

激光选区熔化-熔体浸渗制备层状多金属复合材料

袁 斌¹, 杨立凯¹, 倪 聪², 林巧力¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 苏州健雄职业技术学院, 江苏 苏州 215000)

摘要: 多金属复合材料可集成单一组元的特性, 获得传统材料难以实现的高强韧和多功能特性, 具有广阔应用前景。在此, 提出了激光选区熔化和真空熔体浸渗技术制备层状多金属复合材料的新思路。以 Cu/316L 为模型材料, 成功制备了拥有精细层状结构的复合材料, 探究了构型变化对复合材料性能的影响。结果表明, 复合材料性能具有明显的各向异性。随着 316L 层厚 200、500、1000 μm 的增大, 复合材料的抗压强度和弹性模量增大, 导电性略有减小, 分别可达纯铜的 1.96、1.34 和 0.9 倍。得益于结构优化(微米级层状)和组分选择(铜和不锈钢), 复合材料同时拥有优异的强韧性和良好的导电性。此外, 提供的方法新颖、普适性强, 为设计和制备高性能多功能复合材料提供了新途径。

关键词: 多金属复合材料; 层状结构; 增材制造; 熔体浸渗

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)12-3407-06

随着电子工业、航空航天和汽车交通等领域的快速发展, 对工程材料性能的要求越来越高^[1]。同时, 材料的多组分、多功能以及结构功能一体化已成为材料科学发展的趋势。因此, 未来的一项重大挑战是开发高性能并可满足某些特定功能需求的新材料。多金属复合材料可集合单一组元的特性, 从而实现材料的高性能多功能特性, 如铜/不锈钢, 可将铜的高延性、高导电与不锈钢的高强度、高硬度相结合, 既可以作为耐磨、受力的结构件, 又可作为导电、导热的功能材料, 在电接触材料、发动机壳体、汽车气缸盖和衬套等领域有很大应用潜力^[2-4]。但遗憾的是, 复合材料的强度和韧性往往互相排斥, 其强度和刚度提高的同时, 塑韧性会大幅降低^[5]。这是一个共性问题, 也是复合材料中的研究难点。

一个可行的方式是向自然界学习。自然生物材料, 例如贝壳、骨骼、昆虫甲壳、鱼鳞等, 都是复合材料, 且由性能较差的组分(如脆弱的无机物和柔软的高分子)组成, 但其展现出远超单一材料的优异综合性能。究其原因, 奥秘在于高度优化的复合结构。美国加州大学 Naleway 等人^[6]研究了大量自然生物材料, 归纳出了八类最常见的复合结构。层状构型是最常见的构型之一, 可有效提高材料的抗损伤能力。有鉴于此, 若在人造材料中构筑精细层状结构, 有望将其携带的

强韧化机制嫁接到人工材料中, 从而获得优异性能。

生物材料往往是在温和的环境中以“自下而上”的方式组装形成, 而人造材料通常要在高温高压的严苛条件下以“自上而下”的方式制备获得。近年来, 受生物材料组装原理的启发, 人们相继开发出了层层堆积等技术, 制备出了多种层状复合材料^[7]。然而, 上述方法通常用来制作薄膜材料(厚度一般小于 1 mm), 难以获得大尺寸块体材料。另一方面, 人们基于“自上而下”生产路径, 形成了一系列实用的制备技术。对层状材料而言, 其制备技术可分为 3 类: 一类是先由流延成型、冷冻铸造等构建出层状骨架, 然后再向骨架浸渗填充第二相^[8-9]; 另一类是先将材料组元交替叠放, 再烧结或轧制使它们复合^[10]; 还有一类是新兴方法, 如片状粉末冶金、增材制造等^[11-13]。上述技术各有利弊, 例如流延成型或热压烧结等技术难以精准控制微观结构, 进而难以调控材料性能; 片状粉末冶金技术要求材料组元有良好的热变形能力; 增材制造具有设计度高、生产周期短等优点; 熔体浸渗技术则具有操作简便、可宏量制备等长处。

