

无保护气氛下激光粉末床熔融成形 Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305) 合金工艺和力学性能研究

于佳明, 杨永强, Vyacheslav Trofimov, 王迪*, 黄锦辉, 王岩, 周瀚翔

华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640

摘要 针对激光粉末床熔融(LPBF)在无保护气氛条件下成形 Sn-3.0Ag-0.5Cu(SAC305)材料的难题,研究了不同工艺参数对 LPBF 成形 SAC305 的表面形貌和力学性能的影响。通过工艺参数优化,确定了空气环境下 SAC305 的 LPBF 最优工艺参数为激光功率 30 W、激光扫描速度 $700 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 、扫描间距 0.07 mm、铺粉层厚 30 μm ,成形试样的致密度达到 98.7%,同时抗拉强度和伸长率分别为 85.29 MPa 和 15.37%,力学性能优于传统铸造方式成形的样品,抗拉强度提高了 108%。此外,导电率达到国际退火铜标准(IACS)的 14.4%~14.99%,满足该牌号材料的通用导电率要求。验证了空气环境下 LPBF 成形 SAC305 材料的可行性,为实现特殊工况下的零件加工打印提供了参考。

关键词 激光技术; 激光增材制造; 激光粉末床熔融; 含氧气氛成形; 力学性能

中图分类号 TF124

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230675

1 引言

金属激光增材制造对航空航天、医疗器械和海洋船舶等领域中复杂轻量化金属零件的成形表现出了独特的技术优势^[1]。其中,激光粉末床熔融(LPBF)技术是一种基于粉末床熔化的激光增材制造技术,利用计算机对三维模型进行逐层切片处理,并依据二维切片轮廓在粉末表面进行激光扫描,随后层层堆叠形成三维金属零件^[1-2]。在激光打印过程中,通常在成形腔内充入保护气(如高纯氩气或氮气),以避免熔池金属和飞溅发生氧化反应^[3],但排气过程增加了打印准备时间,同时对设备的密封性和承压力提出了更高的要求。此外,在某些特殊工况(如海上或野外作业环境)下,保护气氛的携带与制备都存在极大不便性^[4-5],去除保护气氛相关功能结构后,激光打印设备的轻量化、便携性都会有着较大的提升。因此,研究无保护气氛环境成形可行性对特殊工况下的激光粉末床熔融成形有着重要意义。

在无保护气氛下进行打印时,空气环境中的氧对打印过程中成形性的影响无疑是最大的。Rombouts 等^[6]指出,当氧含量超过熔池最大溶解氧含量时,氧化反应导致的放热使得熔池扩大并吸引更多的粉末颗粒,在更高的氧气浓度下,会形成更多的气孔以及氧化物夹杂物缺陷。Li 等^[7]指出,在 LPBF 打印 SS316L 不锈钢时,由于熔池内氧化物的存在恶化了界面处的润湿特性,故随着氧气浓度的增加球化现象趋于严重。

Doubenskaia 等^[8]对比了在空气与氩气环境中 LPBF 打印 SS316L 不锈钢的情况,发现在空气中单条熔道表面有强烈的氧化现象,表面呈黑色无金属光泽,并且热影响区的范围大于在氩气环境中打印样品。Hu 等^[9]在不同氧含量下利用 LPBF 技术制备 AlCu5MnCdVA 样品,低氧含量下制备的样品的极限抗拉强度和延伸率较高氧含量时均有提升。常见材料(如不锈钢、铝合金、钛合金等)在氧气浓度较高的环境下的 LPBF 成形性较差,这主要是高激光功率(大于 100 W)强化了氧化反应,从而造成大量缺陷(如球化、内部气孔和氧化物夹杂物缺陷等)。削弱氧化反应是保证无保护气氛下成形性及成形后性能的关键。

锡基钎焊材料一般有着较低的熔点(200 $^{\circ}\text{C}$ 左右),因此可以在低激光功率下对其进行焊接或成形,从而降低氧化反应的剧烈程度。本文借鉴了钎焊领域使用的钎焊材料在有氧环境下焊接的方法,选用 Sn-3.0Ag-0.5Cu(SAC305)合金作为研究材料。田爽等^[10]在空气、氮气、真空的气氛环境下对 SAC305 进行了回流焊对比,发现各气氛下 SAC305 均有良好的焊接性,且焊点的抗拉强度差别并不明显。Liu 等^[11]研究了在空气与氮气气氛下采用激光回流焊工艺焊接 Sn-2.0Ag-0.75Cu-3.0Bi 钎料球的情况,发现相较氮气气氛,空气气氛下焊盘上的润湿面积更小。在钎焊领域中钎料冷却速度会影响钎料的凝固过程,进而影响合金的显微组织形貌与性能。Chen 等^[12]使用真空回流

收稿日期: 2023-04-03; 修回日期: 2023-05-13; 录用日期: 2023-06-13; 网络首发日期: 2023-07-04

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4600303)

通信作者: *mewdlaser@scut.edu.cn

炉模拟了钎料的再熔炼和冷却过程,获得了具有不同显微形貌的 SAC305,研究表明,冷却速率能够影响合金组织中 Ag_3Sn 相的形态与大小,试件拉伸强度和伸长率随 Ag_3Sn 尺寸的增大而降低。Shen 等^[13]研究了在不同的冷却速度 (0.08 、 6.5 、 10^2 、 10^4 K/s) 下 Sn-3.5Ag 焊料合金的显微组织,发现在更大的冷却速率下可以获得更细的组织,并得到更高的显微硬度。研究表明,SAC305 合金在含氧气氛下具备可焊性,同时 LPBF 在打印过程中有着较高的局部冷却速率(最高可达 $10^6 \sim 10^7$ K/s^[14]),这对提高该合金材料的成形性提供了条件。

目前 SAC305 合金材料主要应用于回流焊、激光焊接等领域,较少应用于堆积成形、金属增材领域。例如在堆焊技术领域中,普遍使用激光堆焊进行涂覆强化、零件修复和增材制造^[15],但存在堆焊层应力集中、与母材之间应力不连续^[16]及加工复杂形状零件难度高^[17]等缺点,使用激光粉末床熔融的成形方式可优化界面结合效果等^[18]。本文在空气环境下,从 LPBF 成形工艺及成形件致密性、导电性、力学性能和微观组织等角度出发,探究了 SAC305 合金的 LPBF 最优成形工艺,并分析了其成形条件与原因。

2 实验材料与方法

2.1 实验设备

本实验采用自主研发的激光粉末床熔融设备,设备主要参数如表 1 所示,打印过程中未使用保护气体,

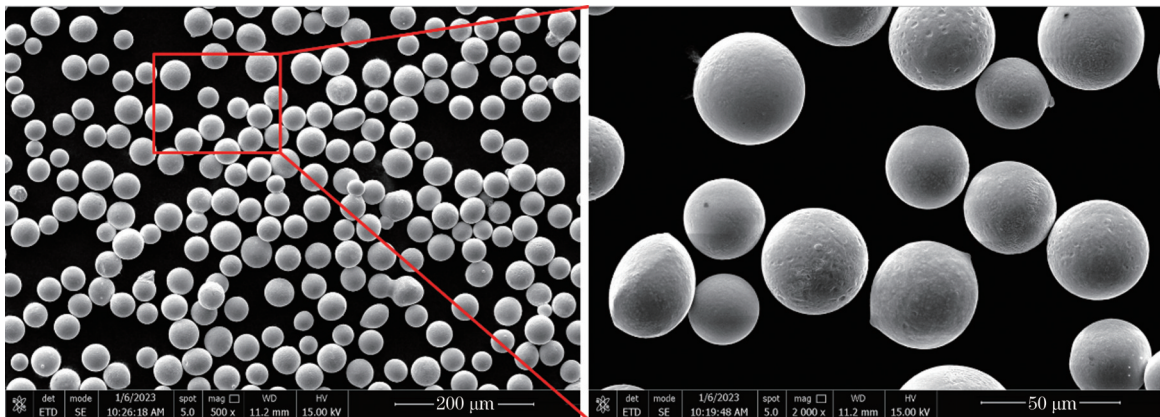


图 1 SAC305 粉末的 SEM 图

Fig 1 SEM images of SAC305 powder

2.3 实验方法

在实验中采用直径为 100 mm、厚度为 10 mm 的 45 钢基板,表面作喷砂处理。通过恒定扫描策略(层间旋转 90° ,初始角度与气流方向成 45°)在基板上对 LPBF 成形样品进行扫描打印。为了研究工艺参数对块状试样(尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$)和拉伸件成形质量的影响,选择了不同的工艺参数,如表 3 所示。其中扫描间距和打印层厚度分别为 0.07 mm 和 0.03 mm,使用激光能量密度(激光功率与扫描间

