

锡青铜激光选区熔化工艺及其性能

白玉超, 杨永强, 王 迪, 肖 然, 刘 洋

(华南理工大学, 广东 广州 510640)

摘 要: 为了研究 QSn6.5-0.1 锡青铜激光选区熔化(SLM)技术直接成型工艺及其成型性能, 设计三因素四水平正交工艺实验, 研究激光功率、扫描速度和扫描间距对致密度的影响, 采用 SEM、OM、Micro-CT 以及显微硬度仪研究微观组织与硬度。结果表明: 选择合理的优化工艺参数, 锡青铜(SLM)成型致密度最高达到 98.71%; 微观组织为网络状枝晶结构且分布均匀的 ($\alpha+\delta$) 相和 α 相; 成型试样显微维氏硬度比传统铸造的软态 (700~900 MPa) 高 45%左右; 直接成型的风轮模型致密性高。表明采用激光选区熔化技术可以成型性能较好的 QSn6.5-0.1 锡青铜合金零件。

关键词: 激光选区熔化; 锡青铜; 工艺参数; 微观组织; 显微维氏硬度

中图分类号: TG146.1⁺5; TN24

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-1007-06

激光选区熔化技术 (SLM) 是“增材制造”的主要实现形式之一, 采用离散/堆积成型的原理, 直接成型出金属零件, 具有数字化、网络化、个性化、定制化的特点^[1]。相比于传统制造工艺, 激光选区熔化技术并不需要原胚和模具, 从而大大节省了原材料, 用料只有原来的 1/3 到 1/2^[2]。激光选区熔化技术取代了传统的去材制造法和变形成型法, 可以说是近些年来制造技术领域的一次重大突破, 对于制造工业发展具有重大的意义^[3]。

铜合金具有优良的导热导电性和耐磨性, 广泛应用于各个领域, 越来越多的国内外学者对铜合金的增材制造技术开展研究。M. A. Lodes 等通过改变工艺参数可以获得高致密度的铜合金模型^[4]。S.R.Pogson 等成功制备出了简单的三维铜质结构, 并研究了基板导热对成型的影响^[5]。程大伟^[6]等对铜磷合金粉末进行了工艺试验, 成功成型出了铜磷合金金属零件。顾冬冬通过对多组分铜基合金粉末设计、制备及材料成形性研究, 获取了激光烧结用金属粉末的物性指标、制备技术和表征方法^[7]。W.H.Wu 等在铜基合金激光选区熔化的实验中, 研究了 84.5% Cu, 8% Sn, 6.5% P, 1% Ni 铜基合金粉末的成型^[8]。沈以赴等研究表明在保证粉末部分熔化的液相烧结机制前提下, 适当增加激光功率或减小扫描速度, 有利于提高烧结致密度及组织均匀性^[9]。Z. H. Liu 等^[10]采用激光选择性熔化制备 316L 不锈钢和 UNSC18400 铜合金复合材料样品, 发现结合界面观察到了大量的 Fe 和 Cu 元素的扩散, 这

显示了良好的冶金结合。R. Li 等^[11]使用了电解 Cu 粉 (纯度为 99%) 和 W 粉末 (纯度为 99%) 的复合粉末 (W 与 Cu 的质量比是 90:10), 结果表明 W-Cu 复合粉末成型效果较好。

本工作主要研究 QSn6.5-0.1 锡青铜激光选区熔化 (SLM) 技术直接成型工艺及其成型性能, 采用正交实验方法获取最佳成型工艺, 并研究了微观组织与显微硬度, 最后对 SLM 成型风轮模型进行致密性和显微硬度测试。结果表明, SLM 可以成型出质量较高的锡青铜合金零件。

1 实验

成型设备采用自主研发的 DiMetal-100 激光选区熔化成装置。该成型系统包括: 波长为 1.075 μm 的 SPI 200W 掺镱双包层光纤激光器; 高速高精度的振镜扫描单元和进口 $f-\theta$ 透镜, 扫描速度范围 10~5000 mm/s, 光斑聚焦直径 70 μm ; 402 不锈钢薄片作为铺粉刷的柔性铺粉机构; 精度高达 $\pm 5 \mu\text{m}$ 的精密铺粉系统, 铺粉层厚可在 5~100 μm 内自由调整; 带有负反馈的气体循环净化装置, 可根据成型过程自动调节净化强度。

