



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106563799 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(21)申请号 201610979359.7

(22)申请日 2016.11.08

(71)申请人 西安铂力特激光成形技术有限公司
地址 710075 陕西省西安市高新区科技路
48号创业广场A0508

(72)发明人 赵晓明 徐天文 许海嫚 薛蕾
王俊伟

(74)专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214
代理人 李娜

(51)Int.Cl.
B22F 1/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种用于光固化的金属材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种用于光固化的金属材料，包括体积比为9:11-4:1的金属粉末和丙烯酸酯树脂，还包括助剂；助剂包括自由基光引发剂、分散剂和消泡剂。其制备方法为：将金属粉末、辅助添加剂和分散剂混合，球磨混合均匀；再将球磨后的材料和消泡剂加入树脂中，并避光加入自由基光引发剂，混匀后避光、静置，待气泡完全消除后得到可以用于光固化的金属材料。本发明的金属材料利用紫外激光使树脂固化时实现金属粉末的成形，可用于复杂金属零件的无烧损、变形成形。

1. 一种用于光固化的金属材料,其特征在于,包括体积比为9:11-4:1的金属粉末和丙烯酸酯树脂,还包括助剂;所述助剂包括自由基光引发剂、分散剂和消泡剂。

2. 根据权利要求1所述的用于光固化的金属材料,其特征在于,所述金属材料还包括用于改善金属零件成形性能的金属或非金属元素,其质量与金属粉末质量比为:1:99-999。

3. 根据权利要求1或2所述的用于光固化的金属材料,其特征在于,所述自由基光引发剂为安息香类、苯乙酮类、苯偶酰类、酰基膦氧化物或 α -胺烷基苯酮类,其质量占金属粉末总质量的0.1-1.5%。

4. 根据权利要求1所述的用于光固化的金属材料,其特征在于,所述分散剂为聚丙烯酸铵或柠檬酸铵,其质量占金属粉末总质量的0.1-1%;所述消泡剂为低级醇、有机改性化合物或矿物油,其质量占金属粉末总质量的0.06-1%。

5. 根据权利要求1所述的用于光固化的金属材料,其特征在于,所述金属粉末为铝及其合金、铜及其合金、钢、钨合金、钴铬合金或高温合金中的任一种。

6. 根据权利要求1所述的金属材料的制备方法,其特征在于,所述金属粉末 d_{50} 为1 μm -10 μm 。

7. 根据权利要求1所述的用于光固化的金属材料,其特征在于,所述助剂还包括光敏剂、相溶剂、稀释剂中的一种或多种,其中,光敏剂为安息香异丙基醚、硫杂蒽酮或苯偶酰,其质量占金属粉末质量的0.05-0.9%;相溶剂为多元醇或硬脂酸,其质量占金属粉末质量的0.18-1.5%;稀释剂为多官能团丙烯酸酯、乙烯基醚或单官能团丙烯酸酯,其质量占金属粉末质量的0.1-1.2%。

8. 一种如权利要求1所述金属材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,将金属粉末和分散剂混合,并在球磨机内球磨,使之混合均匀;

步骤2,将球磨后的材料和消泡剂加入树脂中,并在避光条件下加入自由基光引发剂,搅拌混合均匀;

步骤3,将混合均匀的混合树脂在避光、常压或负压的条件下静置,待气泡完全消除后得到可以用于光固化的金属材料。

9. 根据权利要求8所述的金属材料的制备方法,其特征在于,步骤1中还加入用于改善金属零件成形性能的金属或非金属元素;和/或步骤2中还加入光敏剂、相溶剂或稀释剂中的一种或多种。

10. 根据权利要求8所述的金属材料的制备方法,其特征在于,步骤2所述搅拌温度25-65°C,搅拌速率100-700rad/min,搅拌时间1-4h。

一种用于光固化的金属材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光固化成形技术领域,具体涉及一种用于光固化的金属材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 金属材料作为人类历史发展的重要物质基础,在人们的生产、生活中得到了广泛应用,其成形方法的改进与创新对社会的发展及文明的进步起着重大的推动作用。过去金属材料的成形,通常采用铸、锻、焊、机械加工等传统的加工方法实现,这些方法对具有产品批量大、零件结构简单、研发周期限制小等特征金属制件的成形非常实用,然而对于小批量、复杂结构、研发周期受限产品的成形却显得力不从心,近年来增材制造技术在金属材料成形中的使用,极大地改善了这一状况,大大减少了传统加工方法对金属材料成形的束缚,加速着社会发展及文明进步的历程。

