

金属/陶瓷粉末 3D 打印技术及其应用

孙志雨, 崔新鹏, 李建崇, 朱郎平, 南海, 周黔

(中国航发北京航空材料研究院, 北京市先进钛合金精密成型工程研究中心, 北京 10095)

摘要: 3D 打印技术以数字化、网络化、个性化、定制化特点被认为将推动第 3 次革命技术, 金属/陶瓷粉末构件的 3D 打印技术是目前先进制造技术的重要发展方向。主要介绍了 3D 打印成形金属/陶瓷粉末技术及其在航空航天等领域的应用现状和展望; 详述了 3D 打印用金属粉末制备方法及其不同工艺下粉末的特点及适用范围, 进而综述了 3D 打印用金属粉末设备的工作原理。最后, 对该方向的研究进展进行总结, 并对其发展前景和主要发展方向进行展望。

关键词: 3D 打印; 金属/陶瓷粉末; 钛合金

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2018.03.026

中图分类号: V261.94 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-6457(2018)03-0143-06

Metal or Ceramic Powder 3D Printing Technology and Its Application

SUN Zhi-yu, CUI Xin-peng, LI Jian-chong, ZHU Lang-ping, NAN Hai, ZHOU Qian

(Beijing Engineering Research Center for Advanced Titanium Alloy Precision Forming Technology,
AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

ABSTRACT: 3D printing technology, which is digitized, networked, personalized and customized, will drive the third industrial revolution. 3D printing Technology for metal/ceramic powder is a significant development tendency in advanced manufacturing technologies. This paper mainly introduced 3D printing technology of metal/ceramic powder and its apply and prospect in the field of aviation and aerospace application; detailed the applicable scope of the 3D printing metal powder preparation method and characteristics under different technological conditions; and then summarized the 3D printing metal powder with the working principle of preparation. Finally, research progress of the direction was summarized, and the prospects of its development and the main direction for the future were discussed.

KEY WORDS: 3D printing; metal/ceramic powder; titanium alloy

3D 打印又称增材制造, 是一种结合计算机、材料、机械等多领域的系统性、综合性的技术, 运用金属/陶瓷粉末或粘合材料, 通过选择性粘结逐层堆积方式实现实体。粉末冶金技术可实现近净成形同时能够极大地减少传统铸造合金的成分偏析、组织粗大以及不均匀性, 获得与锻件性能水平相当的显微组织结构。与传统粉末冶金技术相比, 3D 打印技术以其成本低、生产周期短、可成形各类复杂结构零部件

等一系列优点, 使其在各领域迅速发展。3D 打印技术与传统的制造技术相比, 具有如下特点: ① 节约原材料, 能够实现“近净成形”; ② 降低设备成本; ③ 可以制造形状复杂、难加工材料; ④ 设计生产空间灵活可控; ⑤ 缩短了生产时间; ⑥ 可以用于零件修复; ⑦ 可以结合铸造技术, 进行复合成形, 即在铸件上直接打印难铸结构或零部件, 因此, 可采用增材制造技术制备传统工艺方法难以加工的构件^[1]。

收稿日期: 2018-05-04

基金项目: 装备预研基金(6140922020107); 北京市科技计划专项(Z171100002217012)

作者简介: 孙志雨(1990—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为粉末材料的制备。

通讯作者: 崔新鹏(1988—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为钛合金铸造及数值模拟。

近几年来,随着3D打印技术的快速发展,在航空航天、生物医药、汽车和建筑等领域应用逐渐拓宽,其优势不断显现,备受广大科学学者关注^[2-3]。金属/陶瓷粉末构件的3D打印技术是目前先进制造技术的重要发展方向^[4]。钛合金具有比强度高、耐腐蚀性、无磁性等一系列优点,使其在电子、航空、航天、船舶、高端民品等领域广泛应用。文中以3D打印成形钛合金为例,从3D打印用粉体材料的选择、成形设备原理、技术种类及其应用等方面进行介绍。