因此, 在重新审视这些制备方法后, 从灵活性、经济性、普适性等角度出发, 将增材制造与熔体浸渗技术相结合是制备大块层状金属复合材料的理想手段。首先, 利用增材制造构建层状多孔金属骨架; 然

收稿日期: 2023-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(52305370); 航空构件多尺度材料成型与检测技术创新团队(2023JXKYTD02); 江苏省高等学校自然科学基金项目(22KJD460007)

作者简介: 袁 斌, 男, 1999 年生, 硕士生, 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050, E-mail: yanglikai@lut.edu.cn

后, 通过熔体浸渗向支架填充第二相, 获得层状多金属复合材料。然而, 截止目前, 很少有利用此法制备复合材料的公开报道。

本研究提出了采用激光选区熔化和熔体浸渗技术制备层状多金属复合材料的新思路。以 Cu/316L 为模型材料, 通过激光选区熔化 (selective laser melting, SLM) 获得层状多孔 316L 骨架, 再利用真空熔体浸渗向多孔骨架中填充 Cu, 从而得到层状 Cu/316L 复合材料。研究了微观结构与复合材料性能之间的响应关系, 为制备高性能金属材料提供了新途径, 也为研发多功能材料提供了新思路。

1 实验

图 1 给出了层状 Cu/316L 复合材料的制备过程。首先, 通过激光选区熔化制造层状多孔 316L 骨架(图 1a)。具体地, 采用 CAD 软件建立了 3 类层状结构模型(结构参数见表 1, 分别标记为 A、B、C)。然后, 在 TruPrint2000 型激光增材制造设备上完成激光选区熔化实验, 使用 316L 不锈钢基板, 预热到 200 °C 后开始实验。实验工艺条件为: 功率 200 W, 速度 1200 mm/s, 间距 90 μm, 铺层厚度 40 μm, 光斑直径 55 μm, 逐层旋转 67°扫描, 氮气为保护气体。原材料选用雾化法制备的 316L 粉, 直径为 15~45 μm, 其化学成分见表 2。

在 1100 °C, 真空条件下(真空度 < 5 × 10⁻⁴ Pa), 采用挤压滴落法测试了 Cu (纯度 99.9%) 与 316L 基板的润湿行为^[14]。实验前, 打磨 316L 基板表面和 Cu 颗粒表面, 放于丙酮中进行超声清洗。实验时, 将真空抽至 2 × 10⁻⁴~4 × 10⁻⁴ Pa, 将炉腔加热至 1100 °C, 保

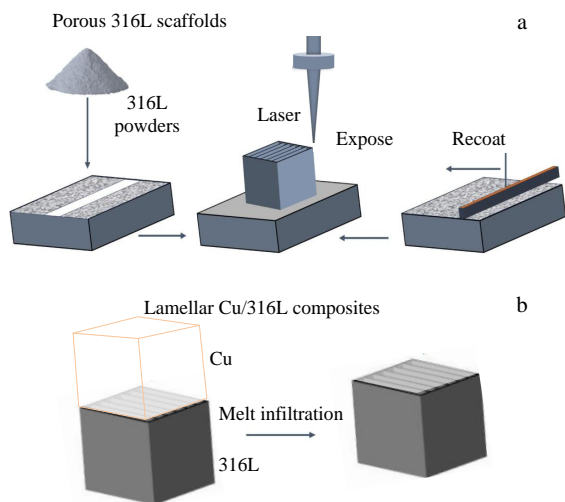


图 1 Cu/316L 复合材料制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagrams of the preparation process for Cu/316L composites: (a) SLMed 316L frameworks and (b) melt infiltration to obtain Cu/316L composites

表 1 层状 316L 骨架的结构参数

Table 1 Structural parameters of laminar 316L frameworks

Type	316L thickness/μm	Pore thickness/μm	316L content/vol%
A	1000	670	60
B	500	750	40
C	200	800	20

表 2 316L 不锈钢粉末的化学成分

Table 2 Chemical composition of 316L powders (wt%)

Cr	Ni	Mo	Mn	Si	C	S	P	O	Fe
16.82	10.77	2.52	0.79	0.41	0.012	0.003	0.020	0.058	Bal.

