

引用格式: 魏瑛康, 刘瑶珊, 王岩, 等. 铜及铜合金粉末床熔融增材制造研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(12): 1099-1110.
WEI Y K, LIU Y S, WANG Y, *et al.* Research Progress of Copper and Copper Alloy Powder Bed Fusion Additive Manufacturing[J]. Materials China, 2024, 43(12): 1099-1110.

铜及铜合金粉末床熔融增材制造研究进展

魏瑛康¹, 刘瑶珊¹, 王岩¹, 王建勇¹, 张亮亮¹,
刘世锋¹, 王小军², 杨平²

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院 粉末冶金与增材制造研究所, 陕西 西安 710055)

(2. 陕西斯瑞新材料股份有限公司, 陕西 西安 710077)

摘要: 铜及铜合金因具有优异的导电导热性、良好的耐腐蚀和加工特性, 广泛应用于航空航天、电力电子、机械制造等领域。增材制造技术的发展为制备铜及铜合金的薄壁、复杂结构件提供了新途径。综述了铜及铜合金粉末床熔融增材制造技术的研究现状, 介绍了原材料的发展状况, 重点分析了铜及铜合金成形零件组织和性能的研究新进展, 探讨了粉末床熔融增材制造铜及铜合金的应用场景和应用案例, 最后对粉末床熔融增材制造铜及铜合金技术发展所面临的问题以及发展前景进行分析和展望。

关键词: 增材制造; 铜及铜合金; 粉末床熔融; 组织和性能; 应用

中图分类号: TG146.1⁺1 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2024)12-1099-12

Research Progress of Copper and Copper Alloy Powder Bed Fusion Additive Manufacturing

WEI Yingkang¹, LIU Yaoshan¹, WANG Yan¹, WANG Jianyong¹,
ZHANG Liangliang¹, LIU Shifeng¹, WANG Xiaojun², YANG Ping²

(1. Institute of Powder Metallurgy and Additive Manufacturing, College of Metallurgical Engineering,

Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Shaanxi Sirui Advanced Materials Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: Copper and copper alloys are widely used in aerospace, power electronics, and mechanical manufacturing due to their excellent electrical and thermal conductivity, good corrosion resistance, and favorable processing characteristics. The development of additive manufacturing technology offers new avenues for producing thin-walled and complex structures made of copper and copper alloys. This paper reviews the research status of powder bed fusion additive manufacturing technology for copper and copper alloys. Firstly, it introduces the development status of raw materials. Then, it mainly analyzes and researches the organization and properties of copper and copper alloy forming parts. New progress in application scenarios and case studies of copper and copper parts are discussed. Finally, the challenges in the development of Cu and Cu alloy additive manufacturing technology and the future prospects are analyzed and discussed.

Key words: additive manufacturing; copper and copper alloy; powder bed fusion; microstructure and property; application

收稿日期: 2022-11-21 修回日期: 2023-04-20

基金项目: 西安市高校院所科技人员服务企业项目(22GXFW0058);

西安市“揭榜挂帅”制科技项目(21JBGSZ-QCY9-0002);

西安市先进制造业技术攻关项目(2121XJZZ0034)

第一作者: 魏瑛康, 男, 1992 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: weiyingkang@xauat.edu.cn

通讯作者: 杨平, 男, 1981 年生, 高级工程师,

Email: yangping@sirui.net.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202211012

1 前言

铜及铜合金是现代工业发展的基础材料之一, 因其具有优异的导电性、导热性和耐腐蚀性而广泛应用于汽车零部件、轨道交通、航空航天、电子通讯等多个领域^[1-4]。随着上述领域的蓬勃发展, 对铜及铜合金零部件的需求逐渐朝着结构复杂、薄壁、整体化、高性能方

向发展。例如,液体火箭发动机中的铜合金燃烧室亟需减少零件接口数量以提高冷却效果^[5]。然而,传统铸造、塑性成形等加工技术已无法满足铜及铜合金零部件日新月异的应用需求^[6,7]。

增材制造技术打破传统加工模式,基于三维模型数据以材料逐层累加的方式制成实物零件,能够实现复杂零件的“近净成形”^[8],同时还能从源头上突破零件的设计瓶颈,是当今研究热点之一。目前,以粉末为主要原材料的金属增材制造技术主要包括粉末床熔融(powder bed fusion, PBF)^[9]、直接能量沉积(direct energy deposition, DED)^[10]、黏结剂喷射(binder jetting, BJ)^[11]等,其中,PBF技术根据能量源不同,可分为激光选区熔化(selective laser melting, SLM)和电子束选区熔化(selective electron beam melting, SEBM)2种。PBF技术使用铺粉辊将粉缸中储存的金属粉末均匀地铺展在成形仓基板上,随后由热源有选择性地熔化当前粉末层区域,并重复上述过程。DED技术将粉末或线材等原料与能量源同步地供应到熔池中,并按预设路径直接累积成形。BJ技术通过喷头将有机粘结剂按照规划路径喷射到金属粉末上,随后反复逐层进行该步骤制成生坯,最后经脱脂、烧结等步骤成形零件。相比之下,PBF技术具有成形精度高、成形件孔隙率低且力学性能好、对复杂结构不敏感等优点,当前发展十分迅猛。根据 Wohlers Associates 2024 研究报告^[12],仅 2023 年底,PBF 增材制造设备累计销量已超 3700 余台,且预计继续呈快速增长趋势。

近年来,国内外研究机构积极开展铜及铜合金 PBF 增材制造技术研究,且 NASA、Launcher 等已初步采用该方法小批量制备高性能纯铜与 CuCr、CuCrZr、CuCrNb 等铜合金关键零件^[13,14]。本文将从粉末原料、组织性能和推广应用 3 个方面介绍铜及铜合金 PBF 增材制造技术的发展现状、存在问题与未来趋势,为相关领域发展和研究方向选择提供一定的参考。

2 粉末原料

金属粉末作为原材料对 PBF 增材制造技术的发展起着决定性作用,其品质在很大程度上决定了成形过程的连续性与最终零件的质量。一般来说,PBF 增材制造用金属粉末具有高纯净度、高球形度与合适的粒径分布的特征。Brika 等^[15]研究发现,具有更好流动性的球状粉末更有利于生产出表面光洁、尺寸精度高和力学性能优异的零件。

目前,PBF 增材制造用铜及铜合金粉末主流的制备方法有真空熔炼雾化制粉法(vacuum induction melting gas atomization, VIGA)^[16]、无坩埚雾化制粉法(electrode induction melting gas atomization, EIGA)^[17]、等离子雾化制粉法(plasma atomization, PA)^[18]、等离子旋转电极雾化法(plasma rotating electrode process, PREP)^[19],这 4 种方法都可以制备球形或者近球形金属粉末,图 1 是雾化装置结构示意图。不同制粉方法对比如表 1 所示^[20-22]。

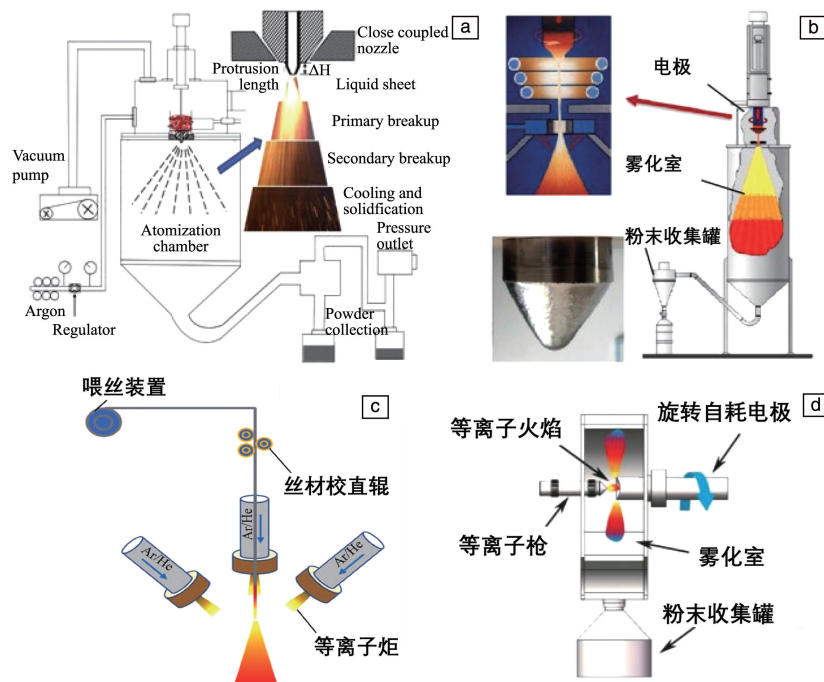


图 1 雾化装置结构示意图:(a) VIGA^[16], (b) EIGA^[17], (c) PA^[18], (d) PREP^[19]

