金、银、铜等典型高反射率材料的激光增材制造

顾瑞楠^{1,2}, WONG Kam Sing^{2*}, 严明^{1*}

1. 南方科技大学材料科学与工程系, 深圳市高能材料增材制造重点实验室, 深圳 518055;

2. 香港科技大学物理系, 香港 999077

*联系人, WONG Kam Sing, E-mail: phkswong@ust.hk; 严明, E-mail: yanm@sustech.edu.cn

收稿日期: 2019-07-31; 接受日期: 2019-09-17; 网络出版日期: 2019-11-25

深圳市重点实验室(编号: ZDSYS201703031748354)资助项目

摘要 激光增材制造金银材料可用于艺术品、首饰、手表等的定制化制造. 铜是传统工业的重要材料, 具有良好的导电性和导热性; 铜的激光增材制造材料被广泛用于电子设备、热管理系统、交通运输、工业制造等领域. 金、银、铜的激光增材制造具有广阔的应用前景, 但也面临着重要问题: 金、银、铜材料对激光的吸收率很低. 理论分析表明, 光吸收率受材料的电导率和激光波长的直接影响. 用合金化粉末或表面改性的粉末替代原始粉末打印, 或用短波长蓝光或绿光激光打印, 可以提高粉体对激光的吸收率, 得到更好的打印态样品. 本文总结了铜、金等高反射率材料的激光增材制造的激光成型现状和原料端现状, 亦对铜、金等高反射率材料的激光增材制造的未来发展趋势做出了展望.

关键词 激光增材制造, 高反射率, 金, 银, 铜

PACS: 81.05.Bx, 42.25.Bs, 42.62.-b

1 引言

增材制造(Additive Manufacturing), 也叫3D打印(3D Printing)、快速成型(Rapid Prototyping)等, 是起源于20世纪80年代的一种基于CAD模型的分层制造技术^[1-7]. 将三维模型文件(一般为.stl格式)切片后导入打印机, 打印机根据输入的打印参数逐层打印, 层层叠加最终形成三维实体^[2]. 可打印的材料包括高分子、金属、陶瓷等^[3]. 对金属而言, 最常用的增材制造技术包括选区激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS)、选区激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)和选区电子

束熔融(Selective Electron Beam Melting, SEBM)^[4-7].

增材制造技术有以下优点^[1-7]: (1) 不受零件形状限制, 可精密制造任何结构复杂的零件; (2) 无需模具, 传统制造方式依赖模具, 而增材制造无需模具, 节省大量时间和金钱成本; (3) 产品生产周期短, 因为无需模具且加工余量小, 大部分中小型零件可以在几天甚至数小时内交付使用; (4) 绿色环保, 3D打印技术是一种近净成形技术, 几乎没有原材料的浪费.

铜是传统工业的重要材料, 具有良好的导电性和导热性^[6,8]. 在铜中加入合金元素可提高铜材料的硬度和力学性能^[9]. 铜合金可以在兼顾良好导电性和导热

引用格式: 顾瑞楠, Wong K S, 严明. 金、银、铜等典型高反射率材料的激光增材制造. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 034204
Gu R N, Wong K S, Yan M. Laser additive manufacturing of typical highly reflective materials—gold, silver and copper (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 034204, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0267](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0267)

性的同时具备优秀的可加工性和耐腐蚀性, 在建造业、电子电路行业、运输业和大型工业设备等领域都有重要应用^[9]. 增材制造技术为铜产品的制造带来了新的契机. 除去在传统工业上的应用, 铜和铜合金, 尤其是青铜的增材制造在文物保护方面前景广阔: 将青铜器原件扫描成三维模型, 用据此打印出的复制件做实验, 模拟青铜器在漫长岁月中受腐蚀的情况, 深入研究青铜器的腐蚀机理, 从而提出更科学的文物保护措施. 3D打印获得的青铜器复制件精度很高, 可代替原件进行展出, 减少文物原件的损伤. 不仅如此, 只要建立文物残损处的三维模型, 即可利用3D打印快速修复文物缺损的部分, 免除了传统文物修复繁杂的步骤. 利用3D打印复制、修复文物已有一些案例, 但是所用打印材料大多为聚乳酸(Polylactic Acid, PLA)等高分子材料, 还没有用激光增材制造打印铜合金材料获得青铜器复制件或残损处的案例报道, 所以可以预估在未来的几年时间里激光3D打印铜合金在文物保护方面会有广阔的应用前景.

激光增材制造金银材料可用于艺术品、首饰、手表等的定制化制造. 随着经济的发展, 个性化定制成为珠宝领域不可阻挡的发展趋势. 传统失蜡浇铸工艺复杂、耗费时间长、对首饰形状结构有一定限制^[10]. 而激光增材制造为定制化珠宝的制造提供了十分便利的条件^[11-13]. 只要获得珠宝首饰或艺术品的三维模型, 激光打印机就可以在极短的时间(如几个小时)内打印出任何复杂结构的首饰或艺术品, 打印材料亦可依个人喜好选择金、银、铜等. 目前已有一些公司利用贵金属的激光3D打印制造了精美的艺术品、首饰、手表表壳等, 英国的Cooksongold就是其中著名的一家(图1). 金的增材制造亦可用于牙科, 主要是定制牙冠等^[14-17]. 银具有较好的耐腐蚀性, 曾作为古代货币和餐具被使用^[18]. 银作为一种导电、导热性优异的材料, 其增材制造在化学、医学和电子电器等行业有较大应用潜力^[19].

金、银、铜的激光增材制造具有广阔的应用前景, 但也面临着重要问题.

(1) 金、银、铜材料对激光的吸收率很低. 市面上大多数打印机用的是波长为1064 nm左右的Nd:YAG激光器或光纤激光器. 在此波长下, 三种材料的反射率都达到了95%以上(如图2所示). 如此高的反射率使金属粉末无法吸收足够的激光能量, 导致熔化不充分,

熔体湿润性差, 难以铺展开, 导致气孔和球化现象^[20], 打印态材料致密度低、性能差; 同时打印中反射的激光可能会损害打印机的光学系统. 克服高反射率成为用激光增材制造打印金、银、铜等材料的关键;

(2) 另一方面, 可供打印的贵金属粉末材料稀缺, 高纯度的金粉和银粉甚至没有供应商.

本文将首先给出金银铜等典型高反射率材料的光吸收率数理分析, 然后给出相应的材料学及光源方面的对策, 最后总结激光3D打印金银铜的现状, 并对其未来予以展望.

图1 (网络版彩图) 3D打印的艺术品(a)、首饰(b)和手表表壳(c) (来源于www.cooksongold-emanufacturing.com)

Figure 1 (Color online) 3D printed (a) artwork, (b) jewellery and (c) watch case (source from www.cooksongold-emanufacturing.com).