距、扫描速度、打印层厚的比值)对能量输入进行表征。

表 1 设备参数
Table 1 Parameters of equipment

Parameter	Value
Maximum laser power /W	30
Focal length /mm	150
Laser beam wavelength /nm	1064
Laser beam quality factor M^2	≤ 1.1
Spot scanning speed /($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0-7
Laser spot diameter / μm	60-80
Layer thickness / μm	20-50
Maximum formable size /($\text{mm} \times \text{mm}$)	$\Phi 70 \times 50$
Size of equipment /($\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$)	$720 \times 780 \times 1400$

2.2 实验材料

实验材料为深圳市福英达工业技术有限公司生产的气雾化 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊锡粉末(牌号为 SAC305),粉末粒径为 $25 \sim 45 \mu\text{m}$,材料密度为 7.4 g/cm^3 ^[19],其化学成分如表 2 所示,成分数据由生产商提供。如图 1 所示,在扫描电镜(SEM)下可以看到,粉末颗粒球形度高、表面光滑,无显著卫星球。

表 2 SAC305 合金的化学成分

Table 2 Chemical compositions of SAC305 alloy

Element	Sn	Ag	Cu
Mass fraction /%	Bal.	2.9386	0.4875

距、扫描速度、打印层厚的比值)对能量输入进行表征。

2.4 测试方法

2.4.1 致密度和导电率

样品打印完成之后,通过电火花线切割机将样品从基板上分离。对试样表面进行打磨后使用分析天平进行致密度测试。用砂纸将待测面磨至光滑后,采用涡流电导率仪对 SAC305 试样的导电性能进行表征。对于每个样品,以上测试均测量 3 次并取平均值。

表 3 LPBF 成形 SAC305 样件的工艺参数表
Table 3 Process parameters of LPBF forming SAC305 samples

Sample No.	Laser power /W	Scanning speed /($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Laser energy density /($\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$)
1	30	500	28.57
2	30	700	20.41
3	30	900	15.87
4	30	1100	12.99
5	30	1300	10.99
6	25	500	23.81
7	25	700	17.01
8	25	900	13.23
9	25	1100	10.82
10	25	1300	9.16
11	20	500	19.05
12	20	700	13.61
13	20	900	10.58
14	20	1100	8.66
15	20	1300	7.33
16	15	500	14.29
17	15	700	10.20
18	15	900	7.94
19	15	1100	6.49
20	15	1300	5.49

2.4.2 微观形貌及组织成分

样件的表面形貌测试采用超景深三维显微系统,可以对样件表面进行观测和粗糙度测量。依次使用砂纸打磨打印样品,随后采用 $0.50\ \mu\text{m}$ 和 $0.05\ \mu\text{m}$ 粒径的 Al_2O_3 悬浮抛光液进行粗、精抛光,利用倒置金相显微镜进行孔隙、裂纹等缺陷的观测,使用扫描电子显微镜对微观形貌与元素分布进行测试。

采用 X 射线衍射 (XRD) 分析 SAC305 粉末及 LPBF 成形样件的相组成,所用仪器为 X 射线衍射仪,实验条件为:铜靶 X 射线,扫描步长为 0.013° ,扫描角度为 $25^\circ\sim 90^\circ$,采用 $3^\circ/\text{min}$ 的慢速扫描。

2.4.3 力学性能

采用电子万能试验机进行室温下的拉伸性能测试,每组工艺参数下测试 3 次,拉伸速度为 $0.2\ \text{mm}/\text{min}$ 。采用超景深三维显微系统对成形样件顶面形貌和拉伸试件断口进行分析。

3 结果与讨论

3.1 成形性与表面形貌

在空气气氛下成功使用 LPBF 工艺制备出 SAC305 样件,如图 2 所示。成形样件顶面呈现黄褐色,表面无裂纹、明显孔洞、翘曲、塌陷等缺陷,成形质量良好。从图 2(b) 可以看到,熔道清晰连续,每条熔道宽度约为 $70\ \mu\text{m}$,且熔道之间搭接较为紧密。图 2(c) 所示为对

应区域在超景深显微镜下的 3D 形貌,成形面比较平整,起伏在 $60\ \mu\text{m}$ 范围内,粗糙度 (R_a) 为 15.27。样品表面附着直径为 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ 不等的深褐色或黑色的球形飞溅颗粒物。在空气环境下,打印过程中的飞溅颗粒容易发生氧化,飞溅颗粒落在粉床上会造成粉末颗粒球化或者形成卫星球^[20],影响粉床的平整性,造成铺粉缺陷,当飞溅颗粒尺寸较大时则容易引起未熔缺陷,从而影响打印成形。

不同工艺下的成形样件表面如图 3 所示,当激光功率为 $30\ \text{W}$ 、扫描速度为 $500\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,由于激光能量密度较高,粉末可以得到充分熔化,形成连续清晰的熔道。但由于局部瞬时能量输入过大,熔池稳定性变差,会产生更大的飞溅颗粒并掉落在表面,形成内部缺陷或球化颗粒,如图 3(a) 所示。随着扫描速度的增加,激光能量密度降低,球化现象减少,但未熔化粉末增加,如图 3(b)、(c) 所示。由图 3(d)~(f) 可以发现,随着激光功率的降低,未熔合缺陷增多,典型熔道轮廓消失,在激光能量密度显著不足时,上表面出现大量的空隙和裂纹。这是因为熔池区域内金属未充分熔化就已经开始冷却,不能润湿铺展到上一层的基体上,而是直接收缩成球形或不规则的金属聚合物,熔道连续性遭到破坏,粉末间未形成可靠的冶金结合。因此,当激光功率和扫描速度分别为 $30\ \text{W}$ 和 $700\ \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,SAC305 样件表面熔道清晰且搭接良好。

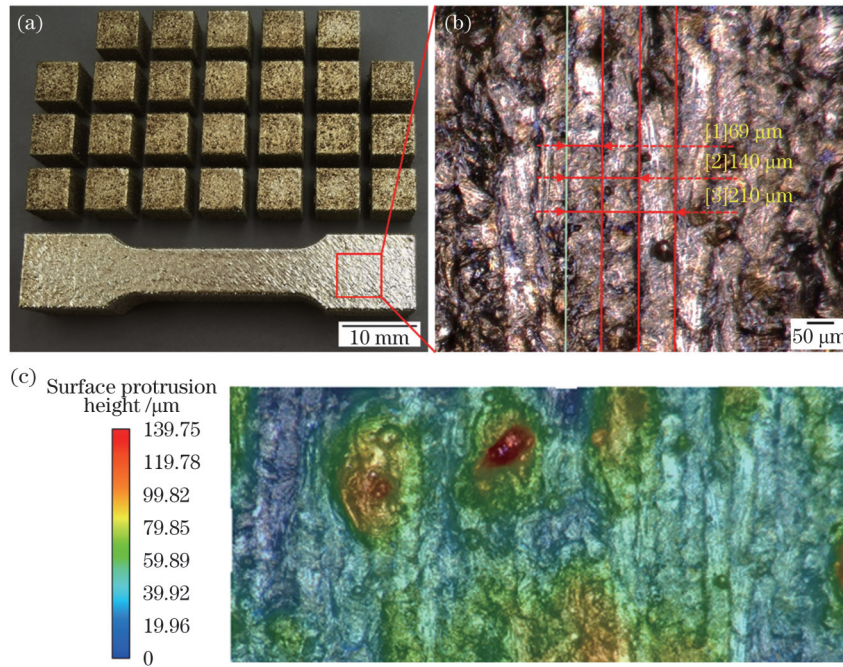


图 2 LPBF 成形 SAC305 样件的表面形貌。(a) SAC305 样品与拉伸试件；(b) 拉伸试件局部放大；(c) 拉伸试件表面形貌
Fig. 2 Surface morphology of LPBF fabricated SAC305 samples. (a) SAC305 samples and tensile specimen; (b) local amplification of tensile specimen; (c) surface morphology of tensile specimen