[0003] 当前增材制造技术中成形金属材料的主流方法是LSF与SLM,二者均是通过激光直接作用于金属粉末,让粉末经历熔化与凝固过程,进而逐渐累加获得所需零件,因而会存在如下缺点:

- [0004] (1)对于对激光反射率较高的金属,其能量利用率低;
- [0005] (2)对于含有低熔点元素的合金,存在元素烧损问题;
- [0006] (3)对于熔点较高的合金,成形比较困难;
- [0007] (4)激光作用于熔池时产生气泡卷入熔池的问题;
- [0008] (5)热收缩导致的应力、变形等问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种用于光固化的金属材料,解决了现有成形方法存在的以上问题。

[0010] 本发明的另一目的是提供上述金属材料的制备方法。

[0011] 本发明所采用的技术方案是,一种用于光固化的金属材料,包括体积比为9:11-4:1的金属粉末和丙烯酸酯树脂,还包括助剂;所述助剂包括自由基光引发剂、分散剂和消泡剂。

[0012] 该材料的特点还在于:

[0013] 进一步地,该金属材料还包括用于改善金属零件成形性能的金属或非金属元素,其质量与金属粉末质量比为:1:99-999。

[0014] 优选地,自由基光引发剂为安息香类、苯乙酮类、苯偶酰类、酰基膦氧化物或 α -胺烷基苯酮类,其质量占金属粉末总质量的0.1-1.5%。

[0015] 优选地,分散剂为聚丙烯酸铵或柠檬酸铵,其质量占金属粉末总质量的0.1-1%;消泡剂为低级醇、有机改性化合物、矿物油,其质量占金属粉末总质量的0.06-1%。

[0016] 优选地,金属粉末为铝及铝合金、铜及铜合金、钢、钨及钨合金、钴铬合金或高温合

金中的任一种。进一步地，金属粉末 d_{50} 为1um-10um。

[0017] 进一步地，助剂还包括光敏剂、相溶剂、稀释剂中的一种或多种，其中，光敏剂为安息香异丙基醚、硫杂蒽酮或苯偶酰，其质量占金属粉末质量的0.05-0.9%；相溶剂为多元醇或硬脂酸，其质量占金属粉末质量的0.18-1.5%；稀释剂为多官能团丙烯酸酯、乙烯基醚或单官能团丙烯酸酯；其质量占金属粉末质量的0.1-1.2%。

[0018] 本发明所采用的另一技术方案是，上述金属材料的制备方法，包括以下步骤：

[0019] 步骤1，将金属粉末和分散剂混合，并在球磨机内球磨，使之混合均匀；

[0020] 步骤2，将球磨后的材料和消泡剂加入树脂中，并在避光条件下加入自由基光引发剂，搅拌混合均匀；

[0021] 步骤3，将混合均匀的混合树脂在避光、常压或负压的条件下静置，待气泡完全消除后得到可以用于光固化的金属材料。

[0022] 进一步地，步骤1中还加入用于改善金属零件成形性能的金属或非金属元素；步骤2还加入上述光敏剂、相溶剂或稀释剂中的一种或多种。

[0023] 优选地，步骤2搅拌温度25-65℃，搅拌速率100-700rad/min，搅拌时间1-4h。

[0024] 本发明的有益效果是，本发明的金属材料用于光固化成形，由于金属粉末之间致密、有效的连接发生在后处理过程中，因而不存在由激光引起的能量利用率低、元素烧损及难成形问题；同时能避开激光与熔池的直接作用，不存在气泡卷入熔池的问题。另外，通过树脂固化实现零件毛坯的成形，避免了热收缩导致的应力、变形等问题。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细说明，但本发明并不限于这些实施方式。

