DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230548

热电材料 Cu_2Se 的选区激光熔化制备及其组织性能研究

张林杰，成培鑫，王 祥，龙 健，宁 杰
（西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室，陕西 西安 710049）

摘 要：选区激光熔化（selective laser melting，SLM）制备热电材料 Cu_2Se 的主要问题包括激光的高能密度热源作用下 Se 元素易发生烧损、难以找到市售用于 3D 打印的 Cu_2Se 粉末等，目前鲜有学者采用 SLM 进行中温热电材料 Cu_2Se 的制备。本研究采用激光诱导高温自蔓延反应+球磨法自主制备了流动性良好的可用于 SLM 增材制造的 Cu_2Se 粉末。在优化工艺参数下获得了表面平整、力学性能良好、热电性能优异的 Cu_2Se 热电材料增材件。结果表明，SLM 制备的 Cu_2Se 块体在水平与垂直方向上的晶粒生长具有明显各向异性。垂直截面中晶粒主要为沿沉积方向生长的细长的长度约为几十微米的柱状晶，水平截面为尺寸约为几十微米的等轴晶。水平截面上晶界处存在纳米尺度的微孔缺陷。673 K 的温度下垂直和水平方向测得的热电优值分别为0.75和0.33。沿垂直和水平方向最大抗压强度分别为125.08和42.69 MPa。增材件平均显微硬度（HV）为 628.4 MPa。本研究制备的 Cu_2Se 沿垂直方向与传统方式制备的 Cu_2Se 材料热电性能相当，力学性能良好，表明采用 SLM 制备 Cu_2Se 热电材料可行。研究结果为中温热电材料 Cu_2Se 及其器件的制备提供了一种新的选择。

关键词：Cu_2Se；热电材料；SLM；微观结构；性能
中图法分类号：TB34 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2024)11-3158-11

目前，化石能源普遍存在利用率低的问题，超过 60%的能量以废热形式浪费，热电转换技术可以极大改善这一问题[1-2]。热电转换技术以 Seebeck 效应和 Peltier 效应为理论基础，通过热电材料可实现热能与电能之间的相互转换[3]。由于热电转换技术具有设备体积小、无污染、结构简单等优点，在国防、发电、汽车等领域具有广泛的应用前景[4-6]。

常见中温热电材料（主要用于 500~800 K）Cu_2Se 因环保清洁、价格低廉、热电优值高且化学性质稳定而成为中温热电材料 PbTe 最具前景的替代方案[7-13]。2012 年，Liu 等人[10]在真空环境加热熔化铜粉和硒粉，冷却后将铸锭磨成粉末在 65 MPa 压力下进行放电等离子烧结制备了 Cu_2Se 热电材料，在 1000 K 时测得热电优值（thermoelectric merit，ZT）为 1.5，并发现 β-Cu_2Se 相独特的晶体结构是导致其优异热电性能的原因，成功开辟了 Cu_2Se 这一全新的热电材料体系。

目前热电材料主要通过区熔、热压、烧结等方式进行制备[14-17]。Sun 等人[18]分别在高压+氢气/氮气的条件下使用热压方式制备了 Cu_2Se 热电材料。最终在室温下测得最大热电优值为 0.25。Rudradawong 等人[19]采用微波混合加热制备了 Cu_2Se 并研究了微波混合加热的反应时间对 Cu_2Se 热电材料微观结构的影响。在微波反应时间为 10 min 时，Cu_2Se 热电材料达到最高的 ZT 值 0.3（523 K）。Li 等人[20]在真空下加热熔化制备了含有质量分数 0.45%石墨烯掺杂的 Cu_2Se 热电材料。最终测得石墨烯掺杂的 Cu_2Se 最高 ZT 值为 2.44（870 K）。Liu 等人[21]使用气体增强共晶转变工艺制备了多孔 Cu_2Se 热电材料。孔隙引入导致声子散射增加，最终在 873 K 时获得最高的热电优值 2.1。

以上方式虽然可以制备出具有良好热电优值的 Cu_2Se 样品，但均需要进行后续机加工才可以转化为实际产品进行使用，延长制备周期的同时也极大减小了材料利用率[16-17]。选区激光熔化是一种基于“离散-重构”的方式进行增材制造的新型制造技术。通过高能激光束有选择地熔化预先铺置的金属粉末薄层并待其凝固成形，经过逐层堆积后，得到高致密度、高精度的三维金

收稿日期：2024-01-05
基金项目：国家重点研发计划（2018YFB1105800）
作者简介：张林杰，男，1973 年生，博士，教授，西安交通大学金属材料强度国家重点实验室，陕西 西安 710049，E-mail: zhanglinjie@mail.xjtu.edu.cn

属零件[22-23]。与传统制备方式相比，选区激光熔化具有成型速度快、成型精度高等优点，特别是可以显著提高热电材料零件的生产效率和几何形状复杂度，有望推动热电材料在各行各业中的应用。但由于 SLM 是基于激光-热效应的加工方式。Cu_2Se 的熔点和沸点较低，此类材料在高能量密度激光作用下熔池的稳定性差，容易出现飞溅、未熔合等缺陷，容易发生合金元素的烧损。此外，目前尚未见市售可用于 3D 打印的 Cu_2Se 粉末，也是 Cu_2Se 激光加工研究必须面对的的一个难题。

本研究首先采用激光诱导高温自蔓延反应+球磨法首次制备了流动性良好的可用于 SLM 增材制造的 Cu_2Se 粉末。在前期选区激光熔化参数摸索的基础上，采用优化的 SLM 工艺参数，获得了表面成形均匀的 Cu_2Se 热电材料成型件，并对其显微组织、力学性能和热电性能进行了表征。研究结果对 SLM 制备 Cu_2Se 热电材料具有明显的实际指导意义，为中温热电材料的制备开辟了一条新的途径。

1　实　验

将纯 Cu 粉与 Se 粉按 2:1 混合后采用激光诱导高温自蔓延反应+球磨法自行制备 Cu_2Se 粉末，而后筛选粒度范围为 13~100 μm 的粉末进行 SLM 增材制造试验。自行制备的 Cu_2Se 粉末微观形貌如图 1 所示。对制备的粉末进行 EDS 点扫成分测试，结果如表 1 所示。从表 1 可以看出，粉末中 Cu:Se 约为 1.95±0.19，基本符合 Cu_2Se 的化学计量比。

