

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180423001

多路粉末送进激光立体成形钨合金组织凝固形态分析

杨海欧, 王 猛, 魏 雷, 林 鑫, 黄卫东

(西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要: 钨合金因具有优异的高温性能和抗蠕变、辐射、耐磨等性能在核工业、电子、兵器工业中备受关注。采用多路粉末送进的激光立体成形方法在碳钢基体表面制备了不同组分的 W-Ni 合金材料, 研究了激光工艺参数对单道单层和单道多层 W-Ni 合金的微观组织的影响, 利用 CA 模型进行了 W-Ni 合金的枝晶生长模拟, 利用能谱和 SEM 表征的 W-Ni 合金成分及微观组织进行了对比。结果表明: 合适的激光立体成形 (LSF) 工艺参数下, 通过多路元素混合可以形成不同组分的 W-Ni 合金, 合金内部组织致密, 主要由未完全溶化的钨颗粒, 以及 W-Ni、W-Ni-Fe 的化合物组成; 多层沉积后, 合金形成了明显的分层结构, 组织从底部 W-Ni-Fe 杂乱枝晶逐渐过渡到顶部 W-Ni 二元共存的形态; CA 模型的计算表明, 在熔池底部无法消除等轴晶带来的影响, 与试验结果一致; W90%-Ni(质量分数) 的强度达到了 882 MPa。

关键词: 激光立体成形 (LSF); 钨合金; 微观组织; 多路粉末; 枝晶

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0161-07

Solidification Morphology Analysis of Tungsten Alloy by Laser Solid Forming with Multi-channel Powder Feeding

YANG Hai-ou, WANG Meng, WEI Lei, LIN Xin, HUANG Wei-dong

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: Tungsten alloys have attracted much attention in the nuclear, electronics and weapons industries due to their excellent high temperature properties, resistance to creep, radiation, and wear resistance. W-Ni alloys with different composition were prepared on the surface of carbon steel substrates using a laser solid forming (LSF) method with multi-channel powder feeding. The effect of laser process parameters on the microstructure of single layer and multilayer W-Ni alloys was studied. The dendritic growth simulation of W-Ni alloy were carried out by a CA model, and the composition and microstructure of the W-Ni alloys were compared with that characterized by EDS and SEM. Results show that W-Ni alloys with different composition can be formed by multiple elements mixing under appropriate LSF process parameters. The microstructure of the alloy is dense, composed mainly of the tungsten particles that are not completely dissolved, and the compounds of W-Ni and W-Fe. After multilayer deposition, the alloy has formed a distinct stratified structure. The microstructure is gradually transited from the bottom W-Ni-Fe disorder dendrites to the top W-Ni dual coexistence. CA model calculation shows that the influence of equiaxed crystals cannot be eliminated, and a messy equiaxed zone is formed at the bottom of the melting pool, which agrees with the experimental results. The tensile strength of the W90%-Ni is up to 882 MPa.

Keywords: laser solid forming (LSF); tungsten alloy; microstructure; multi-channel powder feeder; dendrite

收稿日期: 2018-04-23; 修回日期: 2018-05-07

网络出版日期: 2018-05-09 09:10; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.0910.024.html>

通讯作者: 杨海欧 (1976—), 男 (汉), 助理研究员, 博士; 研究方向: 金属增材制造与修复再制造; **E-mail:** yanghaiou@nwpu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB1101003, 2016YFB0700301); 中国航天科技集团公司航天科技创新基金

Fund: Supported by National Key Research and Development Program of China (2016YFB1101003, 2016YFB0700301) and Aerospace Science and Technology Innovation Fund by China Aerospace Science and Technology Corporation (CASC)

引文格式: 杨海欧, 王猛, 魏雷, 等. 多路粉末送进激光立体成形钨合金组织凝固形态分析[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 161-167.

YANG H O, WANG M, WEI L, et al. Solidification morphology analysis of tungsten alloy by laser solid forming with multi-channel powder feeding[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 161-167.

