

W 含量对选区激光熔化 W-Cu 组织与热物性的影响

闫岸如^{1*}, 刘学胜², 王智勇², 贺定勇¹

¹北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124;

²北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

摘要 为获得适用于电子封装的 W-Cu 材料,对 60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu 和 80W-5Ni-15Cu 合金进行选区激光熔化实验,研究了 W 含量对合金微观组织、致密度、热导率、热膨胀系数、表面粗糙度、硬度的影响。结果显示:4 种 W-Cu 合金的成形表面均存在球化现象;当 W 的质量分数低于 70% 时,致密化机制为重排致密,W 相间几乎不发生连接与团聚,热传导优先在铜相中进行;随着 W 的质量分数上升到 75%,致密化机制主要为固态烧结,热传导路径由以 W 相为核心、边缘由 Cu 相包裹的结构单元组成;随着 W 含量增加,W-Cu 合金的热导率和热膨胀系数与理论值的偏差增大,合金的表面粗糙度、硬度均增加。最终获得 60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu、80W-5Ni-15Cu 成形后的致密度分别为 97.9%,94.5%,91.6%,91.9%,热导率分别为 210.4,176.8,152.7,121.3 W·K⁻¹·m⁻¹,热膨胀系数分别为 11.05×10⁻⁶,9.33×10⁻⁶,8.17×10⁻⁶,7.02×10⁻⁶ °C⁻¹,表面粗糙度分别是 9.2,13.7,15.2,15.4 μm,显微硬度分别是 183,324,567,729 HV。

关键词 激光技术;选区激光熔化;W 含量;微观组织;导热性;热膨胀;表面粗糙度

中图分类号 TG146.411

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0702012

Effect of W Content on Microstructure and Thermophysical Properties of W-Cu Composites Fabricated via Selective Laser Melting

Yan Anru^{1*}, Liu Xuesheng², Wang Zhiyong², He Dingyong¹

¹College of Material Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

²Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract This study obtains W-Cu materials suitable for the electronic packaging by fabricating W-Cu composites with different W contents (such as 60W-40Cu, 70W-30Cu, 75W-25Cu, and 80W-5Ni-15Cu) through selective laser melting. The effect of W content on the microstructure, density, thermal conductivity, coefficient of thermal expansion, roughness, and hardness is evaluated. The results show that the balling phenomenon is common in such four composites. When the W mass fraction is less than 70%, the densification mechanism is rearrangement; connection and contiguity are hardly observed between W phases; heat conduction is preferred in the Cu phases. In addition, when the W mass fraction is higher than 75%, solid sintering is the main densification mechanism, and the heat conduction path contains the constitutional unit of Cu occupying the unit edges and W occupying the unit center. The deviation between the thermal conductivity/coefficient of thermal expansion of W-Cu composites and the theoretical values increases with increasing W content, which also occurs in the cases of roughness and hardness. The obtained densities of 60W-40Cu, 70W-30Cu, 75W-25Cu, and 80W-5Ni-15Cu are 97.9%, 94.5%, 91.6%, and 91.9%, respectively. The thermal conductivities of the four composites are 210.4, 176.8, 152.7, and 121.3 W·K⁻¹·m⁻¹, respectively. Furthermore, the thermal expansion coefficients of the four composites are 11.05×10⁻⁶, 9.33×10⁻⁶, 8.17×10⁻⁶, and 7.02×10⁻⁶ °C⁻¹, respectively. The surface roughnesses of the four composites are 9.2, 13.7, 15.2, and 15.4 μm, and the microhardnesses are 183, 324, 567, and 729 HV, respectively.

Key words laser technique; selective laser melting; W content; microstructure; thermal conductivity; thermal expansion; surface roughness

OCIS codes 140.3390; 160.3900

收稿日期: 2019-01-09; 修回日期: 2019-02-17; 录用日期: 2019-03-25

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305800)

* E-mail: yar_0816@126.com

1 引 言

随着半导体器件功率升高,热流密度加大,对封装材料的要求也日益提升。热封装材料需要具有热导率高、热膨胀系数匹配、力学性能优良的多重特性。目前,合金封装材料正在逐渐替代纯金属封装材料,W-Cu合金属于封装材料中的佼佼者。

W-Cu合金拥有W的特性,如高熔点、低热膨胀系数,同时又具备Cu的特性,如高热导率^[1-4]。通常,制备W-Cu合金的方法有液相烧结、活化烧结^[5]、熔渗法^[6]等。然而,这些传统方法的应用受到一定限制,如熔渗法获得的W-Cu合金的初始密度仅为理论密度的60%,需要结合热压法来提高其致密度,导致生产成本增加^[7]。此外,采用这些方法难以制备形状复杂的W-Cu零部件,而热封装器件通常具有微通道、翅片等结构。因此,采用更为先进的技术制备W-Cu合金具有广阔的前景。

选区激光熔化(SLM)技术是一种基于分层制造思想的增材制造技术,该技术的主要优势在于采用计算机控制可从粉末直接成形复杂零部件。目前SLM技术已应用于不锈钢^[8-13]、镍基高温合金^[14-17]、钴基合金^[18-22]、钛合金^[23-26]以及难熔金属^[27-28]等金属,可见,SLM技术有成形各种金属的潜力。一些研究者研究了SLM技术制造W-Cu合金的可行性:Zhang等^[29]建立了SLM成形90W-2.5Ni-7.5Cu合金的工艺窗口;Kumar^[30]研究了SLM成形W基碳化钴复合材料的力学性能;Gu等^[31]研究了采用选区激光直接熔化(DMLS)技术成形W-Cu合金工艺参数与微观结构之间的关系。此外,也有一些关于传统方法制造W-Cu合金热物理性能和力学性能间关系的研究:Chen等^[32]研究了活化烧结W-Cu合金的热物理性能和力学性能,并且通过添加Zn来强化合金的致密性;Lee等^[33]假定W-Cu合金中的球形W颗粒均匀地分布在Cu基体中,且热流绕过W相在Cu基体中传输。

