DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.05.005

Ni 含量对激光增材制造 W-Ni 合金的成形性和组织的影响

魏怡芸,徐庆东,乐国敏
(中国工程物理研究院 材料研究所,四川 绵阳 621908)

摘　要:采用混合元素法开展了激光增材制造 W-Ni 合金的成形性、组织和硬度研究。结果表明,Ni 含量大于 20%的 W-Ni 合金可以稳定沉积,沉积层横截面宽度变化较小,成形性能较好,而当 Ni 含量小于 10%时,经过多层沉积后横截面宽度逐渐变窄,呈现三角形形状,成形性较差。随着 Ni 含量的减小,W-Ni 合金组织中 W 颗粒的密度也逐渐增加,且试样底部存在较多 W 颗粒相。随着 Ni 含量的减小,沉积区的硬度逐渐升高,且沿沉积方向,从基材到沉积区顶部显微硬度的变化呈现先降低后快速上升到缓慢上升的趋势。

关键词:W-Ni 合金;Ni 含量;组织;成形性;硬度

中图分类号:TG291　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2020)05-0432-05

Effect of Ni Content on the Formability and Microstructure of W-Ni Alloy by Laser Additive Manufacturing

WEI Yiyun, XU Qingdong, LE Guomin
(Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China)

Abstract: The formability, microstructure and hardness of W-Ni alloy were studied by mixed element method. The results show that W-Ni alloy with Ni content of more than 20% can be deposited stably, the cross section width of the sedimentary layer changes little, and the formability is better. When the Ni content is less than 10%, the cross-section width gradually Narrows after multi-layer deposition, presenting a triangular shape and poor formability. With the decrease of Ni content, the density of W particles in W-Ni alloy structure also increases gradually, and there are more W particles at the bottom of the sample. With the decrease of Ni content, the hardness of the deposition area gradually increased, and along the direction of deposition, the microhardness from the substrate to the top of the deposition area show a trend of decreasing at first and then rising rapidly to slowly.

Key words: W-Ni alloy; Ni content; microstructure; formability; hardness

金属钨(W)具有密度高、抗冲击韧性好、热膨胀系数小等优异特性,特别适用于国防工业中的聚能弹药形罩、穿甲弹,核反应堆中的屏蔽材料以及民用工业中高比重材料等领域[1,2]。然而由于 W 熔点高(3 420 ℃)且脆性大,导致成形性和加工性较差,严重制约其实际应用。因此,通常采用添加一些低熔点元素来改善 W 的成形性和加工性, 如 Ni、Fe、Cu 等元素[3-5]。W-Ni 合金是其中研究较多的一种高比重钨合金,其传统制备方法主要是粉末冶金液相烧结,由于钨熔点很高,需要昂贵的工装模具且成形工艺复杂,在制备高性能、薄壁或大型复杂形状零部件时受到很大限制[6-8]。

近年来,随着激光增材制造技术的快速发展,其所具有柔性高、周期短、无模具以及成形与组织性能控制一体化的独特优点, 为 W-Ni 合金部件的制备提供了一条新途径。同步送粉式激光增材制造技术是目前备受关注的增材制造技术(3D 打印)中的一种[9],其原理是材料在激光束的作用下形成熔池,粉末同步送进熔池熔化并凝固, 进而逐点逐层堆积成型,目前已广泛应用于钛合金、高温合金、不锈钢等合金零部件成形研制工作[10]。

目前国内外针对不同类型的 W 合金开展了激光增材制造工艺、组织和性能的研究工作。王华明等[11,12]研究了激光熔化成形 W/W-Ni-Si 金属硅化物原位复合材料的组织和耐磨性能, 研究发现成形试样在室温和高温下均具有优良的耐磨擦性能。史玉升等[13] 研究了选择性激光熔化 W-10%Cu 混合粉末的成形工艺、组织以及致密度,研究发现 Cu 熔化而 W 颗粒未熔,熔化的液相将未熔化的钨骨架粘结起

收稿日期:2020-01-01
基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0700404)
作者简介:魏怡芸(1986-),女,青海西宁人,硕士,工程师.研究方向:特种合金制备.电话:0816-3625539,
E-mail:849803177@qq.com

