

机械合金化制备 AlTiCrNiCu 低密度高熵合金的 BJ3DP 及其烧结致密化研究

朱德智^{1*}, 陈海鹏, 蔡良福

(华南理工大学 广东省金属新材料制备与成形重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 粘结剂喷射 3D 打印(BJ3DP)工艺是当前的研究热点。通常, 粉末床打印工艺需要球形粉末, 这限制了一些熔点差较大的高熵合金粉末的制备以及打印成形。本研究主要针对非球形颗粒的 BJ3DP 打印-烧结行为开展研究。结果表明, 采用机械合金化法制备了 BCC 结构的近球形 AlTiCrNiCu 低密度高熵合金粉末, 其粒径分布为 6.72~67.52 μm , 平均粒径为 21.17 μm , 满足 BJ3DP 打印工艺要求。正交实验结果表明, 当粘结剂饱和度 60%、层厚 120 μm 和铺粉速度 15pps 时, BJ3DP 打印的生坯致密度最高(约 44.7%)。生坯经过 1190 $^{\circ}\text{C}$ /4h 烧结后, 其块体的致密度达到 91.6%。AlTiCrNiCu 低密度高熵合金为多相结构, 基体为 B2 相, 还包括 BCC、FCC 和少量 L2₁ 相。AlTiCrNiCu 低密度高熵合金具有高的压缩性能, 其屈服强度和抗压强度分别为约 840MPa 和约 960MPa。该研究结果为非球形金属粉末的 BJ3DP 打印成形-烧结提供了思路及参考依据, 进一步拓展了金属粉末 BJ3DP 打印成形应用范围。

关键词: 粘结剂喷射 3D 打印; 低密度高熵合金; 烧结; 致密化

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(XXXX)0?-0???-0?

粘结剂喷射 3D 打印(Binder Jet 3D Printing, 后续简称 BJ3DP), 作为一种无热源成形的增材制造技术, 最早于 1990 年由麻省理工学院提出^[1,2]。该技术主要步骤为: 打印、固化、脱脂和烧结。该技术具有成形速度快、可大批量生产定制件和对粉末形状的包容性等优点, 因此在 3D 打印领域受到广泛关注。

在材料应用方面, BJ3DP 主要集中在不锈钢^[9]、铜合金、镍基高温合金、少数 FeCoNi 系高熵合金以及极少数共晶高熵合金研究中, 如 Dennis 等人对 AlCoCrFeNi 高熵合金的 BJ3DP 生坯的烧结工艺进行了研究, 探究了不同烧结温度下高熵合金的组织 and 力学性能^[11]; Zhengkai Xu^[19]等人研究了多孔的 CoCrNiMnFe 高熵合金的打印工艺; 王启航等人深入研究了烧结温度和保温时间对 BJ3DP 制造 AlCoCrFeNi_{2.1} 共晶高熵合金组织和性能的影响^[10]。然而, 上述研究都基于雾化法制备的球形高熵合金粉末, 对机械合金化法制备的不规则高熵合金粉末, 目前尚无报道。机械合金化打破了熔炼法对元素熔点的限制, 能够制备熔点差异很大的元素的合金粉末, 有利于 AlTi 系轻质高熵合金的合成, 并已经广泛应用于各类合金粉末的合成与制备^[4,5,6,21], 研究发现^[8,22], 机械合金化法制备的粉末且具有较高表面能和晶格畸变能, 可促进粉末自由烧结的致密化过程。

因此, 本实验以机械合金化法制备的不规则高熵合

金粉末为研究对象, 研究了高熵合金粉末的打印致密化和烧结致密化行为; 研究了烧结参数对合金块体的孔隙转变和孔隙率的影响; 将机械合金化制备的不规则 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末应用在 BJ3DP 工艺中, 拓展了 BJ3DP 技术中粉末的适用类型, 进一步降低了 BJ3DP 工艺成本, 提高了 BJ3DP 技术的应用价值。