SLM 增材制造所使用的基板材料为 316L 奥氏体不锈钢，基板尺寸为 100 mm×100 mm×10 mm。增材制造试验前，使用砂纸对基板表面进行打磨并用丙酮清洗，防止氧化物进入样品造成污染。采用 JG-SLM260 增材制造系统进行 SLM 增材制造试验，设计 Φ12.5 mm×10 mm 的圆柱体模型用于 SLM 增材制造工艺研究。SLM 增材制造所用模型与扫描方式如图 2 所示。激光扫描方式为逐层旋转 67°。SLM 增材制造所用试验参数为前期研究中获得的优化的工艺参数：激光功率 200 W，扫描速度 1500 mm/s，扫描间距 100 mm，铺粉层厚 50 μm。

采用 SU6600 热场发射扫描电子显微镜及配备 EDS 系统对增材件截面显微形貌和成分进行分析。EBSD 测试分别使用垂直与水平方向的截面试样进行测试，取样位置如图 3a 所示。进行 EBSD 测试前，首先将试样抛光

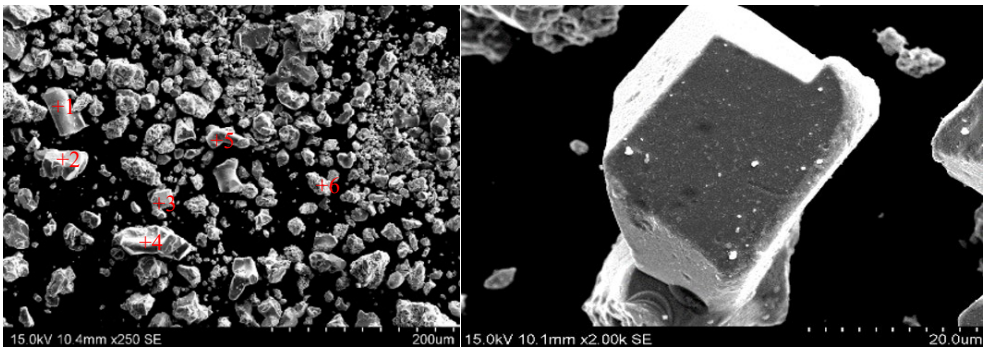


图 1　Cu_2Se 粉末的 SEM 照片

Fig.1　SEM images of Cu_2Se powder

表 1　Cu_2Se 粉末 EDS 测试结果

Table 1　EDS results for Cu_2Se powder

Point	Cu content/at%	Se content/at%	α(Cu/Se)
Point 1	68	32	2.13
Point 2	65.6	36.4	1.80
Point 3	62.7	37.3	1.68
Point 4	66.7	33.3	2.00
Point 5	69.1	30.9	2.24
Point 6	64.7	35.3	1.83
Average	66.1	34.2	1.95
SD	2.11	2.31	0.19

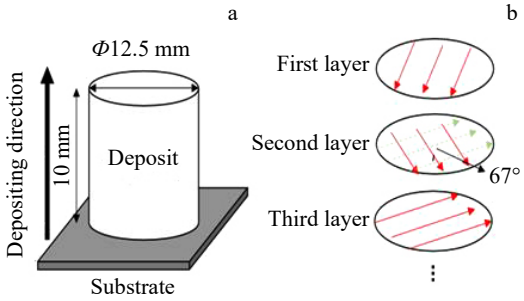


图 2　增材制造系统模型与扫描方式

Fig.2　Schematic diagrams of additive manufacturing model (a) and scanning method (b)

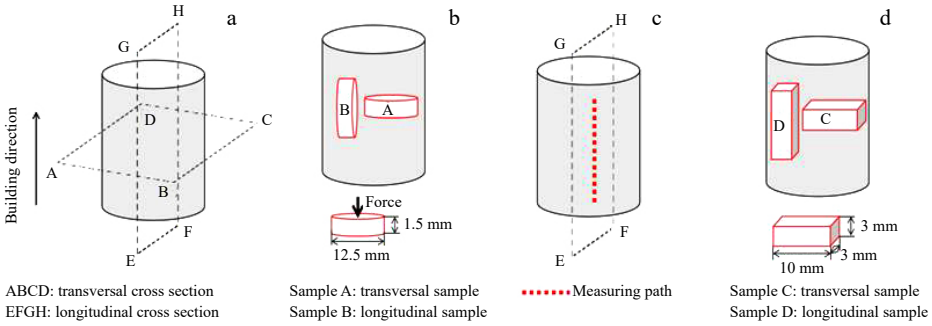


图 3　每个性能测试的采样位置示意图

Fig.3　Schematic diagrams of sampling locations for performance test: (a) cross section, (b) compressive test sample, (c) microhardness test sample, (d) electrical test sample

至镜面状态，然后使用离子减薄仪对试样表面进行离子减薄，以降低试样表面的残余应力。经过处理后的试样使用 HITACH SU3500 钨灯丝扫描电子显微镜和其配备的 Oxford EBSD System 进行 EBSD 测试，测试时步长为 1 μm。采用 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射仪对制得的增材制造样品进行物相分析。使用热分析仪对 SLM 增材制造 Cu_2Se 的块体进行 DSC 测试。热分析的温度范围为 0~1300 ℃，以保证热分析的过程中 Cu_2Se 完全熔化，试验在氮气保护的环境下进行，升温速度为 10 ℃/min。

SLM 增材制造 Cu_2Se 热电材料的力学性能使用抗压强度和显微硬度进行评估。在 INSTRON 型万能力学试验机上进行增材件的抗压强度测试，抗压强度测试的试样尺寸如图 3b 所示，分别对增材件中垂直与水平方向的试样进行压缩试验，压缩速度为 0.4 mm/min。使用 HXD-1000 维氏显微硬度计对增材件的显微硬度进行测试，显微硬度测试时，沿沉积方向由基板向沉积体进行测定，载荷为 50 g，保载时间为 15 s，测试路径如图 3c 所示。

采用耐驰 LFA467 导热及热扩散系数测定仪对不同参数下制备的增材件的导热性能进行测试，分别得出热扩散系数和比热，据此对热导率进行计算。由于 Cu_2Se 热电材料属于中温热电材料，因此在测试时选取 673 K 作为导热性能的测试温度。取样位置及试样尺寸如图 3d 所示。使用 LSR-3 热电性能测试仪对增材件的不同方向分别进行了电阻率测试与 Seebeck 系数测试。根据上述测得增材件的电学性能与热学性能进行了功率因子（power factor，PF）和热电优值 ZT 的计算，计算过程如下：

$$\mathrm{PF} = T\sigma S^2 \tag{1}$$

$$\mathrm{ZT} = \frac{T\sigma S^2}{k} \tag{2}$$

其中，T 为测试条件下的热力学温度；σ 为样品的电导率，单位为 μS/m；S 为样品的 Seebeck 系数，单位为 μV/(mK)；k 为样品的热导率，单位为 W/(m·K)；PF 为样品的功率因子，单位为 μW/(K^2·m)；ZT 为样品的热电优值，为无量纲数，没有单位。

