

文章编号: 0258-7025(2003)08-0763-06

激光选区烧结 Ni 基金属粉末的熔凝特征

张剑峰^{1,2}, 沈以赴², 赵剑峰², 黄因慧², 余承业², 张永康³, 周明³

(¹扬州大学, 江苏扬州 225009; ²南京航空航天大学, 江苏南京 210016; ³江苏大学, 江苏镇江 212013)

摘要 研究了激光选区烧结 Ni 基金属粉末的熔凝特征。研究发现熔池形状对烧结成形件的凝固特征有重要的影响, 实验结果表明, 烧结成形材料呈多层结构, 且在每一层中显微结构的形貌和成分分布又是不均匀的。并探讨了激光动态烧结成形这种组织结构的基本机制。

关键词 金属学; 金属粉末; 激光选区烧结; 熔化; 凝固; 显微组织

中图分类号 TG 665 **文献标识码** A

Melting-solidifying Characteristic of Ni-based Alloy Powders by Selective Laser Sintering

ZHANG Jian-feng^{1,2}, SHEN Yi-fu², ZHAO Jian-feng²,

HUANG Yin-hui², YU Cheng-ye², ZHANG Yong-kang³, ZHOU Ming³

¹Yangzhou University, Yangzhou, Jiangsu 225009, China

²Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing, Jiangsu 210016, China

³Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

Abstract In this paper, the melting-solidifying characteristic of Ni-based metallic powders by selective laser sintering was studied. It was found that the molten pool shape affected solidification features of the sintering forming materials. The experimental results show that the sintered materials were multi-layer structure, and the morphology of the microstructure and the compositions in a layer were not uniformly distributed. The basic mechanisms of the sintering prepared materials were discussed.

Key words metallography; metallic powder; selective laser sintering; melt; solidification; microstructure

1 引言

自从快速成形技术诞生以来, 金属零件的快速制造就成为一个令人瞩目的研究方向^[1~3]。其中选区激光烧结(Selective Laser Sintering, 简称 SLS)技术因可直接烧结金属粉末成形而倍受关注。目前较为成熟的 SLS 工艺是在金属粉末中混合某种粘结剂(如聚甲基丙烯酸甲脂—polymethyl methacrylate, PMMA), 用小功率激光烧结成形粗坯(又称“绿件”), 然后对坯体进行适当的后处理, 如高温烧结和低熔点金属熔浸, 最终得到金属件^[4,5]。这种方法制造的金属件, 在强度、硬度、致密度等多

方面均无法与直接烧结金属粉末得到的零件相媲美。因此, 用大功率激光直接烧结金属粉末成形金属件是当前快速制造的研究热点之一。本文采用激光选区烧结的方法, 对 Ni 基金属粉末混合 Cu 粉直接进行激光烧结成形试验, 揭示金属粉末在激光烧结过程中的熔凝规律, 弄清工艺参数对熔凝特性的影响, 探讨了多层烧结体的显微组织结构形成的基本机制。

2 实验方法与实验材料

选区激光烧结的基本原理如图 1 所示, 它是利

收稿日期: 2002-04-28; 收到修改稿日期: 2003-01-14

基金项目: 国家自然科学基金(10276017)及江苏省教育厅自然科学基金(01KJB460007)资助项目。

作者简介: 张剑峰(1959—), 男, 扬州大学副教授, 博士, 研究方向为 CAD/CAM 和快速成形制造。E-mail: zhangjf@yzu.edu.cn

用激光束作为能量,逐层有选择地烧结固体粉末材料,叠加生成三维实体零件。其中实验用 2.5 kW 的横流式 CO₂ 激光器,波长为 10.6 μm,激光模式为多模,激光束光斑直径为 1 mm,输出功率从 50 W 到 2000 W 连续可调,扫描速度从 100 mm/min 到 2000 mm/min。

实验材料为 Ni 基合金粉末(牌号:16Cr4B4Si, 粒度:150 目)和铜粉(牌号:FTD4, 粒度:200 目)两种材料的混合,两种材料的混合比为 10:2,它们的化学成分见表 1。

