

分类号: TG665

UDC: _____

密级: _____

编号: _____

博士后研究工作报告

金属粉末激光烧结理论及纳米粒子 激光烧结后的结构特征

沈以赴

工作完成日期 1999 年 1 月~2003 年 9 月

报告提交日期 2003 年 9 月

南京航空航天大学

二零零三年九月

金属粉末激光烧结理论及纳米粒子 激光烧结后的结构特征

**The Theories of Metallic Powder Laser Sintering and
the Microstructure Characteristics of Nano-particles
under the Laser Irradiation**

博 士 后 姓 名： 沈 以 赴

流动站(一级学科)名称： 机械工程

专业(二级学科)名称： 机械制造及其自动化

研究工作起始时间： 1999 年 1 月 26 日

研究工作期满时间： 2003 年 9 月 26 日

南 京 航 空 航 天 大 学

二 零 零 三 年 九 月

摘 要

选区激光烧结技术是近年来快速原形制造技术中发展最快的一个重要分支之一，它是激光、新材料、CAD、数控加工等学科的技术集成。本文研究了金属粉末激光烧结的理论和纳米粒子在激光作用下的显微结构特征。本文的主要研究内容和成果是

1. 根据经典热传导理论建立了温度场分布的三维数学模型。通过对激光烧结过程中热物性参数变化规律的分析，利用该模型进行了计算机模拟，计算结果表明在基模高斯光束作用下的温度场数值计算结果与实际较为吻合。

2. 给出了快速成形性的定义，并把金属粉末激光烧结的快速成型性分为冶金成形性和热成形性。讨论了金属粉末材料的化学成分、物理性质和激光烧结的工艺因素等对选区激光烧结快速成形性的影响。

3. 通过对 Ni 基金属粉末的激光烧结成型的实验研究，分析了工艺参数对球化效应影响的基本规律。对烧结体的组织结构分析表明，选区激光烧结成形的零件在微观上存在着组织结构不均匀性（枝晶和等轴晶交替成多层结构）和化学成分不均匀性。

4. 在对纳米粒子进行激光处理的研究中，研究了纳米 TiAl 合金涂层的显微结构，发现低碳钢表面的纳米 TiAl 金属间化合物合金粉末涂层激光熔区的晶粒大小约为 1~2 微米。在对纳米 WC/Co 和纳米 Al_2O_3 预制片的选取烧结研究中发现，一定激光功率密度作用下的纳米 WC/Co 和纳米 Al_2O_3 粒子会发生晶粒细化，形成晶粒仅有约 30nm 的亚结构组织。

5. 通过对纳米粒子在激光瞬态加热过程中内部产生的非定常热应力的初步分析，提出了纳米粒子在瞬态能量的非平衡作用下，所产生的“力”、“热”效应是改变纳米粒子的内部结构和界面特征的根本原因。

关键词：激光选区烧结，金属粉末，纳米粒子，晶粒细化

Abstract

SLS(Selective laser sintering) technique is an important branch of rapid prototyping processes, which was developed rapidly in recently years. it is a integrated process of laser, new materials, CAD, and CNC science. In this paper, the theories of metallic powder laser sintering and the microstructure characteristics of nano-crystalline particles under the laser irradiation are studied in details. The research presented creative and conclusive works are as follows.

1. Based on the classical heat transferring theory, a three-dimensional mathematical model has been developed for the simulation of the temperature fields in metallic powder SLS process. The numerical simulation method is employed to analyze how the thermal physical parameters, such as heat conductivity, specific heat, and energy absorptance of powder, change during laser sintering process. The simulating temperature distribution obtained in the condition of the Gaussian laser beam show a good agreement with the practical results.

2. The definition of rapid formability of metal powder during laser sintering is given, which is further divided into two aspects, that is, metallurgic rapid formability and thermal rapid formability. The effects of the material properties, such as chemical components and physical characteristics, and the processing parameters on the rapid formability of SLS process are discussed in details.

3. The laser sintering process of Ni-based metal powders was studied deeply, the basic disciplines of “balling” effect influenced by processing parameters are analyzed. Based on the micro-structure analysis of SLS-processed specimens, it shows the existence of the heterogeneous microscopic structures, namely, the multi-layer sintering structure with the alternant appearance of dendritic grain and equiaxial grain. Furthermore, the inhomogeneity of chemical components in SLS-processed specimens is also demonstrated.

4. SLS of nano-powders is sufficiently studied. By means of analyzing the microstructure of coating layer of nano-TiAl alloy powders on the surface of low carbon steel, it is demonstrated that the grain size in laser-molten zone is approximately 1-2 μ m. The selective laser sintering of preliminarily compacted samples of nano-WC/Co powders and Al₂O₃ powders are studied respectively; and it shows that, during the interaction with the laser beam of a certain volumetric heat generation, the grains of nano-WC/Co and Al₂O₃ particles are both refined and the meta-structure with the grain size of merely 30nm forms.

5. The non-stationary thermal stress developed in the interior of nano-particles during the transient laser-heating-up process is preliminarily analyzed. Based on that, the essential causes that transform the interior structures and the interfacial characteristics of nano-particles are presented, that is, the force effects and the thermal effects generated by the non-equilibrium action of laser energy in transient state.