2　结　果

2.1　宏观形貌

SLM 增材制造 Cu_2Se 热电材料样品宏观形貌如图 4 所示。从图 4a 可以看到，增材件试样表面成形均匀，无裂纹等缺陷。利用激光共聚焦测量试样表面形貌可知，试样表面粗糙度 Ra=10.9 μm，说明试样表面平整度较高，

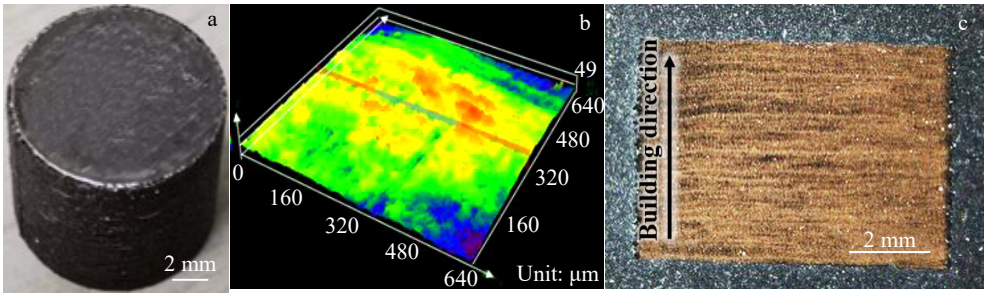


图 4　SLM 增材件宏观形貌和显微组织照片

Fig.4　Appearance (a) and microstructure images (b–c) of SLM additive parts: (b) laser confocal image of top surface and (c) cross section morphology

如图 4b 所示。试样横截面形貌如图 4c 所示，试样横截面无气孔、裂纹等工艺缺陷。这说明本研究采用的选区激光熔化工艺参数合理。

2.2　微观组织

图 5 为增材件垂直截面 SEM-BSE 图与 EDS 面扫结果。从图 5a 可以看到，Cu_2Se 增材件垂直截面无明显缺陷，显微组织由白色基体和沿打印方向的深色条状组织组成。图 5b 的 EDS 面扫描的结果表明，基体中 Cu 元素与 Se 元素分布较为均匀，而条状组织内部存在 Cu 原子的富集。SLM 增材制造过程中，激光会照射在层厚为微米级的粉末上，形成激光熔池。Wu 等人[24]使用有限元模拟了热电材料 SLM 增材制造过程中熔池的温度场，发现激光熔池的最高温度通常会达到 2000 ℃左右，远高于 Se 元素的沸点，因此在增材制造的过程中 Se 元素可能发生蒸发，从而导致增材件中 Cu 元素含量高于 Se 元素含量，进而导致富 Cu 组织的产生。

图 6 为增材件水平截面显微组织 SEM 照片。从图 6 可以看出，水平截面在晶界附近存在纳米级别的微

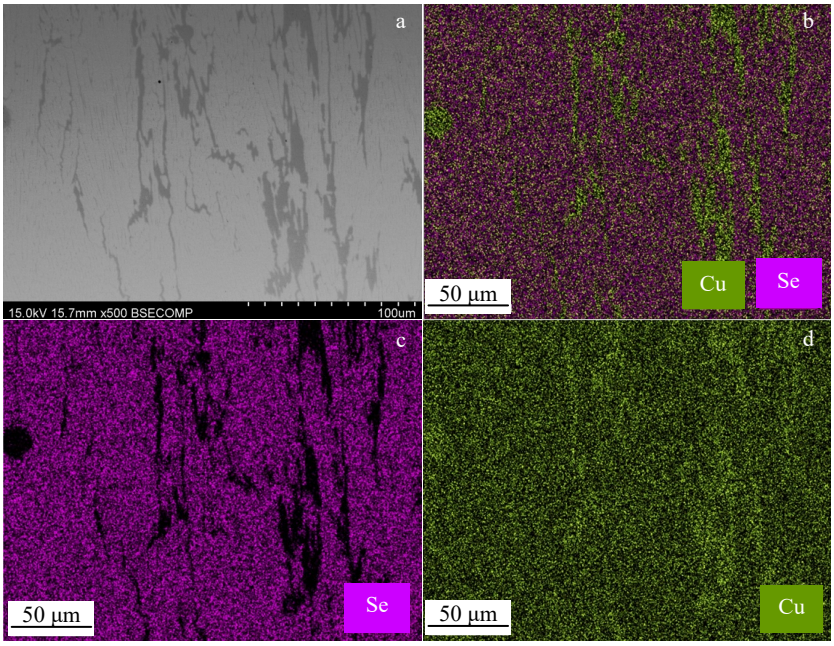


图 5　SLM 增材件垂直截面 SEM-BSE 照片与 EDS 面扫描

Fig.5　SEM-BSE image (a) and EDS mappings (b–d) of vertical section of SLM additive parts: (b) Cu, Se, (c) Se, and (d) Cu

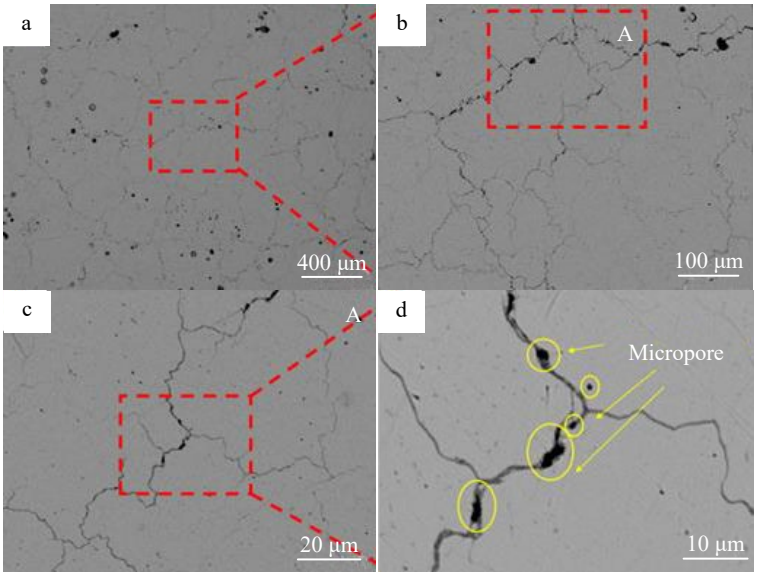


图 6　SLM 增材件水平截面的显微组织 SEM 照片

Fig.6　Microstructure of horizontal cross section of SLM additive parts

孔。由于 Cu_2Se 热电材料在高温下主要依靠空穴导电，晶界附近的孔洞可能会对其热电性能产生影响。

采用 EBSD 分析 SLM 制备 Cu_2Se 不同方向上的晶粒形貌，如图 7 所示。垂直截面中晶粒主要为沿沉积方向生长的柱状晶，部分晶粒长度高达 400 μm，远大于增材制造过程中的铺粉层厚 50 μm，出现了跨层生长的趋势。水平方向截面 EBSD 结果表明，柱状晶沿水平截面的尺寸较为细小，表明 SLM 增材制造 Cu_2Se 的晶粒形貌具有方向性。