采用光学金相,带能谱的扫描电镜,X 光衍射分析烧结件的显微组织以及物相的形貌和成分分布情况。

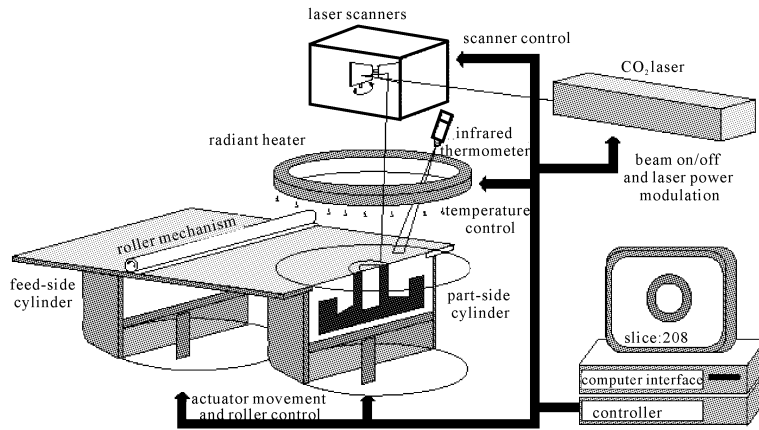


图 1 选择性激光烧结原理

Fig. 1 Schematic of selective laser sintering process

表 1 烧结材料(Ni 基合金粉末和铜粉)的化学成分

Table 1 Chemical composition of sintering materials

Sintering materials /%	Cr	Si	C	B	Fe	Ni	Pb	Sb	As	S	Cu
Ni-base 16Cr4B4Si	16.0	4.0	1.0	4.0	<5	Others	—	—	—	—	—
FTD4	—	—	—	—	0.02	—	0.05	0.01	0.005	0.004	Others

3 烧结熔化特征

激光作用于金属粉末,当金属粉末吸收能量达到一定阈值时,表层粉末首先熔化,随着吸收能量的增加,熔化金属粉末达到一定深度后便形成熔池。对激光选区烧结成形工艺而言,熔池的形状及液体流动情况对烧结件成形质量和显微组织都会产生较大的影响。

3.1 熔池形状特征

金属粉末熔化后形成的熔池形状取决于三种不同物质的气、液、固三相接触的情况,也可以说取决于接触物质之间的界面张力。在三相交点上的液体质点,设其受气体质点的作用力为 f_1 ,受液体质点的作用力为 f_2 ,受固体质点的作用力为 f_3 。 f_1, f_2, f_3 分别指向气、液、固三相的内部,如图 2 所示。 f_1, f_2, f_3 合力的大小、方向取决于熔池所在的位置。在基体部分的熔池,由于固体质点的作用力 f_3 较大,使得 f_1, f_2, f_3 总的合力 F 指向固体,如图 2(a) 所

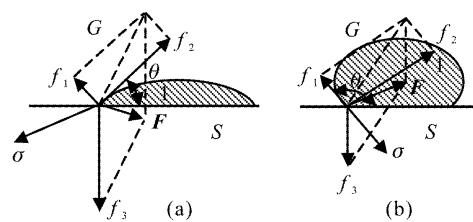


图 2 三相物质接触面上质点作用的情况

Fig. 2 Interface force among gas, liquid and solid

示,液面与固-液体界面的夹角为锐角,界面张力将使液面沿着固体表面张开;在粉末上的熔池,由于粉末是松散的,颗粒之间存在间隙,它们的结合力较小,使得 f_1, f_2, f_3 总的合力 F 指向液体内部,如图 2(b) 所示,液面与固-液体界面的夹角为钝角,此时,界面张力将使液面缩为球状,熔池形状是球形。在烧结成形中,为了保证烧结质量,已烧结层与新烧结层之间必须牢固粘结,因而熔池的一部分在基体上,另一部分在粉末上,两部分之间的耦合作用导致熔