Keywords: selective laser sintering, metallic powder, nano-particles, grain refinement

目 录

1 引言	1
1.1 快速成形技术的基本原理	1
1.1.1 立体光刻装置	1
1.1.2 激光选区烧结	2
1.1.3 分层实体制造	3
1.1.4 熔融沉积成形	3
1.1.5 三维打印	4
1.2 快速成形技术中材料研究的现状和发展	4
1.2.1 概述	4
1.2.2 SLS 快速成形技术中材料研究的现状和发展	5
1.3 纳米材料的快速成形技术研究	8
1.3.1 纳米块体材料烧结工艺的现状	9
1.3.2 纳米块体烧结过程中控制纳米粒子(晶粒)长大的其他途经	10
1.4 本文研究的内容和意义	12
1.4.1 金属粉末激光烧结成形性的研究	12
1.4.2 纳米粉末激光烧结成形的初步探索	12
2 金属粉末激光烧结传热过程的数学模型	13
2.1 激光对固体物质的热作用	13
2.1.1 材料对激光的吸收	13
2.1.2 材料内部的热传导	14
2.2 DMLS 传热模型的建立	15
2.2.1 DMLS 传热的基本方程	15
2.2.2 初始条件与边界条件	15
2.2.3 点光源的情形	16
2.2.4 面光源的情形	18
2.3 热物性参数随温度变化的影响	19
2.3.1 激光照射表面与外界有热交换时对计算结果的影响	20
2.3.2 几个热物性参数随温度变化时对计算结果的影响	20
2.3.3 材料表面吸收系数随温度变化改变时对计算结果的影响	21
2.4 基模高斯光束 (TEM_{00}) 作用下的温度场计算与可视化处理	22
2.4.1 源程序的编写与计算	22

2.4.2 计算结果的可视化处理	23
2.4.3 基模高斯光束 (TEM ₀₀) 功率分布模拟	23
2.4.4 基模高斯光束 (TEM ₀₀) 作用下温度场模拟	23
2.5 热物性参数及工艺参数对温度场的影响分析	25
2.5.1 热导率对最高温度的影响	26
2.5.2 功率对最高温度的影响	27
2.5.3 扫描速度对最高温度的影响	27
2.5.4 光斑半径对最高温度的影响	28
2.5.5 粉层深度对最高温度的影响	29
2.5.6 不同时刻对最高温度的影响	30
2.6 本章小结	31
3 金属粉末激光烧结成形性的研究	32
3.1 快速成形用材料概述	32
3.1.1 SLA 技术用材料	32
3.1.2 SLS 技术用材料	32
3.1.3 LOM 技术用材料	32
3.1.4 FDM 技术用材料	33
3.1.5 3DP 技术用材料	33
3.2 快速成形技术中成形性的一般概念	33
3.2.1 快速成形技术中零件或材料成形的机理	33
3.2.2 快速成形技术中成形性的定义	35
3.2.3 金属粉末激光烧结成形性的分类	35
3.2.4 金属粉末激光烧结技术中影响成形性的因素	36
3.3 金属粉末激光烧结的成形性分析	37
3.3.1 金属粉末材料的化学成分对成形性的影响	37
3.3.2 金属粉末材料的物理性质对成形性的影响	42
3.3.3 激光烧结的工艺成形性	47
3.3.4 零件的结构成形性	53
3.4 金属粉末激光烧结成形性的实验研究	54
3.4.1 金属粉末激光选区烧结的球化效应	54
3.4.2 Ni 基金属粉末激光选区烧结块体的显微组织及实物	55
3.5 本章小结	57
4 纳米级粉末经激光烧结后的微结构特征	58
4.1 纳米 TiAl 涂覆低碳钢表面经激光烧结后的显微组织特征	58
4.1.1 纳米级 TiAl 涂覆低碳钢覆层的制备	58

4.1.2 低碳钢表面纳米级 TiAl 覆层的激光处理及表层分析实验	58
4.1.3 低碳钢表面激光涂覆纳米 TiAl 合金熔区的显微组织特征	58
4.2 纳米 WC/Co 合金粉末预压片经激光烧结后的显微结构特征	62
4.2.1 纳米级 WC/Co 合金预压片的制备	62
4.2.2 纳米 WC/Co 合金预压片的激光处理	62
4.2.3 纳米 WC/Co 合金预压片经激光烧结后熔区的显微组织特	62
4.3 纳米 Al ₂ O ₃ 粉末预压块经激光烧结后的显微结构特征	66
4.3.1 纳米 Al ₂ O ₃ 粉末预压块的制备	66
4.3.2 纳米 Al ₂ O ₃ 粉末预压块试片的激光处理	67
4.3.3 激光处理纳米 Al ₂ O ₃ 预压块试片熔区的显微组织特征	67
4.4 本章小结	70
5 激光作用下纳米粒子显微结构演化的理论模型	71
5.1 引言	71
5.2 激光作用下纳米粒子的微观结构演化模型	73
5.2.1 金属超微粒子在高能激光作用下的力学分析	73
5.2.2 激光作用下纳米粒子微观结构的演化	75
5.3 本章小结	78
6 总结	79
参考文献	81
附录	88
致谢	93
博士生期间发表的学术论文	94
博士后期间发表的学术论文	95
博士后期间承担和完成的科研项目	97
博士后期间编写的教材	97
个人简历	98
永久通信地址	99