实验材料为粒度为水雾化法制备的 QSn 6.5-0.1 锡青铜合金粉末, 平均粒径 15~20 μm , 采用铜合金基板进行成型试验。图 1 为铜合金混合粉末 SEM 照片及粒径分布。可知, 粉末整体为球形粉, 具有良好的流动性。表 1 为 QSn 6.5-0.1 锡青铜的化学成分。

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51275179)

作者简介: 白玉超, 男, 1988 年生, 博士生, 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640, E-mail: 1101085661@qq.com

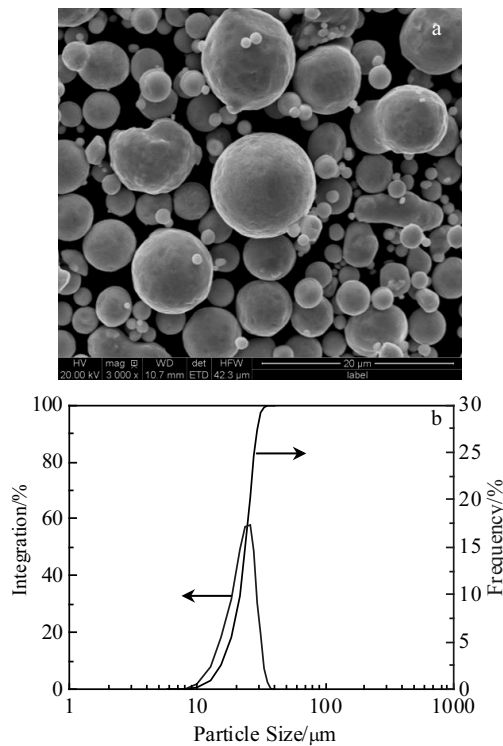


图1 锡青铜粉末的SEM照片与粒径分布

Fig.1 SEM image (a) and particle size distribution (b) of tin bronze alloy powder

表 1 锡青铜铜合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of tin bronze copper alloy powder (ω/%)

Cu	Sn	P	Zn	Fe	Ni	Others
Bal.	6.74	0.12	0.17	0.02	0.1	0.08

在对不锈钢^[12]、钴铬合金以及镍铬合金等金属粉末进行激光选区熔化的基础上，设计 4 个尺寸为 10 mm×10 mm×12 mm 的方块试样，参数设计为激光功率 160 W，扫描间距 0.08 mm，加工层厚 0.03 mm，以 50 mm/s 为梯度分别将 4 个试样的扫描速度设置为 100、150、200、250 mm/s，以成型件的致密度为目标，初步探究铜合金的加工可行性。然后，在此基础上设计三因素四水平正交实验（如表 2 和表 3 所示），固定扫描层厚 0.03 mm，成型 16 个方块试样，研究激光功率、扫描速度和扫描间距对成型件致密度的影响。

根据阿基米德排水法测量成型试样的致密度，试样的致密度采用阿基米德排水法原理测定，试样的质量使用精度为 0.001 g 的 BS224S 电子天平，并对样品进行封蜡处理^[13]。致密度采用实际测得锡青铜合金样品密度与标准锡青铜合金密度的相对值的百分比来表示，致密度计算公式为：

表 2 三因素四水平参数矩阵表

Table 2 Range of matrix building parameters with three factors and four levels

Factor	Levels			
	1	2	3	4
Laser power/W	120	140	160	180
Scan speed/mm·s ⁻¹	100	200	300	400
Scan space/μm	0.06	0.07	0.08	0.09

