

17-4PH 不锈钢材料的金属熔丝成形及其制品力学性能研究

姜世杰^{1,2*} 许子沼¹ 李曙光¹ 王菲¹ 黄绪震³

1. 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳, 110819

2. 辽宁省机械装备动力学可靠性重点实验室, 沈阳, 110819

3. 北京海纳川汽车部件股份有限公司, 北京, 100021

摘要: 开发了三种 17-4PH 不锈钢/聚合物复合丝材, 分别为聚乳酸(PLA)单组分、PLA/苯乙烯(SEBS)两组分以及 PLA/高密度聚乙烯(HDPE)/乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)三组分黏合剂丝材。利用普通的桌面级熔丝成形设备成形生坯样件, 并使用箱式烧结炉研究了一步式热脱脂/烧结的可行性, 探究三种黏合剂系统复合丝材的可成形性。以 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材为原材料, 通过生坯成形—脱脂—烧结工艺过程制备了金属熔丝成形烧结样件, 并完成了密度、收缩率及静态力学性能等方面的研究。结果表明, 一步式热脱脂/烧结工艺易使样件出现氧化、不收缩等缺陷问题, 而采用两步式脱脂(即催化脱脂和热脱脂)再进行烧结的样件, 成形效果良好。Ultrafuse 17-4PH 烧结件的平均密度为 7.2 g/cm³, X、Y、Z 方向的收缩率分别为 15%、18%、20%, 最大拉伸强度可达 600 MPa, 最大弯曲强度约 1200 MPa, 硬度约为 232 HV。

关键词: 金属熔丝成形(MFFF); 增材制造; 生坯成形; 脱脂; 烧结; 力学性能

中图分类号: TH164

DOI:10.3969/j.issn.1004-132X.2025.03.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study on Forming and Mechanics Properties of 17-4PH Stainless Steel Parts Fabricated by MFFF Technique

JIANG Shijie^{1,2*} XU Zizhao¹ LI Shuguang¹ WANG Fei¹ HUANG Xuzhen³

1. School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang, 110819

2. Key Laboratory of Dynamics Reliability of Mechanical Equipment, Shenyang, 110819

3. Beijing Hainachuan Automotive Parts Co., Ltd., Beijing, 100021

Abstract: Three types of self-made 17-4PH metal/polymer composite filaments were developed, which were polylactic acid(PLA) single-component, PLA/styrene(SEBS) bi-component and PLA/high-density polyethylene(HDPE)/ethylene vinyl acetate(EVA) three-component composite filament. The ordinary fused filament fabrication(FFF) machine was then used to build green parts, and the feasibility of one-step thermal debinding/sintering was studied using a box sintering furnace. The formability of the self-made composite filaments was further explored. Finally, MFFF sintered parts were formed with Ultrafuse 17-4PH composite filament through the shaping-debinding-sintering(SDS) processes. The density, shrinkage and static mechanics properties were studied. Results indicate that the one-step thermal debinding/sintering process is prone to generate defects such as oxidation and non-shrinkage in the samples, while the samples processed with two-step debinding(i.e. catalytic debinding and thermal debinding) and then sintering have a good forming quality. The average density of Ultrafuse 17-4PH sintered parts is as 7.2 g/cm³, and the shrinkage in X, Y and Z direction are as 15%, 18% and 20% separately. The maximum tensile strength and bending strength may reach 600 MPa and 1200 MPa, respectively. The hardness is about 230 HV.

Key words: metal fused filament fabrication(MFFF); additive manufacturing; green part shaping; debinding; sintering; mechanics property

收稿日期: 2023-08-17

基金项目: 国家自然科学基金(51705068); 中央高校基本科研业务费专项资金(N2303019)

0 引言

金属熔丝成形(metal fused filament fabrication, MFFF)是以金属/聚合物复合丝材为原料,

通过生坯成形—脱脂—烧结工艺 (shaping-debinding-sintering, SDS) 获得致密化或半致密化金属制品的低成本金属增材制造技术。与其他金属增材制造技术相比, MFFF 具有设备体积小、质量小、成本低、材料利用率高、易于操作、绿色环保等诸多优势。鉴于成形原理, 该技术理论上可以完成任何金属材料的成形制造; 因无需考虑微重力环境下原材料 (金属粉末) 难以控制等问题, 该技术在航空航天领域更是有着极大的应用优势。因此, MFFF 技术受到越来越广泛的关注。

金属粉末/聚合物黏合剂复合丝材是 MFFF 技术的基础, 其中的黏合剂系统包含主要成分和骨架成分^[1]。主要成分的作用是在丝材融化后具有良好的流动性以便于材料的挤出, 完成生坯件的成形; 骨架成分则是在脱脂后保持零件的形状^[2-3]。复合丝材通常是由金属粉末和黏合剂按照一定的比例混合制成, 目前已经有市售的金属/聚合物复合丝材产品, 比如 BASF 公司生产的 Ultrafuse 17-4PH、Ultrafuse 316L 复合丝材 (聚甲醛基黏合剂体系^[4]) 以及 Markforged 公司生产的 Markforged 17-4PH 复合丝材等^[5], 还有学者自主研发了复合丝材, 给出了适用于生坯试样成形的复合丝材制备方法^[3,6-9]。文献^[10-14]也有类似记录, 但是具体的黏合剂配方大多是保密的。

为保证 MFFF 工艺质量, 要求熔融复合丝材必须具有良好的流动性。GONZALEZ-GUTIERREZ 等^[13,15]利用自主研发的复合丝材研究了生坯试样的成形条件, 结果表明, 金属粉末会导致复合丝材黏度增大; 升高熔融温度会降低黏度; 当熔融温度、成形速度和挤出倍数分别为 260 °C、80 mm/s 及 200% 时, 试样的成形质量最优。GODEC 等^[16]研究了过程参数 (熔融温度、挤出倍数及层厚) 对生坯件拉伸性能的影响, 结果表明, 提高熔融温度、挤出倍数或层厚可以改善生坯件的成形质量。THOMPSON 等^[17]使用自制的复合丝材成形零部件, 结果显示, 最佳挤出温度范围为 270~290 °C。

生坯零件成形以后需要进行脱脂工艺处理。SADAF 等^[3]使用单一组分黏合剂复合丝材为原料制备了生坯试样, 并只采用热脱脂方式去除黏合剂。研究发现, 热脱脂可以完全去除黏合剂, 试样无鼓包、开裂等缺陷, 金属粉末颗粒之间实现了点接触。热脱脂过程中升温速率应尽量缓慢, 以防止黏合剂分解挥发过快造成坯体开裂^[18]。文献^[9,11-12]以热塑性弹性体、石蜡等可溶性黏合剂系统复合丝材为原料完成生坯试样的制备,

然后采用两步式脱脂 (溶剂/热脱脂) 去除聚合物。此方法保证了脱脂试样足够的强度, 不会产生变形、开裂等问题。类似地, 文献^[19-21]中使用 BASF 的 Ultrafuse 丝材完成了生坯试样的成形, 采用催化脱脂去除坯体中的聚甲醛, 再用热脱脂方式去除剩余的黏合剂组分。结果表明, 此脱脂方式能够保持坯体形状良好, 不易产生变形及开裂缺陷, 脱脂效率高。