0 引言

钨合金由于具有比重大、强度高、吸收射线能力强、导热系数大、热膨胀系数小、良好的可导电性能等优异的功能,被广泛地运用在航天、航空、军事、电器仪表、医学等工业中用于制作火箭喷管、压铸模具、穿甲弹芯、触点、发热体和隔热屏等。由于大部分钨合金硬而脆,加工困难,目前传统的加工方法主要包括粉末冶金、挤压、锻造等,受制于烧结设备、工装等限制,在制备高性能、复杂、大尺寸钨合金零件方面还存在一些问题。近年来,随着激光立体成形技术的发展和成熟,其所具有的逐点逐层的离散熔覆沉积及沉积温度可控的特点,正在材料设计、验证以及制备方面得到越来越多的应用。

激光立体成形技术^[1-3](Laser solid forming, LSF)是将激光熔覆和快速原型制造技术相结合在一起,将复杂金属零部件通过降维的方式,按照点-线-面-体的成形顺序,控制激光开关、材料送进和路径规划等,完成零件的最终成形。该技术在工艺方法上,通过降维,可以实现3维复杂零件的1维叠加增材,降低加工难度;在材料方面,采取同步送粉或者粉末床铺粉的方式,在激光辐照的同时,使粉末材料快速熔化-凝固,并结合适当的后处理,实现对组织性能的调控。特别需要指出的是多路同步送粉技术的发展和实施使得该技术具有了在任意位置加工任意材料的能力,对梯度材料、复合材料以及新材料的设计与快速验证提供了技术手段。因此采用多路粉末送进的激光立体成形技术有望在钨合金的开发和制备方面提供一条新途径,可以实时完成钨合金的冶金控制,有利于保障我国国防、兵器、能源、核工业等领域的持续发展。

早在2011年,欧盟FP7就提出了“加速冶金(AccMet)”科学计划^[4],致力于高性能合金的研发。采用高通量组合材料实验技术,加快发现和优化更高性能的合金配方,将通常需要5~6年的研发时间缩短到一年以内。AccMet计划项目的核心理念是为未进行开发的合金配方的合成试验和表征测试提供一个集成的中试设施。其创新之处在于使用了新开发的可自动控制的直接激光沉积技术,这样合金元素粉末的混合物被直接、精确地送入激光的聚焦点,通过激光束加热沉积在熔

池的衬底上,并最终固化形成具有精确化学计量的完全致密合金,目前已经重点在高温合金材料开发中得到应用。

在钨合金的激光加工方面,国内外的研究者已经利用激光熔覆和烧结的研究方法和手段制造多成分复合钨合金材料。Bose A等^[5]在1988年的时候就在钨合金中通过添加V、Nb等元素调整钨合金烧结形成相组织,增加钨合金的强度;Minlin zhong 教授^[6]通过激光熔覆预混合送粉成型的方法对W90Ni10、W60Ni40、W45Ni55等材料进行了研究,并制备了卫星上用的钨合金准直镜,成形尺寸和精度都达到了要求;Li R D^[7]教授采用粉末床技术对90W-7Ni-3Fe合金激光熔化工艺参数对成形性的影响规律进行了研究,考察了成形层厚、表面光洁度、内部冶金质量等;Gu D D等^[8]通过线能量和体能量密度的定义,考察了不同激光烧结工艺参数下W-Cu合金粉末烧结过程金属材料内部致密度以及微观组织的变化规律;Zhou Xin等^[9-10]研究了选区激光熔化(SLM)过程中钨的球化现象,发现在SLM过程中钨的球化是熔滴铺展/凝固竞争的结果,以及钨的内在属性和试验参数的选择。通过改变钨粉末的形貌,优化参数将SLM制备钨的密度提高到18.53 g/cm³(96.0%纯钨)。

目前对钨合金激光熔覆类的研究偏重于加工工艺对某一个具体成分的组织性能影响,文中利用一次实验在试样中形成完整的多组分材料体系的高通量试验设计思想,从材料角度考虑,采用多通道同步送进粉末的方式,实时调控W-Ni合金的成分比例,结合组织分析和数值模拟的方法,研究了不同成分配比及激光立体成形参数下钨合金的微观组织演化。

1 试验

1.1 钨合金样品制备

多路粉末送进的激光立体成形钨合金试验在西北工业大学激光立体成形设备LSF-VI上进行,该设备主要包括6000 W半导体激光器,五轴四联动机床,气氛可控保护箱(氩气保护,最低氧含量<10 ppm),双路送粉器,自制的多路送粉头等附件,工艺成形过程原理如图1所示。

