

粉末混合均匀性及 W 粉形态对激光直接成形 W-Cu 复合材料成形质量的影响

严深平¹, 张安峰^{1*}, 李涤尘¹, 曹伟产², 张连重¹, 王潭¹, 梁少端¹

¹ 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

² 中国西电西安西电开关电气有限公司, 陕西 西安 710077

摘要 进行了 W-Cu 复合材料的激光直接成形实验, 研究了混合粉末均匀性和 W 粉的形态对激光直接成形 W-Cu 复合材料成形质量的影响, 对成形试样的微观组织进行了分析, 并测量了成形件的致密度。研究结果表明, 当混合粉末均匀性较差时, 成形气孔主要是由 W 粉末颗粒团聚引起, 且随着激光功率的增大, 成形气孔数量增多, 成形件的致密度减小。使用直径为 54~100 μm 的球形 W 粉, 由于粉末流动性好, 成形试样的致密度大于 99%; 使用直径为 25~54 μm 的球形 W 粉, 由于送粉过程中粉末飞散, 成形试样 Cu、W 分布不均匀, 成形试样表面凹凸不平。

关键词 激光技术; 激光直接成形; W-Cu; 复合材料; 金属粉末; 气孔

中图分类号 TG665; TG146

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0602001

Effects of Powder-Mixing Homogeneity and W-Powder Morphology on Forming Quality in Laser Direct Forming of W-Cu Composites

Yan Shenping¹, Zhang Anfeng¹, Li Dichen¹, Cao Weichan², Zhang Lianzhong¹, Wang Tan¹, Liang Shaoduan¹

¹ State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an, Shaanxi 710049, China;

² Xi'an XD Switchgear Electric Co., Ltd., China XD, Xi'an, Shaanxi 710077, China

Abstract The experiments of laser direct forming W-Cu composites are conducted. The effects of W-Cu powder-mixing homogeneity and W-powder morphology on the forming quality in the laser direct forming of W-Cu composites are studied. The microstructures of forming samples are analyzed and the relative density of forming samples is measured. The study results show that the pores of forming samples are mainly caused by the agglomeration of W-powder particles, and the number of pores increases with the increase of laser power which leads to the decrease of the relative density of forming samples. By using the spherical W-powder with diameter of 54~100 μm and as a result of good fluidity, the forming sample has a relative density of larger than 99%. By using the W-powder with diameter of 25~54 μm and as a result of powder-flowing-apart during the powder-delivering process, the nonuniform distributions of W and Cu and uneven surface in the forming sample occur.

Key words laser technique; laser direct forming; W-Cu; composite; metal powder; pore

OCIS codes 140.3390; 350.3390; 160.3900

1 引言

W-Cu 复合材料具有 W 的高熔点、高硬度、低膨胀系数和耐烧蚀特点以及 Cu 优良的导电导热性能, 被

收稿日期: 2017-01-09; 收到修改稿日期: 2017-02-15

基金项目: 西电-交大电气技术研究院科技计划项目(XD-XJ2015KJ014)

作者简介: 严深平(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光金属成形方面的研究。E-mail: yanshenping@gmail.com

导师简介: 张安峰(1956—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事激光增材制造及其定向凝固技术方面的研究。

E-mail: zhangaf@mail.xjtu.edu.cn(通信联系人)

广泛应用于中压及高压电触头、集成电路和大功率微波器件封装、电火花加工电极、核反应堆靶材中及航空航天领域^[1-3]。W 的熔点高达 3387 ℃,传统的 W-Cu 复合材料的制备方法包括熔渗法、高温液相烧结法和活化液相烧结法等^[4-6]。熔渗法生产工艺复杂,且不能生产形状复杂或者较低 Cu 含量的 W-Cu 复合材料^[7]。高温液相烧结法得到的 W-Cu 复合材料的致密度低,不能满足使用需求^[7]。活化液相烧结法引入 Fe、Co 和 Ni 等微量元素,会影响成品的导电导热性能。