样品沿水平与垂直两方向 XRD 图谱如图 8 所示。从图 8 可以看到常温下 SLM 增材制造 Cu_2Se 在垂直与水平方向均为单斜晶结构的低温 α-Cu_2Se 相。但两方向 XRD 谱图存在明显差异：垂直方向上，相比于(541)晶面，(090)晶面能获得更强的衍射峰；水平方向上，(541)晶面衍射峰强于(090)晶面，结合 EBSD 及 XRD 结果可知，SLM 增材制造 Cu_2Se 的晶粒取向沿不同方向存在显著各向异性。

图 9 为 SLM 增材制造 Cu_2Se 热模拟实验结果。在 407、1167 和 1370 K 时 DSC 曲线出现波动，热焓突然降低。结合 Cu-Se 相图分析可知，当升温至这 3 个温度时材料发生相变。407 K 时，低温 α-Cu_2Se 相向高温 β-Cu_2Se 相转变，当温度大于 407 K 时，Cu_2Se 的晶格结构会由单斜晶格的 C/2c 结构转变为立方晶格的 Fm-3m 结构；1167 K 时 β-Cu_2Se 相中会析出极少量的 β-Cu_3Se_2 相；温度进一步升高到 1370 K 时，β-Cu_2Se 到达熔点，熔化放热，DSC 曲线再次发生波动。因此，Cu_2Se 在低于 407 K 时为 α-Cu_2Se 相，在其主要运作温度 500~800 K 的中温范围为 β-Cu_2Se 相。

2.3　热电效应

2.3.1　电学性能

图 10 为水平和垂直方向 SLM 增材制造 Cu_2Se 热电材料的电阻率和 Seebeck 系数随温度变化曲线。从图 10a 可以看出，在不同相（低温 α-Cu_2Se 相与高温 β-Cu_2Se 相）的温度范围内，水平方向的电阻率随着温度的增加

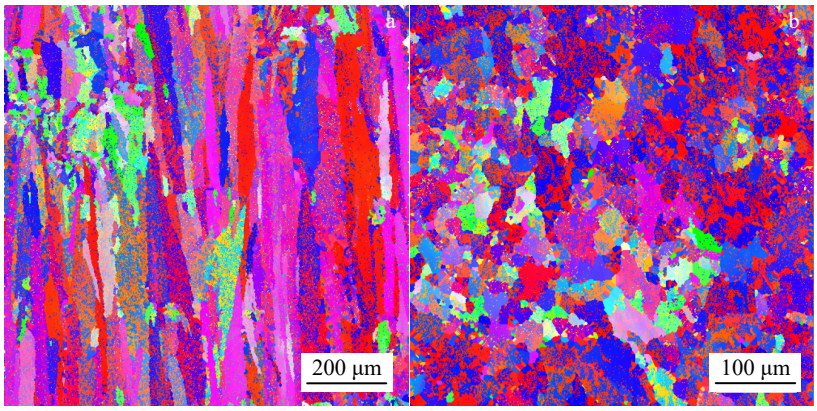


图 7　SLM 增材件垂直截面和水平截面的 EBSD 结果

Fig.7　EBSD results of vertical cross section (a) and horizontal cross section (b) of SLM additive parts

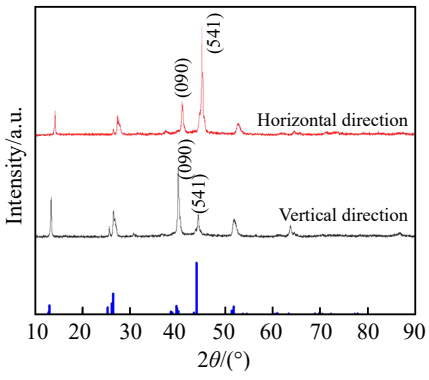


图 8　SLM 制备 Cu_2Se 不同方向的 XRD 图谱

Fig.8　XRD patterns of SLM manufactured Cu_2Se in different directions

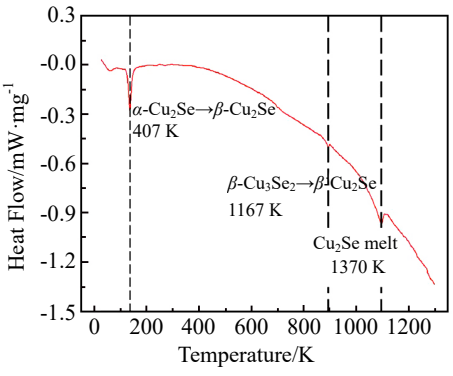


图 9　Cu_2Se 粉末和 SLM 添加剂的热模拟试验结果

Fig.9　Thermal simulation test results of Cu_2Se powder and SLM additives

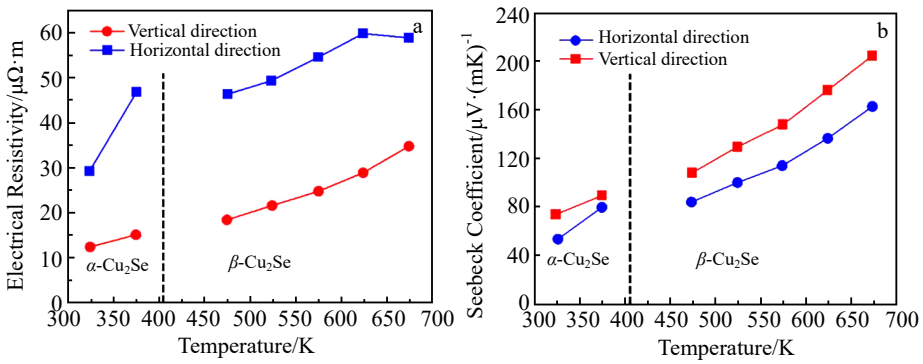


图 10　SLM 制备 Cu_2Se 样品在 323~673 K 的电阻率和 Seebeck 系数

Fig.10　Temperature dependence of resistivity (a) and Seebeck coefficient (b) of SLM manufactured Cu_2Se samples at 323–673 K