[0026] 本发明的用于光固化的金属材料，包括体积比为9:11-4:1的金属粉末和树脂，金属粉末(即待成形材料)包括对激光利用率较低的金属，如铝及其合金；还包括受成形气氛影响较大的金属，如铜及其合金、钢；还包括熔点较高的金属，如钨及其合金、钴铬合金或高温合金。树脂为丙烯酸酯树脂，例如，可以为环氧丙烯酸酯、聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯等。

[0027] 本发明金属材料还包括助剂，助剂为辅助成形材料，与树脂一样后期通过脱脂去除，包括自由基光引发剂、光敏剂、相溶剂、分散剂、消泡剂。当材料粘度较大难以搅拌时还包括稀释剂。自由基光引发剂用于引发聚合反应，为安息香类、苯乙酮类、苯偶酰类、酰基膦氧化物或 α -胺烷基苯酮类。光敏剂用于提高光引发剂的作用效果，为安息香异丙基醚、硫杂蒽酮或苯偶酰。相溶剂用于改善金属粉末与树脂混合效果，为多元醇或硬脂酸。分散剂用于使金属粉末与树脂混合均匀，为聚丙烯酸铵或柠檬酸铵。消泡剂用于清除所配加强型树脂内的气泡，为低级醇、有机改性化合物或矿物油。稀释剂用于降低配方的粘度，为多官能团丙烯酸酯、乙烯基醚或单官能团丙烯酸酯。助剂占金属粉末总质量的比例分别为：自由基光引发剂0.1-1.5%、光敏剂0.05-0.9%、相溶剂0.18-1.5%、分散剂0.1-1%、消泡剂0.06-1%、稀释剂0.1-1.2%。

[0028] 本发明金属材料还可以包括用于改善金属零件成形性能的金属或非金属元素如有利于提高铝合金性能的硅、镁、稀土元素等；有利于提高铜合金性能的镍、锰、铅等；有利

于提高钢性能的铬、钨、锰等；有利于提高钨合金性能的稀土及其氧化物；有利于提高钴铬合金性能的稀土元素；有利于提高高温合金性能的钙、硼、锆等。辅助添加剂与金属粉末的质量比为1:99–999。

[0029] 上述金属材料的制备方法包括以下步骤：

[0030] 步骤1，金属粉末及辅助添加剂的选取与预处理；

[0031] 筛选出满足 d_{50} 为1um–10um的金属粉末，并根据需要选用辅助添加剂；按金属粉末：辅助添加剂=99–999:1的比例量取待处理材料，在加入分散剂后于球磨机内，球磨1–2h。

[0032] 步骤2，光固化金属材料的混合。

[0033] 首先，将球磨后的材料分多次逐步加入到丙烯酸酯树脂中，光敏剂、相溶剂、稀释剂也分多次随球磨后材料加入树脂中并进行适当的搅拌。各次搅拌所用的参数为，搅拌温度25–65°C，搅拌速率100–500rad/min，搅拌时间1–4h。

[0034] 然后，在避光的条件下加入自由基光引发剂、消泡剂并再次搅拌。此时所用的搅拌参数为，搅拌温度25–65°C，搅拌速率200–700rad/min，搅拌时间2–4h。

[0035] 步骤3，光固化金属材料的消泡。

[0036] 将混合均匀的混合树脂在避光、常压或负压的条件下静置1–24h，待气泡完全消除后得到可以用于光固化的金属材料。

[0037] 本发明采用光固化成形技术，避开了激光与金属粉末的直接作用，因而不会有因金属对激光反射率高而导致的能量利用率低的问题，避免了反复熔化/凝固造成的元素烧损、气泡卷入、热应力等问题，也减小了高熔点合金的成形难度。

[0038] 同时，采用上述浆料的配制工艺，能够保证浆料在其固相所占体积分数为45–80%的范围内均可以获得良好的混合效果，且浆料对光固化工艺具有良好的适应性，确保经过后期成形过程获得性能优良的制件。

[0039] 实施例1

[0040] 光固化铝合金材料的制备

[0041] 1. 材料配方

[0042] 金属粉末为 $d_{50}=6.5\mu\text{m}$ 的AlSi10Mg；辅助添加剂为稀土元素；混合时二者的质量比为AlSi10Mg：稀土元素=999:1；