激光直接成形(LDF)技术,以高能量密度激光为热源,将同步输送的金属粉末按设计的分层轨迹进行熔化堆积,可实现高致密度金属零件的近净成形^[8-9]。该技术原则上可以在制造过程中根据实际使用需求改变成形零件局部的成分和组织,因此可用于快速成形复合材料。Pintsuk 等^[10]采用 LDF 技术在 W 基板上单道成形 W 体积分数为 60% 的 W-Cu 混合粉末,得到了 Cu 在 W 中均匀分布的致密成形组织,但是未进行实体零件的成形。Lü 等^[11]对选区激光熔化(SLM) W-Cu 复合材料进行了研究,发现 W、Cu 两种材料之间不相容且两者之间润湿性较差,当 W 的含量较高或者较低时,成形的 W-Cu 复合材料气孔较多,且 W 容易聚集。Li 等^[12]发现了 W 颗粒的重排机制和 W-Cu 复合材料在 SLM 成形时的液相烧结机制。Dai 等^[13]通过数值模拟 W-Cu 复合材料 SLM 成形时的温度场和速度场,分析了 W 颗粒在熔池中的受力体系和运动趋势。由于 W-Cu 复合材料的激光成形是一种液相烧结机制,W 颗粒在熔池中未熔化或者是部分熔化,因此 W 颗粒的形态以及 W、Cu 两种粉末混合的均匀性对 LDF 成形 W-Cu 复合材料的质量有重要影响。

2 实验装置及方法

2.1 实验装备

LDF 技术工作原理如图 1 所示。实验在西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室自主研发的 LDF-1000A 型激光金属直接成形设备上完成^[14]。实验采用直径为 16 mm、高度为 60 mm 纯 Cu 基板,基板经过 400#砂纸打磨后,用丙酮和酒精清洗去除表面污渍;实验采用的 Cu 粉和 W 粉如表 1 所示,实验前将粉末置于真空干燥箱中在 120 ℃条件下干燥 4 h 以去除水分、增加粉末的流动性。实验在 Ar 气保护下进行,粉末由送粉器经过同轴送粉喷嘴进入熔池中,送粉气体为 Ar 气。成形的工艺参数如下:激光功率 313~502 W,光斑直径 0.5 mm,激光扫描速度 14 mm/s,搭接间距 0.25 mm,单层提升量 0.1 mm,成形层数 50,送粉速率 3.8 g/min,基板预热温度为 400 ℃。实验所用扫描填充方式为起点随机、先轮廓后填充,填充扫描方式为 Z 字形扫描,且层与层之间采用垂直交叉扫描。使用日本基恩士公司生产的 VH-600 光学显微镜观察混合粉末,实验结束后使用日本日立公司生产的 S-3000N 型扫描电子显微镜(SEM)进行微观组织分析,利用排水法对成形试样进行致密度测量,通过化学分析对成形试样中的 Cu 含量进行测量,通过美国力可公司生产的 TC-500 氮氧分析仪测试粉末和试样的 N、O、H 含量。