池形状发生变形。最终形成截面为椭圆形的烧结线。椭圆度的大小和熔池在基体上的多少有关,熔池在基体上的部分越多,烧结线的椭圆度越大。

3.2 熔池流动特征

金属粉末在激光熔化过程中,熔池内的流体出现对流现象。由于激光束光斑小 ($d=1\text{ mm}$),所以熔池内表面张力占主要作用,在这种情况下可忽略体积力的作用。由表面张力梯度引起熔体对流驱动力 F_σ 为^[6]

$$F_\sigma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \sigma}{\partial c} \Delta T \right) \times \delta(z) \times H(d-r) \quad (1)$$

其中

$$\delta(z) = \begin{cases} 1 & z = 0 \\ 0 & z \neq 0 \end{cases} \quad (2)$$

$$H(d-r) = \begin{cases} 1 & r \leq d \\ 0 & r > d \end{cases} \quad (3)$$

式中 $\frac{\partial \sigma}{\partial T} \Delta T$ 为温度梯度引起的表面张力差; $\frac{\partial \sigma}{\partial c} \Delta T$ 为浓度梯度引起的表面张力差; $\delta(z)$ 为 δ 函数, $H(d-r)$ 为 Heaviside 函数, δ 函数和 Heaviside 函数表明熔体对流驱动力仅存在于熔池表面,它是一个表面力。

对于运动激光束,为了讨论方便,在此仅讨论准稳态(实际烧结过程中,激光开始作用点和终止了作用点为非稳态)的情形。在连续激光烧结过程中,表面张力的大小主要取决于熔池表面的最高加热温度及其温度梯度,它构成了金属熔体流动的主要驱动力,使得熔体流动起来。在垂直扫描方向的平面和沿着扫描方向的平面内熔体对流特征是不同的,在垂直扫描方向的平面内,熔体表面的温度 (T) 分布及其张力 (σ) 分布如图 3 所示。由于存在较大的表面张力梯度,根据 S. A. David 的研究结果^[7],熔池表面

的熔体流动速度比扫描速度快 1 到 2 个数量级,较快的液体流动不仅加快了传热,而且能将周围的粉末粘接到熔池中,新的粉末进入熔池,使得熔池不同部分表面张力加大,液体的流动加大,熔体的流动情况如图 4(a) 所示。熔池吸入的能量越大,粘接的粉末越多,加工成形尺寸不易控制。在沿着扫描方向的平面内,熔池前沿的固相金属将被不断熔化,而其后沿的液相金属将发生凝固体,由图 4(b) 可知:随着激光向前运动,新增加的凝固区(如图 4(c))有一部分金属来自前方熔化区的回流。由于凝固区的边缘温度约为熔化温度,回流量的多少主要取决于熔池光斑中心表面的最高加热温度,熔池光斑中心表面温度越高,熔池表面张力梯度越大,熔体的回流量越多,回流量的多少决定了烧结成形结果。经实验表明,在其他工艺参数不变的情况下,随着激光功率的变化,烧结成形结果是不同的。在粉层厚度为 0.8 mm,扫描速度为 1000 mm/min,光斑直径为 1 mm,扫描间距为 0.75 mm 的条件下,激光功率小于 500 W 时,烧结线是由一串圆球组成;激光功率在 500 W 至 900 W 之间,烧结线粗细不一;当激光功率大于 900 W 时,能形成光滑直线。

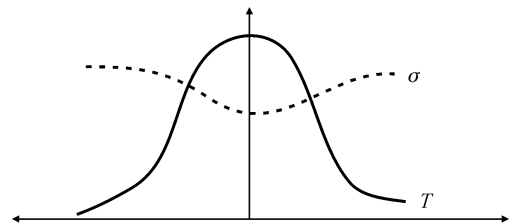


图 3 在激光照射下,熔池表面的温度分布及其表面张力分布的示意图

Fig. 3 Schematic diagram of temperature gradient and possible surface tension distribution in laser material processing