而增加；而垂直方向的电阻率随着温度的增加呈现上升的趋势，当温度从 623 K 提高到 673 K 时，电阻率出现了短暂的下降。同时可以看出，SLM 增材制造 Cu_2Se 沿垂直方向的电阻率显著低于水平方向的电阻率，表明增材件沿垂直方向的样品具有更好的导电性能。计算测试范围内样品不同方向的电阻率，结果如表 2 所示。从表 2 可看到样品沿水平方向的平均电阻率为 48.99 μΩ·m，沿垂直方向的平均电阻率为 21.83 μΩ·m，沿垂直方向的平均电阻率仅为沿水平方向平均电阻率的 44.56%。从图 10b 可以看出，在不同相的温度范围内，水平方向和垂直方向上样品的 Seebeck 系数均随温度的增加而增加，在测试范围内的温度最高点 673 K 达到最高值。沿垂直方向的样品在 673 K 获得最高的 Seebeck 系数 208.51 μV/mK。不同温度下沿垂直方向试样的 Seebeck 系数均高于水平方向。从表 2 可以看到垂直方向比水平方向样品平均 Seebeck 系数高约 27.03%。两方向上样品的 Seebeck 系数均为正值，这表明 SLM 增材制造 Cu_2Se 样品载流子以空穴为主，为 p 型半导体，与传统方式制备的 Cu_2Se 导电方式相同。

采用测试的电导率和 Seebeck 系数结果，根据式（1）计算得到水平和垂直方向功率因子 PF 随温度变化，如图 11 所示。从图 11 SLM 制备 Cu_2Se 样品在 323~673 K 温度范围内的 PF 值可以看到测试温度内，水平方向和垂直方向 PF 均随温度的增加而增加。由于沿垂直方向的试样同时具有较低的电阻率和较高的 Seebeck 系数，因此沿垂直方向功率因子显著高于沿水平方向功率因子。垂直方向与水平方向的样品在 673 K 时分别具有最高的功率因子 12.39 和 4.50 μW/K^2·cm。从表 2 可以看到沿垂直方向比沿水平方向样品的平均功率因子高约 253.88%。

2.3.2　热力学性能

图 12a 为热导率随温度变化曲线。从图 12a 可以看到，323~673 K 之内，水平方向和垂直方向热导率均随温度升高而降低。673 K 时，沿垂直方向试样测得最低热导率 1.07 W/(m·K)，水平方向试样测得最低热导率 0.89 W/(m·K)。根据魏德曼-弗兰茨定律计算晶格热导率 $K_{lattice}$。图 12b 为晶格热导率随温度变化曲线。当样品处于 α-Cu_2Se 相温度范围内时，水平与垂直方向的晶格

表 2　SLM 制备 Cu_2Se 样品沿不同方向的平均热电性能

Table 2　Average thermoelectric properties of SLM manufactured Cu_2Se samples along different directions

Property	Vertical direction	Horizontal direction
Average resistivity/μΩ·m	21.83	48.99
Average Seebeck coefficient/μV·(mK)$^{-1}$	129.99	102.33
Average power factor/μW·(K^2·cm)$^{-1}$	7.75	2.19
Average thermal conductivity/W·(m·K)$^{-1}$	1.21	0.95
Average lattice thermal conductivity/W·(m·K)$^{-1}$	0.72	0.67
Average electron thermal conductivity/W·(m·K)$^{-1}$	0.54	0.24
Average ZT value	0.35	0.12

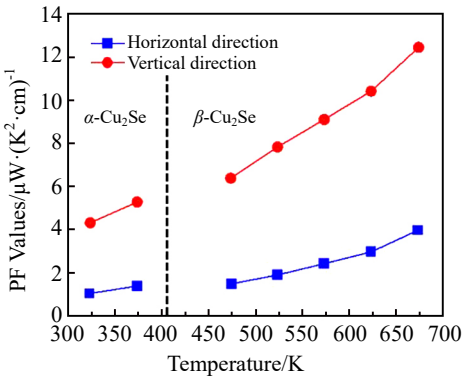


图 11　SLM 制备 Cu_2Se 样品在 323~673 K 温度范围内的 PF 值

Fig.11　PF values of SLM manufactured Cu_2Se samples at 323–673 K

热导率均随温度升高而降低；当样品处于 β-Cu_2Se 相温度范围内时，垂直方向的晶格热导率随温度的增加先降低后增加，而水平方向的晶格热导率随着温度的增加而降低。不同方向样品的平均热导率和晶格热导率平均值如表 2 所示。从表 2 可以看出，SLM 增材制造 Cu_2Se 沿垂直方向平均热导率比水平方向高约 27.37%，沿垂直方向平均晶格热导率比水平方向样品高约 7.46%。图 13 为热电优值随温度变化曲线。在不同相的温度范围内，水平方向和垂直方向的热电优值均随温度的升高而升高。673 K 时，两方向下均测得最高热电优值，分别为 0.75（垂直）和 0.33（水平）。沿垂直方向样品的平均热电优值比水平方向高约 191.67%。

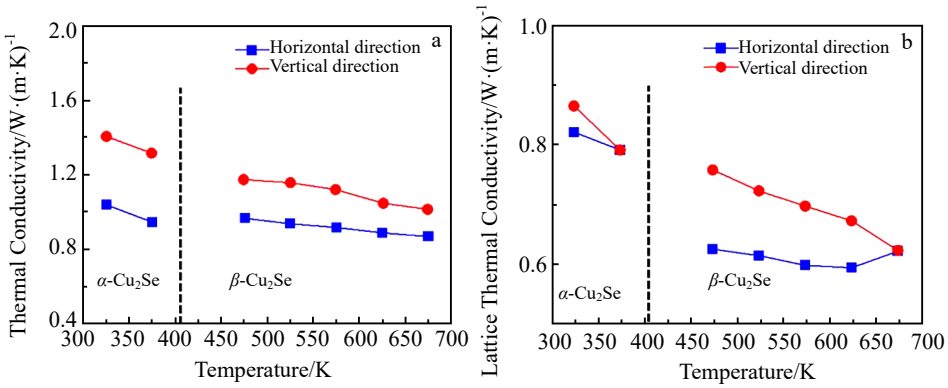


图 12　SLM 制备 Cu_2Se 样品的热导率和晶格热导率

Fig.12　Temperature dependence of thermal conductivity (a) and lattice thermal conductivity (b) of SLM manufactured Cu_2Se samples