材料采购自北京兴荣源科技有限公司,纯W(纯度>99.9%)和纯Ni(纯度>99.7%),均小于150 μm

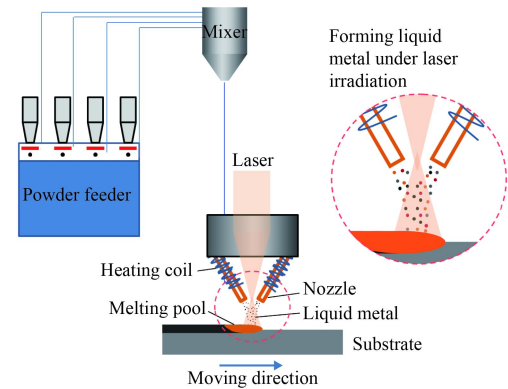


图1 多路粉末送进的激光立体成形示意图

Fig.1 Schematic diagram of laser solid forming (LSF) for multi-channel powder delivery system

(-100 目) 通粉, 试验前根据不同成分配比计算, 实时调整每一层送粉中两路送粉器的转速, 使混粉后成分(质量分数)达到 W70%-Ni、W80%-Ni、W90%-Ni 3 种配比。

试验用基材采用 Q235 碳钢板, 加工前表面打磨清洗后, 固定放置于激光立体成形设备 LSF-VI 的加工平台上, 随后启动气氛的循环净化系统, 当环境氧含量低于 20 ppm 时, 开始进行激光成形钨合金试验, 主要试验参数如表 1 所示。

表 1 钨合金激光立体成形试验参数表			
Table 1 Experimental parameters for laser solid forming of tungsten alloy			
Parameter	W70%-Ni	W80%-Ni	W90%-Ni
Power/kW	3-4	3-5	3-5
Velocity / (mm·s ⁻¹)	5-12	6-10	6-10
Focus spot / mm	3	4	5
Shield gas Ar / (L·min ⁻¹)	10-30	10-30	10-30
Overlap/%	30-50	30-50	30-50

1.2 结构表征及力学性能测试

利用 TESCAN VEGA 3 LMU 钨灯丝扫描电镜对钨合金的显微组织进行观察; 利用 OXFORD INCA 型能谱仪对钨合金中不同相的成分进行表征; 利用 INSTRON3382 电子万能材料试验机测试了激光立体成形 W-Ni 合金试样的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 激光立体成形单层钨合金组织形貌

钨含量越高, 激光成形的工艺性越差^[6], 为了减少大功率下和基体的互熔, 改善成形合金的形貌利于后续搭接形成块体材料, W70%-Ni、W80%-Ni、W90%-Ni 3 种配比采用了不同的工艺参数, 图 2 是不同激光工艺参数条件下 W-Ni 合金单道单层激光立体成形试样的金相显微组织。图 3 为高倍下 3 种配比钨合金的 SEM 形貌, 图 4 是 W90%-Ni 合金试样不同位置析出相的能谱结果。

综合分析图 2~图 4, 可以看出单层激光成形的钨合金组织致密, 没有明显的缺陷, 在熔覆层中有不规则分布的白亮块状组织, 且大部分分布在熔池和基体的界面处, 内部组织没有明显的分层; 但是随着激光功率的增加, 对基体的稀释变得越来越严重; 高倍下观察白色块状组织也不是完全致密, 而是包括有更小的钨合金粉末团聚, 另外基体中均匀存在钨合金的枝晶组织, 枝晶的尺寸随着功率增加越来越小, 弥散分布形态更强。