1 试验材料及方法

1.1 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的制备

本研究采用北京研邦新材料科技有限公司提供纯度 99.9%的 Al、Ti、Cr、Ni 和 Cu 单质粉末做为原材料, 在纯度为 99.99%氩气环境下, 采用 QM-2SP12 式行星球磨机进行球磨。为了确保出粉量足够且合金化均匀, 采用“低速-中速-高速-低速”的球磨方式, 工艺如表 1 所示。磨球为钢珠(直径 6 mm、10 mm、15 mm 的钢珠质量比例为 1:3:1), 球料比为 8:1。球磨结束后, 取出所有粉末, 经 300 目筛网过筛后真空留存。

表 1 机械合金化工艺参数

Table 1: Parameters of Mechanical Alloying Process

Milling time (h)	0-10	10-20	20-34	34-44
Speed (rpm)	200	250	300	180

采用差热扫描分析仪(DSC404F3, Netzsch, German)对高熵合金粉末进行 DSC 测试, 保护气体为氩气, 步长

收到初稿日期:

基金项目: 国家自然科学基金项目(52271029); 广东省基础与应用基础研究基金项目(2022B1515120016); 江西省重点研发计划项目(20212BBE51012), 江西省技术创新引导类计划项目(20212BDH81012)

作者简介: 朱德智, 男, 1980 年生, 博士, 副教授, 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640, 电话: 020-87113267, E-mail: mezhudz@scut.edu.cn

10°C/min。图 1(a)为 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的 DSC 曲线。根据 DSC 原理进行分析, AlTiCrNiCu 高熵合金的熔点为 1186.4°C, 选择此温度附近进行烧结实验。

采用激光粒度仪对高熵合金粉末粒径分布进行测试, 粉末粒径分布如图 1(b)所示。粉末的粒径范围为 6.72~67.52 μm , 平均值为 21.17 μm 。

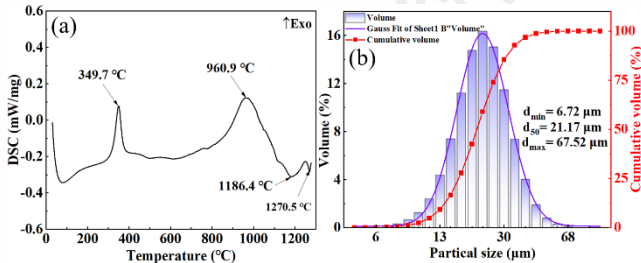


图 1 (a) AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的 DSC 曲线, (b) AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的粒径分布

Figure.1 (a) DSC of AlTiCrNiCu HEA powder, (b) particle size range of AlTiCrNiCu HEA powder

采用排水法测量 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的密度, 用霍尔流速计测量粉末的流动性、松装密度和压实密度, 测量的结果如表 2 所示, 粉末流动性为 6.69s/50g。

表 2 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末的密度及其流动性

Table.2 Density and flowability of AlTiCrNiCu high entropy alloy powder

	Real density	Apparent density	Tap density
Value(g/cm ³)	6.4	2.62	3.45

1.2 AlTiCrNiCu 高熵合金生坯的制备

采用武汉易制科技有限公司的 Easy3DP-M450 金属 3D 打印机进行打印, 粘结剂选用武汉易制公司提供的 E₀₉₋₁ 型水性粘结剂。打印参数如表 3 所示, 采用正交法研究三个参数, 对九组参数进行尺寸为 15 mm×25 mm×12 mm 的打印体制备。

表 3 正交实验表

Table.3 Orthogonal experiment

factor	Layer thickness (μm)	Binder saturation (%)	Spreading speed (pps)
Experiment 1	100	50	5
Experiment 2	100	60	10
Experiment 3	100	70	15
Experiment 4	120	50	10
Experiment 5	120	60	15
Experiment 6	120	70	5
Experiment 7	140	50	15
Experiment 8	140	60	5
experiment 9	140	70	10