零件脱脂完成后, 金属粉末之间充满了气孔, 需要进行烧结以使零件致密化。学者们使用各类炉具和混合气氛进行烧结, 可使零件达到 97% 以上的致密度^[22-25]。

此外, 在 MFFF 制品的力学性能方面已有学者做了相关研究^[5,17,19,23,25-27], 结果表明, 水平方向的拉伸、弯曲强度最高; 竖直方向的拉伸、弯曲强度最低^[19,23]。

综上所述, 针对金属熔丝成形增材制造技术, 现有的研究主要集中在复合丝材的开发、过程参数的优化、烧结件拉伸性能的表征等方面, 而对烧结件弯曲和硬度等性能参数的辨识以及复合丝材组分、脱脂/烧结工艺过程的影响等方面的研究却鲜有涉及。针对此, 本文开发了三种不同的 17-4PH 金属/聚合物复合丝材, 研究不同的黏合剂系统对丝材属性的影响; 完成了三种丝材生坯零件的成形, 探究三种黏合剂系统复合丝材的成形条件; 此外, 以 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材为原料成形不同方向 (水平、竖直和侧置水平方向) 的静态力学性能生坯试样, 采用两步式脱脂 (催化脱脂和热脱脂) 然后烧结的方法获得纯金属试样, 并对其物理属性 (密度和收缩率) 和综合静态力学性能 (拉伸性能、弯曲性能和硬度) 进行了研究。

1 材料和方法

1.1 材料

本文自主研发了三种不同黏合剂系统的 17-4PH 不锈钢粉末 (球形气雾化粉末)/聚合物复合丝材, 分别是聚乳酸 (polylactic acid, PLA) 单组分、PLA/苯乙烯 (styrene ethylene butylene styrene, SEBS) 两组分以及 PLA/高密度聚乙烯 (high density polyethylene, HDPE)/乙烯-醋酸乙烯酯 (ethylene-vinyl acetate, EVA) 三组分黏合剂丝材。通过激光衍射分析 17-4PH 粉末粒度情况, 结果如图 1 所示, 粒径主要分布在 10~60 μm 之间, 最大体积占比的是 30 μm 颗粒。制备丝材过程中, 首先将金属粉末和黏合剂系统置入捏合机 (NHJ-1L) 加热并搅拌 3 h, 以保证材料充

分均匀混合;将混合物料冷却至室温以后,放入造粒机(BP-180)破碎成直径在 5 mm 以下的细小颗粒;然后利用单螺杆挤出机(Wellzoom)将颗粒物料挤出成直径 1.75 mm 的丝材,并经过送丝机构由自动卷绕装置收集。

文使用两种类型 FFF 设备进行试样的制备,型号分别为 FLSUN QQ(配备远程挤出机)和 Ender-3 S1 Pro(配备近程挤出机),如图 2 所示。

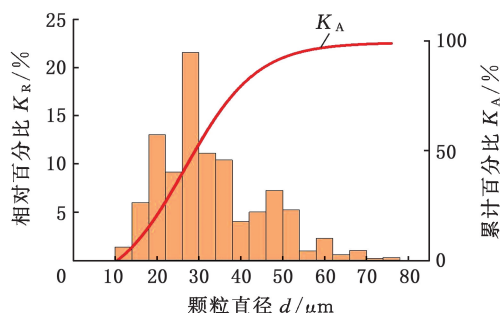


图 1 17-4PH 粉末的粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of 17-4PH powder

此外,本文还以 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材为原材料进行 MFFF 标准试样制备及其力学性能的研究。Ultrafuse 17-4PH 是一款聚甲醛基黏合剂的复合丝材,金属粉末体积分数占 40%,除聚甲醛外,黏合剂系统还包含其他组分,但确切组分是保密的。

1.2 生坯成形

为明确复合丝材成形生坯试样的可行性,本



(a)FLSUN QQ 设备 (b)Ender-3 S1 Pro 设备

图 2 FFF 设备

Fig.2 FFF machine

对于自制的复合丝材,进行小体积立方体和薄板试样的成形,重点关注成形可行性及工艺过程;对于 BASF 的 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材,成形标准拉伸、弯曲及硬度试样如表 1 所示,重点关注其静态力学性能,具体成形过程参数如表 2 所示。考虑到不同方向收缩率的各向异性,试样在 X 和 Y 方向尺寸放大 119%,Z 方向尺寸放大 125%。此外,为了分析静态力学性能的各向异性特点,制备了不同成形方向的试样,即水平、竖直及侧置水平三种成形方向的试样(图 3)。

表 1 静态力学性能试样模型及其尺寸

Tab.1 The physical model and dimensions of the samples for static mechanical property test

试样	模型	尺寸/mm			
		L	T	W	D
ASTM E8 标准拉伸试样		100	4	10	6
ASTM E290-14 标准弯曲试样		80	5	10	
硬度试样		10	10	10	

1.3 脱脂和烧结

针对自制的三种复合丝材和 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形的生坯试样,分别采用两种脱脂/烧结工艺过程:①对于自制丝材成形试样,采用一步式热脱脂(即黏合剂组分全部通过加热去除),然后直接进行烧结,整个脱脂/烧结过程在箱

式烧结炉(ZKQF-4-16,图 4a)中连续进行;②对于 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形试样,按照 BASF 推荐的工艺流程,采用两步式脱脂去除黏合剂后(即催化脱脂和热脱脂)再进行烧结。首先利用催化脱脂炉(D200-E,图 4b)进行催化脱脂以去除黏合剂中的主要成分聚甲醛,向炉中通入硝

表 2 过程参数设置

Tab.2 Settings of processing parameters

过程参数	设置
填充密度/%	100%
填充方式	直线
挤出倍数	1
喷嘴直径/mm	0.4
成形温度/℃	240
成形速度/(mm·s ⁻¹)	25
床温/℃	100
线宽/mm	0.4
层厚/mm	0.2

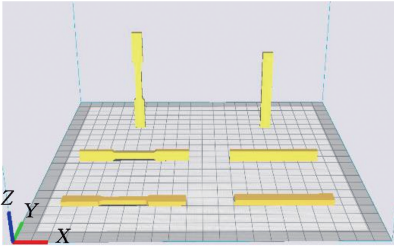


图 3 不同成形方向的静态力学性能试样

Fig.3 The samples for static mechanical property test processed with different forming direction

酸气体(30 mL/h),同时通入氮气(500 L/h),整个过程保持温度 105 ℃;然后使用真空烧结炉(S200-C,图 4c)进行热脱脂以去除剩余的聚合物。最后在炉中进行烧结,形成致密化纯金属零件。烧结曲线如图 5 所示,升温应该尽量快,以减少加工时间,但是升温太快会导致零件出现开裂等缺陷。采用 5 ℃/min 的升温速率,整个烧结过程在惰性气体环境(氩气或者干氢)中进行,必须保证炉内的氧含量足够低,炉内的气氛是完全惰性的,以避免零件发生氧化。