从图 2 和图 3 可以看出, W70%-Ni 合金试样对基体的稀释比较低, 熔覆层中白色块状组织是未熔化的纯钨粉末, 周围游离分布着细小的鱼骨

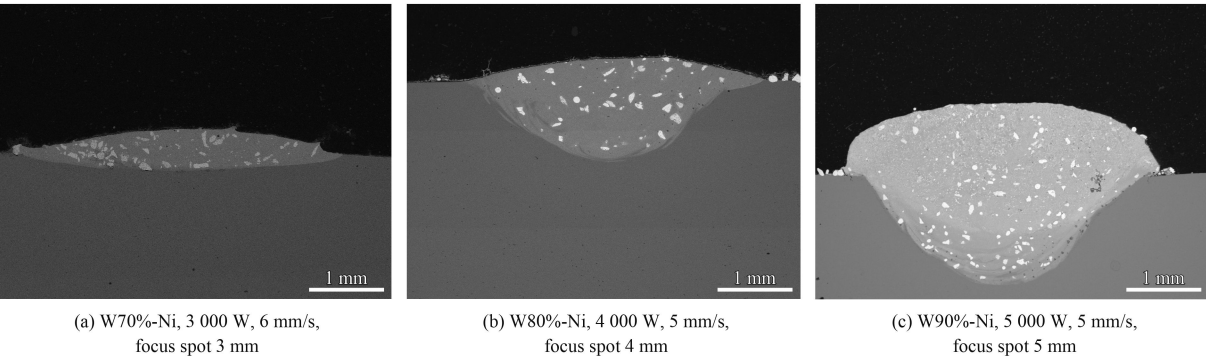


图2 不同成分配比激光送粉成形的 W-Ni 合金单层单道的微观组织形貌 (低倍)

Fig.2 Microstructure of W-Ni alloy by LSF with different composition ratio (Low magnification)

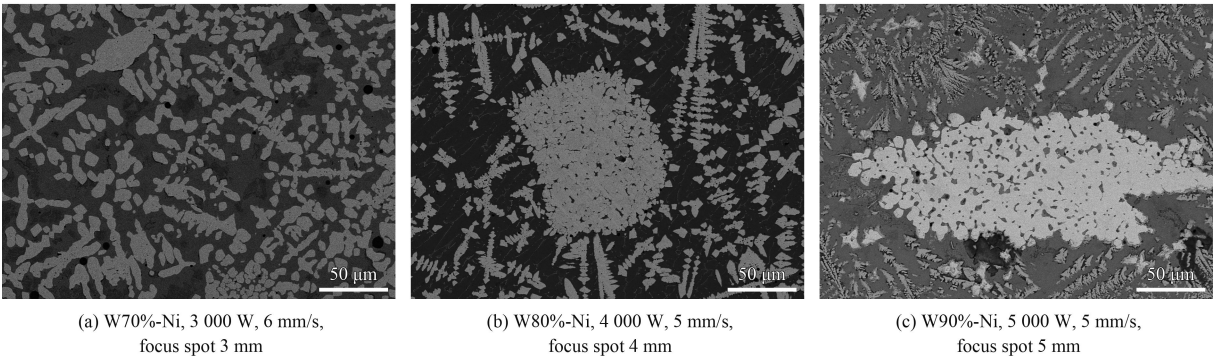


图 3 不同成分配比激光送粉成形的 W-Ni 合金单层单道的微观组织形貌 (高倍)

Fig.3 Microstructure of W-Ni alloy by LSF with different composition ratio (High magnification)

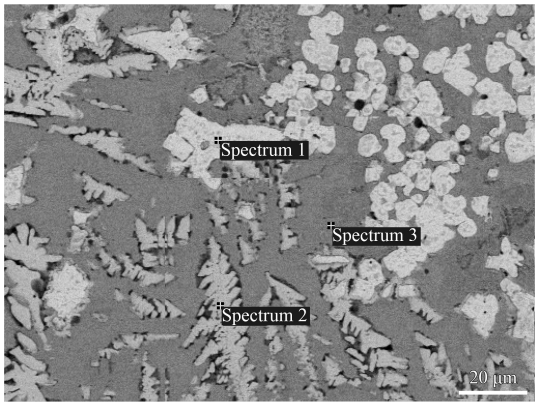


图 4 W90%-Ni 不同相的能谱选区点

Fig.4 EDS analysis points of different phases in W90%-Ni

架状枝晶。W80%-Ni 合金试样白色块状组织是由更小的钨粉末团聚而成，周围分散分布着更加细小的鱼骨架状枝晶。W90%-Ni 合金试样在熔池底部白亮不规则组织含量较高，可能和熔池凝固过程中高比重合金重力影响比较大有关。和 W80%-Ni 类似，W90%-Ni 也存在更小的钨粉末团聚，但周围游离分布着的细密枝晶形态已经不是鱼骨架状，而是更加弥散细小的烟花形态。图 4 对 W90%-Ni 的能谱分析结果 (结合表 2 所示) 证明不规则的白色亮块基本是纯 W 粉末颗粒，且纯 W 已经有部分熔化，结合对基材的互熔稀释，枝晶形态组织是 W-Ni-Fe 的化合物；黑色基体中 W 含量进一步降低，Fe 元素混溶比例增加；Ni 元