来，从而完成致密化过程。顾冬冬等[14,15]研究了W-Cu 合金直接激光烧结成形技术，研究发现在适当的 Cu 含量时(60%)，由于 Marangoni 气流和固相钨颗粒的重排作用，成形试样获得 94.8%理论致密度且呈现特殊的 W 环 Cu 心显微结构。目前研究工作多为针对某个特定成分的 W 合金增材制造工艺，组织和性能研究。本文主要采用混合元素法，考察 Ni 含量对 W-Ni 合金成形性、组织以及硬度的变化规律。

1　试验材料与方法

本文主要采用混合元素法，原料为纯 W(纯度 >99.9%)和纯 Ni(纯度 >99.9%)粉末，选择重量百分比为 W60%-Ni，W80%-Ni 和 W90%-Ni 3 种成分的 W-Ni 合金。对不同配比的 W-Ni 合金称量后在三维混料机中混合 2 h，混合完成后在 120 ℃条件下真空干燥 1 h。图 1 是 3 种成分的 W-Ni 混合粉末的 SEM 照片，较大颗粒类球形颗粒是 Ni 粉，尺寸较小的块状颗粒是 W 粉，随着 Ni 含量的减少可以明显观察到 Ni 粉末数量的减少，W-Ni 粉末混合相对比较均匀，可以满足实验要求。

激光增材制造 W-Ni 合金实验所用基材为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基材，尺寸为：150 mm×50 mm×10 mm。实验前对不锈钢基材表面进行打磨，使其平整干净，再用无水乙醇清洗干净，以减少表面污染物对实验的影响。激光增材制造实验是在 LDM60-5N 系统上完成的，该系统主要包括 12 kW 光纤激光器和激光熔覆头、五轴四联动数控平台、高精度送粉系统、惰性气体手套箱等部件，成形过程中，手套箱内水氧含量控制在 10×10^{-4}%以下。制备 W-Ni 合金单壁墙试样，成形高度为 10 层，采用的工艺参数如表 1 所示。对成形试样，采用线切割沿垂直于扫描方向截取组织观察试样。组织观察试样经镶嵌、打磨、抛光后，直接在扫描电子显微镜(SEM) 下进行组织特征观察。采用 X 射线衍射仪(XRD，Cu 靶) 对三种成分的 W-Ni 合金试样的物相进行分析。沿沉积方向从基材到沉积区顶部进行维氏硬度测试，加载载荷为 500 g，加载时间为 15 s。

表 1 激光增材制造 W-Ni 合金工艺参数

Tab.1 Experimental process parameters of laser additive manufacturing W-Ni alloy

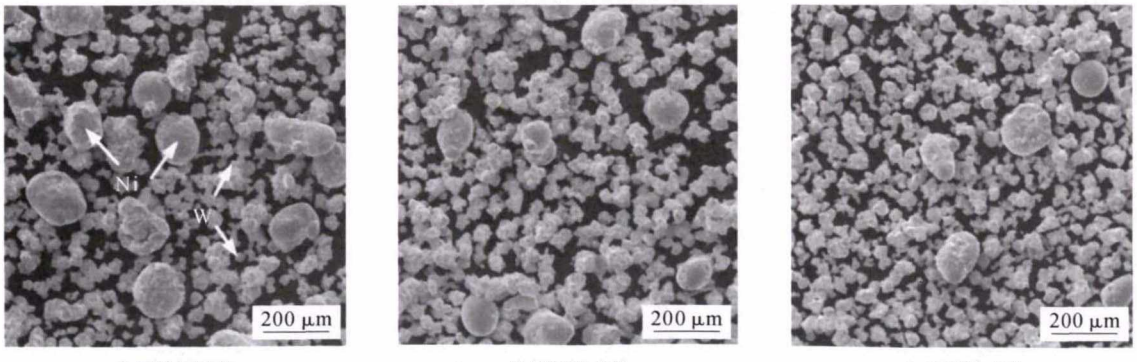
激光功率 /W	扫描速度 / (mm/min)	光斑直径 /mm	送粉率 / (r/min)	Z 轴抬升量 /mm
1 400~1 800	600	3	0.6	0.6