Fig. 1 Schematic diagram of atomizing device structure: (a) VIGA^[16], (b) EIGA^[17], (c) PA^[18], (d) PREP^[19]

表 1 不同制粉方法技术对比^[20-22]Table 1 Technical comparison of different pulverizing methods^[20-22]

Pulverizing method	VIGA	EIGA	PA	PREP
Raw material	Element material, ingot, bar	Pre-alloyed bar	Wire	Pre-alloyed bar
Particle size distribution	Wide distribution, fine powder ratio medium	Wide distribution, fine powder ratio medium	Wide distribution, high proportion of fine powder	Narrow distribution, low proportion of fine powder
Production efficiency	≈200 kg/8 h	≈200 kg/8 h	<200 kg/8 h	200~400 kg/8 h
Powder morphology	Sphericity>80%	Sphericity>80%	Sphericity>85%	Sphericity>90%
Production cost	Low	High	High	Low

VIGA 又称冷壁坩埚气雾化制粉法，是当前全球应用最为广泛的金属粉末材料的先进制备技术。VIGA 方法特点有：① 不限制原料形状，② 可熔容量大、生产效率高，③ 细粉收得率高、球形度好，④ 适用合金种类范围广（例如铝及铝合金、碳钢、不锈钢、铜及铜合金等）^[23]。

EIGA 是在 VIGA 基础上产生的。该方法能够制备一些高活性的金属，具有能耗小、纯度高、生产效率高等特点^[24]。但该方法制备的粉末存在粘连、孔隙多等问题^[25]。

PA 是由加拿大 AP&C 公司最早实施推行的金属粉末制备方法^[16]。PA 制备的粉体具有球形度高、粒径分布范围宽、纯度高和含氧量低等特点，该方法同时可以制备一些活性金属和高熔点金属。但是由于其原材料要求是丝材，限制了较多难变形合金粉末的制备^[26]。

PREP 在 20 世纪 70 年代由美国开发，而后在俄罗斯得到发展和改进^[27]。PREP 是目前工业上制备 PBF 增材制造用高品质球形粉末的重要方法之一。与 GA 和 PA 粉末相比，PREP 粉末具有更高的球形度、更好的流动性和更窄的粒径分布，并且比 PA 成本低，更适合用于生产增材制造用粉末^[28]。

近年来，以西北有色金属研究院、郑州机械研究所等为代表的国内多家单位不断地技术攻关，打破了国外设备和技术封锁，开发了多台自主研发的工业级的 PREP 生产设备。我国 PREP 制粉技术经过近几十年的发展，在粉末品质、设备产能等方面取得了长足的进步，然而在细粉收得率、难熔金属粉末制备等方面与国外先进技术相比仍然存在一定差距。

国外铜金属粉末生产企业起步较早，发展时间长，开发了应用于多种增材制造技术的铜合金粉末体系。例如，加拿大 CNPC Powder 长期专注于研发金属粉体材料，已经生产出用于 SLM、SEBM 等增材制造设备的 CuCrZr 粉末、CuNi2CrSi 以及 CuSnZnPb 等合金粉末；2021 年，Digital Metal 公司推出了一种适用于 BJ 的纯铜粉末；德国 SLM Solutions 陆续上线 CuSn10、CuCrZr 等产品，同时该公司还

推出兼顾强度和导电导热性的 CuNi2SiCr 粉末，可用于模具和电气领域。我国增材制造技术发展相对较晚，粉末生产装备和技术长期受限于国外，高质量粉末生产商有限，是制约国内增材制造技术发展的一块短板。目前，有研增材技术有限公司推出了适用于 SLM 的高导电率纯 Cu 及 CuCrZr 粉末，并且该粉末在电气等领域取得重要应用。采用东莞市精研粉体科技有限公司自主研发的铜合金粉，通过 SLM 设备成功制备了高导电铜合金零件。西安赛隆增材技术股份有限公司基于 PREP 制备的紫铜粉末，结合 SEBM 技术实现了高导电高频淬火感应线圈的制备。现有主要增材制造用铜及铜合金粉末的供应企业和产品种类见表 2。

表 2 主要增材制造用铜及铜合金粉末生产企业和产品种类^[6]Table 1 Manufacturers and product categories of major copper and copper alloy powder for additive manufacturing^[6]

Enterprise	Location	Supply powder
Elementum	US	Cu
CNPC Powder	Canada	CuSnZnPb alloy
GKN Additive	UK	CuCrZr alloy
Infinite Flex	Germany	CuO1
HanaAMT	South Korea	Cu, Cu80Sn20, CuCr1Zr, CuNi2SiCr
Sandvik	Sweden	Cu, Cu-10Sn, Cu-15Sn
Eckart	Germany	Cu, CuNi3Si, CuAl10Fe5Ni5
Dongguan Hyper Tech Co., Ltd.	China	Red copper, bronze, brass
Jiangsu Vilory Advanced Materials Technology Co., Ltd.	China	Cu-10Sn, Cu-5Sn
Xi'an Sailong Metal Materials Co., Ltd.	China	Red copper

3 组织性能

根据能量源的不同，PBF 增材制造技术可分为 SLM

和 SEBM 2 种, 其工作原理如图 2 所示^[29, 30]: 首先, 将一层金属粉末均匀地预铺设在构建基板上, 随后由能量源(激光或电子束)按照预定的轮廓信息选择性地熔化预铺设的粉末, 加工出当前层的轮廓, 之后降低成形平台,

连续铺设新一层粉末后再进行下一层的加工过程。由于冶金过程与成形热历史特征并不相同, 2 种工艺制备的铜及铜合金的显微组织与力学性能存在一定差异, 因此本节分别阐述。

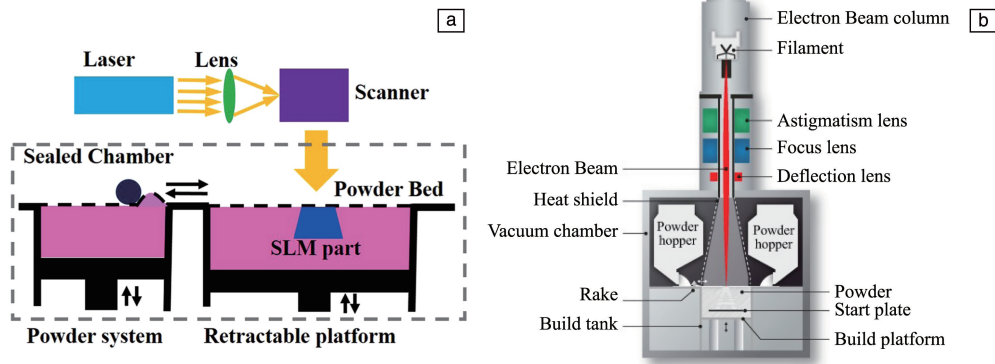


图 2 SLM(a)^[29] 和 SEBM(b)^[30] 原理图

Fig. 2 Principle schematic diagram of SLM (a)^[29] and SEBM (b)^[30]

3.1 SLM 成形铜及铜合金

SLM 成形过程中涉及许多物理现象, 影响因素众多, 工艺参数(激光功率、扫描速率、扫描间距等)、材料、粉末特性等, 都对成形件外观和组织性能有着巨大的影响^[31]。因此, 选择合适的参数对于获得几何形状、表面质量、力学性能和微观组织达标的部件至关重要^[32]。Maamoun 等^[33]研究发现高激光功率是提高熔速和增加部件相对密度的重要参数。除此之外, 由于高冷却速率和分层成形, 残余应力和裂纹是 SLM 工艺中存在的固有问题, 目前选择合适的激光扫描策略和基板温度能够有效降低翘曲变形和裂纹产生的风险^[34]。