1 引言

快速成形技术 RP&M (Rapid Prototyping & Manufacturing 简称 RP&M) 在 80 年代后期源于美国, 当时, 由于计算机技术特别是 CAD/CAM 技术的发展, 人们可以直接获得设计零件的三维数据, 再用分层切片软件, 将计算机产生的 CAD 模型处理成一系列薄截面层, 即把三维零件看成是有一定厚度的许多个很薄的二维平面层沿某一坐标方向叠加而成的, 最后由快速成形设备将材料逐层添加堆积生成三维实体零件。这种快速成形制造技术成形零件和制备材料的方法是一种全新的生产方法, 其原理突破了传统的材料变形成形和去除成形的工艺方法, 又被称为增材法或材料堆积法 (Material Increase Manufacturing) [1-2], 利用这种方法可以在没有工装夹具或模具的条件下, 迅速地制造出形状十分复杂的三维实体零件, 因此被认为是上世纪末制造技术领域的一次重大突破。RP&M 是一项集机械工程、CAD、数控技术和新材料的先进制造技术, 是实现并行工程和敏捷制造的有效手段。到目前为止, 已有十几种不同的 RP&M 系统问世, 其中受到广泛关注的有立体光刻装置 SLA (Stereo Lightgraphy Apparatus), 激光选区烧结 SLS (Selective Laser Sintering), 熔融沉积成形 FDM (Fused Deposition Modelling), 分层实体制造 LOM (Laminated Object Manufacturing) 和三维打印 3DP (Three-Dimensional Printing) 等[3-4]。

1.1 快速成形技术的基本原理

1.1.1 立体光刻装置

立体光刻装置 (Stereo Lightgraphy Apparatus 简称 SLA) 是由美国 3D-Systems

公司推出的最早的 RP 技术实用化产品, 中文又译为立体印刷装置, 如图 1.1 所示。其工艺过程是: 首先由 CAD 系统对要制造的零件进行三维实体造型设计, 再通过专门的计算机切片软件把输入的 CAD 三维实体数据沿 Z 轴分层处理成一系列很薄的横截面 (通常各薄层的厚度都相同, 即进行等高切片; 但对表面形状变化大和精度要求高的部分可切得薄些)。然后由 CAM 软件控制紫外激光射线束的方

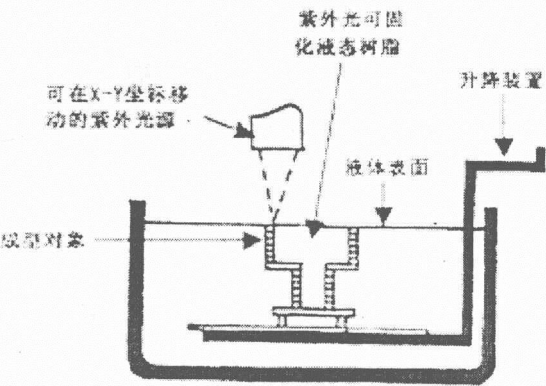


图 1.1 立体印刷装置

向反射镜, 按分层横截面的形状将激光束照射到溶液槽中的光敏树脂溶液表面进行

扫描,经激光束扫描到的光敏树脂立即固化,生成一片与扫描横截面形状相同的固化了的光敏树脂切片。结合 Z 轴向的升降机构,如使工作台下降一个切片厚度,光敏树脂溶液立即流淌并覆盖到先前固化的一层切片上,再控制反射镜使激光束按新一层横截面形状扫描树脂溶液表面,这样新的一层就牢牢粘接在下面先前固化的切片上,这样一层一层固化,直到形成整个实体零件固化成形,这时再用升降台把整个零件托出液面,取下零件,冲洗掉表面残液,进一步烘干处理,就可得到成品零件^[3-10]。

SLA 技术较广泛地用于为产品和模型的 CAD 设计提供样件和试验模型等,也可以通过加入其它成分用 SLA 原型模代替熔模精密铸造中用的蜡模来间接生产金属零件,还可以像失蜡铸造中的蜡模那样,以熔模铸造方式生产出各种金属零件。据报道日本已研制出一种基于 SLA 工艺的微型桌面制造系统(Desktop Micro-Fabrication)和特殊的光固化树脂材料^[21]。用光斑尺寸 $5\mu\text{m}$ 的紫外光取代激光光源,制成了多种微型零件的原型。其中有一种微型弹簧直径仅 $50\mu\text{m}$,长 $250\mu\text{m}$ 。另一种管状单向阀,其内径 $80\mu\text{m}$,定位精度在 X、Y 方向为 $0.25\mu\text{m}$,Z 方向为 $1\mu\text{m}$,最小成形单元尺寸仅为 $5\mu\text{m}\times 5\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$ 。将液体从其一端出口处注入时,管内的阀芯能自动关闭。美国已用紫外光照射固化树脂基体的方法制备了短纤维和连续纤维增强的复合材料^[22],但目前所制得的这种复合材料的纤维体积百分含量极低,远未达到结构复合材料的最低要求。SLA 技术成形速度较快,精度较高。

1.1.2 激光选区烧结

激光选区烧结(Selective Laser Sintering 简称 SLS)是采用激光束流对粉末材料进行逐层加热,使其达到烧结或熔化温度,最后成形出三维立体零件或材料的方法,如图 1.2 所示。这种方法又称为选择性激光烧结,其生产过程与立体印刷相似。首先在工作台上烧结一层底层,此后随着工作台的分步下降,铺粉器将粉末材料逐层依此铺撒在底层材料上,并用滚筒将粉末滚平、压实,每层粉末材料的厚度对应于