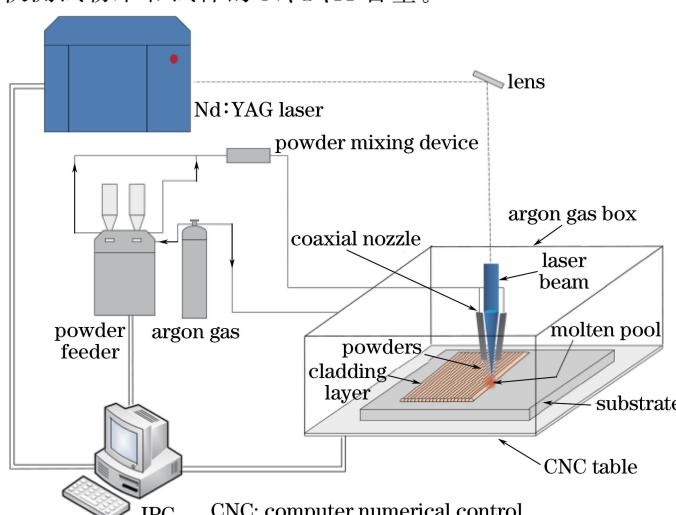


图 1 LDF 技术工作原理示意图

Fig. 1 Working principle diagram of LDF technology

表 1 Cu 粉和 W 粉参数
Table 1 Parameters of Cu- and W-powders

Powder type	Diameter / μm	Purity / %
Spherical Cu-powder	50-100	>99.5
Irregular W-powder	50-100	>99.5
Spherical W-powder	54-100	>99.5
Spherical W-powder	25-54	>99.5

2.2 粉末制备

为了研究粉末混合均匀性对 Cu-W 复合材料成形质量的影响,实验使用两种混合均匀性不同的 W-Cu 混合粉末,其中 W 粉均为不规则 W 粉:第一种为三维混合机混合粉末,即将 Cu 粉和 W 粉按质量分数比为 3:7 进行称重取量,放入江苏雨晨机械有限公司生产的 SBH-10 三维混合机中,以 40 r/min 的转速混合 4 h 得到的 W-Cu 混合粉末;第二种为回收旧粉,为实验后回收的 W-Cu 混合粉末。

为了研究粉末形态对 Cu-W 复合材料成形质量的影响,使用表 1 所示两种直径的球形 W 粉和不规则 W 粉制备了三种不同形态 W 粉的 W-Cu 混合粉末。

3 实验结果及讨论

3.1 粉末混合均匀性的影响

图 2(a)为三维混合机混合粉末成形试样,图 2(b)为回收旧粉成形试样。可以看出,激光功率较小时,成形试样表面发生球化,表面凹凸不平;当激光功率较大时成形试样表面形貌较好。这是由于 Cu 对光纤激光器的激光吸收率较低,当激光功率较小时,熔池的热量不足;且熔池的热量由于 Cu 高导热率的特点而迅速散失,熔池未充分流动就已经凝固;W 作为一种难熔金属具有高的内聚能和表面张力,在激光直接成形时使熔池的形状趋于最小化,容易引起球化和孔隙。图 3(a)、(b)分别为两种混合粉末成形试样的 Cu 含量和致密度。致密度为试样的实际密度与理论密度的比值,其中实际密度是利用排水法测出的试样密度值,理论密度是根据试样测出的 Cu、W 比例理论计算出的密度值。由图 3(a)可知,试样的 Cu 的质量分数均低于 30%,Cu 含量的降低一方面可能是由于成形过程中 Cu 的烧损,另一方面可能是由于实际进入熔池并最终熔化留在熔池中的 W 粉和 Cu 粉的质量比与原粉末中的有差异。由图 3(b)可以看出,三维混合器混合粉末成形试样致密度随着激光功率的增大而减小;回收旧粉成形试样致密度随着激光功率的增大总体呈先减小后增大的趋势,但回收旧粉成形试样的致密度明显高于三维混合机混合粉末成形试样的。

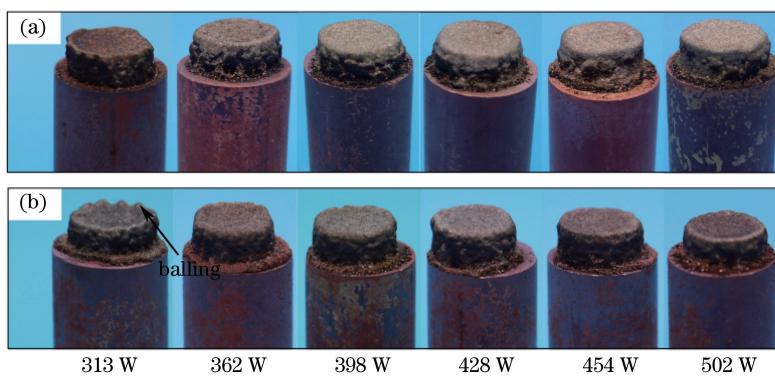


图 2 LDF W-Cu 复合材料成形试样宏观形貌。(a)三维混合机混合粉末成形试样;(b)回收旧粉成形试样

Fig. 2 Macro-morphology of forming sample in LDF of W-Cu composite. (a) Forming samples with mixing powder by three-dimensional mixer; (b) forming samples with recycled powder

