

文章编号: 1001-3806(2005)02-0183-04

激光选区烧结工艺中的金属粉末材料

齐海波, 颜永年*, 林峰, 张人佶
(清华大学 机械系, 北京 100084)

摘要: 通过介绍激光选区烧结工艺中的主要金属粉末材料, 指出了该工艺对金属粉末材料的要求及选择和设计原则, 明确了金属粉末材料应在成形精度、成形速度、成形件强度及成本等方面与工艺相匹配, 并提出了适合金属件直接快速制造的金属粉末材料的发展和改进方向。

关键词: 激光选区烧结; 金属直接快速制造; 金属粉末; 快速制造

中图分类号: TN249; TG14 **文献标识码:** A

Metal powders of selective laser sintering

QI Hai-bo, YAN Yong-nian, LIN Feng, ZHANG Ren-ji

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The main metal powders of selective laser sintering (SLS) are introduced. The demands and principles of material choice and design of SLS are pointed out. Metal powders must fit with SLS technology in the aspect of forming precision, speed, strength and cost. The development tendency of metal powders is put forward.

Key words: selective laser sintering; direct metal rapid manufacturing; metal powders; rapid manufacturing

引 言

激光选区烧结 (selective laser sintering, SLS) 是由美国德州大学奥斯汀分校的 DECHARD 于 1989 年研制成功的一种快速成形方法^[1]。它利用粉末材料在激光照射下烧结的原理, 在计算机的控制下按照截面轮廓的信息进行有选择的烧结, 层层堆积成形。烧结的粉末材料主要有塑料粉、蜡粉、金属粉及陶瓷粉等。由于烧结金属粉末或覆膜金属粉末可以进行金属件的直接快速制造, 从而使得其在快速制造领域得到了广泛的关注和研究。为了获得优质的成形件, 除工艺、设备和软件等重要条件外, 金属粉末材料是一个关键的因素。作者通过阐述目前 SLS 中使用的金属粉末材料状况, 分析各种材料的特点, 并指出 SLS 中可能使用的金属粉末材料及其发展方向。

1 激光选区烧结工艺金属粉末材料的设计原则

采用 SLS 工艺烧结金属粉末材料的研究机构主要有被美国 3D System 公司收购的 DTM 公司和德国的 EOS GmbH 公司^[2]。DTM 公司是世界上第一家将 SLS 工艺进行商品化的公司, 设备名称为 Sinterstation。

作者简介: 齐海波 (1972-), 男, 博士研究生, 主要从事快速制造方面的研究和开发工作。

*通讯联系人。E-mail: dmeyn@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2004-03-15; 收到修改稿日期: 2004-05-13

德国 EOS GmbH 公司的前身主要以研究粉末冶金无收缩烧结铜粉材料为主, 其开发出金属粉末直接激光烧结工艺 (direct metal laser sintering, DMLS), EOS 公司金属件直接制造的设备主要有 EOS NT M 250, EOS NT M 250 Xtend 和 EOS NT M 270。

在 SLS 工艺研究初期, 人们一直试图对某种单一成分的金属材料进行烧结^[3], 如铜、铅、锡及锌等低熔点金属, 但是发现在烧结过程中很容易产生“球化”现象: 当输入的能量不太大时, 成形易得到由一串圆球组成的扫描线; 当输入的能量足够高时, 成形易得到半椭圆形连续的烧结线, 但激光功率越高, 烧结过程中粉末飞溅现象越严重, 影响成形尺寸精度。“球化”现象产生的原因主要与粉末熔化后液体质点的受力情况有关。液体质点对固体金属粉末的作用力远比松散的固体金属粉末之间的作用力大, 结果导致金属粉末被液体质点粘附形成较大的球体, 激光功率越大, 球的直径也越大。

为了改善成形质量, 减少球化现象的发生, 人们将 SLS 工艺中材料组成的注意力转向了多元系液相烧结。多元系液相烧结基本上有两种^[4]: 一种是使用具有不同化学性质的粉末混合物, 该混合物的液相来自低熔点组元的熔化或者低熔共晶物的形成; 另一种是将预合金化的粉末加热到固相线温度和液相线温度之间的温度, 进行超固相线温度烧结。目前, 比较成熟的多元系液相烧结工艺是前一种, 即采用一种金属粉末