素在整个成形过程中一部分和 W 元素形成枝晶，另一部分和 Fe、W 混溶形成固溶基体。

从图 3 和图 4 (结合表 2) 的对比，白色块状未完全熔化的细小粉末团聚间隙中存在的 W-Ni-Fe 化合物，进一步说明纯 W 粉有一部分已经熔化，和纯 Ni、基体中的 Fe 形成新的化合物。

2.2 激光立体成形多层钨合金组织形貌

根据单道激光成形的工艺结果，试验过程中通过控制 W 和 Ni 两路粉末的输送比例，使混合粉末的配比达到设计的数值，制备了连续过渡的 3 层 W80%-Ni 合金试样，验证了在层厚方向制备连续梯度材料的可行性。选择的参数如下：激光功率 4 000 W，扫描速度 600 mm/min，聚焦光斑直径 4 mm，单层厚度 0.6 mm。3 层 W-Ni 合金试样低倍金相宏观照片如图 5 所示，在图 5 中分别以 I, II, III 代表层数，从图 5 中可明显看出 3 层合金形貌的梯度分布情况，随着层数的增加，钨合金凝固枝晶形态比例逐渐增加，枝晶的形态变得更加细长，生长更加充分；从对应的每一层底部到顶部的钨元素线扫描结果可以看出，整个试样沿沉积方向钨元素含量逐渐增加，枝晶干中钨含量最高，基体中的钨含量也逐渐增加。

从底部到顶部的 SEM 组织照片如图 6 所示。可以看出，整个试样的组织形貌呈现出梯度变化的趋势，不同位置的内部组织已经有了明显的变化。熔池底部由于 3 次重熔，白亮色未完全熔化的纯 W 粉末颗粒不规则棱角明显减少，形态变得更加圆滑；熔池的底部和中部由于基体的互熔，基体中 Fe 元素通过稀释扩散在熔池中和 W、Ni 元素共存，形成丰富多彩的枝晶形貌结构，从

表 2 图 4 中不同相的能谱结果

Elements	W	Fe	Ni	C	O
Spectrum 1	85.81	3.17	0		11.53
Spectrum 2	62.47	26.19	2.05	9.29	
Spectrum 3	30.47	57.42	5.55	6.57	