图 4 和图 5 分别为三维混合机混合粉末成形试样和回收旧粉成形试样微观组织形貌 SEM 照片,其中深颜色的为 Cu,浅颜色的为未熔化或者部分熔化的 W 颗粒。由于 W 和 Cu 两种材料几乎不相溶,因此与 Li 等^[12]的研究结果一致,W-Cu 复合材料的激光直接成形为一种液相烧结机制。当激光功率较大时,如图 4(f)所示,部分 W 颗粒熔化成散状与 Cu 均匀混合。三维混合机混合粉末成形试样气孔大小和数量明显

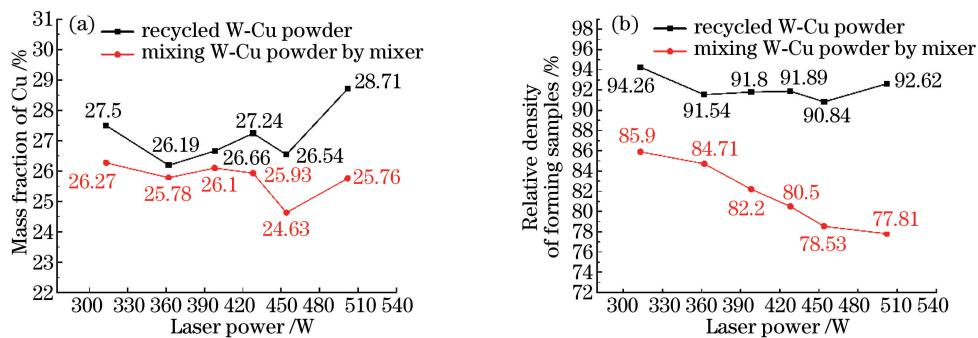


图 3 LDF W-Cu 复合材料成形试样的(a) Cu 含量和(b)致密度

Fig. 3 (a) Cu content and (b) relative density of forming sample in LDF of W-Cu composite

多于回收旧粉成形试样的。激光直接成形试样气孔中的气体来源可能是:1) 空心粉、粉末携带气体未逸出熔池;2) 粉末流气体卷入熔池;3) O₂、N₂ 和 H₂ 等气体成分在熔池凝固过程中析出;4) 低熔点、高蒸汽压合金元素蒸发^[15-16]。Savitha 等^[17]的研究显示,对于粉末自身携入或者卷入熔池的气体,随着激光功率的增大,由于熔池的熔化时间增长,气体逸出的时间变长,因此成形试样的气孔会相应减少,这与实验结果不相符。此外,粉末中无大量的高蒸汽压合金元素,因此排除高蒸汽压合金元素蒸发形成气孔的可能。

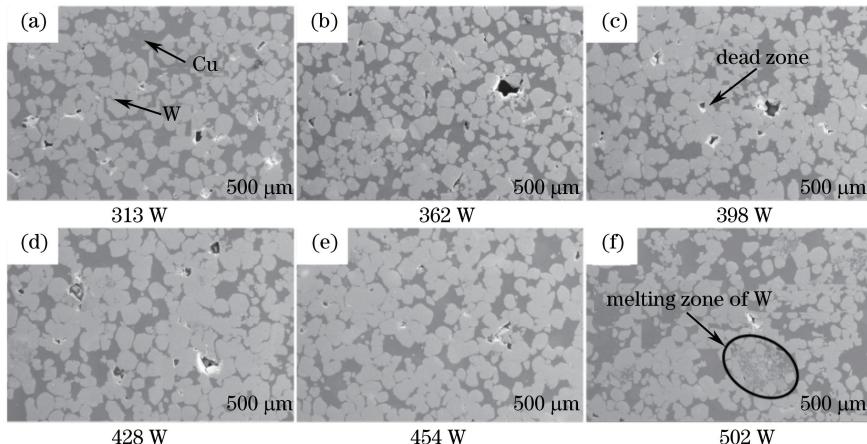


图 4 不同激光功率下三维混合机混合粉末成形试样微观组织形貌

Fig. 4 Microstructures of forming samples with mixing powder by three-dimensional mixer under different laser powers