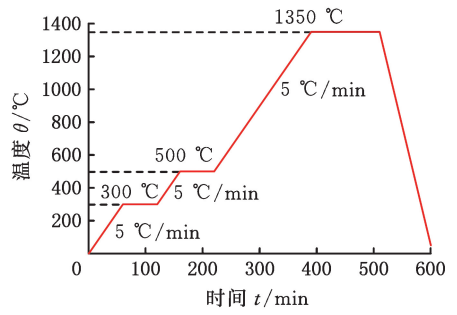


(a)ZKQF-4-16 箱式烧结炉 (b)D200-E 催化脱脂炉 (c)S200-C 真空烧结炉

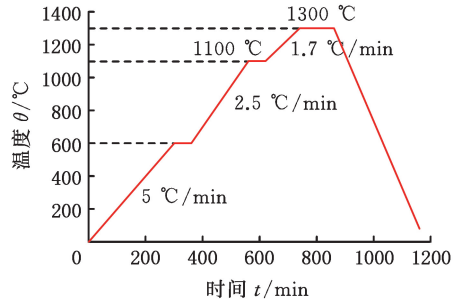
图 4 脱脂/烧结设备

Fig.4 Debinding/sintering machine

第一种复合丝材采用了 PLA 单一组分黏合剂系统,其热失重曲线如图 6a 所示。可以看出,PLA 在 300 ℃左右开始分解,320~370 ℃时加速分解,400 ℃以上时分解速度放缓(基本没有质量变化),500 ℃时完全分解。因此,针对 PLA 单一组分黏合剂丝材成形的试样脱脂/烧结过程如下:首先以 5 ℃/min 的升温速率升温至 300 ℃;然后以 1 ℃/min 的速率升温至 500 ℃并恒温保持 2 h,完成热脱脂过程;以 5 ℃/min 的速率升温至



(a)自制丝材



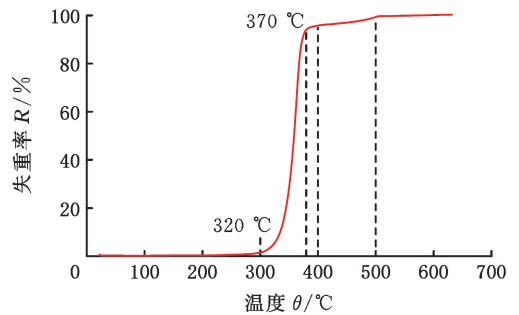
(b)Ultrafuse 17-4PH 复合丝材

图 5 脱脂/烧结工艺温度曲线

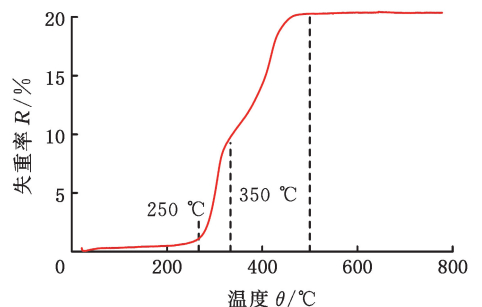
Fig.5 Heating curve of debinding/sintering process

最高烧结温度 1350 ℃(略低于 17-4PH 不锈钢粉末的熔点 1400 ℃),并且恒温保持 2 h;最后自然冷却,完成烧结工艺过程^[28-29]。

图 6b 所示为 PLA/SEBS 两组分黏合剂系统的热失重曲线,可见,此黏合剂系统受热分解时表现出两阶段过程,即 PLA 和 SEBS 两种材料热分解的差异。当温度达 250~350 ℃时,试样以 SEBS 分解为主,PLA 少量分解,试样的失重率在



(a)PLA 的热失重曲线



(b)PLA/SEBS 两组分黏合剂的热失重曲线

图 6 热重分析

Fig.6 Thermogravimetric analysis

350 °C 时为 10% 左右;当温度升至 350~500 °C 时,PLA 大量分解,直至 500 °C 时,试样失重率达 20%,质量停止变化,黏合剂完全去除。因此,针对 PLA/SEBS 两组分黏合剂丝材成形的试样脱脂/烧结过程如下:首先以 5 °C/min 的速率升温至 300 °C 并恒温保持 1 h 以充分分解 SEBS,使零件产生细小的孔隙;然后再以 5 °C/min 的速率升温至 500 °C 并恒温保持 1 h 以充分去除残余的黏合剂组分;热脱脂完成后直接进行烧结,仍以 5 °C/min 的速率升温至最高烧结温度 1350 °C,并且恒温保持 2 h,使金属颗粒之间产生固结;最后自然冷却,完成烧结过程。

类似地,针对 PLA/HDPE/EVA 三组分黏合剂复合丝材成形的试样,分别以 1 °C/min、0.75 °C/min 和 0.5 °C/min 的速率升温至 300 °C,并恒温保持 1 h,再以相同的速率升温至 500 °C,并恒温保持 1 h,完成热脱脂过程。然后以 5 °C/min 的速率升温至最高烧结温度 1350 °C,并恒温保持 2 h,最后自然冷却,完成烧结过程。

1.4 试样性能分析

根据阿基米德原理,使用固体密度计(SJ-600G)确定烧结试样的密度。利用游标卡尺分别测量生坯件和烧结件的三维尺寸,以分析确定各个方向的收缩率。

使用电子显微镜(JT-H360-4K)观测拉伸件(水平、竖直和侧置水平方向成形试样)宏观断口形貌,将拉伸断裂后的试样置于电子显微镜下,调整到合适放大倍数,对断口区域进行观测。主要观测两个方向(垂直和平行于纤维方向)。使用场发射扫描电子显微镜(MIRA3)观察自制三组分黏合剂丝材和 Ultrafuse 17-4PH 丝材的横截面微观形貌。

使用岛津疲劳试验机(EGF-EV101K1-040-1A)测试 MFFF 零件的拉伸性能和弯曲性能,如图 7 所示。所有的测试均采用位移速率控制,应变速率设定为 2 mm/min,整个测试过程在室温