再利用上海升利测试设备有限公司生产的真空烧结炉对打印体进行分段式升温 and 保温固化, 固化工工艺参数如图 2 所示。

固化后, 用精度为 0.01mm 的游标卡尺测量生坯尺寸, 采用精度为 0.01g 的天平测量生坯质量, 计算体积和密度, 计算公式如式(1)所示。

$$\rho = \frac{m}{xyz} \quad (1)$$

其中: m 为生胚质量, 单位 g; x 、 y 和 z 分别为生坯的长、宽和高, 单位 mm。

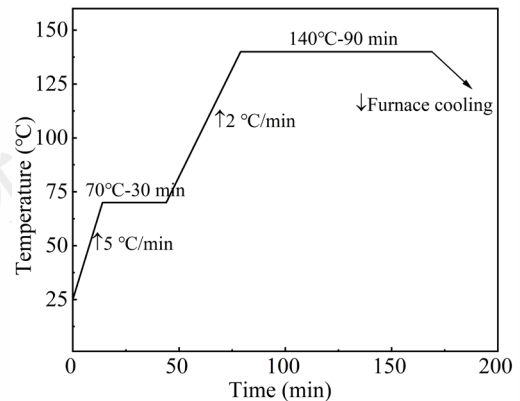


图 2 固化工艺

Figure.2 Curing process

1.3 AlTiCrNiCu 高熵合金块体的制备

利用合肥科晶材料技术有限公司的真空管式炉 (GSL-1700X) 对埋入 SiC 中的生坯进行脱脂和烧结, 脱脂和烧结为连续过程, 工艺如图 3 所示, 烧结温度从 1130 °C 开始, 每次提升 10 °C, 每个温度下分别保温 0、2、4 和 8 h 得到 4 组共 32 个样品。对烧结后的块体进行打磨和抛光, 通过徕卡 (Model DMI8C, Leica MICROSYSTEMS, Japan) 对块体孔隙形貌表征, 并采用 Image J 对材料孔隙率进行统计。

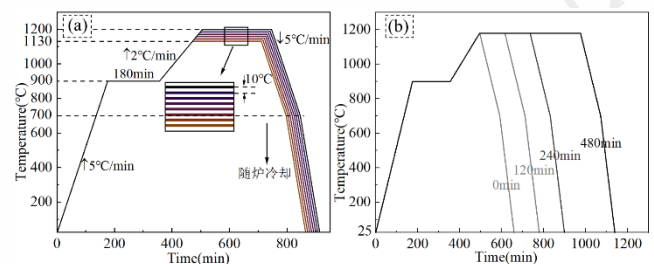


图 3 烧结工艺: (b) 图的每个保温时间在 (a) 图的每个温度下进行

Figure.3 Sintering process, every holding time in (b) is sintered at those temperature in (a)

1.4 其他检测手段

物相检测设备为 X 射线衍射仪 (Xpert powder, PANalytical, UK) 和透射电子显微镜 (JEOL-2100F, JEOL,

Japan)。粉末形貌和能谱测试设备为扫描电子显微镜(FEI Quanta 200, FEI, Netherlands)。压缩性能测试设备为万能试验机(UTM 5105, 深圳三思纵横科技股份有限公司, 中国), 试样尺寸为 $\Phi 3\text{ mm} \times 6\text{ mm}$, 压缩速率为 0.36 mm/min , 每组实验取 3 个测试样。