Yan 等^[35]研究了激光线能量密度对 SLM 纯铜样品微观组织和力学性能的影响。如图 3 所示, 当线能量密度较低(通常低于 0.5 J/mm)时, 可以在成型件中发现大

量的缺陷; 随着线能量密度增加, 缺陷尺寸与数量随之减小; 测得的相对致密度随线能量密度的提高呈现先显著上升达到峰值后再缓慢下降的趋势。出现这种变化趋势的主要原因是: 当线能量密度较低时, 输入到熔池的能量不足, 熔池流动性差, 因此形成不规则孔隙; 随着线性能量密度的增加, 熔池的流动性变得更好, 因而孔隙率降低; 但随着线性能量密度的进一步增加, 熔融金属的对流运动和汽化现象变得突出, 更多的气体被困在熔池中无法逸出, 进而导致样品相对密度降低。参数优化实验表明, 最佳线能量密度为 0.50 J/mm, 此时纯铜试样相对密度为 (99.10±0.5)%, 表面粗糙度为 (12.72±4.5) μm。在最佳工艺条件下, 纯铜试样的显微硬度 (84HV_{0.05}) 和强度 (248 MPa) 达到最高值。

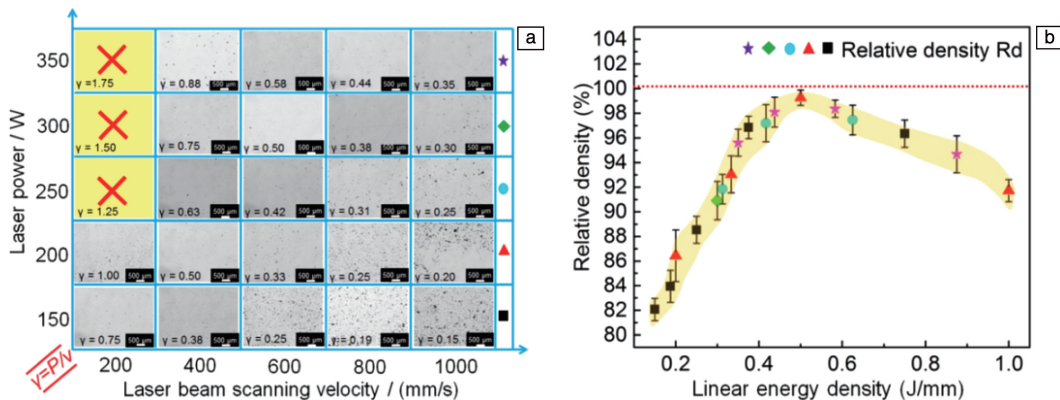


图 3 不同线能量密度下 SLM 纯铜样品的微观组织(a), SLM 纯铜样品线能量密度对相对密度的影响(b)^[35]

Fig. 3 Microstructure of SLM copper samples at different linear energy densities (a), the influence of linear energy density on relative density of SLM copper samples (b)^[35]

Guan 等^[36]采用近红外区 1060 nm 的 Nd:YAG 光纤激光器,以纯铜金属粉末为原料制备纯铜薄壁元件(图 4g),通过建模软件设计了一个厚度为 0.5 mm、长度为 20 mm 的方形薄壁结构,如图 4a 所示。图 4b 为薄壁表面的照片,呈现出金属光泽。图 4c~4f 为该成形元件在不同放

大倍数下的 SEM 形貌照片。当激光功率为 190 W,扫描速率为 500 mm/s 时,获得了致密度为 82%、显微硬度为 61.48HV_{0.2} 的纯铜试样。在该工艺参数下,进一步可以制备最小厚度为 0.2 mm 的纯铜薄壁组件。

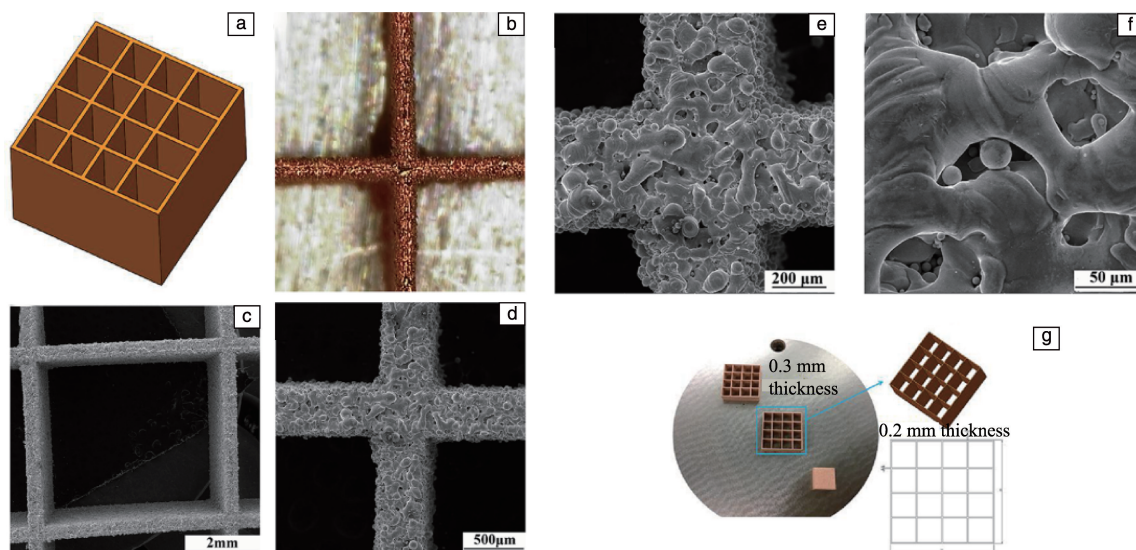


图 4 SLM 制备纯铜薄壁结构^[36]: (a)三维建模, (b)薄壁表面照片, (c~f)不同放大倍数下薄壁部件表面 SEM 形貌照片, (g)厚度为 0.2 和 0.3 mm 的薄壁件

Fig. 4 Thin-walled structure of pure copper prepared by SLM^[36]: (a) three-dimensional modeling, (b) surface images, (c~f) surface SEM images at different magnifications, (g) the thin wall components of 0.2 and 0.3 mm thickness

Qu 等^[37]开发了一种具有小激光光斑(25 μm)和更薄层高(10 μm)的高精度 SLM 系统,该系统可以在相对较低的激光功率下实现高分辨率和低粗糙度的纯铜元件的完全致密化。同时还采用薄壁和立方体块研究了成形参数对分辨率、粗糙度和性能的影响。结果表明,在激光功率为 200 W、扫描速率为 600 mm/s、扫描间距为 0.05 mm 的最佳参数下,可制备出具有复杂蜂窝结构且壁厚为 100 μm 的成品纯铜零件,零件顶部/侧面/底部表面粗糙度为 3.3/14.8/19.2 μm,相对密度为 99.6%、电导率为 76.1 %IACS。

相比传统锻造制备的 CuCrZr, SLM 制备的试样表现出更好的力学性能。Ma 等^[38]以雾化 CuCrZr 合金粉末为原料基于 SLM 制备了 CuCrZr 试样,该试样致密度达 99.14%,垂直于构建方向的表面的晶粒尺寸在 10~100 μm,且细小均匀。与锻造铜合金相比,SLM 制造的零件具有更高的塑性(25%)和相当的抗拉强度(321 MPa),但屈服强度较低。Salvan 等^[39]利用 SLM 工艺成功制备相对密度大于 99% 的 CuCrZr 样品,并研究了后处理对 CuCrZr 合金微观组织的影响。图 5a 和 5d 是采用 SLM 制备的 CuCrZr 样品水平建造方向和垂直建造方向的 SEM 照片,而 5b 和 5e 是其相应的 EBSD 照片,并插入了由不