温并开始滴落。使用 CCD 数码相机记录 Cu 液滴在基板上的铺展行为。采用 Surface Meter (OSA60, NBSI, China) 软件对照片计算处理, 获得接触角数据。

基于测量的接触角, 选用真空熔体浸渗法将铜(纯度 99.9%) 填充到 316L 骨架中, 获得复合材料。具体地, 将 316L 骨架置于氧化铝坩埚内, 将 Cu 置于骨架顶部, 一并放入高温炉中。将炉内气压抽真空至 5 Pa 以下, 然后 5 °C/min 加热至 500 °C, 保温 30 min, 继续以 5 °C/min 升到 1100 °C, 保温 1 h。随后, 以 10 °C/min 降至室温。在此, 沿用 A、B、C 来标记对应的 Cu/316L 复合材料。

用光学显微镜 (LSM800, Carl Zeiss) 和扫描电镜 (QUANTA FEG-450, FEI) 观察微观结构。用白光干涉仪 (SuperView W3, 中图) 测试材料表面粗糙度。用显微硬度计 (W1102D37, Buehler) 测试材料硬度(加载载荷为 100 g, 保持时间为 10 s)。用数字涡流电导率仪 (Sigma 2008B, 厦门天研仪器) 测定材料的电导率。用超声测厚仪 (Olympus 38DL PLUS, USA) 测试超声波在材料中传播的波速, 计算出材料的弹性模量^[6]。用材料试验机 (Instron 5689, Instron Corp, USA) 测试材料的压缩性能。试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm。加载速率为 0.5 mm/min, 测得载荷和位移数据, 计算材料的压缩强度 σ 和应变 ϵ ^[15]。各样品至少测量 3 次。

2 结果与讨论

2.1 多孔 316L 骨架的微观结构

在激光热源作用下, 316L 粉末熔化形成熔池, 熔池冷却凝固后形成熔道, 熔道逐层叠加后形成三维块体。图 2a 为 SLM 制备的 B 类 316L 骨架的宏观形貌。可以看出, 骨架具有良好的层状孔结构, 不锈钢层和孔隙层交替排列。图 2b 为 B 类骨架的横截面, 不锈

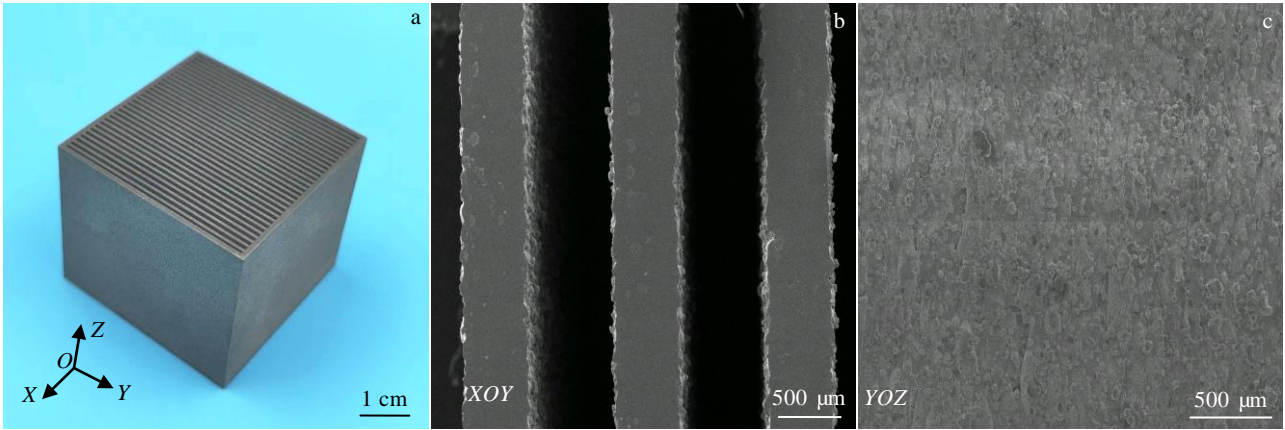


图 2 B-316L 骨架的宏观形貌、横截面及纵界面形貌

Fig.2 Macroscopic morphology (a), cross-sectional morphology (b), and longitudinal morphology (c) of the B-316L frameworks