采用传统方法制备的W-Cu合金的热物理性能与力学性能已有大量的文献报道,而采用SLM技术成形W-Cu合金的热物理性能尚缺少相关报道。SLM技术拥有独特的烧结机制和热量、动量、质量传输模式^[34],适用于制备多种材料,结合其快速成形复杂形状的优势成形W-Cu材料具有重要意义。

W-Cu合金应用在封装领域时,首要考虑的性能是热导率和热膨胀系数。此外,由于封装器件通常具有内部微通道与翅片等结构,成形表面的粗糙

度和硬度同样重要。相关资料表明,W-Cu合金成形后难以完全致密,而孔隙是影响热导率的最大因素^[35]。有文献报道添加Ni、Zn、Co等活化剂有助于在较低温度下烧结高W含量的W-Cu时获得较高的致密度^[36-37]。此外,添加活化元素Ni还有助于强化W和Cu之间的结合,增强微通道表面的耐腐蚀性。

本文采用SLM技术成形了60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu和80W-5Ni-15Cu合金,研究了它们的致密度、微观组织、表面形貌、热物理性能、表面粗糙度以及显微硬度,分析了W相含量和成形后的微观组织对合金各项性能的影响。

2 实验过程

实验原材料采用纯度均为99%的W粉、Ni粉、Cu粉,三者的平均粒径分别为20,30,20 μm 。将原始粉末在高能行星球磨机中混合成60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu和80W-5Ni-25Cu粉末。70W-30Cu混合粉末在扫描电子显微镜(SEM)下的形貌如图1所示。

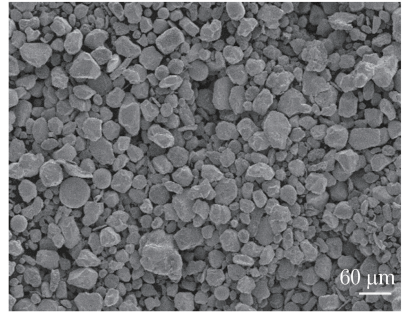


图1 70W-30Cu混合粉末的SEM形貌

Fig. 1 SEM morphology of 70W-30Cu composite powder

实验所用选区激光熔化设备的型号为EOS M270,内置200 W光纤激光器,光束直径为100 μm ,激光波长为1060~1090 nm。表1中列出了选区激光熔化成形4种混合粉末的最优工艺参数。成形尺寸为10 mm×10 mm×6 mm的试样,用于金相观察、表面粗糙度测量、硬度测试等。成形 $\Phi 12.7$ mm×2 mm和 $\Phi 4$ mm×45 mm的试样分别用于测试热导率和热膨胀系数。采用原始粉末检测比热容。每种检测试样各准备5件,将其平均值作为最后的结果。

SLM成形试样的密度采用阿基米德法在去离子水中测得,致密度由测量值除以理论值获得。采用场发射扫描电子显微镜表征试样的表面形貌和微观结构。试样截面按照制作金相试样的步骤进行处

表 1 4 种粉末选区激光熔化成形的最优工艺参数

Table 1 Optimal process parameters of selective laser melting for four composite powders

Powder	Power /W	Scanning speed / (mm·s ⁻¹)	Layer thickness / μ m	Hatch space /mm	Overlap rate /%
60W-40Cu	195	840	20	5	10
70W-30Cu	195	730	20	4	10
75W-25Cu	195	610	20	4	10
85W-5Ni-15Cu	195	500	20	2	10

理,腐蚀液采用由 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (10%, 10 mL)、 H_2O_2 (10%, 10 mL) 和去离子水 (20 mL) 组成的混合溶液。热扩散系数(α)由激光闪光法测试获得,采用的测试设备为 TA FL4010 热分析仪。比热容(c_p)由差示扫描量热法(DSC)测试获得,所用设备为差示扫描量热仪。热导率由密度(ρ)、热扩散系数(α)、比热容共同得到。热膨胀系数测试设备型号为 NETZSCH DIL-402PC。表面粗糙度通过白光干涉仪测得,测试成形表面轮廓的算术平均偏差 R_a 。显微硬度采用维氏硬度仪测试得到。

3 实验结果

3.1 致密度

图 2 为不同 W 含量的四种 W(-Ni)-Cu 合金成形后的致密度,可以看出,随着 W 的质量分数从 60% 上升到 75%,合金的致密度(相对密度)从 97.9% 下降到 91.6%,但当 W 含量为 80% 时,由于添加了质量分数为 5% 的 Ni,致密度增加到 91.9%。本实验获得的致密度低于文献[38]中的值,但高于文献[39]中的值。文献[38-39]的研究表明,烧结温度并不是影响致密度的最主要因素。SLM 成形包含复杂的质量、动量、热量传输模型,而非简单的传

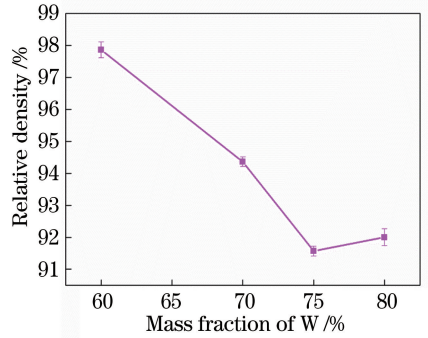


图 2 不同 W 含量合金的致密度

热过程。因此,对致密度影响因子的分析需研究其致密化机理。

通常,液相烧结过程中的致密化分为三个阶段:热毛细力驱动下的颗粒重排阶段、固相形状发生变化的溶解析出阶段以及固相骨架形成的固态烧结阶段。对于 W-Cu 合金而言,W 相的熔点高,并且 W 不溶于 Cu,因此致密化过程主要发生在颗粒重排及固态烧结阶段。在 W-Cu 合金中添加 Ni 会促进 W 和 Ni 发生轻微的反应,在晶界处形成液相,使颗粒形状发生改变,延长颗粒重排的时间^[40],这与图 3 (b) 中的结果一致。颗粒重排致密与固态烧结致密