1 3D打印成形金属/陶瓷粉末技术的应用

以3D打印钛合金为例,美国AeroMet公司与Boeing、Lockheed-Martin公司共同合作开展飞机机身钛合金复杂结构件激光快速成形技术研究,并且激光成形钛合金全尺寸飞机机翼结构件顺利通过地面性能考核试验,构件的疲劳强度和静强度均达到了传统锻造及铸造飞机钛合金构件的要求。AeroMet公司自2001年起开始小批量为波音公司某型号舰载联合歼击/攻击机供应发动机翼梁、带筋壁板、舱推力拉梁、机翼转动折叠接头、和龙骨梁壁板等机翼钛合金非主承力结构件,部分钛合金构件已在F/A18-E/F、F-22等飞机上装机应用。



图1 F/A-18E/F飞机激光快速成形Ti6Al4V钛合金推力梁试验件

Fig.1 F/A-18E/Faircraft laser rapid prototyping test piece of Ti6a14V titanium alloy thrust beam

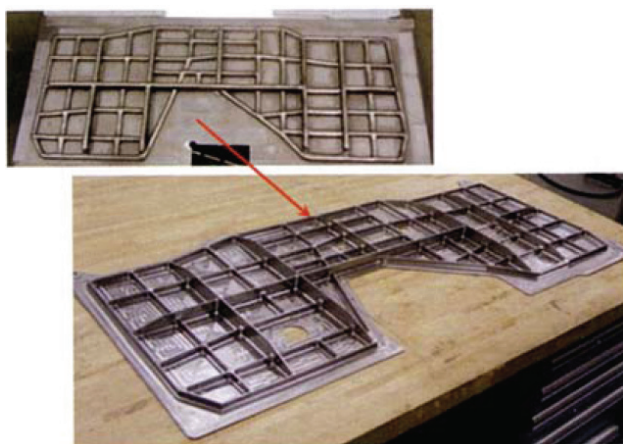


图2 美国AeroMet公司激光快速成形Ti6Al4V带筋壁板试验件

Fig.2 Laser rapid prototyping of Ti6Al4V stiffened wall plate by AeroMet Company in USA

国内关于钛合金激光快速成形技术研究的机构有北京有色金属研究总院、西北工业大学、北京航空航天大学、北京航空材料研究院等。北京航空航天大学提出并掌握了激光快速成形钛合金主承力构件凝固组织及热处理组织调控方法,实现了激光快速成形钛合金主承力结构件内部质量和显微组织控制,制造出了大型整体钛合金飞机主承力结构件,其综合力学性能良好,部分构件已实现在飞机上的装机应用。目前国内制造出的30多种钛合金等大型复杂关键金属零件已在大型运输机、舰载机、C919大型客机、歼击机等飞机中装机应用^[5-6]。

由于金属材料的熔点高,使其在激光/电子束成形过程涉及到固液相变、表面扩散以及热传导问题,同时需观测组织是否致密良好以及在激光/电子束的快速加热和冷却过程如何避免构件中存在的残余应力等问题。对于成形金属间化合物类脆性合金而言,SLM技术因其无需后续加工的优势,因此被研究者们开发利用。美国坭坭公司采用激光成形设备成功研制出200 mm×150 mm×32 mm的TiAl合金件,得到了力学性能优良的层片状精细组织。其性能见表1。

表1 激光成形Ti-47Al-2Cr-2Nb合金的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of laser-formed Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy

	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	伸长率/%
室温	550	585	1.5
760 °C	415	605	2.0

目前3D打印技术制备陶瓷材料上国内外尚处于刚刚起步阶段,在材料的成形方面取得很大进展,但是材料的组织性能和密度还不够理想,通常需要通过后处理工序来改善陶瓷结构件的密度,同时,在尺寸控制方面,陶瓷构件的精度和内部质量尚不能满足实际要求,距离工程化应用存在距离。未来需要在陶瓷材料种类、陶瓷构件尺寸精度、表面质量、内部冶金缺陷、产品综合力学性能等方面进行广泛且深入研究。