2　试验结果及讨论

2.1　Ni 含量对 W-Ni 合金组织的影响

图 2 是不同成分的 W-Ni 合金激光增材制造单臂墙试样横截面形貌图。可以看出，成分为 W60-Ni 和 W80-Ni 的合金可以稳定沉积，沉积层横截面宽度变化较小，宽度约为 3 mm，且沉积层与基材冶金结合，内部无裂纹、孔洞等明显缺陷，因此成形性能较好。而 W90-Ni 合金经过多层沉积后横截面宽度逐渐变窄，呈现三角形形状，成形性较差；由于宽度变窄，当宽度小于激光光斑直径后，沉积层底部慢慢堆积一些未熔合的粉末，这种三角形截面堆积对于激光增材制造来说是完全不能接受的，多层成形实验无法继续进行下去。因此，对不同 Ni 含量的 W-Ni 合金来说，Ni 含量不低于 20% 时有着良好的成形性，而随着 Ni 含量达到 10%时，成形性就变得很差。图 3 是不同 Ni 含量的 W-Ni 合金的 XRD 测试结果，可以看出，W-Ni 合金主要 W 和 Ni 两种物相组成。

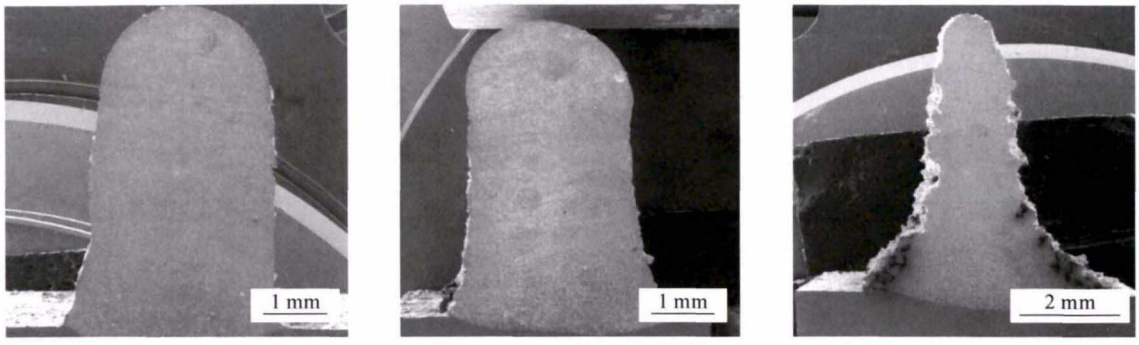
图 4 是不同成分的 W-Ni 合金激光增材制造试样底部和顶部的微观组织形貌。随着 W 含量的增加，W-Ni 合金成形试样组织中 W 颗粒的密集度也逐渐增加，且组织呈现和粉末冶金液相烧结类似的组织。对于 W60-Ni 合金成形试样组织，由于粘接相 Ni 含量较多，而需要熔化的 W 颗粒相对较少，组织