[0043] 丙烯酸酯树脂为1,6-己二醇二丙烯酸酯；光引发剂为安息香双甲醚，质量为金属粉末质量的1.5%；光敏剂为安息香异丙基醚，质量为金属粉末质量的0.9%；相溶剂为多元醇，质量为金属粉末质量的1.5%；分散剂为柠檬酸铵，质量为金属粉末质量的1%；消泡剂为矿物油，质量为金属粉末质量的1%；稀释剂为乙烯基醚，质量为金属粉末质量的1.2%。

[0044] 金属粉末体积与树脂比为3:2。

[0045] 2. 制备方法

[0046] 1) 将1602gAlSi10Mg与1.60g稀土在加入16.02g分散剂的情况下于球磨机内，球磨1–2h，制成金属混合物。

[0047] 2) 取809.81g的金属混合物、7.209g光敏剂、12.015g相溶剂、9.612g稀释剂与400ml待混的树脂加入搅拌机内，在35°C的温度下，以200rad/min的转速，搅拌1.5h。继续加入539.87g的金属混合物与4.806g光敏剂、8.01g相溶剂、6.408g稀释剂，在35°C的温度下，以250rad/min的转速，搅拌2h。将剩余的269.94g金属混合物及2.403g光敏剂、4.005g相溶

剂、3.204g稀释剂,在35℃的温度下,以300rad/min的转速,搅拌1h;

[0048] 3)在避光的条件下,加入24.03g的光引发剂及16.02g的消泡剂,在35℃的温度下,以350rad/min的转速,搅拌2h后,在低于-0.06MPa的负压、暗环境中静置8h。

[0049] 将制得的光固化铝合金材料置于光固化设备内,设定分层厚度为20um,经波长为355nm的紫外光固化成所需零件的毛坯,随后经脱脂烧结过程可得到致密度为99.5%,变形≤0.1mm/10mm,表面粗糙度≤25um的铝合金制件。

[0050] 实施例2

[0051] 光固化铜合金材料的制备

[0052] 1.材料配方

[0053] 金属粉末为 $d_{50}=3.0\text{um}$ 的H65;辅助添加剂为锰元素;混合时二者的质量比为H65:锰元素=499:1;

[0054] 丙烯酸酯树脂为1,6-己二醇二丙烯酸酯;光引发剂为安息香双甲醚,质量为金属粉末质量的0.4%;光敏剂为安息香异丙基醚,质量为金属粉末质量的0.16%;分散剂为柠檬酸铵,质量为金属粉末质量的0.4%;消泡剂为矿物油,质量为金属粉末质量的0.16%;稀释剂为乙烯基醚,质量为金属粉末质量的0.4%。

[0055] 金属粉末体积与树脂比约为1:1。

[0056] 2.制备方法

[0057] 1)将4275gH65与8.57g锰元素在加入17.1g分散剂的情况下于球磨机内,球磨1-2h,制成金属混合物。

[0058] 2)取2150.335g的金属混合物、3.42g光敏剂、8.55g稀释剂与500ml待混的树脂加入搅拌机内,在35℃的温度下,以300rad/min的转速,搅拌1h。继续加入1433.557g的金属混合物与2.28g光敏剂、5.7g稀释剂,在35℃的温度下,以300rad/min的转速,搅拌1h。将剩余的716.778g金属混合物及1.14g光敏剂、2.85g稀释剂,在35℃的温度下,以350rad/min的转速,搅拌1.5h;

[0059] 3)在避光的条件下,加入17.1g的光引发剂及6.84g的消泡剂,在35℃的温度下,以350rad/min的转速,搅拌2h后,在低于-0.08MPa的负压、暗环境中静置4.5h。

[0060] 将制得的光固化铜合金材料置于光固化设备内,设定分层厚度为30um,经波长为355nm的紫外光固化成所需零件的毛坯,随后经脱脂烧结过程得到的铜合金制件导电率为纯铜的50%。

[0061] 实施例3

[0062] 光固化钢材料的制备

[0063] 1.材料配方

[0064] 金属粉末为 $d_{50}=2.0\text{um}$ 的0Cr18Ni9Ti不锈钢;辅助添加剂为铬元素;混合时二者的质量比为不锈钢:铬元素=99:1;