加粘结剂均匀混合,通过熔化熔点较低的粉末填充烧结体内的孔隙,获得致密的烧结产品。

基于多元系液相烧结工艺能解决“球化”现象的原因,DTM公司和 EOS公司都推出了 SLS直接制造金属件的金属粉末系。DTM公司使用的烧结材料主要是聚合物包裹的金属粉末,烧结成的绿件强度低,干燥脱湿后,需要放入高温炉膛内进行烧结、渗铜,最后生成表面密实的零件。EOS公司研制的烧结材料则是由含有不同熔点不同收缩率的金属化合物组成的金属粉

末,它可以直接烧结成致密的零件,不需要后处理,而且不需要功率特别大的激光器。

2 现有的金属粉末材料

虽然有很多单位致力于 SLS工艺的金属粉末材料研究,但目前已经商品化的金属粉末材料还是以 3D Systems (DTM)公司和 EOS GmbH公司为主。表 1中罗列了 3D Systems(DTM)公司和 EOS GmbH公司已经商品化的主要烧结金属粉末材料的成分、粒径、后处理

表 1 DTM公司和 EOS公司商品化的金属粉末材料

材料名称	成分	平均粒径 / μm	浸渗处理	力学性能		用途及使用寿命	推出时间
				拉伸强度 / MPa	硬度		
3D Systems(D TM)公司							
CopperPolyamide	铜/聚酰胺复合粉	N/A	不需要	35.9	HRD75	注塑模 100~400件/副	N/A
RapidSteel 1.0	覆膜碳钢粉(碳钢+铜)	55	渗纯铜	475	HRB75	注塑模	1996年
RapidSteel 2.0	覆膜钢粉(316L不锈钢+青铜)	45	渗青铜	580	HRC22	注塑模 10万件/副 金属模上百件/副	1998年
LaserForm ST-100	覆膜不锈钢粉	23-34	渗青铜	510	HRB87	注塑模、金属件	2000年
LaserForm ST-200	覆膜 420不锈钢粉	N/A	渗青铜	435	HRB79	金属件、注塑模、压铸模	2002年
LaserForm A6	覆膜钢粉	N/A	N/A	610	HRC20 ¹	注塑模、复杂零件	2003年
EOS公司							
EOSNTM Cu3201	Ni, CuSn, Cu ₃ P混合物	30	渗树脂	120	HB43-84	注塑模 1000件/副	1997年
DirectSteel 50-V1	钢粉(混有青铜及镍粉)	50 ²	不需要	500	HB180-220	功能件、压铸模、注塑模 10万件/副	1999年
DirectSteel 20-V1	钢粉(混有青铜及镍粉)	20	不需要	600	HB150-250	功能件、注塑模、压铸上千件/副	2001年
DirectMetal 50	青铜粉	50	渗树脂	200	HB90-120	金属原型、注塑模	N/A
DirectMetal 20	青铜粉	20	不需要	400	N/A	金属原型、注塑模	2001年

注:1—采用 LaserForm A6粉末成形的零件热处理后硬度能达到 HRC39;2—DirectSteel和 DirectMetal系列的数据为颗粒的最大尺寸工艺、主要力学性能、用途及推出时间等技术指标。

2.1 3D System s(DTM)公司的金属粉末材料

3D Systems (DTM) 已经商品化的金属粉末材料主要有 3 大类^[5]: RapidSteel (1.0, 2.0), CopperPolyamide 及 LaserForm (ST-100, ST-200, A6),除了 CopperPolyamide 的基体合金是铜外,其它两大类材料都是以钢粉为基体的,材料的改进主要在合金成分、粉末大小及粘结剂的种类上,从而导致成型件的精度和应用范围有所不同,早期的 RapidSteel 1.0 基体成分是 1080 碳钢, RapidSteel 2.0, LaserForm 系列则主要以不锈钢为主。LaserForm T-200 的绿件强度比 ST-100 高很多,能成形薄壁件及复杂零件。

由于快速模具制造工业与高速数控加工业 (CNC) 及电火花加工业 (EDM) 的竞争,特别是在具有高竞争活力的注塑模具制造业中, SLS 工艺烧结出的产品不仅应具有较高的强度、较高的成型和表面精度,而且还应具有较高的成形效率及优良的加工性能(电加工、抛光、打孔、蚀刻、焊接及丝印等),这些特点