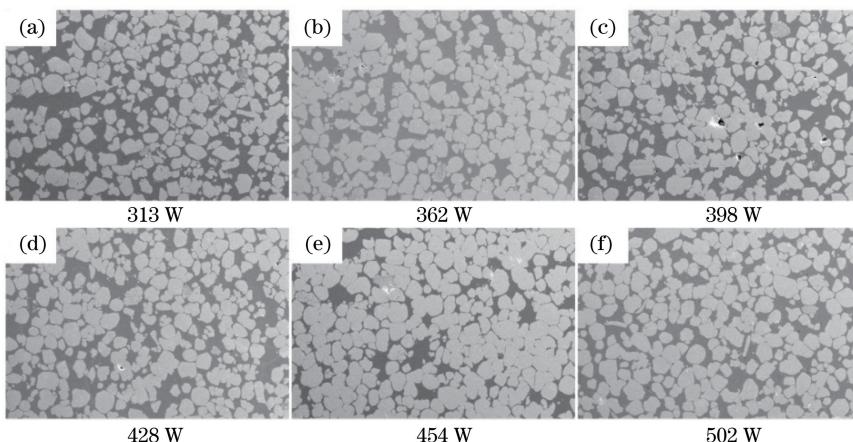


图 5 不同激光功率下回收旧粉成形试样微观组织形貌

Fig. 5 Microstructures of forming samples with recycled powder under different laser powers

为了研究粉末中的 O、N 和 H 等气体成分与成形气孔之间的关系,对粉末中的 O、N 和 H 含量进行测量。三维混合机混合粉末的氧质量分数测量结果为 9.27×10^{-4} ,回收旧粉的氧质量分数为 1.32×10^{-3} ;两种粉末中的 H、N 质量分数均低于 1×10^{-5} 。粉末中的 H、N 含量很低,不可能是气孔形成的主导因素。为了研究 O 对成形气孔的影响,对成形试样中的氧含量进行测量,图 6 所示为不同激光功率下成形试样的氧含量。由图可知,粉末中的氧含量明显高于成形试样中的氧含量。由于粉末在实验前经过充分干燥,因此排除粉末表面吸附水分所带来的 O。在不同的激光功率下,成形试样中的氧含量无明显变化,表明成形过程中氧气的析出量相差不大,因此也排除 O 对成形气孔的影响。

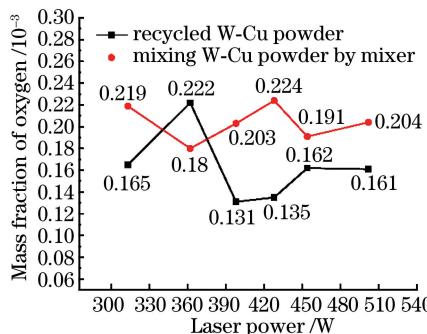


图 6 不同激光功率下成形试样氧含量

Fig. 6 Oxygen content of forming samples under different laser powers

使用日本基恩士公司生产的 VH-600 光学显微镜对两种粉末进行观察,图 7 为两种粉末在光镜下的照片,其中亮色的球形粉末为球形 Cu 粉,深色的不规则粉末为 W 粉。图 7(a)中黑色曲线圈出的为 W 粉末颗粒聚集区,可以看出,三维混合机混合粉末中 W 粉和 Cu 的混合均匀性较差,粉末中有大量的 W 粉末颗粒聚集。对于三维混合机混合粉末,在相同的 LDF 工艺参数下,由于 W 粉末颗粒聚集,在粉末进入熔池时,聚集的 W 颗粒在熔池中部分熔化,形成 Cu 无法渗入的死角,进而在熔池凝固后形成气孔。因此,三维混合机混合粉末成形试样的气孔较多,致密度也较小。回收旧粉由于 W、Cu 两种粉末的均匀性较好,因此成形试样的气孔较少,致密度较大。此外,对于三维混合机混合粉末,随着激光功率的增大,熔池的温度升高,W 颗粒熔化的程度增大,W 颗粒相互接触形成死角的概率增加,气孔增多,成形试样的致密度减小。综上所述,成形过程中对气孔形成影响最大的因素是 W、Cu 两种粉末混合的均匀性。