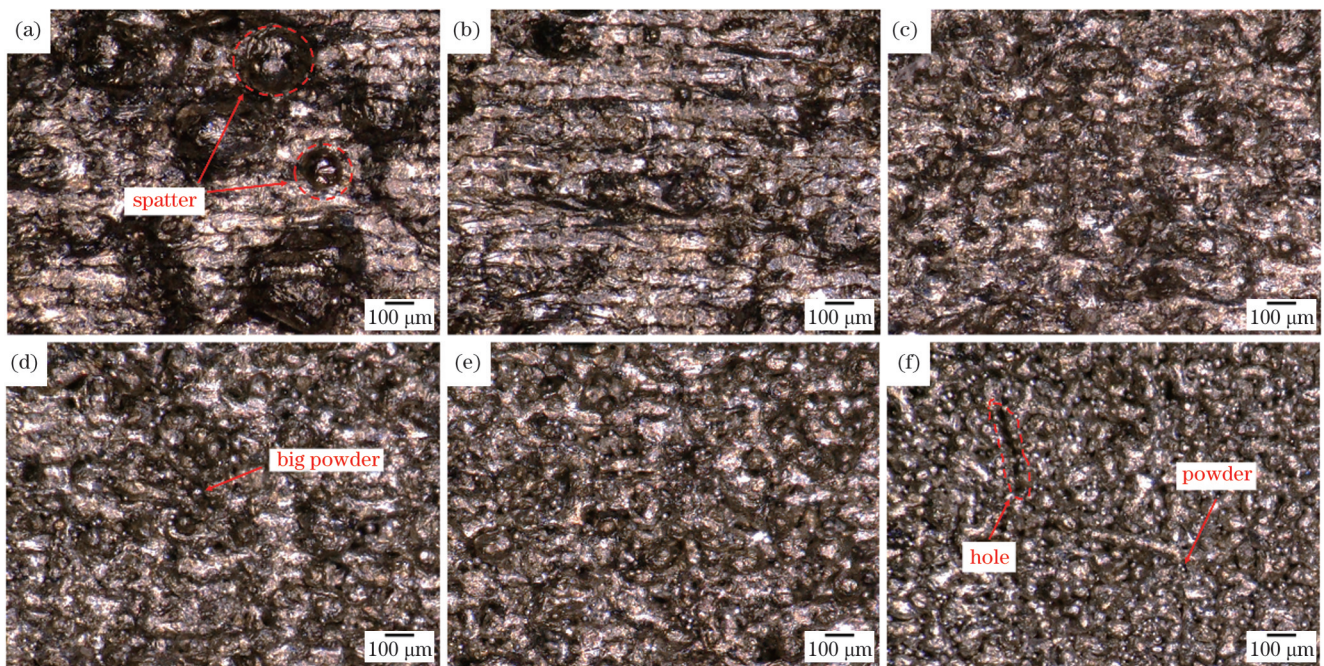


图 3 不同工艺参数下 LPBF 成形 SAC305 样件的上表面形貌。(a) 激光功率为 30 W, 扫描速度为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) 激光功率为 30 W, 扫描速度为 $700 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) 激光功率为 30 W, 扫描速度为 $1100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) 激光功率为 25 W, 扫描速度为 $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (e) 激光功率为 20 W, 扫描速度为 $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (f) 激光功率为 15 W, 扫描速度为 $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 3 Top-surface morphologies of LPBF fabricated SAC305 samples at different process parameters. (a) Laser power of 30 W and scanning speed of $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) laser power of 30 W and scanning speed of $700 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) laser power of 30 W and scanning speed of $1100 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) laser power of 25 W and scanning speed of $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (e) laser power of 20 W and scanning speed of $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (f) laser power of 15 W and scanning speed of $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

3.2 致密性与导电率

LPBF 成形 SAC305 工艺-密度关系如图 4 所示。当激光功率低于 20 W 时, 样件成形性较差, 表面和基体内部均存在大量未熔合孔洞缺陷。当激光能量密度

低于 $8 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时(①号区域), 由于激光能量密度较低, 成形样件致密性虽有所提升, 但内部依然存在较多未熔合缺陷。当激光能量密度到达 $10 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 左右时(②号区域), 样件内部未熔合缺陷减少。当激光能量

密度达到 $13 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 左右时(③号区域), 样件内部未熔合缺陷逐步消失, 仅存在部分孔隙。当激光能量密度达到 $20 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 左右时(④号区域), 样件致密度较高,

内部仅存在微小孔洞。当激光工艺窗口处于④号区域时, LPBF 成形 SAC305 合金的致密度最高达到 98.7%, 且内部孔隙较小。

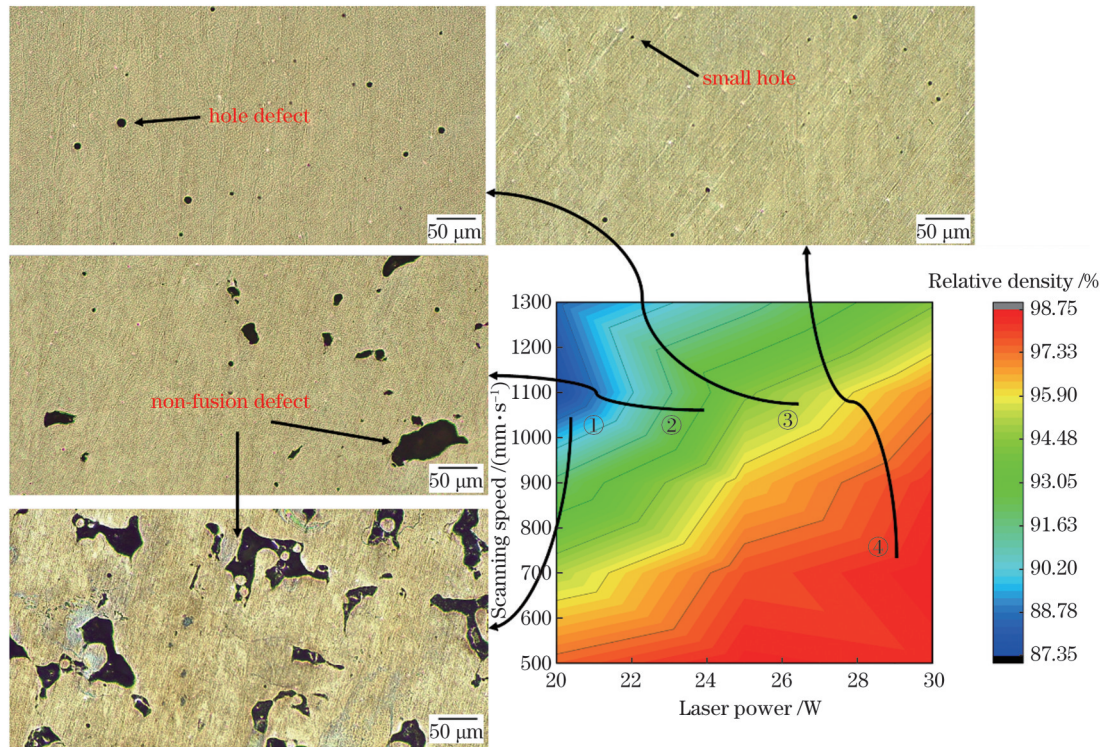


图 4 不同 LPBF 工艺窗口下 SAC305 样件的密度分布图

Fig. 4 Density distributions of SAC305 samples under different LPBF process windows

成形样件的致密度随着激光能量密度的提高而逐步提高, 如图 5(a) 所示, 在能量密度达到 $20 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 后趋于稳定, 进一步增加激光能量密度, 由于熔池稳定性降低以及飞溅数量的增加, 成形性降低, 内部缺陷增加, 致密度有下降趋势。在图 5(b) 中, 导电率与致密度呈一次线性递增关系, 且决定系数 (R^2) 为 0.95407, 表明数据有较强的线性相关性。在较为致密的成形样件中, 导电率为国际退火铜标准 (IACS, V_{IACS}) 的 14.4%~14.99%, 而 SAC305 材料的导电率通常为 IACS 的 14% 左右^[21], 与本实验获得的样品的导电率基本一致。结合密度测试和样件内部孔隙观测结果分析, 当激光能量密度达到 $20 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时, 成形样品已实现近乎全致密, 导电率的测试结果也佐证了成形样品的致密性。对于致密度较低、内部孔隙较多的样品, 内部实体无大面积的有效连通, 使得通电导体的有效截面积减小, 导电率下降, 如图 5(c) 所示。

3.3 力学性能

不同 LPBF 工艺参数下拉伸试样的应力-应变曲线如图 6(a) 所示。其中, 当激光功率为 30 W, 扫描速度为 $700 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 抗拉强度达到最大值, 为 85.29 MPa; 当激光功率为 25 W, 扫描速度为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 最高断裂伸长率达到 15.37%, 拉伸试件主要呈 45° 断裂。铸造方式制备的 SAC305 合金的抗拉强度达到 40.95 MPa^[22],

相比之下 LPBF 成形试样的抗拉强度提高了约 108%。其他学者的研究结果如图 6(a) 所示, 抗拉强度基本低于 LPBF 方式成形样件。随着扫描速度的增大或功率的下降, 拉伸试件的抗拉强度均逐步下降, 伸长率呈下降趋势, 如图 6(b) 所示。这主要是因为激光能量密度不足, 材料致密性较差, 进而材料力学性能降低。通过观察不同工艺参数下的断口形貌(图 7), 可以发现, 当试样具有较高致密度时, 断裂截面较为光滑平顺; 而当试样非致密时, 内部熔道连续性遭到破坏, 中间存在大量缝隙和未熔粉末颗粒; 当进一步降低能量密度时, 未熔粉末颗粒增多, 断裂截面面积进一步减小。