均在该公司 2003 年推出的金属粉末材料 LaserForm A6 上得到了体现,采用该粉末制作的模具如图 1 所示。

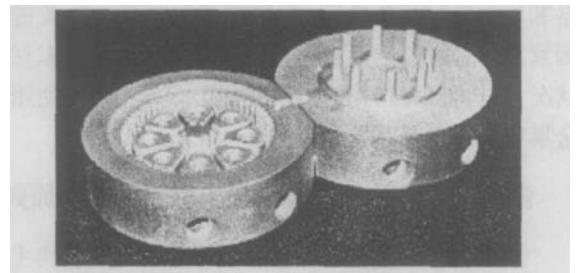


图 1 采用 LaserForm A6 粉末激光选区烧结制作的模具

2.2 EOS GmbH 公司的金属粉末材料

EOS GmbH 公司开发的材料主要有^[6~8]: EOSNTM Cu3201, DirectSteel (50-V1, 20-V1) 及 DirectMetal (50, 20)。其中, EOSNTM Cu3201 是 Ni, CuSn, 及 Cu₃P 的混合物,需要渗树脂,但由于渗透温度不是很高 (160℃),烧结成型件的收缩率因此相对很低,可以忽略不计,图 2 为该合金粉末的扫描电子显微照片。

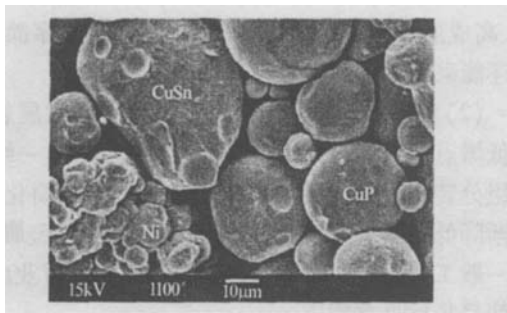


图 2 EOS NIM Cu3201 粉末的扫描电镜照片

DirectSteel 系列不需要渗透处理,属于钢基混合物,DirectSteel 50-V1 的致密度能达到 95%, DirectSteel 20-V1 的致密度则达 98%。DirecMetal 的基体为铜合金,这是为了满足较高的成形效率而研制的金属粉末材料。DirecMetal 20 粉末很细,不需要渗透处理,成形效率比 DirectSteel 高。DirecMetal 50 的烧结件具有多孔表面,制造工程中能自身排气,并能选择性地渗透环氧树脂。

2.3 其它单位的金属粉末材料

除了上述两家公司研制的金属粉末材料外,研究人员仍致力于开发其它适合 SLS 工艺的金属粉末材料,主要有高温合金粉末^[9,10]、钛合金粉末^[11,12]及高合金粉末^[13]等。

高温合金粉末中存在的高熔点、高密度合金元素使得其采用铸造工艺生产易形成偏析,利用激光的高能量密度及快速扫描烧结工艺则不仅可以解决偏析问题,而且能够成形高性能的零部件^[11]。鉴于高温合金的熔点较高,一般将高温合金粉末(如镍粉)与低熔点的粉末(如铜粉)按一定比例混合以利于烧结熔化,为了改善润湿性,也可加入助熔剂(如 Cu₃P)。南京航空航天大学金属粉末烧结的材料为 150 目的镍基合金粉末(牌号:16Cr4B4Si)与 200 目的铜粉按 10:2 的比例混合而成。

钛合金由于比强度高、使用温度范围宽阔、抗腐蚀性能强及资源丰富等优点受到了广泛的关注和研究,采用 SLS 工艺加工钛合金粉末的研究也得到了广泛的研究,DTM 公司就曾为美国军方开发过未公开的 SLS 烧结钛粉。

此外,研究人员采用 SLS 工艺对加工工艺复杂的高合金钢粉末(如 H13 和 M2)也进行了一定的研究。

3 材料的选择原则

SLS 工艺在金属件直接快速制造方面的应用领域包括:原型展示产品、金属功能件、注塑模及轻合金压铸模。其中,目前主要的应用领域仍然集中在注塑模,但是,具有特殊功能、需要定制的金属件的需求也日趋强烈。在 SLS 工艺中,金属粉末材料的选择原则主要

