颗粒团聚;图4(c)中20 μm颗粒与添加剂的混合状态明显不如1 μm和5 μm,部分位置出现颗粒团聚的现象,这会导致颗粒沉积影响打印成形。

2.2 不同粒径铜粉对烧结成形的影响

喷射成形的样品需要通过高温脱脂才能达到使用的需求,因此烧结温度阶梯控制对样品的质量有着决定性的影响。金属样品的烧结是一个复杂的过程,添加剂的去除主要分为熔化和热分解两个阶段<sup>[12,13]</sup>。本次烧结实验主要分为以下几个阶段:①烧结开始前,石蜡和粉末颗粒混合均匀,内部没有孔隙;②温度升高至60℃左右时,石蜡开始熔化,样品表面的石蜡从孔道流露至表面;③温度升高至

200℃时,伴随着表面石蜡的蒸发,粉末颗粒间开始产生细微的孔隙;④当温度进一步升高到285℃左右时,处于孔隙中的石蜡受到表面张力的影响形成毛细现象从内部上升至表面。这一阶段样品的质量损失明显,内部也会形成大量孔隙,产生明显的收缩;⑤温度升高至360℃左右时,样品内部充满大量孔隙,毛细作用的影响可以忽略,脱蜡过程主要受到扩散效应的影响,只有少量的石蜡被包裹在内部。至此,样品基本完成脱蜡阶段,金属颗粒开始在相对低的温度下致密化,这一过程也符合热分析测试结果。

从图5中可以看出样品的质量损失有较大的差异。由于浆料的配比完全一致,理论上样品的质量损失也应该一致。数据显示20 μm的样品中在320~380℃这一阶段质量损失较少,1 μm和5 μm样品出现了较多的质量损失,这说明20 μm样品在脱蜡的第⑤阶段可能不完全;另外一方面,由于前期浆料配置中20 μm颗粒发生团聚,因此在测试的样品中可能出现添加剂和铜粉分布不均匀的现象,也会影响了试验结果。

由图6可知,1 μm颗粒在380℃以后的吸热量明显高于20 μm颗粒,整个烧结过程中吸热量最大,说明这一阶段1 μm的颗粒率先开始熔化;其中三组样品的吸热峰值均低于铜的熔点1083.4℃。冯黛丽、H. M. Lu等探讨了颗粒形态和尺度等因素对熔点的影响,发现微米级的金属粉末熔点低于一般金属固体的熔点,但是颗粒团聚会削弱粉末颗粒带