同取向角定义的晶界与亚晶界。可以看出,晶粒具有近乎方形的形状,且边长为 100 μm,在某些情况下,会沿着扫描路径方向伸长。在水平平面上,平均晶粒尺寸为(115±60) μm,并可观察到大量的亚晶粒,图 5c 展示了亚晶粒的分布状况,呈现出高密度区域与低密度区域交错分布。如图 5d 和 5e 所示,该样品微观结构呈显著的各向异性,晶粒主要沿建造方向生长。与锻造 CuCrZr 合金不同的是,SLM 成形 CuCrZr 合金微观结构显示为柱状晶粒,存在直径为(294±32) nm 的凝固胞,位错密度更高,并且处于过饱和状态,没有微米或纳米级 Cr 颗粒沉淀,如图 5f 所示。经过时效硬化处理后,其强度显著(硬度=184HV₁,屈服强度=527 MPa,极限抗拉强度=585 MPa)提高,同时呈现出良好的塑性(14%)和导电性(42 MS/m)。Guan 等^[40]利用 SLM 技术也制备出了综合性能良好的 CuCrZr 合金。

Wang 等^[41]采用 SLM 技术制备了 Cu-15Ni-8Sn 合金零件,对比分析了它与铸锭样品的微观组织和元素偏析情况的差异。通过图 6a~6c 可以看出,SLM 工艺可以大大减少 Cu-15Ni-8Sn 合金粉末中的 Sn 偏析,成形件组分分布更加均匀。相比铸件,SLM 成形件表现出更优的强塑性(如图 6d),且后续不需经固溶处理或冷加工,可直

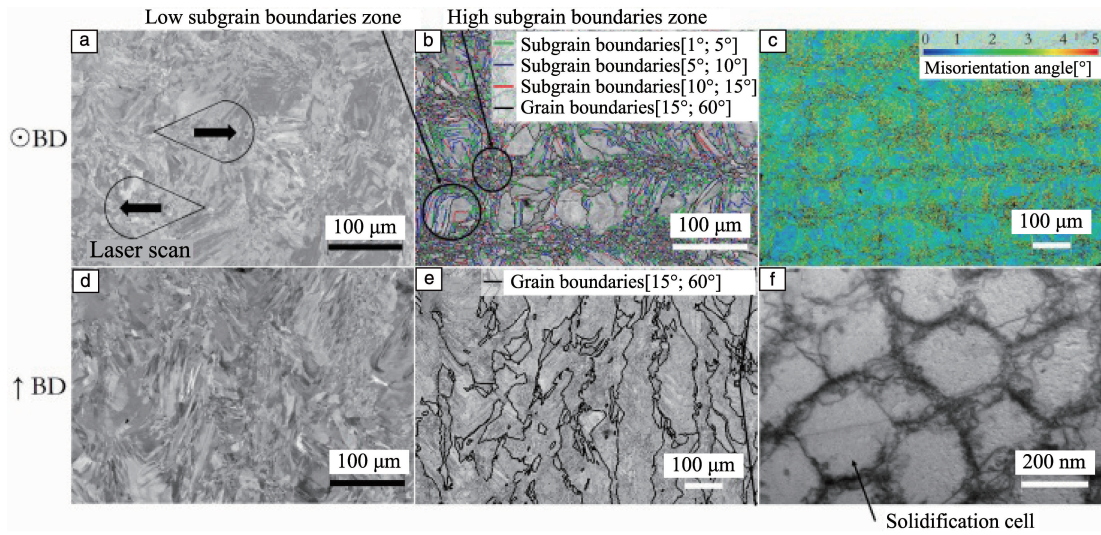


图 5 SLM 成形 CuCrZr 样品水平建造方向(a)和垂直建造方向(d)的 SEM 照片, 图 5a 和 5d 晶粒和亚晶粒叠加边界的 EBSD(b, e) 照片, 图 5a 的 Kernel average misorientation 照片(c), 凝固的胞状晶 TEM 照片(f)^[39]
 Fig. 5 SEM images of as-built SLM CuCrZr sample in the horizontal building direction (a) and vertical building direction (d), EBSD image of figure 5a and 5d superimposed with grain and subgrain boundaries (b, e), KAM map of figure 5a (c), TEM image of the solidification cells (f)^[39]

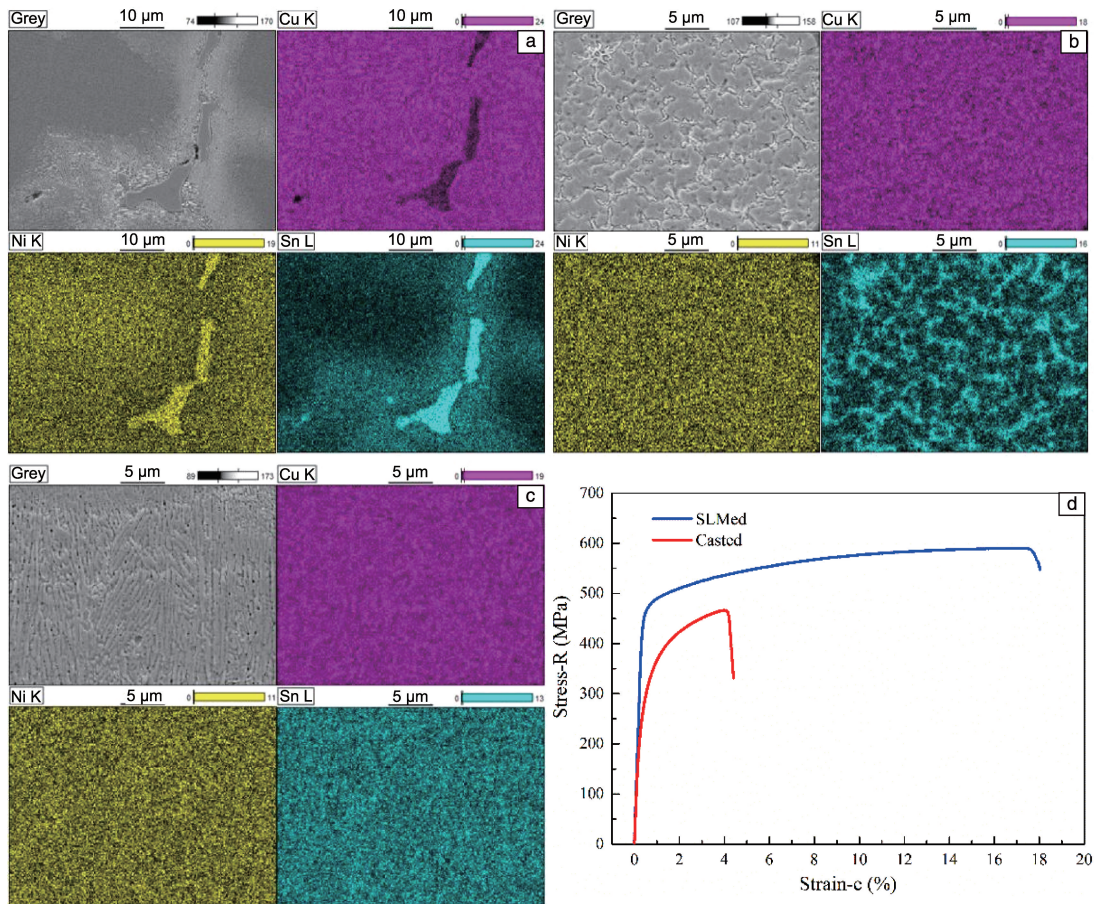


图 6 铸锭、合金粉末、SLM 制造 Cu-15Ni-8Sn 合金零件 EDS 面扫描结果(a~c)和拉伸曲线(d)^[41]
 Fig. 6 EDS mapping images (a~c) and tensile curves (d) of ingot, alloy powder and SLM manufactured Cu-15Ni-8Sn alloy parts^[41]

接通过时效处理进一步调控组织、优化力学性能,有利于降低生产成本。Popovich 等^[32]采用 SLM 技术成功地制备了相对密度较高的 Cu-Cr-Zr-Ti 合金试样。结果发现,铜合金试样晶粒沿着构建方向拉长,尺寸在 30~250 μm ,且平行于构建方向的样品显示出的极限抗拉强度和断裂伸长率略高于垂直构建方向的样品。

