

文章编号: 1000-3851(2007)01-0053-07

颗粒增强铜基复合材料的选区激光烧结制备

顾冬冬, 沈以赴*

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 利用选区激光烧结制备了亚微米 WC-10%Co 颗粒增强 Cu 基复合材料。利用 X 射线衍射仪、扫描电镜及原子力显微镜表征了激光烧结试样的显微组织。结果显示: WC 增强颗粒或部分熔化且圆滑化, 或完全熔化且原位析出; 与基体具有连续相容的冶金结合界面。研究了工艺参数(激光功率、扫描速率、铺粉厚度)对烧结试样组织及性能的影响。结果表明, 增加激光功率能改善增强颗粒与基体的界面结合性能。激光扫描速率大于 0.05 m/s 时, 能提高增强颗粒分散均匀性。铺粉厚度降至 0.30 mm 以下, 有利于提高烧结成形致密度。
关键词: 选区激光烧结; 金属基复合材料; 颗粒增强; 显微组织; WC-Co
中图分类号: TG14; TB331 **文献标识码:** A

Fabrication of particle reinforced copper matrix composites by selective laser sintering

GU Dongdong, SHEN Yifu*

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The sub-micro WC-10%Co particle reinforced Cu matrix composites were prepared using selective laser sintering (SLS). The microstructures of the laser sintered samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and atomic force microscope (AFM). It shows that the WC reinforcing particles are either partially melted and smoothened or completely melted and in situ precipitated, showing continuous and compatible metallurgical interfaces with the matrix. The effects of the processing parameters such as laser power, scan speed, and layer thickness on the microstructures and properties of the laser sintered samples were investigated. It shows that increasing the laser power leads to an improvement in the bonding ability between the reinforcing particles and the matrix. An increase in the scan speed above 0.05 m/s results in a homogeneous distribution of the reinforcing particles. Reducing the layer thickness below 0.30 mm permits a high densification of the laser sintered part.
Keywords: selective laser sintering; metal-matrix composites; particle-reinforcement; microstructure; WC-Co

选区激光烧结(Selective laser sintering, SLS)是典型的快速成形技术, 能根据零件 CAD 模型, 直接烧结金属或陶瓷粉末成任意形状的高致密度三维零部件, 而一般不需要或很少需要热处理强化或二次熔浸等辅助工艺手段^[1, 2]。SLS 工艺的主要优势在于取材广泛性、设计灵活性、以及节约时间和成本降低^[3]。目前, SLS 技术正逐步用于快速模具制造^[4], 复杂零件原型制造^[5], 梯度功能材料制造^[6] 以及航空航天飞行器制造领域^[7]。
WC-Co 硬质合金具有高强度、高硬度及高耐

磨性, 但其韧性较差^[8]; 纯 Cu 具有良好的导电性、导热性、耐蚀性及塑性, 但其强度较低^[9]。而通过制备 WC-Co/Cu 金属基复合材料(Metal matrix composites, MMCs), 则有望融合两者良好的机械性能和热物理性能。目前, 颗粒增强 MMCs 通常由传统粉末冶金或铸造工艺制备。这类方法虽生产效率高、能获得较为致密的组织, 但需要使用造价昂贵的精密模具, 故难以适用于小批量的生产以及复杂形状材料的成形^[10]。而对于激光制备 MMCs, 目前的研究主要是在传统合金表面通过激光熔覆合

成金属基复合涂层，以改善其表面耐磨性、耐蚀性等，其实质为金属表面改性，不涉及块体 MMCs 成形^[11-14]。而SLS 工艺可使用的原材料范围很广，且不受成形件形状的制约，故有望获取其他工艺难以制备的复杂形状三维 MMCs。

本文作者利用SLS 工艺制备了亚微米 WC- Co 增强Cu 基复合材料，研究了成形材料的物相、组织及成分，以期探讨SLS 制备颗粒增强 MMCs 的成形机制；并在一系列工艺参数连续变化的条件下，研究了烧结试样显微组织的演变，以探讨工艺参数对粉体激光成形性能的影响规律，并最终获取显微组织和致密度可控的成形件。

1 试验材料及方法

试验材料包括2 种粉末组分：纯度99 % 的电解铜粉，球形，平均粒径15 μm；WC- 10 %Co 复合粉末，不规则状，平均粒度0.6 μm。WC- Co 复合粉末采用雾化干燥结合固定床技术制备，工艺流程：雾化干燥前躯体溶液(偏钨酸铵和硝酸钴溶液) 焙烧 球磨 还原 碳化^[15]。将质量配比为70 30 的Cu、WC- 10 %Co 粉末置于真空球磨机中加以混合，球料比5 1，设备旋转速率150 r/ min，球磨时间60 min。

试验使用的激光快速成形系统主要包括：RO- FIN- SINAR 快轴流连续CO₂ 激光，最大输出功率2000 W，功率密度呈高斯分布，且功率连续可调；自动铺粉装置；用于工艺控制的计算机系统。激光烧结制备尺寸为50 mm×10 mm×6 mm 的长方体试样，实时烧结过程如图1 所示。铺粉滚筒将供粉缸中的金属粉末均匀铺放于成形缸的基板上，激光束根据零件的第1 层CAD 数据信息有选择地烧结粉层某一区域，以形成零件的一个水平方向二维截面；随后成形缸活塞下降一定距离，供粉缸活塞上升相同距离，铺粉滚筒再次将粉末铺平，激光束开始依照零件的第2 层CAD 数据信息扫描粉末；如此逐层叠加，直至零件制造完毕。激光烧结在室温下进行，且不加保护气氛。所用工艺参数如下：光斑直径0.3 mm，激光功率500 ~700 W，扫描速率0.03 ~0.07 m/s，扫描间距0.15 mm，铺粉厚度0.20 ~0.50 mm。