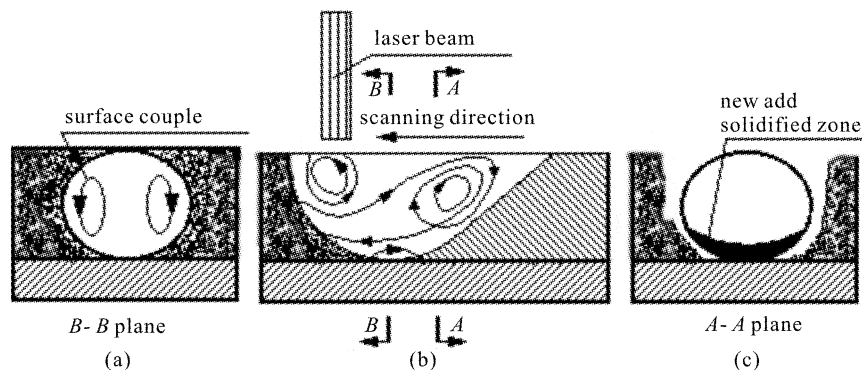


图 4 在运动激光的作用下熔池的熔体流动特性

Fig. 4 Fluidized characteristic of molten metal by motional laser

4 组织凝固特征

在激光连续烧结成形过程中,熔池中金属的熔化和凝固过程是同时进行的:在熔池的前半部分,固态金属不断进入熔池处于熔化状态;而在熔池的后半部分,液态金属不断脱离熔池而处于凝固状态。由于熔池内各处的温度、熔体的流速和散热条件是不同的,在其冷却凝固过程中,各处的凝固特征也存在一定的差别。

4.1 熔区组织的形貌特征

对多层多道激光烧结的样品,每道熔区分为熔化过渡区和熔化区。熔化过渡区是指熔池和基体的交界处,在这区域内晶粒处于部分熔化状态,存在大量的晶粒残骸和微熔晶粒,它并不是由一条线构成,而是一个区域,即半熔化区。半熔化区的晶粒残骸和微熔晶粒都有可能作为在凝固开始时的新晶粒形核核心^[8]。在固-液界面附近区域的那部分游离的晶粒残骸与基体的成份相近,其润湿角 θ 约为 0° ,故固相极易以此形核,如图5(a)所示。在固-液界面欲向熔体推进时,固相界面上的微熔晶粒也可能成为形核核心,如图5(b)所示。由于熔体对流对该区域的作用极弱,晶体的生长取向受熔体对流的干扰作用较弱,它的生长取向与熔体最易散热方向相反。采用以下工艺参数:激光功率为1100 W,扫描速度1000 mm/min,粉层厚度1 mm,激光束光斑直径为1 mm,扫描间距为1 mm,不加保护气体对Ni基合金粉末混合铜粉进行激光烧结成形块体。对该试样

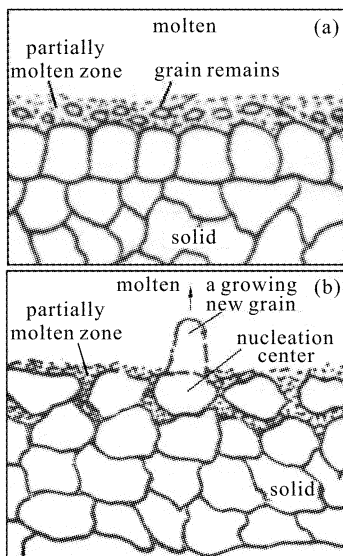


图5 固-液界面新晶粒形核示意图

Fig. 5 Schematic diagram of crystal nucleus formation on the solid-liquid boundary