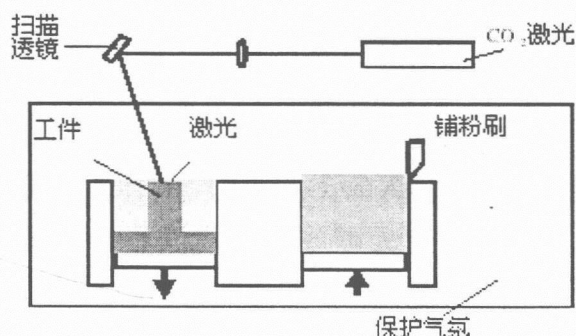


图 1.2 激光选区烧结

CAD 模型的切片厚度,逐层烧结后,经激光扫描加热的粉末被烧结在一起,而未被激光扫描烧结的粉末仍留存于原来位置并起支撑作用,直至烧结出整个零件^[3-4,11-14]。

在 SLS 过程中,烧结实体成为零件模型或铸造壳型。在以覆膜树脂砂为主要烧结材料的研究中,我们课题组先后利用 SLS 技术制备了整体叶轮

和齿轮(覆膜树脂砂:环氧树脂=10:1)、摩托车车灯及扶手原型、叶轮铸造蜡型等

[15~19]。这种技术还可根据零件 CAD 设计提供的 STL 文件，通过分层切片数据处理而获得的零件正型的激光扫描轨迹，并对其在一定范围内求补，即“实”变“虚”、“虚”变“实”，把 CAD 设计的实型即变成空腔，虚型变成实体。在此基础上再结合铸件分型面的选择、浇注系统的设计等烧结出精密铸造用壳型，成功地进行了金属零件的精密铸造。SLS 技术成本较低，可制备复杂形状的零件，但成形速度较慢，由于粉体铺层密度较低导致零件的制造精度较低。

1.1.3 分层实体制造

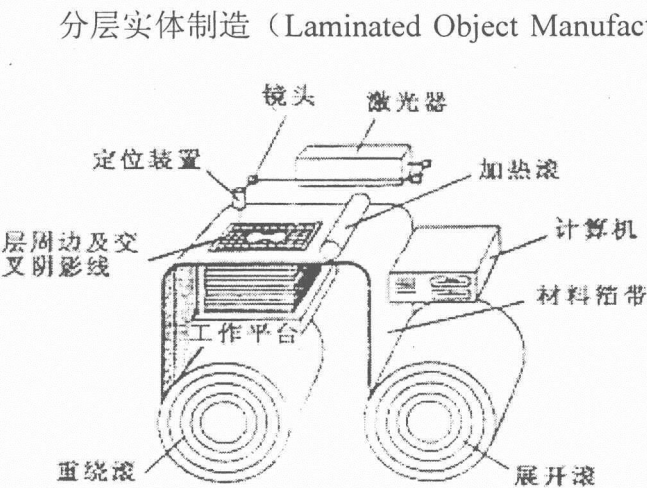


图 1.3 分层实体制造

各层切片的平面几何信息对箔材进行分层实体切割，并将每层箔材加热加压粘接成三维实体零件。又称叠层实体制造，如图 1.3 所示。其工艺过程是：首先利用激光控制装置进行 X-Y 切割运动，将铺在工作台上的一层箔材切成最下一层切片的二维（平面）轮廓，随后工作台下下降一个 CAD 切片高度，箔材送进机构又将新

的一层箔材铺上并用热压辊碾压使其牢固地粘接在已成形的箔材上，激光再次进行切割运动并切出第二层平面轮廓，如此重复直至整个三维零件制作完成^[3~4,20~21]。

LOM 技术目前的主要应用是纸质原型的制造。LOM 技术成形速度快，制造成本低，但由于材料薄膜厚度有限制，未经处理的表面不光洁，需要进行再处理。

1.1.4 熔融沉积成形

熔融沉积成形 (Fused Deposition Modelling 简称 FDM) 是采用一种特制的加热喷嘴 (Stratasys 专利喷嘴)，即用液化器代替了激光器，在计算机控制下将材料逐层地堆积起来，

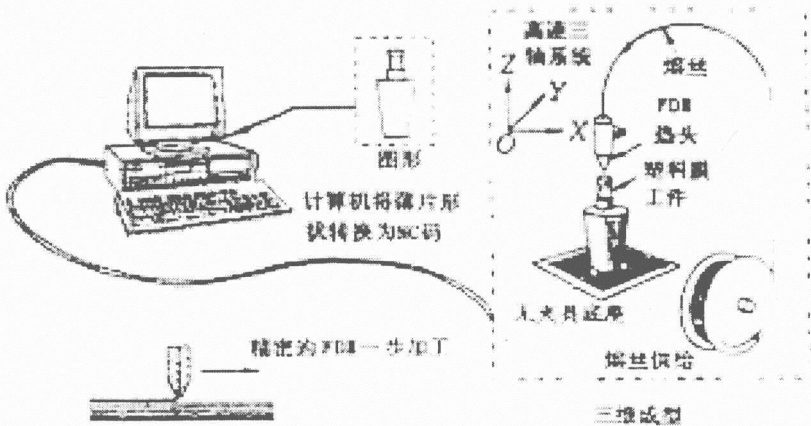


图 1.4 熔融沉积成形

每层相当于一个 CAD 切片，从基层开始自下而上逐层生成三维实体零件或材料的方法^[3-4,22-23]，如图 1.4 所示。这种方法又称为熔融挤出堆积成形。这种工艺的成形过程中，零件是以材料丝积聚来构成的，即由未熔材料对已熔材料实施挤压通过喷嘴准确出丝，组织材料的序，使其有序成形。