激光成形试样的致密度利用阿基米德定律测算。烧结试样的物相利用 BRUKER D8 ADVANCE 型X 射线衍射仪(XRD) 来分析。用于金

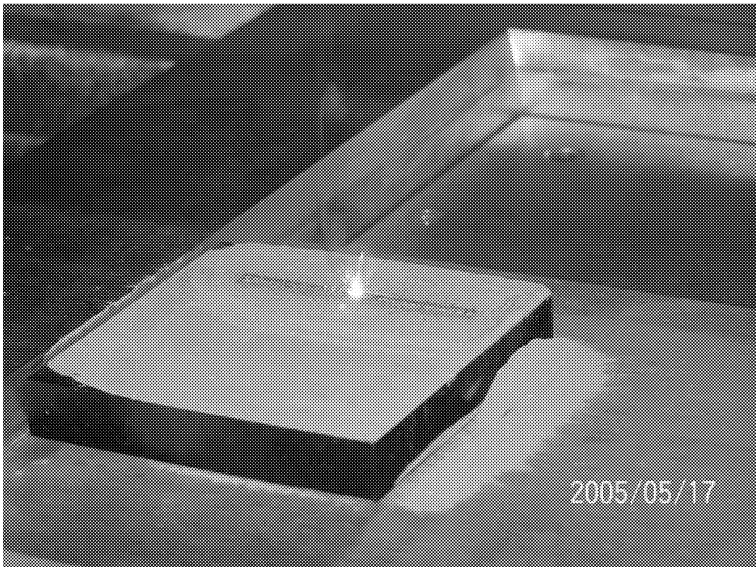


图1 激光烧结过程
Fig.1 Laser sintering process

相分析的试样依照规定程序制备，显微组织利用 SPI3800 型原子力显微镜(AFM) 和 QUANTA 200 型扫描电镜(SEM) 的二次电子像(SE) 和背散射电子像(BSE) 来表征，其化学成分分布利用 EDAX 型能谱仪(EDX) 来表征。试样显微硬度利用 HXS- 1000 型显微硬度仪测定，载荷0.1 kg，保压时间20 s。

2 试验结果与讨论

2.1 物相分析

图2 所示为激光烧结试样的X 射线衍射谱，图中可见Cu(面心立方结构) 和 WC(六方结构) 的衍射峰较强，故可初步推断烧结试样的物相主要由Cu 相和 WC 相组成。图2 中还发现亚稳相 CoC_{0.25} 的衍射峰。原因在于，随着烧结过程中激光能量注入粉层，对于亚微米 WC- Co 粉体，粘结相Co 在激光作用初期的1000 温度下就将发生熔化^[8]；而Cu 粉熔点1083 ，也将在激光进一步作用下发生

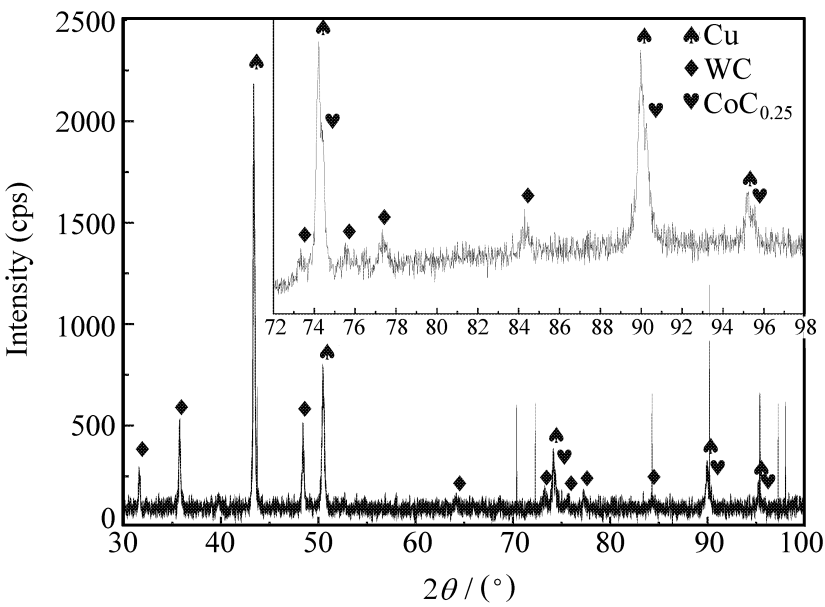


图2 激光烧结试样的X 射线衍射谱
Fig.2 XRD spectrum m of the laser sintered sample

熔化。在Co和Cu液相的双重润湿下,一部分超细WC将发生熔化以形成游离态W和C。研究表明^[16],在Co液相中,C的扩散系数(1200℃时为 $4.43 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$)远高于W的扩散系数(1200℃时为 $6.9 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$),故C优先向Co发生扩散。由于激光作用下的非平衡效应(强过冷度和高凝固速率),C原子无充足时间进入 CoC_x 晶格以形成满足化学当量的 CoC ,致使生成亚稳相 $\text{CoC}_{0.25}$ 。

