

文章编号: 1001-3806(2009)01-0063-04

铜磷合金粉末选区激光熔化成型研究

程大伟, 杨永强*, 王池林, 吴伟辉

(华南理工大学 机械工程学院, 广州 510641)

摘要: 为了应用选区激光熔化技术直接制造金属零件, 采用 Dimetal 240 快速成型机对平均直径为 $75\mu\text{m}$ 的铜磷合金粉末进行了工艺试验。成型机配备 200W 半导体抽运 Nd:YAG 激光器, 激光功率为 103W ~ 117W, 内部扫描速度为 0.25m/s ~ 0.41m/s, 边框扫描速度为 0.15m/s, 铺粉厚度为 0.2mm。所得试样用扫描电镜和光学显微镜进行了微观组织分析。试样层间结合为冶金结合, 致密度达到 90% 以上, 层内组织为细长枝晶, 层间组织为细小等轴晶。结果表明, 通过设定合适的工艺参量, 选区激光熔化技术可以直接成型金属零件。

关键词: 激光技术; 快速成型; 选区激光熔化; 铜磷合金

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A

Selective laser melting of CuP alloy powder

CHENG Da-wei, YANG Yong-qiang, WANG Chi-lin, WU Wei-hui

(Institute of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: For the sake of directly fabricating metal parts by means of selective laser melting, experimental study about rapid manufacturing metal parts from CuP powder with average particle size of $75\mu\text{m}$ were carried out on Dimetal 240 equipped with a 200W CW Nd:YAG laser, laser power 103W ~ 117W, scanning speed 0.25m/s ~ 0.41m/s (inner), 0.15m/s (frame), powder thickness 0.2mm. The scanning electron microscope (SEM) and the metalloscope were used to analyze the microstructure of the sample. The results show that a complete metallurgical bonding is obtained after selective laser melting process and the density reaches 90%. The intra-layer microstructure is slender arborescent crystal while microstructure between layers is small isometric crystal. Therefore, it is feasible to directly manufacture metal parts by means of selective laser melting under appropriate parameters.

Key words: laser technique; rapid prototyping; selective laser melting; CuP alloy

引言

选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 技术名称是 1995 年才出现的, 是基于一般快速成型原理, 从零件的 CAD 几何模型出发, 通过软件分层离散和数控成型系统, 用激光束把金属或合金粉末逐层熔化, 逐步堆积成一个冶金结合、组织致密的实体^[1]。和传统制造技术相比, 其具有生产周期短、响应市场需求快速、成型材料便宜、生产率高、尺寸精度高和一步成型复杂形状的零件等优点。目前, 已广泛应用到各种工业、医学和研究领域^[2,3]。

由于 SLM 采用激光作为热源, 成型成功与否主要取决于激光与粉末的耦合效应, 目前已有的关于 SLM 的金属粉末有钛合金^[4]、工具钢^[5,6]、镍基合金^[7]、铁

基合金^[8]等。而铜基金属粉末因其具有热导率高的优点, 故也较适宜作为 SLM 材料。

作者采用选区激光熔化的方法, 对铜磷合金粉末进行激光熔化成型试验, 分析了成型试样的微观组织及其熔池形貌对微观组织的影响, 并对试样成分进行了分析。

1 试验

1.1 试验材料

实验材料为杂质的质量分数小于 0.001 的铜磷钎料合金, 各元素质量分数如表 1 所示。粉末颗粒平均直径为 $75\mu\text{m}$, 熔化温度为 $646\text{℃} \sim 750\text{℃}$ 。成型实验所用基板为表面喷砂的不锈钢板。