(a)W60-Ni　　(b)W80-Ni　　(c)W90-Ni

图 1 不同成分的 W-Ni 混合粉末形貌

Fig.1 SEM images of W-Ni mixed powders with different components



(a)W60-Ni (b)W80-Ni (c)W90-Ni

图 2 激光增材制造 W-Ni 合金宏观组织形貌

Fig.2 Macro morphology of W-Ni alloy by laser additive manufacturing

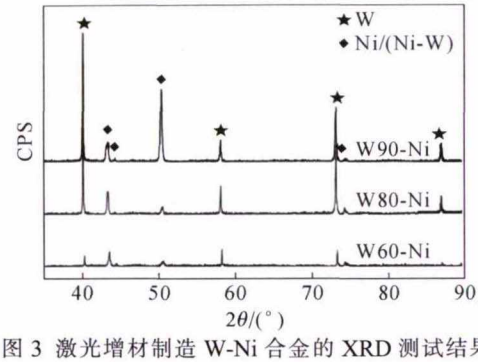


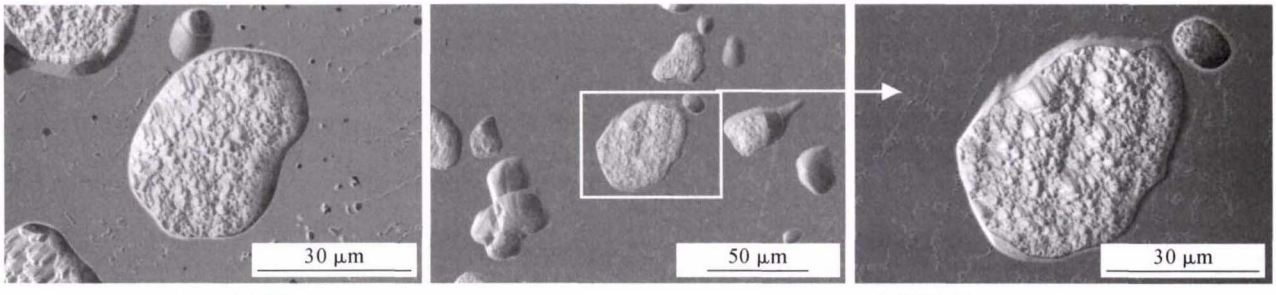
图 3 激光增材制造 W-Ni 合金的 XRD 测试结果

Fig.3 XRD spectra of LAMed W-Ni alloy by laser additive manufacturing

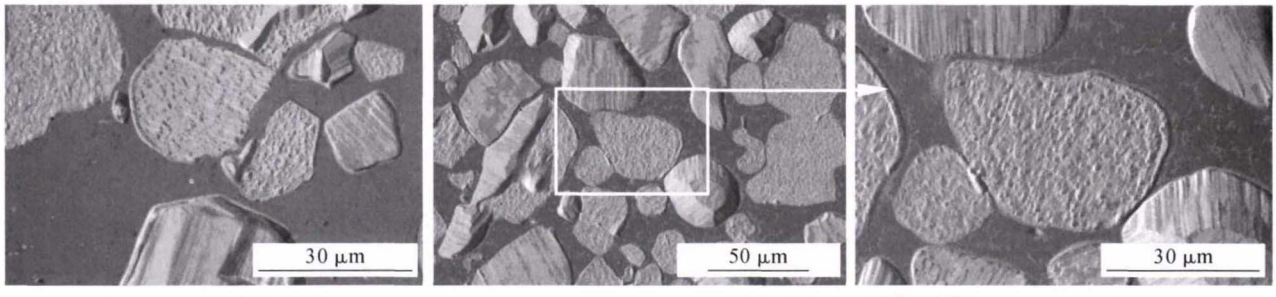
主要由较少的 W 颗粒和较多的 W/Ni 基体相组成。而对于 W80-Ni 和 W90-Ni 合金成形试样组织，随着 W 颗粒的大幅增加以及粘接相 Ni 的减少，组织呈现为 W 颗粒密集分布在 Ni 基体相中。同时可以发现试样底部出现少量颗粒相，且随着 Ni 含量的减少，这种颗粒相逐渐增多。因此对试样底部组织进行了能谱面扫描，结果如图 5 所示，这种小颗粒相主要含有 W 元素，因此可以推测为部分熔化的 W 颗粒相。