2.2 显微组织分析

图3所示为激光烧结试样典型的显微组织。可见,烧结组织较为致密,无明显微观孔隙;且增强体以微细颗粒形态均匀分散于基体中。如表1所示,EDX分析表明,图3中增强颗粒(A区域)仅含W、C元素,而基体(B区域)主要含Cu元素;同时,基体中亦检测出少量W、C元素,这主要是在SLS过程中部分超细WC-Co粉体溶解于基体中所致。结合XRD结果判定,利用SLS工艺成功制备了微细WC颗粒增强Cu基复合材料。试样横截面上显微硬度平均值为 $\text{HV}_{0.1}389.8$,较之于传统铸造或粉末冶金铜及铜合金($\text{HV}120 \sim 180^{[17]}$)有显著提高,且显微硬度分布平稳;这得益于均匀分散的微细WC颗粒的增强作用。

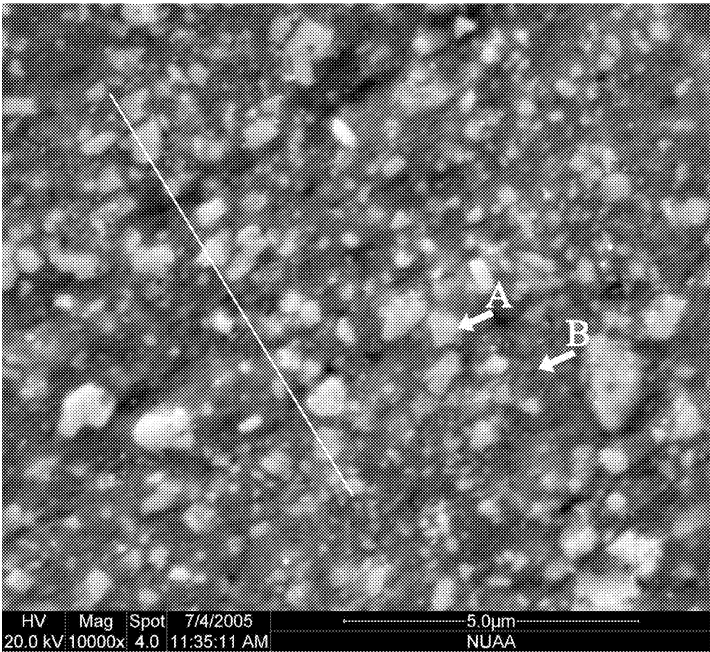


图3 激光烧结试样典型显微组织

Fig.3 SEM (SE mode) image of characteristic microstructure of the laser sintered sample

为研究烧结组织中元素分布情况,沿图3中直线进行EDX线扫描,各元素分布如图4所示。可见,增强体元素W、C波动较为明显,基体元素Cu波动平缓,而Co元素分布则较为均匀。本实验中,增强体WC通过亚微米WC-Co复合粉体的形态加

表1 图3中不同区域的化学成分

Table 1 Chemical compositions at different positions in Fig 3

Position		Mass fraction of elements/ %			
		W	C	Co	Cu
A	Particle	58.73	41.27		
B	Matrix	7.95	5.62	7.18	79.25

入。如前所述,粘结相Co在激光作用初期的较低烧结温度下就将发生熔化,进而包覆并润湿WC颗粒;随着Cu粉发生熔化,液相Cu对WC/Co体系进一步润湿。由于Co已均匀弥散于WC颗粒四周,液相Cu直接接触金属Co,而非陶瓷相WC。由于Cu/Co(金属/金属)界面能明显低于WC/Cu(陶瓷/金属)界面能,前者润湿性较好^[18];也即基体Cu通过Cu/Co界面充分润湿WC颗粒,进而与之形成良好的界面结合。

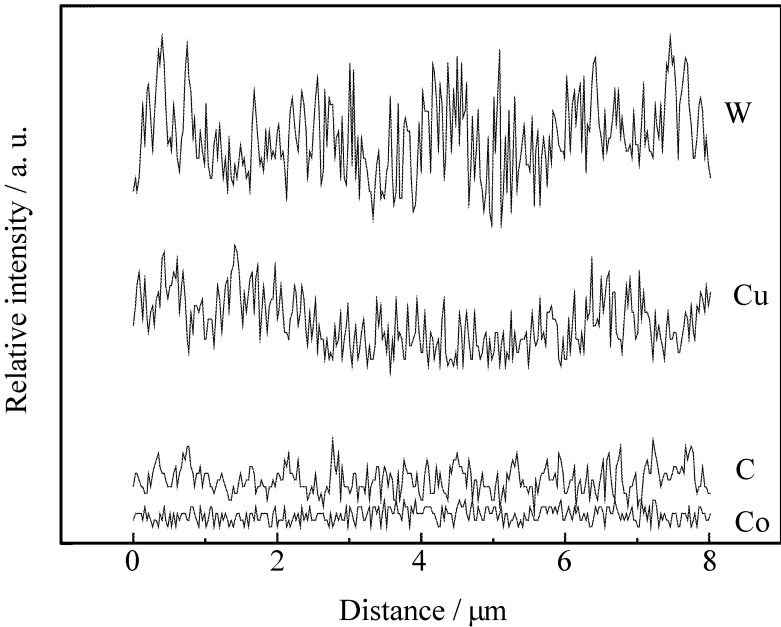
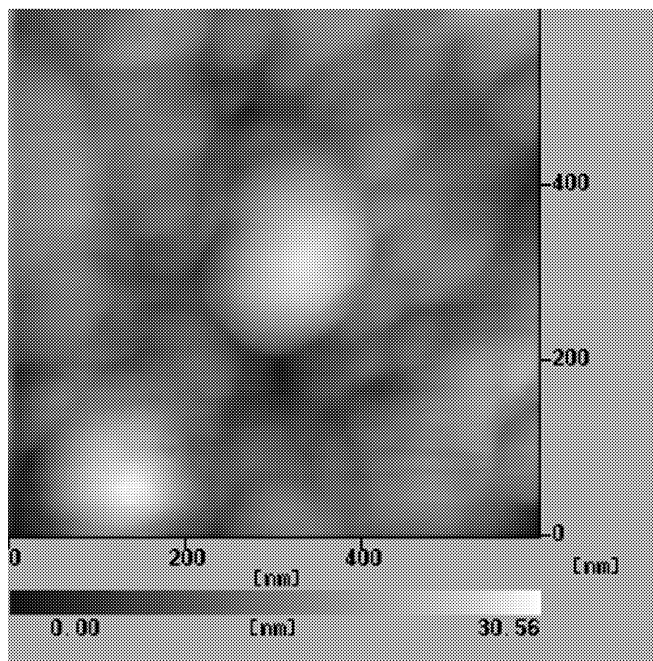