表 3 三因素四水平正交实验设计表

Table 3 Design of orthogonal experiment with three factors and four levels

Experiment No.	Laser power/W	Scanning speed/mm·s ⁻¹	Scanning space/mm
1	120	100	0.06
2	120	200	0.07
3	120	300	0.08
4	120	400	0.09
5	140	100	0.07
6	140	200	0.06
7	140	300	0.09
8	140	400	0.08
9	160	100	0.08
10	160	200	0.09
11	160	300	0.06
12	160	400	0.07
13	180	100	0.09
14	180	200	0.08
15	180	300	0.07
16	180	400	0.06

$$\omega_p = \frac{\rho_{Cu1}}{\rho_{Cu0}} \times 100\% = \frac{m_{air} \cdot \rho_{H_2O}}{\rho_{Cu0} \cdot (m_{can} - m_{H_2O})} \times 100\% \quad (1)$$

式中， ρ_{Cu1} 为测量锡青铜合金方块样品的实测密度； ρ_{Cu0} 为标准锡青铜合金的密度，为 8.9 g/cm³； m_{air} 为在空气中使用电子天平测量的质量； ρ_{H_2O} 为所用蒸馏水的密度，为 1.0 g/cm³； m_{can} 为样品封蜡后在空气中的质量； m_{H_2O} 为样品封蜡后在水中的质量。

直接成型尺寸为 10 mm×10 mm×12 mm 的 2 个试样，分别对应试样 14 和 15，对试样进行顶面和侧面金相显微组织观察，腐蚀液选用 FeCl₃ (3.5 g)、HCl (25 mL) 和 H₂O (75 mL) 进行配比调制，腐蚀时间为 40 s，使用德国徕卡 DMI 5000M 倒置金相显微镜进行观察分析。对试样 15 进行粗磨和抛光后采用 DHV-1000Z 型显微维氏硬度计分别对其顶面和侧面进行显微维氏硬度测试。

2 结果与讨论

2.1 探究实验与分析

对激光选区熔化成型铜合金试样进行初步测试发现，在激光功率 160 W，扫描间距 0.08 mm，加工层厚 0.03 mm 的情况下，试样的致密度随着扫描速度的升高而不断增加。如图 2 所示，扫描速度为 100 mm/s

时，致密度最低 96.43%，扫描速度为 250 mm/s 时，致密度最高 97.70%，但是致密度增长的斜率开始变小。在激光功率和扫描间距不变的情况下，较小的扫描速度表示较高的能量密度，更容易熔化金属粉末，但在 100~250 mm/s 的范围内发生反常现象，一方面是因为过高的能量密度会导致熔化的铜合金液体出现熔体汇聚和过烧根瘤现象^[14,15]；另一方面部分金属液体气化飞溅散失，从而导致成型件表面粗糙度增大，内部也出现夹杂和间隙等缺陷，导致了致密度的降低。但是高的扫描速度造成铜合金粉末无法及时熔化，导致致密度显著降低^[16]。为深入研究致密度的变化趋势，设计三因素四水平实验，扫描速度范围设置为 100~400 mm/s。

2.2 正交实验与分析

对正交实验数据进行观察分析可知，激光功率为 180 W，扫描速度 200 mm/s，扫描间距 0.08 mm 时，激光选区熔化成型锡青铜合金致密度最高为 97.86%，对正交实验结果进行极差分析和 F 检验得到 3 个因素的影响均为显著水平。因此，激光功率、扫描速度和扫描间距均为影响锡青铜合金成型致密度的重要因素。对数据进行均值分析处理后^[17]，最优水平为激光功率 180 W、扫描速度 300 mm/s、扫描间距 0.08 mm，极值 R 从大到小分别为激光功率、扫描间距和扫描速度，说明对激光选区熔化成型锡青铜致密度影响最大的是激光功率，其次为扫描间距，最后是扫描速度。采用最优工艺参数成型方形试样，其致密度高达 98.71%。正交实验的极差分析结果如图 3 所示。

2.2.1 激光功率对致密度的影响

从图 3 中可以看出，致密度随着激光功率的增加逐渐上升。激光功率从 120 W 增加到 180 W 时，致密度从 95.55% 增加到 97.51%，增长效果较为明显。由于锡青铜反光率高，对激光能量的吸收率相对较低，因而提高激光功率，可以保证单位面积内锡青铜粉末