2 试验结果分析与讨论

2.1 粉末的特性

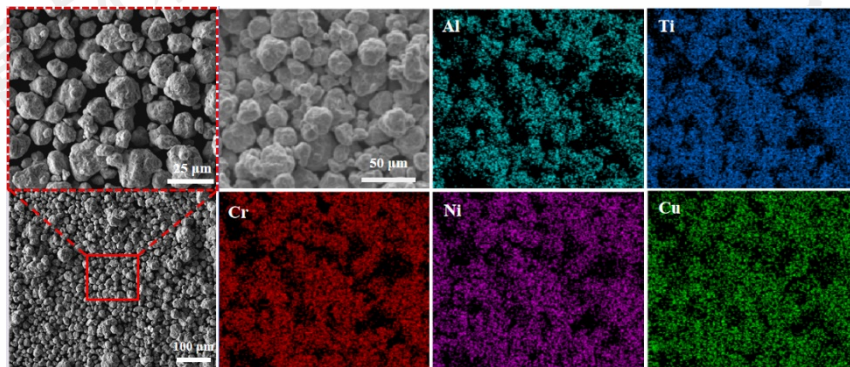


图4 粉末形貌及元素分布

Figure.4 Powder morphology and element distribution

对粉末进行 XRD 衍射分析, 如图 5 所示, 粉末结构为 BCC 固溶体。同时还注意到粉末衍射峰宽化, 三个晶面的衍射峰宽度均大于常见金属的衍射峰。

分析认为, 晶粒的纳米化是衍射峰宽化的可能原因, 在机械合金化过程中, 机械碰撞使粉末颗粒发生严重的塑性变形, 这种塑性变形会导致晶粒中产生大量位错, 进而形成位错缠结。随着机械合金化的进行, 粉末颗粒的变形量进一步增加, 位错缠结进一步成为位错胞, 高密度的位错集中在位错胞周围, 形成胞壁。这种变形和位错的积累最终会导致粗晶的分解, 从而形成纳米晶^[7]。另一方面, 机械合金化过程中产生的局部应力导致晶粒内部发生微小晶格畸变, 在某些晶面的取向就会发生很小的改变, 导致衍射峰偏移。宽化的衍射峰就是在某一晶面上大量偏移衍射峰统计和堆积起来的结果^[20]。

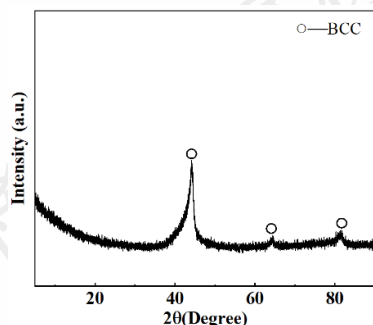


图5 粉末的 XRD 衍射峰

Figure.5 XRD diffraction of powder

2.2 打印参数

九组不同参数打印实验获取的生坯形貌及其致密

经 44h 机械合金化后, 粉末形貌如图 4 所示。从图中看出, 粉末形状不规则, 表面粗糙, 五种元素均匀分布于粉末中, 无明显偏析。

分析认为, 经过高速旋转, 粉末与钢珠、球磨罐内壁之间不停撞击, 球磨罐内部温度上升, 应力和温度二者共同作用使元素扩散均匀, 获得了表面粗糙的不规则粉末^[5,12]。

度如图 6 所示。九组参数下, 最优的为实验 2, 此时致密度约为 44.5%; 最差的为实验 7, 致密度约为 40.8%。所有参数下的生坯密度均不如球形粉末^[13], 甚至容易出现生坯 2 和生坯 3 推粉情况。

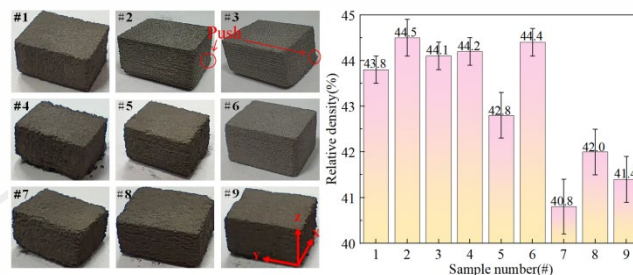


图6 生坯宏观形貌及其致密度

Figure.6 Macroscopic morphology and density of green part

分析认为, 粉末间的摩擦力不同于球形粉, 是导致其生坯致密度不如球形粉末的原因。图 7 是粉末颗粒受摩擦力示意图, 随着铺粉轴的移动, 一方面, 粉末颗粒填补空缺区域的阻力很大, 摩擦力可能来自周围各个颗粒; 另一方面, 即使粉末颗粒填充进空缺区域, 也会更大程度扰动已压实的粉末, 降低铺粉质量。经过正交实验, 打印参数为: 铺粉层厚 $100\text{ }\mu\text{m}$, 粘结浓度 70%, 铺粉速度 15 pps 时, 生坯的致密度最高, 但根据生坯宏观形貌可以看出, 此参数下生坯出现推粉情况, 因此排除。所以选择次小的 6 号实验参数, 为: 铺粉层厚 $120\text{ }\mu\text{m}$, 粘结浓度 60%, 铺粉速度 5 pps。此生坯宏观形貌完整, 致密度较高, 作为烧结实验对象。