图2 (网络版彩图)部分金属的反射率(室温下)曲线^[21]

Figure 2 (Color online) Reflectivity curve of several metal (at room temperature) [21].

2 铜、金等高反射率材料的光吸收率分析

材料对激光的反射率 R 可由复折射率 $\hat{n}$ 依据式(1)表示:

$$R = \left| \frac{\hat{n} - 1}{\hat{n} + 1} \right|^2. \quad (1)$$

根据麦克斯韦方程可推导出, 复折射率 $\hat{n}$ 和相对介电常数 $\hat{\epsilon}_r$ 的关系为

$$\hat{n}^2 = \hat{\epsilon}_r. \quad (2)$$

另一方面, 复介电常数 $\hat{\epsilon}$ 可以表示为

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' \left(1 - i \frac{\sigma}{\omega \epsilon'} \right), \quad (3)$$

其中, ϵ' 为相对介电常数的实部, σ 为材料的电导率, ω 为激光的角频率, i 为虚数单位.

对金属而言^[22],

$$\frac{\sigma}{\omega \epsilon'} \gg 1, \quad (4)$$

所以复折射率可记为

$$\hat{n} = \sqrt{\hat{\epsilon}_r} = \sqrt{\frac{\hat{\epsilon}}{\epsilon_0}} \approx \sqrt{-i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}}, \quad (5)$$

其中, ϵ_0 为真空介电常数.

代入式(1)中可得

$$\begin{aligned} R &\approx \left| \frac{1 - \sqrt{-i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}}}{1 + \sqrt{-i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}}} \right|^2 = \left| \frac{2}{1 + \sqrt{-i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}}} - 1 \right|^2 \\ &\approx \left| \frac{2}{\sqrt{-i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}}} - 1 \right|^2. \end{aligned} \quad (6)$$

因为

$$\sqrt{i} = e^{i\frac{\pi}{4}}, \quad (7)$$

所以

$$\begin{aligned} R &\approx \left| \frac{2}{\sqrt{-i \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0}}} - 1 \right|^2 = \left| 1 - 2\sqrt{\frac{\omega \epsilon_0}{\sigma}} e^{i\frac{\pi}{4}} \right|^2 \\ &\approx 1 - 2\sqrt{\frac{\omega \epsilon_0}{\sigma}}. \end{aligned} \quad (8)$$

一般而言, 金属的透射率很低, 所以满足下式关系:

$$R = 1 - A, \quad (9)$$

其中, A 为激光吸收率.

结合式(8), 激光吸收率为

$$A = 2\sqrt{\frac{\omega \epsilon_0}{\sigma}}. \quad (10)$$

而激光角频率为

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda}, \quad (11)$$

其中, c 为真空中光速, λ 为激光波长.

将式(11)代入式(10)得到金属对激光吸收率为

$$A = 2\sqrt{\frac{2\pi c \epsilon_0}{\sigma \lambda}}, \quad (12)$$

式中, c 为真空中光速, ϵ_0 为真空介电常数, σ 是材料的电导率, λ 为激光波长.

式(12)描述了理想状态下金属对激光的吸收率.

事实情况并非完全如此, 但依然可以用式(12)做近似描述. 根据此式, 光吸收率受材料的电导率和激光波长的直接影响. 金属粉末的电导率越高, 或激光的波长越长, 金属粉末对激光的吸收率就越小. 金、银、铜都是优良的导体, 电导率非常高(表1), 因此它们的光吸收率很低.

图2描述了室温下部分金属的反射率与激光波长的关系. 结果大致遵从以上分析, 即长波长下的反射率总体高于短波长下情况.

3 提高金、银、铜等高反射率材料光吸收率的对策分析

根据以上分析, 提高金、银、铜等高反射率材料的光吸收率的途径有以下三种.

表 1 金、银和铜的典型物理性质^[21]

Table 1 Typical physical properties of gold, silver and copper [21]

参数	Au	Ag	Cu
熔点 (°C)	1064.18	961.78	1084.62
沸点 (°C)	2970	2162	2562
密度 (室温, g/cm ³)	19.30	10.49	8.96
热膨胀率 (μm m ⁻¹ K ⁻¹ , 25°C)	14.2	18.9	16.5
热导率 (W m ⁻¹ K ⁻¹)	318	429	401
电阻率 (nΩ m, 20°C)	22.14	15.87	16.78

(1) 合金化提高光吸收率^[8]

实验用紫外/可见/红外分光光度计(Perkin Elmer, Lambda 950)测量铜和铜的几种预合金粉末(粉末粒径为15–53 μm , Cu- $n\text{X}$ 代表Cu中X元素的质量分数为 $n\%$) 在600–1500 nm波长范围的反射率, 结果如图3所示. 在激光3D打印机1064 nm波长下, 纯铜粉末的反射率高达95.2%(表2). 而以Cr为例, 仅加入质量分数0.1%的Cr元素, 反射率就降低至84.0%; 加入Cr的量达到2.5%时, 反射率比纯铜降低了24.6%. 实验结果表明, 微量合金元素的加入可大幅度提高铜粉的光吸收率, 同时吸收率的变化与合金元素种类、含量直接相关.

(2) 表面改性提高光吸收率

激光在粉末颗粒表面的传播遵循朗伯比尔定律(Beer-Lambert Law):

$$I(z) = I_0 e^{-(4\pi\kappa/\lambda)z}, \quad (13)$$

其中, $I(z)$ 为深度为 z 处的光强(单位面积的光功率), I_0 为 $z=0$ 处的光强, e 为自然常数, $\alpha=4\pi\kappa/\lambda$ 为吸收系数, κ 为消光系数, λ 为波长.

在波长 $\lambda=1064$ nm附近, 大多数金属的消光系数 κ 在3–15之间. 根据朗伯比尔定律可计算出, 光对大多数金属的穿透深度(Penetration Depth)约为5–30 nm. 这意味着大多数光的吸收过程将在距金属表面30 nm

图3 (网络版彩图)铜和铜的预合金粉末的反射率随波长变化曲线(室温)¹⁾.

Figure 3 (Color online) Reflectivity curves of copper and pre-alloyed copper powder varying with wavelength (at room temperature)¹⁾.

表2 铜和铜的预合金粉末在1064 nm波长下的反射率¹⁾

Table 2 Reflectivity of copper and pre-alloyed copper powder at wavelength of 1064 nm¹⁾

粉末种类	1064 nm波长下的反射率 (%)
Cu	95.2
Cu-0.1Fe	89.2
Cu-1Fe	80.1
Cu-2.5Fe	82.2
Cu-0.1Cr	84.0
Cu-1Cr	76.9
Cu-2.5Cr	70.6
Cu-5Sn	60.1
Cu-10Sn	57.1
Cu-15Sn	55.3

之内完成. 而当深度 z 达到200 nm时, 光强已衰减至表面光强的 10^{-4} – 10^{-10} , 即可看作0. 因此, 如果在高反射率金属颗粒表面镀一层几百纳米的低反射率金属, 就可大大提高金属粉末的光吸收率.