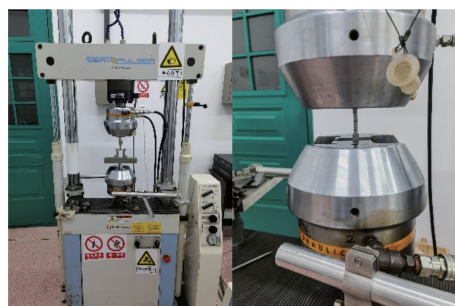


图 7 岛津疲劳试验机

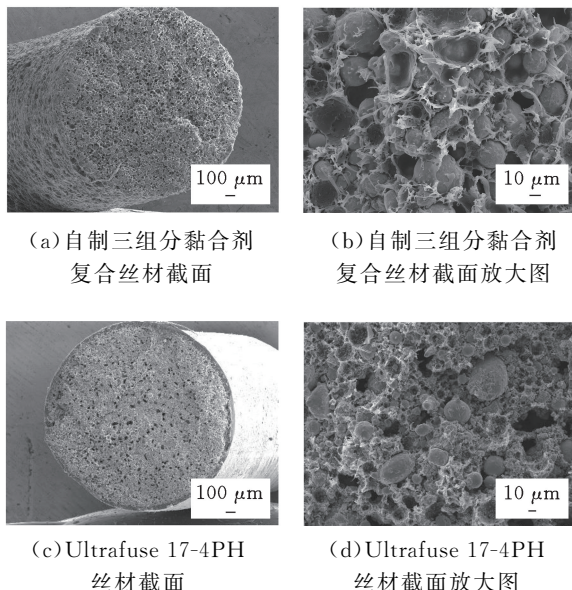
Fig.7 Shimadzu fatigue testing machine

下进行。使用维氏显微硬度计(HVS-50Z)测量 MFFF 零件的硬度,测试力为 98.07 N,施力时间为 15 s。在测量之前先依次用 80,100,120,180,240,360,600,1000,2000 目的 SiC 砂纸进行打磨处理,然后用抛光机对表面进行抛光处理。

2 结果与讨论

2.1 生坯成形

自制的三种复合丝材横截面的微观结构图像(图 8)与商用的 BASF Ultrafuse 17-4PH 复合丝材相比,金属粉末颗粒均匀分布在黏合剂中,丝材直径均匀性较好。制丝过程中发现,PLA 单一组分黏合剂丝材脆性明显,无法卷绕储存,且丝材直径不均匀,在成形时需要手动送料。成形的生坯试样如图 9a 所示,可见零件的成形精度不高,表面质量较差;PLA/SEBS 两组分黏合剂丝材脆性降低,能够卷绕收集,但在成形的过程中易发生断裂,稳定性和可靠性较差。成形的生坯试样如图 9b 所示,相较于单一组分黏合剂丝材,成形精度有所提高;PLA/EVA/HDPE 三组分黏合剂复合丝材柔韧性较好,相较于前两种丝材具有更好的成形稳定性和可靠性,成形的生坯试样如图 9c 所示。然而,自制的三种复合丝材的原料混合与直径均匀性明显不足,现阶段成形精度较低,光栅和纤维层的轮廓明显,甚至出现溢料或者填充不足的情况。此外,配备近程挤出机的 FFF 设备(ENDER-3 S1 Pro)成形质量较好,而配备远程挤出机的设备(FLSUN QQ)易发生喷嘴堵塞现象,难以成形,如图 9d 所示。



(a)自制三组分黏合剂复合丝材截面

(b)自制三组分黏合剂复合丝材截面放大图

(c)Ultrafuse 17-4PH 丝材截面

(d)Ultrafuse 17-4PH 丝材截面放大图

图 8 丝材横截面微观结构

Fig.8 Micro-structure of the filament's cross section

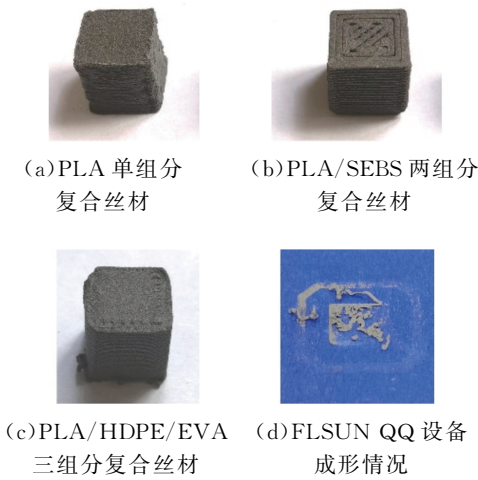


图 9 自制丝材成形的生坯试样

Fig.9 Green parts shaping with self-made filament

图 10 所示为使用 BASF Ultrafuse17-4PH 复合丝材成形的生坯零件,由于原料混合度与均匀性好,此丝材可以通过 0.4 mm 的喷嘴成形,生坯零件的分辨率更高,成形精度和质量也更好。

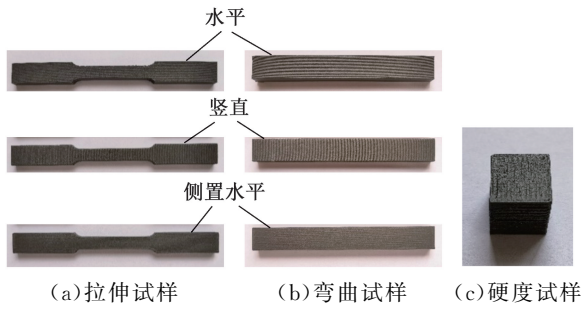


图 10 使用 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形的生坯试样

Fig.10 Green parts shaping with Ultrafuse 17-4PH composite filament

2.2 脱脂和烧结

针对自制的三种复合丝材,在箱式炉中连续进行一步式热脱脂和烧结工艺。按照 1.3 节所述过程,对 PLA 单组分黏合剂复合丝材成形试样进行脱脂/烧结,如图 11a 所示,烧结后的零件出现了塌陷。这是因为黏合剂只有单一组分,当温度达到熔点致使其分解挥发后,零件内部金属粉末因缺少黏合剂支撑散落,从而导致零件发生坍塌。因此,黏合剂系统应至少包含两种组分(主要成分和骨架成分)以保持脱脂过程的坯体形状。

按照图 4a 所示的升温过程,对 PLA/SEBS 两组分黏合剂丝材进行脱脂/烧结,如图 11b~图 11i 所示。图 11b 所示为 PLA/SEBS 两组分黏合剂丝材成形的脱脂试样,由图可知,脱脂后的零件没有出现缺陷,其失重率为 19.6%,脱脂率约为 98%,说明大部分聚合物黏合剂已经去除。图 11c、图 11d 所示分别为 PLA/SEBS 两组分黏合

剂丝材成形的烧结试样(1350 °C),由图可知,烧结后零件的尺寸没有收缩,并且质量增大 2.8 g。这是因为金属粉末在烧结过程中与炉内空气发生了氧化反应,生成的氧化物在增大零件质量的同时还会阻碍烧结传质过程^[25],导致零件尺寸不收缩,烧结失败。为改善烧结质量,分别采用了降低填充密度(利于黏合剂分解挥发)、降低升温速率(改善脱脂质量)及降低炉内空气密度(减少氧化反应)三种方法,图 11e 所示为降低填充密度的烧结试样,图 11f 所示为降低升温速率的烧结试样(5 °C/min 降至 2.5 °C/min),图 11g 所示为 -0.04 MPa 真空度下的烧结试样。可以看出,结果并不理想,零件氧化情况明显,烧结后尺寸仍然不收缩。另采用先抽真空,再通惰性气体(氮气, 1.6 L/min)的方法,如图 11h 所示,由图可知,虽然零件尺寸依旧不收缩,但质量基本不变,说明通入惰性气体可有效减少氧化反应。进一步,加大真空度(-0.09 MPa)及通入惰性气体流量(氮气, 5 L/min),零件产生了约 10% 的收缩率,失重率达 16%,如图 11i 所示。因此可以得出结论:烧结炉内真空度越高、惰性气体通入流量越大,则烧结试样成形质量越好。