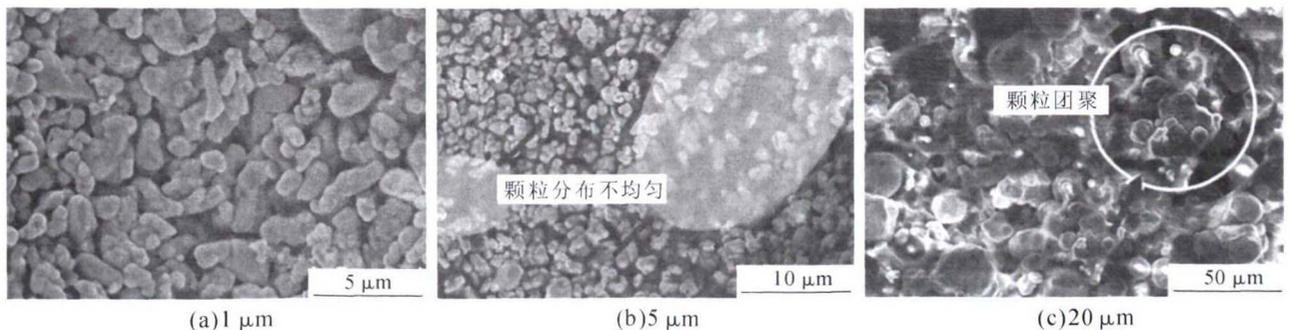


图4 浆料微观组织形貌  
Fig.4 Microstructure of copper paste

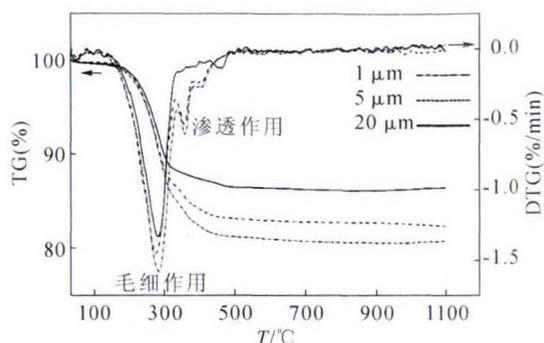


图 5 铜浆料 TG-DTG 曲线  
Fig.5 TG-DTG curve of copper paste

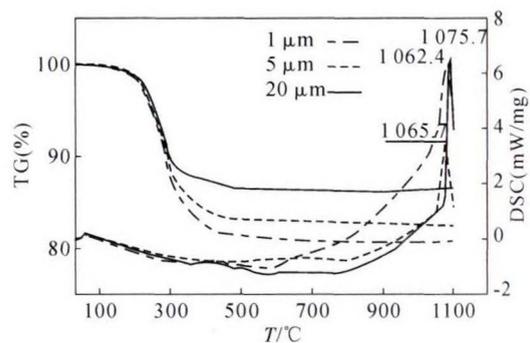


图 6 铜浆料 TG-DSC 曲线  
Fig.6 TG-DSC curve of copper paste

来的熔点降低这一作用<sup>[4,15]</sup>。因此 3 组样品的熔点均低于金属铜的熔点,但其间也有一定的差异。

对烧结后的 3 组样品进行 EDS 点分析可知,样品中只有碳、氧、铜 3 种元素存在。取 8 个点分析的结果进行 C 元素含量对比,结果如图 7 所示。20 μm 样品中的碳元素含量明显高于 1 μm 和 5 μm 样品。图 8 为 3 组样品中的裂隙和孔隙附近的 EDS 结果,可见 3 组样品在孔隙附近的 C 元素含量均最高,这说明添加剂的逸出是沿着颗粒间的孔隙进行的。在图 8 (c) 中 EDS 数据异常,显示 C 元素含量高达

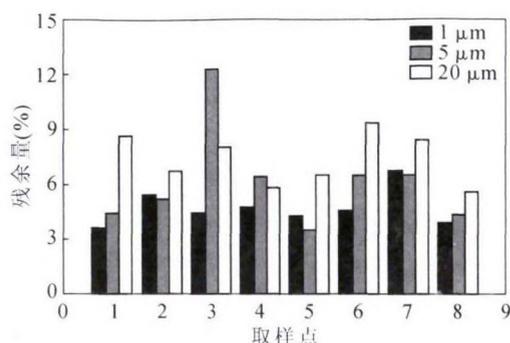


图 7 不同样品中的碳元素含量  
Fig.7 Carbon content of different samples

34.48%,推测是由于样品的新鲜断面测试过程中被碳粉污染所致。

### 2.3 成形质量评价

图 9 所示为 3 组样品的微观组织形貌。1 μm 的颗粒烧结后呈现出平整的型态,颗粒分布均匀,没有出现团聚的现象,颗粒间粘连紧密没有出现明显的孔隙;5 μm 的样品中出现了明显的大颗粒团聚,颗粒之间有明显的孔隙,部分区域致密化程度存在差异;而在 20 μm 的样品中出现了明显的裂隙,孔隙分布较多。可以看出铜粉粒径对烧结成形有一定的影响,相较于 1 μm 的粉末,5 μm 和 20 μm 粉末烧结后孔隙较多。在本次实验中,由于受到粉末颗粒团聚的影响,大颗粒间的粘连出现了不均匀,这说明粒径小的颗粒在烧结过程中致密化程度更高,因此粒径小的颗粒表现出的烧结性能更好。

针对不同粒径铜粉成形胚体的质量评价主要通过相对密度和收缩率来进行。对于烧结完成的样品,首先根据阿基米德原理分别测试了 3 组样品的相对密度。1 μm 样品的相对密度达到了 8.2 左右,5 μm 样品的相对密度为 7.9,20 μm 样品的相对密度仅为