2.2 Ni 含量对 W–Ni 合金硬度的影响

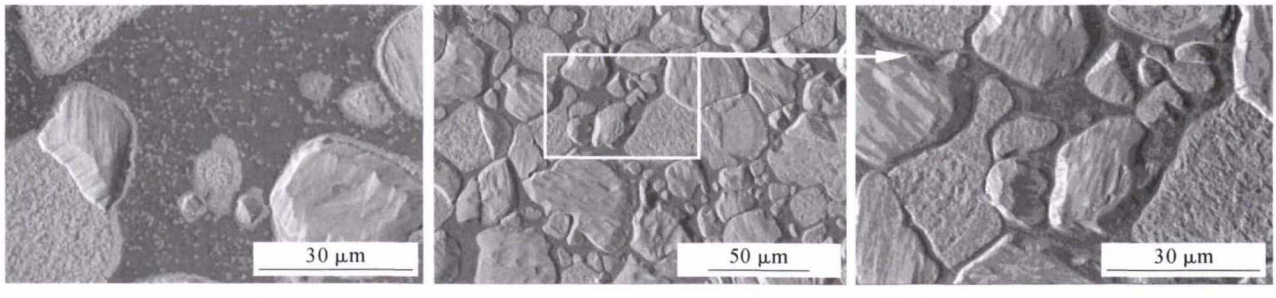
对不同 Ni 含量的 W-Ni 合金激光增材制造试



(a)W60-Ni 试样底部 (b)W60-Ni 试样顶部



(c)W80-Ni 试样底部 (d)W80-Ni 试样顶部



(e)W90-Ni 试样底部 (f) W90-Ni 试样顶部部

图 4 激光增材制造 W-Ni 合金 SEM 组织

Fig.4 SEM images of microstructure of W-Ni alloy by laser additive manufacturing

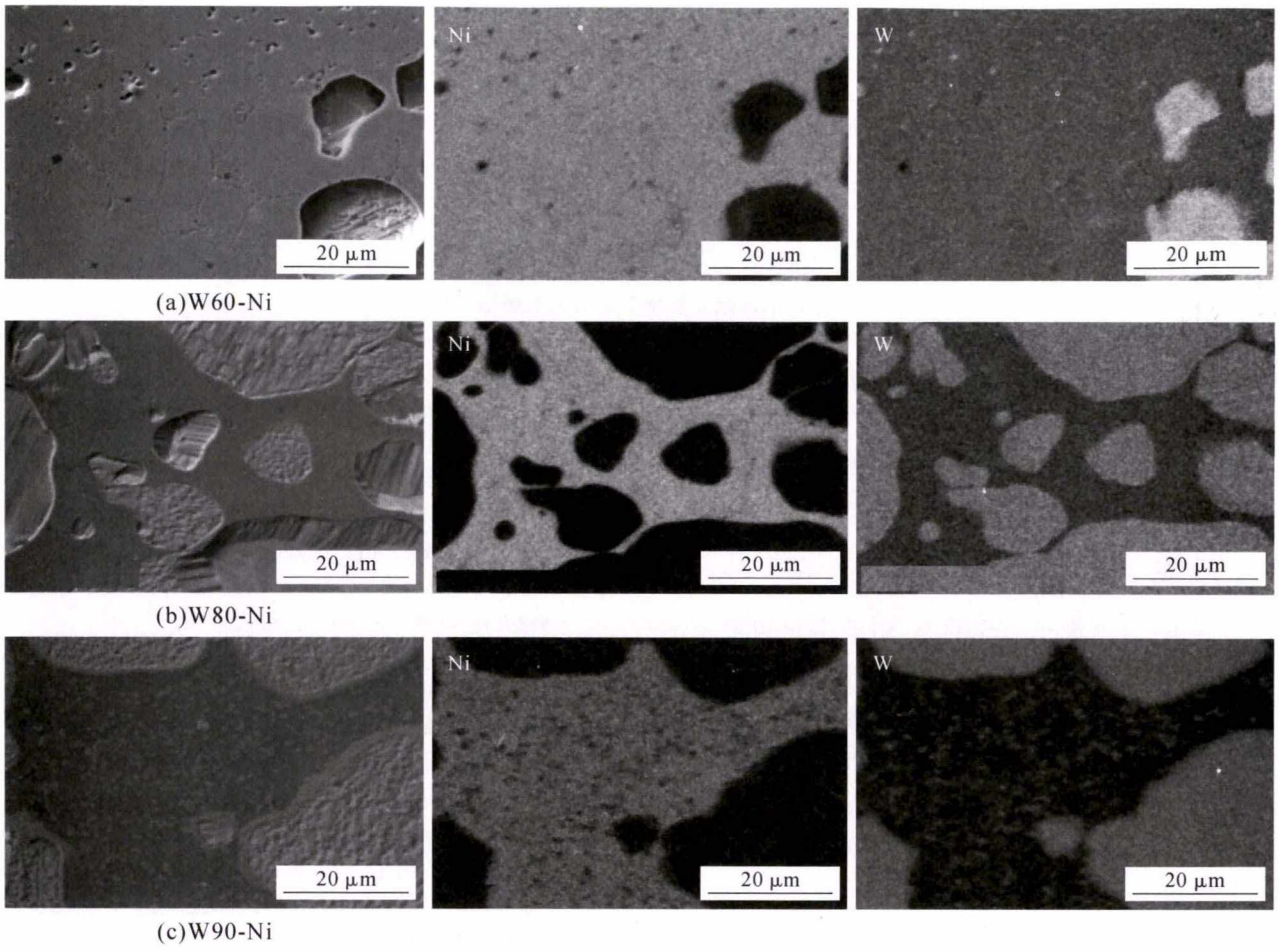


图 5 激光增材制造 W-Ni 合金显微组织 EDS 能谱面扫描

Fig.5 Microstructure and EDS surface scanning of W-Ni alloy by laser additive manufacturing