Table 1 The composition of CuP powder

element	Ni	P	Sn	Cu
mass fraction	0.01	0.065	0.08	residue

1.2 试验方法

本试验中采用华南理工大学研制的选区激光熔化

作者简介: 程大伟 (1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光加工及快速成型方面研究。

* 通讯联系人。E-mail: meiyqiang@scut.edu.cn

收稿日期: 2007-12-07; 收到修改稿日期: 2008-01-09

快速成型设备 Dimetal 240, 结构示意图如图 1 所示。

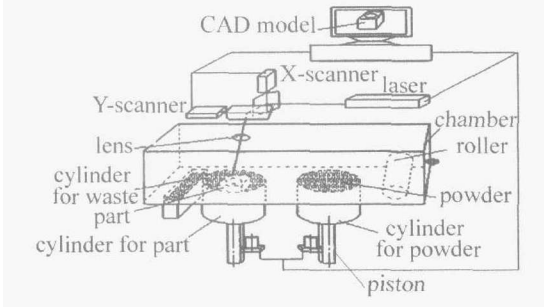


Fig. 1 Diagrammatic sketch of SLM equipment

成型系统配备 200W 半导体抽运 Nd:YAG 激光器, 最高扫描速度达 7m/s 的振镜扫描系统、最小铺粉厚度达 20 μm 的精密铺粉系统, 以及供粉缸和成形缸。成型过程中, 铺粉滚筒将供粉缸中的铜磷金属粉末均匀铺于成形缸的基板上, 激光束根据零件第 1 层数据信息有选择地融化粉层某一区域, 以形成零件的 1 个水平方向的 2 维截面; 然后, 成型缸活塞下降一定距离, 供粉缸活塞上升相同距离, 铺粉滚筒再次将粉末铺平, 激光束开始依照零件第 2 层信息扫描铺粉, 如此反复叠加, 直至零件实体制造完毕。

试验中, 激光融化成型在氩气保护下进行。试验工艺参量为: 激光波长 1.06 μm , 光斑直径小于 100 μm , 激光功率 50W ~ 200W, 扫描速度 0.029m/s ~ 0.616m/s, 扫描间距 15 μm ~ 55 μm , 铺粉厚度 40 μm ~ 50 μm , 气体流量 10L/min。实验中首先进行粉末单层试验, 以确定合理的工艺参量, 进而制备多层成型试样。激光功率 103W ~ 117W、内部扫描速度 0.25m/s ~ 0.41m/s、边框扫描速度 0.15m/s、铺粉厚度 0.2mm、扫描间距 0.065mm 时得到成型试样, 尺寸为 10mm \times 10mm \times 5mm, 如图 2 所示。用于金相分析的试样依照规定程序制备, 腐蚀液

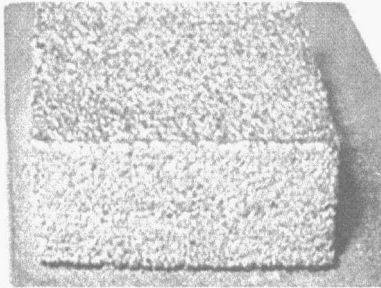


Fig. 2 Selective laser melted sample

为 FeCl_3 (5g), HCl (50mL), H_2O (100mL), 腐蚀时间 30s。成型试样的成分利用能量色散型 X 射线分析 (energy dispersive X-ray, EDX) 来表征。试样的显微组织利用扫描电镜及光学显微镜加以分析。

2 结果与分析

2.1 基板对首层单道扫描的影响

由于热能的散失, 靠近基板的粉末与远离基板的粉

末的融化过程是不一样的。在没有粉末的不锈钢基板上进行了单道扫描的基础实验, 激光功率为 50W, 扫描速度从 0.117m/s 到 0.557m/s。扫描线的宽度被认为是熔宽, 并对其进行了测量。在不锈钢基板上铺上一层厚度为 250 μm 的铜基合金粉末, 用相同的激光参量进行了单道扫描, 图 3 中给出了在不同扫描速度下有粉末和无粉末单道扫描的熔宽。从图可以看出, 熔宽都