类似地,按照图 4a 所示的升温过程对 PLA/EVA/HDPE 三组分黏合剂丝材进行脱脂/烧结,分别以 1, 0.75, 0.5 °C/min 的升温速率完成热脱脂再烧结,试样见图 11j~图 11l。尽管升温速率很小,零件还是出现了膨胀、开裂等问题。这可能是由于多种组分黏合剂(3 种及以上)在热分解过程中因存在差异而导致黏合剂无法及时挥发排出,从而出现鼓包、开裂等缺陷。因此,针对多组分黏合剂丝材成形的试样,建议采用两步式脱脂

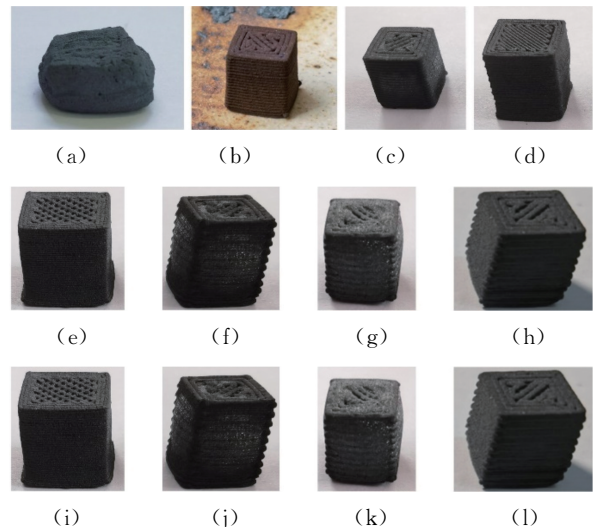
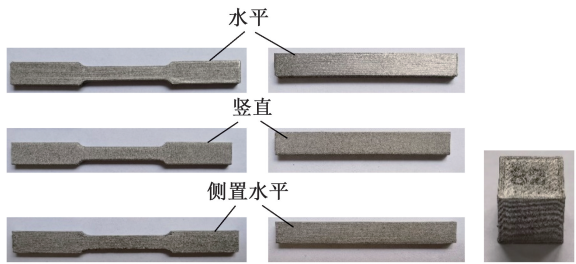


图 11 脱脂/烧结试样

Fig.11 The debinding/sintered parts

工艺再进行烧结的方式以成形纯金属试样。

对于 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形的生坯试样,按照 BASF 推荐的工艺过程完成脱脂/烧结(即采用催化脱脂和热脱脂两步式脱脂工艺再进行烧结,图 4b 所示),烧结后的试样如图 12 所示。可见,试样形状保持良好、成形质量高,无膨胀、裂纹等缺陷问题。对比生坯试样,零件尺寸产生了明显的各向异性收缩,长度、厚度及宽度方向平均收缩率分别约为 15%、20%及 19%,与文献[30]结果基本一致。因此,不同成形方向的烧结试样尺寸明显不同。图 13 展示了水平、竖直和侧置水平方向成形试样分别在 X、Y 和 Z 方向上的收缩率,可见,水平试样在 X 方向的收缩率最小,Y 和 Z 方向的收缩率相差不大;而竖直试样则与水平试样情况相反,X 方向的收缩率最大。这是因为逐层累加的成形过程使生坯件内部纤维之间和纤维层之间存在着孔隙,沿纤维方向的孔隙率远小于纤维之间,孔隙作为空位源更容易发生物质传质,因此,纤维之间产生的收缩率要大于纤维方向上的收缩率。



(a) 拉伸试样 (b) 弯曲试样 (c) 硬度试样

图 12 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形烧结试样

Fig.12 Sintered parts formed with Ultrafuse 17-4PH composite filament

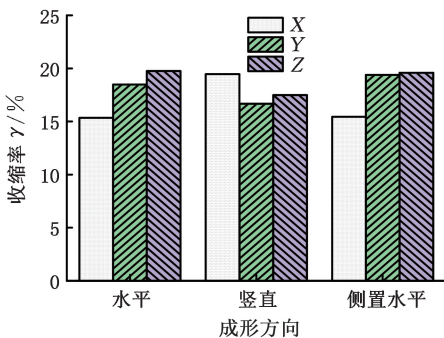


图 13 成形方向对试样收缩率的影响

Fig.13 Effect of forming direction on shrinkage of samples

MFFF 生坯试样由于特殊的成形过程不可避免地存在孔隙缺陷,烧结工艺会减小甚至消除孔隙,致使零件的平均密度达 7.19 g/cm^3 ,相对理论烧结密度为 93%。研究还发现,水平和侧置水平

方向成形的拉伸试样相对烧结密度分别为 92.06%和 92.75%,小于竖直方向成形试样(95.12%),而弯曲试样的差异则不明显。本文烧结试样的成形效果良好,与文献[23,31-32]结果基本一致,如表 3 所示。

表 3 本研究测得的密度与现有文献的比较

Tab.3 Comparison between the density results of this study and those of references

来源	材料	相对密度/%
本文	Ultrafuse 17-4PH	95.12
文献[23]	Markforged 17-4PH	98
文献[31]	PolyMIM 17-4PH	96.5
文献[32]	Markforged 17-4PH	98
	Ultrafuse 17-4PH	95.4

2.3 机械性能

2.3.1 拉伸性能

图 14 为 Ultrafuse 17-4PH 拉伸试样的应力-应变曲线。由拉伸试验结果可以看出,试样的抗拉强度具有明显各向异性特点。成形方向为侧置水平时, Ultrafuse 17-4PH 的拉伸强度最大为 600 MPa,水平试样的拉伸强度次之,约为 520 MPa,竖直试样的拉伸强度最低,约为 290 MPa。造成此现象的原因主要有两个方面:①MFFF 生坯试样是通过逐层沉积材料的方式成形的,具有明显的层状结构。试样在脱脂/烧结工艺中,金属粉末颗粒之间发生传质过程,零件产生整体的线性收缩,层状结构形式没有发生改变(图 15)。水平试样和侧置水平试样的纤维方向平行于拉伸方向,在外力作用下,零件的强度主要取决于材料本身的强度(断口是不规则的,如图 16a 和图 16b 所示)。因此,水平和侧置水平方向的试样拉伸强度相差不大。竖直方向成形试样的纤维方向垂直于拉伸方向,在外力作用下,零件的强度主要取决于层与层之间的黏结力(断口较平齐,位于层与层之间的结合处,如图 16c 所示),由于孔隙的存在,该黏结强度明显弱于纤维材料本身。②由于 MFFF