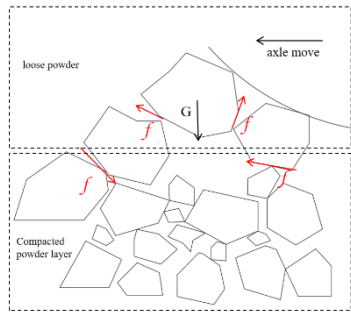


图7 粉末颗粒受摩擦力示意图

Figure.7 Schematic diagram of friction force on powder particles

2.3 烧结致密化

图8为不同烧结温度和保温时间下 AlTiCrNiCu 高熵合金的密度变化,从图中可以看出规律:随着温度的升高,密度均出现“缓慢增加-迅速增加-基本不变-降低”的趋势。烧结工艺为 1190℃/4h 时, AlTiCrNiCu 高熵合金块体密度达到最高,为 5.68 g/cm³,此时致密度为 91.6%。

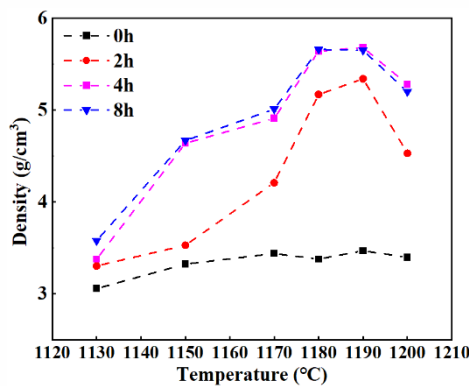


图8 不同烧结工艺下 AlTiCrNiCu 高熵合金的致密度

Figure.8 Density of AlTiCrNiCu HEA at different sintering

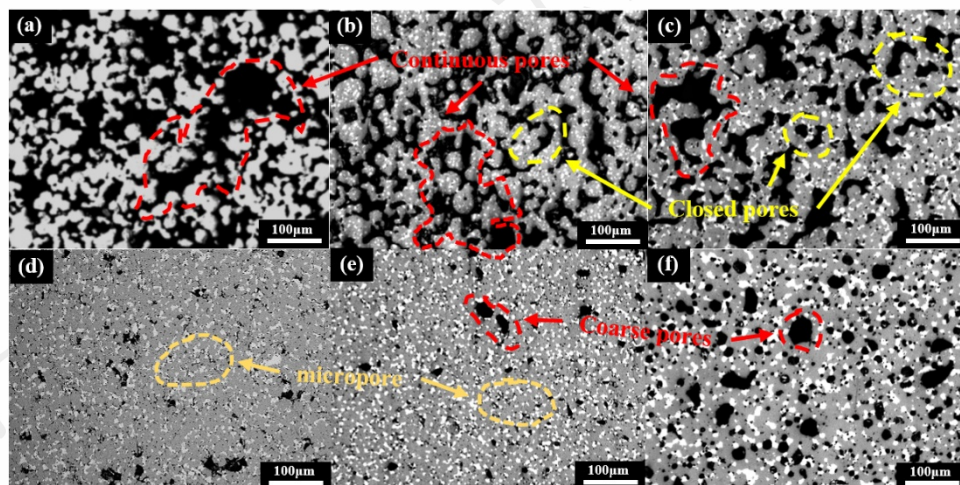


图9 保温 4h 时高熵合金的孔隙形貌, 其中: (a)1130℃, (b)1150℃, (c)1170℃, (d)1180℃, (e)1190℃, (f)1200℃

Figure.9 Pores morphology of HEA after 4 hours of insulation, including: (a) 1130℃, (b) 1150℃, (c) 1170℃, (d) 1180℃, (e) 1190℃, (f) 1200℃

2.4 物相分析

为了确定物相组成,对高熵合金块体进行透射电镜观察。衍射花样和元素分布如图 10 所示,经过衍射标定

process

图9为保温 4h 时 AlTiCrNiCu 高熵合金的孔隙形貌。温度为 1130、1150 和 1170 °C 时,组织形貌由大量长条状连续的孔隙+少量不规则和近球形闭合的孔隙组成,随着温度的提高,长条状孔隙数量减少,不规则和近球形孔隙数量增多。此外,组织中逐渐析出白色相。温度为 1180, 1190 和 1200 °C 时,孔隙组成转变为少量粗大不规则孔隙+大量细小的球形孔隙。1180、1190 °C 烧结后,样品孔隙形貌差异不大,但白色相的数量变多。温度为 1200 °C 时,球形微孔尺寸增大,粗大的孔数量变多且形貌转变为近球形。