此外,在高激光反射率纯铜粉中加入少量亚微米级 Co 粒子可提高其激光吸收率,同时在快速凝固过程中可进一步细化晶粒,有助于 SLM 增材制造技术制备高致密度(99.8%)高强度铜合金。Liu 等^[42]发现,当 Co 添加量小于 4.75%(质量分数,下同)时,Cu-Co 合金的微观结构以粗柱状晶粒为主,Co 添加量大于 4.75%时,熔池中心出现不均匀柱状晶和等轴晶。结构不均匀的 Cu-Co 合金的抗拉强度为 (381.4 ± 2.9) MPa,伸长率为 $(31.6 \pm 1.3)\%$ 。此外,后热处理工艺对 Cu-Co 合金强度和塑性的改善也有一定的帮助。

综上,SLM 技术能够实现高致密度复杂结构铜及铜合金构件的高精度制备。然而,铜的高导热性、高反射率和易氧化等热物理特性仍然会对其 SLM 稳定成形过程造成一定影响,进而限制了 SLM 制备铜合金的进一步发展,下文将对此详细论述。

3.2 SEBM 成形铜及铜合金

SEBM 技术与 SLM 技术成形过程和原理相似,不同的是 SEBM 技术以电子束为能量源,由于电子受到材料光学反射的影响很小,材料对电子的吸收率最高可达 90%,因此,SEBM 技术能够有效改善铜对激光高反射的问题,比 SLM 在铜及铜合金的高效稳定成形方面更具优势^[43]。

Lodes 等^[44]研究在不同能量密度下 SEBM 成形纯

Cu。发现当能量密度过低和过高时,都不利于 Cu 的成形。当能量过低时,部分区域没有完全熔化,有明显的气孔存在,且层间结合不紧密出现微裂纹;当能量密度过高时,粉末容易粘附并引发“多孔烧结”现象。Dadba-khsh 等^[45]对纯 Cu SEBM 工艺进行了系统的分析和优化。当粉末预热温度在 400 $^{\circ}\text{C}$ 左右以及采用较低的扫描间距(100 μm)时,有助于制造顶部表面光滑、几何外形稳定且致密的零件。Ledford 等^[46]采用数值模拟方法,并对 SEBM 制备纯 Cu 样品的过程进行实时监测,以探究熔池冷却速率和熔池温度对成品质量的影响,结果发现熔池温度和冷却速率是影响气孔、裂纹等缺陷形成的关键因素。

黄柯等^[47]采用 SEBM 成形 CuAl10Fe3 铜合金块体试样。如图 7 所示,试样主要物相为 FCC 结构的基体 α 相和 BCC 结构的硬脆 γ_2 相,以及纳米级弥散分布的富铁 K 相,且前两者呈片层交替分布。图 7c 和 7d 为中等倍数放大的截面 SEM 照片,可以直接观察到上述微结构特征。

Raab 等^[48]制备了致密度为 99.91% 的纯铜试样,并探究孔隙率对其导电性的影响。图 8a 显示了不同能量密度与孔隙特征之间的关系:在能量密度较低的情况下,试样显示出非圆形、相互连接的孔隙;随着能量密度提高,试样显示出圆形孔隙且孔洞数量逐渐减少。此外,由于孔隙的增加会导致可导电的材料截面减小,因此导致导电性显著降低,如图 8b 所示。

Ramirez 等^[49]采用 SEBM 制备了密度为 0.73~1.70 g/cm^3 的开孔铜网结构和密度为 0.73~6.67 g/cm^3 的泡沫铜网结构。这 2 种结构铜网比表面积大、热导率高,可进行

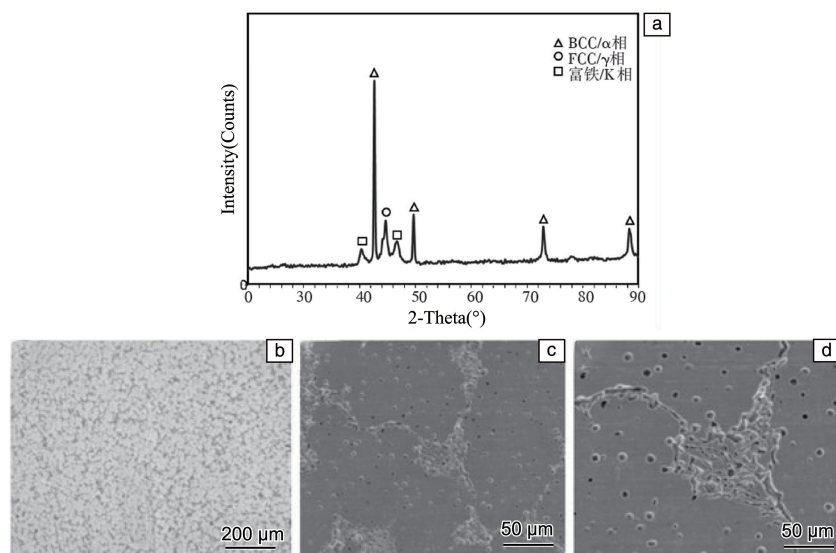


图 7 SEBM 成形 CuAl10Fe3 铜合金 XRD 图谱(a)以及截面 OM(b)和 SEM(c, d)照片^[47]

Fig. 7 XRD pattern (a), cross-section OM image (b) and SEM images (c, d) of SEBM formed CuAl10Fe3 copper alloy^[47]

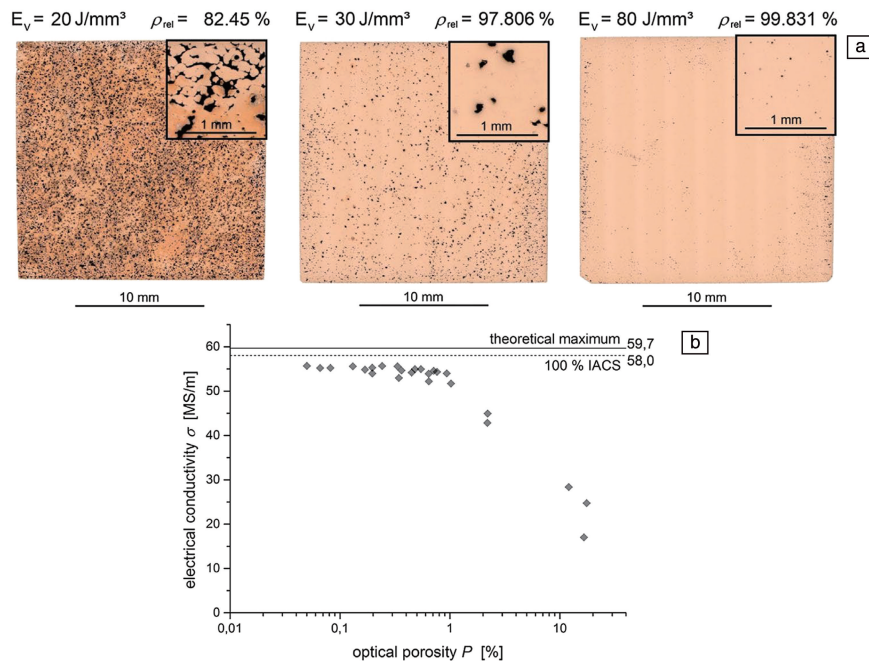


图 8 不同体积能量密度下 SEBM 成形试样的显微照片 (a) 以及电导率与孔隙度之间的关系 (b)^[48]

Fig. 8 Micrographs (a) and the relationship between conductivity and porosity (b) of samples SEBMed under different volume energy densities^[48]

热量的高效传递，并且开放式蜂窝结构组件在新型、复杂、多功能的电气和热管理系统，特别是在复杂的单片热交换设备方面具有相当大的应用潜力。他们还利用含有高密度 Cu_2O 沉淀物的低纯度雾化铜粉制备了具有特殊沉淀-位错微结构的构件，使 SEBM 制造的铜基合金的硬度 ($83\text{HV}_{0.1}$) 较纯铜粉末 ($72\text{HV}_{0.1}$) 与成形纯铜试样 ($57\text{HV}_{0.1}$) 更高^[50]。Guschlbauer 等^[51] 通过 SEBM 方法对纯度为 99.95% 的纯铜粉末进行成形，制备出的试样导电率甚至超过 58 MS/m ($>100\% \text{ IACS}$)。就力学性能而言，发现 SEBM 成形铜的拉伸力学性能存在明显的各向异性，其沿沉积方向的抗拉强度和断裂伸长率分别约为 180 MPa 和 60% ，存在进一步改善的空间。