应考虑以下 4 个方面:成形精度、成形速度、成形件强度及成本。此外,相对简单的工艺,如减少打磨修整时间等,也在考虑之列。

3.1 成形精度

影响 SLS 工艺成形精度的因素很多^[14,15],如 SLS 与其它快速制造工艺一样不可避免地存在台阶效应,其表面精度和尺寸精度与传统加工工艺仍存在一定的差距。此外,SLS 工艺中一些涉及到金属粉末材料的机理性问题也不可避免地制约了成形精度,如激光与金属粉末相互作用规律,金属粉末在激光作用下烧结、熔化与凝固动力学,成形过程中界面与缺陷的形成规律,这些问题仍有待于进一步研究。改善成形精度的方法很多,如通过选择合适的激光功率、合适的成形参数和一定温度的成型室均可以获得良好的成形精度。作者从烧结所用的金属粉末方面入手,分析改善成形精度的金属粉末应具备的基本条件。

(1) 金属粉末材料的成分组成对成形精度有极大的影响。通过选择不同性质的金属粉末,可以降低凝固收缩率。少量的添加物不仅能增加金属粉末对激光的吸收率,而且添加物与基体金属粉末容易发生反应形成液相并润湿未熔的金属粉末,降低金属溶液的表面张力。此外,合理的成分搭配不仅能保证较高的成形精度,而且还具有较快的成形速度。EOS 公司的核心技术之一就是烧结所用的金属粉末由不同熔点的金属化合物组成,它们在烧结过程中相互弥补收缩,低熔点金属向基体金属粉末中渗透来增大粉末间隙,从而产生尺寸膨胀来抵消烧结收缩,使最终的收缩率几乎为 0。3D Systems (DTM) 公司的金属粉末也是由不同的合金元素组成的,如 RapidSteel 2.0 就是由 316L 不锈钢与青铜组成的混合物覆膜聚合物组成。

(2) 金属粉末的颗粒尺寸不能过大。颗粒尺寸越小,层厚则可以相应地降低,台阶效应造成的误差就越小。从表 1 中可以非常清晰地看出 EOS 公司和 3D Systems (DTM) 公司一直致力于微细粉末的研究,EOS 公司推出的金属粉末材料最大颗粒尺寸已经在 20 μm 以下了。颗粒尺寸也不能过小,因为颗粒尺寸越小,比表面能也越大,颗粒的团聚现象也越容易发生,从而降低粉体的流动性,不利于金属粉末的压实,烧结件的致密度也会受到很大的影响。

(3) 金属粉末的尺寸级配要合理,必须保证其具有较好的流动性和较高的堆积密度。SLS 工艺通常采用的烧结金属粉末是颗粒直径为几微米至几十微米之间的微米级粉末,该级别的粉末不仅容易制备,成本较低,而且流动性好,粉末的性质与该成分的体材基本一致。但微米级粉末也存在不利因素之一就是颗粒烧结后,容易形成较大的晶粒间界和空隙,影响零件的致密

度和精度。针对微米级粉末在 SLS 工艺中存在的上述问题,可以在微米级粉末中适当加入一定量的纳米粉(3%~15%)^[16,17]。激光选区烧结微米粉和纳米粉的混合粉末,不仅可以使混合粉末的松装密度增大,抑制烧结过程中粉末材料的飞溅,而且可以抑制晶粒的长大,从而保证了成型零件的精度和质量。

3.2 成形速度

在成形精度确定的前提下,成形效率主要由成形速度决定。要保证较高的成形效率,成形速度必须提高。铺送粉机构的运动速度及 z 向工作台的升降速度在提高成形速度方面的贡献是一定的,成形速度的提高必须依靠激光的快速扫描来实现,快速扫描即意味着光斑停留在粉末的时间和金属粉末的熔点都要降低。早期的金属粉末材料以低熔点的铜基和青铜基粉末为主,在激光功率不变的前提下虽然可以提高成形速度,但其强度不够。随后开发的不锈钢粉末,其中也加入了低熔点的合金粉末,如青铜。此外,较薄的铺粉厚度虽然能提高成形精度,但也不利于成形速度的提高。

3.3 成形件强度

选用高强度的基体合金粉末进行激光选区烧结是目前的主要发展趋势之一,它不仅可以得到较高强度的金属件,而且高的成形件强度还能保证其进行各种机、电加工,以达到更高的表面质量,满足用户需求。金属粉末中聚合物和低熔点低强度合金的体积百分数均不能过多。采用 DirectSteel 20-V1 和 LaserForm A6 粉末进行激光选区烧结得到金属件的强度分别达到了 60MPa 和 610MPa,钛合金、高温合金及高合金钢等材料激光烧结成形件的强度则更高。