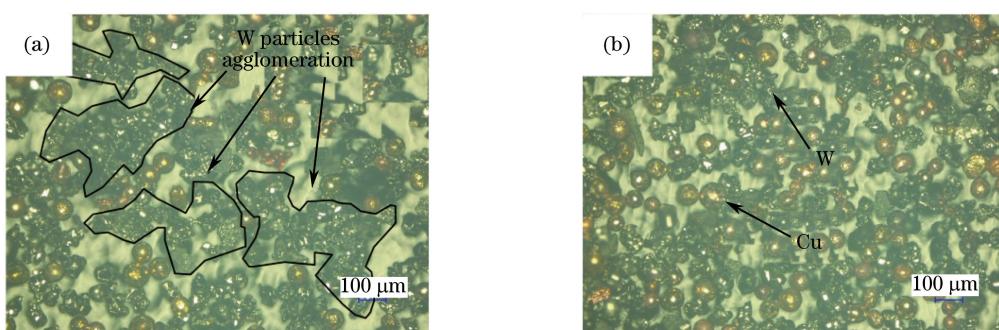


图 7 粉末光学显微镜照片。(a) 三维混合机混合粉末;(b)回收旧粉

Fig. 7 Optical microscopy photos of powders. (a) Mixing powder by three-dimensional mixer; (b) recycled powder

3.2 W 粉形态的影响

在 488 W 的激光功率下,进行三种不同形态 W 粉的 W-Cu 混合粉末的 LDF 实验。图 8 为不同形态 W 粉的 W-Cu 混合粉末 LDF 试样宏观形貌照片。可以看出,使用直径为 $54\sim100\mu\text{m}$ 的球形 W 粉时,成形试样表面及侧面较为平整。使用直径为 $25\sim54\mu\text{m}$ 的球形 W 粉时,试样上表面呈中间凹陷外圈凸起;两种球形 W 粉的 W-Cu 混合粉末成形试样表面比不规则 W 粉成形试样表面光滑,不规则 W 粉的 W-Cu 混合粉末成形试样表面粗糙。图 9 为不同形态 W 粉的 W-Cu 混合粉末成形试样微观组织形貌图,使用直径较大的球形 W 粉时,Cu、W 分布均匀,且成形气孔较少;使用直径较小的球形 W 粉时,成形试样中 Cu、W 两相分布很

不均匀。一方面是由于 Cu 粉和 W 粉均为球形粉末,W 粉(25~54 μm)和 Cu 粉(50~100 μm)直径差别较大,输送过程中 W 粉容易飞散^[18];另一方面是由于两种粉末在混合过程中较难混合均匀。两种原因共同导致 Cu、W 两相分布很不均匀,且 W 颗粒之间形成的死角所引起的气孔较多,但气孔直径均小于 50 μm。使用不规则 W 粉的成形试样成形气孔较少,且 Cu、W 分布较均匀。

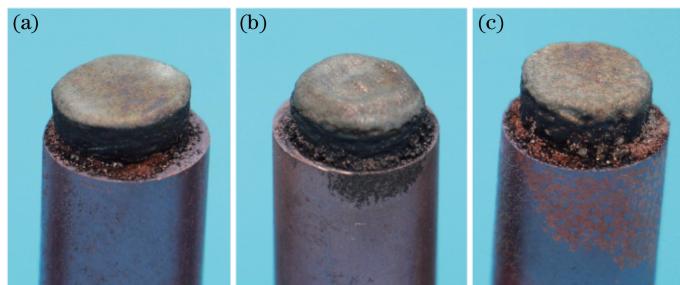


图 8 不同形态 W 粉 W-Cu 复合材料 LDF 试样宏观形貌。(a)球形钨粉(54~100 μm);
(b)球形钨粉(25~54 μm);(c)不规则钨粉(50~100 μm)

Fig. 8 Macro-morphologies of forming samples in LDF of W-Cu composites with different forms of W-powder.