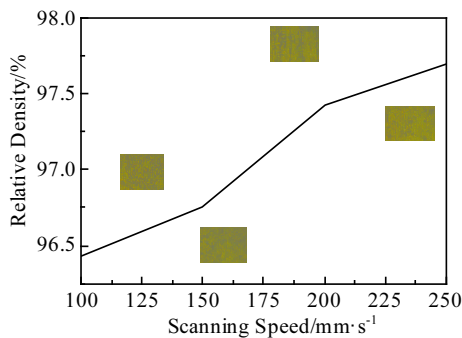


图 2 扫描速度与致密度的关系

Fig.2 Relationship between relative density and scanning speed

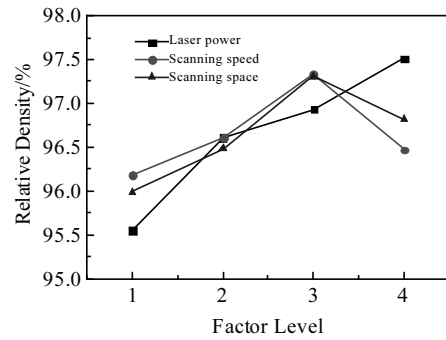


图 3 正交实验极差分析因素对成型致密度的影响

Fig.3 Effects of manufactured factors on relative density of samples

吸收足够的能量而熔化，同时增加熔池的凝固时间，有利于液态金属内部气体的逸出，降低了成型件内部产生的气孔缺陷。但是，过高激光功率会引起局部熔池不断扩大并吸收四周粉末进入熔池，导致本成型层表面出现大颗粒和缺粉现象。另外，过高的能量输入会增加金属的氧化倾向以及残余应力，导致零件出现翘曲变形^[18]。因此，激光功率的选择要满足既能充分熔化金属保证冶金结合良好，又要避免能量过高而引起成型缺陷。

2.2.2 扫描速度对致密度的影响

由图 3 可知，当激光功率和扫描间距一定时，随着扫描速度的增大，锡青铜试样致密度先增加，扫描速度为 300 mm/s 时达到最大值 97.34%，随后下降为 96.47%。从线能量密度方分析，当扫描速度较高时，线能量密度即激光功率与扫描速度的比值 (P/v) 较低，说明单位时间单位长度上锡青铜粉末吸收的激光功率较小，不足以充分熔化金属粉末并与上一熔道和成型层形成冶金结合，而是存在部分未熔化的多孔隙烧结态粉末，造成整个成型件的致密度较低。而当线能量密度过高时，意味着单位时间内单位长度上吸收过多的能量，导致侧表面粘粉、熔体汇聚以及氧化，降低成型件质量^[19]。研究表明，选择 300 mm/s 的扫描速度可以成型出质量较高的锡青铜零件。

2.2.3 扫描间距对致密度的影响

激光选区熔化过程是层内熔道与熔道冶金结合以及层间之间冶金结合的过程，扫描间距的大小直接影响成型件内部的搭接率。从图 3 中可以看出，随着扫描间距的增大，锡青铜的致密度逐渐升高，当扫描间距达到 0.08 mm 时，致密度最高为 97.31%，继续增加扫描间距，则致密度开始降低。扫描间距是指两条相

邻扫描线激光中心间的距离，当扫描间距过小时，下一熔道与上一熔道大部分区域重叠，这将引起加工区域反复熔化和能量累积过大，过多的能量无法及时传递到其他部位，造成了熔体汇聚和部分金属气化飞溅散失，从而造成零件表面出现凹凸不平，并引起后续铺粉厚度不均匀，进一步导致粉末熔化不均匀而降低成型件的致密度。然而，由于激光光斑能量的高斯分布，熔道侧面为圆弧状，从而会导致相邻圆弧熔道之间存在未熔化死角，引起成型件致密度下降^[20]。选用合适的扫描间距，避免搭接率过高引起的熔体汇聚与气化飞溅现象，也要避免搭接率过低产生锡青铜粉末未熔化的死角。如图 4 所示，图 4a 为正常扫描间距，图 4b 过大扫描间距对成型过程的影响。