元素	含量(1)%	含量(2)%	元素	含量(1)%	含量(2)%	元素	含量(1)%	含量(2)%
C	3.63	3.09	C	11.75	12.34	C	9.78	34.48
O	0.38	1.17	O	4.74	7.28	O	7.75	6.35
Cu	95.99	95.74	Cu	83.51	80.38	Cu	82.47	59.17

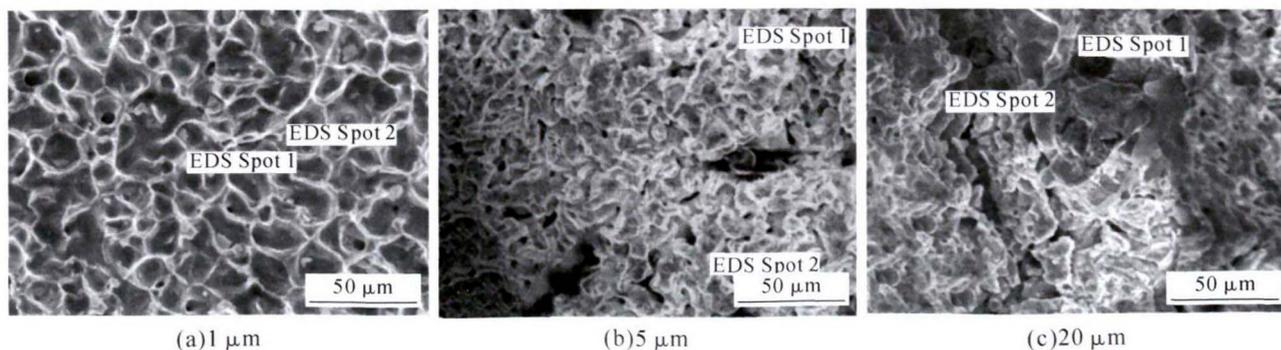


图 8 EDS 数据  
Fig.8 Data of EDS spectrum

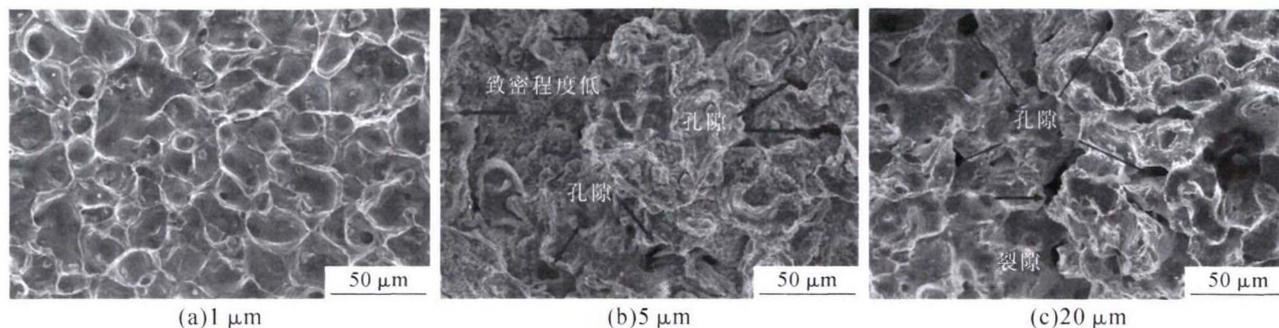


图9 不同尺寸样品的微观结构  
Fig.9 SEM images of microstructures of samples at different size

7.6(纯铜相对密度为 8.9)。T. S. Shivashankar 等通过聚合动力学的方法探讨了铜颗粒的烧结行为,发现局部非晶化和表面晶界扩散在相对较大的颗粒中比较明显,烧结后密度随着颗粒粒径减小而增加<sup>[16,17]</sup>。结合本次实验的数据表明 20 μm 的颗粒烧结后致密化程度不高,1 μm 颗粒的整体质量更好。

分别对 3 组样品烧结前后的壁厚进行对比,发现 20 μm 样品烧结后收缩变化明显,最高达到了 12.3%,最低为 8.7%,波动范围较大,主要体现在样品边缘不平滑;5 μm 样品也出现了一定程度上的收缩,但整体收缩率基本保持在 9.5%左右;1 μm 样品的平均收缩程度最小为 7.4%左右,且收缩均匀,整体外观更加符合预期的模型。