基于此, Jadhav^[23]在铜粉表面镀了一层均匀的厚度小于500 nm的Ni镀层. 经ICP分析, 镀膜后的铜粉中Ni的质量分数仅为0.345%, 并含有微量的Sn与P元素(质量分数小于0.1%). 将表面镀Ni的铜粉在能量密度170 J/mm³下进行选区激光熔化, 致密度达到约98.5%. 图4展示了打印态样品的上表面扫描电子显微镜照片. 无镀层铜在能量密度200和500 J/mm³下表面都有大量孔洞, 而镀Ni铜用236 J/mm³能量密度打印后表面为无孔洞的致密状态.

(3) 短波长激光提高光吸收率

由第2节铜、金等高反射率材料的光吸收率中推导的式(12)可以看到, 激光波长是影响金属对激光吸收率的重要参数. 短波长激光的应用可大幅提高高反射率金属粉末的光吸收率. 从图2也可以直观地看出, 当波长缩短, 金属对激光的反射率将会降低. 虽然目前主流的金属打印机装配的一般是波长1064 nm左右的光纤激光器(少量打印机为Nd:YAG激光器), 但如果可以用波长更短的蓝光或绿光激光器代替现在最常用的光纤激光器, 金属粉末的光吸收率将会大大提高.

近年来短波长激光器的研发已取得一些进展.

1) Gu R, Wong K S, Yan M. unpublished results.

图 4 Jadhav用选区激光熔化制备的样品的上表面扫描电子显微镜照片. (a) 未镀膜Cu, 能量密度 200 J/mm^3 ; (b) 未镀膜Cu, 能量密度 500 J/mm^3 ; (c), (d) 表面镀Ni的Cu, 能量密度 236 J/mm^3 [23]

Figure 4 SEM images of the top surfaces of samples prepared by Jadhav via selective laser melting. (a) Uncoated Cu, with energy density of 200 J/mm^3 ; (b) uncoated Cu, with energy density of 500 J/mm^3 ; (c), (d) Cu coated with Ni, with energy density of 236 J/mm^3 [23].

大阪大学Tsukamoto Masahiro教授课题组[24]在2017年开发了名为BLUE IMPACT的光纤耦合高亮蓝光激光器, 可用于纯铜的激光3D打印以及铜材料的其他激光制备加工过程. 该激光器的波长为 450 nm , 最大功率为 100 W , 光斑直径为 $100 \mu\text{m}$. 图5是装备此蓝光激光器的基于SLM打印机及打印的纯铜样品. 在绿光激光打印机的开发方面, 德国亚琛的Fraunhofer ILT(来源于www.ilt.fraunhofer.de)在2017年宣布开始开发最大输出功率为 400 W , 激光波长为 515 nm 的绿光激光器.

图 5 (网络版彩图) (a) 装备BLUE IMPACT的3D打印机; (b) 用此打印机打印的纯铜样品 [24]

Figure 5 (Color online) (a) 3D printer equipped with BLUE IMPACT; (b) pure copper sample printed by this 3D printer [24].

2018年, 德国的TRUMPF公司(来源于www.3dprinting-industry.com)用新款TruDisk 1020碟片式绿光激光器与TruPrint 1000打印机结合, 制造出最大功率为 1 kW (来源于www.trumpf.com)的绿光激光3D打印机, 可打印纯铜和贵金属.

4 金、银、铜等高反射率材料的激光增材制造现状

4.1 铜及铜合金的激光3D打印成型及性能

直接进行纯铜的激光3D打印难度很高, 但是最近几年研究者已做了一些尝试. 实验结果表明, 使用高功率激光可以提升激光打印纯铜的效果. Lykov等人[25]用 200 W 的 CO_2 激光器打印的纯铜相对密度只有 88% . Santo等人[26]在 150 W 下打印的纯铜相对密度仅 71.0% . Ikeshoji等人[27]用高功率光纤激光器将打印件密度提升到 96.6% . Colopi等人[28,29]用 1 kW 单模光纤激光器打印纯铜粉, 优化工艺参数和打印策略后, 相对密度先后达到 97.8% 和 99.1% . Jadhav等人[30]用高功率激光打印出具有良好电导率的纯铜样品, 并研究了打印过程中

的组织演变. 然而, 使用高功率激光难以保证安全性, 纯铜反射的激光可对打印机光学系统造成严重损害(图6)^[30].

一些研究者从另一方面给出了纯铜激光打印的解决思路. 目前, 绝大多数基于选区激光熔化的3D打印机使用的是连续波、纳秒脉冲激光器^[31]. Kaden等人^[31]用超短脉冲激光(脉冲持续时间500 fs, 重复频率MHz级别, 激光波长1030 nm, 光斑直径35 μm)打印出厚度小于100 μm 的正方体和薄壁结构. 他们发现在重复频率为20 MHz时, 激光的脉冲能量达到1.0 μJ , 可使铜充分熔化.

对铜合金的打印研究则集中在锡青铜^[32–38]、形状记忆铜合金^[39–45]、黄铜^[46], 以及其他一些铜合金^[47–52]. 表3总结了铜和铜合金的激光3D打印案例.

Walker等人^[32]用电镀法在铜粉表面镀了一层1 μm 的 Cu_6Sn_5 镀层, 然后将镀膜的铜粉进行选区激光烧结. 与直接混合Cu和Sn粉进行激光烧结的样品相比, 镀膜铜粉得到的样品粉末间结合更牢固. SEM(图7)显示, Sn粉的湿润性很差, 不能有效结合铜粉, 而镀膜铜粉间靠Cu-Sn金属间化合物紧密结合.

Ventura等人^[34]将Cu-4.3% Sn预合金粉末打印件分别在600和900°C下热处理1 h; Mao等人^[37]将Cu-15% Sn预合金粉末打印件在500, 600和700°C下热处理4 h. 由于热处理中的再结晶过程, 位错密度降低, 热处理后打印件强度降低、韧性增加十分明显^[34,37].

图6 (网络版彩图)使用高功率激光打印纯铜12 h后从打印机取下的反射镜, 长时间暴露在反射激光下造成的损伤^[30]

Figure 6 (Color online) Damage to the optical mirror after long time (12 h) exposure to the reflected laser, in the situation of using high power laser to fabricate pure copper^[30].