综上，相比于 SLM 技术，SEBM 制备铜及铜合金的核心优势在于它能够高效熔化 (约 0.5 kg/h) 铜及铜合金，同时一样可稳定成形具有较好相对密度、抗拉强度、导电性和导热性的零部件。然而，电子束的束斑尺寸 ($100\ \mu\text{m}$) 通常大于激光束光斑直径 ($\leq 50\ \mu\text{m}$)，因而 SEBM 成形件的精度和表面质量较 SLM 成形件相对较差，在制备薄壁、翅片、小特征、精度高的复杂形状零件方面存在不足。此外，SLM 设备市场发展相对成熟，国内以西安铂力特增材技术股份有限公司、湖南华曙高科技股份有限公司、北京汉邦高科数字技术股份有限公司等为代表的企业近年来不断推出了具有较高可控性与稳定性且价格竞争力强劲的商用设备。

4 存在问题

PBF 增材制造技术制备铜及铜合金的优势日益突显，产品也显示出高的致密度和较好的力学性能和电气性能。然而，与其他金属材料相比，铜及铜合金存在激光反射率高、热导率大和易氧化等问题，增材制造成形过程仍面临着严峻挑战。

4.1 激光反射率高

对于激光热源来说，在增材制造铜及铜合金的过程中面临的主要问题是激光反射率高^[52]。高反射率 (激光吸收率 $<10\%$) 会使用于熔化材料和产生稳定熔池的能量减少，导致铜合金成形效率极低且制造成本高，进一步因成形件致密度较低影响其力学、导电导热性能，严重阻碍了 PBF 增材制造复杂铜合金零部件的大规模市场应用^[53]。随着激光设备的发展，一般通过提高激光设备功率来增加金属粉末的可吸收能量，但是这对激光器功率提出了更高的要求并且高功率的激光被反射容易造成设备损害，这种方法在经济上不太可持续和可靠^[54]。因此，一些研究者如 Jadhav 等^[55, 56] 和 Lindstrom 等^[57] 提出通过对铜粉表面改性来克服激光吸收率低的问题，成功地将铜粉材料的激光反射降低了 67% ，在一定程度上提高了成形件的致密度。但这种方法存在包覆不均匀，破坏粉体球形度等问题，同时也增加了工艺流程和成本。

另外一种方法是使用铜吸收率更高的绿激光 (短波吸收率可达 $40\% \sim 60\%$) 作为能量源。绿激光可在较大程度

上提高 SLM 成形铜及铜合金的效率以及致密度^[52, 58]。但目前绿激光器设备的进口受制于美国，且国产短波激光器的制造仍然存在较大的困难，需要大量的时间与精力进行技术开发。

4.2 热导率大

铜本身热导率较大(397 W/(m·K))，无论利用哪种加工方法都无法有效回避这一问题。和激光吸收率低一样，高热导率阻碍了能量的有效存储，导致在凝固过程中热量损失严重，影响粉末熔化和层间熔合，从而使采用激光作为热源增材制造的 Cu 样品出现裂纹、孔隙等缺陷，这对成形件的致密度和力学性能都产生很大的影响^[59]。在铜粉中加入少量导热系数低的合金元素来降低铜的导热率可有效改善材料可加工性，从而获得具有高致密度的增材制造铜合金零部件，但不同合金成分的引入势必带来组织不均匀性与力学性能分散的风险。

4.3 易氧化

作为金属增材制造产业链的重要环节，用于 PBF 增材制造的金属粉体的制备及供应深受业界重视。铜粉颗粒容易结块，使得整体流动性降低，阻碍粉末沉积。同时，铜对氧化敏感，在运输存储过程易暴露在空气中而产生氧化物，容易造成试样的成形精度和力学性能的降低^[59]。Frigola 等^[60]发现 Cu 原材料粉末的氧含量会对增材制造样品的导电率产生显著影响，氧含量较低时可制备致密度高达 98.6%，同时电导率达 97 %IACS，热导率达 390 W/(m·K)的纯铜试样。Guschlbauer 等^[61]使用含氧量高的粉末生产的样品显示出裂纹，而采用含氧量低的粉末的样品没有裂纹。表 3 为 3 种 Cu 粉末的氧、磷含量，图 9 为使用上述不同氧含量 Cu 粉制备的试样的显微照片及缺陷数量统计结果。因此，必须严格控制粉末的氧含量，在整个制造过程中对它进行特殊处理和储存。国家标准化管理委员会现制定了《增材制造用铜及铜合金粉》材料标准^[62]，但在运输和存储的过程中还应制定相应的严格标准来防止原料出现氧化结块而对成形件性能造成影响。

表 3 粉末的氧磷含量^[61]

Table 3 Oxygen and phosphorus content of the powders(w / %)^[61]

Impurities	Powder I	Powder II
Oxygen (as received)	0.0145±0.0012	0.0188±0.0000
Oxygen (used)	0.0235±0.0014	0.0545±0.0009
Phosphorous	<0.001	<0.005

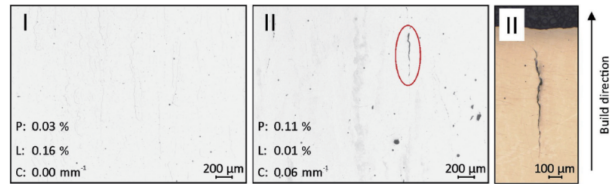


图 9 不同氧含量铜粉(表 3)制备试样的显微照片及缺陷数量^[61]：孔隙度(P)，未熔合部分(L)，裂纹密度(C)

Fig. 9 Micrographs and defects number of samples prepared from copper powder with different oxygen contents in table 3 (porosity (P), percent of lack of fusion (L), crack density (C))^[61]

5 推广应用

随着 PBF 增材制造技术的逐渐发展和成熟，制备的传热、导电用铜及铜合金零件也逐步在航空航天、电力、交通运输、国防工业以及医疗等多领域初步应用。

5.1 传热零件

铜及铜合金是热交换器、管道和散热器等传热部件的理想材料^[63]。例如，火箭发动机燃烧室和喷管夹层结构均采用铜合金制造^[5]。传统铸造方法生产具有高效传/换效率的复杂结构传热零件存在极大困难。2015 年，美国 NASA 的 LCUSP 项目基于 SLM 技术开发了 E2 火箭发动机 Cu8Cr4Nb 铜合金推力室夹层结构的增材制造工艺(图 10)^[64]。目前 SLM 成形 Cu8Cr4Nb 的工艺已经相对成熟，并逐步开始实现商业化供应^[65]。此外，国内西安航天发动机有限公司、首都航天机械有限公司等也都针对火箭发动机铜合金部件进行了 PBF 增材制造技术相关研究。

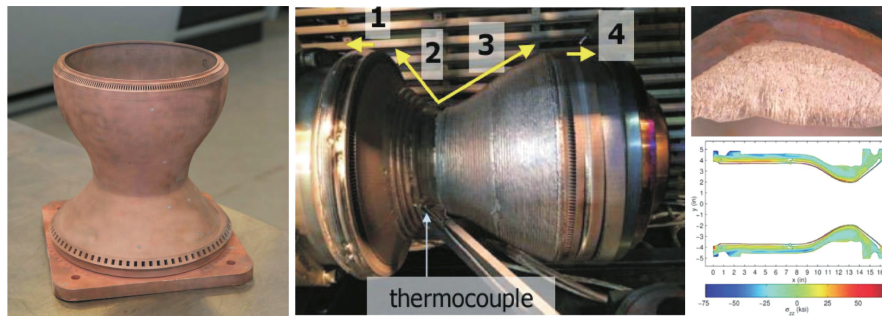


图 10 SLM 成形的全尺寸铜合金推力室^[64]

Fig. 10 Full-scale copper alloy thrust chamber formed by SLM^[64]