3.4 物相分析与显微形貌

在利用 LPBF 打印 SAC305 样件过程中, Ag₃Sn 衍射峰分布与峰强无明显变化, 而 Sn 的不同晶面的峰强发生显著改变, 如图 8(a) 所示。在粉末的 XRD 图谱中, (200)、(101) 和 (211) 面的衍射峰高, 而 (220) 面较低; 在 LPBF 打印的样件中, (220) 面的衍射峰高度显著增加, 而 (200)、(101) 和 (211) 面的衍射峰高度降低。这表明随着成形过程中冷却速度的提升, 成形样品 XRD 图谱中 Sn 的 (220) 面的衍射峰高度有上升趋势^[13]。在 LPBF 成形过程中, 由于熔池的快速冷却凝固和多层扫描工艺带来的循环热输入^[25], 晶体材料随热流方向择优取向, 各晶面的峰高比例大幅改变^[26]。

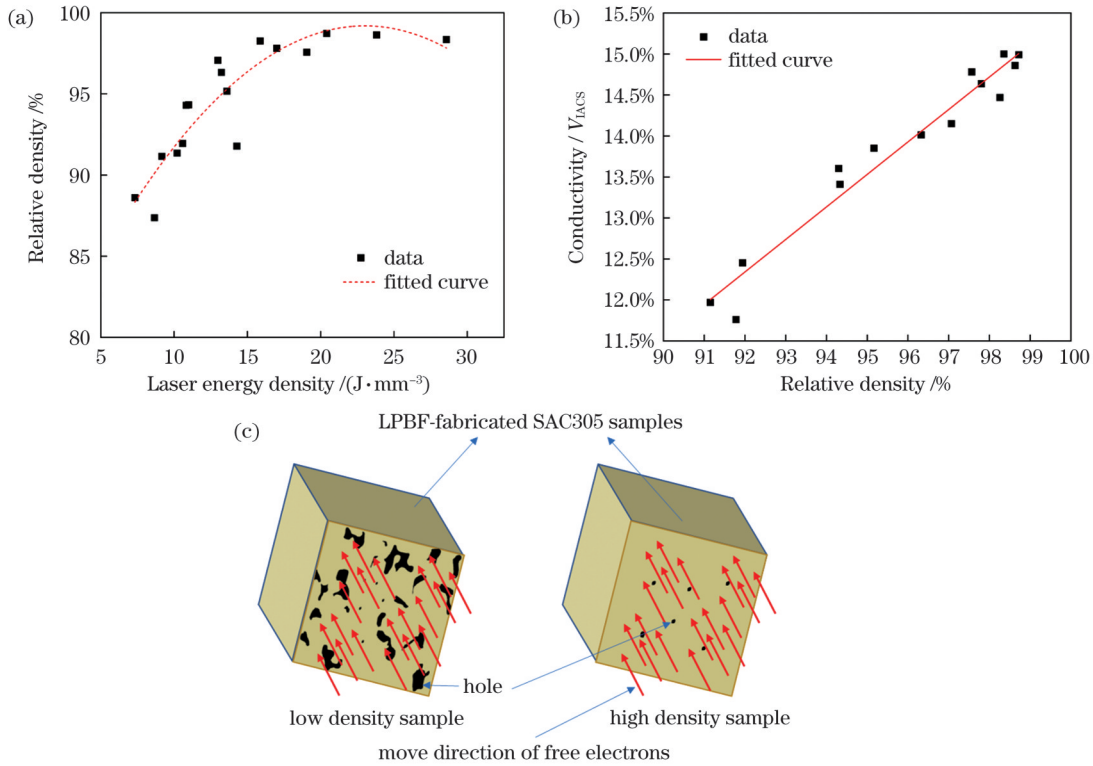


图 5 LPBF 成形 SAC305 样件的致密性与导电性。(a)激光能量密度与致密度的关系;(b)致密度与导电率的关系;(c)孔隙缺陷对导电率的影响机理

Fig. 5 Compactness and conductivity of LPBF fabricated SAC305 samples. (a) Laser energy density versus relative density; (b) relative density versus conductivity; (c) mechanism of influence of pore defect on conductivity

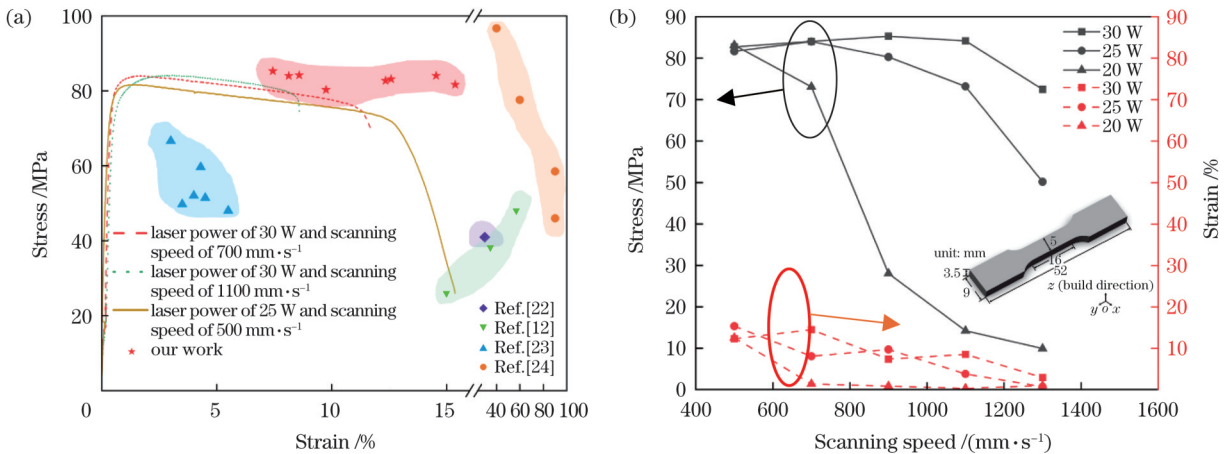


图 6 LPBF 成形 SAC305 合金的力学性能。(a)不同工艺参数下的应力-应变曲线;(b)不同工艺参数下的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of LPBF fabricated SAC305 alloy. (a) Stress-strain curves under different process parameters; (b) mechanical properties under different process parameters

而对于较低激光功率(20 W 和 15 W)下的成形样件, (220)和(211)面的峰高下降[图 8(b)],沿(200)和(101)晶面方向生长的 β -Sn相在Sn的晶粒取向中占主导。这是由于能量输入和循环热输入减小,熔池温度降低,从而熔池内部冷却速度降低。另外,由于激光能量密度不足,成形组织中未熔化粉末数量增加,衍射峰分布特征逐渐趋近于粉末。

图 9(a)为成形样件纵剖面 SEM 图,图 9(b)为能谱仪(EDS)分析的元素分布图。可以看出,成形样件内部

主要为不规则生长的 Ag_3Sn 颗粒和 β -Sn,氧元素以锡的氧化物形式随机分布在成形组织基体内,未出现明显聚集。在 EDS 分析的面总谱中,氧的原子数分数为 6% 左右。在成形过程中,氧元素的来源主要为打印过程中空气里的氧及少量粉末表面的氧化膜。锡基焊料合金表面的氧化膜由 SnO 和 SnO_2 构成,常温下 SnO 为蓝黑色,加热至 220 $^{\circ}C$ 以上时与氧气发生反应,生成 SnO_2 , SnO_2 常温下为白色^[27]。根据薄膜的光学干涉现象,氧化膜会随厚度的变化而呈现有规律的色泽变化^[28],激光

