



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115055674 B

(45) 授权公告日 2024.06.04

(21) 申请号 202210748099.8

CN 1804067 A, 2006.07.19

(22) 申请日 2022.06.29

US 2016375493 A1, 2016.12.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

US 2018038167 A1, 2018.02.08

申请公布号 CN 115055674 A

US 2018142331 A1, 2018.05.24

(43) 申请公布日 2022.09.16

US 2018237610 A1, 2018.08.23

(73) 专利权人 中南大学

US 2019078184 A1, 2019.03.14

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

US 2021094097 A1, 2021.04.01

WO 2021072173 A1, 2021.04.15

WO 2020188005 A1, 2020.09.24

(72) 发明人 刘如铁 赵裁 熊翔 陈洁 廖宁

US 2019389090 A1, 2019.12.26

US 2021260654 A1, 2021.08.26

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

WO 2018066726 A1, 2018.04.12

CN 113333752 A, 2021.09.03

专利代理师 蒋太炜

EP 3819049 A1, 2021.05.12

CN 109988390 A, 2019.07.09

(51) Int. Cl.

CN 110508818 A, 2019.11.29

B22F 1/103 (2022.01)

熊翔;杨宝震;刘咏;刘如铁.汽车工业中的粉末冶金新材料与新技术.粉末冶金工业.2019,第29卷1-7. (续)

B22F 3/10 (2006.01)

B22F 10/14 (2021.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

审查员 周茜

(56) 对比文件

CN 104805366 A, 2015.07.29

CN 113579248 A, 2021.11.02

CN 114570939 A, 2022.06.03

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种适用于增材制造钨钴硬质合金零部件的喂料及其制备方法和应用

具备一定强度的零件生坯,经脱脂烧结可得到硬质合金零件。该喂料结构均匀、脱脂简单,流动性高,能循环使用。

(57) 摘要

本发明涉及粉末冶金领域和增材制造领域,具体涉及一种水溶性粘结剂体系钨钴硬质合金打印喂料的制备方法,粘结剂由以下按质量百分比配比的原料组成:聚乙二醇40%~60%,高密度聚乙烯10%~30%,聚乙烯醇缩丁醛10%~20%,石蜡5%~10%,聚烯烃弹性体1%~5%,表面活性剂1%~5%,抗氧化剂1%。将混合好的硬质合金粉末与粘结剂按照一定的体积分数比,经密炼机混炼和破碎得到喂料。使用基于螺杆挤出的熔融沉积制造3D打印机打印该喂料,能得到



CN 115055674 B

[接上页]

(56) 对比文件

黄伯云; 韦伟峰; 李松林; 张立; 李丽娅; 刘锋; 李瑞迪. 现代粉末冶金材料与技术进展. 中国有色金属学报. 2019, 第29卷 (第09期), 1917-1933.

Enneti, R.K. Sintering of WC-12%Co processed by binder jet 3D printing (BJ2DP) technology. International Journal

of Refractory Metals and Haed Materials. 2018, 全文.

王明超; 赵志伟; 杨德青; 王署亮; 万帅杰; 陈云豪; 刘少静. 超细 (纳米) 硬质合金的制备研究进展. 材料导报. 2015, (S1), 全文.

罗丽娟; 余森; 于振涛; 刘春潮; 韩建业; 牛金龙. 3D打印钛合金人体植入物的应用与研究. 钛工业进展. 2015, (05), 全文.