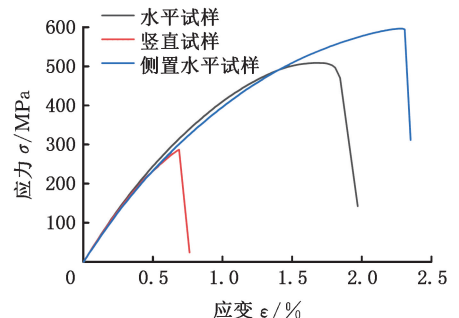


图 14 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形烧结件拉伸应力-应变曲线

Fig.14 Tensile stress-strain curves of sintered parts formed with Ultrafuse 17-4PH composite filament

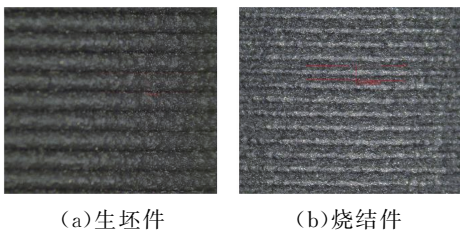


图 15 生坯件和烧结件表面放大图像

Fig.15 The surface magnification images of green part and sintered part

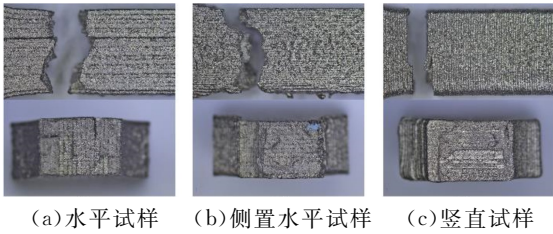


图 16 拉伸试样断口形貌

Fig.16 Fracture morphology of tensile test samples

工艺特点, 在生坯成形以后, 纤维之间及层与层之间均分布着孔隙, 水平和侧置水平试样的孔隙垂直于截面, 而竖直试样的孔隙则平行于截面, 如图 17 所示。烧结后, 这些孔隙明显减小但不会完全消失, 水平和侧置水平试样的截面孔隙率明显小于竖直试样, 因此拉伸强度更好。极限拉伸强度与文献[26, 31]的研究结果(分别为 760 MPa 和 696 MPa)较为接近, 高于文献[33]的研究结果(314 MPa), 如表 4 所示。

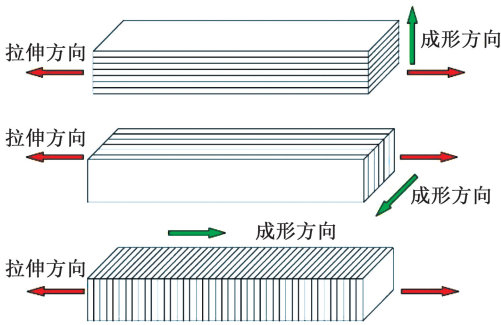


图 17 拉伸方向和成形方向示意图

Fig.17 Schematic graph of tensile direction and forming direction

表 4 本研究测得的拉伸强度与现有文献的比较

Tab.4 Comparison between the tensile strength results of this study and those of references

来源	材料	拉伸强度/MPa
本文	Ultrafuse 17-4PH	620
文献[32]	Ultrafuse 17-4PH	760
文献[26]	自制 17-4PH 复合丝材	696
文献[33]	Ultrafuse 316L	314

2.3.2 弯曲性能

图 18 为不同成形方向试样的弯曲应力-应变

曲线。由实验结果可以看出, Ultrafuse 17-4PH 烧结件不同成形方向的弯曲性能存在各向异性。当成形方向为侧置水平时, 弯曲强度取得最大值, 达 1200 MPa, 竖直方向成形的零件弯曲强度次之, 约为 1050 MPa, 水平试样的弯曲强度最低, 在 900 MPa 左右。此各向异性原因与上文类似, 即归结于烧结试样的层状结构及孔隙问题^[23]。与文献[17, 23, 27, 34]记录的不锈钢试样弯曲性能相比较, 本文烧结试样成形效果良好, 如表 5 所示。如果将烧结件看作是层状的结构, 则本文假设每一层都是牢固结合的。如图 19 所示, 对于水平和侧置水平试样, 单层的横截面积相同, 但是单层的抗弯截面系数不同, 由于单层的宽度远大于厚度, 因此侧置水平试样单层的抗弯截面系数大于水平试样, 在承受相同的弯矩下更不容易发生破坏。对于竖直试样, 在弯矩的作用下更倾向于发生层滑动和层分离。当零件承受弯曲载荷时, 中性层以下的部分承受拉应力, 中性层以上的部分承受压应力, 对于一般的金属材料, 抗压强度往往大于抗拉强度, 所以弯曲破坏往往先在拉伸区域出现裂纹, 进而导致零件的破坏。

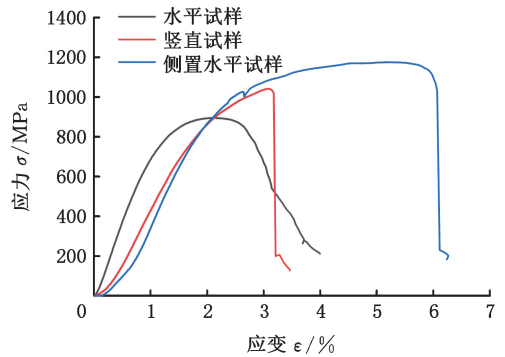


图 18 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形烧结件弯曲应力-应变曲线

Fig.18 Bending stress-strain curves of sintered parts formed with Ultrafuse 17-4PH composite filament

表 5 本研究测得的弯曲强度与现有文献的比较

Tab.5 Comparison between the bending strength results of this study and those of references

作者	材料	弯曲强度/MPa
本文	Ultrafuse 17-4PH	1200
文献[23]	Markforged 17-4PH	1600
文献[34]	Markforged 17-4PH	1550
文献[27]	Ultrafuse 316	650
文献[17]	自制 316L 复合丝材	1100

2.3.3 硬度

图 20 所示为 MFFF 烧结试样顶部和侧面不同的宏观形貌(各向异性特点), 顶部可见明显的光栅纤维轮廓, 而侧面则具有明显的分层结构特点。对 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形试样的顶部和侧面分别测量了维氏显微硬度, 见表 6。

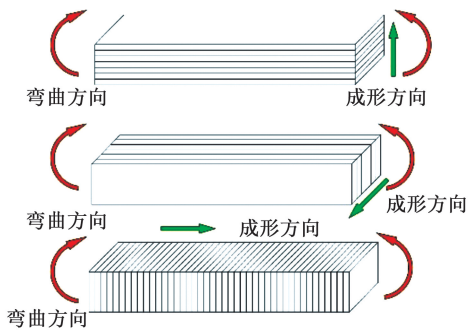


图 19 弯曲方向和成形方向示意图

Fig.19 Schematic graph of bending direction and forming direction

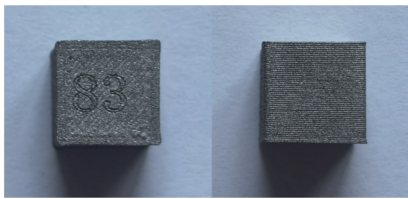


图 20 维氏硬度试样的宏观形貌

Fig.21 Morphology of Vickers hardness test samples

表 6 Ultrafuse 17-4PH 复合丝材成形烧结试样
维氏硬度测量值

Tab.6 Vickers hardness measurements of sintered parts formed with Ultrafuse 17-4PH composite filament