(a) Spherical W-powder (54-100 μm); (b) spherical W-powder (25-54 μm); (c) irregular W-powder (50-100 μm)



图 9 不同形态 W 粉的 W-Cu 复合材料 LDF 试样微观形貌。(a)球形钨粉(54~100 μm);
(b)球形钨粉(25~54 μm);(c)不规则钨粉(50~100 μm)

Fig. 9 Microstructures of forming sample in LDF of W-Cu composites with different forms of W-powder.

(a) Spherical W-powder (54-100 μm); (b) spherical W-powder (25-54 μm); (c) irregular W-powder (50-100 μm)

图 10 所示为不同形态 W 粉的 W-Cu 混合粉末 LDF 试样的致密度值。当球形 W 粉直径为 25~54 μm 时,粉末飞散引起 Cu 粉和 W 粉在输送过程中均匀性较差,导致成形气孔较多,成形试样的致密度较小;使用直径较大的球形 W 粉时,成形试样的致密度大于 99%,这是由于球形 W 粉的流动性较好,且粉末的松装密度大,粉末排列规则,因此相互接触形成 Cu 无法渗入的死角的可能性较小,成形试样的致密度较大。

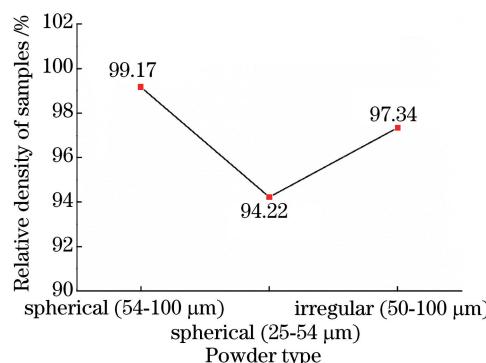


图 10 不同形态 W 粉的 W-Cu 复合材料 LDF 试样的致密度

Fig. 10 Relative densities of forming samples in LDF of W-Cu composites with different forms of W-powder

4 结 论

在 Cu 基板上进行了 W-Cu 复合材料的 LDF 实验, 得到以下结论:

- 1) 在使用直径为 50~100 μm 的 W 粉和 Cu 粉时, 成形试样中 W、Cu 分布均匀;
- 2) 当 W 粉和 Cu 粉的混合均匀性较差时, 成形试样中的气孔主要是由 W 粉末颗粒熔化团聚形成 Cu 无法渗入的死角所引起的, 随着激光功率的增大, W 颗粒熔化团聚加剧, 成形气孔增多, 成形试样致密度降低;
- 3) 使用直径为 54~100 μm 的球形 W 粉时, 粉末流动性好, 成形试样的致密度大于 99%。使用直径为 25~54 μm 的球形 W 粉时, 成形试样 W、Cu 分布不均匀, 试样表面凹凸不平。