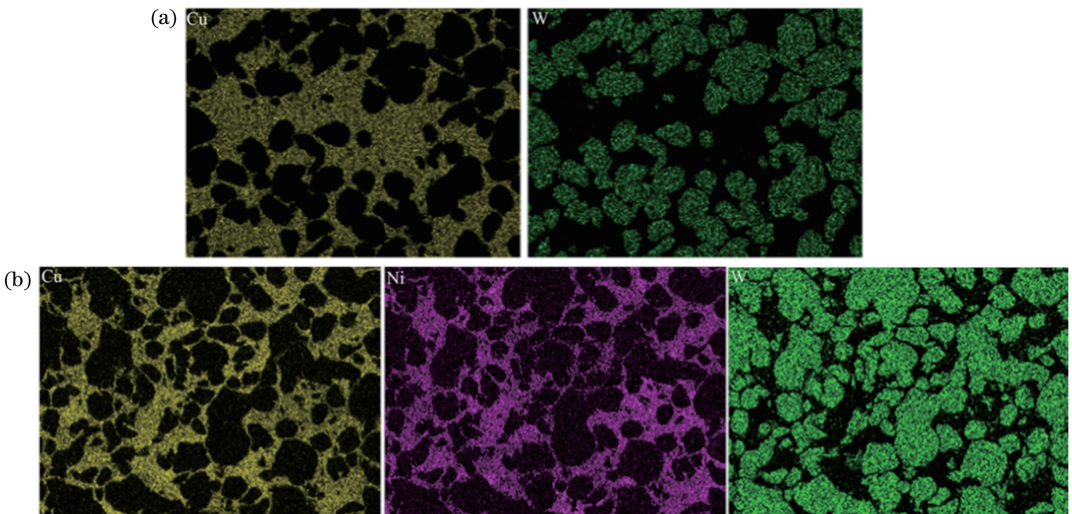


图 3 不同合金的 EDX 面扫描分析结果。(a) 70W-30Cu;(b) 80W-5Ni-15Cu

Fig. 3 EDX map-scanning results of different alloys. (a) 70W-30Cu; (b) 80W-5Ni-15Cu

都取决于 W 含量与 W 颗粒的尺寸,而这两个因素对致密化的影响相反,相互作用的结果可以从微观组织中反映出来。

3.2 微观组织和凝固过程

图 4 所示为不同 W 含量合金成形件横截面的微观组织。采用能量色散 X 射线光谱仪(EDX)进行面扫描,图 3 所示的 EDX 面扫描分析结果均显示白色相是 W,围绕 W 的灰色基体是 Cu。在图 4(a)、(c)、(e)和(g)中,W 未熔化,并呈多面体分布在液相 Cu 基体中,液相 Cu 呈网络状包裹在 W 颗粒周围。从图 4(a)、(c)中可以看出,W 相均匀分

布,几乎没有明显的团聚现象,致密化过程主要发生颗粒重排。在图 4(e)中,W 相之间的连接变得明显;在图 4(g)中,W 相之间出现团聚,Cu 基体上可以看到微小的孔洞。图 4(b)、(d)、(f)分别为(a)、(c)、(e)的局部放大图,对比三者可以看出,60W-40Cu 中的 Cu 基体致密,70W-30Cu 中的 Cu 基体较为疏松,75W-25Cu 中 Cu 基体的疏松情况加剧。从图 4(h)可以看出,Ni 促进了 Cu 基体的致密化,这与图 2 中致密度的测量结果相吻合。图 3(b)中 EDX 面扫描分析结果显示少量 Ni 分布在 W 相颗粒上,这表明 Ni 和 W 之间发生了轻微的反应。

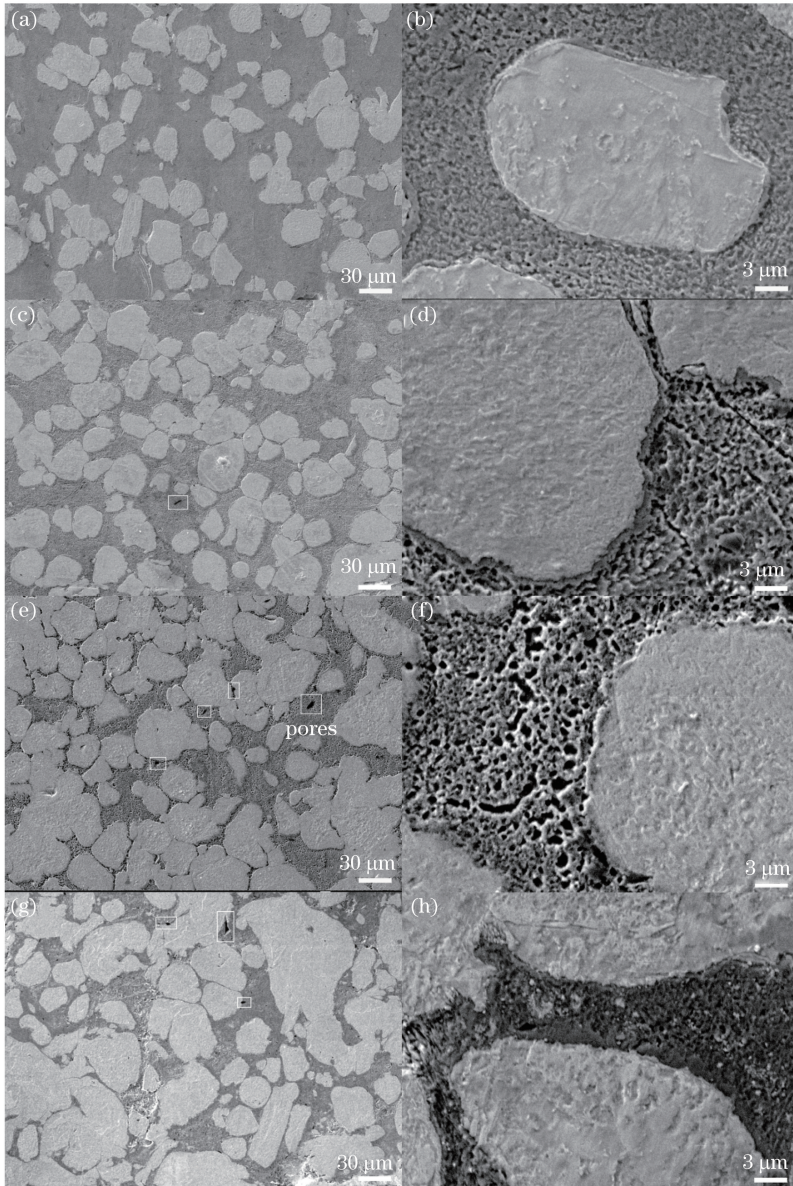


图 4 不同合金的 SEM 微观组织。(a)(b) 60W-40Cu; (c)(d) 70W-30Cu; (e)(f) 75W-25Cu; (g)(h) 80W-5Ni-15Cu