FDM 技术成本较地低，同时成形速度较慢，精度较低。

1.1.5 三维打印

三维打印 (Three-Dimensional Printing 简称 3DP) 的工作原理类似于喷墨打印，即利用喷嘴将液态粘结剂喷在预先铺好的粉层的特定区域，再铺粉并选区喷粘结剂，这样逐层进行后得到所需的三维几何形状后，再采用高温烧结的方法，使之固化，从而得到所需的材料构件^[3-4,24-25]，如图 1.5 所示。

3DP 技术的成本较低，成形速度较快，但粉体铺层疏松影响成形构件的强度和精度。

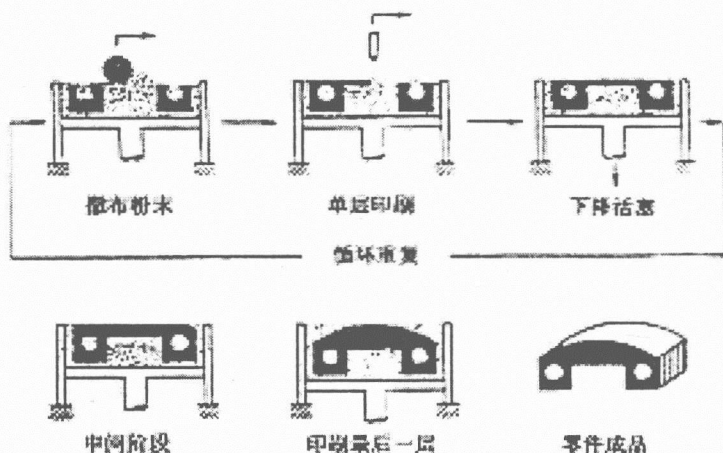


图 1.5 三维打印

1.2 快速成形技术中材料研究的现状和发展

1.2.1 概述

在 RP&M 技术中，不同的快速成形方法所成形的材料的形式和种类不同。

SLA 技术的常用原材料为液体热固性光敏树脂，如环氧树脂、丙烯酸树脂、丙烯酸树脂等^[4-9,26-27]。

SLS 技术常用原材料是塑料、蜡、陶瓷、金属及其复合粉体^[10-13,28-39]。

LOM 技术常用原材料是纸、金属箔、塑料薄膜、陶瓷膜等^[26-27, 40-44]。

FDM 技术所用材料是线材，主要包括石蜡、塑料、低熔点金属和陶瓷等^[22-23, 45-46]。

3DP 技术常用的材料包括陶瓷、金属、塑料的粉体及其合乎要求的粘结剂^[24-25,47-48]。

国内外快速成形材料及其适用范围见表 1.1^[49]。

快速成形技术发展到今天，原型制造技术已趋于完善和成熟。目前研究和开发的重心一方面向快速模具制造和直接金属零件的快速制造，另一方面积极开发多能

量形式的复合成形技术。对于前者，改善和开发各种快速成形材料，研究相应的快速成形工艺是关键。对于后者，研究各种快速成形的机制是基础。

1.2.2 SLS 快速成形技术中材料研究的现状和发展

自从 SLS 技术得到应用以来，国外的许多快速成型技术开发公司和使用单位都对快速成型材料进行了大量的研究工作，开发了多种适合于快速成型工艺的材料。由于 SLS 技术早期主要用于制造原型，因此在 SLS 用材方面就开发了适于原型制造的相关材料，如以 DTM 公司所开发的成型材料最具有代表性（见表 1.1）。

随着 SLS 技术的进一步发展和人们对该项技术的要求，特别是人们追求把 SLS 技术直接用于金属零件烧结成形，即直接金属粉末激光烧结（Direct Metal Laser Sintering, DMLS）。在 DMLS 工艺中，高能量的激光直接烧结金属粉末成高致密度（理论密度 $>80\%$ ）的零部件，而很少需要或不需要后续处理。与间接 SLS 技术相比，DMLS 工艺最主要优点是取消了昂贵且费时的预处理和后处理工艺步骤。至今为止，虽然 DMLS 制造金属零部件的可行性已经在不同粉末系的烧结过程中得到验证，包括 Pb、Sn、Zn、Cu、Cu-Sn、Fe-Cu、W-Cu、Fe-Cu-Sn、Cu-Sn-Ni-P、Ti-6Al-4V、镍合金 625、铁基粉末、不锈钢和高速钢^[50]，但是离要想获得的高性能金属零件还有相当的距离。

1.2.2.1 DMLS 的材料体系

一、单相金属粉末(Single-phase Metal Powders)

在单相金属粉末 DMLS 过程中，激光在任一金属粉末颗粒上的持续辐照时间很短，通常在 0.5-25ms 之间^[51]，在如此短暂的热循环之下，一般只能通过粉末颗粒的粘性流动或熔化的方式来形成快速粘结。由于烧结的对象是单相金属粉末，因此即使是在接近熔点的温度下，粉末粘度仍然很高，因此很难表现出有效的粘性流动致使其致密化。