	测试 1 HV	测试 2 HV	测试 3 HV	HV 平均值
侧面	219	223	229	224±5.03
顶面	235	226	234	232±4.93

烧结试样侧面硬度平均值为 224 HV, 顶部硬度平均值为 232 HV, 与文献[31-32]结果基本一致, 如表 7 所示。结果表明, 烧结试样的表面硬度与测试位置、成形方向等过程参数无关, 仅取决于金属材料本身, 具有各向同性特点。

表 7 本研究测得的硬度与现有文献的比较

Tab.7 Comparison between the hardness results of this study and those of references

来源	材料	维氏硬度/HV
本文	Ultrafuse 17-4PH	232
文献[3]	自制 316L 复合丝材	285
文献[31]	PolyMIM 17-4PH	400
文献[32]	Ultrafuse 17-4PH	280
	Markforged 17-4PH	307

3 结论

本文研究了 MFFF 试样的成形、脱脂和烧结过程, 以及烧结件的静态力学性能, 结论如下。

1) PLA 单组分黏合剂丝材太脆, 无法卷绕收集, 需要手动进料完成生坯成形; PLA/SEBS 两组分黏合剂丝材脆性得到了改善, 但是成形生坯的稳定性和可靠性均较差; PLA/HDPE/EVA 三组分黏合剂丝材表现出良好的柔韧性, 成形稳定

可靠。考虑脱脂烧结过程, 黏合剂至少要有两种组分(主要成分和骨架成分), 否则脱脂/烧结过程中易出现塌陷问题; 多组分黏合剂丝材成形的试样应采用两步式脱脂再进行烧结, 以避免产生缺陷。

2) 对于自制的三种不同组分黏合剂的复合丝材, 可以采用配备 0.4 mm 喷嘴的近程挤出机成形试样, 而采用远程挤出则会导致喷嘴堵塞, 需更换更大直径的喷嘴才能成形试样。因此, 当丝材的强度较低时, 应配备近程挤出机设备成形试样。

3) 脱脂/烧结过程中, 必须严格控制炉内的氧含量, 真空度越高或惰性气体的通入量越大, 成形质量越好; 只有坯体不发生氧化, 传质过程才能发生, 零件才会收缩, 产生致密化; 脱脂/烧结过程中, 升温越慢, 坯体形状保持情况越好。

4) Ultrafuse 17-4PH 烧结件的收缩率在不同成形方向上存在各向异性, 水平试样在 X 方向的收缩率最小, Y 和 Z 方向的收缩率相差不大; 而竖直试样则与水平试样情况相反, X 方向的收缩率最大, 而 Y 和 Z 方向的收缩率仍基本一致。Ultrafuse 17-4PH 成形试样在烧结后平均密度达 7.19 g/cm^3 , 相对理论烧结密度为 93%。

5) Ultrafuse 17-4PH 烧结件的拉伸强度最高可达 600 MPa, 侧置水平方向和水平方向试样强度基本一致, 竖直方向拉伸强度最低; 弯曲强度最大约 1200 MPa, 侧置水平方向弯曲强度最大, 竖直方向次之, 水平方向最低; 维氏显微硬度值约为 232 HV。

参考文献:

- [1] ROSHCHUPKIN S, KOLESOV A, TARAKHOVSKIY A, et al. A Brief Review of Main Ideas of Metal Fused Filament Fabrication[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 38:2063-2067.
- [2] RAMKUMAR P, RIJWANI T. Additive Manufacturing of Metals and Ceramics Using Hybrid Fused Filament Fabrication[J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2022, 44(10):455.
- [3] SADAF M, BRAGAGLIA M, NANNI F. A Simple Route for Additive Manufacturing of 316L Stainless Steel via Fused Filament Fabrication[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 67:141-150.
- [4] GONG Haijun, CRATER C, ORDONEZ A, et al. Material Properties and Shrinkage of 3D Printing Parts Using Ultrafuse Stainless Steel 316LX Filament[J]. MATEC Web of Conferences, 2018, 249: 01001.

- [5] ALKINDI T, ALYAMMAHI M, SUSANTYOKO R A, et al. The Effect of Varying Specimens' Printing Angles to the Bed Surface on the Tensile Strength of 3D-printed 17-4PH Stainless-steels via Metal FFF Additive Manufacturing[J]. *MRS Communications*, 2021, 11(3):310-316.
- [6] KUROSE T, ABE Y, SANTOS M V A, et al. Influence of the Layer Directions on the Properties of 316L Stainless Steel Parts Fabricated through Fused Deposition of Metals[J]. *Materials*, 2020, 13(11):2493.
- [7] PRATHUMWAN R, SUBANNAJUI K. Fabrication of a Ceramic/Metal($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$) Composite by 3D Printing as an Advanced Refractory with Enhanced Electrical Conductivity[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(54):32301-32308.
- [8] THÉZÉ A, GUINAULT A, RÉGNIER G, et al. Fused Filament Fabrication Process Window for Good Interlayer Bonding: Application to Highly Filled Polymers in Metallic Powder[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2022, 62(2):336-348.
- [9] KAN Xinfeng, YANG Dengcui, ZHAO Zhengzhi, et al. 316L FFF Binder Development and Debinding Optimization [J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(11):116515.
- [10] NÖTZEL D, EICKHOFF R, PFEIFER C, et al. Printing of Zirconia Parts via Fused Filament Fabrication[J]. *Materials*, 2021, 14(19):5467.
- [11] ZHANG Yaozhong, BAI Shengyuan, RIEDE M, et al. A Comprehensive Study on Fused Filament Fabrication of Ti-6Al-4V Structures[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34:101256.
- [12] NARANJO J A, BERGES C, GALLEGO A, et al. A Novel Printable High-speed Steel Filament: towards the Solution for Wear-resistant Customized Tools by AM Alternative[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 11:1534-1547.
- [13] GONZALEZ-GUTIERREZ J, DURETEK I, HOLZER C, et al. Filler Content and Properties of Highly Filled Filaments for Fused Filament Fabrication of Magnets[C]// *SPE ANTEC 2017*. Anaheim, 2017:165-168.
- [14] FRIEDERICI V, BRUININK A, IMGRUND P, et al. Getting the Powder Mix Right for Design of Bone Implants[J]. *Metal Powder Report*, 2010, 65(7):14-16.
- [15] GONZALEZ-GUTIERREZ J, GODEC D, KUKLA C, et al. Shaping, Debinding and Sintering of Steel Components via Fused Filament Fabrication [C]// *16th International Scientific Conference on Production Engineering*. Zadar, 2017:99.
- [16] GODEC D, CANO S, HOLZER C, et al. Optimization of the 3D Printing Parameters for Tensile Properties of Specimens Produced by Fused Filament Fabrication of 17-4PH Stainless Steel[J]. *Materials*, 2020, 13(3):774.
- [17] THOMPSON Y, GONZALEZ-GUTIERREZ J, KUKLA C, et al. Fused Filament Fabrication, Debinding and Sintering as a Low Cost Additive Manufacturing Method of 316L Stainless Steel[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 30:100861.
- [18] KUKLA C, CANO S, KAYLANI D, et al. Debinding Behaviour of Feedstock for Material Extrusion Additive Manufacturing of Zirconia [J]. *Powder Metallurgy*, 2019, 62(3):196-204.
- [19] CAMINERO M Á, ROMERO A, CHACÓN J M, et al. Additive Manufacturing of 316L Stainless-steel Structures Using Fused Filament Fabrication Technology: Mechanical and Geometric Properties[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2021, 27(3):583-591.
- [20] QUARTO M, CARMINATI M, D'URSO G. Density and Shrinkage Evaluation of AISI 316L Parts Printed via FDM Process[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2021, 36(13):1535-1543.
- [21] AIT-MANSOUR I, KRETZSCHMAR N, CHEKUROV S, et al. Design-dependent Shrinkage Compensation Modeling and Mechanical Property Targeting of Metal FFF[J]. *Progress in Additive Manufacturing*, 2020, 5(1):51-57.
- [22] ABEL J, SCHEITHAUER U, JANICS T, et al. Fused Filament Fabrication(FFF) of Metal-ceramic Components[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2019(143):57693.
- [23] SUWANPREECHA C, MANONUKUL A. On the Build Orientation Effect in As-printed and As-sintered Bending Properties of 17-4PH Alloy Fabricated by Metal Fused Filament Fabrication[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2022, 28(6):1076-1085.
- [24] OBASI G C, FERRI O M, EBEL T, et al. Influence of Processing Parameters on Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy Fabricated by MIM [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(16/17):3929-3935.
- [25] THOMPSON Y, ZISSEL K, FÖRNER A, et al. Metal Fused Filament Fabrication of the Nickel-base Superalloy IN 718[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(21):9541-9555.
- [26] GONZALEZ-GUTIERREZ J, ARBEITER F,