钢层的厚度为 500~520 μm，孔隙层的厚度约为 720~750 μm，不锈钢层内无明显孔洞缺陷。图 2c 为其纵截面，表面粗糙但没有明显孔洞或裂纹等缺陷。SLM 过程中，液滴或粉末颗粒会从熔池中飞溅排出，致使表面起伏不平。这类似贝壳文石层表面的微凸起，可对相邻层片的移动起到钉扎功能，提高层片之间的结合强度，有助于提高材料的强韧性^[16]。

2.2 高温润湿与熔体浸渗

复合材料制备过程中的一个关键因素是增强相和基体之间的润湿行为。只有二者润湿性良好 ($\theta < 90^\circ$)，金属才可以自发流入骨架孔隙中。图 3 给出了在 1100 °C 时 Cu 在致密 316L 基板上的接触角 θ 随时间 t 的变化关系。可见，Cu 在 316L 上的初始接触角为 26°，并迅速减小，1.6 s 后达到稳定，接触角约为 3°。因此，Cu 与 316L 在 1100 °C 时润湿性良好，意味着可通过无压浸渗来合成 Cu/316L 复合材料。

目前采用无压浸渗技术制备 Cu 基复合材料的常用温度是 1200 °C 甚至更高，保温时间通常为 2 h 或更长^[17]。此外，已有研究表明无压浸渗制备的复合材料中往往存在较多的气孔缺陷^[18]。所以，在此采用真空熔体浸渗技术 (5 Pa/1100 °C/1 h) 来制备 Cu/316L 复合材料。通过真空辅助，促进铜向不锈钢骨架内的流动，缩短制备时间，提高复合材料的致密度。

2.3 复合材料的微观结构

图 4 给出了 3 类层状 Cu/316L 复合材料的微观结构。可以看出，复合材料遗传了骨架的微观结构，层状结构均匀连续。Cu 很好地填充了 316L 骨架，材料结合区良好，无未浸渗气孔和裂纹等缺陷。但是，随 316L 层厚的减小，即从 A 到 C，骨架的高温强度有所下降，在 Cu 熔体浸渗冲刷下发生变形，使复合材料

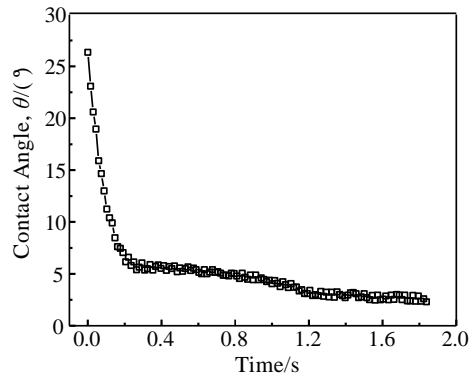


图 3 1100 °C ($< 5 \times 10^{-4}$ Pa) Cu/316L 接触角-时间曲线

Fig.3 Variations of the contact angle with time of Cu/316L at 1100 °C in vacuum ($< 5 \times 10^{-4}$ Pa)

Cu 层厚有轻微差异。此外，得益于良好的润湿性，Cu 很好地填充了 316L 层表面的沟壑，形成了互锁结构，见图 4 框线。事实上，这种互锁结构广泛存在于甲虫鞘翅、铁壳虫等自然生物材料中，可有效地提高材料的力学性能^[19-20]。