1. 一种适用于增材制造钨钴硬质合金零部件的喂料的应用,其特征在于:

S1称取混合好的硬质合金YG8粉末,粉末用量为喂料体积分数的45%,密炼机温度设置为180°C,将硬质合金粉放入旋转预热10分钟;

S2粘结剂用量为喂料体积分数的55%,粘结剂各组分含量按质量分数计算,先加入6%石蜡,20%高密度聚乙烯、3%聚烯烃弹性体、5%硬脂酸和1%抗氧化剂,密炼10分钟,再加入55%的聚乙二醇和10%的聚乙烯醇缩丁醛;

S3 所得到的混合物冷却后直接破碎至3mm以下得到喂料;

所得到的硬质合金喂料在如下打印条件:喷嘴尺寸0.5mm,打印温度为165°C,喷头移动速度为30 mm/s以及打印层厚0.15 mm,打印尺寸长宽厚45mm×6.5mm×6.5mm的长方体样品;脱脂工艺如下:在50°C的去离子水中浸泡48h去除可溶于水的聚乙二醇,热脱脂工艺为,在氩气气氛下,330°C保温120 min、350°C保温120 min以及450°C保温90 min,全程升温速率为1°C/min,烧结工艺为氢气气氛下,1400°C保温45min,升温速率为10°C/min;取5个样品,烧结产品取五个样品平均硬度为89HRA,平均抗弯强度为1536MPa。

一种适用于增材制造钨钴硬质合金零部件的喂料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于增材制造和粉末冶金领域,具体涉及一种适用于增材制造钨钴硬质合金零部件的喂料的制备方法。

背景技术

[0002] 3D打印又被称为增材制造,是一种无模具的零部件近净成型方法。这是一种计算机辅助制造方法,具有效率高、原料浪费少和能一体化成型复杂形状的优点。金属材料的3D打印多采用选区激光熔融和选区电子束熔融等高能束打印方法,其原理是利用高能束将粉末床铺展的金属粉末按照每一层设计的轨迹熔融、凝固,达到冶金的效果,这些方法设备相对比较昂贵、成本高。钨钴硬质合金的组分包含硬质相碳化钨和粘结相金属钴,碳化钨熔点高,在高能条件熔融时所需能量密度高,而钴的熔点相对较低,所以硬质合金粉末在打印时容易出现钴蒸发损失、脱碳以及产生脆性相等,从而产生缺陷,制造的零件难以达到实际使用的性能,需要复杂的后续加工和热处理。

[0003] 熔融沉积制造方法,多用于ABS、PLA等高分子及其复合材料的3D打印,将热塑性高分子在一定温度下熔融后,层层堆叠冷却实现打印。这种方法效率高、不造成原料浪费,精度高。粉末注射成形,是一种粉末冶金近净成形技术,利用热塑性或者热固性高分子在不同温度下的凝固特性,将高分子与金属粉末进行充分的混合制备成均匀的喂料后,注射到模具中成形,进行脱脂、烧结以及后加工工艺制造零件。具有组织均匀、性能优异以及生产成本低等特点,近年来得到了快速发展。

[0004] 本发明将注射成形技术和熔融沉积制造结合起来,将热塑性高分子和金属粉末先均匀混炼,可利用基于螺杆熔融挤出的3D打印机进行打印,也可利用线材机将喂料挤成具备一定塑性的线材,运用基于线材熔融的3D打印机进行打印,这项技术是硬质合金增材制造的有效方法,具有较大的应用前景。CN109988390A公开了一种3D打印的金属粉末注射成型线材及其制备方法,粘结剂组成为共聚甲醛、骨干高聚物、增韧剂和粘黏剂组成,但多适用于密度较小的不锈钢粉的打印。CN 106984805 A一种3D打印用喂料及其制备方法和应用,也采用聚甲醛或石蜡为主体粘结剂,脱脂过程复杂。CN 101844227 A、CN 109622940 A所公开的硬质合金注射成形用粘结剂配方也都采用石蜡为主体粘结剂、高分子聚合物为骨架粘结剂,并且不能用于3D打印。

发明内容

[0005] 本发明的主要内容是一种3D打印喂料的制备方法,由于硬质合金熔点高,并且含有金属粘结相和碳化物陶瓷两相,粉末球形度不高,使用选区激光熔融等打印方法难以成形,组织结构不均匀。本发明的目的是发明一种喂料,该喂料由硬质合金粉与高分子组分充分的均匀混炼后得到,具备较高的流动性,可以使用造粒机制备成粒状或者挤成线材,使用不同类别的3D打印机进行打印成形。该喂料具有如下优势,采用聚乙二醇为主体粘结剂,第