对于单相金属粉末的 DMLS，由于激光逐行扫描，故金属粉末颗粒的熔化也逐行进行，因此会形成圆柱形的金属熔化轨迹。为了减小表面积，降低液相表面能，液柱有分裂成一排球面的倾向，称之为“球化”效应。

二、多相金属粉末混合系(Multi-phase Metal Powders Blends)

多相金属粉末混合系直接金属激光烧结成形机制一般沿用传统的液相烧结机制。当激光烧结温度超过某一组元的熔点时，该组元材料熔化形成液相；液相烧结可以显著提高原子扩散速率，引起物质的迁移，加速烧结过程，而且液相将填充烧结体内固体颗粒间的孔隙，可获得高致密度的烧结件。

对于双相金属粉末的 DMLS，金属粉末由高熔点金属粉末和低熔点金属粉末混合而成，其中，前者作为结构金属（the structural metal），而后者作为粘结金属（the binder metal）^[52]。烧结时激光辐照粉末，使之升温至两金属熔点之间的某一温度，

表 1.1 国内外快速成形材料及其适用范围

工艺方法	材料类型	材料型号	适用范围	制造商
SLA	环氧基光固化树脂	CibatoolSL 5170	概念型、测试型、制造硅胶模、喷涂金属膜，直接或间接消失模铸造	Ciba
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5210		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5154		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5180		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5410		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5190		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5195		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5510		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL-5520		
	环氧基光固化树脂	CibatoolSL5530-HT		
	丙烯酸基光固化树脂	CibatoolSL-5220		
	光敏树脂	LPS 系列	原型	西安交通大学
	涂层转移涂料		原型	上海交通大学
LOM	光敏树脂		原型	清华大学
	涂有热敏性粘结剂的白牛皮纸	LPH042	直接或间接消失模铸造、砂型铸造、石膏型铸造、制造硅胶模、喷涂金属模、原型	Helisys
	涂有热塑性粘结剂的聚脂	LXP050		
	混有陶瓷和热塑性粘结剂的无机纤维	LGF045		
SLS	热熔胶涂覆纸		原型	华中科技大学
	聚酰胺粉末	DuraForm Polyamide	概念型和测试型制造	DTM
	添加玻璃珠的聚酰胺粉末	DuraForm GF	能制造微小特征的概念型和测试型制造	
	聚碳酸酯粉末	DTM Polycaranate	消失模铸造	
	聚苯乙烯粉末	TureForm Polymer	消失模铸造	
	覆膜硅砂	SandFrom Si	砂型（芯）铸造	
	覆膜锆砂	SandFrom ZrII	砂型（芯）铸造	
	铜聚酰胺复合粉	Copper Polyamide	金属模具制造	
	覆膜钢粉	RapidSteel 2.0	功能零件或金属模具制造	
	覆膜陶瓷、塑料（PS、ABS）粉		熔模铸造	北京隆源自动成型有限公司
	覆膜金属、覆膜陶瓷、精铸蜡粉、原型烧结粉		金属模具、陶瓷精铸、熔模铸造、原型	华北工学院
	覆膜砂、PS 粉		砂型铸造、熔模铸造	华中科技大学
FDM	丙烯腈—丁二烯—苯乙烯聚合物细丝	ABS P400	概念型、测试型制造	Stratasys
	甲基丙烯酸—丙烯腈—丁二烯—苯乙烯聚合物细丝	ABSi P500	注射模制造	
	消失模铸造蜡丝	ICW06 Wax	消失模制造	
	塑胶丝	Elastomer E20	医用模型制造	
	塑料丝	Polyster P1500	直接制造塑料注塑模具	
	蜡丝、ABS 丝		原型、熔模铸造	清华大学

从而使粘结金属熔化形成液相，并在表面张力的作用下填充于结构金属粉末的孔隙之间，使之粘结并致密化。

必须指出的是，烧结金属粉末材料过程中，控制激光热量的输入量相当困难。其原因之一是影响烧结件在成形过程中的温度场的因素很多且很复杂，因此很难控制形成的液相量的多少及液相对固相的润湿等。

三、预合金粉末(Pre-alloyed Powders)

预合金粉末材料的激光烧结成形通常也可以分为两类，即单相预合金粉末和预合金粉末与单相金属粉末混合系。

单相预合金粉末(Single-phase Pre-alloyed Powders) 区别于多相金属粉末混合物，金属粉末的预合金化有助于烧结质量的提高。通过控制不同金属粉末的质量百分含量，使之在预合金化过程中形成固溶体组织，有利于后续的激光烧结。

预合金粉末与单相金属粉末混合系(Blends of Pre-alloyed Powders and Single-phase Metals) 预合金粉末与单相金属粉末混合系的 DMLS 综合了多相纯金属粉末烧结和预合金粉末烧结的工艺优势，因此被认为是 DMLS 的最佳组合。

在预合金粉末与单相金属粉末混合系的 DMLS 过程中，添加剂的添加数量和添加形态是非常重要的参数，它对于烧结速度、烧结件的显微组织和最终性能具有重要的影响。在烧结过程中熔化的预合金粉末能否润湿单相金属粉末是实现成功烧结的关键。