图 5 给出了 Cu/316L 界面处的微观结构和 EDS 元素面分布。Cu、Fe 元素未发生明显扩散，分布界限明显。因为 Cu-Fe 以固溶体形式存在于对方基体中，不会反应形成化合物。Cr 元素亲 Fe，可在 Fe 中无限固溶，故只存在于 316L 中。相比之下，Ni 元素向 Cu 中发生了明显的扩散，因为 Ni 元素可以和 Cu 无限固溶，且高温环境会加剧扩散行为。与之类似，Mo 元素也向 Cu 中发生了扩散。这些扩散可在一定程度上强化 Cu 基体，改善复合材料的力学性能。

2.4 复合材料的性能

Cu/316L 复合材料的显微硬度具有层状特征，如

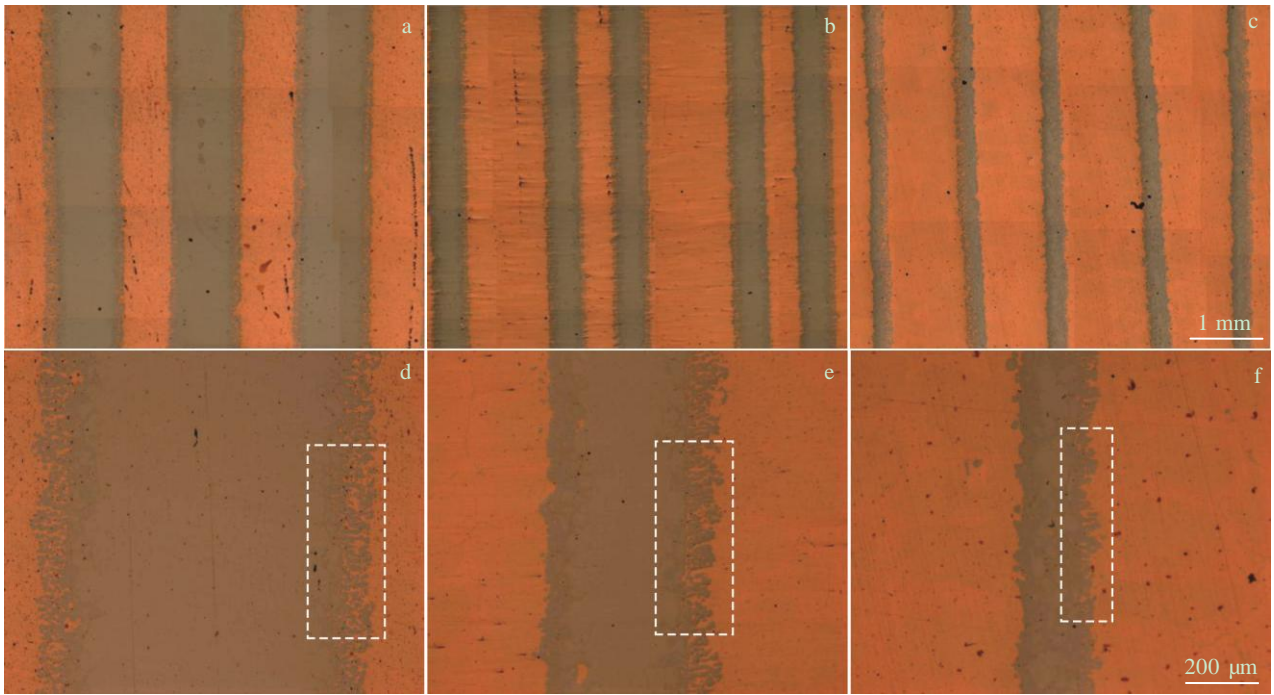


图 4 Cu/316L 复合材料的微观结构

Fig.4 Microstructures of the Cu/316L composites under different structural parameters: (a, d) specimen A, (b, e) specimen B, and (c, f) specimen C