对高熵合金在 1180~1200℃/4h 的烧结致密化过程研究发现,随着烧结温度的提高,高熵合金块体中的不规则孔逐渐缩小,并逐渐转变成类球形孔。随着温度升至 1180 °C,高熵合金块体进入高温烧结阶段,烧结颈消失,孔径逐渐缩小,同时,粉末内过量的应变释放,导致内部出现微孔,如图 9(d)所示。此时,块体孔隙率下降至约 9.2%。当烧结温度为 1190 °C 时,合金块体仍处于高温烧结阶段,大量的微孔分布在高熵合金块体内部,该烧结温度下的高熵合金块体孔隙率约 8.6%,如图 9(e)所示。当烧结温度升至 1200 °C 时,高熵合金块体中的气孔快速长大并球形化,如图 9(f)所示,此时,块体的孔隙率快速升至约 18.12%,高熵合金块体出现膨胀,可能是在 AlTiCrNiCu 多元烧结系统中,元素间的扩散系数不同,诱发了柯肯德尔效应^[15]。

分析,发现了 BCC 结构的富 Cr 相,以及 FCC 结构的富 (Cu, Al) 相。基体为 B2 相,除了具有自身特征衍射斑点之外,还观察到具有 L2₁ 特征的超结构衍射斑点。因此,

AlTiCrNiCu 高熵合金由(B2+L₂₁)基体相+BCC 结构的富 Cr 相+FCC 结构的富(Cu, Al)相组成。经计算,基体相 B2 的晶格常数为 3.01Å, L₂₁ 相晶格常数为 5.98Å, 富 Cr 的 BCC 相晶格常数为 2.93Å, 富 Cu 的 FCC 相晶格常数为 3.66 Å。

对高熵合金的相组成分析认为,少量的 Cr 元素易促进 BCC 相的形成。随着 Cr 含量的增加,由于 Cr 元素与其他元素配对形成的化合物稳定性较差,导致 Cr 被排斥并发生偏聚^[16],形成较多的弥散分布的富 Cr 相。在 AlTiCrCuNi 高熵合金中, Cu 的原子半径最大,易受到排斥脱溶,经脱溶后的铜在相界面与其他元素反应形成富(Cu, Al)相。B2 相的形成则与 Al 和 Ti 的元素含量有关,等原子比的 AlTiCrCuNi 高熵合金中, Al 和 Ti 含量较多,会促进 B2 结构的形成^[17,18]。

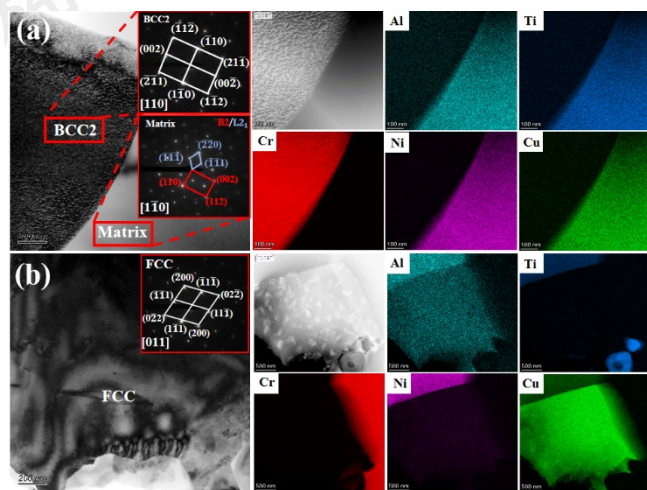


图 10 高熵合金的 TEM 图像, (a)基体与 BCC 相的衍射斑点及其元素分布, (b)FCC 相的衍射斑点及其元素分布

Figure.10 TEM image (a) diffraction spots and their elemental distribution of matrix and BCC phase, (b) diffraction spots and their elemental distribution of FCC phase