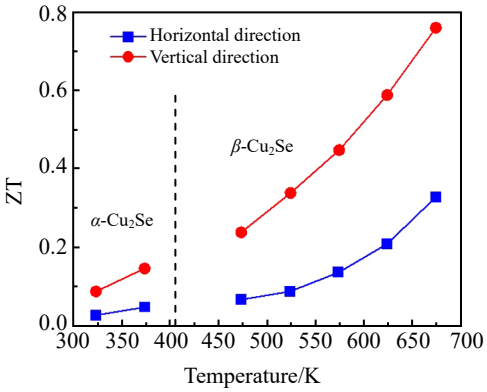


图 13　SLM 制备 Cu_2Se 样品在 323~673 K 范围内的热电优值

Fig.13　Temperature dependence of thermoelectric merit value of SLM manufactured Cu_2Se samples at 323–673 K

2.4　机械性能

2.4.1　显微硬度

图 14 为 SLM 增材制造的 Cu_2Se 热电材料显微硬度（HV）结果。从图 14a 可以看到，SLM 增材制造的 Cu_2Se 的平均显微硬度为 628.4 MPa。为评价 SLM 增材制造的 Cu_2Se 热电材料的力学性能，将其与其它工作的显微硬度进行比较[21,25-26]，如图 14b 所示。本试验采用 SLM 所制备的 Cu_2Se 样品硬度略高于现有其它方式制备 Cu_2Se 的硬度值，表明采用 SLM 可以获得具有良好力学性能的 Cu_2Se 热电材料。

2.4.2　抗压缩性能

压缩试验试验结果如图 15 所示。从图 15 可以看出，增材件垂直方向试样的最大抗压强度为 125.08 MPa，断裂压缩应变为 2.70%，分别为水平方向最大抗压强度（42.69 MPa）及断裂压缩应变（1.93%）的 2.9 倍和 1.4 倍，这表明增材件的垂直方向比水平方向具有更好的抗压性能。

图 16 分别为 Cu_2Se 增材样品沿垂直方向与水平方向的压缩断口形貌。从图 16 可以看出，在垂直方向和水平方向的断口中均可以观察到沿晶断裂的冰糖状花样和穿晶断裂的解理面，不同方向上 Cu_2Se 增材件均表现出典型脆性断裂的形貌。

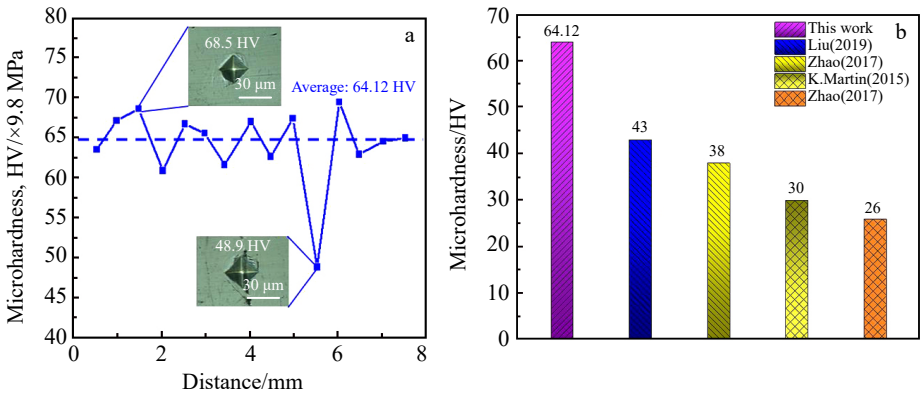


图 14　SLM 制备 Cu_2Se 热电材料的显微硬度

Fig.14　Microhardness of SLM manufactured Cu_2Se thermoelectric material (a) and microhardness comparison[21,25-26] (b)

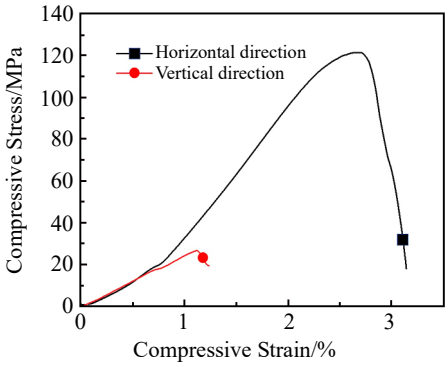


图 15　SLM 制备 Cu_2Se 不同方向的压缩曲线

Fig.15　Compressive curves of SLM manufactured Cu_2Se in different directions

3　讨　论

3.1　显微组织对热电性能的影响

沿垂直方向样品的电学性能显著高于沿水平方向样品的电学性能。这与 SLM 制造 Cu_2Se 的晶粒特点有关。在打印过程中，粉末未被施加压力，因此晶粒的生长方向主要由熔池的温度梯度决定。熔池与基板相连，底部基板导热快，顶部熔池导热慢，上下两区域有着较大的温度差，故熔池中晶粒顺着温度梯度外延生长，随着层层打印，最终形成了许多平行于沉积方向的细长柱状晶。水平方向上，由于 SLM 激光光斑半径极小，仅有 0.4 μm，其能量密度遵循高斯分布，光斑中心能量高，边缘低。扫描过后熔池迅速冷却，不可避免地导致平行

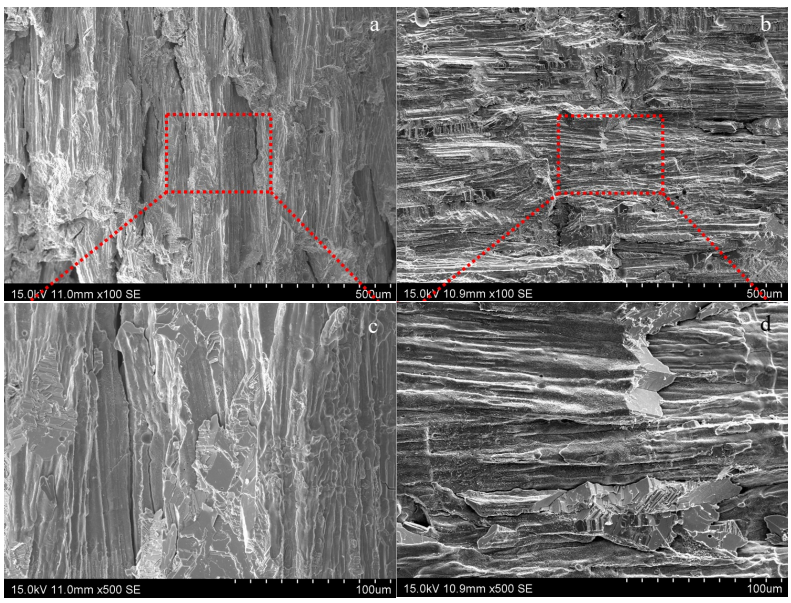


图 16　SLM 制备 Cu_2Se 不同方向的压缩断口

Fig.16　Compression fractures of produced by SLM manufactured Cu_2Se in different directions: (a, c) vertical direction and (b, d) horizontal direction