2.3 微观组织分析与显微硬度测试

2.3.1 微观组织分析

激光选区熔化成型的零件性能取决于凝固组织的凝固速度和熔池内部固液相之间的温度梯度，铜合金激光选区熔化成型得到的试样组织与铸造得到的试样组织一般有很大的差别^[21]。选择最优成型工艺参数成型出的试样 14 为主要研究对象，分析其微观组织特征。图 5a 为锡青铜表面熔道搭接形貌。可以看到熔道与熔道之间搭接良好，表面质量较高。由于锡在铜中的扩散速度很慢，激光选区熔化成型为高速熔化迅速凝固过程，所以锡青铜的实际组织与铸造状态相差很大。本实验用 QSn6.5-0.1 合金中的 Sn 含量为 6.7%，在凝固过程中除了生成 α 相固溶体还会出现少量的 δ 相， δ 相是以电子化合物 $Cu_{31}Sn_8$ 为基的固溶体，为复杂立方结构，在常温下极其硬脆。图 5b 为试样 14 的显微组织，试样具有明显的网络状枝晶组织。能谱分析表明，A 区域的锡含量较高，是以 $(\alpha+\delta)$ 相为主，B 区域是以 α 相固溶体为主的富铜区。说明在激光选区

熔化成型锡青铜过程中，存在较大的过冷度而出现 δ 相， δ 相为脆性相会降低锡青铜的塑性和强度，应当避免其大量产生。而少量的 δ 相均匀分布在塑性良好的 α 固溶体间隙中，可以明显提高锡青铜成型件耐磨性能和强度，且 δ 相与 α 相具有相近的电极电位，微电池作用极其微弱，在大气、蒸气、海水及碱水溶液中具有较高的抗腐蚀能力。因此，为降低激光选区熔化过程中快速冷却对组织性能的不利影响，锡磷青铜中锡含量应控制在 7% 以下，避免因 δ 相的大量产生和聚集而降低零件性能。

2.3.2 显微硬度测试与分析

对试样 15 顶面和侧面均对正方形四角和中心的 5 个点进行硬度测量，测量结果如图 6 所示。可以看出试样的顶面和侧面硬度值相差不大，其顶面和侧面的平均显微维氏硬度分别为 1338.7、1306.9 MPa，与合金 QSn6.5-0.1 传统铸造方法相比（软态硬度 HB700~900 MPa，硬态硬度 HB 1600~2000 MPa）相比，SLM 成型锡青铜试样硬度比软态高 45% 左右，这是因为在激光选区熔化成型过程中，熔池快速熔化、快速凝固获得大量的细小晶粒，细晶强化效果明显，晶界增多阻碍了位错的移动，导致成型件整体的硬度较高^[22]。

3 锡青铜零件成型

采用优化后的工艺参数：激光功率 180 W、扫描速度 300 mm/s、扫描间距 0.08 mm 直接成型风轮零件，如图 7 所示。零件的典型的曲面、薄壁与圆孔特征成型情况良好，表明激光选区熔化技术能够直接成型出

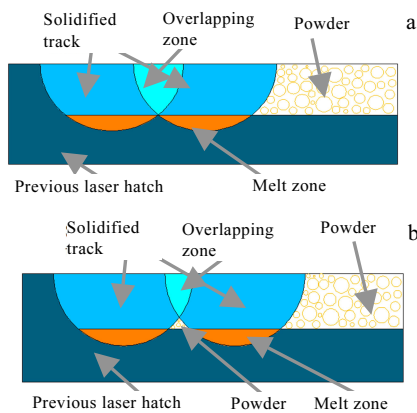


图 4 扫描间距对成型件的影响示意图

Fig.4 Effect schematic of scan space on molded parts: (a) normal and (b) too large