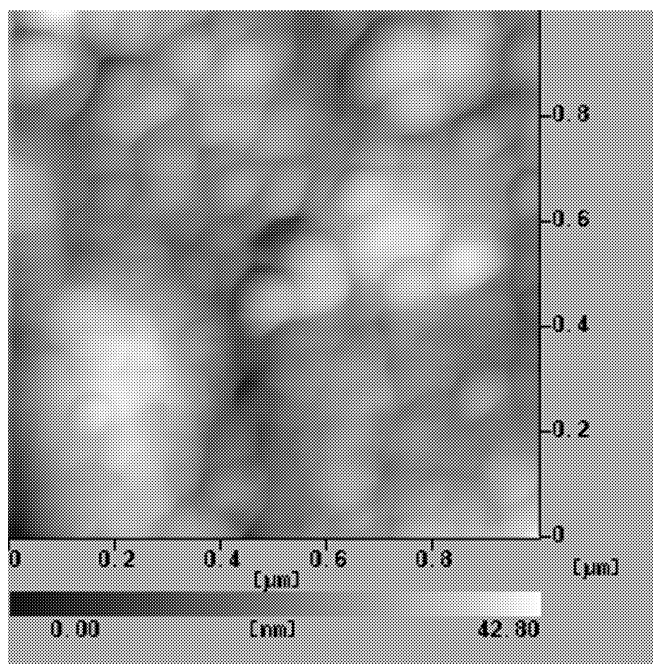
图4 各元素沿图3直线方向上的分布

Fig.4 EDX line-scan showing the distributions of W, Cu, C and Co elements

图5所示为WC增强颗粒典型形态及界面特征。如图5(a),第1类WC颗粒表面趋于圆滑,粒径约为0.3 μm;相比于原始粉体形态,表明WC颗粒在液相润湿作用下发生部分熔化,故颗粒重排是该类WC增强颗粒主导烧结机制。而增强体与基体间具有连续的界面,无明显微观裂纹;这主要归因于使用亚微米级增强颗粒,在Co、Cu双重润湿作用下,微细WC能在激光熔池中进行更充分的颗粒重排。如图5(b),第2类WC颗粒明显细化(粒径约50 nm),且与基体具有相容的界面。此种情况下,原始WC颗粒有望发生完全熔化,并在激光快速凝固条件下,以超细形态原位析出。



(a) Partially melted and smoothened



(b) Completely melted and refined

图 5 WC 增强颗粒典型形貌

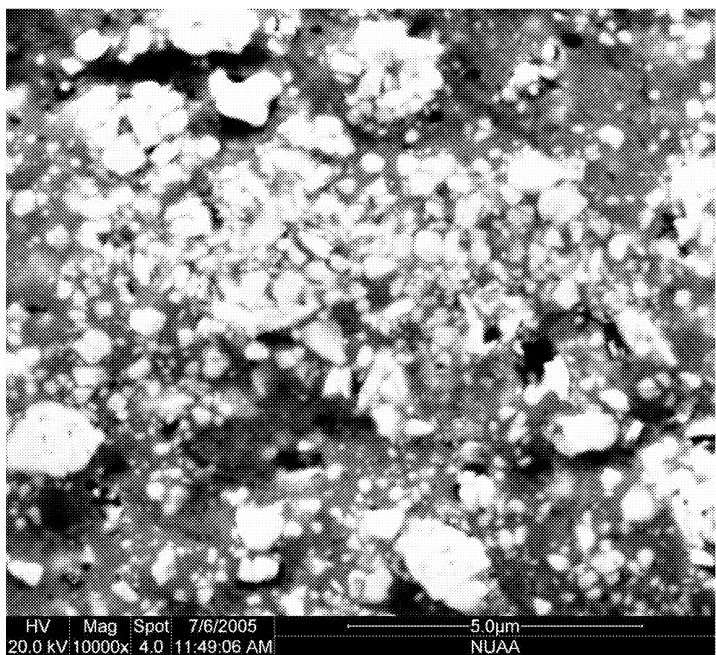
Fig.5 AFM images of characteristic morphologies of WC reinforcing particles