Fig. 4 SEM microstructures of different alloys. (a)(b) 60W-40Cu; (c)(d) 70W-30Cu;

(e)(f) 75W-25Cu; (g)(h) 80W-5Ni-15Cu

W-Cu 合金的微观组织演变由致密化过程决定,后者取决于熔池内动力。在 SLM 过程中,激光的能量强度曲线遵守高斯分布。激光束扫描粉末后在熔池内沿中心向边缘产生很大的热量梯度,如图 5 所示,而表面张力是温度的函数,所以热量梯度导致由熔池中心到边缘的表面张力发生变化。这种不平衡在熔池内产生了 Marangoni 环流,如图 5(b)所

示,热流在热毛细力作用下,从低表面张力区域流向高表面张力区域,因此热毛细力 F_C 是产生重排的主要作用力,其表达式为^[41]

$$F_C = 5\gamma_{LV}D, \quad (1)$$

式中: γ_{LV} 为液气表面张力,液态 Cu 的 γ_{LV} 值为 $1.28 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$; D 为颗粒直径。

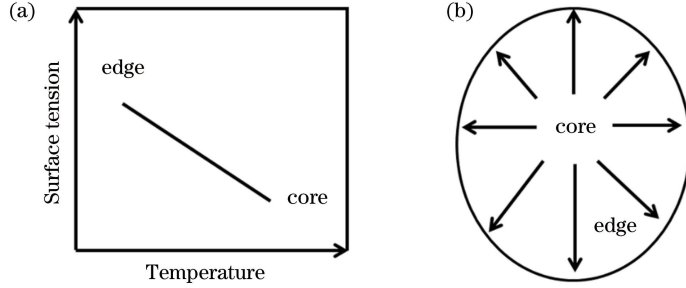


图 5 熔池温度梯度控制下的(a)表面张力和(b) Marangoni 环流

Fig. 5 (a) Surface tension and (b) Marangoni flow controlled by temperature gradient in melt pool

在 SLM 成形 W-Cu 合金过程中,W 相之间的连接阻碍了 W 颗粒重排。根据渗透理论,颗粒间的刚性结合将形成骨架结构,颗粒间的结合力 F_b 可以表示为

$$F_b = N_c \sigma_0(T) \pi \left(\frac{X}{2} \right)^2, \quad (2)$$

式中: N_c 为配位数,随着固相体积分数的增加而升高; σ_0 为材料的本征强度,是温度 T 的函数,在本实验中该值约为 200 MPa ^[40]; X 为固相间接触颈的平均直径。颗粒间结合力与固相体积分数、颗粒尺寸正相关。

将上述分析与图 4 中 4 种合金的微观结构联系起来可知:在图 4(a)、(c)中,60W-40Cu 和 70W-30Cu 合金的热毛细力大于颗粒间的结合力,颗粒重排为致密化的主要过程;而在图 4(e)、(g)中,75W-25Cu 和 80W-5Ni-15Cu 中的颗粒结合力大于热毛细力,重排过程受阻,致密化过程主要发生 W 骨架的固态烧结。理论上,颗粒重排可以获得绝对致密,而固态烧结则难以实现,这与图 4(b)、(d)、(f)、(h)所示的结果一致。在图 4(d)中,Cu 基体疏松的原因可能为:一方面,W 对激光的吸收率高于 Cu,W 相增加会吸收更多的激光能量,导致 Cu 熔池中的温度较低,不利于液相的流动和凝固;另一方面,W 相增加会阻碍 Cu 相的均匀流动。在图 3(f)中,继续增加 W 相更加契合固态烧结机制,Cu 基体多孔疏松。

在 Johnson 的工作中^[40],对于直径为 $1.6 \mu\text{m}$ 的 W 颗粒,当颗粒间的结合力与热毛细力相等时,W 相的体积分数为 61%,而当 W 相的体积分数超过 69%时,W 颗粒间形成了足够的连接,阻止重排继续。本实验中的颗粒尺寸大于 $1.6 \mu\text{m}$,W 颗粒产生连接对应的 W 相体积分数的临界值为 61% (70W-30Cu),阻碍颗粒重排的 W 相的体积分数为 64% (75W-25Cu)。添加 Ni 促进了 Cu 基体的致密化,且其活化烧结的作用降低了获得高致密度合金所需的温度。此外,Ni 和 W 之间的轻微反应促进了 W 在基体中的溶解,在 W 颗粒边界形成液相薄膜,使得颗粒形状圆滑,有助于重排致密。在 80W-5Ni-15Cu 合金中,颗粒重排和固态烧结共同促进致密化过程。

3.3 热物理性能

3.3.1 W 含量对热导率的影响

图 6 显示了不同合金热导率测量值与理论值^[32,41]的对比。60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu 和 80W-5Ni-15Cu 合金的热导率测量值分别为 $210.4, 176.8, 152.7, 121.3 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 。可以看出,随着 W 含量增加,热导率下降,测量值与理论值之间的差距也增加。此外,本实验中获得的热导率低于文献^[42]中数据,但高于文献^[43]中的数据。主要原因可能是本实验中的激光功率限制在 195 W ,导致在 SLM 过程中熔池温度不足以获得更为致密的 Cu 基体。而且,由于设备原因,纳米粉末无法应用在本实验中。文献^[44]采用纳米 W、Cu 粉末制备了 W-Cu 合金,该合金获得了更高的致密