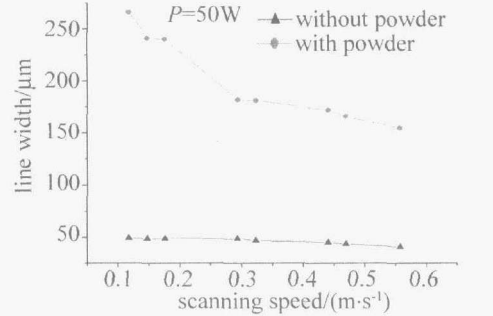


Fig. 3 Width with and without powder layer for single scanning

随着速度的增加而呈现逐步减小的趋势, 但有粉末时的熔宽比在基板上的熔宽要宽得多, 这是因为粉末相对于基板材料有一个低的热传导性和高的热吸收性。

2.2 层间结合与致密度分析

图 4 为 CuP 合金选区激光融化成型的多层试样的截面图, 相邻两融化层分别表现为横向紧密搭接的

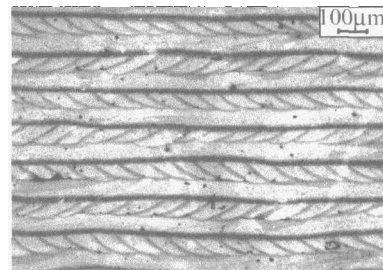


Fig. 4 Cross-section of SLM sample

同一层内激光扫描线熔化的痕迹的截面和长条形区域, 这是因为试样在成型过程中采用了 X 方向和 Y 方向交叉扫描的方式, 即一层沿 X 方向扫描, 相邻一层则沿 Y 方向扫描, 在剖切试样时只能看到 X 方向或 Y 方向上的横向搭接熔池, 而与之垂直的另一个方向上往往只能被剖切到单条扫描线。

从图 4 中可以看出, 试样达到完全的冶金结合, 相邻两层之间的过度比较均匀, 除局部较小的的气孔和夹杂外无大的质量缺陷, 通过估算孔洞面积占整体面积的比例, 得出试样的致密度在 90% 以上。

2.3 显微组织分析

图 5 为经腐蚀后的截面微观形貌, 从图可以看出, 这是由于激光束垂直于基板而作用在粉层上, 液态金属在凝固时, 表层温度大于底部温度, 从而形成温度梯度, 表层部分先开始结晶凝固生成枝晶, 逐步向底部方向生长。相邻两融化层之间存在一个过渡区, 过渡区

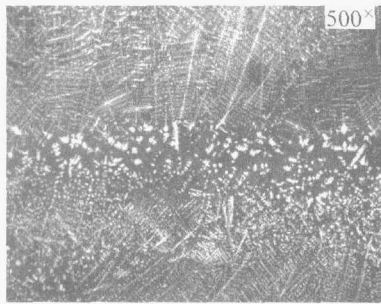


Fig. 5 Cross-section microstructure of SLM sample

组织不同于层内组织,为细小的等轴晶,这是因为激光在熔化第 n 层粉末时,激光能量穿透当前层,作用到第 $n-1$ 层,即已成型层,使该层部分发生重熔,由于两次热影响作用,使得第 n 层与第 $n-1$ 层的重熔区域发生相互扩散,并且快速冷却下来,形成细小的等轴晶。同时由于相邻两层发生了相互扩散,两熔化层层间结合良好。图6为过渡区的SEM图。

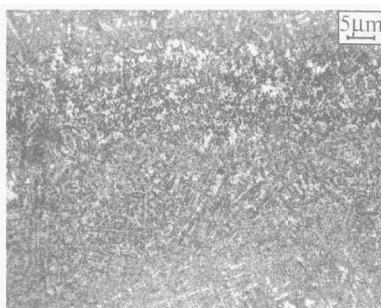


Fig. 6 Isometric crystal of melted/melted metal tip

由分析可知,成型体的显微结构存在组织不均匀性和成分分布不均匀性。组织不均匀性主要表现在层与层之间的成形界面上方(即沿堆积面的法向),其显微组织主要是枝晶形状,且枝晶方向沿着层面的法向方向,这也表明基体的联生生长;而在其它地方其组织形态主要是等轴晶,这样每层均有枝晶和等轴晶2种组织形态组成,其中等轴晶所占的体积分数远小于枝晶部分。整个成型体是这样一层一层叠加而成的,且在沿着堆积方向上两种组织结构交替重复出现。

2.4 成分分析

Table 2 EDX analysis result for SLM sample

elements	mass fraction	atomicity fraction
O(k)	0.0041	0.0159
P(k)	0.0401	0.0810
Ni(k)	0.0265	0.0282
Cu(k)	0.8411	0.8283
Sn(L)	0.0883	0.0466
total	1	1

表2是试样的能谱分析结果(表中 k, L 分别表示 X 射线衍射谱线的 k 系谱线和 L 系谱线),由成分表可以看出,SLM 试样中 P 元素含量稍有下降,而氧元素的含