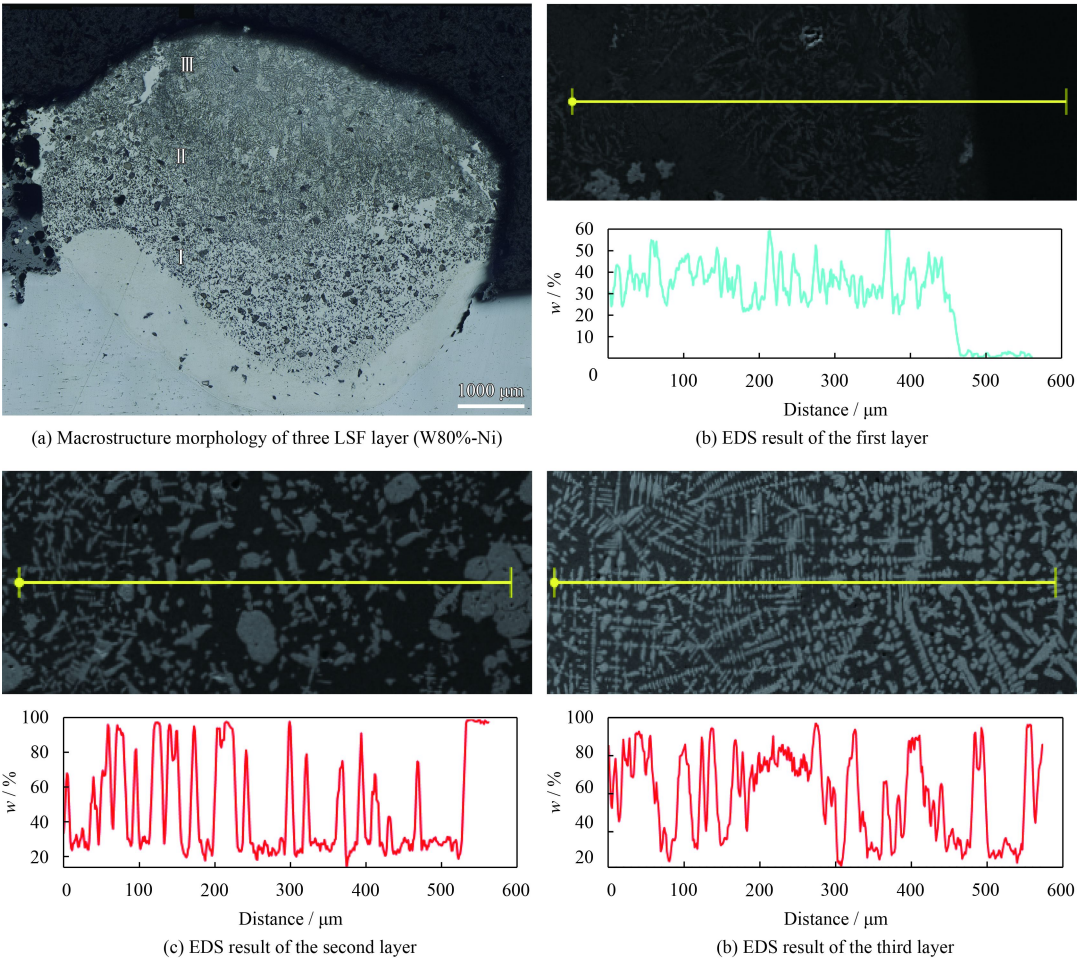


图 5 W80%-Ni 三层成形试样的宏观形貌和能谱分析结果

Fig.5 Macrostructure and EDS analysis results of three LSF layers (W80%-Ni)

图 6(b) 中可以看出 W 合金的枝晶是从纯 W 颗粒表面熔化反应剥离所形成的;但是在试样的顶部,见图 6(c),由于已经是第三层形成的合金,Fe 元素稀释扩散的影响很小,整个区域内由短棒状形态的 W-Ni 枝晶组成。由于和基材组织的互熔、对流和扩散作用,和单层试验类似,在第一

层和第二层中并没有形成完全的 W-Ni 两相材料,而是和基体材料一起形成了复杂的过渡界面,在第三层成形后,才完全形成了 W-Ni 两相材料。通过在程序中设定两路送粉器送粉盘转动的速度和载粉气流量,实时改变不同通道粉末材料的比例实现了这种梯度结构。从材料制备和功

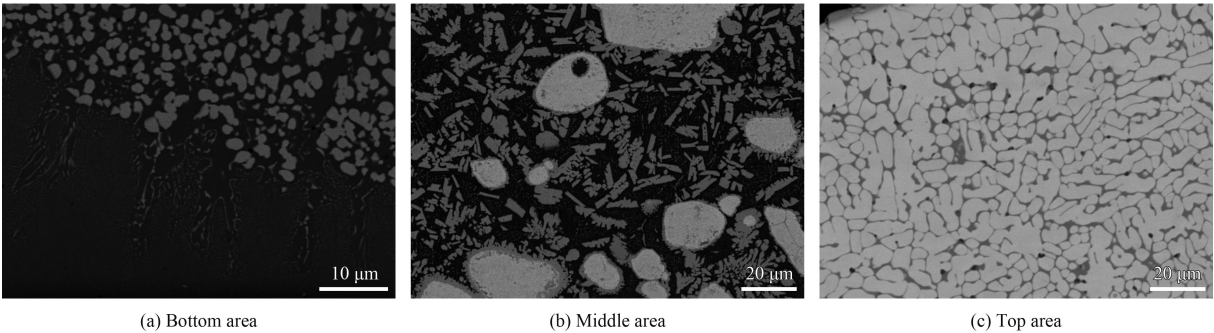


图 6 激光送粉成形的 W80%-Ni 多层合金不同区域的微观组织形貌

Fig.6 Microstructure of W80%-Ni multilayer alloy produced by LSF at different positions

能需求角度出发,根据不同的防护设计和层厚要求,可以实时调整梯度过渡层的成分,设计新型的钨合金防护材料。

2.3 激光立体成形 W-Ni 合金的枝晶形态分析

从激光立体成形单层以及多层 W-Ni 合金的微观组织可以看出,枝晶组织是该合金中最常见的一种组织,不同的工艺条件下,形态和尺寸各不相同,为了掌握 W-Ni 合金激光立体成形的凝固形态变化,更好的理解 W-Ni 合金在不同工艺条件下组织演化的规律,为后续性能调控提供基础,文中根据前期在低网格各向异性 CA 模型研究基础上^[1],对 CA 模型中的气液界面、对流等条件做了一些假设,计算了激光立体成形条件下的熔池形貌和温度场,结果表明相比于单纯的激光熔凝,随着粉末材料的加入,激光立体成形条件下的熔池后端形貌更为陡,由于熔池形貌的变化,其温度场分布也发生了显著变化。图 7 为两者从熔池底部向基材延伸处的温度分布。