在 Johnson 的工作中^[40],对于直径为 $1.6 \mu\text{m}$

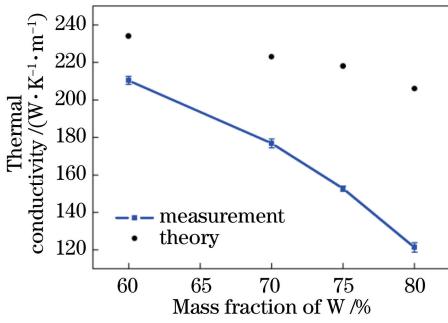


图 6 不同 W 含量合金的热导率

Fig. 6 Thermal conductivity of alloys with different W contents

度和热导率。

通常,热导率取决于合金的成分与微观组织,具有更多高热相的合金的热导率更高。在已有的相关文献中,热导率的传热模型均是基于整齐排列的纤维、均匀分布的球体、层压薄片建立的。通过 SLM 成形的 W-Cu 合金的微观组织与上述模型均不符合。

合金的导热主要通过电子传输和声子振动进行。W 含量较低的 60W-40Cu 和 70W-30Cu 中,几乎不存在 W 的团聚。Cu 的热导率为 $396 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, W 的热导率为 $174 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$,热传导优先在 Cu 基体中进行。在这种情况下,合金的热导率 T_c 遵循如下方程^[32]:

$$T_c = \frac{V_1 C_1 + V_2 C_2 \frac{3C_1}{2C_1 + C_2}}{V_1 + V_2 \frac{3C_1}{C_1 + C_2}}, \quad (3)$$

式中: C_1 、 C_2 分别为 W 和 Cu 的热导率; V_1 、 V_2 分别为 W 和 Cu 的体积分数。根据(3)式可得,60W-40Cu、70W-30Cu 的理论热导率分别是 234、223 $\text{W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由于 W 颗粒间的连接和团聚会改变 Cu 基体中的优先导热路径,因此随着 W 含量增加,实际测量值会偏离理论值。

随着 W 含量上升,在图 4(e)和(f)中,W 颗粒之间的连接明显,热量传输不能再视为优先在 Cu 相中进行。在图 4(f)中,微观组织呈现为多面体固相被网络状凝固的液相包围,因此热量传递路径由以低热导率 W 为核心、边缘为高热导率 Cu 相的结构单元组成。Randall 将这种结构的理论热导率定义为

$$T_c = \frac{C_1 C_2 [4R + (4 - \pi)R^2]}{\frac{3}{2}R(C_1 - C_2) + C_2}, \quad (4)$$

$$R = 0.0113 + 1.58V_2 - 1.83V_2^{3/2} + 1.06V_2^3. \quad (5)$$

该模型假设合金完全致密且具有理想界面,这在实际工作中难以实现。W 和 Cu 不互溶,W 和 Cu 之间大量的界面会阻碍电子传输。在今后的研究中还需要进一步修正该模型,使之符合存在界面和孔隙的情况。

此外,晶粒尺寸、孔洞、杂质含量也是影响 W-Cu 合金热导率的主要因素。在 SLM 过程中,激光与材料的反应时间为 $0.5 \sim 25 \text{ ms}$ ^[34],快速升温、冷却使 Cu 基体的晶粒细小。大量的晶界增加了自由电子的界面热阻以及声子的散射,降低了合金的热导率。孔隙的热导率近似为零,因此致密度低,也会降低热导率。对于 80W-5Ni-15Cu 合金,结合致密度与图 3(b)中的面扫描分析可以看出,Ni 的添加促进了 W-Cu 合金的致密化。另一方面,活化元素 Ni 可以看作溶于 Cu 晶格中的杂质原子,增加了晶格畸变和位错密度,导致自由电子传输路径障碍和声子散射都增加。因此,选择 Ni 的添加量时必须同时考虑其对致密度和热导率的影响。

3.3.2 W 含量对热膨胀系数的影响

图 7 显示了不同 W 含量合金热膨胀系数的测量值与理论值,可以清楚地看到:热膨胀系数的测量值低于理论值;随着 W 含量增加,W-Cu 合金的热膨胀系数降低,测量值与理论值之间的差值增加;60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu、80W-5Ni-15Cu 合金的热膨胀系数分别为 11.05×10^{-6} 、 9.33×10^{-6} 、 8.17×10^{-6} 、 $7.02 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,测量值与理论值间的差值分别为 0.95×10^{-6} 、 1.77×10^{-6} 、 1.93×10^{-6} 、 $1.98 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。

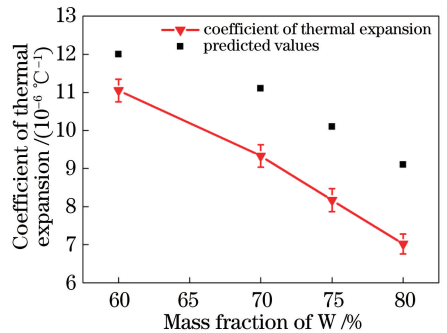


图 7 不同 W 含量合金的热膨胀系数

Fig. 7 Coefficients of thermal expansion of alloys with different W contents

热膨胀产生自晶格振动。已有研究表明合金中组元的含量是决定热膨胀系数的最关键因素,但致密度和晶粒尺寸也有一定影响。在文献[45]中,热膨胀系数与弹性模量呈负相关关系。W 和 Cu 的弹

性模量分别为 411,145 GPa,W-Cu 合金热膨胀系数的降低归因于连续 W 相具有更高的强度和刚度;由于 SLM 成形能量高、反应时间短的特点,成形体中的细小晶粒强化了刚度,且大量晶界抑制了热膨胀行为。因此,SLM 成形后 W-Cu 合金的热膨胀系数低于采用传统方法制备的合金^[42,44,46]。在电子封装领域,热膨胀系数更低的 W-Cu 合金可以匹配更多的半导体材料。