样沿沉积方向，从基材到沉积区进行显微硬度测试，结果如图 6 所示。结合组织分析，可以看出随着 W 含量的增加，沉积区的硬度逐渐升高，这是由于 W 颗粒是硬化相，而 Ni 基体是软化相所造成的。W80-Ni 与 W90-Ni 试样沉积区硬度更接近，约为 380 HV，而 W60-Ni 试样相对低一些，约为 320 HV。沿沉积方向，从基材到沉积区顶部显微硬度的变化呈现一定的规律性，结合组织观察分析，由于基材是 1Cr18Ni9Ti 不锈钢，基材硬度较低约为 220 HV；进入热影响区后，激光熔池对基材热影响区有一定

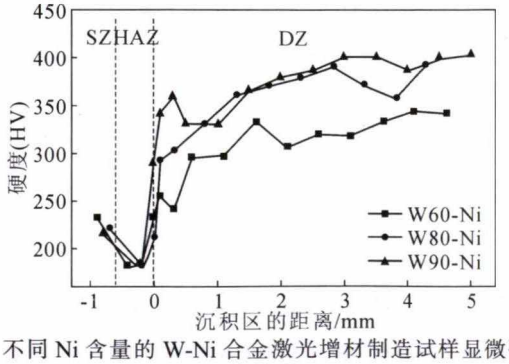


图 6 不同 Ni 含量的 W-Ni 合金激光增材制造试样显微硬度分布情况

Fig.6 Microhardness distribution of W-Ni alloy by laser additive manufacturing with different Ni content

软化作用，硬度低于基材约为 180 HV；进入沉积区底部，由于基材有一定的稀释作用，因此随着远离基材，硬度逐渐快速上升，进入沉积区中上部，多层沉积，上一层对下一层组织有反复加热和冷却的效果，相当于进行多次热处理，因此硬度在一定范围波动，规律性不明显，随着远离基材，总体呈现缓慢上升趋势。

2.3 Ni 含量对 W-Ni 合金成形性的影响

前面的针对不同 Ni 含量的 W-Ni 合金激光增材制造组织形貌观察中发现，当 Ni 的含量小于 10 的时候，沉积层形貌呈现三角形状，这种形貌的出现说明沉积层的形状发生改变。分析原因，对比 W 和 Ni 元素，W 的熔点分别为 3 420 ℃，而 Ni 的熔点为 1 455 ℃，可见 W 和 Ni 两种粉末熔点相差较大。同时，考虑工艺参数，尤其是激光功率对熔池温度的影响，我们选用双比色高温红外测温仪检测了在运动过程中不同激光功率下熔池的温度变化，结果如图 7，可以看出，熔池的温度在 2 000 ℃左右，且随着激光功率的增加，熔池的温度增加幅度不大，因此想在熔池内形成高于 W 熔点的温度比较困难，因此激光增材制造高比重 W 合金熔池内的冶金反应主要是低