一段脱脂过程采用水溶脱脂,成本低绿色环保,其次喂料冷却凝固速度慢,在打印时能有效保证层间的粘连,第三,所使用的骨架粘结剂能保证生坯具有一定的强度,有利于生产运输。

[0006] 本发明一种适用于增材制造钨钴硬质合金零部件的喂料,所述喂料由主成分粉末和高分子粘结剂组成;按体积分数计算,主成分粉末占比为25%~55%优选为35~55%中间的任意值,高分子粘结剂占比为45%~75%、优选为50-65%,主成分粉末占比和粘结剂占比之和为100%。所述高分子粘结剂的组分和质量百分比如下,聚乙二醇40%~60%,高密度聚乙烯10%~30%,聚乙烯醇缩丁醛10%~20%,石蜡5%~10%,聚烯烃弹性体1%~5%,表面活性剂1%~5%,抗氧化剂0.8-1.2%。所述主成分粉末包括硬质合金粉末和金属粘结剂。

[0007] 作为优选方案,高分子粘结剂的组分和质量百分比如下:聚乙二醇40%~56%,高密度聚乙烯15%~25%,聚乙烯醇缩丁醛10%~16%,石蜡5%~8%,聚烯烃弹性体2%~4%,表面活性剂3%~5%,抗氧化剂1%。

[0008] 作为进一步的优选方案,高分子粘结剂的组分和质量百分比如下:聚乙二醇50%~56%,高密度聚乙烯18%~22%,聚乙烯醇缩丁醛10%~15%,石蜡5.5%~6.5%,聚烯烃弹性体2%~4%,表面活性剂4%~5%,抗氧化剂1%。

[0009] 本发明中,所选用的聚乙二醇的相对分子质量为1500~3000,聚乙烯醇缩丁醛的相对分子质量为25000~32000,表面活性剂为硬脂酸、油酸、硬脂酸锌中的任意一种,抗氧化剂为抗氧剂1010。

[0010] 作为更进一步的优选方案,高分子粘结剂的组分和质量百分比如下:5.5%~6.5%石蜡,19.5~20.5%高密度聚乙烯、2.75~3.25%聚烯烃弹性体、5%硬脂酸、1%抗氧化剂,54~56%的聚乙二醇、10~11%的聚乙烯醇缩丁醛;

[0011] 作为最佳优选方案之一,高分子粘结剂的组分和质量百分比如下:6%石蜡,20%高密度聚乙烯、3%聚烯烃弹性体、5%硬脂酸和1%抗氧化剂,55%的聚乙二醇和10%的聚乙烯醇缩丁醛。高分子粘结剂为喂料体积分数的55%。

[0012] 本发明中,主成分粉末包括硬质合金粉末和金属粘结剂。

[0013] 作为进一步的优选,所述硬质合金粉末包括WC粉,其D50为1~10 μ m。

[0014] 作为进一步的优选,所述金属粘结剂包括Co粉,所述Co粉的D50为1~10 μ m。

[0015] 本发明一种适用于增材制造钨钴硬质合金零部件的喂料的制备方法,包括下述步骤:

[0016] 1) 混炼:将混合好的主成分粉末先放入密炼机中预热5~15分钟,预热温度为175-185 $^{\circ}$ C,先放入熔点较高的高密度聚乙烯和聚烯烃弹性体,之后加入与聚乙烯相容性较好的石蜡,混炼5~10分钟后,依次加入聚乙烯醇缩丁醛和聚乙二醇,最后加入表面活性剂和抗氧化剂,混炼2~3小时。

[0017] 2) 造粒:混炼完成之后进行造粒处理,得到适用于3D打印的喂料颗粒。

[0018] 本发明一种适用于增材制造钨钴硬质合金零部件的喂料的应用;包括:得到喂料颗粒后,进行3D打印,得到生坯;