增材制造技术能够有效解决制备整体、复杂件的难题,这对逆变器、化学微反应器、电力电子设备散热器的设计和开发也产生了积极影响。内布拉斯加大学 Constantin 等^[66]采用 SLM 技术,在 400 W 中等功率下成功地制备了带有螺旋和弯曲多孔管结构的柱状散热器(图 11a 和 11c)。通过研究散热片冷却的热电子芯片的温度分布,比较了该散热片与商用散热片的散热性能,如图 11b 所示,结果发现,这种大表面积散热器比商业散热器(COM 柱状散热器)冷却效率高 45%。

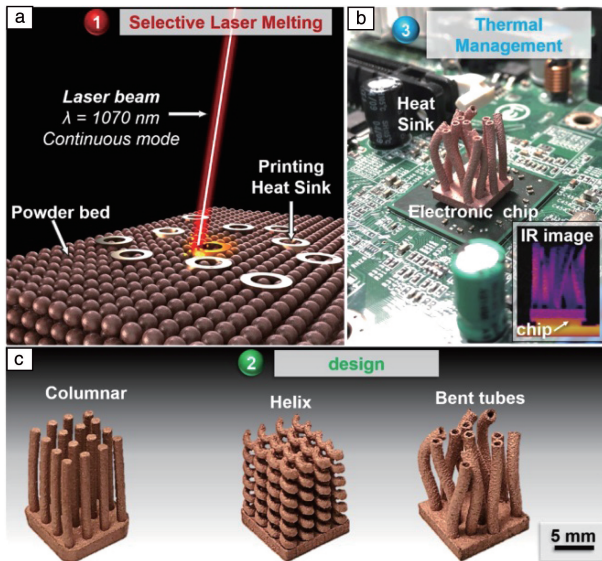


图 11 Cu 散热器的 SLM 工艺示意图(a),打印散热器在电子芯片上的照片(b),3 种复杂形状散热器的结构照片:柱状、螺旋形、弯曲管(c)^[66]

Fig. 11 SLM process diagram of printing Cu radiator (a), image of printing radiator on electronic chip (b), images of radiator of three complex structure: columnar, helix, bent tubes (c)^[66]

5.2 导电零件

除散热和热交换器件外, PBF 增材制造铜及铜合金在电机绕组中也得到一定应用。增材制造技术为电机定子绕组设计带来更高自由度,使凹槽中的铜含量更大,这意味着线匝拥有最大横截面和较小的电阻,可减少损耗并改善绕组的热耦合。德国 Additive Drives 公司与美国 H3X 公司基于 SLM 技术制造了赛车纯铜电动机定子绕组^[67]。

英国 GNK 公司开发了从材料、设计、制备、后处理到质量控制的一系列纯铜线圈 PBF 增材制造工艺,实现了电感线圈的整体成形^[6]。与焊接弯曲线圈相比, PBF 增材制造线圈的耐用性至少提高了 2 倍。德国金特霍勒研究学院 Szemkus 等^[68]采用 SLM 制备了 Cu-Cr 电触头,如图 12 所示。

西班牙 GH Induction 公司基于 SEBM 技术推出了铜金属产品 3D PCoil 感应器并为它申请了专利。这种一体



图 12 SLM 制备的 Cu-Cr 电触头^[68]

Fig. 12 Cu-Cr contact processed by SLM^[68]

式结构消除了焊接或钎焊缝薄弱环节,使产品致密度达 100%。同时提高了产品冷却效率,使其使用寿命延长 400%,完全适用于复杂零件制造,有望在轮毂、曲轴、传动系统、回转支承等场景实现规模化应用。

6 结 语

以粉末床熔融 (powder bed fusion, PBF) 为代表的增材制造是推动现代制造业快速发展的一项突破性技术,受到研究者的广泛关注。PBF 制备的铜及铜合金零部件在成形工艺、表面质量、微观结构以及力学、传导性能等方面都取得了较大进展,例如,成形的铜及铜合金零部件致密度可达 99% 以上,电导率大于 100 % IACS。但对 PBF 增材用合金体系及零部件高质量制备等的研究还不够深入。为了能够高效低成本获得高致密度、无缺陷且力学及导电、导热性能优异的铜及铜合金零部件,满足航空航天、能源动力等关键领域的未来发展需求,还需要对以下几个方面进行更多探索和研究。

(1) PBF 增材专用铜合金粉末种类。当前商用粉末主要集中在纯铜、Cu-Cr 合金、Cu-Sn 合金等有限体系的数个牌号,这限制了增材制造铜合金零部件的创新应用。应更着重对新型激光吸收率高、耐热高强高导及耐氧化的增材制造专用铜粉与相应制粉技术进行开发。

(2) 铜及铜合金零部件 PBF 增材制造残余应力控制。当前报道的高致密度稳定成形工艺尚处于实验室较小尺寸样件阶段,在更大尺寸零部件更长时间的成形过程中还是容易因局部残余应力较高出现变形、开裂等缺陷,难以满足零件的服役性能。当前,可以结合数值模拟、中子散射等技术来分析残余应力分布特征与演变规律,并快速确立出铜及铜合金零部件的稳定 PBF 成形工艺参数。

(3) 其他问题。比如铜及铜合金 PBF 增材制造成形精度有限、成形件表面粗糙度较大等不足。一方面,可将 PBF 增材制造技术与其他工艺相结合,例如,前预

热、超声、搅拌摩擦、电磁场与激光复合等, 充分发挥各工艺特点, 进一步提高铜及铜合金零件的质量和精度; 另一方面, 可开发基于不同成形原理的金属增材制造方法来满足铜及铜合金零件的高质量制备需求。