2 金属/陶瓷粉末3D打印技术

金属粉末的主要成形方法按热源分有激光和电子束两种加热方式,按成形材料状态分为金属粉状和金属丝状,按送材方式分为储粉、送粉/丝。现阶段金属增材制造技术主要包括激光熔化沉积(LMD)、选区激光熔化(SLM)、电子束熔丝、电子束选区熔化(EBSM)等方法。熔化沉积技术是计算机控制送粉器通过载气将粉末从喷嘴送出并聚焦熔覆头下方轴线,其中熔覆头是激光熔化沉积制造系统核心部件,因为熔覆头上带有可输送粉末及保护气的喷嘴。而选区熔化方式则是将工件的三维模型进行分层处理,然后利

用扫描系统控制激光束/电子束对待成形区域内的材料进行照射，有选择性地熔融金属粉末，其中 LMD 技术与 SLM 相比，在成形尺寸上更加灵活，可以制备更大尺寸的零件，因而与 SLS 技术相比，SLM 技

术无需粘接剂，直接熔化金属/陶瓷粉末，因此其零件密度大大提高、零件尺寸精度高、表面粗糙度小，不足是沉积效率低、成形尺寸小^[7]。以钛合金为例，金属粉末的快速成形分类见图 3。

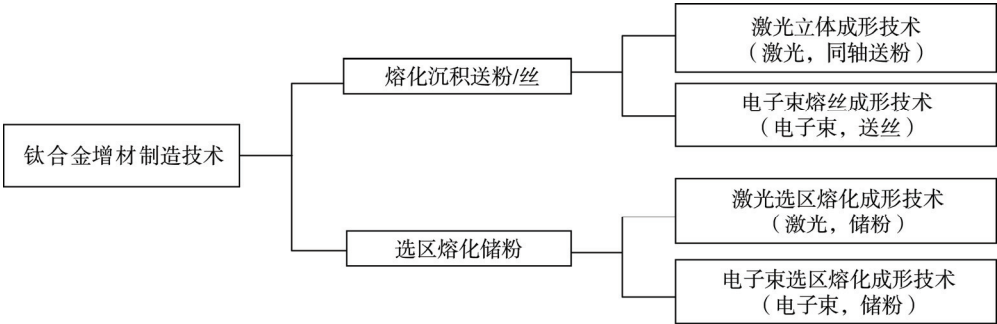


图 3 钛合金快速成形分类
Fig.3 Classification of titanium alloy rapid prototyping

与金属材料、树脂材料的 3D 打印技术相比，陶瓷 3D 打印技术起步较晚，发展较慢，但因其具有巨大发展潜力而备受关注。陶瓷件的 3D 打印包括配制陶瓷浆料、绘制三维模型并切片、3D 打印成形、烧结等工艺过程。利用 3D 打印技术研究的陶瓷材料包括氧化锆、氧化铝、磷酸三钙、碳化硅、碳硅化钛、陶瓷前驱体等，其成形方法主要分为：喷墨打印技术(Ink-jet printing, IJP)、三维打印成形(Three Dimensional Printing, 3DP)、熔化沉积成形技术(Fused deposition of ceramics, FDC)、直写自由成形技术(Direct Ink Writing, DIW)、激光选区烧结/熔融(Selective Laser Sintering/Melting, SLS/SLM)、光固化快速成形技术(Stereo Lithography Appearance, SLA)、叠层实体制造(Laminated Object Manufacturing, LOM)^[7]。其中 IJP 技术原理简单，打印头成本低，易产业化，但是墨水配制需要粉末粒径均匀，不发生凝聚，流动性好，高温化学性能稳定，且喷墨打印头易堵塞，墨水液滴大小限制打印最大高度，很难制备 z 轴方向具有不同高度的三维结构；而 3DP 技术能够大规模