2.3 成形工艺

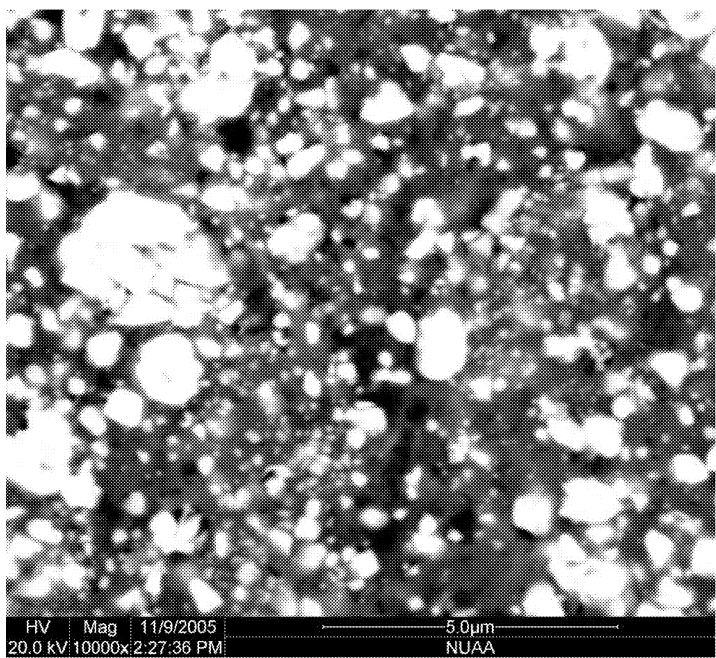
2.3.1 激光功率的影响

图6 所示为不同激光功率条件下烧结试样典型的显微组织, 所用扫描速率 0.06 m/s, 铺粉厚度 0.20 mm。可见, 烧结组织的致密度及均匀性受激光功率影响显著。当激光功率较低(550 W) 时, WC 增强颗粒发生严重团聚, 且增强体与基体间存有粗大孔隙, 烧结致密度仅为理论密度的 73.6 % (图6(a))。随着激光功率增至 600 W, WC 颗粒分散均匀性有所改善, 但与基体结合性较差, 界面处仍有小尺寸孔隙, 烧结致密度为理论密度的 82.3 % (图6(b))。而当激光功率为 650 W 时, 烧结组织中无明显孔隙存在, 烧结致密度增至理论密度的 91.7 %, 且微细 WC 颗粒均匀分散于基体中 (图6(c))。

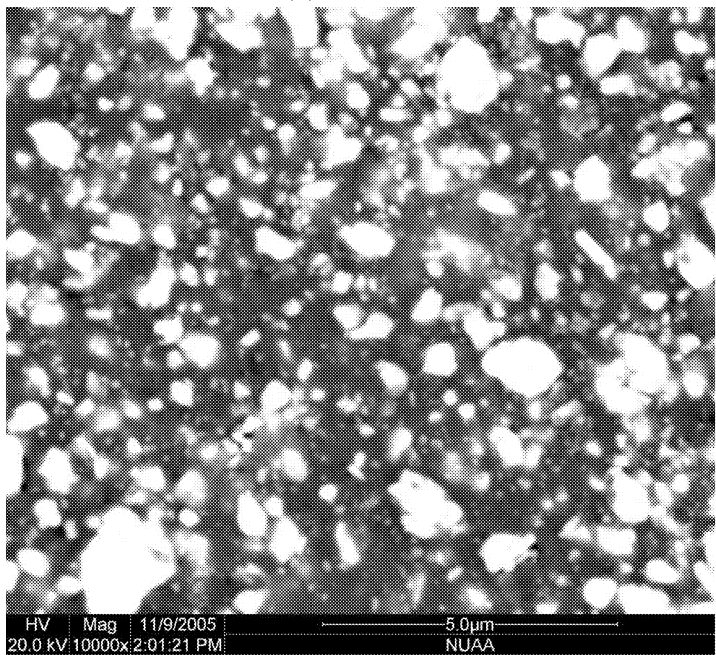
SLS 过程中, 随着激光能量注入粉层, 光斑作



(a) 550 W



(b) 600 W



(c) 650 W

图 6 不同激光功率下烧结试样的显微组织

Fig.6 SEM (BSE mode) images showing microstructures of the laser sintered samples at different laser powers

用区域内的基体金属 Co、Cu 发生熔化, 进而形成固液相共存的熔池。因激光能量密度呈高斯分布, 故熔池中心及边缘将形成明显的温度梯度; 由此导致液相表面张力梯度, 并使熔池中形成 Marangoni

气流^[19]。此气流引起的毛细管力致使液相流动, 从而或使较大粒径的 WC 颗粒得以润湿, 促使其快速重排, 实现固液体系致密化; 或使部分较小粒径的 WC 发生熔化, 并随即以超细形态原位析出, 获取与基体的良好界面结合。适当提高激光功率可改善烧结致密度及增强体分散均匀性(图6)。原因在于, 增加激光输入能量, 可提高光斑作用区域内的烧结温度^[19], 这样一方面可增加液相生成量, 降低固液混合体系黏度, 从而促进液相流动及颗粒重排, 防止增强颗粒发生团聚; 另一方面可减小固液相之间的润湿角^[2, 19], 从而改善基体对增强相的润湿性, 提高烧结致密度及界面结合特性。

2.3.2 扫描速率的影响

图7所示为不同扫描速率条件下激光烧结试样的显微组织, 所用激光功率 650 W, 铺粉厚度 0.20 mm。可见, 扫描速率对基体中增强颗粒分散均匀性影响尤为显著。当扫描速率较低(0.03 m/s)时, WC 增强颗粒团聚严重(图7(a)); 当扫描速率增至 0.05 m/s 时, 颗粒团聚现象仍在局部区域存在(图7(b)); 在此基础上提高扫描速率, 使增强颗粒分散均匀性明显改善(图7(c))。