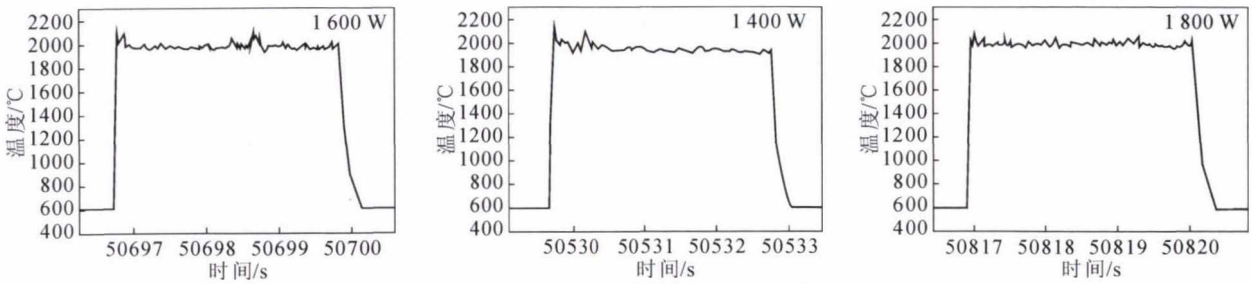


图 7 不同激光功率下所测量的熔池温度

Fig.7 The temperature of molten pool with different laser power

熔点的 Ni 发生熔化连接未完全熔化的 W 颗粒，类似于粉末冶金液相烧结过程；同时在高温下，W 颗粒表面部分元素熔化并扩散到 Ni 相中，形成细小的颗粒相。

3 结论

(1)Ni 含量大于 20%的 W-Ni 合金可以稳定沉积，沉积层横截面宽度变化较小，宽度约为 3 mm，且沉积层与基材冶金结合，成形性能较好。而当 Ni 含量小于 10%时，经过多层沉积后横截面宽度逐渐变窄，呈现三角形形状，成形性较差。

(2)随着 Ni 含量的减小，W-Ni 合金成形试样组织中 W 颗粒的密度也逐渐增加，W60-Ni 合金组织主要由较少的 W 颗粒和较多的 W/Ni 基体相组成。而对于 W80-Ni 和 W90-Ni 合金成形试样组织呈现为 W 颗粒密集分布在 Ni 基体相中。同时可以发现试样底部出现少量 W 颗粒相，且随着 Ni 含量的减少，这种 W 颗粒相逐渐增多。

(3)随着 Ni 含量的减小，沉积区的硬度逐渐升高。W80-Ni 与 W90-Ni 试样沉积区硬度约为 380 HV，而 W60-Ni 试样约为 320 HV。沿沉积方向，从基材到沉积区顶部显微硬度的变化呈现一定的规律性，基材硬度较低约为 220 HV；进入热影响区后，激光熔池对基材热影响区有一定软化作用，硬度低于基材约为 180 HV；进入沉积区底部，由于基材有一定的稀释作用，因此随着远离基材，硬度逐渐快速上升。

参考文献：

[1] 谢康德. 难熔金属钨、钼管材的应用及其制备技术研究进展[J]. 硬质合金, 2018, 35(3):219-225.

[2] 杜浩，倪玉山. 体心立方金属钨Ⅱ型微观裂纹的多尺度模拟研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(12):3721-3729.

[3] 徐红，赵军. 高压时效处理对熔渗态 Cu-W 合金组织及性能的影响[J]. 铸造技术, 2019, 40(6):601-605.

[4] 张建平，张晨，王玲玲. 熔炼法制备不同 W 含量的 Ni-W 合金的研究[J]. 铸造技术, 2012, 33(6):688-690.

[5] 陈艳平，王锡胜，叶林森，等. W-Fe-Ni 合金与铜 HIP 扩散连接技术研究 [J]. 材料导报, 2010, 24(S2):240-242.

[6] 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.

[7] Zhong M, Liu W, Ning G, et al. Laser direct manufacturing of tungsten nickel collimation component [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 147(2):167-173.

[8] 赵慕岳，王伏生，孙志雨. 我国钨基高比重合金发展的回顾[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(5):1-5.

[9] 林鑫，黄卫东. 应用于航空领域的金属高性能增材制造技术[J]. 中国材料进展, 2015, 34(9):684-688，658.

[10] 董云菊，李忠民. 3D 打印及增材制造技术在铸造成形中的应用及展望[J]. 铸造技术, 2018, 39(12):2901-2904.

[11] Wang H M, Luan D Y, Zhang L Y. Microstructure and wear resistance of laser melted W/W2Ni3Si metal silicides matrix in situ composites[J]. Scripta Materialia, 2003, 48(8):1179-1184.

[12] Wang H M, Luan D Y, Cai L X. Microstructure and sliding-wear behavior of tungsten-reinforced W-Ni-Si metal-silicidein-situcomposites [J]. Metallurgical and Materials Transactions A , 2003, 34 (9):2005-2015.

[13] Li R, Shi Y, Liu J, et al. Selective laser melting W-10 wt.% Cu composite powders [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 48(5-8):597-605.

[14] Gu D D, Shen Y, Wu X. Formation of a novel W-rim/Cu-core structure during direct laser sintering of W-Cu composite system [J]. Materials Letters, 2008, 62(12-13):1765-1768.

[15] 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.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2020 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号:52-64　国外发行号:M855　国内定价:25 元/本　海外定价:25 美元/本