Uchida等人^[47]研究了Cu-Cr合金打印件退火温度对电导率和拉伸强度的影响(图8). 在400–700°C退火处理后的样品电导率明显增加, 600 °C最佳. 在400–600°C退火处理后的样品的拉伸强度和维氏硬度增加, 在450°C达到最佳. 这是由于Cr相的析出造成的时效硬化. 相比于Cu-1.3Cr, Cu-2.5Cr时效强化作用更显著, 因而具有更大的拉伸强度.

激光3D打印的铜和铜合金产品表面粗糙度高, 为其应用带来了挑战. Zhang和Zirath^[53]以Cu-15Sn为原材料打印了在3种不同频段工作的毫米波波导. 实验测量了波导的平均表面粗糙度, 发现由于青铜打印工艺不成熟, 波导内壁粗糙度较大. 内表面的凹凸不平导致波导的欧姆损耗增加, 是造成频率响应测量值与理论值差别的一个重要因素. 在酒精中超声处理可以去除一部分粘连在表面的Cu-15Sn粉末, 微机械加工能够进一步减小表面粗糙度, 获得更好的波导性能. 值得注意的是, 微机械加工的花费与SLM过程相当, 大大提高了制造成本, 是限制SLM应用的因素之一.

4.2 金、银等贵金属的激光3D打印成型及性能

Khan和Dickens^[14–17]在2008年最早对24K纯金的选区激光熔化做了研究. 在固定搭接间距与层厚的情况下, 他们探索了不同打印参数的打印效果, 以激光功率和扫描速度为影响因素绘制了24K金打印的工艺窗口(Process Window), 并确定了最佳打印参数. 使用最佳参数打印出的黄金小方块层间孔隙很多, 这说明直接打印纯金不能得到致密的样品.

其他人的研究多集中在18K金的选区激光熔化(表4)^[14–17,54–64]. 如Jhabvala等人^[54,55]用数值模拟研究了不同扫描策略中的热传导过程及相应的微观组织结构; Zito等人^[56–58]测试了不同打印参数下的密度、表面形貌、力学性能等, 与铸态合金试样对比, 并打印出18K金戒指. Klotz等人^[59]对18K黄金(750Au-125Ag-125Cu)的选区激光熔化进行了系统的研究, 探索了粉末粒径、粉末表面氧化处理、添加合金元素对18K黄金粉材打印的影响. 研究发现, 粉末粒径对铺粉有影响, 找到最佳粒径为10–30 μm ; 将原始的18K金粉、表面氧化处理的18K金粉和添加Fe与Ge的18K金粉打印对比, 孔隙率依次减少.

受台阶效应^[64]和球化现象^[65]的影响, 用选区激光熔化制造的产品表面质量与传统失蜡法浇铸的珠宝

表 3 铜和铜合金的激光3D打印案例(ρ : 密度; ρ_r : 相对密度; σ : 电导率; H : 硬度; YS : 屈服强度; UTS : 抗拉强度; EL : 延伸率)
Table 3 Cases of laser 3D printing of Cu and Cu alloys (ρ : density; ρ_r : relative density; σ : electrical conductivity; H : hardness; YS : yield strength; UTS : ultimate tensile strength; EL : elongation)

金属或合金种类	粉体特征	打印机型号及激光信息	性能	参考文献
纯铜(99.9% Cu, 0.010% P, 0.005% O)	气雾化球形粉; 平均粒径28.2 μm ; 松装密度 $5.090 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$	1 kW单模光纤激光器	$\rho_r=96.6\%$	[27]
纯铜(Cu 99.9 wt%, O 0.08 wt%, P <0.15 wt%)	气雾化球形粉; 粒径15–45 μm	开放式SLM系统; 1 kW单模光纤激光器(nLIGHT, Vancouver, WA, USA)	$\rho_r=99.1\%$	[28,29]
纯铜(99.95% Cu)	气雾化球形粉; 平均粒径(45 $\pm$ 15) μm	1 kW单模光纤激光器	$\rho_r>98\%$; $\sigma=88 \text{ IACS}\%$	[30]
纯铜(Cu >99%)	气雾化球形粉; 最大粒径35 μm	超短脉冲激光器	打印件厚度<100 μm	[31]
90–10 wt% Cu-Sn, 镀Sn的Cu粉	不规则形粉; Cu平均粒径27 μm , Sn平均粒径12 μm	自组装SLS打印机; Nd:YAG脉冲激光器	$\rho_r=36\%$; 抗弯强度6.2 MPa	[32]
Cu-10Sn (wt%)	气雾化球形粉; 平均粒径(85 $\pm$ 15) μm	SLM 250HL; Nd:YAG激光器	$\rho_r=99.7\%$; $YS=220 \text{ MPa}$, $UTS=420 \text{ MPa}$, $EL=17\%$	[33]
Cu-4.3% Sn	气雾化粉; 最大粒径63 μm	EOSINT M280; 200 W Yb光纤激光器	$\rho_r=97\%$; $\sigma=24.1 \text{ IACS}\%$; $YS=274 \text{ MPa}$, $EL=5.6\%$	[34]
Cu-4Sn (Sn 3.95%, 杂质0.2%)	气雾化球形粉; 平均粒径31.81 μm	EOSINT M280; 195 W Yb光纤激光器	$\rho_r=93.68\%$; $YS=320 \text{ MPa}$	[35]
Cu-10Sn (90% Cu, 9.9% Sn)	粒径20–50 μm	EP-M100T	$\rho=8.9 \text{ g/cm}^3$; $H=76.6 \text{ HRB}$; $YS=399 \text{ MPa}$, $UTS=490 \text{ MPa}$, $EL=19\%$	[36]
Cu-15Sn (Sn 14.55 wt%, 杂质 < 0.2 wt%)	气雾化球形粉; 粒径23–53 μm ; 平均粒径33 μm	EOSINT M280; 195 W Yb光纤激光器	$\rho_r=99.6\%$; $H=212 \text{ HV } 0.3$; $YS=436 \text{ MPa}$, $UTS=661 \text{ MPa}$, $EL=7.4\%$	[37]
Cu-10Sn (Cu 89.1 wt%, Sn 10.8 wt%, O 0.01 wt%)	水雾化近球形粉; 粒径15–100 μm	EOS M280	$\rho_r=99.7\%$	[38]
(1) Cu-11.85Al-3.2Ni-3Mn, (2) Cu-11.35Al-3.2Ni-3Mn-0.5Zr (wt%)	气雾化球形粉; 粒径(1) 30–90 μm , (2) 30–76 μm	SLM 250HL; 400 W Nd:YAG激光器	$\rho_r=98.9\%$ (-0.5Zr), 99.8% (-0.5Zr); $UTS=620 \text{ MPa}$ (-0.5Zr), 470 MPa (-0.5Zr), $EL=8.2\%$ (-0.5Zr), 6.7% (-0.5Zr)	[39,40]
Cu-14Al-4Ni (wt%)	气雾化球形粉; 粒径10–45 μm ; 平均粒径28 μm	1 kW单模Yb光纤激光器	$\rho_r=99.47\%$	[41]
Cu-13.5Al-4Ni-0.5Ti	气雾化球形粉; 粒径19.8–46.7 μm ; 平均粒径30.5 μm	SLM 125HL; 400 W光纤激光器	$\rho_r>99\%$; $H=267.1\text{--}289.1 \text{ HV}$; $UTS=611 \text{ MPa}$, $EL=10.78\%$	[42]
Cu-1.3 wt% Cr, Cu-2.5 wt% Cr	气雾化球形粉; 平均粒径24 μm	EOSINT M 280; 400 W Yb 光纤激光器	$\rho_r>99.7\%$; 退火后 $\sigma=91 \text{ IACS}\%$ (-1.3Cr), 73 IACS% (-2.5Cr); 退火后 $UTS=640 \text{ MPa}$ (-1.3Cr), 777 MPa (-2.5Cr)	[47]
Cu-10Zn	气雾化球形粉; 粒径15–53 μm ; 平均粒径29.2 μm	自组装SLM打印机; 2000 W IPG YLR-2000光纤激光器	$\rho_r=99.97\%$; $\sigma=43.19 \text{ IACS}\%$; $YS=203.4 \text{ MPa}$, $UTS=269.2 \text{ MPa}$, $EL=26.4\%$	[46]