成形出陶瓷部件，成本较低，但粘结剂强度导致部件强度有限，难以制备机械性能优良的陶瓷部件；与 SLA 技术相比，DIW 技术无需紫外光和激光辐射，常温可成形，且可配制高含量均匀稳定的陶瓷悬浮液，烧结后可获得高致密化烧结体，但是水基陶瓷悬浮液稳定性差，保存周期短，有机物基陶瓷料浆稳定性高，但增加低温排胶过程，提高了制造成本；SLS 技术无需支撑就可制备复杂陶瓷零件，但因受粘结剂铺设密度限制，导致陶瓷制品密度不高；SLA 技术成形精度极高，可制备极其复杂几何形状的零件，得到的陶瓷件烧结后密度高，性能优异，但需设置支撑结构，后处理麻烦，同时考虑二次固化问题，且折射率较高材料难以使用该技术，LOM 成形速率高，无需设计支撑，但后处理工序繁琐，成形坯体各向机械性能差别大^[8-11]。不同 3D 打印成形方法各有利弊，在实际生产制备过程中需平衡周期、经济成本、精度、尺寸等多方面因素、选择合适的陶瓷 3D 打印成形方法，不同 3D 打印陶瓷粉末比对见表 2。

表 2 不同 3D 打印陶瓷粉末制备方法比对
Tab.2 Comparison of different preparation methods 3D printing ceramic powder

	IJP	3DP	FDC	DIW	SLS	SLA	LOM
原材料	陶瓷墨水	陶瓷粉	丝材	陶瓷悬浮液	陶瓷粉	陶瓷树脂浆料	陶瓷片
成形尺寸	小	大	大	大	大	小	大
成本	低	低	低	低	高	高	高
支撑	不需	不需	需要	需要	不需	需要	不需
复杂性	复杂	复杂	复杂	简单	复杂	简单	复杂
二次处理	不需	不需	不需	不需	需要	需要	不需
激光	不需	不需	不需	不需	需要	需要	需要

3 3D 打印用金属粉末要求

增材制造工艺与传统粉末冶金工艺相比有明显区别,在成形过程中,粉体材料与热源直接作用,材料的变化是瞬态的,没有模具的约束以及持久压力的作用。3D 打印用粉末具有良好的可塑性、流动性,高球形度、松装密度以及低氧含量,较窄的粒度分布范围等综合性能^[12]。其中粉末粒径对 3D 打印成形性影响最大,粉末粒度越大球化现象越严重,粒径越小,表面光洁度更高,在不影响粉末流动性的前提下,均匀且粒度小的粉末更有利于成形。一般认为直径小于 1 mm 的粉体材料适用于增材制造,粒径在 50 μm 左右的粉体材料具有较好的成形性。根据 3D 打印机不

同能量源划分,激光能量源用粉末粒度为 15~50 μm (细粉),粉末补给方式为逐层铺粉;等离子束作为能量用粉末粒度为 50~110 μm (粗粉),粉末补给方式为同轴送粉。与传统粉末冶金相比,3D 打印用金属粉末尚未形成标准,仍沿用铸造用粉末标准;除了精确控制粉末纯度及成分,提高力学性能和密度以外,同时应关注粉末中相的性质、含量、尺寸及其分布范围的随机性,使 3D 打印金属材料显微组织得以更好控制。对不同体系的金属粉末,氧含量为一项重要指标,一般制品要求在 0.15% 以下,航空航天制品要求控制在 0.05% 以下。其中 3D 打印用钛合金粉末主要选取等离子旋转电极或气液雾化两种,3D 打印用金属粉末制备方法不同工艺下粉末的优缺点和适用范围见表 3。

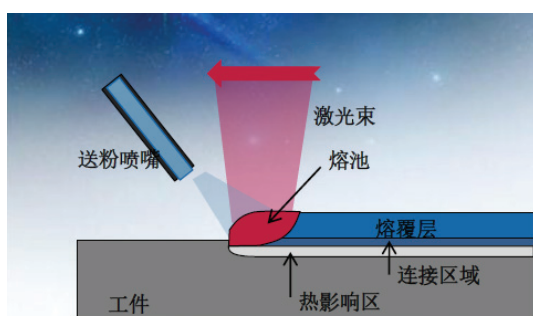
表 3 3D 打印用粉末制备方法
Tab.3 Preparation of powder for 3D printing