分析表明:在熔化过渡区其主要机制为微熔晶核作为异质外延,形成的枝晶取向沿着固-液界面的法向方向,如图6所示。

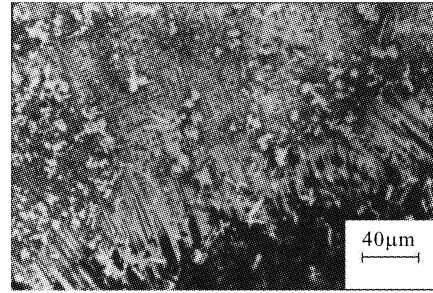


图6 熔化过渡区的结晶特性

Fig. 6 Crystal morphologies of melt/base metal tip

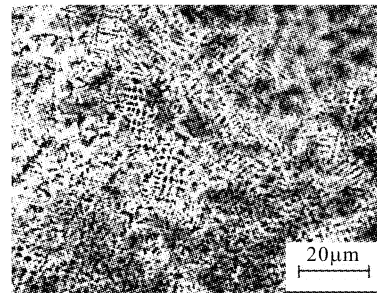


图7 熔化区的结晶特性

Fig. 7 Crystal morphologies of melt molten tip

熔池中除熔化过渡区外,其余部分受到熔体对流的作用较强,金属原子迁移距离大,称为熔化区。必须指出的是,第一层熔化区的最表层部分在第二层的烧结过程中,又作为第二层的基体,形成熔化过渡区。熔化区在对流熔体的作用下,将大量的金属粉末粘接到熔池中,由于粉末颗粒尺寸的不一致(粉末的粒径分布在 $15\sim 130\ \mu\text{m}$),当激光功率不太大时,小尺寸粉末颗粒可能完全熔化,而大尺寸粉末颗粒只能部分熔化,这样在熔化区中存在部分熔化的颗粒,这部分的颗粒有可能作为异质形核核心;当激光功率较高时,能够完全熔化熔池中的粉末,在这种情况下,该区域主要为均质形核。文献[9]已给出,在激光功率较小时,容易形球,且形球对烧结成形不利,因此对Ni基金属粉末烧结成形通常采用较大的功率密度,其熔化区主要为均质形核,形成等轴晶,如图7所示。

4.2 熔区组织的物相及能谱分析

熔区组织是用铜靶X射线衍射分析结果,如图8所示。也就是说Ni基合金掺入Cu后经激光烧结形成的主要物相为 $\gamma\text{-Ni}$, CrNi, CrNiSi, CuNiSi, CrB。通过对相应的熔区的能谱分析(如图9,其中

(c), (d) 分别对应于 (a), (b) 中的 1, 2 可知, 熔化过渡区中的枝晶及熔化区中的等轴晶的成分基本一致, 对应的物相主要为 γ -Ni 及部分 CrNi, CrNiSi,

CuNiSi 相; 同时在熔化过渡区的枝晶间与熔化区的等轴晶晶粒间界的成分也相当接近, 对应的物相主要为 CrNi, CrNiSi 及部分 CuNiSi 和 CrB 相。