相比较差, 需要磨抛等后处理工艺. 而由于产品的复杂形状, 后处理常常会用到手工打磨的方式^[64]. 后处理增加了时间和金钱成本, 成为贵金属激光打印的重要

限制因素. Klotz等人^[59]探索了表面粗糙度的影响因素, 并成功打印出了18K金艺术品摆件, 给出了一种后处理方法: 先喷砂, 再电解抛光, 最后手动抛光.

图 7 选区激光烧结后Cu和Sn混合粉((a), (b))和镀Sn的Cu粉((c), (d))的SEM图像^[32]

Figure 7 SEM images of Cu and Sn mixed powder ((a), (b)) and Cu coated with Sn ((c), (d)) after selective laser sintering [32].

图 8 退火温度对打印件电导率(a)和Cu-1.3Cr (b), Cu-2.5Cr (c)拉伸强度的影响^[46]

Figure 8 Influence of annealing temperature to (a) electrical conductivity and ultimate tensile strength of (b) Cu-1.3Cr and (c) Cu-2.5Cr of the as-printed samples [46].

表 4 金、银的激光3D打印案例(ρ_r : 相对密度; H : 硬度)

Table 4 Cases of laser 3D printing of Au and Ag (ρ_r : relative density; H : hardness)

金属或合金种类	粉体特征	打印机型号及激光信息	性能	参考文献
24K纯金	平均粒径24 μm ; 振实密度10.3 g cm^{-3} ; 红外波长下反射率为85%	SLM 100; 50 W 掺Yb连续波光纤激光器	最小孔隙率12.5%; $H=29$ HV; 弹性模量72.5 GPa	[14–17]
18K黄金(75 wt% Au, 12.5 wt% Ag, 12.5 wt% Cu)	雾化球形粉; 平均粒径10 μm	100W Nd:YAG激光器	试验性实验, 探讨不同扫描策略对样品组织结构的影响	[54,55]
18K金	雾化球形粉; 平均粒径15.44 μm	SLM 50; 100 W 光纤激光器	掺杂微量Ge的合金最小孔隙率0.04%	[56–58]
18K黄金(75 wt% Au, 12.5 wt% Ag, 12.5 wt% Cu)	雾化球形粉	Concept Laser MLab80R; 100 W Nd: YAG光纤激光器	无掺杂合金最小孔隙率0.7%, 掺杂Ge的合金最小孔隙率0.1%; 最小表面粗糙度 $R_a=10.1$ μm	[59,60]
Ag	粒径2–54 μm	Realizer SLM-50; 100 W Yb:YAG光纤激光器	扫描的单道的最小宽度为40 μm	[61]
Ag	粒径2–54 μm	Realizer SLM-50; 100 W Yb:YAG光纤激光器	试验性实验, 研究了打印中温度梯度与屈曲变形的关系	[62]
Ag-28Cu	旋转电极法制备的球形粉; 平均粒径25 μm	Realizer SLM-50; 100 W Yb:YAG光纤激光器	最小平均孔隙率0.0429	[63]
92.5 wt% Ag, 3.5 wt% Cu, 2.0 wt% C, 2.0 wt% W	雾化球形粉; 平均粒径22.98 μm	SISMA MYSINT100; 200 W Nd: YAG光纤激光器	$\rho_r=96.7\%$; $H=148.9$ HV	[64]

在银的3D打印方面, Gebhardt等人^[61]在2012年从实验和数值模拟两方面研究了银的选区激光熔化过程, 得到了在他们的实验条件下最佳的打印参数, 并打印了复杂的多层结构示范件戒指和销. Fateri^[62]在实验中观察到了不同扫描策略下打印态银表面的屈曲变形, 并用数值模拟解释了打印中温度梯度与形变的关系. Rieper^[19]研究了共晶态Ag-28 wt% Cu在多组不同打印参数下的孔隙率和微观组织结构.

4.3 原料端现状

作为金属激光增材制造产业链的重要环节, 用于增材制造的金属粉体的制备及供应深受业界重视. 为了保证打印过程中铺粉均匀, 用于增材制造的粉体需要具有良好的流动性, 所以粉体多为球形(图9). 另一方面, 需要控制粉末的氧含量, 以使打印的零件具有低杂质含量和良好的性能. 结合这两点, 雾化法成为最常用的制造用于打印的粉材的方式. 其他制粉方式包括水雾化、等离子体雾化、离心雾化、电极感应熔化雾化、等离子旋转电极法、等离子体球化等.