工艺方法	优点	缺点	适用范围
气液雾化	球形度高、粒度可控、氧含量低、成本低	夹气导致空心颗粒	适用于大量金属或者合金,适合 3D 打印产业化需求
离心雾化	球形度高、粒度可控、氧含量低、成本低、可减小孔隙率	引起飞溅、降低球形度,超细粉较难获得、其成本高	对于孔隙度要求高的粉末
等离子旋转电极法	球形度高、孔隙率低、粒度可控、氧含量低、成本低	超细粉末不易制取、每批次材料利用率不高	对于孔隙度要求高的粉末
化学法	粉末化学成分纯度高	无球形粉末、粒度不可控、污染大、成本高	小批量特殊需求且纯度高的粉末
机械合金化联合烧结方法	制备纳米金属合金/金属陶瓷	效率低、成本昂贵	

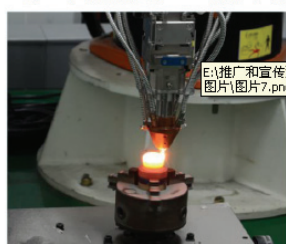
4 3D 打印用金属粉末设备

用于成形钛合金粉末用激光熔化式成形机和激

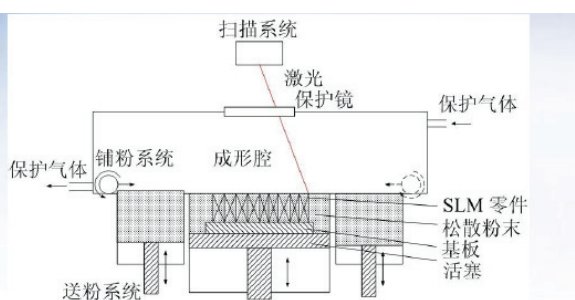
光烧结式成形机及原理见图 4。不同种类的快速成形系统由于所用成形材料不同以及产品性能要求的差异性,所以其原理和系统特点也各不相同,但都是基



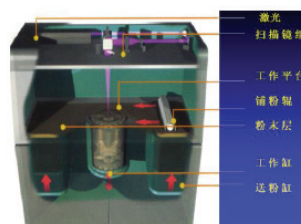
喷粉式激光熔覆和 3D 打印原理图



a 喷粉式激光熔化成形机



铺粉式激光 3D 打印原理图



b 铺粉式激光烧结式成形机

图 4 3D 打印设备原理

Fig.4 Schematic diagram of 3D printing equipment

于离散堆积原理,即分层制造、逐层叠加的原理。3D 打印设备对于成形金属粉末而言,以钛合金为例,主要有激光烧结式快速成形机、激光熔化式快速成形机、电子束熔化式快速成形。其中激光烧结式快速成形机工作原理是在工作台上铺一层粉末,激光束对粉末进行有选择性的扫描,使表面外表熔化而相互粘接,逐步形成界面薄层,而未被激光束扫描的粉末散状,形成对后续层的支撑。激光熔化式快速成形机与激光烧结式成形机原理相同,不同之处在于粉末完全融化,有利于提高粉末的成形性及材料的致密性。电子束熔化成形机是近几年新兴的设备,其成形工作原理与激光熔化式成形机相似,只是熔化的热源不同。

5 结语

3D 打印增材制造较传统工业比较具有不可替代的优势,也有很多方面存在不足。只有成形质量、周期、成本有了质的改变,增材制造才能成为制造业发展的强大动力。下面将从增材制造金属/陶瓷粉末存在的问题和未来发展方向给出建议。

1) 增材制造产品力学性能、密度和尺寸控制需进一步提高。3D 打印用金属粉末除了精确控制粉末纯度及成分,以提高材料力学性能和密度外,同时应关注粉末中相的性质、含量、尺寸及其分布范围的随机性,使 3D 打印金属材料显微组织得以更好控制,提高产品力学性能;同时,为了满足产品质量的最终需求,增材制造产品需要后处理工序,例如热等静压、热处理、表面光整等,这将引起新的工艺变量,因此需增强增材制造技术后处理工艺的精确控制。

2) 增材制造的实时过程监测和控制难度大,技术成熟度很低,无法满足成形需求,急需开展实时过程监测和控制技术研究,从而提升增材制造构件质量和可靠性。对于 3D 打印成形难熔金属、极活泼金属以及硬脆的金属间化合物而言,其设备需设计防裂预热保温装置、配备更高功率热源,组装高抽真空装置。