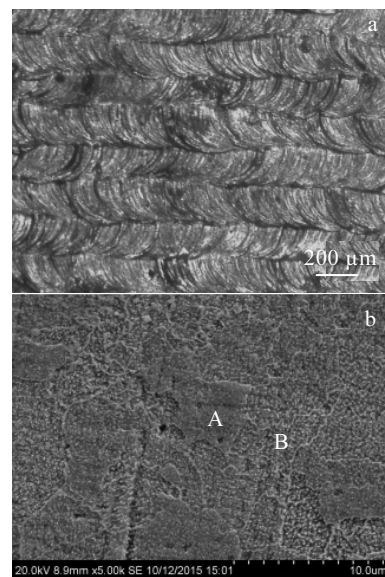


图 5 SLM 成型锡青铜合金的熔道搭接形貌与显微组织

Fig.5 Melt track overlap morphology (a) and microstructure (b) of samples

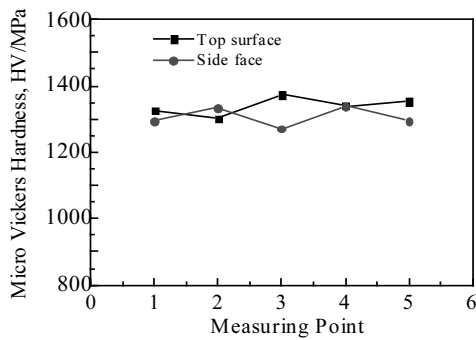


图6 SLM成型锡青铜顶面和侧面显微维氏硬度

Fig.6 Top and side micro vickers hardness of tin bronze alloy manufactured by SLM

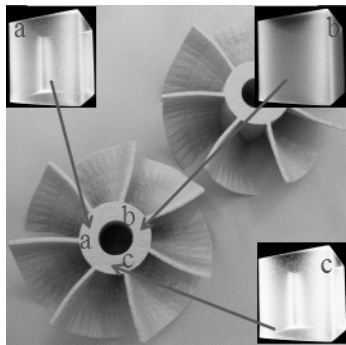


图7 SLM成型锡青铜风轮模型

Fig.7 Three-dimensional wind-round model of tin bronze alloy manufactured by SLM

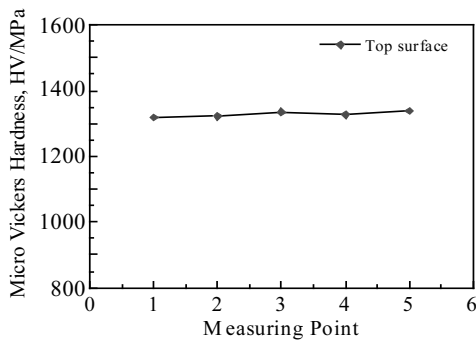


图8 SLM成型锡青铜风轮模型上表面显微维氏硬度

Fig.8 Top micro vickers hardness of tin bronze alloy wind-round model manufactured by SLM

具有复杂特征结构的锡青铜零件。任意在图7中风轮零件中部圆环区域随机切取3个2 mm×2 mm×2 mm实体, 对表面进行打磨抛光后, 采用MicroCT技术检测

其内部缺陷。如图7中a、b、c所示, 内部无明显的夹杂、间隙等缺陷, 可知零件内部成型质量均匀、致密性良好。对风轮零件中部圆环区域上表面随机选取5点, 测量其显微维氏硬度。如图8所示, 5点显微硬度基本相同, 零件表面硬度均一, 5点硬度(HV)平均值为1328.2 MPa, 与方形试样硬度基本相同。综合分析表明, 激光选区熔化技术可以直接成型出具有良好性能的锡青铜零件。

4 结论

1) 在激光功率和扫描间距一定的前提下研究扫描速度对QSn6.5-0.1成型致密度的影响, 在低扫描速度范围内, 锡青铜成型致密度随着扫描速度的增大而升高。

2) 在块体成型探究实验的基础上设计三因素四水平正交实验。激光功率对成型致密度有着积极影响, 而过高和过低扫描速度和扫描间距都会降低成型质量。经过工艺优化, 成型致密度达到98.71%。

3) 激光选区熔化成型QSn6.5-0.1试样显微组织为网状枝晶结构, 其中灰色部分是以(α+δ)相为主的富锡区, 白色部分是以α相固溶体为主的富铜区, 晶粒细小致密, 组织结构优秀。成型试样顶面和侧面的平均显微维氏硬度分别为1338.7和1306.9 MPa, 比QSn6.5-0.1传统铸造加工的软态高45%左右, 具有良好的力学性能。