金属基体中增强颗粒的微观分布状态取决于固相颗粒与固液界面前沿的交互作用, 并使增强体或被固液界面“俘获”, 或被固液界面“推挤”^[20, 21]; 显然, 前者致使增强颗粒能在基体中获得均匀分布, 而后者致使颗粒发生团聚。研究表明^[22], 激光扫描速率对增强颗粒与固液界面的交互作用影响显著。在一定条件下提高激光扫描速率有利于抑制“推挤”效应; 且存在临界扫描速率(约 0.05 m/s), 使增强颗粒从被固液界面“推挤”转变至“俘获”(图7)。原因在于, 增加激光扫描速率, 有利于提高液相在增强颗粒间的渗透速度, 使液相前沿快速填充相邻颗粒间的孔隙, 并包覆、润湿固相颗粒(即增强体被界面“俘获”), 以此抑制其聚集长大而发生局部偏聚。

2.3.3 铺粉厚度的影响

图8所示为激光功率和扫描速率一定时, 在不同铺粉厚度条件下烧结试样拉伸断口的典型形貌。当铺粉厚度为 0.4 mm 时, 断口组织疏松、粗糙, 存在较大尺寸的贯通孔隙, 且细小的增强颗粒未能分散于基体中, 而是偏聚于断口表面, 使基体与增强体极易分离(图8(a))。当铺粉厚度为 0.3 mm 时, 断面较为光滑, 表现出沿晶断口特征, 且微细

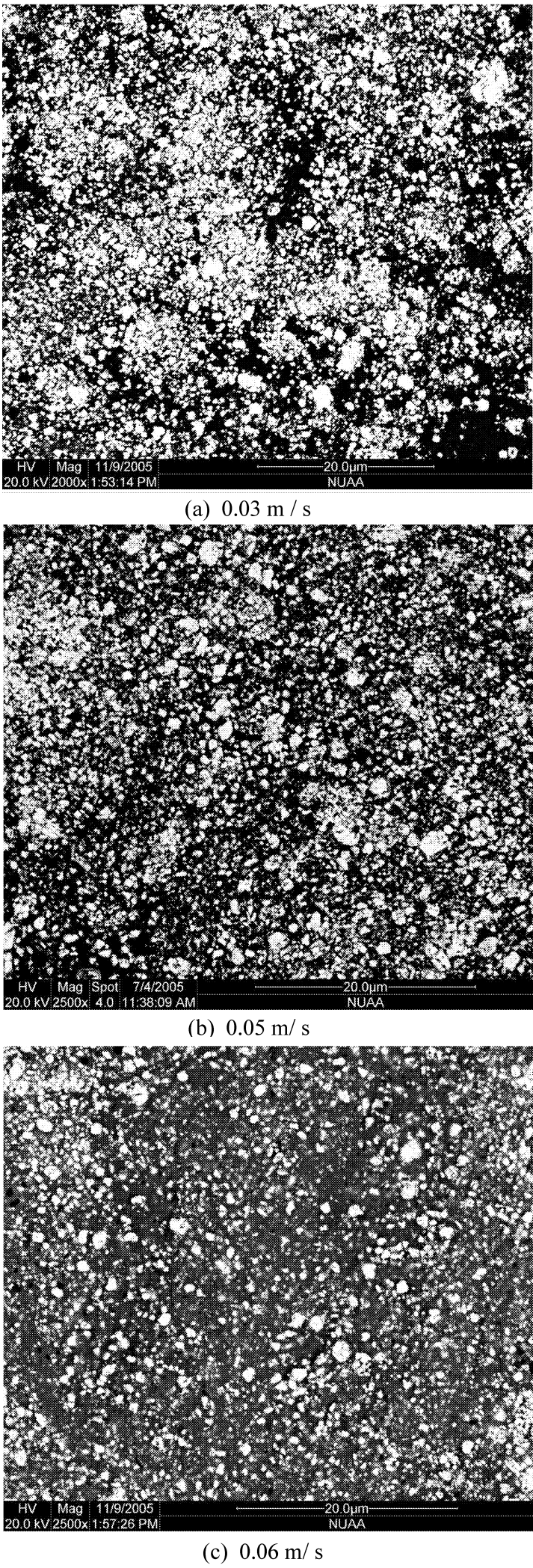
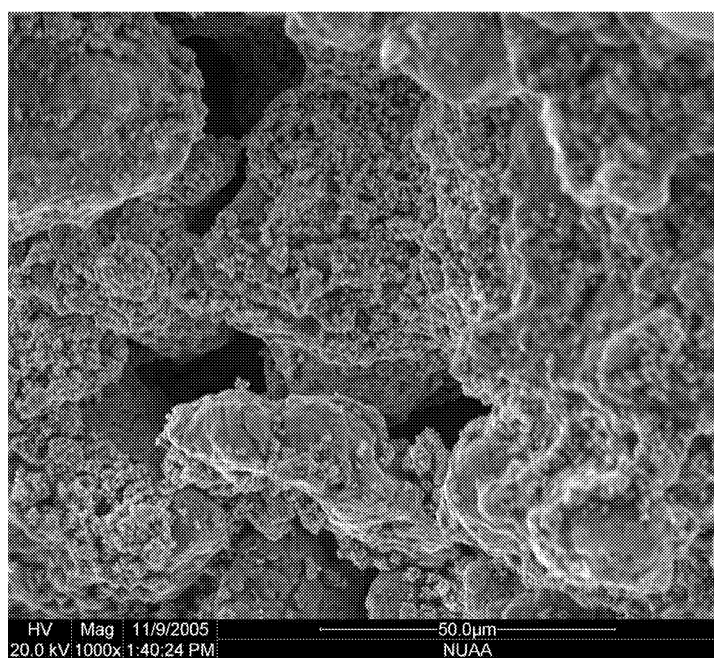
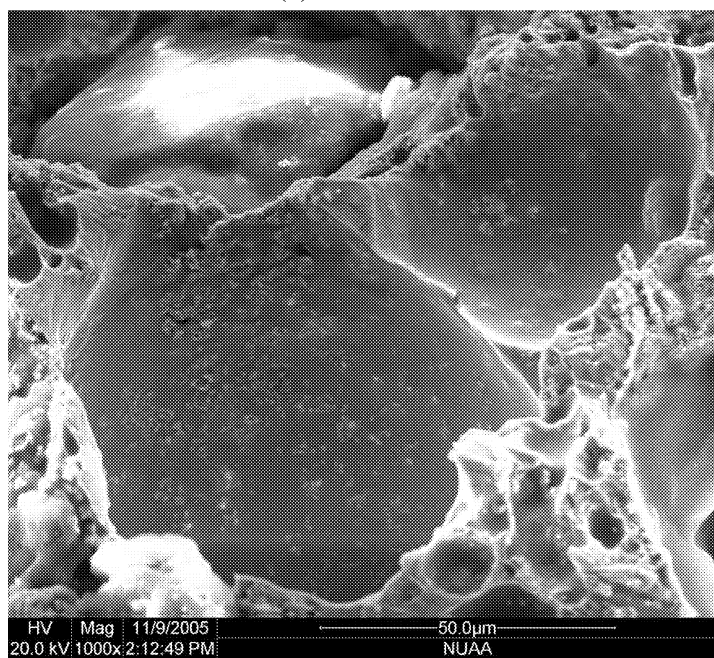