量却有极大的提高,这是因为 P 元素能在烧结过程中充当脱氧剂而与 Cu 发生化学反应生成 CuPO_3 。反应式如下:

$$5\text{CuO} + 2\text{P} = \text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{Cu} \quad (1)$$

在 298.15K 温度下, CuO 和 P_2O_5 的生成反应吉布斯能 ΔG 分别为 -128.29kJ/mol 和 -1355.68kJ/mol ^[9], 则(1)式的吉布斯能变化 $\Delta G = -714.23\text{kJ/mol}$, $\Delta G < 0$, 故反应可自发进行。而还原产物 P_2O_5 将进一步与铜的氧化物反应生成铜的磷酸盐 CuPO_3 ^[10]。上述反应使得 Cu 颗粒表面能避免氧化,进而能在成型过程中形成金属-金属接触界面,故能显著提高固液润湿性。

2.5 熔池形貌分析

在强制性生长条件下,凝固界面前沿的速度主要由温度场确定,熔池内的热流和熔体对流决定了熔池形状。通常情况下,凝固界面的速度沿着熔池中温度梯度最大的方向,也就是固-液界面的法线方向,其与光束扫描速度满足如下关系^[11]:

$$|v_s| = |v_b| \cos\theta \quad (2)$$

式中, v_s 为凝固界面前沿推进速度, v_b 为光束扫描速度, θ 为熔池固液界面的法向和光束之间的夹角。

此外,枝晶的生长还受到晶体学取向各向异性所导致的择优生长取向的影响。对于一般的晶体学取向 $[hkl]$, 在此方向上的枝晶生长速度 v_{hkl} 和凝固界面前沿的速度 v_s 及光束扫描速度 v_b 之间满足关系:

$$|v_{hkl}| = \frac{|v_s|}{\cos\varphi} = \frac{|v_b| \cos\theta}{\cos\varphi} \quad (3)$$

式中, φ 为凝固界面前沿的速度 v_s 与晶体择优生长方向的夹角。由以上分析可知,熔池后沿的形状对熔池中枝晶的取向有显著影响,熔池形貌如图7所示。在

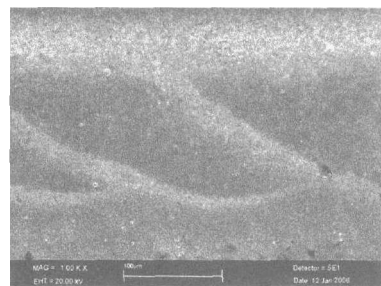


Fig. 7 Morphology of melted pool

靠近熔池表面,熔池的倾斜使该处固液界面温度梯度的方向由熔池底部的垂直方向改变为基本水平,因此,沿水平方向生长的枝晶组织在生长竞争中占据较为有利的地位,在底部外延组织还没有生长到表面时熔池尾部沿水平方向生长的枝晶就已经在该处凝固,因而使凝固组织呈现出生长方向改变的现象。图8为熔池内部的显微组织。

图8可以看出,熔池内枝晶的生长方向并不严格垂直于基板平面,而是具有一定的偏角。这一现象正

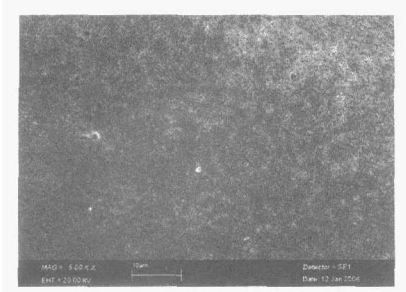


Fig. 8 Microstructure of melted pool

好反映了在 SLM 过程中,金属粉末的熔化-凝固是一个动态过程,熔池前沿的激光扫描线影响着熔池后沿液相的凝固。

3 结论

通过合理控制激光工艺参量得到无明显球化效应和翘曲变形的 CuP 合金试样,试样达到完全的冶金结合;对试样进行显微组织分析,层内组织为细长枝晶;相邻两熔化层之间存在一个过渡区,过渡区组织不同于层内组织,为细小的等轴晶。

参考文献

- [1] ATWOOD C, GRIFFITH M, KEICHER D, *et al.* Laser engineered net shaping: a tool for direct fabrication of metal parts [R]. Orlando: ICALEO, 1998: 1-9.
- [2] WEHMOLLER M, WARNKE P H, ZILIAN C, *et al.* Implant design

and production—a new approach by selective laser melting [J]. Computer Assisted Radiology and Surgery, 2005, 1281: 690-695.