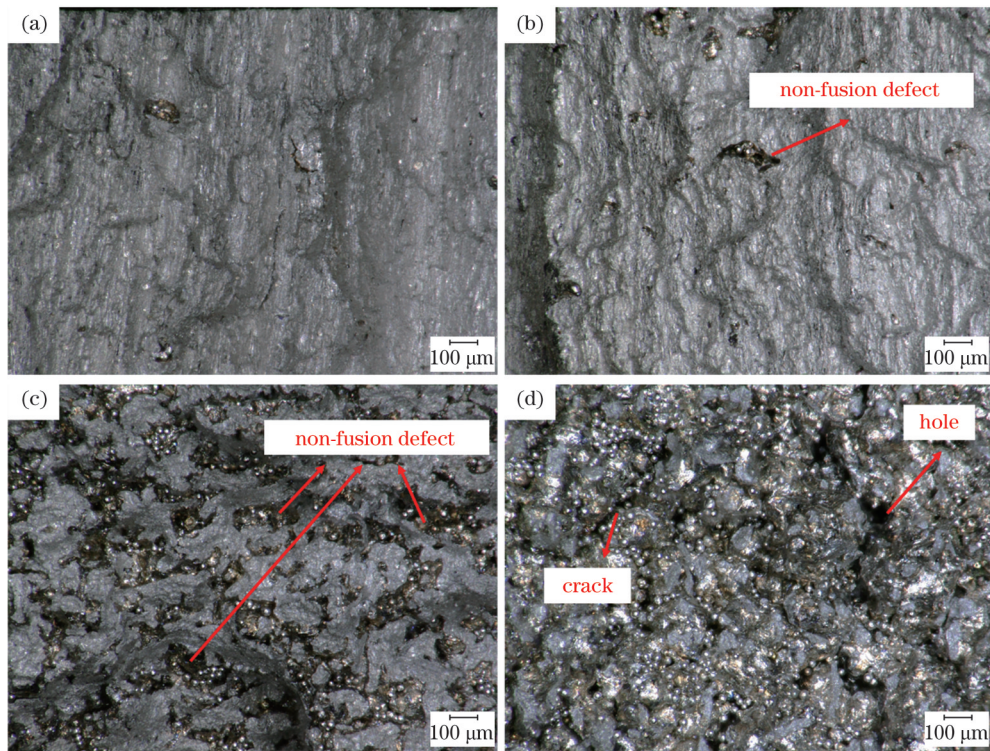


图 7 不同 LPBF 工艺参数下 SAC305 拉伸试件的断口形貌。(a) 激光功率为 30 W, 扫描速度为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) 激光功率为 30 W, 扫描速度为 $900 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) 激光功率为 30 W, 扫描速度为 $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) 激光功率为 15 W, 扫描速度为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 7 Fracture morphologies of SAC305 tensile specimens under different LPBF process parameters. (a) Laser power of 30 W and scanning speed of $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) laser power of 30 W and scanning speed of $900 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) laser power of 30 W and scanning speed of $1300 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) laser power of 15 W and scanning speed of $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$

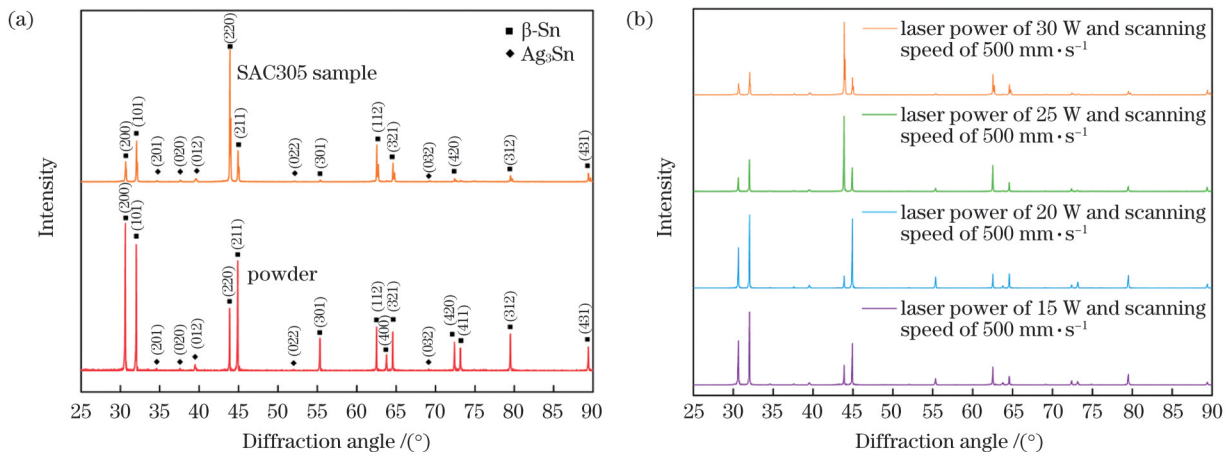


图 8 LPBF 成形 SAC305 样件的 XRD 图谱。(a) 激光功率为 30 W、扫描速度为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时 SAC305 样件的 XRD 图谱; (b) 不同激光功率下 SAC305 样件的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD spectra of LPBF fabricated SAC305 samples. (a) XRD spectra of SAC305 sample processed under laser power of 30 W and scanning speed of $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) XRD spectra of samples under different laser powers

加热并熔化粉末时增强了金属元素的活性,使熔池表面的 Sn 在冷却过程中与氧气发生反应,进而在成形后的每一层表面形成氧化物,样件表面呈现黄色 [图 2(a)]。同时,对于与空气接触更充分的液滴飞溅物,其表面氧化程度加剧,冷却后表面呈深褐色或黑色。

在成形过程中,由于多层扫描工艺,激光扫描粉末床时激光会对上一层已成形的基体起到重熔作用,也会破坏已经形成的氧化物或氧化膜层^[29],使其重新分

布,快速凝固的熔池也会阻止氧化物的进一步粗化和团聚。另外,金属间化合物 Ag_3Sn 颗粒随机分布于 $\beta\text{-Sn}$ 相基体间且尺寸各异,也会引起氧化物膜层的不均匀分布。根据成形样品纵剖面的 SEM 图,样品内部并无明显的氧化膜层,同时氧元素分布较为均匀。进一步沿构造方向在跨多个铺粉层(扫描范围约为 $160 \mu\text{m}$,打印层厚为 $30 \mu\text{m}$)的范围内进行 EDS 线扫描,结果如图 10 所示。氧元素的含量变化较为平缓,

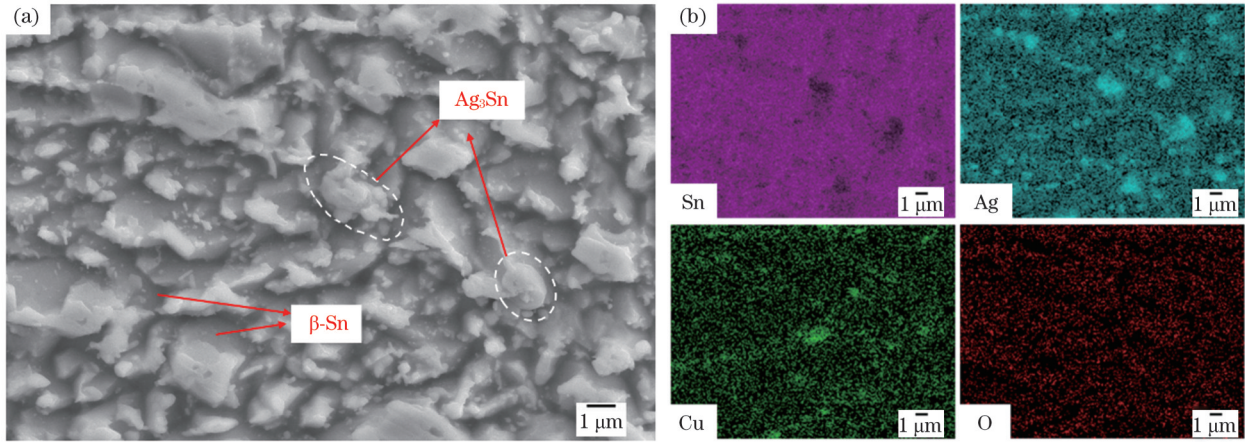


图 9 LPBF 成形 SAC305 样件的 SEM 图与元素分布图。(a) 激光功率为 30 W、扫描速度为 $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 时成形样件的纵剖面；(b) 元素分布图

Fig. 9 SEM image and element distribution maps of LPBF fabricated SAC305 sample. (a) Longitudinal section of sample processed under laser power of 30 W and scanning speed of $500 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) element distribution maps