于基板方向温度分布不均匀，同一平面冷却和凝固不同步，层层堆积后散热较慢，不存在温度梯度，因此其晶粒生长无明显规律性。

SLM 增材制造 Cu_2Se 垂直方向和水平方向的晶粒尺寸分布如图 17 所示。垂直方向晶粒平均长度约为 72.0 μm，单位面积内晶界数量更少；水平方向晶粒平均长度约为 21.1 μm，水平方向单位面积内晶粒数目和晶界更多，边界处点缺陷浓度上升。随着晶界的增多，载流子散射加强，沿垂直方向载流子迁移率高于沿水平方向载流子迁移率，因此垂直方向样品导电性能更好。

水平方向和垂直方向的热性能差异主要与组织的各向异性有关。垂直基板方向晶粒更加细长，单位面积内晶界数量远低于水平方向晶界数量。晶界数量少造成的边界散射更弱，导热声子散射较少。随着晶界的增多，声子散射增加，晶格热导率减小，热导率降低。当电流垂直于 *c* 轴，即沿解理面流动时，阻力最小。且从图 6 可以看出，本试验采用 SLM 制造的 Cu_2Se 在某些晶界处存在微孔和杂质。水平方向单位面积内晶界更多，聚集在晶界周围的缺陷、杂质等在高温时对声子的阻碍作用更强，因此随着温度升高样品热导率逐渐降低。因此垂直方向上的晶格导热率与热导率均大于水平方向。

将本研究制备的 Cu_2Se 热电材料在 673 K 时测得的最高热电优值与其他方式进行对比[10,24,27-28]，如图 18 所示。从图 18 可以看出，其他方式制备的 Cu_2Se 热电材料在

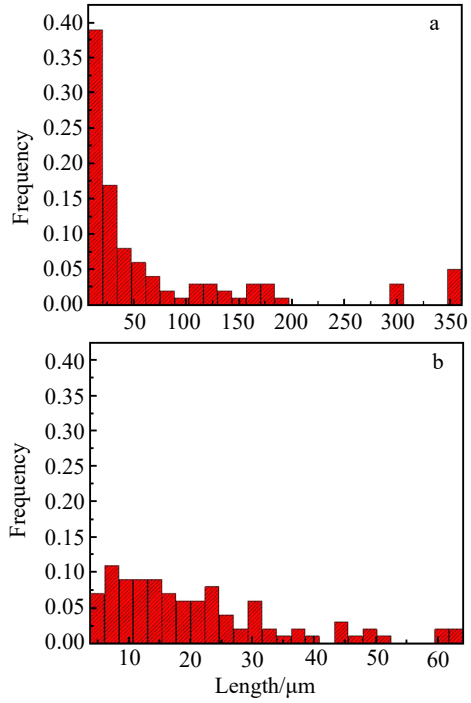


图 17　SLM 制备 Cu_2Se 不同方向晶粒尺寸分布

Fig.17　Grain size distributions of SLM manufactured Cu_2Se in different directions: (a) vertical direction and (b) horizontal direction

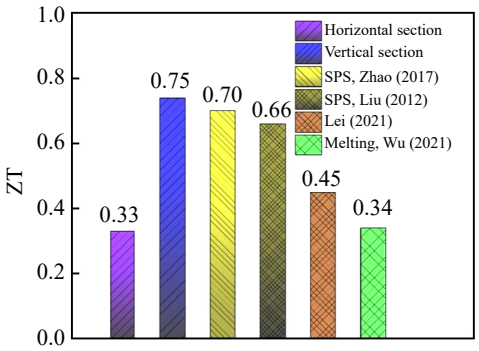


图 18　本研究所制备 Cu_2Se 的热电优值与文献数据的比较

Fig.18　Comparison of thermoelectric merit for Cu_2Se prepared in this study and in other methods[10,24-26]

673 K 时测得的热电优值处于 0.3~0.75 范围内，本研究中制备 Cu_2Se 沿垂直与水平方向制备的样品在 673 K 测得的热电优值分别为 0.75 和 0.33。这表明在增材件特定的方向上，SLM 增材制造 Cu_2Se 能表现出优异的热电性能。由于 Cu_2Se 热电材料 p 型半导体导电的特性，在制造时根据实际需求按照特定方向进行沉积，可以在使用时获得最好的热电效果。

3.2　显微组织对力学性能的影响

图 19 为 SLM 制备 Cu_2Se 不同方向显微组织晶界分布。SLM 增材制造 Cu_2Se 维氏硬度最大值为 671.3 MPa，

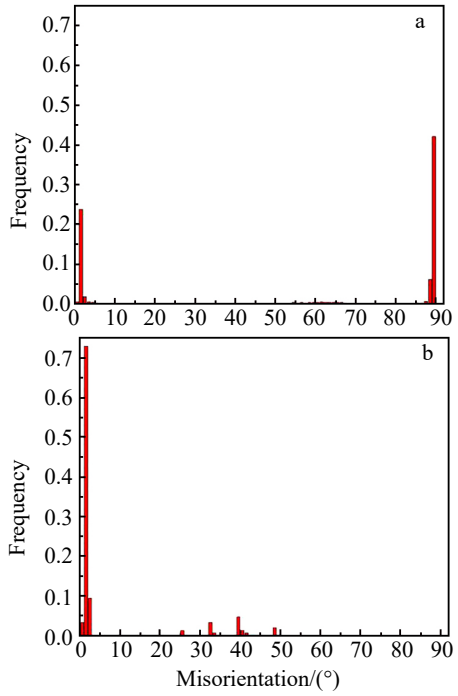


图 19　SLM 制备 Cu_2Se 不同方向显微组织晶界分布

Fig.19　Grain boundary distributions of microstructure of SLM manufactured Cu_2Se in different directions: (a) vertical direction and (b) horizontal direction

最小值为 479.2 MPa。造成其显微硬度出现较大波动的原因是晶界处存在微孔缺陷。相比垂直方向，水平方向晶粒平均长度下降 70.7%，单位面积内更多的晶界增强了水平方向的抗压缩性能。SLM 增材制造 Cu_2Se 垂直方向和水平方向的晶界角度分布如图 19 所示。垂直方向和水平方向小角度晶界的比例分别为 28.6%和 85.8%。小角度晶界能够更有效阻碍位错的运动，因此水平方向的抗压缩性能大幅度增加。但是，SLM 制造 Cu_2Se 在水平方向的晶界处存在微孔缺陷，受到外界载荷时晶界处易萌生裂纹，又会在一定程度上削弱因小角度晶界增加而提升的抗压强度。