此外,Ni 元素的添加也进一步抑制了热膨胀

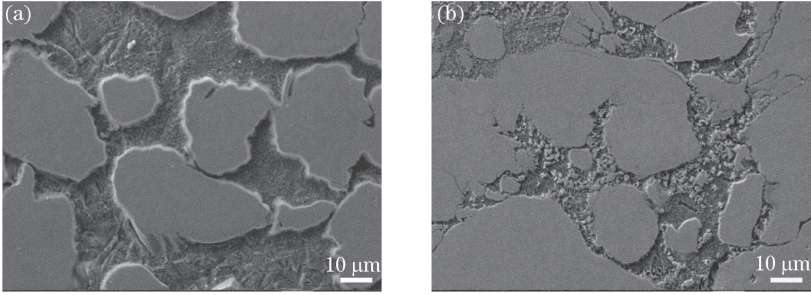


图 8 热膨胀系数测试试样结合界面的微观组织。(a) 75W-25Cu;(b) 80W-5Ni-15Cu

Fig. 8 Microstructures of bonding interface in test of coefficient of thermal expansion for different alloys.

(a) 75W-25Cu; (b) 80W-5Ni-15Cu

3.3.3 表面粗糙度和硬度

由图 9 可知,随着 W 含量上升,合金的表面粗糙度增加,当添加 W 的质量分数分别为 60%、70%、75%和 80%时,表面粗糙度分别为 9.2,13.7,15.2,15.4 μm ,添加 Ni 有助于抑制表面粗糙度增大的趋势。

由图 10 可知,SLM 成形合金的表面表现为球形形貌。球化是激光选区熔化的常见现象。假设这是由粉末状原材料导致的。表面形貌图像说明表面粗糙度是由熔液的凝固特性决定的,而该特性又取决于凝固时间、铺展时间、残渣和孔洞。Cu 熔滴的凝固和铺展时间分别为 40 μs 和 77.5 μs ^[49],凝固时间仅为铺展时间的一半,这意味着 Cu 熔液没有足够的时间铺展就已经发生了凝固,从而导致了球化以及与 W 结合处的孔洞。随着 W 含量增加,凝固机制由颗粒重排转变为固态烧结,液相流动受到结合力的限制,球化现象更为严重。诸多文献表明,Ni 是易于进行 SLM 加工的材料,其凝固时间长于铺展时间,添加 Ni 有助于延长铺展时间并减少球化和孔洞。

不论是 SLM 易于加工的材料(如不锈钢、镍合金等),还是采用精密铸造、机加工等方法制备的 W-Cu 合金,其表面粗糙度均低于 SLM 成形的 W-Cu 合金。Ventola 等^[50]发现,SLM 成形后的粗糙表面

行为。在图 8 中可以看出,80W-5Ni-15Cu 中的 W 相与基体相间的结合界面比 75W-25Cu 中更为紧密。Johnson^[47]的研究表明,添加质量分数为 1% 的 Ni 能使 W 在基体相中的溶解度增加一个数量级,使 W 相和 Cu 相间的结合强度更大,从而阻碍热膨胀。关于热膨胀和界面结合强度间的关系已有一些研究报道。Zhang 等^[48]的工作表明,界面结合强度的增加限制了材料的热膨胀,从而使得热膨胀系数减小。

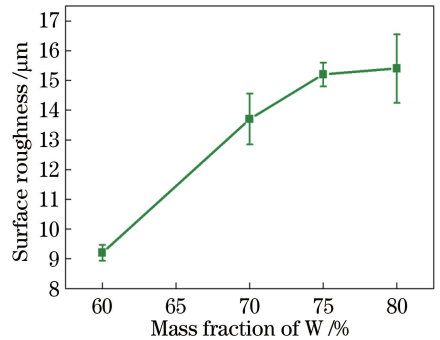


图 9 不同 W 含量合金的表面粗糙度

Fig. 9 Surface roughnesses of composites with different W contents

有助于强化热传输,对于平面或者翅片散热器来说,表面粗糙度为 15.4 μm 的表面相比光滑表面,热传输可分别增强 73%和 40%。这个结果表明,散热器内部适当增加表面粗糙度会具有更强的热传输能力,采用 SLM 技术制备 W-Cu 散热材料具有天然优势。

由图 11 可以看出,随着 W 含量增加,合金的显微硬度明显增加,60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu、80W-5Ni-15Cu 的显微硬度分别为 183,324,567,729 HV。

对于低 W 含量的 W-Cu 合金,W 相镶嵌在 Cu 基体中,能够强化 Cu 基体的硬度,因此获得的显微硬度

高于纯铜;随着 W 含量增加,该现象更为明显。当 W 相的体积分数占据主导时,测量探头被加载到 W 相

上,会导致硬度值突然升高。硬度变化遵循混合相硬度法则:合金硬度值取决于各相的体积分数和硬度。

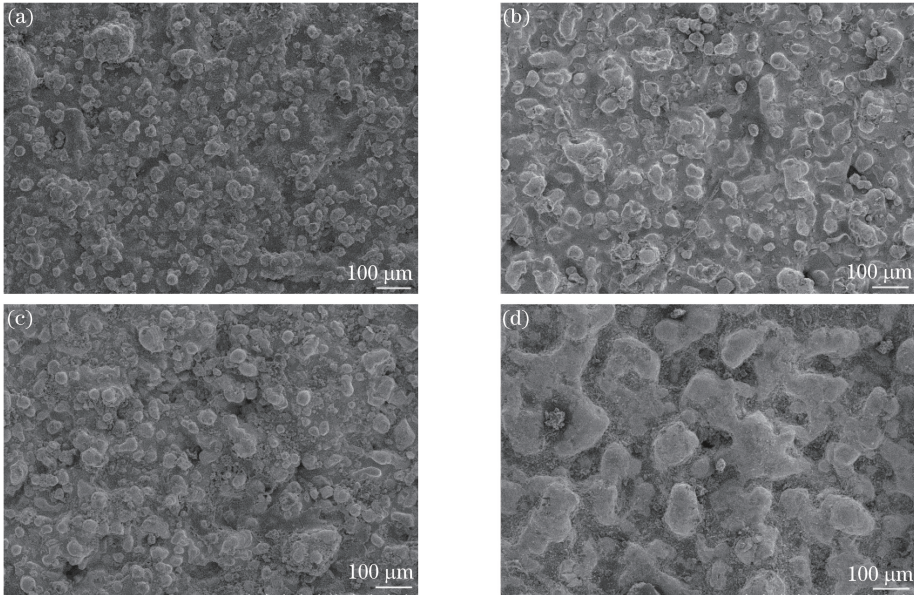


图 10 不同合金的 SEM 表面形貌。(a) 60W-40Cu;(b) 70W-30Cu;(c) 75W-25Cu;(d) 80W-5Ni-15Cu

Fig. 10 SEM surface morphologies of composites. (a) 60W-40Cu; (b) 70W-30Cu; (c) 75W-25Cu; (d) 80W-5Ni-15Cu