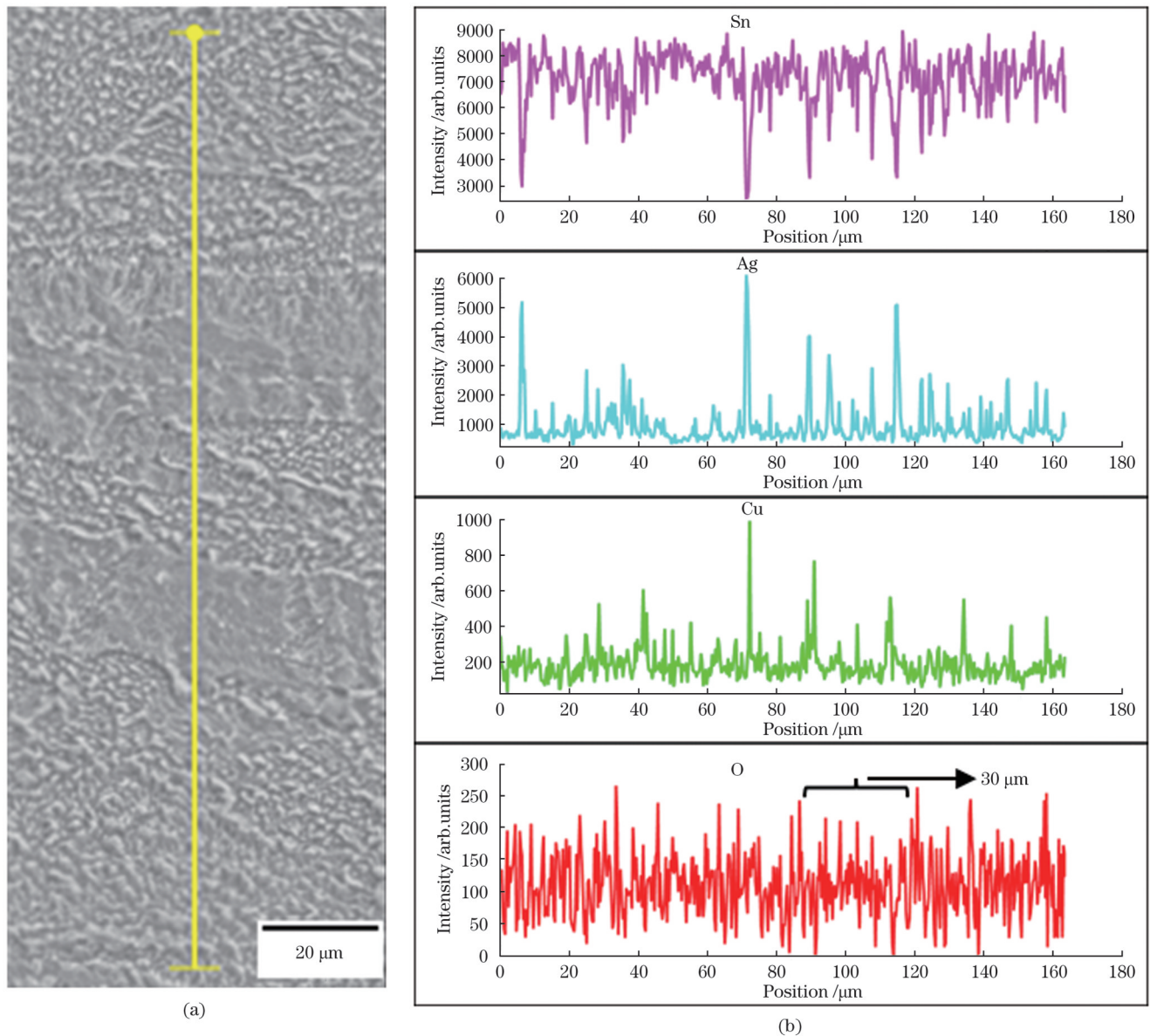


图 10 EDS 线扫描。(a) 扫描位置；(b) 分析结果

Fig. 10 EDS line scanning. (a) Scanning position; (b) analysis results

每隔 30 μm 左右的距离会出现小幅上升,说明在熔池边界处氧化物的含量略高于熔池内部,但氧化物并未在熔池边界处富集。因此熔池在处于熔融状态时产生的氧化物在随后层的热输入影响下重新生长和分布,且表面的部分氧化物也会随着熔质的流动进入熔池内部。对于样品打印结束后的上表面,由于没有后续的激光热输入,表层均匀分布的氧化物特征被保留了下来,样件表面呈黄色。有学者认为弥散分布的微纳米氧化物能够在一定程度上提高制造样件的力学性能^[29-30]。

3.5 分析与讨论

基于 3.4 节的实验现象以及本课题组已有研究发现,可知在 LPBF 工艺成形过程中,主要存在三类飞溅(金属射流、熔滴飞溅、粉末飞溅)^[31]。LPBF 成形

SAC305 过程中的飞溅情况如图 11 所示。Sn 作为该合金中的主要成分,其熔点为 231.89 $^{\circ}\text{C}$,成形所需的激光功率较低,因此打印过程中飞溅物的数量以及高度都远小于高功率打印不锈钢等材料。在图 11(a)、(c)中可以明显观察到,随着扫描速度的降低和激光能量密度的增大,熔池前部的粉末飞溅物在金属气羽的作用下喷射更加明显,进而在冷却凝固后在样件表面(尤其是沿循环气流风向的下游区域)形成大量飞溅颗粒[图 11(b)、(c)],飞溅物在飞行过程中能够接触到更多的氧元素,进一步发生氧化反应,飞溅颗粒基本呈黄褐色。同时,粉末飞溅物容易在后续打印过程中发生球化现象,如图 3(a)所示。在图 11(b)、(d)中,随着激光功率的降低,由于没有足够的反冲压力,熔池前部的粉末飞溅物会进入熔池,并不会产生剧烈的飞溅[图 11(d)]。

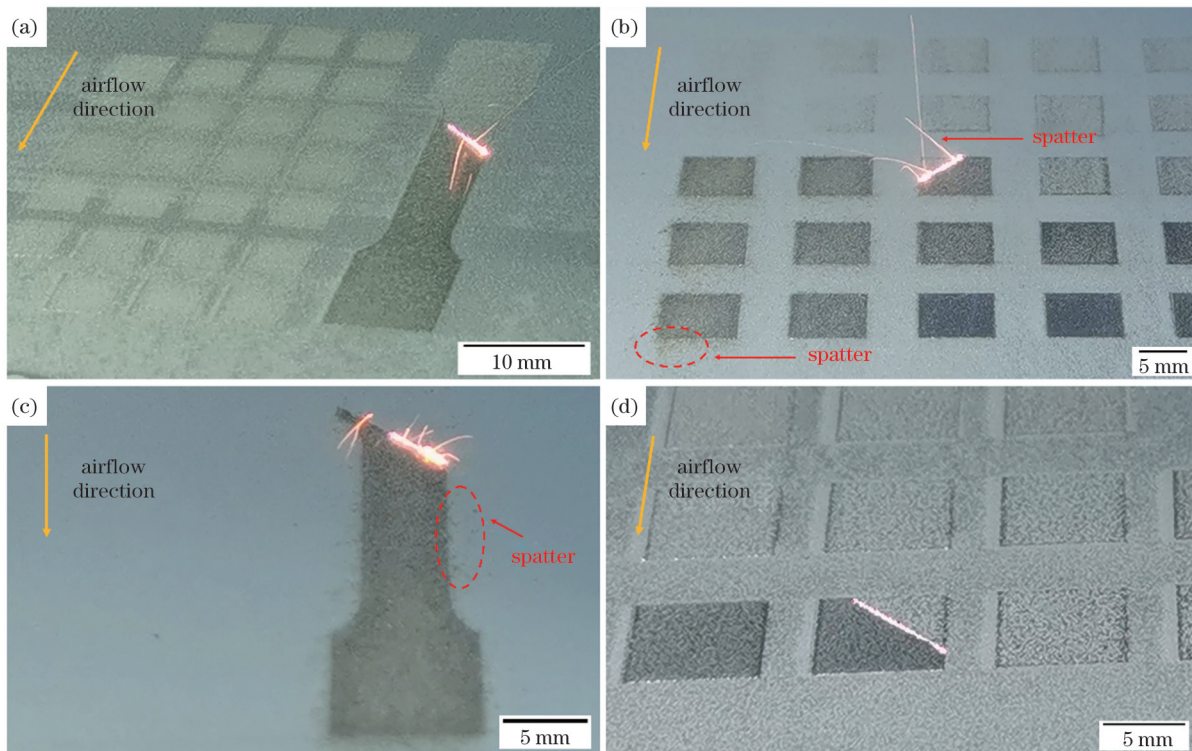


图 11 不同工艺参数下 LPBF 成形 SAC305 合金时的飞溅情况。(a)激光功率为 30 W,扫描速度为 900 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (成形拉伸试件);(b)激光功率为 30 W,扫描速度为 900 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (成形块体样件);(c)激光功率为 30 W,扫描速度为 500 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (成形拉伸试件);(d)激光功率为 15 W,扫描速度为 900 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (成形块体样件)

Fig. 11 Spatter during LPBF formation of SAC305 alloy under different process parameters. (a) Laser power of 30 W and scanning speed of 900 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (formed tensile specimen); (b) laser power of 30 W and scanning speed of 900 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (formed cube sample); (c) laser power of 30 W and scanning speed of 500 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (formed tensile specimen); (d) laser power of 15 W and scanning speed of 900 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (formed cube sample)

另外,根据上述实验结果发现:在最优成形工艺参数下,粉末充分熔化且熔道连续。基于液态金属氧化理论,熔融状态的金属表面会强烈地吸附氧^[32]。由于熔池区域的快速冷却,离子状态的金属 Sn 与离解的氧原子无法持续发生氧化形成氧化膜,而会形成细小的氧化物分布在熔池内部。激光与粉末作用产生飞溅和熔池内氧化物形成的机理如图 12 所示。

因此,最终成形样件的成分由 $\beta\text{-Sn}$ 、部分氧化物颗粒和少量 Ag_3Sn 化合物组成。同时,LPBF 打印过程中的冷却速度显著高于铸造过程^[33],使得 LPBF 工艺成形的 SAC305 合金组织的晶粒相比于铸造工艺^[34]更加细小,产生的细晶强化效应能够有效提高材料的抗拉强度,使得 LPBF 工艺打印成形的 SAC305 合金的力学性能优于传统铸造工艺。