参考文献 References

- [1] 邓怀波, 陈玉华, 陈伟, 等. 精密成形工程[J], 2018, 10(5): 95-101.
DENG H B, CHEN Y H, CHEN W, *et al.* Journal of Netshape Forming Engineering[J], 2018, 10(5): 95-101.
- [2] SYED-KHAJA A, STECHER J, ESFANDYARI A, *et al.* Applied Mechanics and Materials[J], 2016, 856: 188-194.
- [3] TRAN T Q, CHINNAPPAN A, LEE J K Y, *et al.* Metals[J], 2019, 9(7): 756.
- [4] SHAPIRO A A, BORGONIA J P, CHEN Q N, *et al.* Journal of Spacecraft and Rockets[J], 2016, 53(5): 952-959.
- [5] BLAKEY-MILNER B, GRADL P, SNEDDEN G, *et al.* Materials & Design[J], 2021, 209: 110008.
- [6] 王晓燕. 铜金属 3D 打印白皮书第二版[M]. 上海: 3D 科学谷, 2021.
WANG X Y. Whitepaper of Copper 3D Printing V2[M]. Shanghai: 3D Science Valley, 2021.
- [7] LI W, YANG K, YIN S, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2018, 34(3): 440-457.
- [8] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, *et al.* Acta Materialia[J], 2016, 117: 371-392.
- [9] THOMPSON S M, BIAN L, SHAMSAEI N, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2015, 8: 36-62.
- [10] YADAV S, PAUL C P, JINOOP A N, *et al.* Journal of Manufacturing Processes[J], 2020, 58: 984-997.
- [11] LI M, HUANG J, FANG A, *et al.* Journal of Manufacturing Processes[J], 2021, 70: 205-213.
- [12] Wohlers Associates. Wohlers Report 2024: Analysis, Trends, Forecast-3D Printing and Additive Manufacturing State of The Industry [R/OL]. (2024-04-03) [2024-12-12]. <https://wohlersassociates.com/product/wr2024/>.
- [13] SILBERNAGEL C, GARGALIS L, ASHCROFT I, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2019, 29: 100831.
- [14] XIA L Q, CHEN G, ZHENG L Y, *et al.* Materials Research Express[J], 2020, 7(10): 106509.
- [15] BRIKA S E, LETENNEUR M, DION C A, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2020, 31: 100929.
- [16] WEI M, CHEN S, SUN M, *et al.* Powder Technology[J], 2020, 367: 724-739.
- [17] 高正江, 周香林, 李景昊, 等. 热喷涂技术[J], 2018, 10(3): 1-9.
GAO Z J, ZHOU X L, LI J H, *et al.* Thermal Spray Technology[J], 2018, 10(3): 1-9.
- [18] 黄晓刚, 何勇, 王健, 等. 粉末冶金工业[J], 2022, 32(3): 34-43.
HUANG X G, HE Y, WANG J, *et al.* Powder Metallurgy Industry[J], 2022, 32(3): 34-43.
- [19] 吴文恒, 王涛, 范珂. 机械工程材料[J], 2021, 45(11): 76-83.
WU W H, WANG T, FAN D. Materials for Mechanical Engineering[J], 2021, 45(11): 76-83.
- [20] 任庆国, 姚志浩, 董建新, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(10): 3617-3629.
REN Q G, YAO Z H, DONG J X, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(10): 3617-3629.
- [21] GUO R P, XU L, ZONG B Y P, *et al.* Acta Metallurgica Sinica[J], 2017, 30(8): 735-744.
- [22] 冯骏骁, 左野, 王勇, 等. 真空[J], 2022, 59: 87-92.
FENG J X, ZUO Y, WANG Y, *et al.* Vacuum[J], 2022, 59: 87-92.
- [23] 陈喜, 王小宇, 刘奇, 等. 稀有金属[J], 2017, 41(1): 94-101.
CHEN X, WANG X Y, LIU Q, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals[J], 2017, 41(1): 94-101.
- [24] 夏敏, 汪鹏, 张晓虎, 等. 物理学报[J], 2018, 67(17): 41-51.
XIA M, WANG P, ZHANG X H, *et al.* Acta Physica Sinica[J], 2018, 67(17): 41-51.
- [25] 邹宇, 廖先杰, 赖奇, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(11): 1093-1101.
ZOU Y, LIAO X J, LAI Q, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(11): 1093-1101.
- [26] 马剑雄, 夏张文, 周伟民. 金属加工(热加工)[J], 2022(3): 22-27.
MA J X, XIA Z W, ZHOU W M. Machinist Metal Forming[J], 2022(3): 22-27.
- [27] ANTONY L V M, REDDY R G. Metal Powders[J], 2003, 55(3): 14-18.
- [28] NIE Y, TANG J, YANG B, *et al.* Advanced Powder Technology[J], 2020, 31(5): 2152-2160.
- [29] WU Y, SUN K, YU S, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2021, 37: 101666.
- [30] GALATI M, IULIANO L. Additive Manufacturing[J], 2018, 19: 1-20.
- [31] YAP C Y, CHUA C K, DONG Z L, *et al.* Applied Physics Reviews[J], 2015, 2(4): 041101.
- [32] POPOVICH A, SUFIAROV V, POLOZOV I, *et al.* Materials Letters[J], 2016, 179: 38-41.
- [33] MAAMOUN A H, XUE Y F, ELBESTAWI M A, *et al.* Materials (Basel)[J], 2018, 11: 122343.
- [34] 宋长辉, 付厚雄, 严仲伟, 等. 中国激光[J], 2022, 49(14): 1402801.
SONG C H, FU H X, YAN Z W, *et al.* Chinese Journal of Lasers[J], 2022, 49(14): 1402801.
- [35] YAN X, CHANG C, DONG D, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2020, 789: 139615.
- [36] GUAN J, ZHANG X, JIANG Y, *et al.* Rapid Prototyping Journal[J],

- 2019, 25(18): 1388-1397.
- [37] QU S, DING J, FU J, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2021, 48: 102417.
- [38] MA Z, ZHANG K, REN Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 828: 154350.
- [39] SALVAN C, BRIOTTET L, BAFFIE T, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2021, 826: 141915.
- [40] GUAN P, CHEN X, LIU P, *et al.* Materials Research Express[J], 2019, 6(11): 1165.
- [41] WANG J, ZHOU X L, LI J, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2020, 31: 100921.
- [42] LIU Y, ZHANG J, TAN Q, *et al.* Acta Materialia [J], 2021, 220: 117311.
- [43] 杨睿. 电子束选区熔化 3D 打印铜成形工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
- YANG R. The Research on the Forming Process by Selective Electron Beam Melting 3D Printing of Copper[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [44] LODES M A, GUSCHLBAUER R, KÖRNER C. Materials Letters [J], 2015, 143: 298-301.
- [45] DADBAKHSH S, ZHAO X, CHINNAPPAN P K, *et al.* CIRP Annals [J], 2022, 71(1): 201-204.
- [46] LEDFORD C, ROCK C, TUNG M, *et al.* Procedia Manufacturing[J], 2020, 48: 828-838.
- [47] 黄柯, 张昌松, 赵阳, 等. 模具制造[J], 2019, 19(3): 86-90.
- HUANG K, ZHANG C S, ZHAO Y, *et al.* Die Mould Manufacture [J], 2019, 19(3): 86-90.
- [48] RAAB S J, GUSCHLBAUER R, LODES M A, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2016, 18: 1661-1666.
- [49] RAMIREZ D A, MURR L E, LI S J, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2011, 528: 5379-5386.
- [50] RAMIREZ D A, MURR L E, MARTINEZ E, *et al.* Acta Materialia [J], 2011, 59: 4088-4099.
- [51] GUSCHLBAUER R, MOMENI S, OSMANLIC F, *et al.* Materials Characterization[J], 2018, 143: 163-170.
- [52] REN Z, ZHANG D Z, FU G, *et al.* Materials & Design[J], 2021, 207: 109857.
- [53] 任乃飞, 林康, 张志研, 等. 中国激光[J], 2016, 43(3): 58-65.
- REN N F, LIN K, ZHANG Z Y, *et al.* Chinese Journal of Lasers[J], 2016, 43(3): 58-65.
- [54] JADHAV S D, DADBAKHSH S, VLEUGELS J, *et al.* Materials(Basel)[J], 2019, 12(15): 2469-2486.
- [55] JADHAV S D, DHEKNE P P, DADBAKHSH S, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2020, 35: 101418.
- [56] JADHAV S D, DHEKNE P P, BRODU E, *et al.* Materials & Design [J], 2021, 198: 109369.
- [57] LINDSTROM V, LIASHENKO O, ZWEIACKER K, *et al.* Materials (Basel)[J], 2020, 13(16): 3493-3505.
- [58] NORDET G, GORNY C, MAYI Y, *et al.* Optics & Laser Technology [J], 2022, 147: 107612.
- [59] EL-WARDANY T I, SHE Y, JAGDALE V N, *et al.* Journal of Electronic Packaging[J], 2018, 140(2): 20907.
- [60] FRIGOLA P, HARRYSSON O A, HORN T J, *et al.* Advanced Materials & Processes[J], 2014, 172(7): 20-24.
- [61] GUSCHLBAUER R, BURKHARDT A K, FU Z, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2020, 779: 139106.
- [62] 中国有色金属工业协会. 增材制造用铜及铜合金粉: GB/T 41882-2022[S]. 北京: 国家市场监督管理总局, 2022.
- China Non-Ferrous Metals Industry Association. Copper and Copper Alloy Powders for Additive Manufacturing: GB/T 41882-2022[S]. Beijing: State Administration for Market Regulation, 2022.
- [63] SCIACCA G, SINICO M, COGO G, *et al.* Materials & Design[J], 2022, 214: 110415.
- [64] 左蔚, 宋梦华, 杨欢庆, 等. 火箭推进[J], 2018, 44(2): 55-65.
- ZUO W, SONG M H, YANG H Q, *et al.* Journal of Rocket Propulsion [J], 2018, 44(2): 55-65.
- [65] de GROH H C, ELLIS D L, LOEWENTHAL W S. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2008, 17: 594-606.
- [66] CONSTANTIN L, WU Z, LI N, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2020, 35: 101268.
- [67] 马伟明, 王东, 程思为, 等. 中国电机工程学报[J], 2016, 36(8): 2025-2035.
- MA W M, WANG D, CHENG S W, *et al.* Proceedings of the CSEE [J], 2016, 36(8): 2025-2035.
- [68] SZEMKUS S, KEMPF B, JAHN S, *et al.* Journal of Materials Processing Technology[J], 2018, 252: 612-617.

(编辑 费蒙飞)