[0065] 丙烯酸酯树脂为1,6-己二醇二丙烯酸酯;光引发剂为安息香双甲醚,质量为金属粉末质量的0.6%;光敏剂为安息香异丙基醚,质量为金属粉末质量的0.2%;相溶剂为多元醇,质量为金属粉末质量的0.4%;分散剂为柠檬酸铵,质量为金属粉末质量的0.5%;消泡剂为矿物油,质量为金属粉末质量的0.21%;稀释剂为乙烯基醚,质量为金属粉末质量的0.5%。

[0066] 金属粉末体积与树脂比约为9:11。

[0067] 2.制备方法

[0068] 1) 将3487.5g不锈钢与35.227g铬元素在加入17.4375g分散剂的情况下于球磨机内,球磨1-2h,制成金属混合物。

[0069] 2) 取1770.0823g的金属混合物、3.4875g光敏剂、6.975g相溶剂、8.7187g稀释剂与550ml待混的树脂加入搅拌机内,在50℃的温度下,以250rad/min的转速,搅拌1h。继续加入1180.0548g的金属混合物与2.325g光敏剂、4.65g相溶剂、5.8125g稀释剂,在50℃的温度下,以300rad/min的转速,搅拌1h。将剩余的590.0275g金属混合物及1.1625g光敏剂、2.325g相溶剂、2.9063g稀释剂,在50℃的温度下,以300rad/min的转速,搅拌1.5h;

[0070] 3) 在避光的条件下,加入20.925g的光引发剂及7.3238g的消泡剂,在50℃的温度下,以300rad/min的转速,搅拌2h后,在低于-0.08MPa的负压、暗环境中静置5h。

[0071] 将制得的光固化不锈钢材料置于光固化设备内,设定分层厚度为20um,经波长为355nm的紫外光固化成所需零件的毛坯,随后经脱脂烧结过程得到致密度为95%,形状和尺寸满足要求的不锈钢制件。

[0072] 实施例4

[0073] 光固化钨合金材料的制备

[0074] 1.材料配方

[0075] 金属粉末为 $d_{50}=2.5\mu m$ 的WC;辅助添加剂为稀土元素;混合时二者的质量比为WC:稀土元素=999:1;

[0076] 丙烯酸酯树脂为聚氨酯丙烯酸酯;光引发剂为Irgacure 651,质量为金属粉末质量的0.1%;光敏剂为安息香异丙基醚,质量为金属粉末质量的0.05%;相溶剂为硬脂酸,质量为金属粉末质量的0.25%;分散剂为聚丙烯酸铵,质量为金属粉末质量的0.1%;消泡剂为矿物油,质量为金属粉末质量的0.06%;稀释剂为乙烯基醚,质量为金属粉末质量的0.1%。

[0077] 金属粉末体积与树脂比约为13:7。

[0078] 2.制备方法

[0079] 1) 将10159.5gWC与10.1697g稀土元素在加入10.1595g分散剂的情况下于球磨机内,球磨1.5h,制成金属混合物。

[0080] 2) 取5089.9146g的金属混合物、2.496g光敏剂、12.48g相溶剂、5.0798g稀释剂与350ml待混的树脂加入搅拌机内,在50℃的温度下,以350rad/min的转速,搅拌1h。继续加入3393.2764g的金属混合物与1.664g光敏剂、8.32g相溶剂、3.3865g稀释剂,在50℃的温度下,以400rad/min的转速,搅拌1h。将剩余的1696.6382g金属混合物及0.832g光敏剂、4.16g相溶剂、1.6932g稀释剂,在50℃的温度下,以450rad/min的转速,搅拌1.5h;

[0081] 3) 在避光的条件下,加入10.1595g的光引发剂及6.0957g的消泡剂,在50℃的温度下,以300rad/min的转速,搅拌2h后,在低于-0.08MPa的负压、暗环境中静置5h。

[0082] 将制得的光固化WC材料置于光固化设备内,设定分层厚度为35um,经波长为355nm的紫外光固化成所需零件的毛坯,随后经脱脂烧结过程得到无偏析、无元素烧损、变形≤0.3mm/10mm的WC制件。