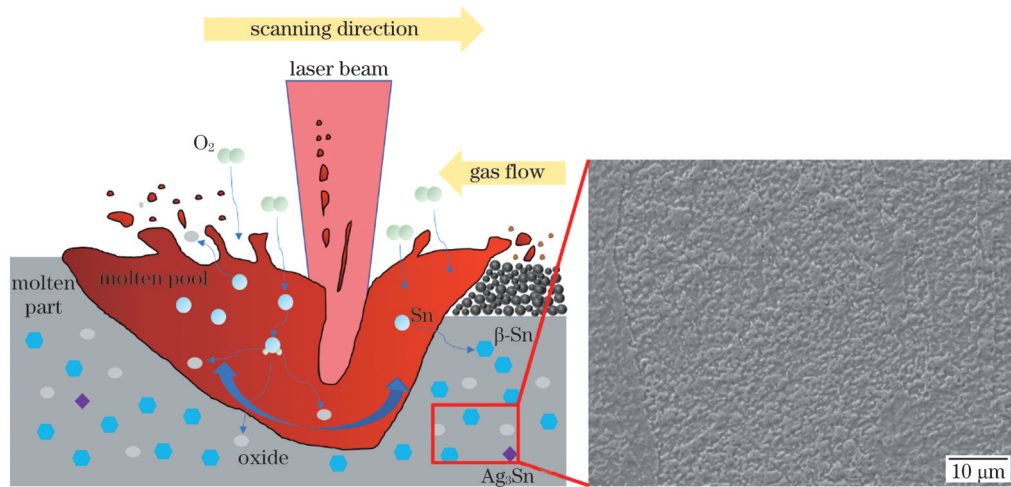


图 12 无保护气氛下 LPBF 成形 SAC305 的机理图

Fig. 12 Mechanism diagram of forming SAC305 by LPBF without protective atmosphere

4 结 论

研究了在无保护气氛下 LPBF 工艺打印 SAC305 合金材料的可行性,讨论了不同工艺参数下的成形情况与最优参数下的力学性能,获得以下主要结论:

1) 在无保护气氛下,LPBF 成形 SAC305 合金时,在激光能量密度超过 $20 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 后会逐步出现剧烈的氧化反应,导致样件表面粗糙度增大,甚至成形失败。而当激光能量密度低于 $15 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时,成形样件内部表现为疏松连接,扫描区域内的粉末不能充分熔化,导致样件的致密度和力学性能差。对比发现,SAC305 合金的最佳 LPBF 成形工艺参数为激光功率 30 W、激光扫描速度 $700 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2) LPBF 成形 SAC305 试样的致密度达到 98%,同时抗拉强度和伸长率分别为 85.29 MPa 和 15.37%,力学性能优于传统铸造方式成形的样件,抗拉强度提高了 108%,导电率为 IACS 的 14.4%~14.99%,达到该牌号材料的通用导电率要求。

3) 在无保护气氛下使用 LPBF 工艺成形 SAC305 合金材料的过程中,由于激光功率较低,产生的飞溅物数量较少、高度较低,多为粉末飞溅物。样件内部由 β -Sn、细小氧化物颗粒和少量 Ag_3Sn 化合物组成。同时,由于 LPBF 打印过程中较高的冷却速度,成形的 SAC305 合金组织的晶粒相比于铸造工艺更加细小,提高了材料的抗拉强度。

参 考 文 献

- [1] 杨永强,陈杰,宋长辉,等.金属零件激光选区熔化技术的现状及进展[J].激光与光电子学进展,2018,55(1):011401.
Yang Y Q, Chen J, Song C H, et al. Current status and progress on technology of selective laser melting of metal parts[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011401.
- [2] 麦淑珍,杨永强,王迪.激光选区熔化成型 NiCr 合金曲面表面形貌及粗糙度变化规律研究[J].中国激光,2015,42(12):1203004.
Mai S Z, Yang Y Q, Wang D. Study on surface morphology and roughness variation of NiCr alloy curved surface manufactured by
- [3] 王大为,董阳平,田艳红,等.活性气氛对金属材料激光增材制造的作用机制[J].中国激光,2022,49(14):1402201.
Wang D W, Dong Y P, Tian Y H, et al. Mechanism of active atmosphere on laser additive manufacturing of metal materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(14): 1402201.
- [4] 杨来侠,党苏武,王鑫宇.面向野外装备应急维修的金属增材制造技术[J].粉末冶金技术,2022,40(4):325-333.
Yang L X, Dang S W, Wang X Y. Metal additive manufacturing technology for emergency maintenance of field equipment[J]. Powder Metallurgy Technology, 2022, 40(4): 325-333.
- [5] 温家浩,丁永春,赵智全.增材修复技术应用现状及展望[J].应用激光,2023,43(1):109-118.
Wen J H, Ding Y C, Zhao Z L. Application status and prospect of additive repair technology[J]. Applied Laser, 2023, 43(1): 109-118.
- [6] Rombouts M, Kruth J P, Froyen L, et al. Fundamentals of selective laser melting of alloyed steel powders[J]. CIRP Annals, 2006, 55(1): 187-192.
- [7] Li R D, Liu J H, Shi Y S, et al. Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2012, 59(9): 1025-1035.
- [8] Doubenskaia M, Kotoban D, Zhirnov I. Study of oxygen effect on the melting pool temperature during selective laser melting[J]. Mechanics & Industry, 2016, 17(7): 707.
- [9] Hu Z H, Zhu H H, Nie X J, et al. On the role of atmospheric oxygen into mechanical properties and fracture behavior of selective laser melted $\text{AlCu}_5\text{MnCdVA}$ [J]. Materials & Design, 2018, 150: 18-27.
- [10] 田爽,王凤江,何鹏,等.焊接气氛对 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅焊点力学性能的影响[J].电子工艺技术,2015,36(6):311-314.
Tian S, Wang F J, He P, et al. Effect of reflowing atmosphere on mechanical properties of Sn-3.0Ag-0.5Cu Pb-free solder joints[J]. Electronics Process Technology, 2015, 36(6): 311-314.
- [11] Liu W, Tian Y H, Yang L, et al. Oxidation and Au-Sn reaction of laser reflowed micro-solder joints protected by N_2 or exposed to air atmosphere[J]. Soldering & Surface Mount Technology, 2012, 24: 191-196.
- [12] Chen G Y, Wang X T, Yang J, et al. Effect of micromorphology on corrosion and mechanical properties of SAC305 lead-free solders [J]. Microelectronics Reliability, 2020, 108: 113634.
- [13] Shen J, Liu Y C, Han Y J, et al. Effects of cooling rates on microstructure and microhardness of lead-free Sn-3.5% Ag solders [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16 (1): 59-64.
- [14] Shi Q M, Gu D D, Xia M J, et al. Effects of laser processing