表5列出了用于3D打印的铜及铜合金粉材的供应信息. 调查发现, 现阶段用于3D打印的铜及铜合金粉材供应面临以下两点挑战: (1) 供应商少, 由于铜和铜

表 5 用于3D打印的铜及铜合金粉材的供应信息

Table 5 Information of copper and copper alloys powder providers and powder types used for 3D printing

供应商名称	所在地	供应的粉材种类
Sandvik Osprey	瑞典	Cu, Cu-10Al, Cu-10Sn, Cu-15Sn
LPW(被Carpenter收购)	美国	Cu(> 99.8% Cu)
Legor Group (Powmet)	意大利	Cu-10Sn
Concept Laser	德国	Cu-10Sn
SLM Solutions	德国	Cu-10Sn
东莞市精研粉体科技有限公司	中国	铜及铜合金粉, 如Cu-10Sn
江苏威拉里新材料科技有限公司	中国	Cu-5Sn, Cu-10Sn, Cu-15Sn, H68等
佛山市金纳新材料科技有限公司	中国	黄铜、青铜、紫铜
深圳微纳增材有限公司	中国	Cu

合金并非激光增材制造的主流材料, 许多国内外知名的增材制造金属粉体供应商并不供应铜和铜合金粉末; (2) 制粉技术不成熟. 可供应铜和铜合金的厂商一般同时供应其他种类的增材制造粉末, 如钛合金、钢、钴基合金、镍基合金等, 并不专注于铜和铜合金

图 9 (网络版彩图)金、银和铜粉材的典型图片. (a) Cooksongold 供应的 18K 3N 黄金粉、打印效果及电子显微镜下照片; (b) Cooksongold 供应的 925 银粉、打印效果及电子显微镜下照片 (来源于 www.cooksongold-emanufacturing.com); (c) 深圳微纳增材供应的铜粉电子显微镜下照片

Figure 9 (Color online) Typical photograph of gold, silver and copper powders. (a) 18K 3N yellow gold powder provided by Cooksongold, the as-printed demonstration and the SEM image; (b) 925 silver powder provided by Cooksongold, the as-printed demonstration and the SEM image (source from www.cooksongold-emanufacturing.com); (c) SEM images of copper powder provided by Shenzhen MinaTech.

的制备, 这导致用于 3D 打印的铜和铜合金制粉技术不成熟, 厂商可制备的铜及铜合金粉体种类较少.

专注于金、银等贵金属打印粉体生产和供应的厂商主要集中在欧洲, 美国亦有分布(表 6). 用于制造首饰和手表的贵金属金银粉体主要为 18K 金粉及 925 银粉, 应用于牙科的则是各种不同金含量的合金粉末. 高纯度金粉和银粉没有供应商.

国内的增材制造粉体生产起步较晚, 有少量公司可供应铜及铜合金粉材, 没有贵金属粉的供应商. 且国内制粉公司面临着宣传有限等问题, 许多公司的网站上甚至难以找到其供应的粉体信息.

另一方面, 金、银等贵金属的传统加工方法为在空气中熔炼, 然后将液态贵金属倒入模具中浇铸出铸件, 设备成本低. 而采用激光增材制造的方法, 虽然跳过了模具制作、熔炼和浇铸步骤, 提高了定制化珠宝和少量零部件的生产效率, 却增加了设备和粉末的成

本. 目前市面上能打印贵金属的打印机种类有限, 售价高昂, 如适用于打印金、银及其合金的 EOS Precious M080. 因为激光增材制造对粉体要求高, 贵金属粉材的制作、保存成本也非常高.

5 总结及展望

本文总结及分析表明, 金、银、铜的激光增材制造具有广阔的应用前景, 但其激光增材制造也面临着重要问题: 金、银、铜材料对激光的吸收过低. 理论分析指出光吸收率受材料的电导率和激光波长的直接影响. 因此采用混合粉末或表面改性的粉末替代原始预合金化粉末进行打印, 或用短波长蓝光或绿光激光打印, 是提高粉体对激光的吸收率、得到品质优良的打印态样品的行之有效的手段.

近几年来, 越来越多的研究者开始关注铜材料的

表 6 用于3D打印的金、银粉材供应信息

Table 6 Information of gold and silver powder providers and powder types used for 3D printing

供应商名称	所在地	供应的粉材种类	应用
Cooksongold	英国	18K 3N黄金(75.10% Au, 12.00% Ag), 18 K 5N红色金(75.10% Au, 4.50% Ag), 18 K白金(75.20% Au, 3.00% Ag, 13.90% Pd, 无Ni), 银合金(93.30% Ag)	首饰, 手表制造
Legor Group (Powmet)	意大利	925银(93% Ag, 7% Cu及其他), 18 K白金(75% Au, 9.5% Cu, 15.5% Pd), 18 K 3N金(75% Au, 25%其他)	首饰
Progold	意大利	18K 2N/3N黄金, 18K 5N+ 红色金, 18K白金(13%Pd, 无Ni), 925银	首饰
Hilderbrand & Cie SA	瑞士	铂-金合金, 白金(合金成分主要为Pd), 3N黄金, 4N玫瑰金, 5N红色金	首饰, 手表制造
Argen Corporation	美国	金的合金(包括40Au-39.9Pd-10In, 83.88Au-5.32Pt-7.29Pd-2.77Ag等)	牙科
Concept Laser	德国	18K 3N黄金, 18K 4N玫瑰金, 银合金(Ag 93%)	首饰

激光增材制造, 好的研究成果不断涌现, 也为金、银的激光增材制造提供了思路. 目前, 用于激光3D打印的金、银粉材供应商少, 制粉技术不成熟.

基于提高光吸收率以及原料端考虑, 金、银、铜等高反射率材料的激光增材制造的未来发展趋势或许

可以包括以下几方面重点内容: (1) 新型大功率短波长打印机的开发与广泛应用; (2) 贵金属丝材的开发进而降低雾化过程的贵金属损耗, 及相关打印机与打印技术的开发(Laser Metal Deposition); (3) 新型高光吸收率、3D打印专用粉材的研制与应用.

参考文献

1 Bogue R. 3D printing: The dawn of a new era in manufacturing? *Assembly Automation*, 2013, 33: 307–311

2 Wong K V, Hernandez A. A review of additive manufacturing. *ISRN Mech Eng*, 2012, 2012: 1–10

3 Horn T J, Harrysson O L A. Overview of current additive manufacturing technologies and selected applications. *Sci Prog*, 2012, 95: 255–282

4 Xia M, Gu D, Yu G, et al. Selective laser melting 3D printing of Ni-based superalloy: Understanding thermodynamic mechanisms. *Sci Bull*, 2016, 61: 1013–1022

5 Murr L E, Gaytan S M, Ramirez D A, et al. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *J Mater Sci Tech*, 2012, 28: 1–14

6 Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms. *Int Mater Rev*, 2012, 57: 133–164

7 Frazier W E. Metal additive manufacturing: A review. *J Mater Eng Perform*, 2014, 23: 1917–1928

8 Tran T Q, Chinnappan A, Lee J K Y, et al. 3D printing of highly pure copper. *Metals*, 2019, 9: 756

9 Li M, Zinkle S J. 4.20-Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys. *Comprehensive Nuclear Materials*, 2012, 4: 667–690