2.4 压缩性能

图 11 为烧结工艺为 1190°C/4h 时高熵合金的压缩曲线,此时屈服强度和抗拉强度分别为约 840 MPa 和约 960MPa。图 10(b,c)为该压缩断口 SEM 图,从图中可知,断口由大量的解理面和解理台阶及少量河流状花样组成,以及弥散分布着的微孔和晶界处的椭球型粗孔。分析认为,数量最多的 B2 相和 Cr 基 BCC,二者具有典型的强度高但塑性差的特点^[14],因此 AlTiCrNiCu 高熵合金表现为脆性,断面主要由烧结缺陷和解理台阶构成。晶粒中弥散分布的圆形孔和晶界处的椭球型孔导致应力集中,大程度降低了材料的性能。

本工作通过 BJ3DP 制备的 AlTiCrNiCu 高熵合金块体,在经过 1190°C/4h 烧结后,具有最大致密度为 91.6%,屈服强度和抗压强度分别约 840 MPa 和约 960MPa,断裂方式为脆性断裂。

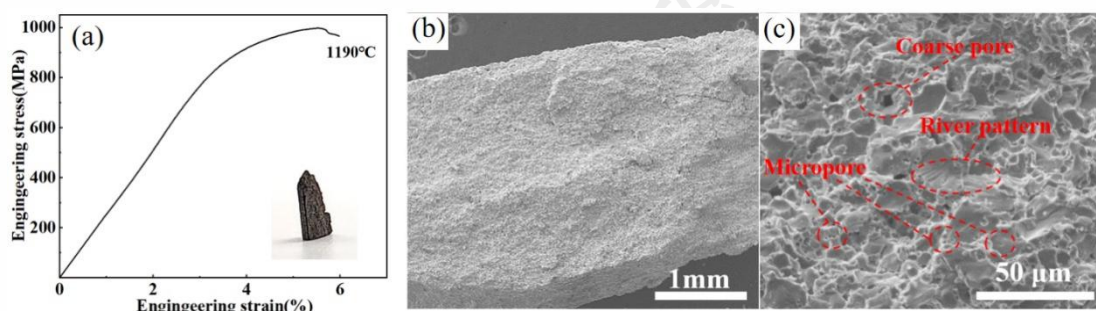


图 11 1190°C/4h 高熵合金的:(a)压缩曲线, (b,c)断口形貌

Figure.11 (a) Compression curve, (b, c) Fracture morphology of high entropy alloy sintered at 1190°C/4h

3 结论

(1) 采用机械合金化工艺制备了近球形的低密度 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末,其为 BCC 结构,晶格常数约为 2.88Å;粉末表面较粗糙,内部主要元素分布均匀;粒度分布为 6.72-67.52μm,平均粒径为 21.17μm。

(2) 正交实验结果表明,当粘结剂饱和度 60%、层厚 120μm 和铺粉速度 15pps 时, BJ3DP 打印的生坯致密度最高(约 44.7%)。生坯经过 1190°C/4h 烧结后,其块体

的致密度达到 91.6%。

(3) 在致密化烧结后, BCC 结构的 AlTiCrNiCu 高熵合金粉末转变为(B2+L₂₁)+BCC+FCC 多相结构块体材料。其中,基体相为 Al、Ti、Ni、Cu 和少量 Cr 组成的 B2 相,弥散分布着富 Cr 的 BCC 固溶体和少量富含 Cu、Al 元素的 FCC 固溶体。