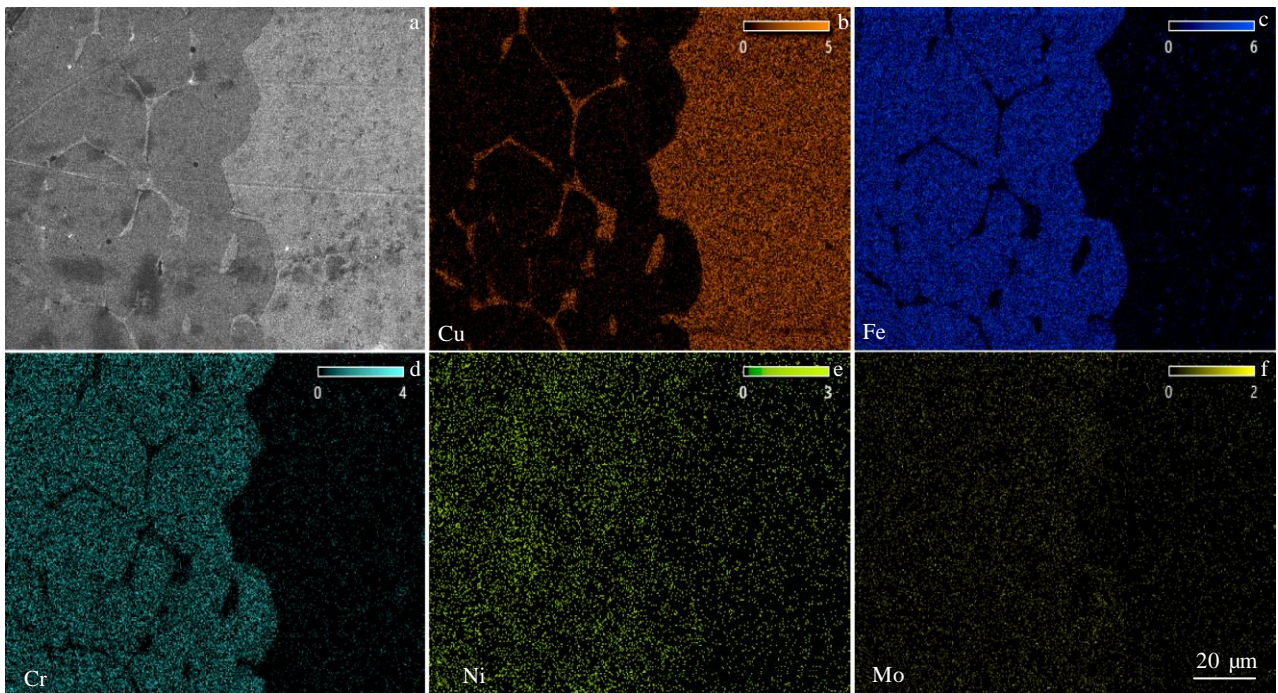


图 5 Cu/316L 界面的 SEM 照片及 EDS 元素面分布

Fig.5 SEM image (a) and EDS element mappings (b–f) of the Cu/316L interface

图 6a 所示。Cu 层的显微硬度 (HV) 约为 686 MPa, 316L 层的硬度与层厚度有关。随着 316L 层厚减小, 其内部微孔越易被 Cu 填充, 故其显微硬度 (HV) 有

轻微下降(从 A 到 C 硬度从 1764 MPa 降至 1666 MPa)。图 6b 给出了 Cu/316L 复合材料的弹性模量。Cu 弹性模量的测量值为 (127±8) GPa, 复合材料弹性模量为

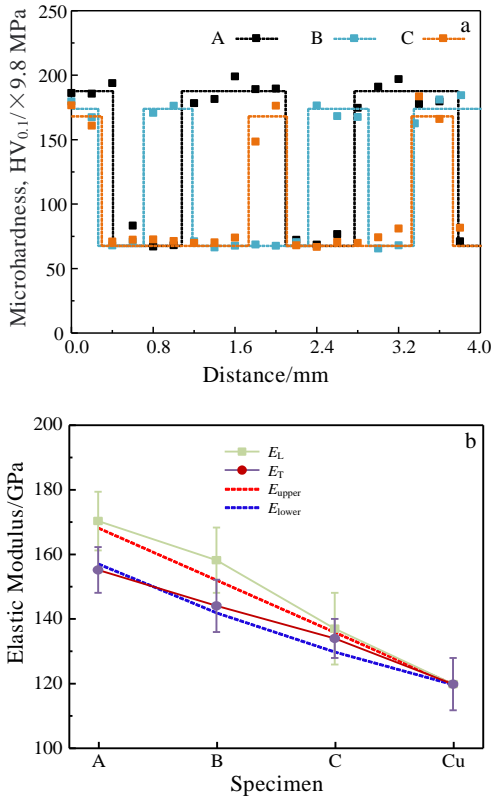


图 6 Cu/316L 复合材料的显微硬度和弹性模量
Fig.6 Microhardness (a) and elastic modulus (b) of the Cu/316L composites