- parameters on thermal behavior and melting/solidification mechanism during selective laser melting of TiC/Inconel 718 composites[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 84: 9-22.
- [15] 黄智泉, 贺定勇, 刘仁培, 等. 堆焊技术发展及应用综述[J]. *电焊机*, 2023, 53(4): 56-62.
Huang Z Q, He D Y, Liu R P, et al. Overview of development and application of built-up welding technology[J]. *Electric Welding Machine*, 2023, 53(4): 56-62.
- [16] 陈明亚, 郑雅芳, 高红波, 等. 堆焊覆层对结构力学性能的影响分析[J]. *化工机械*, 2023, 50(2): 249-255.
Chen M Y, Zheng Y F, Gao H B, et al. Influence analysis of surfacing cladding on the mechanical properties of the structure[J]. *Chemical Engineering & Machinery*, 2023, 50(2): 249-255.
- [17] 蒋瑞鑫, 牛宗伟, 史程程, 等. 镍基高温合金载能束增材修复技术研究现状[J]. *材料导报*, 2023, 37(15): 188-199.
Jiang R X, Niu Z W, Shi C C, et al. Research status of energy-carrying beam additive repairing technology for Nickel-based superalloys[J]. *Materials Reports*, 2023, 37(15): 188-199.
- [18] 秦艳利, 孙博慧, 张昊, 等. 选区激光熔化铝合金及其复合材料在航空航天领域的研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402002.
Qin Y L, Sun B H, Zhang H, et al. Development of selective laser melted aluminum alloys and aluminum matrix composites in aerospace field[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402002.
- [19] Wang D, Dou W H, Yang Y Q. Research on selective laser melting of Ti6Al4V: surface morphologies, optimized processing zone, and ductility improvement mechanism[J]. *Metals*, 2018, 8(7): 471.
- [20] 王迪, 欧远辉, 窦文豪, 等. 粉末床激光熔融过程中飞溅行为的研究进展[J]. *中国激光*, 2020, 47(9): 0900001.
Wang D, Ou Y H, Dou W H, et al. Research progress on spatter behavior in laser powder bed fusion[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(9): 0900001.
- [21] SAC305 solder bar technical data sheet[EB/OL]. [2023-02-03]. <https://www.telametal.com/en/cproduct/sac305solderbar/>.
- [22] Kumar P M, Gergely G, Horváth D K, et al. Investigating the microstructural and mechanical properties of pure lead-free soldering materials (SAC305 & SAC405)[J]. *Powder Metallurgy Progress*, 2018, 18(1): 49-57.
- [23] Muhammad R, Ali U. Optimized cerium addition for microstructure and mechanical properties of SAC305[J]. *Soldering & Surface Mount Technology*, 2021, 33(4): 197-205.
- [24] Ali U, Khan H, Aamir M, et al. Analysis of microstructure and mechanical properties of bismuth-doped SAC305 lead-free solder alloy at high temperature[J]. *Metals*, 2021, 11(7): 1077.
- [25] 王迪, 黄锦辉, 谭超林, 等. 激光增材制造过程中循环热输入对组织和性能的影响[J]. *金属学报*, 2022, 58(10): 1221-1235.
Wang D, Huang J H, Tan C L, et al. Effect of circulating heat input on microstructure and properties in laser additive manufacturing process[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2022, 58(10): 1221-1235.
- [26] 李瑞迪. 金属粉末选择性激光熔化形成的关键基础问题研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010: 96-103.
Li R D. Research on the key basic issues in selective laser melting of metallic powder[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010: 96-103.
- [27] 郎建平, 唐晓艳, 陶建清. *无机化学*[M]. 南京: 南京大学出版社, 2020: 379-380.
Lang J P, Tang X Y, Tao J Q. *Inorganic chemistry*[M]. Nanjing: Nanjing University Press, 2020: 379-380.
- [28] 任晓雪, 李明, 毛大立. 合金元素对 Sn-Zn 基无铅钎料高温抗氧化性的影响[J]. *电子元件与材料*, 2004, 23(11): 40-44.
Ren X X, Li M, Mao D L. Effect of alloying elements on the high-temperature oxidation resistance of Sn-Zn based lead-free solder[J]. *Electronic Components & Materials*, 2004, 23(11): 40-44.
- [29] 刘伟, 刘成松, 丁小明, 等. 激光粉末床增材制造不锈钢中氧化物夹杂调控的研究进展[J]. *钢铁研究学报*, 2023, 35(5): 489-503.
Liu W, Liu C S, Ding X M, et al. Research status on control of oxide inclusions in stainless steels during laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2023, 35(5): 489-503.
- [30] 吴琼, 徐国富, 黄润章, 等. 合金元素对 Ag/SnO₂ 材料制备初期组织演变的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32(12): 3729-3745.
Wu Q, Xu G F, Huang R Z, et al. Effect of alloying elements on microstructure evolution of Ag/SnO₂ materials at the initial stage of preparation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(12): 3729-3745.
- [31] Wang D, Wu S B, Fu F, et al. Mechanisms and characteristics of spatter generation in SLM processing and its effect on the properties[J]. *Materials & Design*, 2017, 117: 121-130.
- [32] 陈方, 杜长华, 杜云飞, 等. 液态 Sn-Cu 合金的恒温热氧化性研究[J]. *电子元件与材料*, 2006, 25(1): 49-51.
Chen F, Du C H, Du Y F, et al. Thermooxidation capability of liquid Sn-Cu solder on constant temperature[J]. *Electronic Components and Materials*, 2006, 25(1): 49-51.
- [33] 彭立明, 邓庆琛, 吴玉娟, 等. 镁合金选区激光熔化增材制造技术研究现状与展望[J]. *金属学报*, 2023, 59(1): 31-54.
Peng L M, Deng Q C, Wu Y J, et al. Research status and prospect of selective laser melting additive manufacturing technology for magnesium alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2023, 59(1): 31-54.
- [34] 左勇, 马立民, 徐广臣, 等. 共晶 SnAgCu 钎料合金定向凝固研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(5): 1048-1052.
Zuo Y, Ma L M, Xu G C, et al. Directional solidification of eutectic SnAgCu solder alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(5): 1048-1052.

Laser Powder Bed Fusion Fabrication of Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305) Alloys Without Protective Atmosphere: Process and Mechanical Properties

Yu Jiaming, Yang Yongqiang, Trofimov Vyacheslav, Wang Di*, Huang Jinhui, Wang Yan, Zhou Hanxiang

School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

Abstract

Objective Laser powder bed fusion (LPBF) technology, a laser additive manufacturing (AM) technology based on powder bed melting, slices a three-dimensional model layer-by-layer through a computer. The laser scans the powder surface according to the two-dimensional slice profile and then the material stacks layer by layer to fabricate three-dimensional metal parts. Parts fabricated by

LPBF technology have high dimensional accuracy and surface quality and can obtain nearly 100% relative density. In this study, we fabricate Sn-3.0Ag-0.5Cu (SAC305) material using LPBF technology without a protective atmosphere, which reduces the volume of equipment, improves the portability of equipment, and verifies the improvement of the mechanical properties of the LPBF fabricated alloy, providing the possibility for parts processing and printing under special conditions.

Methods Different process parameters for LPBF printing of SAC305 cube samples and tensile specimens are designed. Following this design phase, an analytical balance is employed to measure the density of the sample. Subsequently, a conversion to calculate the relative density of the sample is performed. To support this calculation, the conductivity of the samples is measured using an eddy current conductivity tester. A three-dimensional microscopic system is used to observe the surface topography and to measure the roughness. After polishing the sample, a metallographic microscope is used to observe pores, cracks, and other defects. X-ray diffraction (XRD) is used to analyze the phase compositions of SAC305 powder and fabricated samples. An electronic testing machine is used to test the tensile properties of tensile specimens, and the fracture morphology is observed.

Results and Discussions SAC305 samples are successfully printed by LPBF in an air environment without a protective atmosphere. The top surface of the fabricated sample is yellow-brown, and the surface is free of cracks, obvious holes, warpage, collapse, and other defects; furthermore, the formability is good. When the laser energy density is high, owing to the excessive local instantaneous energy input, the resulting spatter particles fall onto the surface, causing internal defects or spheroidized particles. When the laser energy density decreases, the spheroidization phenomenon decreases, and the amount of unmelted powder increases, as shown in Fig. 3. When the laser energy density reaches approximately 20 J/mm^3 , the density of the sample is high, and only a few tiny holes are present inside, as shown in Figs. 4 and 5. The tensile strength reaches 85.29 MPa when the scanning speed is 700 mm/s, and the laser power is 30 W, as shown in Fig. 6. The powder, along with the formed structures, primarily comprises of the β -Sn phase and Ag_3Sn phase. The oxygen inside the fabricated sample is randomly distributed in the form of tin oxide, and no obvious aggregation occurs, as illustrated in Fig. 9. According to the scanning electron microscope (SEM) diagram of the longitudinal profile of the fabricated sample, there is no obvious oxide film layer inside the sample, and oxygen is evenly distributed. The energy dispersive spectrometer (EDS) line scanning is performed over a range of multiple layers along the built direction, as shown in Fig. 10. The oxides, rather than being enriched at the molten pool boundary, are distributed in the molten pool stage owing to the influence of heat input from subsequent layers. During the fabrication of the SAC305 alloy using LPBF without a protective atmosphere, less spatter is generated because of the low laser power, and most of the spatter is powder spatter, as shown in Fig. 11.

Conclusions Under an unprotected atmosphere, a violent oxidation reaction gradually occurs when the laser energy density exceeds 20 J/mm^3 , resulting in an increase in the surface roughness of the sample and even fabrication failure. When the laser energy input is lower than 15 J/mm^3 , the internal manifestation of the fabricated sample is loose and the powder in the scanning area does not fully melt, resulting in low relative density and poor mechanical properties of the sample. The best process parameters are a laser power of 30 W and a laser scanning speed of 700 mm/s.

The relative density of the LPBF fabricated SAC305 sample reaches 98%, while its tensile strength and elongation are 85.29 MPa and 15.37%, respectively. The mechanical properties are better than those of the cast-fabricated samples, in which the tensile strength increases by 108%. The conductivity of the fabricated sample reaches 14.99% of international annealing copper standard (IACS), which meets the general conductivity requirements for this material.

In the process of LPBF fabricating SAC305 alloy without a protective atmosphere, less spatter is generated owing to the low laser power, and most of the spatter is powder. The interior of the sample is composed of β -Sn, oxide particles, and a small amount of Ag_3Sn . Owing to the high cooling rate of the LPBF printing process, the microstructural grains of the fabricated SAC305 alloy are smaller than those by the casting process, which improves the tensile strength of the material.

Key words laser technique; laser additive manufacturing; laser powder bed fusion; oxygen containing atmosphere fabricating; mechanical property