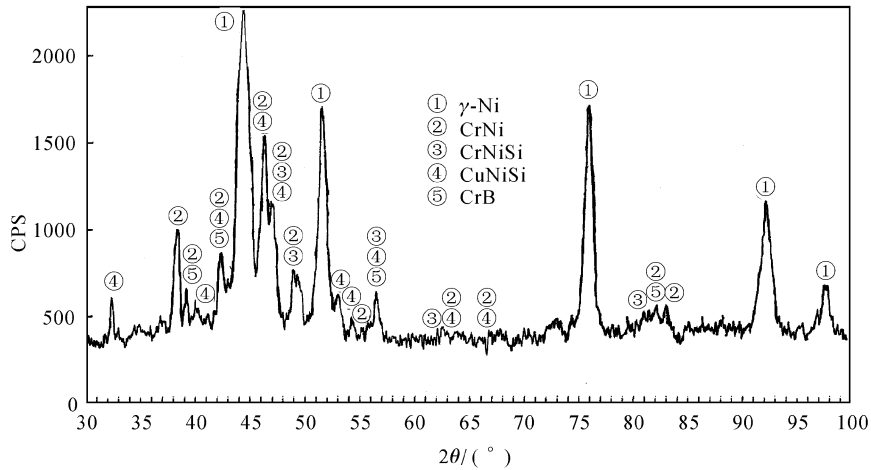


图 8 X 射线衍射谱线

Fig. 8 XRD patterns of the sintered specimens for Ni-Cu powders

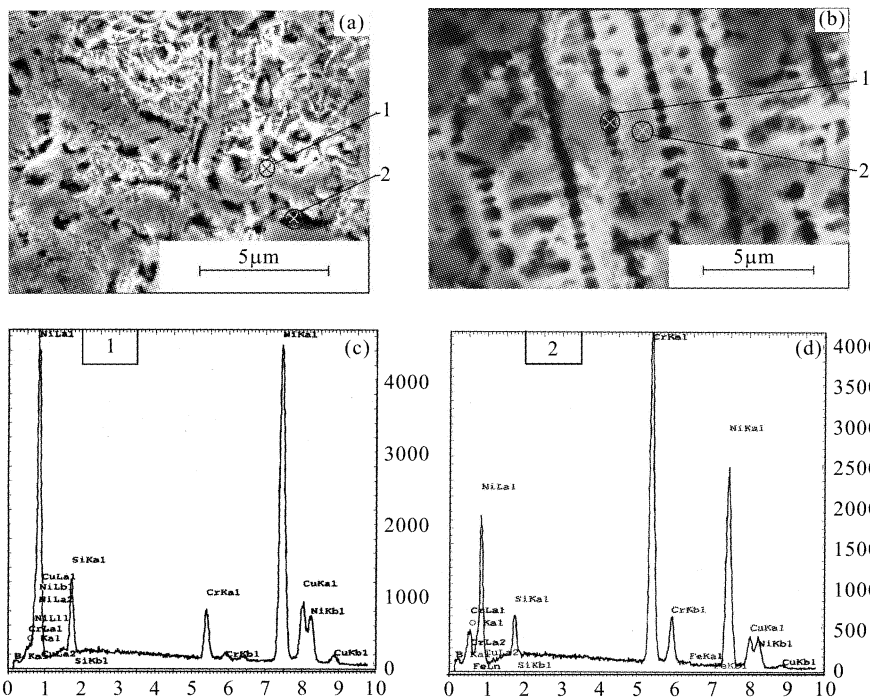


图 9 熔区组织特征及能谱分析

Fig. 9 SEM micrographs and energy spectrum images

4.3 烧结体的组织不均匀性

对多层多道激光烧结的试样分析表明: 烧结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; 而在其他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二种组织形态组成, 其中等轴所占的体积分数远大于枝晶部分。整个烧结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, 如图 10 所示。必须指出的是, 由于激光烧结细化了晶粒, 低倍

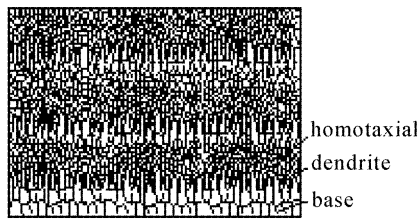


图 10 烧结线组织结构示意图

Fig. 10 Schematic diagram of the layer-structure

组织金相照片无法显示出组织的不均匀性,图 9 给出的是一层中枝晶和等轴晶交界处的组织特征。已有研究表明,要消除激光熔区底部的树枝晶的形成,可加入适量稀土元素^[10]。成分分布不均匀性主要表现在熔化过渡区中枝晶和枝晶间、熔化区中等轴晶和等轴晶晶粒间成分存在的差异,因而在整个烧结体中成分分布是随层的增加呈周期性变化。此外,还存在残余应力分布不均匀性。

参 考 文 献

- 1 Abdolreza Simchi, Frank Petzoldt, Haiko Pohl. Direct metal laser sintering: Material considerations and mechanisms of particle bonding [J]. *The International Journal of Powder Metallurgy*, 2001, **37**(2):49~61
- 2 Mukesh Agarwala, David Bourell, Joseph Beaman *et al.*. Direct selective laser sintering of metals [J].