[0019] 将打印生坯先后通过水溶脱脂和热脱脂完全脱除粘结剂,使用高温炉烧结后,进行一定的抛磨工艺,得到最终零件。

[0020] 在工业上应用时,采用球磨将主成分粉末混合均匀。

[0021] 当选用螺杆挤出的3D打印机进行打印时,喂料颗粒的粒径优选为2.5~3.5微米。

[0022] 在工业上应用时,脱脂烧结对,水脱脂工艺如下:将生坯置入去离子水中浸泡,水温控制在40~70℃。热脱脂工艺为在330℃、360℃以及450℃温度下分别保温,烧结工艺为在1380℃~1450℃保温。脱脂烧结工艺时长由零件尺寸确定。

[0023] 本发明首次开发出了可用于3D打印优质钨钴硬质合金的喂料;且利用该喂料打印出了性能优越的产物。

附图说明

[0024] 图1为用本发明例1所制备喂料打印的生坯;

[0025] 图2为例2所制备喂料打印的生坯以及脱脂烧结对。

具体实施方式

[0026] 为了更清楚地说明本发明的具体操作和实施后的效果,下面将结合具体的实例将本发明进行说明,但本发明的保护范围不局限于这些实例。

[0027] 实施例1

[0028] S1称取混合好的硬质合金YG8粉末,粉末用量为喂料体积分数的40%,密炼机密炼温度设置为180℃,转速设为40转/分钟,将硬质合金粉放入搅拌预热10分钟。

[0029] S2粘结剂用量为喂料体积分数的60%,粘结剂各组分含量按质量分数计算,首先加入10%石蜡、30%高密度聚乙烯、4%聚烯烃弹性体、5%硬脂酸和1%抗氧化剂1010,密炼10分钟,再加入40%的聚乙二醇和10%的聚乙烯醇缩丁醛。

[0030] S3所得到的混合物冷却后直接破碎至3mm以下得到喂料。

[0031] 该例所得到的硬质合金喂料流动性强,在如下打印条件:喷嘴尺寸0.5mm、打印温度为165℃、喷头移动速度为30mm/s以及打印层厚0.15mm,可以打印具有一定强度、精度和悬空结构的生坯。

[0032] 以打印尺寸长宽厚45mm×6.5mm×6.5mm的长方体样品为例。脱脂工艺如下:在50℃的去离子水中浸泡48h去除可溶于水的聚乙二醇,热脱脂工艺为,在氩气气氛下,330℃保温120min、350℃保温120min以及450℃保温90min,全程升温速率为1℃/min。烧结工艺为氢气气氛下,1400℃保温45min,升温速率为10℃/min。取5个样品,烧结产品取五个样品平均硬度为87HRA,平均抗弯强度为1021MPa。

[0033] 实施例2

[0034] S1称取混合好的硬质合金YG8粉末,粉末用量为喂料体积分数的40%,密炼机温度设置为180℃,将硬质合金粉放入旋转预热10分钟。

[0035] S2粘结剂用量为喂料体积分数的60%,粘结剂各组分含量按质量分数计算,先加入6%石蜡,20%高密度聚乙烯、3%聚烯烃弹性体、5%硬脂酸和1%抗氧化剂1010,密炼10分钟,再加入50%的聚乙二醇和15%的聚乙烯醇缩丁醛。

[0036] S3所得到的混合物冷却后直接破碎至3mm以下得到喂料。

[0037] 该例所得到的硬质合金喂料流动性强,在如下打印条件:喷嘴尺寸0.5mm,打印温度为165℃,喷头移动速度为30mm/s以及打印层厚0.15mm,可以打印具有一定强度的生坯。

以打印尺寸长宽厚45mm×6.5mm×6.5mm的长方体样品为例。脱脂工艺如下：在50℃的去离子水中浸泡48h去除可溶于水的聚乙二醇，热脱脂工艺为，在氩气气氛下，330℃保温120min、350℃保温120min以及450℃保温90min，全程升温速率为1℃/min。烧结工艺为氩气气氛下，1400℃保温45min，升温速率为10℃/min。取5个样品，烧结产品取五个样品平均硬度为87HRA，平均抗弯强度为1244MPa。