(4) BJ3DP 打印-烧结后的 AlTiCrNiCu 低密度高熵

合金块体材料的压缩屈服强度为 840MPa, 抗压强度为 960MPa, 表现为脆性断裂。

参考文献 References

- [1] Averardi A, Cola C, Zeltmann S.E, et al. *Materials Today Communications* [J], 2020, 24: 100964.
- [2] Chen L, Chen W, Zhang S, et al. *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2023, 27: 4043.
- [3] Kumar A, Singh A, Suhane A. *Journal of Materials Research and Technology* [J], 2022, 17.
- [4] Dwivedi A, Koch C.C, Rajulapati K.V. *Materials Letters* [J], 2016, 183: 44.
- [5] Moravcik ., Cizek J, Zapletal J, et al. *Materials & Design* [J], 2017, 119: 141.
- [6] Zhu dezhi(朱德智), Wu jipeng(吴吉鹏), Liu shiwen(刘是文). *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2020, 49(11): 3875.
- [7] Zhang M , Ma Y , Dong W ,et al. *Materials Science & Engineering, A* [J], 2020(771-):771.
- [8] Yakın A., Şimşek T., Avar B., et al. *Applied Physics A* [J], 2022, 128(8): 686.
- [9] Lin Haitao(林海涛). *These for Master* (硕士学位论文) [D], Guangzhhou: South China University of Technology, 2023.
- [10] Wang qihang (王启航), Li jingjing(李静静), Hu shidong(胡时东), et al. *Transactions of nonferrous metals society of China* [J], 2024, 34(04): 1201.
- [11] Karlsson D, Lindwall G, Lundbäck A, et al. *Additive Manufacturing* [J], 2019, 27: 72.
- [12] Suprianto, Chen C.L. *Metals and Materials International* [J], 2023, 29(2): 420.
- [13] Zhou shilong(邹世龙). *These for Master* (硕士学位论文) [D], Guangzhhou: South China University of Technology, 2022.
- [14] Zhang M, Ma Y, Dong W, et al. *Materials Science and Engineering* [J], 2020, 771: 138566.
- [15] Ruan jianming(阮建明), Huang peiyun(黄培云). *Principles of Powder Metallurgy* [M], Beijing: China Machine Press, 2012.
- [16] Gao wei(高伟), Yu zhuhuan(余竹焕), Yan yawen(阎亚雯), et al. *Materials Engineering* [J], 2023, 51(02): 91.
- [17] Li H, Wang J, Yang H, et al. *Materials Characterization* [J], 2022, 191: 112156.
- [18] Shaw L., Luo H., Villegas J., et al. *Acta Materialia* [J], 2003, 51(9): 2647.
- [19] Xu Z, Zhu Z, Wang P, et al. *Additive Manufacturing* [J], 2020, 35: 101441.
- [20] Wang peiming(王培铭), Xu qianwei(许乾慰). *Materials Research Methods* [M], Science Press, 2005, 37.
- [21] Yang yu(杨宇), Chen junyu(陈俊宇), Ma tongxiang(马通祥), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J]. 2024, 51(9): 3182.
- [22] Zhangchao(张超), Liujie(刘杰), Wang xiaohua(王晓花), et al. *Rare Metal Materials and Engineering* [J]. 2022(007): 051.

Research on BJ3DP and sintering densification of AlTiCrNiCu low-density high entropy alloy prepared by mechanical alloying

Zhu Dezhi, Chen Haipeng, Cai Liangfu

(Guangdong Provincial Key Laboratory for Processing and Forming of Advanced Metallic Materials, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The binder jetting 3D printing (BJ3DP) process is currently a research hotspot. Generally, the powder bed printing process requires spherical powders, which limits the preparation and printing of some HEA powders with large melting point differences. This study mainly focuses on the BJ3DP printing-sintering behavior of non-spherical particles. The results showed that the near-spherical AlTiCrNiCu low-density HEA powder with BCC structure was prepared by mechanical alloying, with a particle size distribution of 6.72-67.52 μm and an average particle size of 21.17 μm , which met the requirements of the BJ3DP printing process. The results of the orthogonal experiment indicate that when the binder saturation is 60%, the layer thickness is 120 μm , and the powder feeding speed is 15 pps, the green density of BJ3DP printing is the highest (about 44.7%). After sintering at 1190°C for 4 hours, the density of the green body reaches 91.6%. The AlTiCrNiCu low-density HEA has a multiphase structure, with the B2 phase as the matrix, including BCC, FCC, and a small amount of L2₁ phase. The AlTiCrNiCu low-density HEA has high compressive properties, with a yield strength and compressive strength of approximately 840 MPa and 960 MPa, respectively. The research results provide ideas and reference for the BJ3DP printing and sintering of non-spherical metal powders, further expanding the application scope of metal powder BJ3DP printing and forming.

Key words: Binder jetting 3D printing; low density high entropy alloy; sinter ; Densification

Corresponding author: Zhu Dezhi, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Automobile Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Tel: 020-87113267, E-mail: mezhudz@scut.edu.cn