- Rapid Prototyping Journal*, 1995, **1**(1):26~36
- 3 Shen Ping, Hu Jiandong, Guo Zuoxing *et al.*. A study on laser sintering of Fe-Cu powder compacts [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, **30**(8):2229~2235
- 4 Kamatchi Subramanian, Neal Vail, Joel Barlow *et al.*. Selective laser sintering of alumina with polymer binders [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 1995, **1**(2):24~35
- 5 Zhang Jianhua, Zhao Jianfeng, Yu Chengye *et al.*. A new technology for rapid manufacturing of 3D moulds [J]. *Mechanical Science and Technology* (机械科学与技术), 2001, **3**:419~420 (in Chinese)
- 6 Liu Jianglong, Liu Chao. Melt flow in alloy meted pool under the action of laser [J]. *Journal of Chongqing University* (重庆大学学报), 1993, **16**(5):109~114 (in Chinese)
- 7 S. A. David. Correlation between solidification parameters and weld microstructures [J]. *International Materials Reviews*, 1989, **34**(5):213~245
- 8 Liu Jianglong. The solidification characteristic and the nucleation mechanism of the laser dynamic solidification structure [J]. *Transaction of Metal Heat Treatment* (金属热处理学报), 1990, **11**(3):13~23 (in Chinese)
- 9 Zhang Jianfeng, Shen Yifu, Zhao Jianfeng *et al.*. Study on laser sintering of Ni-based alloy powders [J]. *Acta Aeronautica Et Astronautica Sinica* (航空学报), 2002, **23**(3):221~226 (in Chinese)
- 10 Shen Yifu, Chen Jizhi, Feng Zhongchao *et al.*. Distribution and behaviour of rare earths in laser coating [J]. *Journal of Rare Earths*, 1998, **16**(3):178~183

(上接封四)

中没有出现的,但作为主要研究对象的事或物质的名称,如有需要,还可以列出作者认为有利于检索和文献利用的第五、第六个等关键词。

7. 图表 图要设计美观,大小适中,尺寸一般为 8cm×10cm 以内,线条均匀,主辅线分明,粗线一般为 0.25~0.5mm,细线一般为粗线的 1/2,图中主线用粗线,如函数曲线等,辅线用细线,如坐标轴线、指示线等;照片要求对比度高,层次清晰。推荐使用三线表。图表文字:图题、表题须中英文对照,图面、表面一律用英文。

8. 参考文献 应引用公开出版物,并仔细核对;欢迎作者充分引用本刊上同行的文献。每条文献应作相应的文献类型标识(见方括号内)。参考文献请用英文表示,如原文献为其他文种,请在该文献最后用括号注明,如原为中文,则用(in Chinese),并给出该文献所属的专著或刊物中文名称。每条文献的顺序和标点如下:

专著[M]、学位论文[D]、报告[R]——著者(三名). 文献题名,版本(专著用),出版地:出版者,出版年. 起止页码;

期刊[J]——作者(三名). 论文题目[J]. 刊名,出版年,卷(期):起止页码;

专利[P]——专利申请者. 专利题目[P]. 专利国别,专利文献种类,专利号,出版日期;

文集[C]——作者(三名). 论文题目[C]. 编者,论文集名,出版地:出版者,年. 起止页码。

详细的论文排版格式请参见近期的《中国激光》。

9. 基金资助 论文如获省、部级以上的基金资助,须在首页的脚注位置注明基金资助单位全称及批准号。

10. 版面费 遵照中国科协和中国科学院有关文件精神,向录用稿作者收取适量版面费以聊补本刊的高额亏损。

11. 版权 录用稿件一经刊出,论文版权(含各种介质)均归编辑部所有。本刊向作者酌付稿酬及赠送该期刊 2 册,抽印本 10 份。

12. 本刊已入编《中国学术期刊(光盘版)》和万方数据库,著作权使用费在奉寄作者稿酬中一次性支付。如有不同意将文章编入上述数据库者,请事先声明,本刊将作适当处理。

特别声明:凡在国内外正式出版的刊物上登载过的稿件,本刊一律不予刊登。若发现一稿多投者,本刊三年内不接受其稿件,并追补对本刊造成的损失。

凡本刊投稿者,均视作接受上述各项规定,本刊不再特别声明。