(134±6) GPa 至(170±9) GPa, 且纵向(平行于层片方向, E_L)高于横向(垂直于层片方向, E_T)。随 316L 含量减小, 复合材料的弹性模量逐渐减小, E_L 与 E_T 之间差异也逐渐减小。

图 7a 为层状 Cu/316L 复合材料在 2 个方向的电导率。导电性主要依靠 Cu, 所以复合材料中 Cu 含量越大, 其电导率越大。C 类复合材料的导电性最佳, 纵向(λ_L)和横向(λ_T)电导率分别达到了纯铜的 59%和 90%。在同一类复合材料中, σ_T 高于 σ_L , 且随 Cu 含量增大, 二者差异变小。随着 316L 层厚 200, 500, 1000 μm 的增大, 复合材料的抗拉强度和弹性模量增大, 导电性略有减小, 分别可达纯铜的 1.96、1.34 和 0.9 倍。图 7b 给出了层状 Cu/316L 复合材料的压缩应力-应变曲线。其抗压性能呈现明显各向异性特征。随着 316L 层厚的增大, 复合材料的抗压强度增大。 $\epsilon=30\%$ 时, Cu 的抗压强度为 449 MPa, A/B/C 复合材料的抗压强度是 Cu 的 1.16~1.25 倍、1.37~1.54 倍和 1.62~1.96 倍。同类复合材料中, 平行层片的抗压强度(σ_L)大于垂直层片方向的抗压强度(σ_T), 且该差异随 316L 层厚增大而变大, 与弹性模量的变化规律

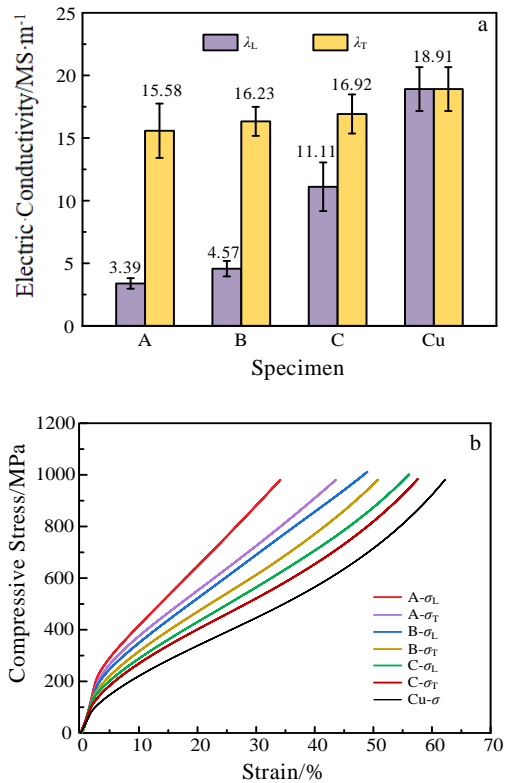


图 7 Cu/316L 复合材料的电导率 (λ) 和压缩应力-应变曲线
Fig.7 Electrical conductivity (λ) (a) and compressive stress-strain curves of the Cu/316L composites (b)

一致。此外, 复合材料在 2 个方向上的应力-应变曲线都和纯 Cu 类似, 具有可“大变形”的特征。在压缩过程中, 层状复合材料没有出现灾难性断裂, 应力并没有骤降, 而是发生了稳定的持续的变形。得益于结构优化(微米级层状)和组分优化(强硬的不锈钢和高延性的铜)的结合, 复合材料在拥有高抗压强度的同时还具有良好的导电能力。