[0038] 实施例3

[0039] S1称取混合好的硬质合金YG8粉末，粉末用量为喂料体积分数的45%，密炼机温度设置为180℃，将硬质合金粉放入旋转预热10分钟。

[0040] S2粘结剂用量为喂料体积分数的55%，粘结剂各组分含量按质量分数计算，先加入6%石蜡，20%高密度聚乙烯、3%聚烯烃弹性体、5%硬脂酸和1%抗氧化剂，密炼10分钟，再加入55%的聚乙二醇和10%的聚乙烯醇缩丁醛；

[0041] S3所得到的混合物冷却后直接破碎至3mm以下得到喂料。

[0042] 该例所得到的硬质合金喂料流动性强，在如下打印条件：喷嘴尺寸0.5mm，打印温度为165℃，喷头移动速度为30mm/s以及打印层厚0.15mm，可以打印具有一定强度的生坯。以打印尺寸长宽厚45mm×6.5mm×6.5mm的长方体样品为例。脱脂工艺如下：在50℃的去离子水中浸泡48h去除可溶于水的聚乙二醇，热脱脂工艺为，在氩气气氛下，330℃保温120min、350℃保温120min以及450℃保温90min，全程升温速率为1℃/min。烧结工艺为氩气气氛下，1400℃保温45min，升温速率为10℃/min。取5个样品，烧结产品取五个样品平均硬度为89HRA，平均抗弯强度为1536MPa。

[0043] 对比例1

[0044] S1称取混合好的硬质合金YG8粉末，粉末用量为喂料体积分数的45%，密炼机密炼温度设置为180℃，转速设为40转/分钟，将硬质合金粉放入搅拌预热10分钟。

[0045] S2粘结剂用量为喂料体积分数的55%，粘结剂各组分含量按质量分数计算，加入50%聚乙二醇，45%聚乙烯醇缩丁醛以及5%的硬脂酸混炼。得到的混合物在140℃以上流动性过强，冷却后硬度较大，不能用于打印。

[0046] 对比例2

[0047] S1称取混合好的硬质合金YG8粉末，粉末用量为喂料体积分数的45%，密炼机密炼温度设置为180℃，转速设为40转/分钟，将硬质合金粉放入搅拌预热10分钟。

[0048] S2粘结剂用量为喂料体积分数的55%，粘结剂各组分含量按质量分数计算，加入55%聚乙二醇，45%聚甲基丙烯酸甲酯以及5%的硬脂酸混炼，使用聚甲基丙烯酸甲酯型号为台湾奇美化工CM211。聚乙二醇和聚甲基丙烯酸甲酯无法有效的相容，难以形成稳定的喂料，无法打印。

[0049] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。



图1

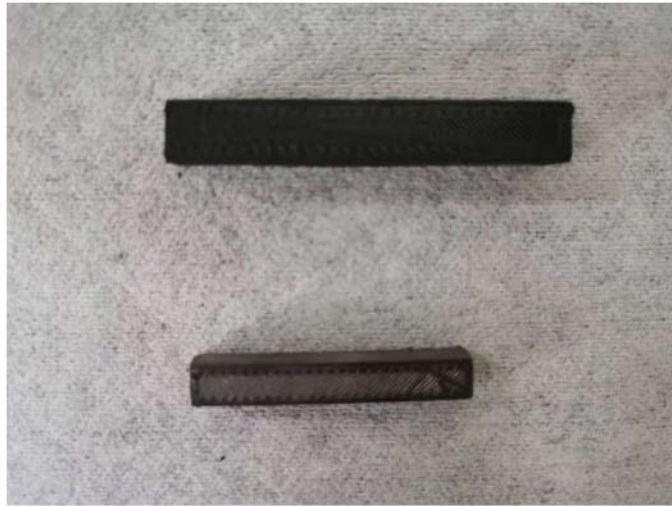


图2