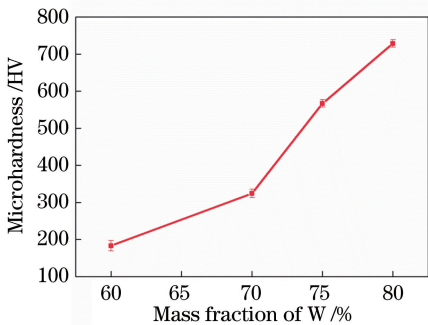


图 11 不同 W 含量合金的硬度

Fig. 11 Hardnesses of composites with different W contents

4 结 论

采用 SLM 技术成形了不同 W 含量的 W(-Ni)-Cu 合金,随着 W 含量增加,W-Cu 合金的致密度下降,Ni 的加入有助于促进致密化。W 含量增加会引起致密机制和微观组织特征的变化。当 W 的质量分数低于 70% 时,W-Cu 合金内的致密化主要为重排致密,Cu 基体结合紧密,且 W 相均匀分布其中;当 W 的质量分数升高至 75% 以上时,W-Cu 合金内的致密化主要是固态烧结致密,Cu 相松散,W-W 的连接与团聚明显。

60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu、80W-5Ni-15Cu 热导率测量值与理论值之间的差距随着 W 质量分数的增加而增大,这是因为热传输模型随着微观组织的变化而发生变化。当 W 的质量分数低于

70% 时,热量传输路径可以看作优先在 Cu 相中传导;当 W 的质量分数高于 70% 时,热量传输路径可以看作以低热膨胀系数材料 W 作为核心,边缘被高热相 Cu 包围。60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu、80W-5Ni-15Cu 热膨胀系数测量值与理论值之差随 W 质量分数的增加而增大,这是由合金的刚度和细晶强化作用导致的。

60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu、80W-5Ni-15Cu 的表面粗糙度随着 W 质量分数增加而增大。表面粗糙度与材料的本征特性相关,W 与 Cu 在成形过程中均易球化,从而导致表面粗糙度值较大。60W-40Cu、70W-30Cu、75W-25Cu、80W-5Ni-15Cu 的显微硬度随着 W 质量分数的增加而增大,这是由 W 在液相基体中的弥散强化及 W 相的高硬度引起的。

参 考 文 献

- [1] Galashov E N, Yusuf A A, Mandrik E M, *et al.* Preparation and thermo-physical parameters of diamond/W,Cu heat-conducting composite substrates [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 86: 475-478.
- [2] Ding W Y, He H Y, Pan B C. Structural features and thermal properties of W/Cu compounds using tight-binding potential calculations [J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(12): 5948-5961.

- [3] Zheng L L, Liu J X, Li S K, *et al.* Preparation and properties of W-Cu-Zn alloy with low W-W contiguity [J]. *Rare Metals*, 2016, 35(3): 242-248.
- [4] Liu B B, Chen J H, Xie J X. Fabrication of W/Cu20 composite materials with nearly full density by particle size distribution method [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(1): 17-21.
- [5] Chen P G, Shen Q, Luo G Q, *et al.* The mechanical properties of W-Cu composite by activated sintering [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 36: 220-224.
- [6] Ibrahim H, Aziz A, Rahmat A. Enhanced liquid-phase sintering of W-Cu composites by liquid infiltration [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 43: 222-226.
- [7] Yih S W H, Wang C T. Tungsten sources, metallurgy, properties and applications [M]. New York: Plenum Press, 1979.
- [8] Ziółkowski G, Chlebus E, Szymczyk P, *et al.* Application of X-ray CT method for discontinuity and porosity detection in 316L stainless steel parts produced with SLM technology[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2014, 14(4): 608-614.
- [9] LeBrun T, Nakamoto T, Horikawa K, *et al.* Effect of retained austenite on subsequent thermal processing and resultant mechanical properties of selective laser melted 17-4 PH stainless steel [J]. *Materials & Design*, 2015, 81: 44-53.
- [10] Liu Z H, Zhang D Q, Sing S L, *et al.* Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy[J]. *Materials Characterization*, 2014, 94: 116-125.
- [11] Delgado J, Ciurana J, Rodríguez C A. Influence of process parameters on part quality and mechanical properties for DMLS and SLM with iron-based materials[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, 60: 601-610.
- [12] Wang D, Mai S Z, Xiao D M, *et al.* Surface quality of the curved overhanging structure manufactured from 316-L stainless steel by SLM [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2016, 86: 781-792.
- [13] Li R D, Liu J H, Shi Y S, *et al.* Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, 59: 1025-1035.
- [14] Yan A R, Yang T T, Wang Y L, *et al.* Forming process and high-temperature mechanical properties of variable energy laser selective melting manufacturing IN718 superalloy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2015, 23(6): 1695-1704.
- 闫岸如, 杨恬恬, 王燕灵, 等. 变能量激光选区熔化 IN718 镍基超合金的成形工艺及高温机械性能 [J]. *光学 精密工程*, 2015, 23(6): 1695-1704.
- [15] Trosch T, Ströbner J, Völkl R, *et al.* Microstructure and mechanical properties of selective laser melted Inconel 718 compared to forging and casting[J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 428-431.
- [16] Lu Y J, Wu S Q, Gan Y L, *et al.* Study on the microstructure, mechanical property and residual stress of SLM Inconel-718 alloy manufactured by differing island scanning strategy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 75: 197-206.
- [17] Geiger F, Kunze K, Etter T. Tailoring the texture of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) by specific scanning strategies [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 661: 240-246.
- [18] Wang F D. Mechanical property study on rapid additive layer manufacture Hastelloy® X alloy by selective laser melting technology [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2012, 58: 545-551.
- [19] Hazlehurst K B, Wang C J, Stanford M. An investigation into the flexural characteristics of functionally graded cobalt chrome femoral stems manufactured using selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2014, 60: 177-183.
- [20] Qian B, Saeidi K, Kvetková L, *et al.* Defects-tolerant Co-Cr-Mo dental alloys prepared by selective laser melting[J]. *Dental Materials*, 2015, 31(12): 1435-1444.
- [21] Hazlehurst K, Wang C J, Stanford M. Evaluation of the stiffness characteristics of square pore CoCrMo cellular structures manufactured using laser melting technology for potential orthopaedic applications[J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 949-955.
- [22] Lu Y J, Wu S Q, Gan Y L, *et al.* Microstructure, mechanical property and metal release of As-SLM CoCrW alloy under different solution treatment conditions[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 55: 179-190.
- [23] Dai N W, Zhang L C, Zhang J X, *et al.* Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 484-489.
- [24] Song B, Dong S J, Liao H L, *et al.* Process parameter selection for selective laser melting of Ti6Al4V based on temperature distribution simulation and experimental sintering [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing*