10 Ye R R, Jia S. Comparative research on border microleakage of metal inlay with selective laser cladding technology and lost wax casting process (in Chinese). *Chin J Aesthet Med*, 2016, 25: 70–72 [叶荣荣, 贾爽. 选择性激光熔覆技术与失蜡铸造法制作的金属嵌体边缘微渗漏的对比研究. *中国美容医学*, 2016, 25: 70–72]

11 Sriram V, Shukla V, Biswas S. Metal powder based additive manufacturing technologies—Business forecast. In: Kumar L, Pandey P, Wimpenny D, eds. *3D Printing and Additive Manufacturing Technologies*. Singapore: Springer, 2019. 105–118

12 Yap Y L, Yeong W Y. Additive manufacture of fashion and jewellery products: A mini review. *Virtual Phys Prototyp*, 2014, 9: 195–201

13 Cooper F. Sintering and additive manufacturing: The new paradigm for the jewellery manufacturer. *Johnson Matthey Technol Rev*, 2015, 59: 233–242

14 Khan M, Dickens P M. Processing parameters for Selective Laser Melting (SLM) of gold. In: *Proceedings of Solid Freeform Fabrication*

Symposium. 2008. 278–289

- 15 Khan M, Dickens P. Selective laser melting (SLM) of pure gold. *Gold Bull*, 2010, 43: 114–121
- 16 Khan M, Dickens P. Selective laser melting (SLM) of gold (Au). *Rapid Prototyp J*, 2012, 18: 81–94
- 17 Khan M, Dickens P. Selective laser melting (SLM) of pure gold for manufacturing dental crowns. *Rapid Prototyp J*, 2014, 20: 471–479
- 18 Rieper H. Systematic Parameter Analysis for Selective Laser Melting (SLM) of Silver-based Materials. Dissertation for Doctoral Degree. Louisville: University of Louisville, 2013
- 19 Rieper H, Gebhardt A, Stucker B. Selective laser melting of the eutectic silver-copper alloy Ag 28 wt% Cu. *Forum Rapid Tech*, 2016, 13: urn:nbn:de:0009-2-44141
- 20 Gu D D, Dai D H, Xia M J, et al. Cross-scale physical mechanisms for structure and performance control of metal components processed by selective laser melting additive manufacturing (in Chinese). *J Nanjing Univ Aeronaut Astronaut*, 2017, 49: 645–652 [顾冬冬, 戴冬华, 夏木建, 等. 金属构件选区激光熔化增材制造控形与控性的跨尺度物理学机制. *南京航空航天大学学报*, 2017, 49: 645–652]
- 21 Paquin R A. Properties of metals. *Handbook of Optics*, 1995, 2: 35.22
- 22 Chen J, Zhang Q L, Yao J H, et al. Study on laser absorptivity of metal material (in Chinese). *J Appl Opt*, 2008, 29: 793–798 [陈君, 张群莉, 姚建华, 等. 金属材料的激光吸收率研究. *应用光学*, 2008, 29: 793–798]
- 23 Jadhav S D. SLM of copper and copper based alloys. In: *Arenberg Youngsters Seminar 16*. Leuven, 2018
- 24 Suwa M, Wakabayashi N, Hiroki T, et al. Development of BLUE IMPACT, a 450 nm-wavelength light source for laser processing. In: *High-Power Diode Laser Technology XVII*. International Society for Optics and Photonics, 2019. 109000A
- 25 Lykov P A, Safonov E V, Akhmedjanov A M. Selective laser melting of copper. *Mater Sci Forum*, 2016, 843: 284–288
- 26 Santo L, Quadrini F, Bellisario D, et al. Local density measurement of additive manufactured copper parts by instrumented indentation. *AIP Conf Proc*, 2018, 1960: 100014
- 27 Ikeshoji T T, Nakamura K, Yonehara M, et al. Selective laser melting of pure copper. *JOM*, 2018, 70: 396–400
- 28 Colopi M, Caprio L, Demir A G, et al. Selective laser melting of pure Cu with a 1 kW single mode fiber laser. *Procedia CIRP*, 2018, 74: 59–63
- 29 Colopi M, Demir A G, Caprio L, et al. Limits and solutions in processing pure Cu via selective laser melting using a high-power single-mode fiber laser. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. London: Springer, 2019. 1–14
- 30 Jadhav S D, Dadbakhsh S, Goossens L, et al. Influence of selective laser melting process parameters on texture evolution in pure copper. *J Mater Process Tech*, 2019, 270: 47–58
- 31 Kaden L, Matthäus G, Ullsperger T, et al. Selective laser melting of copper using ultrashort laser pulses. *Appl Phys A*, 2017, 123: 596
- 32 Walker D C, Caley W F, Brochu M. Selective laser sintering of composite copper-tin powders. *J Mater Res*, 2014, 29: 1997–2005
- 33 Scudino S, Unterdörfer C, Prashanth K G, et al. Additive manufacturing of Cu-10Sn bronze. *Mater Lett*, 2015, 156: 202–204
- 34 Ventura A P, Wade C A, Pawlikowski G, et al. Mechanical properties and microstructural characterization of Cu-4.3 Pct Sn fabricated by selective laser melting. *Metall Mat Trans A*, 2017, 48: 178–187
- 35 Mao Z, Zhang D Z, Wei P, et al. Manufacturing feasibility and forming properties of Cu-4Sn in selective laser melting. *Materials*, 2017, 10: 333
- 36 Deng C, Kang J, Feng T, et al. Study on the selective laser melting of CuSn10 powder. *Materials*, 2018, 11: 614
- 37 Mao Z, Zhang D Z, Jiang J, et al. Processing optimisation, mechanical properties and microstructural evolution during selective laser melting of Cu-15Sn high-tin bronze. *Mater Sci Eng-A*, 2018, 721: 125–134
- 38 Tan Z, Zhang X, Zhou Z, et al. Thermal effect on the microstructure of the lattice structure Cu-10Sn alloy fabricated through selective laser melting. *J Alloys Compd*, 2019, 787: 903–908
- 39 Gustmann T, Neves A, Kühn U, et al. Influence of processing parameters on the fabrication of a Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy by selective laser melting. *Add Manuf*, 2016, 11: 23–31
- 40 Gustmann T, dos Santos J M, Gargarella P, et al. Properties of Cu-based shape-memory alloys prepared by selective laser melting. *Shap Mem Superelast*, 2017, 3: 24–36
- 41 Imai K, Ikeshoji T T, Nakamura K, et al. Fabrication of Cu-Al-Ni shape memory alloy by selective laser melting process. *Mater Sci Forum*, 2018, 941: 1570–1573
- 42 Tian J, Zhu W, Wei Q, et al. Process optimization, microstructures and mechanical properties of a Cu-based shape memory alloy fabricated by selective laser melting. *J Alloys Compd*, 2019, 785: 754–764
- 43 Donoso G R, Walczak M, Moore E R, et al. Towards direct metal laser fabrication of Cu-based shape memory alloys. *Rapid Prototyp J*, 2017, 23:

329–336

- 44 Shishkovsky I, Scherbakov V. 4D manufacturing of intermetallic SMA fabricated by SLM process. In: *Laser 3D Manufacturing V*. International Society for Optics and Photonics. San Francisco, 2018, 1052311
- 45 Niedbalski S, Durán A, Walczak M, et al. Laser-assisted synthesis of Cu-Al-Ni shape memory alloys: Effect of inert gas pressure and Ni content. *Materials*, 2019, 12: 794
- 46 Zhang S, Zhu H, Hu Z, et al. Selective laser melting of Cu-10Zn alloy powder using high laser power. *Powder Tech*, 2019, 342: 613–620
- 47 Uchida S, Kimura T, Nakamoto T, et al. Microstructures and electrical and mechanical properties of Cu-Cr alloys fabricated by selective laser melting. *Mater Des*, 2019, 175: 107815
- 48 Popovich A, Sufiarov V, Polozov I, et al. Microstructure and mechanical properties of additive manufactured copper alloy. *Mater Lett*, 2016, 179: 38–41
- 49 Zhou Y, Zeng X, Yang Z, et al. Effect of crystallographic textures on thermal anisotropy of selective laser melted Cu-2.4Ni-0.7Si alloy. *J Alloys Compd*, 2018, 743: 258–261
- 50 Palousek D, Kocica M, Pantelejev L, et al. SLM process parameters development of Cu-alloy Cu7.2Ni1.8Si1Cr. *Rapid Prototyp J*, 2019, 25: 266–276
- 51 Zhang G, Chen C, Wang X, et al. Additive manufacturing of fine-structured copper alloy by selective laser melting of pre-alloyed Cu-15Ni-8Sn powder. *Int J Adv Manuf Technol*, 2018, 96: 4223–4230
- 52 Sabelle M, Walczak M, Ramos-Grez J. Scanning pattern angle effect on the resulting properties of selective laser sintered monolayers of Cu-Sn-Ni powder. *Opt Lasers Eng*, 2018, 100: 1–8
- 53 Zhang B, Zirath H. Metallic 3-D printed rectangular waveguides for millimeter-wave applications. *IEEE Trans Compon Packag Manufact Technol*, 2016, 6: 796–804
- 54 Jhabvala J, Boillat E, Antignac T, et al. On the effect of scanning strategies in the selective laser melting process. *Virtual Phys Prototyp*, 2010, 5: 99–109
- 55 Jhabvala J, Boillat E, Glardon R. On the use of EBSD analysis to investigate the microstructure of gold samples built by selective laser melting. *Gold Bull*, 2011, 44: 113–118
- 56 Zito D, Bortolamei S, Carlotto A, et al. Latest developments in selective laser melting production of gold jewellery. In: *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*. 2012. 537–562
- 57 Zito D, Carlotto A, Loggi A, et al. Optimization of SLM technology main parameters in the production of gold and platinum jewelry. In: *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*. 2014
- 58 Zito D, Carlotto A, Loggi A, et al. Definition and solidity of gold and platinum jewels produced using Selective Laser Melting SLM™ technology. In: *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*. 2015. 455–492
- 59 Klotz U E, Tiberto D, Held F. Additive manufacturing of 18-karat yellow-gold alloys. In: *Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*. 2016. 255–272
- 60 Klotz U E, Tiberto D, Held F. Optimization of 18-karat yellow gold alloys for the additive manufacturing of jewelry and watch parts. *Gold Bull*, 2017, 50: 111–121
- 61 Gebhardt A, Fateri M, Hötter J S, et al. Numerical and experimental investigation of selective laser melting of silver. In: *Fraunhofer Direct Digital Manufacturing Conference (DDMC)*. Berlin, 2012
- 62 Fateri M, Hötter J S, Gebhardt A. Experimental and theoretical investigation of buckling deformation of fabricated objects by selective laser melting. *Phys Proced*, 2012, 39: 464–470
- 63 Xiong W, Hao L, Li Y, et al. Effect of selective laser melting parameters on morphology, microstructure, densification and mechanical properties of supersaturated silver alloy. *Mater Des*, 2019, 170: 107697
- 64 Strano G, Hao L, Everson R M, et al. Surface roughness analysis, modelling and prediction in selective laser melting. *J Mater Process Tech*, 2013, 213: 589–597
- 65 Tolochko N K, Mozzharov S E, Yadroitsev I A, et al. Balling processes during selective laser treatment of powders. *Rapid Prototyp J*, 2004, 10: 78–87

Laser additive manufacturing of typical highly reflective materials—gold, silver and copper

GU RuiNan^{1,2}, WONG Kam Sing^{2*} & YAN Ming^{1*}

¹*Department of Materials Science and Engineering, and Shenzhen Key Laboratory for Additive Manufacturing of High-performance Materials, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;*

²*Department of Physics, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China*

Laser additive manufacturing of silver and gold can be used for customised fabrication of artworks, jewellery, watches, etc. Having excellent electrical and thermal conductivity, copper is important material in traditional industry. Additive manufactured copper is widely used in electronic devices, thermal management, transportation, industrial manufacturing, etc. Additive manufacturing of gold, silver and copper has wide application prospects, but also faces significant problem: laser absorptivity of gold, silver and copper is too low. The theoretical analysis shows that the conductivity of material and the wavelength of laser affect laser absorptivity directly. Replacing original powder with alloying powder or surface modified powder, as well as using blue or green laser with shorter wavelength, will enhance the laser absorptivity of powder, thus enable better as-print samples. This paper summaries the current situations of printing and feed stock issue in using laser additive manufacturing to fabricate highly reflectivity material such as copper and gold. Laser additive manufacturing of copper and copper alloys attracts the attention of more researchers in recent several years, and good research results are constantly emerging, which provides new ideas for additive manufacturing of gold and silver. However, there are few suppliers of gold and silver powder for additive manufacturing nowadays. Moreover, the powder producing technique is not mature. Considering laser absorption improvement and the feed stock issue, the future prospect of laser additive manufacturing of highly reflective materials is put forward, including widely applying new 3D printers with high power and short wavelength, replacing powder with wire as raw material to reduce the loss of precious metal during gas atomization, and developing new additive manufacturing powder with high absorptivity.

laser additive manufacturing, high reflectivity, gold (Au), silver (Ag), copper (Cu)

PACS: 81.05.Bx, 42.25.Bs, 42.62.-b

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0267](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0267)