3) 增材制造的计算机模拟仿真技术仍处于基础研究阶段,由于熔区尺寸微小,逐层成形过程中,其温度场、流动场、应力场受周边环境的影响大,各类热物性参数和边界参数获取困难,数值模型建立难度大,继续开展增材制造的计算机模拟仿真技术,揭示一些机理,从而提高工艺优化水平。

4) 增材制造技术因组织细化、性能好,修复复杂形状,缺陷少,性能接近锻件等一些优点,使其将在构件修复领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] 周加永,纪平鑫,莫新民,等. 3D 打印技术在军事领域的应用及发展趋势[J]. 机械工程与自动化, 2015(6): 217—219.
ZHOU Jia-yong, JI Ping-xin, MO Xin-min, et al. The Application and Development Trend of 3D Printing Technology in military Field[J]. Mechanical Engineering and Automation, 2015(6): 217—219.
- [2] 曾光,韩志宇,梁书锦,等. 金属零件 3D 打印技术的应用研究[J]. 中国材料进展, 2014, 33(6): 376—382.
ZENG Guang, HAN Zhi-yu, LIANG Shu-jin, et al. Application Study of 3D Printing Technology for Metal Parts[J]. Journal of Materials Development, 2014, 33(6): 376—382.
- [3] 杨恩泉. 3D 打印技术对航空制造业发展的影响[J]. 航空科学技术, 2013(1): 13—17.
YANG En-quan. Effects of 3D Printing Technology on the Development of Aeronautical Manufacturing Industry[J]. Aviation Science and Technology, 2013(1): 13—17.
- [4] 谭丽斌,余心宏. 3D 打印技术在金属成形领域的应用和展望[J]. 精密成形工程, 2015, 7(6): 58—64.
TAN Li-bin, YU Xin-hong. 3D Printing Technology and Its Application in Metal Forming[J]. Precision Prototyping Engineering, 2015, 7(6): 58—64.
- [5] 章敏. 送粉式和送丝式的钛合金激光增材制造特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
ZHANG Min. Study on the Manufacturing Properties of Laser Material for Powder and Wire Feeding Titanium Alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [6] 文艺,姜涛,邬冠华,等. 3D 打印两相钛合金组织性能研究现状[J]. 失效分析与防护, 2016, 11(1): 42—46.
WEN Yi, JIANG Tao, WU Guan-hua, et al. Research Status on Microstructures and Properties of Two-phase Titanium Alloys by 3 D Printing[J]. Failure Analysis and Protective Measures 2016, 11(1): 42—46.
- [7] 赵剑锋,马智勇,谢德巧,等. 金属增材制造技术[J]. 南京航空航天大学学报, 2014, 46(5): 675—683.
ZHAO Jian-feng, MA Zhi-yong, XIE De-qiao, et al. Manufacturing Technology of Metal Enhancement[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2014, 46(5): 675—683.
- [8] 孙勇. 一种新的陶瓷部件快速成形技术及材料性能

- 研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2005.
- SUN Yong. A New Ceramic Component Rapid Prototyping Technology and Material Performance Research [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2005.
- [9] LIU Zhi, SONG Kan, GAO Bo. Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Directionally Solidified Eutectic Ceramic Prepared by Laser 3D Printing[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 30: 320—325.
- [10] 乐观. 陶瓷复合材料的激光烧结成形实验研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2007.
- LE Guan. Experimental Study on Laser Sintering of Ceramic Composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007.
- [11] 李伶, 高勇, 王重海. 陶瓷部件 3D 打印技术的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2892—2897.
- LI Ling, GAO Yong, WANG Chong-hai. Development of 3D Printing Technology for Ceramic Parts[J]. Silicate Bulletin, 2016, 35(9): 2892—2897.
- [12] 姚丽娜, 彭雄厚. 3D 打印金属粉末的制备方法[J]. 四川有色金属, 2013(4): 48—51.
- YAO Li-Na, PENG Xiong-hou. Preparation Method of 3D Printed Metal Powder[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2013(4): 48—51.