1.2.2.2 DMLS 的专用材料

直接金属粉末激光烧结之所以还没有得到更为广泛的应用，一个重要原因是目前还没有 DMLS 专用材料。一般情况下，DMLS 专用材料的性能要满足：（1）有利于快速精确地加工原型；（2）直接制造功能件的材料要接近制件最终用途对强度、刚度、热稳定性等的要求；（3）有利于烧结件的后续处理^[53]。而目前用于直接金属粉末激光烧结的材料主要是粉末冶金材料和喷涂材料。这些材料是为满足粉末冶金成形和喷涂成形而设计的。由于粉末冶金成形和喷涂成形的原理与直接金属粉末激光烧结成形的原理存在很大的差别，因此基本不能满足直接金属粉末激光烧结成形的要求。所以 DMLS 专用材料的研制日益成为研究的重点。

目前国外在对各种金属粉末材料的烧结成形研究的基础上已经开始 DMLS 专用材料的设计和研制工作，如美国 Texas 大学 Austin 分校 Suman Das 等人进行了 INCONEL625 超合金和 Ti-6Al-4V 的直接激光烧结实验研究，并分别制造出 F-14 战斗机的涡轮发动机叶片和 AIM-9 导弹的零部件^[54]。J.P. Kruth 等人通过对 Fe-Sn、Cu-Sn、Fe-Cu 等不同类型的金属粉末混合物的烧结试验后发现，激光直接烧结 Fe-Cu 粉末混合系，能获得最佳的烧结结果^[39]。Abdolreza Simchi 等人研制了一种用于快速工具制造（Rapid Tooling, RT）的低合金铁粉材料，称之为 LaserTool1，该合金粉末包含（1）基体铁粉，（2）用于降低熔点、氧化率和熔体粘度的添加剂，

(3) 表面活性元素, (4) 助烧结剂 (sintering aids) 和 (5) 用于金属基体增强、控制相转变的元素。烧结试验表明, LaserTool1 粉末 DMLS 后致密度可达 95% 以上^[50]。

但是即使到目前, 已商品化的 DMLS 专用材料数量甚少, 主要是德国 EOS 公司开发的一系列材料, 材料名称以及特性^[55]详见表 1.3。

表 1.3 Properties of DMLS materials

Powder	Direct Metal	Direct Metal	Direct Metal	Direct Steel	Direct Steel
	100	50	20	50	20
Layer thickness, μm	100	50	20	50	20
Main constituent	Bronze	Bronze	Bronze	Steel	Steel
Ultimate tensile strength(UTS), MPa	≤ 200	≤ 200	≤ 500	≤ 500	≤ 600
Brinell hardness	90-120	90-120	100-120	150-220	180-230
Minimum porosity, %	20	20	7	5	2
Max operating temperature, $^{\circ}\text{C}$	600	400	400	850	850

EOS 的 DMLS 专用材料的设计思路是: 合理选择包含纯金属或预合金金属粉末的混合物, 以使得 DMLS 过程中收缩与膨胀相互平衡。这种思路的奇特之处正是在于特制的多相金属粉末系, 利用烧结过程中颗粒间的相互扩散而引起的膨胀, 来补偿液相烧结阶段的自然收缩趋势。

由于金属粉末激光烧结技术主要用于国防、航空、航天及军事领域, 所以国外的数据积累对我们大都是保密的。因此我们必须根据我国的实际情况开发 DMLS 专用材料, 既要重视数据积累, 又要大胆探索新思路; 既要注重实验研究, 更要加强理论创新。此外, 在对传统金属结构材料研究的基础上, 还要加强对新材料用于 SLS 技术的研究, 特别是纳米材料、金属间化合物结构材料及先进复合材料等^[56]。

1.3 纳米材料的快速成形技术研究

块体纳米材料一般是由纳米粉体经压制成块状坯体后再烧结而成的。纳米粉体因为颗粒小, 比表面积大, 故具有很高的表面活性。这给烧结带来很大的好处, 因为它能很大程度降低烧结温度, 使烧结得以在较低温度下进行。不言而喻, 低温烧结可带来许多好处其中最值得一提的是: 它有可能在一定程度上限制高温造成的晶粒粗化。不过纳米粉体的烧结也存在两大难题^[57-59]: 一是晶粒粗化问题, 虽然前面提到纳米材料的“低温”烧结有助于阻止晶粒粗化, 但这只是一种可能性, 而事实上因为纳米粉体中晶粒处于不稳定状态更易于长大, 这就导致了烧结过程中的晶粒粗化问题; 二是烧成品中的气孔问题。烧结过程中的晶粒粗化将破坏材料的纳米特性, 是纳米材料所不能允许的, 但却是极易出现的, 因为这是由粉体本身的纳米

尺寸所造成的。气孔问题也是纳米块体烧结中所难以避免的,因为在烧结前纳米粉体应先压制成块状坯体,这样在坯体中就不可避免地存在许多气孔,尽管在烧结过程中气孔可以得到很大程度的消除,但要做到完全消除就太不容易了。正因为这两大难题的存在,使纳米块体的大规模生产受到严重阻碍。

1.3.1 纳米块体材料烧结工艺的现状

近几十年来,在无数科技人员的不懈努力下纳米块体材料的烧结有了很大的进步,出现了许多有效的烧结方法。尽管这些方法许多都无法满足工业化生产的要求,但其在实验室条件下的成功应用,使我们看到了纳米块体材料实现工业化生产的光明前景。这些方法主要有^[59-63]:

1.3.1.1 无压烧结法 (Conventional Sintering Methods)

无压烧结法其烧结过程的第一步是在室温条件下将纳米粉压制成块状坯体,然后再在无压条件下烧结。与普通粉末相比,纳米粉不利于压坯时颗粒的重新分布,故最终得到的坯体致密度低。提高压力当然可以增加坯体的致密度,但过高的压力会留下很大的残余应力,这将导致接下来的烧结出现断裂。因此高压不是解决问题的好办法。如果能保证坯体中的气孔细小且分布均匀,那么坯体的低致密度也不会是太大的问题。因为在接下去的烧结中坯体的致密度将能得到很大的提高,同时还能保持晶粒的纳米尺寸。

1.3.1.2 压力固结法 (Pressure Consolidation Methods)

压力固结法又可进一步细分为热压烧结法、热等静压烧结法 (HIP)、锻造烧结法、挤压法、超高压烧结法等。

热压烧结法相较于无压烧结法,这种技术最大的好处是在获得致密组织的同时还能最大程度地阻止晶粒长大。实验证明这种方法用于烧结陶瓷 (TiO_2),金属 (Al-Fe), 金属间化合物和复合材料 ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) 时能获得理论或接近理论的致密度同时晶粒尺寸还不大于 100nm。通常,用于热压烧结的压力跨度很大,可以从 100MPa 到 1000MPa,且随着压力的增大最终的晶粒尺寸减小。

热等静压烧结法 (HIP) 与热压烧结相比, HIP 致密化需要的时间相对较长,同时还易引起晶粒的长大。通过这种方法烧结的纳米坯体最终的晶粒尺寸一般都达到微米量级。不过现在也可以获得小于 100nm 的晶粒,如对 Cu-NbC 的烧结。限制 HIP 应用于陶瓷烧结的主要障碍是缺乏合适的封装材料,封装材料的软化温度应接近于陶瓷的烧结温度。

锻造烧结法在锻造烧结时致密化所需的压力低于热压烧结及热等静压烧结法。锻造烧结可使带有大气孔的坯体致密化,这是其最吸引人的地方。锻造烧结同样能得到细小的组织,如对纳米 TiO_2 的烧结最终晶粒仅为 87nm,而用无压烧结要获得相

同的致密度(91%)晶粒就会长到400nm。用这种方法烧结陶瓷时应防止低温和高应变率造成的断裂,而在烧结金属时则要利用高应变率。

挤压法主要用于烧结金属纳米材料,在决定烧结温度时要兼顾强度和精力尺寸。因为高强度要求高温,而细晶粒则要求低温。

超高压烧结法烧结使用的压力在GPa量级。

1.3.1.3 特种烧结方法(Non-conventional Sintering Methods)

特种烧结方法利用高的应力场、高的温度场或高的电磁场等的作用或交替作用来进行纳米粉末材料的烧结,达到控制纳米粒子生长的目的。这类烧结法又可分为微波烧结法(microwave sintering)、场辅助烧结法(field-assisted sintering technology)及冲击波烧结法等。

微波烧结法是利用微波作用于电偶极子产生热量进行烧结的方法。由于电偶极子在坯体内直接加热使热量加倍,微波烧结的时间小于使用外部热源的传统烧结法。温度梯度的减小和加热时间的缩短都大大阻碍了晶粒的长大。现在这种方法已经被用于陶瓷纳米材料(如 TiO_2 和 Al_2O_3)但是晶粒尺寸仍然大于100nm。

场辅助烧结法使用的电场使颗粒表面活化,因此降低了烧结温度和烧结时间同时却提高了致密度。在美国、日本、俄罗斯已经有效的用于烧结纳米材料的等离子体活化烧结法就是场辅助烧结的一种变形。它利用一种替代脉冲电流的能量形式产生短高压脉冲来实现粉末固结。这种技术已经用于纳米铁和 Al_2O_3 的大零件坯体的烧结。

冲击波烧结法利用的是金属碰撞或爆炸产生的大振幅的压力波而不使用任何的外部热源。冲击波产生的峰值压力达到几十个GPa,故能使金属或陶瓷塑性屈服而实现致密化。同时由于颗粒间的摩擦产生局部加热,温度可能达到熔点,这样也可以实现颗粒间的结合。有报道说用这种方法机械合成TiAl,可以实现完全致密化,且最终的晶粒只有15nm。这种结果是相当理想的。

从这些烧结工艺可以看出,在纳米粉末材料烧结过程中,减小纳米颗粒的长大倾向和增大烧结纳米材料的致密化程度是纳米材料烧结成密实块体材料的关键。令人遗憾的是目前大多数纳米材料的烧结技术(如施压烧结法、微波烧结法、电火花烧结法、脉冲电流烧结法、放电等离子烧结等等)都是先把纳米粉末压成实体,然后放到热压炉中进行烧结。即使是最新的纳米WC/Co烧结技术,如等离子活化烧结(Plasma activated sintering, PAS)和快速热等静压法(HIPTM),用PAS和快速热等静压法制备的WC/Co块体最终的晶粒尺寸在200~500nm。

1.3.2 纳米块体烧结过程中控制纳米粒子(晶粒)长大的其他途经

1.3.2.1 使用晶粒长大抑制剂