[0083] 实施例5

[0084] 光固化钴铬合金材料的制备

[0085] 1. 材料配方

[0086] 金属粉末为 $d_{50}=1\mu m$ 的GH188；辅助添加剂为稀土元素；混合时二者的质量比为GH188:稀土元素=999:1；

[0087] 丙烯酸酯树脂为聚酯丙烯酸酯；光引发剂为Irgacure 250，质量为金属粉末质量的0.2%；光敏剂为安息香异丙基醚，质量为金属粉末质量的0.14%；相溶剂为硬脂酸，质量为金属粉末质量的0.18%；分散剂为聚丙烯酸铵，质量为金属粉末质量的0.25%；消泡剂为矿物油，质量为金属粉末质量的0.1%；稀释剂为乙烯基醚，质量为金属粉末质量的0.27%。

[0088] 金属粉末体积与树脂比约为4:1。

[0089] 2. 制备方法

[0090] 1) 将7272g GH188与7.2793g稀土元素在加入18.18g分散剂的情况下于球磨机内，球磨1.5h，制成金属混合物。

[0091] 2) 取3648.7297g的金属混合物、5.0904g光敏剂、6.5448g相溶剂、9.8172g稀释剂与200ml待混的树脂加入搅拌机内，在65℃的温度下，以400rad/min的转速，搅拌2h。将剩余的3648.7297g金属混合物及5.0904g光敏剂、6.5448g相溶剂、9.18172g稀释剂，在65℃的温度下，以500rad/min的转速，搅拌1.5h；

[0092] 3) 在避光的条件下，加入14.544g的光引发剂及7.272g的消泡剂，在65℃的温度下，以450rad/min的转速，搅拌2h后，在低于-0.08MPa的负压、暗环境中静置5h。

[0093] 将制得的光固化钴铬合金材料置于光固化设备内，设定分层厚度为15um，经波长为355nm的紫外光固化成所需零件的毛坯，随后经脱脂烧结过程可得到致密度为90%，形状和尺寸满足要求的钴铬合金组件。

[0094] 实施例6

[0095] 光固化高温合金材料的制备

[0096] 1. 材料配方

[0097] 金属粉末为 $d_{50}=10\mu m$ 的FGH4095镍基高温合金；辅助添加剂为锆元素；混合时二者的质量比为FGH4095:锆元素=999:1；

[0098] 丙烯酸酯树脂为1,6-己二醇二丙烯酸酯；光引发剂为安息香双甲醚，质量为金属粉末质量的0.35%；相溶剂为硬脂酸，质量为金属粉末质量的0.33%；分散剂为聚丙烯酸铵，质量为金属粉末质量的0.45%；消泡剂为矿物油，质量为金属粉末质量的0.2%。

[0099] 金属粉末体积与树脂比约为9:11。

[0100] 2. 制备方法

[0101] 1) 将4158g FGH4095与4.1622g锆元素在加入18.711g分散剂的情况下于球磨机内，球磨1.5h，制成金属混合物。

[0102] 2) 取2090.4366g的金属混合物、6.8607g相溶剂与550ml待混的树脂加入搅拌机内，在50℃的温度下，以350rad/min的转速，搅拌1h。继续加入1393.6244g的金属混合物与4.5738g相溶剂，在50℃的温度下，以400rad/min的转速，搅拌1h。将剩余的696.8122g金属混合物及2.2869g相溶剂，在50℃的温度下，以450rad/min的转速，搅拌1.5h；

[0103] 3) 在避光的条件下，加入14.533g的光引发剂及8.316g的消泡剂，在50℃的温度下，以300rad/min的转速，搅拌2h后，在低于-0.08MPa的负压、暗环境中静置4.5h。

[0104] 将制得的光固化高温合金材料置于光固化设备内,设定分层厚度为45 μm ,经波长为355nm的紫外光固化成所需零件的毛坯,随后经脱脂烧结过程可得到变形≤0.1mm/10mm、表面粗糙度≤40 μm 、无元素烧损、偏析少的高温合金制件。