4) 采用优化的工艺参数直接成型出具有典型曲面、薄壁、圆孔特征的风轮锡青铜零件, MicroCT检测发现其内部致密性高, 无夹杂、间隙等缺陷, 显微维氏硬度达到1328.2 MPa, 综合分析表明成型效果良好。

参考文献 References

[1] Yang Yongqiang(杨永强), Liu Yang(刘洋), Song Changhui(宋长辉). *Mechanical & Electrical Engineering Technology* (机电工程技术)[J], 2013, 42(4): 1

[2] Zeng Guang(曾光), Han Zhiyu(韩志宇), Liang Shujin(梁书锦) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014, 33(6): 376

[3] Sun Daqing(孙大庆). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2007

[4] Lodes M A, Guschlbauer R, Körner C. *Materials Letters*[J], 2015, 143: 298

[5] Pogson S R, Fox P, Sutcliffe C J et al. *Rapid Prototyping Journal*[J], 2003, 9(5): 334

[6] Cheng Dawei(程大伟), Yang Yongqiang(杨永强), Wang Chilin(王池林) et al. *Laser Technology*(激光技术)[J], 2009, 33(1): 63

- [7] Gu Dongdong(顾冬冬). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Nanjing : Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007
- [8] Wu W H, Yang Y Q, Huang Y L. *Chinese Optics Letters*[J], 2007, 5(1): 37
- [9] Shen Yifu(沈以赴), Gu Dongdong(顾冬冬), Zhao Jianfeng(赵剑锋) *et al. Chinese Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2006, 42(7): 114
- [10] Liu Z H, Zhang D Q, Sing S L *et al. Materials Characterization*[J], 2014, 94: 116
- [11] Li R, Shi Y, Liu J *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2010, 48(5-8): 597
- [12] Wang Di(王迪), Yang Yongqiang(杨永强), Wu Weihui(吴伟辉). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2009, 36(12): 3233
- [13] Fan Chunhua(范春华), Dong Lihua(董丽华), Huang Kaixu(黄开旭) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2008, 35(1):137
- [14] Cherry J A, Davies H M, Mehmood S *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2015, 76(5-8): 869
- [15] Read N, Wang W, Essa K *et al. Materials & Design*[J], 2015, 65: 417
- [16] Casalino G, Campanelli S L, Contuzzi N *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2015, 65: 151
- [17] Yan Gai(闫盖), Zheng Yanping(郑艳萍), Zhang Wenyan(张文彦) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(17): 94
- [18] Eleftherios Louvis, Peter Fox, Christopher J *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2011, 211: 275
- [19] Wang Yunda(王贇达), Yang Yongqiang(杨永强), Song Changhui(宋长辉) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(10): 2497
- [20] Garg A, Lam J S L, Savalani M M. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2015, 80(1-4): 555
- [21] Murr L E, Quinones S A, Gaytan S M *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2009, 2(1): 20
- [22] Ventura A P, Wade C A, Misiolek W Z *et al. Microscopy and Microanalysis*[J], 2015, 21(S3): 133

Selective Laser Melting of Tin Bronze Alloy and Its Properties

Bai Yuchao, Yang Yongqiang, Wang Di, Xiao Ran, Liu Yang
(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to investigate the process and performance of QSn6.5-0.1 tin bronze manufactured by selective laser melting (SLM) technique, the orthogonal experiment of three factors and four levels were designed to study the influence of laser power, scanning speed and scanning distance on the density. SEM, OM, Micro-CT and microhardness tester were used to study microstructure and hardness. The results show that the density of Sn-Cu SLM is up to 98.71% with optimized process. The microstructure is net-like dendritic structure with homogeneous ($\alpha+\delta$) phase and α phase. Micro vickers hardness (HB) is about 45% higher than the traditional casting of the soft state (700~900 MPa). The wind wheel model manufactured directly has high compactness. It is indicated that the QSn6.5-0.1 tin bronze alloy parts with better performance can be manufactured directly by SLM.

Key words: selective laser melting; tin bronze alloy; process parameters; microstructure; micro vickers hardness

Corresponding author: Yang Yongqiang, Ph. D., Professor, College of Mechanical and Automobile Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, Tel: 0086-20-87111036, E-mail: meiyqyang@scut.edu.cn