3.4 成本

在 SLS 工艺中,过高的材料成本是一个不可避免的问题,3D Systems (DTM)公司的金属粉末材料的售价都在 60 美元/kg 左右。解决的办法之一就是尽可能采用通用的粉末冶金材料,并对通用材料进行工艺研究以得出合理的工艺路线,其优点在于既能打破专用材料在价格上的制约,摆脱专利技术的束缚,或者迫使专业厂家降低价格,又能成形各种材料的金属件,不受专用材料为通用用途研发的限制。

4 结论

(1)采用激光选区烧结进行金属件直接快速制造,不仅要求成形的金属件具有高强度、高硬度、高精

度、高成形效率、少收缩、低成本、后处理工序简单,而且还能采用常规加工手段进行加工。

(2)满足上述要求的金属粉末材料的发展趋势是从低熔点低强度向高熔点高强度转变,从单一组分向多组分转变,从大颗粒向小颗粒转变,不断简化工艺,逐渐降低层厚。此外,从不活泼金属向活泼金属转变、从一般工业应用向航空航天及医疗等特殊行业应用的转变趋势已见端倪。

参考文献

- [1] 卢清萍. 快速原型制造技术 [M]. 北京:高等教育出版社, 2001. 10~11.
- [2] WOHLERS T. Wohlers report 2001-rapid prototyping & tooling state of the industry annual worldwide progress report [R]. Colorado: Wohlers Associates, 2001. 183~186.
- [3] AGARWALA M, BOURELL D, BEAMAN J *et al* Direct selective laser sintering of metals [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 1995, 1(1): 26~36.
- [4] 郭庚辰. 液相烧结粉末冶金材料 [M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 1~17.
- [5] 3D Systems Corporation. Laserform materials [EB/OL]. <http://www.3dsystems.com/products/solidimaging/lasersintering/datasheets.asp>, 2004-03-20.
- [6] CAROL NE E. Steel powder ups DMLS applications [J]. *Metal Powder Report*, 2000, 55(9): 28.
- [7] BEHRENDT U, SHELLABEAR M. The EOS rapid prototyping concept [J]. *Computers in Industry*, 1995(28): 57~61.
- [8] JOUNI H. DMLS moves from rapid tooling to rapid manufacturing [J]. *Metal Powder Report*, 2001, 9(56): 24, 26~29.
- [9] DAS S, HARLAN N, BEAMAN J *et al* Selective laser sintering of high performance high temperature materials [A]. *Solid Freeform Fabrication Symposium 1996 Proceedings [C]*, Austin: The University of Texas at Austin Press, 1996. 89~95.
- [10] 张剑峰, 沈以赴, 赵剑峰 *et al*, Ni 基金属粉末激光快速制造的研究 [J]. *航空学报*, 2002, 23(3): 221~225.
- [11] ENGEL B, BOURELL D L. Titanium alloy powder preparation for selective laser sintering [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2000, 6(2): 97~106.
- [12] KNIGHT R, BEAMAN J, FREITEG D. Metal processing using selective laser sintering and hot isostatic pressing (SLS/HIP) [A]. *Solid Freeform Fabrication Symposium 1996 Proceedings [C]*, Austin: The University of Texas at Austin Press, 1996. 349~353.
- [13] NIU H J, CHANG I T H. Liquid phase sintering of M3/2 high speed steel by selective laser sintering [J]. *Scripta Mater*, 1998, 39(1): 67~72.
- [14] 张剑峰, 赵剑峰, 沈以赴 *et al* 金属粉末直接激光烧结成形扫描过程的研究 [J]. *电加工与模具*, 2002(5): 22~25.
- [15] 隋光华. 选择性激光烧结工艺及材料研究 [D]. 北京:清华大学机械工程系, 1998. 61~65.
- [16] 李景新, 黄因慧, 赵剑峰 *et al* 纳米材料激光选择性烧结成形的研究 [J]. *电加工与模具*, 2002(1): 43~45.
- [17] 左铁钊, 常毅坚. 微制造技术的回顾与展望 [J]. *中国机械工程*, 2000, 11(增刊): 8~10.