图7 不同扫描速率下烧结试样的显微组织
Fig.7 SEM (BSE mode) images showing microstructures of the laser sintered samples at different scan speeds

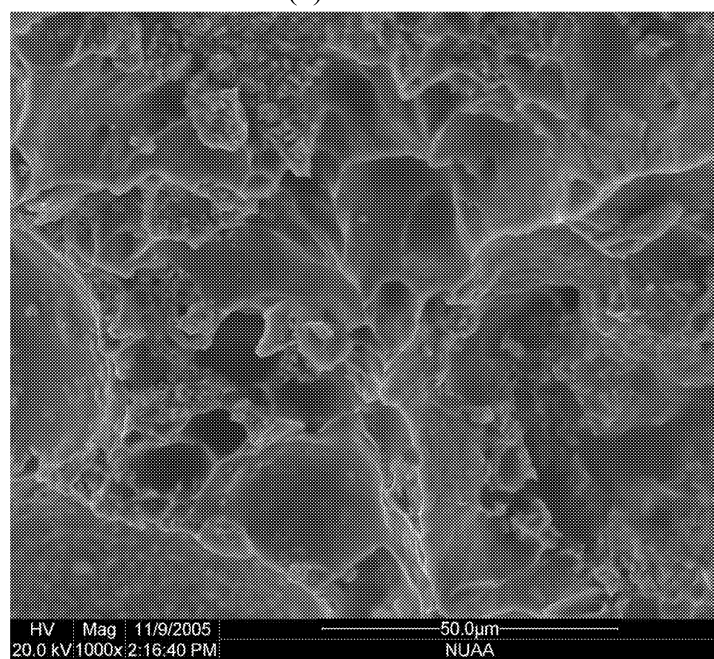
增强颗粒分散于断面基体中, 并没有构成裂纹源(图8(b))。当铺粉厚度降至 0.2 mm 时, 断口表现出一定的塑性, 主要以韧窝形式出现, 具有穿晶断裂特征(图8(c))。



(a) 0.40 mm



(b) 0.30 mm



(c) 0.20 mm

图8 不同铺粉厚度下烧结试样的拉伸断口形貌

Fig.8 SEM (SE mode) images showing fracture surfaces of the laser sintered samples at different layer thickness

块体 MMCs 的激光制备需引入适当的铺粉厚度。由于粉层呈疏松状态,使大量气相存在于颗粒间的孔隙中,且激光能量在粉层内部传递过程中具有快速衰减效应^[19];若铺粉厚度大于激光穿透深

度,能量未传至粉层底部即已衰减,使底层粉末(尤其是高熔点 WC- Co 粉末)难以获得有效烧结,未经烧结的 WC- Co 硬质颗粒偏聚于局部区域,构成裂纹源;且粉层中的气相无法及时充分地溢出,致使大量孔隙残留在烧结组织中(图8(a))。本试验中,为获取高致密度 MMCs 块体,存在一临界铺粉厚度(约0.30 mm);在临界值以下适当降低铺粉厚度,可改善烧结致密度(图8(b)、图8(c))。此时,激光束不仅能穿透并充分烧结当前粉层,还能对相邻的已烧结层进行二次烧结,使层间结合部位因重熔而获得更有效的粘结;同时,即使是粉层底部的气相亦能上升至粉层表面而溢出,故能显著降低烧结孔隙率,改善成形性能。

3 结 论

(1) 利用选区激光烧结制备了亚微米 WC- Co 颗粒增强 Cu 基块体复合材料。WC 增强颗粒或部分熔化且圆滑化,或完全熔化且原位析出;增强体与基体具有良好的界面结合。

(2) 增加激光功率至650 W,能提高烧结致密度,改善增强体与基体结合状态及增强颗粒分散均匀性。

(3) 临界扫描速率0.05 m/s 决定增强颗粒被基体界面“推挤”或“俘获”;高于0.05 m/s 时提高扫描速率,有利于增强颗粒被界面“俘获”,提高其分散均匀性。