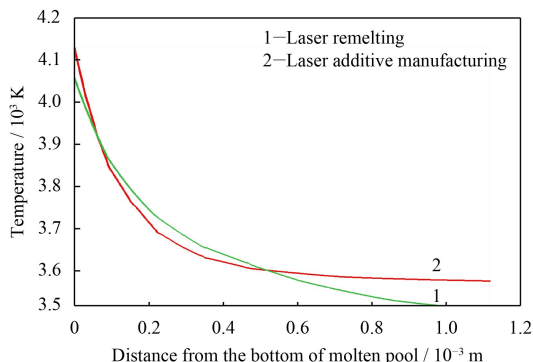


图 7 激光熔凝与激光立体成形条件下熔池底部向基材延伸处的温度分布曲线

Fig.7 Temperature distribution curves of the melting pool bottom extending to substrate under laser melting and LSF

可以看出,由于合金粉末的送进,使得激光立体成形的熔池比激光熔凝的熔池更为远离基材,而基材的温度分布则没有显著变化,因此激光立体成形的温度梯度比激光熔凝的温度梯度小。

提取激光立体成形条件下, W-Ni 合金熔池的温度梯度和冷却速率,采用 CA 模型模拟不同工艺参数条件下的凝固微观组织。在 $250\text{ }\mu\text{m}\times 250\text{ }\mu\text{m}$ 的计算区域上,设定激光立体成形熔池末端温度梯度为 $1\times 10^5\text{ K/m}$,激光扫描速度为 $600\text{ }\mu\text{m/s}$,凝固组织仍以柱状晶为主^[1]。

为了研究柱状晶与等轴晶的竞争生长,将温度梯度降为 $1\times 10^4\text{ K/m}$,即使激光扫描速度设为 $1000\text{ }\mu\text{m/s}$,仍然无法消除等轴晶带来的影响,即等轴晶仍会在熔池底部形成杂乱的等轴晶区,如图 8 所示,和试验中观察到的现象比较一致。

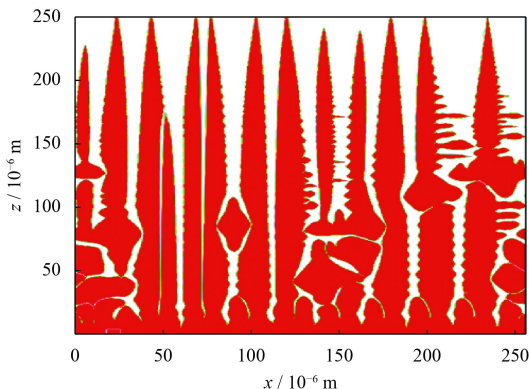


图 8 W-Ni 合金柱状晶和等轴晶的竞争生长 (温度梯度为 $1\times 10^4\text{ K/m}$,扫描速度为 $1000\text{ }\mu\text{m/s}$)

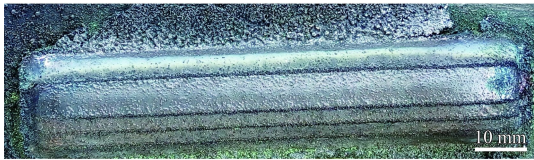
Fig.8 Competitive growth of columnar and equiaxed grains in W-Ni alloy (Temperature gradient is $1\times 10^4\text{ K/m}$, and scanning speed is $1000\text{ }\mu\text{m/s}$)

另外因为文中在 CA 模型中对对流、气液界面等条件做了一些假设,后续为了获得激光立体成形工艺参数条件下,更加准确的凝固微观组织生长模拟,需要仔细分析影响激光立体成形过程中反复加热的热影响、流动、枝晶糊状区的大小、以及枝晶间第二相等因素对温度梯度和组织形成的影响。