- SCHLAUF T, et al. Tensile Properties of Sintered 17-4PH Stainless Steel Fabricated by Material Extrusion Additive Manufacturing[J]. *Materials Letters*, 2019, 248:165-168.
- [27] TOSTO C, TIRILLÒ J, SARASINI F, et al. Fused Deposition Modeling Parameter Optimization for Cost-effective Metal Part Printing[J]. *Polymers*, 2022, 14(16):3264.
- [28] MOUSAPOUR M, SALMI M, KLEMETTINEN L, et al. Feasibility Study of Producing Multi-metal Parts by Fused Filament Fabrication (FFF) Technique[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, 67:438-446.
- [29] WEI Xueying, BEHM I, WINKLER T, et al. Experimental Study on Metal Parts under Variable 3D Printing and Sintering Orientations Using Bronze/PLA Hybrid Filament Coupled with Fused Filament Fabrication[J]. *Materials*, 2022, 15(15):5333.
- [30] LÉONARD F, TAMMAS-WILLIAMS S. Metal FFF Sintering Shrinkage Rate Measurements by X-ray Computed Tomography[J]. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 2022, 37(5):631-644.
- [31] SINGH G, MISSIAEN J M, BOUVARD D, et al. Additive Manufacturing of 17-4PH Steel Using Metal Injection Molding Feedstock: Analysis of 3D Extrusion Printing, Debinding and Sintering[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 47:102287.
- [32] LAVECCHIA F, PELLEGRINI A, GALANTUCCI L M. Comparative Study on the Properties of 17-4 PH Stainless Steel Parts Made by Metal Fused Filament Fabrication Process and Atomic Diffusion Additive Manufacturing[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2023, 29(2):393-407.
- [33] KEDZIORA S, DECKER T, MUSEYIBOV E, et al. Strength Properties of 316L and 17-4 PH Stainless Steel Produced with Additive Manufacturing[J]. *Materials*, 2022, 15(18):6278.
- [34] HENRY T C, MORALES M A, COLE D P, et al. Mechanical Behavior of 17-4 PH Stainless Steel Processed by Atomic Diffusion Additive Manufacturing[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2021, 114(7):2103-2114.
- (编辑 王旻玥)
-
- 作者简介:**姜世杰*,男,1985年生,博士研究生。研究方向为熔丝成形增材制造技术。获专利授权10项。发表论文50余篇。E-mail:jiangsj@me.neu.edu.cn.
- 本文引用格式:**
姜世杰,许子沼,李曙光,等.17-4PH 不锈钢材料的金属熔丝成形及其制品力学性能研究[J]. *中国机械工程*, 2025, 36(3):593-603. JIANG Shijie, XU Zizhao, LI Shuguang, et al. Study on Forming and Mechanics Properties of 17-4PH Stainless Steel Parts Fabricated by MFFF Technique[J]. *China Mechanical Engineering*, 2025, 36(3):593-603.
-
- (上接第 592 页)
- YANG Ruixing. Surface Morphology Control and Multi-field Coupling Simulation of Stainless Steel Powder SLM Forming Process[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2020.
- [18] 曲睿智,黄良沛,肖冬明.选择性激光熔化过程中熔池演变与金属飞溅特性数值模拟[J]. *航空学报*, 2022, 43(4):398-417.
- QU Ruizhi, HUANG Liangpei, XIAO Dongming. Numerical Simulation of Melt Pool Evolution and Metal Spattering Characterization during Selective Laser Melting Processing[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2022, 43(4):398-417.
- [19] 赵金猛,卢林,王静荣,等.激光选区熔化 Ti6Al4V 在介观尺度下的热力学行为与缺陷:数值模拟与实验验证[J]. *材料导报*, 2021, 35(增刊 2):410-416.
- ZHAO Jinmeng, LU Lin, WANG Jingrong, et al. Thermodynamic Behavior and Defects of Laser Selective Melting Ti6Al4V at Mesoscopic Scale: Numerical Simulation and Experimental Verification[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(S2):410-416.
- [20] WU Dongsheng, HUA Xueming, YE Dingjian, et al. Understanding of Humping Formation and Suppression Mechanisms Using the Numerical Simulation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 104:634-643.
- [21] JAVIDRAD H R, SALEMI S. Effect of the Volume Energy Density and Heat Treatment on the Defect, Microstructure, and Hardness of L-PBF Inconel 625[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, 51(11):5880-5891.
- (编辑 王旻玥)
-
- 作者简介:**李新宇*,男,1985年生,副教授。研究方向为绿色制造、再制造与回收再资源化。E-mail:lixinyu@hfut.edu.cn.
- 本文引用格式:**
李新宇,周永铎.铝锰钨铅选区激光熔化成形过程介观尺度数值模拟[J]. *中国机械工程*, 2025, 36(3):584-592. LI Xinyu, ZHOU Yonghua. Mesoscale Numerical Simulation of SLM Processes for Al-Mn-Se-Zr[J]. *China Mechanical Engineering*, 2025, 36(3):584-592.