4 结　论

1）采用激光诱导高温自蔓延反应+球磨法可以制备出流动性良好的可用于 SLM 增材制造的 Cu_2Se 粉末。

2）采用选区激光熔化可以成功制备出无明显缺陷的 Cu_2Se 热电材料。

3）SLM 制得的 Cu_2Se 在 407 K 温度以下为 α-Cu_2Se 相，407~1167 K 为 β-Cu_2Se。显微组织具有明显的各向异性，垂直截面中晶粒主要为沿沉积方向生长的细长的长度尺寸约为几百微米的柱状晶，水平截面为尺寸约为几十微米的等轴晶。

4）SLM 增材制造 Cu_2Se 样品沿垂直方向与水平方向在 673 K 下测得的最高功率因子分别为 12.39 和 4.50 μW/(K^2·cm)，最高热电优值为 0.75 和 0.33，与传统方式制备的 Cu_2Se 热电材料在 673 K 下的热电优值相当。

5）SLM 增材制造 Cu_2Se 的平均显微硬度为 628.4 MPa，高于现有其它方式制备 Cu_2Se 的硬度值。增材件垂直方向试样的最大抗压强度为 125.08 MPa，断裂压缩应变为 2.70%，分别为垂直方向最大抗压强度及断裂压缩应变的 2.9 倍和 1.4 倍。

参考文献　References

[1] Gillingham K T, Huang P, Buehler C *et al*. *Science Advances*[J], 2021, 7(34): 1

[2] Bell L E. *Science*[J], 2008, 321(5895): 1457

[3] Yin Zhao, Zhang An, Guo Pei, *et al*. *Advances in Astronautics*[J], 2024, 45(1): 123

[4] Guo Zhe, Song Kun, Yan Zipeng *et al*. *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 426: 131853

[5] Rehman U U, Jacob J, Al-Harbi F F *et al*. *Ceramics International*[J], 2022, 48(11): 16183

[6] Shang Hongjing, Liang Zhongxin, Xu Congcong *et al*. *Acta Materialia*[J], 2020, 201: 572

[7] Babu N S, Abdul K M. *Applied Surface Science*[J], 2019, 474: 34

[8] Zhang Lu, He Wenya, Chen Xiangyu *et al*. *Surface Science*[J], 2015, 631: 173

[9] Al-Mamun, Islam A B M O, Bhuiyan A H. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*[J], 2005, 16(5): 263

[10] Liu Huili, Shi Xun, Xu Fangfang *et al*. *Nature Materials*[J], 2012, 11(5): 422

[11] Chang Cheng, Wu Minghui, He Dongsheng *et al*. *Science*[J], 2018, 360(6390): 778

[12] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S *et al*. *Science*[J], 2008, 321(5888): 554

[13] Bu Zhonglin, Zhang Xinyue, Shan Bing *et al*. *Science Advances*[J], 2021, 7(19): eabf2738

[14] Wang Shanyu, Tan Gangjian, Xie Wenjie *et al*. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(39): 20943

[15] Li Jianhui, Tan Qing, Li Jingfeng *et al*. *Advanced Functional Materials*[J], 2013, 23(35): 4317

[16] Lei Jingdan, Ma Zheng, Zhang De *et al*. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 7(12): 7006

[17] Son J S, Choi M K, Han M K *et al*. *Nano Letters*[J], 2012, 12(2): 640

[18] Sun Naikun, Li Wu, Pang Chao *et al*. *Solid State Communications*[J], 2021, 339: 114505

[19] Rudradawong C, Sukwisute P, Limsuwan P *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 879: 160513

[20] Li Meng, Cortie D L, Liu Jixing *et al*. *Nano Energy*[J], 2018, 53: 993

[21] Liu Jixing, Li Meng, Yang Shenghui *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2020, 176: 104

[22] Jiang Haiyan, Lin Weikai, Wu Shibiao *et al*. *Journal of Mechanical Engineering and Automation*[J], 2019, 5: 223

[23] Yang Yongqiang, Chen Jie, Song Changhui *et al*. *Laser & Optoelectronics Progress*[J], 2018, 55(1): 9

[24] Wu Huijuan, Chen Lili, Ning Suiting *et al*. *ACS Applied Energy Materials*[J], 2021, 4(11): 12943

[25] Tyagi K, Gahtori B, Bathula S *et al*. *Solid State Communications*[J], 2015, 207: 21

[26] Zhao K P, Duan H Z, Raghavendra N *et al*. *Advanced Materials*[J], 2017, 29(42): 1701148

[27] Zhao K P, Blichfeld A B, Chen H Y *et al*. *Chemistry of Materials*[J], 2017, 29(15): 6367

[28] Zhao Xiaodie, Ning Suiting, Qi Ning *et al*. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2021, 13(49): 58936

Fabrication and Microstructure and Properties of Cu_2Se Prepared by Selective Laser Melting

Zhang Linjie, Cheng Peixin, Wang Xiang, Long Jian, Ning Jie

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The main problem of selective laser melting (SLM) additive preparation of thermoelectric material Cu_2Se is that Se element is easy to burn under the action of high energy density heat source of laser. At present, there is no commercially available Cu_2Se powder for 3D printing, and no scholars have used SLM to prepare medium temperature thermoelectric material Cu_2Se. In this study, laser-induced high-temperature self-propagating reaction and ball milling method was used to prepare Cu_2Se powder with good fluidity for SLM additive manufacturing. Under the optimized process parameters, Cu_2Se thermoelectric material additive parts with smooth surface, good mechanical properties and excellent thermoelectric properties were obtained. Results show that the grain growth of Cu_2Se bulks prepared by SLM has obvious anisotropy in the horizontal and vertical directions. The grains in the vertical section are mainly slender columnar crystals with a length of about hundreds of microns growing along the deposition direction, and the horizontal section is an equiaxed crystal with a size of about tens of microns. There are nano-scale micropore defects at the grain boundaries on the horizontal section. The *ZT* values measured in the vertical and horizontal directions at 673 K are 0.75 and 0.33, respectively. The maximum compressive strength along the vertical and horizontal directions is 125.08 and 42.69 MPa, respectively. The average microhardness (HV) of the additive parts is 628.4 MPa. The thermoelectric properties of Cu_2Se prepared in this study are comparable to those of Cu_2Se prepared by traditional methods in the vertical direction, and the mechanical properties are good, indicating that it is feasible to prepare Cu_2Se thermoelectric materials by SLM. This study provides a new way for the preparation of medium temperature thermoelectric materials.

Key words: Cu_2Se; thermoelectric materials; SLM; microstructure; performance

---

Corresponding author: Zhang Linjie, Ph. D., Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, E-mail: zhanglinjie@mail.xjtu.edu.cn