- [3] TERRY W. Rapid prototyping, tooling and manufacturing state of the industry annual worldwide progress report [R]. Colorado: Wohlers Associates Inc, 2000: 41-52.
- [4] CHILDS T. Metals RP in Japan—technology transfer and applic rapid prototyping & tooling [J]. Industrial Applications, 2000(3): 1-2.
- [5] ABE F, OSAKADA K, SHIOMI M, *et al.* The manufacturing of hard tools from metallic powders by selective laser melting [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 111(1/3): 210-213.
- [6] SUN M L, LU L, FUH J Y H, *et al.* Microstructure and properties of Fe-base alloy fabricated using selective laser melting [J]. SPIE, 2002, 4426: 139-142.
- [7] SCOTT J, HOLLISTER T, BERGMAN L. Assessment of european research and development in additive/subtractive manufacturing [R]. Baltimore: World Technology Evaluation Center Inc, 2004: 55-62.
- [8] LU L, FUH J Y H, CHEN Z D, *et al.* In situ formation of TiC composite using selective laser melting [J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35(9): 1555-1561.
- [9] BARIN I, PLATZKI G. Thermochemical data of pure substances [M]. 3rd ed. Weinheim: VCH, 1995: 135.
- [10] GU D D, SHEN Y F, YANG J L, *et al.* Densification mechanism of multicomponent Cu-based metal powder in selective laser sintering process [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 596-602 (in Chinese).
- [11] MOHANTY P S, MAZUMDER J. Solidification behavior and microstructural evolution during laser beam-material interaction [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1998, B29(6): 1269-1279.

(上接第 59 页)

3 结论

利用 Monte Carlo 法对水中气泡幕的后向散射回波信号进行分析,对不同气泡幕距离上后向散射信号随接收发射轴线夹角的变化曲线进行了仿真计算,计算结果与实验结果具有很好的相似性,充分证明了 Monte Carlo 法在水中气泡幕后向散射光特性研究中的有效性,为实际海洋环境试验和各种模拟实验提供了实验结果定量分析和系统参量设定的依据,从而可大大提高实验效率和结果的可分析性。

参考文献

- [1] SHI Sh W, JIANG X Zh, WANG J A. Back scattering characteristic of laser in bubble film [J]. Torpedo Technology, 2005, 13(3): 11-14 (in Chinese).
- [2] STROUD J S, MARSTON P L. Transient bubble oscillations associated with the under water noise of rain detected optically and some properties of light scattering by bubbles [C]//Bubbles Dynamics and Interface Phenomena. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1994: 161-169.

- [3] ZHANG X D, LEWIS M, JOHNSON B. Influence of bubbles on scattering of light in the ocean [J]. Appl Opt, 1998, 37(27): 6525-6536.
- [4] ZHANG X D, LEWIS M. The volume scattering function of natural bubble populations [J]. Limnology & Oceanography, 2002, 47(5): 1273-1282.
- [5] KOKANOVSKY A. Single light scattering: bubbles versus droplets [J]. Amer J Phys, 2004, 72(2): 258-263.
- [6] QIU H H. Eliminating high-order scattering effects in optical micro-bubble sizing [J]. J O S A, 2003, 20(4): 690-697.
- [7] JI Y J, HE J H, DONG X N, *et al.* The character of the scattered light of bubbles wall in wake [J]. Acta Photonica Sinica, 2004, 33(8): 1018-1020 (in Chinese).
- [8] LI W, YANG K Ch, ZHANG X H, *et al.* Simulation and computation of bubbles volume scattering function in water [J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(5): 647-651 (in Chinese).
- [9] CHEN M, HE J, WANG F. Researchs on the measurement of bubble curtains velocity based on cross-correlation [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2005, 16(10): 1231-1234 (in Chinese).
- [10] WANG J A, JIANG X Zh, MA Zh G, *et al.* Study on back light-scattering property of bubbles in ship wake [J]. Laser Technology, 2005, 29(2): 205-206 (in Chinese).
- [11] DU Zh F, LU Y M, YANG Z K, *et al.* The simulations of multiple-scattering lidar received signals [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 1998, 15(5): 503-508 (in Chinese).