### 3 结论

(1)1 μm 的 Cu 粉末相对于 20 μm 的 Cu 粉末之间受范德华力影响更小,不易发生团聚现象,有助于浆料成形。

(2)在烧结过程中,1 μm 的 Cu 颗粒间热能传递更均匀,整体热量吸收高于 5 μm 和 20 μm 的颗粒,金属颗粒致密化程度高,相对密度达到 8.2 左右,烧结样品的力学性能更好。

(3)在微米尺度范围内,粉末颗粒粒径与打印成形和烧结成形性能的关系成反比;粉末粒径越小,成形效果及性能越好。

#### 参考文献:

[1] Vaezi M, Seitz H, Yang S. A review on 3D micro-additive manufacturing technologies [J]. Int. J. Adv. Manuf. Technol., 2013(5): 1721-1754.  
[2] Martin J H, Yahata B D, Hundley J M, et al. 3D printing of high strength  $\alpha\mu$  mini  $\mu$  m alloys[J]. Nature, 2017(549): 365-369.  
[3] Xiaokang Yan, Liang Hao. Research on influencing factors and optimization of metal powder injection molding without mold via an innovative 3D printing method [J]. RSC Adv., 2017,7 (55):

232-239.  
[4] 李昆,李晓明,李笃信,等.表面活性剂对 MIM 硬质合金粘结剂和喂料性质的影响[J].材料科学与工程,2002 (02): 248-250.  
[5] 刘超,孔祥吉,吴胜文,等.钛及钛合金金属粉末注射成形技术的研究进展[J].粉末冶金技术,2017,35 (2): 150-158.  
[6] 金瑜辉.注射成型制备 5CrMnMo 基 ZrO<sub>2</sub> 涂层的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.  
[7] Xiaokang Yan, Liang Hao, Thermal debinding mass transfer mechanism and dynamics of copper green parts fabricated by an innovative 3D printing method[J]. RSC Adv., 2018,8 (10): 355-360.  
[8] 杨萌萌.基于注射成形的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷 3D 打印技术工艺研究[D].兰州:兰州大学,2018.  
[9] 侯同伟,刘斌,郝亮,等.基于注射 3D 打印成形的铜浆料烧结工艺研究[J].铸造技术,2016,37 (4): 714-717.  
[10] 黄昕,刘义伦.粘性糊料颗粒间的作用力及其机理分析[J].炭素技术,2006 (5): 28-32.  
[11] 曹广元,邓子玉,任亮,等.粉末注射成型最佳粉末装载量的确定方法研究[J].新技术新工艺,2013 (3): 49-51.  
[12] Hwang S, Reyes E I, Moon K S, et al. Thermo-Mechanical Characterization of Metal/Polymer Composite Filaments and Printing Parameter Study for Fused Deposition Modeling in the 3D Printing Process[J]. Electron. Mater., 2015(44): 771-777.  
[13] A. P'aez-Pav'on, A. Jim'enez-Morales, T. G. Santos, et al. Influence of thermal debinding on the final properties of Fe-Si soft magnetic alloys for metal injection molding (MIM)[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016(416): 342-347.  
[14] 冯黛丽,冯妍卉,袁思伟,等.颗粒团聚对纳米熔化行为的影响[J].工程热物理学报,2015,36 (2): 397-401.  
[15] Lu H M, Li P Y, Cao Z H, et al. Size-, Shape-, and Dimensionality-Dependent Melting Temperatures of Nanocrystals[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009,113 (18): 7598-7602.  
[16] Seunghwa Yang, Wonbae Kim, Maenghyo Cho. Molecular dynamics study on the coalescence kinetics and mechanical behavior of nanoporous structure formed by thermal sintering of Cu nanoparticles [J]. International Journal of Engineering Science, 2018(123): 1-19.  
[17] Yujin Seong, Youngkyu Kim. Dominant mechanisms of the sintering of copper nano-powders depending on the crystal misalignment [J]. Computational Materials Science, 2016(123): 164-175.