3 结 论

1) 利用激光选区熔化和真空熔体浸渗技术成功制备了新型层状金属复合材料。以 Cu/316L 为模型, 复合材料融合了组元的性能优点, 展现出优异的强韧性和良好的导电性。

2) 探究了层状构型对材料性能的影响, 发现 316L 层厚越大, 复合材料的抗压强度和弹性模量越大, 导电性略有变小, 且性能的各向异性特征变弱。

3) 本研究提供的制备技术新颖实用, 可扩展至多种材料体系, 为合成高性能多功能材料提供了新方法。

- [1] Ashby M F, Cebon D. *MRS Bull*[J], 2005, 30(12): 995
- [2] Mallik S, Ekere N, Best C *et al. Applied Thermal Engineering*[J], 2011, 31(2–3): 355
- [3] Dutkiewicz J, Ozga P, Maziarz W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 628: 124
- [4] Efe G C, Yener T, Altinsoy I *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(20): 6036
- [5] Ritchie R O. *Nature Materials*[J], 2011, 10(11): 817
- [6] Naleway S E, Porter M M, Mckittrick J *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(37): 5455
- [7] Bonderer L J, Studart A R, Gauckler L J. *Science*[J], 2008, 319(5866): 1069
- [8] Walther A, Bjurhager I, Malho J M *et al. Nano Letters*[J], 2010, 10(8): 2742
- [9] Yang Likai, Shen Ping, Guo Ruifen *et al. Ceramics International*[J], 2018, 44(13): 15219
- [10] Cui Xiping, Fan Guohua, Huang Lujun *et al. Materials & Design*[J], 2016, 101: 181
- [11] Fan Genlian, Xu Run, Tan Zhanqiu *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2014, 27: 806
- [12] Martin J J, Fiore B E, Erb R M. *Nature Communications*[J], 2015, 6(1): 8641
- [13] Liang Weifeng, Lian Lixian, Lin Zifeng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(11): 3715
- [14] Lin Qiaoli, Liu Lu, Yang Hongyu *et al. Vacuum*[J], 2021, 185: 110002
- [15] Yang Likai, Jin Quan, Guo Ruifen *et al. Materialia*[J], 2020, 14: 100884
- [16] Sun J, Bhushan B. *Rsc Advances*[J], 2012, 2(20): 7617
- [17] Dong Z, Zhang L, Chen W. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 552: 24
- [18] Yang Likai, Jin Quan, Guo Ruifen *et al. Ceramics International*[J], 2021, 47(8): 11183
- [19] Raut H K, Schwartzman A F, Das R *et al. ACS Nano*[J], 2020, 14: 9771
- [20] Rivera J, Hosseini M S, Restrepo D *et al. Nature*[J], 2020, 586: 543

Preparation of Lamellar Multi-metal Composites by Selective Laser Melting and Melt Infiltration

Yuan Bin¹, Yang Likai¹, Ni Cong², Lin Qiaoli¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Suzhou Chien-shiung Institute of Technology, Suzhou 215000, China)

Abstract: Using Cu/316L as a model material, composites with delicate lamellar structure were prepared, and the effect of configuration variations on the properties of the composites was investigated. The results show that the properties of the lamellar composites are significantly anisotropic. With the increase in the thickness of the 316L layer from 200 μm to 1000 μm , the compressive strength and the elastic modulus of the composites increase, and the electrical conductivity slightly decreases, reaching 1.96, 1.34, and 0.9 times of that of pure copper, respectively. Owing to the structural optimization (micron-scale laminations) and component selection (copper and stainless steel), the composites possess both outstanding toughness and good electrical conductivity. Moreover, the methodology provided in this work is novel and universal, providing a new approach for the design and preparation of high-performance and multifunctional composites.

Key words: multi-metal composites; lamellar structures; additive manufacturing; melt infiltration

Corresponding author: Yang Likai, Ph. D., Associate Research Fellow, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: yanglikai@lut.edu.cn