(4) 铺粉厚度减小至0.30 mm 以下,有利于提高烧结致密度及成形性能。

参考文献:

- [1] 汪 艳, 史玉升, 黄树槐. 激光烧结尼龙12/ 累托石复合材料的结构与性能[J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 52-56.
Wang Yan, Shi Yusheng, Huang Shuhuai. Structure and properties of PA12/ rectorite composite prepared by selective laser sintering [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(2): 52-56.
- [2] 顾冬冬, 沈以赴, 杨家林, 等. 多组分铜基金属粉末选区激光烧结致密化机理[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(4): 596-602.
Gu Dongdong, Shen Yifu, Yang Jalin, et al. Densification mechanism of multi-component Cu-based metal powder in selective laser sintering process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(4): 596-602.
- [3] Zhu H H, Fuh J Y H, Lu L. Microstructural evolution in direct laser sintering of Cu-based metal powder [J]. Rapid Prototyping Journal, 2005, 11(2): 74-81.

- [4] Simchi A, Petzoldt F, Pohl H. On the development of direct metal laser sintering for rapid tooling [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 141(3): 319-328.
- [5] 顾冬冬, 沈以赴, 杨家林, 等. 多组分铜基金属粉末选区激光烧结试验研究[J]. *航空学报*, 2005, 26(4): 510-514.
Gu Dongdong, Shen Yifu, Yang Jialin, et al. Experimental research on selective laser sintering of multi-component copper-based metal powder [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2005, 26(4): 510-514.
- [6] Domack M S, Baughman J M. Development of nickel-titanium graded composition components [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2005, 11(1): 41-51.
- [7] 王华明. 金属材料激光表面改性 with 高性能金属零件激光快速成形技术研究进展[J]. *航空学报*, 2002, 23(5): 473-478.
Wang Huaming. Research progress on laser surface modifications of metallic materials and laser rapid forming of high performance metallic components [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2002, 23(5): 473-478.
- [8] Breval E, Cheng J P, Agrawal D K, et al. Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 391(1/2): 285-295.
- [9] Zhu H H, Lu L, Fuh J Y H. Influence of binder's liquid volume fraction on direct laser sintering of metallic powder [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 371(1/2): 170-177.
- [10] Ameda K, Childs T H C. Laser sintering (SLS) of hard metal powders for abrasion resistant coatings [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 149(1/3): 609-615.
- [11] 张春华, 张松, 文效忠, 等. NiTi 合金表面激光原位反应合成 TiN 增强金属基复合材料涂层[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(3): 116-120.
Zhang Chunhua, Zhang Song, Wen Xiaozhong, et al. In-situ synthesized TiN reinforced MMC coating by laser cladding on NiTi alloy [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(3): 116-120.
- [12] 张维平, 刘硕. 激光熔覆 Ni 基金属陶瓷复合涂层的裂纹研究[J]. *复合材料学报*, 2005, 22(3): 98-102.
Zhang Weiping, Liu Shuo. Research on the cracks of Ni-based metal-ceramic composite coating by laser cladding [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(3): 98-102.
- [13] 刘其斌, 朱维东, 邹龙江, 等. 宽带激光熔覆 WCp/ Ni 基金属梯度复合涂层组织与摩擦磨损特性[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(6): 52-56.
Liu Qibin, Zhu Weidong, Zou Longjiang, et al. Microstructure and character of friction and wear of WCp/ Ni based alloy gradient composite coating by wide-band laser cladding [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(6): 52-56.
- [14] 段刚, 赵海云, 王华明. 激光熔敷 Cr₃Si/ Cr₂N₃Si 复合材料涂层组织与耐磨性研究[J]. *复合材料学报*, 2002, 19(1): 32-36.
Duan Gang, Zhao Haiyun, Wang Huaming. Microstructure and wear resistance of laser clad Cr₃Si/ Cr₂N₃Si composite coating [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2002, 19(1): 32-36.
- [15] 杨明川. 碳化钨-钴 (WC-Co) 基纳米复合粉体及合金的制备研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2004.
- [16] Aglund S, Jönsson J. W content in Co binder during sintering of WC-Co [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(8): 2801-2807.
- [17] Shen Y F, Gu D D, Wu P, et al. Microstructural evolution during direct laser sintering of multi-component Cu-based metal powder [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2005, 15(6): 1309-1314.
- [18] Hu H H, Lu L, Fuh J Y H, et al. Effect of braze flux on direct laser sintering Cu-based metal powder [J]. *Materials and Design*, 2006, 27(2): 166-170.
- [19] 顾冬冬, 沈以赴, 吴鹏, 等. 铜基金属粉末选区激光烧结的工艺研究[J]. *中国激光*, 2005, 32(11): 1561-1566.
Gu Dongdong, Shen Yifu, Wu Peng, et al. Processing conditions of Cu-based metal powder in selective laser sintering [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2005, 32(11): 1561-1566.
- [20] Xu X L, Chen G N. Microstructure and wear resistance of in situ TiCp composite coating by laser cladding [J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 1999, 15(3): 233-238.
- [21] Boussef Y M, Dashwood R J, Lee P D. Effect of clustering on particle pushing and solidification behaviour in TiB₂ reinforced aluminium PMMCs [J]. *Composites Part A*, 2005, 36(6): 747-763.
- [22] 张坤, 陈光南. 激光作用下 SiCp/ A356 复合材料的快凝组织形成[J]. *复合材料学报*, 2000, 17(1): 115-118.
Zhang Kun, Chen Guangnan. Evolution of rapidly solidified microstructure in SiCp/ A356 composites with laser radiation [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(1): 115-118.