参 考 文 献

- [1] Fan Jinglian, Peng Shigao, Liu Tao, *et al.* Application and latest development of W-Cu composite materials[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2006, 34(3): 30-35.
范景莲, 彭石高, 刘涛, 等. 钨铜复合材料的应用与研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2006, 34(3): 30-35.
- [2] Fan Jinglian, Yan Dejian, Huang Boyun, *et al.* Current status of of W-Cu composite materials in China and abroad[J]. Powder Metallurgy Industry, 2003, 13(2): 9-14.
范景莲, 严德剑, 黄伯云, 等. 国内外钨铜复合材料的研究现状[J]. 粉末冶金工业, 2003, 13(2): 9-14.
- [3] Zhou Wuping, Lü Daming. Development of application and production in W-Cu materials[J]. Materials Science & Engineering of Powder Metallurgy, 2005, 10(1): 21-25
周武平, 吕大铭. 钨铜材料应用和生产的发展现状[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10(1): 21-25.
- [4] Ibrahim A, Abdallah M, Mostafa S F, *et al.* An experimental investigation on the W-Cu composites[J]. Materials & Design, 2009, 30(4): 1398-1403.
- [5] Hamidi A G, Arabi H, Rastegari S. Tungsten-copper composite production by activated sintering and infiltration[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2011, 29(4): 538-541.
- [6] Chen P, Luo G, Shen Q, *et al.* Thermal and electrical properties of W-Cu composite produced by activated sintering [J]. Materials & Design, 2013, 46(4): 101-105.
- [7] Liu Tao, Fan Jinglian, Tian Jiamin, *et al.* Synthesis and sintering of ultra-fine/nanometer W-10%Cu composite powder [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2009, 40(5): 1235-1239.
刘涛, 范景莲, 田家敏, 等. 超细/纳米 W-10%Cu 复合粉末制备与烧结工艺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(5): 1235-1239.
- [8] Hollander D A, von Walter M, Wirtz T, *et al.* Structural, mechanical and in vitro characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming[J]. Biomaterials, 2006, 27(7): 955-963.
- [9] Ziętala M, Durejko T, Polański M, *et al.* The microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of 316L stainless steel fabricated using laser engineered net shaping[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 677: 1-10.
- [10] Pintsuk G, Brünings S E, Döring J E, *et al.* Development of W/Cu—functionally graded materials [J]. Fusion Engineering & Design, 2003, 66-68: 237-240.
- [11] Lü L, Fuh J Y H, Wong Y S. Metal-based system via laser melting[M]// Laser-Induced Materials and Processes for Rapid Prototyping. New York: Springer, 2001: 143-186.
- [12] Li R, Shi Y, Liu J, *et al.* Selective laser melting W-10 wt. % Cu composite powders[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 48(5): 597-605.
- [13] Dai Donghua, Gu Dongdong, Li Yali, *et al.* Numerical simulation of metallurgical behavior of melt pool during selective laser melting of W-Cu composite powder system[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1103001.
戴冬华, 顾冬冬, 李雅莉, 等. 选区激光熔化 W-Cu 复合体系熔池熔体运动行为的数值模拟[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1103001.
- [14] Doan Tatkhoa, Li Dichen, Lu Bingheng, *et al.* Effect of scanning methods on the cracking of the DZ125L superalloy in laser direct metal forming[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(10): 1003002.
Doan Tatkhoa, 李涤尘, 卢秉恒, 等. 扫描方式对激光金属直接成形 DZ125L 高温合金薄壁件开裂的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(10): 1003002.
- [15] Wang L, Pratt P, Felicelli S D, *et al.* Pore formation in laser-assisted powder deposition process[J]. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2009, 131(5): 051008.

- [16] Zhang Fengying, Chen Jing, Tan Hua, *et al.*. Research on forming mechanism of defects in laser rapid formed titaniumalloy[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2007, 36(2): 211-215.
张凤英, 陈 静, 谭 华, 等. 钛合金激光快速成形过程中缺陷形成机理研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(2): 211-215.
- [17] Savitha U, Gokhale H, Reddy G J, *et al.*. Effect of process parameters on porosity in laser deposited IN625 alloy[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2012, 65(6): 765-770.
- [18] Huang Yu, Tang Huiping, Zhang Hanliang, *et al.*. Effect of irregular Ti-6Al-4V powder particle size on rapid laser forming[J]. Rare Metal Materials & Engineering, 2007, 36(9): 394-398.
黄 瑜, 汤慧萍, 张晗亮, 等. 非球形 Ti-6Al-4V 粉末粒度对激光快速成形的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(9): 394-398.