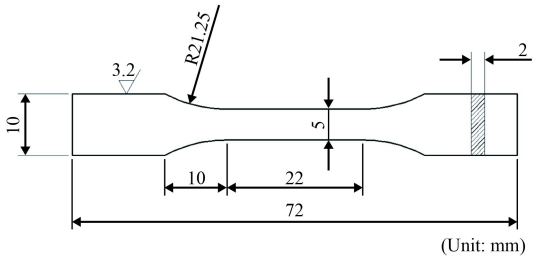
2.4 激光立体成形 W-Ni 合金的性能

对不同配比的 W-Ni 合金采用多道多层搭接的方式制备 $100\text{ mm}\times 12\text{ mm}\times 12\text{ mm}$ 的试样,试验选择的参数如下:激光功率 4000 W ,扫描速度 600 mm/min ,聚焦光斑直径 4 mm ,单层厚度 0.6 mm ,搭接率 50% 。

在该工艺制得的样品上采用线切割的方式制成如图 9 所示的板状试样,厚度 2 mm ,在拉伸试验机上进行性能测试,拉伸速率为 1 mm/min ,试样断的地方靠近圆弧过渡区,未在试样标距之间,整个拉伸过程中伸长量很少,伸长率和断面收缩率可以忽略, W80%-Ni 断裂强度 661 MPa , W90%-Ni 断裂强度 882 MPa ,接近粉末冶金试样的强度。



(a) Specimen of multilayer W-Ni alloy



(b) Schematic diagram of tensile sample

图 9 激光立体成形 W-Ni 合金试样

Fig.9 W-Ni alloy sample fabricated by LSF

3 结 论

(1) 在激光立体成形工艺中, 可以通过多路粉末实时混合的方式, 根据设计的合金成分, 形成所需要组分的 W-Ni 合金材料, 是一种可行的合金设计与制备验证方法。

(2) 在合适激光立体成形 (LSF) 工艺参数下, 实现了 W70%-Ni、W80%-Ni、W90%-Ni 合金的单层及多层成形。单层合金内部组织致密, 由于基材的稀释作用, 合金主要由未完全溶化的钨颗粒, 以及 W-Ni、W-Ni-Fe 的化合物组成; 三层沉积后, 合金形成了明显的分层结构, 组织从底部 W-Ni-Fe 杂乱枝晶逐渐过渡到顶部 W-Ni 二元共存形态; W90%-Ni 合金的拉伸强度达到了 882 MPa。

(3) CA 模型的计算表明, 温度梯度是控制激光立体成形凝固微观组织的重要因素, 在 LSF 试验的工艺条件下, 无法消除熔池底部等轴晶的影响, 与试验结果一致, 为后续优化工艺参数提供了指导。

参考文献

[1] ABBOUD J H, WEST D R F, RAWLINGS R D. Function-

ally gradient coating layers produced by laser alloying/cladding[M]. Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition, 1996, 307: 237-254.

[2] PEI Y T, HOSSON J T M D. Functionally graded materials produced by laser cladding[J]. Acta Mater, 2000, 48(10): 2617-2624.

[3] LIN X, YUE T M, YANG H O, et al. Microstructure and phase evolution in laser rapid forming of a functionally graded Ti-Rene 88DT alloy[J]. Acta Materialia, 2006, 54(7): 1901-1915.

[4] STIFTELSEN SINTEF, NORWAY. Final report summary- ACCMET (accelerated metallurgy-the accelerated discovery of alloy formulations using combinatorial principles) [EB/OL]. 2017-01-01, https://cordis.europa.eu/result/rcn/193332_en.html.

[5] BOSE A, GERMAN R M. Microstructural refinement of W-Ni-Fe heavy alloys by alloying additions[J]. Metallurgical transactions A, 1988, 20(4): 779-781.

[6] ZHONG M L, LIU W J, NING G Q, et al. Laser direct manufacturing of tungsten nickel collimation component[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 147(2): 167-173.

[7] LI R D, LIU J H, SHI Y S, et al. Effects of processing parameters on rapid manufacturing 90W-7Ni-3Fe parts via selective laser melting[J]. Powder Metallurgy, 2010, 53(4): 310-317.

[8] 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.

[9] ZHOU X, LIU X, ZHANG D, et al. Balling phenomena in selective laser melted tungsten[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 222: 33-42.

[10] WANG D Z, YU C F, ZHOU X, et al. Dense pure tungsten fabricated by selective laser melting[J]. Applied Sciences, 2017, 7(4): 430.

[11] YANG H O, WEI L, LIN X. A cellular automaton simulation of W-Ni alloy solidification in laser solid forming process[J]. Journal of Micromechanics and Molecular Physics, 2017, 4(2): 1750016-1750027.

(责任编辑: 陈茜)