- Technology, 2012, 61: 967-974.
- [25] Zhang L C, Attar H. Selective laser melting of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: a review [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(4): 463-475.
- [26] Attar H, Prashanth K G, Chaubey A K, *et al.* Comparison of wear properties of commercially pure titanium prepared by selective laser melting and casting processes[J]. *Materials Letters*, 2015, 142: 38-41.
- [27] Wang X, Wraith M, Burke S, *et al.* Densification of W-Ni-Fe powders using laser sintering [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 56: 145-150.
- [28] Wang Y Y, Wang A H, Weng Z K, *et al.* Laser transmission welding of clearweld-coated polyethylene glycol terephthalate by incremental scanning technique[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 80: 153-161.
- [29] Zhang D Q, Cai Q Z, Liu J H, *et al.* Microstructural evolution and formation of selective laser melting W-Ni-Cu composite powder [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 67: 2233-2242.
- [30] Kumar S. Sliding wear behavior of dedicated iron-based SLS materials[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2009, 43 (3/4): 337-347.
- [31] Gu D D, Shen Y F. Effects of processing parameters on consolidation and microstructure of W-Cu components by DMLS [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 473(1/2): 107-115.
- [32] Chen P G, Luo G Q, Shen Q, *et al.* Thermal and electrical properties of W-Cu composite produced by activated sintering[J]. *Materials & Design*, 2013, 46: 101-105.
- [33] Lee Y J, Lee B H, Kim G S, *et al.* Evaluation of conductivity in W-Cu composites through the estimation of topological microstructures [J]. *Materials Letters*, 2006, 60(16): 2000-2003.
- [34] Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, *et al.* Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms [J]. *International Materials Reviews*, 2012, 57(3): 133-164.
- [35] Chawla N, Shen Y L. Mechanical behavior of particle reinforced metal matrix composites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2001, 3(6): 357-370.
- [36] Wang C P, Lin L C, Xu L S, *et al.* Effect of blue tungsten oxide on skeleton sintering and infiltration of W-Cu composites [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 41: 236-240.
- [37] Fang X L, Liu J X, Wang X, *et al.* Study on improving “self-sharpening” capacity of W-Cu-Zn alloy by the pressureless infiltration method [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 607: 454-459.
- [38] Duan L H, Lin W S, Wang J L, *et al.* Thermal properties of W-Cu composites manufactured by copper infiltration into tungsten fiber matrix [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 46: 96-100.
- [39] Xie X L, Lin Q, Liu D, *et al.* Research on the densification of W-30wt% Cu composite powder by hot extrusion with steel cup [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 578: 187-190.
- [40] Johnson J L, Brezovsky J J, German R M. Effect of liquid content on distortion and rearrangement densification of liquid-phase-sintered W-Cu [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(6): 1557-1565.
- [41] Randall M, German. A model for the thermal properties of liquid phase sintered composites [J]. *Metallurgical Transaction A*, 1993, 24 (8): 1745-1752.
- [42] El-Hadek M A, Kaytbay S H. Fracture properties of SPS tungsten copper powder composites [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2013, 44(1): 544-551.
- [43] Niu Y R, Wang Z, Zhao J, *et al.* Comparison of ZrB₂-MoSi₂ composite coatings fabricated by atmospheric and vacuum plasma spray processes[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(1/2): 100-107.
- [44] Zhang L M, Chen W S, Luo G Q, *et al.* Low-temperature densification and excellent thermal properties of W-Cu thermal-management composites prepared from copper-coated tungsten powders [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 588: 49-52.
- [45] Guan Z D, Zhang Z T, Jiao J S. Physical property of inorganic materials [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011.
关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理特性[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
- [46] Rosinski M, Fortuna E, Michalski A, *et al.* W/Cu composites produced by pulse plasma sintering technique (PPS)[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2007, 82: 2621-2626.
- [47] Johnson J L. Activated liquid phase sintering of W-Cu and Mo-Cu [J]. *International Journal of*

- Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 53: 80-86.
- [48] Zhang K, Shi Z Q, Xia H Y, *et al.* Preparation and thermophysical properties of directional SiC/Cu-Si composite via spontaneous infiltration[J]. Ceramics International, 2016, 42(1): 996-1001.
- [49] Zhou X, Liu X H, Zhang D D, *et al.* Balling phenomena in selective laser melted tungsten [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 222: 33-42.
- [50] Ventola L, Robotti F, Dialameh M, *et al.* Rough surfaces with enhanced heat transfer for electronics cooling by direct metal laser sintering [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 75: 58-74.