

# 基于预合金粉末原料的粉床型电子束增材制造 W-Ni-Fe-Co 合金研究

杨广宇<sup>1</sup>, 陈靖海<sup>2</sup>, 刘楠<sup>1</sup>, 杨坤<sup>1</sup>, 贾亮<sup>1</sup>, 贾文鹏<sup>1</sup>, 王建<sup>1</sup>, 汤慧萍<sup>1</sup>

(1. 西北有色金属研究院 金属多孔材料国家重点实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819)

**摘要:** 采用等离子旋转雾化方法制备了 W-Ni-Fe-Co 预合金粉末, 并进行了粉床型电子束增材制造成形。结果表明: W-Ni-Fe-Co 预合金粉末由 2 种形貌的颗粒组成, 一是球形粉末颗粒, 二是由许多小颗粒粘结而成的不规则粉末颗粒。预合金粉末内部显微组织为  $\gamma$ -(Ni-Fe) 相内部镶嵌着规则的 W 颗粒,  $\gamma$ -(Ni-Fe) 相内部含有过饱和的 W 元素。在粉床型电子束增材制造成形过程中, W-Ni-Fe-Co 合金的显微组织显示出一定的遗传性, 但是由于成形过程中细小的熔池会同时受到反冲压力、热毛细管力及马兰戈尼对流的作用, 熔池的瞬时流动剧烈, 促进了钨颗粒的重排过程, 显微组织更为均匀。成形致密化过程主要为 W 颗粒的重排, 并没有显著的 W 的溶解-析出过程。粉床电子束增材制造成形的 W-Ni-Fe-Co 合金室温抗拉强度可达 1098 MPa, 但是合金塑性较差, 断裂方式主要为钨的穿晶断裂和周围  $\gamma$ -(Ni-Fe) 相的韧性撕裂。

**关键词:** 增材制造; 电子束选区熔化成形; 高比重钨基合金; W-Ni-Fe-Co 合金

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3865-05

高比重钨基合金具有密度高、强度和硬度高、导电和导热性好、抗腐蚀和抗氧化性好及热膨胀系数小等一系列优异的性能。W-Ni-Fe 系合金是高比重钨基合金中一个重要的合金体系, 在现代科学领域、国防工业和民用工业中都有着广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。传统高比重钨基材料主要采用压制-烧结-热加工(挤压、轧制、锻造等)的传统粉末冶金方法制备<sup>[4,5]</sup>, 存在工艺流程长、成本高、杂质元素含量较大、难以成形复杂构件等问题。目前已经发展出一些新的制备工艺: 如金属注射成形、微波烧结、放电等离子体烧结等方法<sup>[6,7]</sup>。上述新工艺虽然为提高材料的性能和开发新型合金提供了新途径, 但是设备昂贵、工艺复杂, 在成形样品的尺寸和结构复杂程度上仍受到一定的限制。增材制造技术又称 3D 打印技术, 是一种依照三维模型, 经过逐层堆积制造立体物体的先进加工技术, 目前该项技术已经成为先进成形技术的一个重要发展方向, 在钛合金、高温合金等材料的复杂构件制备上得到广泛的应用<sup>[8]</sup>。目前采用增材制造技术制备钨基材料尚处于研究的初期, 多采用以激光束为热源的粉床型激光增材制造技术<sup>[9-12]</sup>。粉床型电子束增材制造技术(selective electron beam melting, SEBM)是另一种典型

的金属增材制造技术, 是以高能电子束为能量源, 以磁控线圈控制电子束流偏转对粉末床进行选择性扫描熔化, 具有成形效率高、能量利用率高、零件残余应力低等显著优点, 因此在高熔点金属及脆性金属材料的成形具有诸多优势<sup>[13]</sup>。目前增材制造钨基合金多以机械混合粉末为原料, 由于高比重钨基合金中的各元素粉末之间密度、熔点相差较大, 在粉末铺展及循环使用的过程粉要的均匀性及稳定性难以保证。因此, 本研究采用预合金粉末为原料, 进行了粉床型电子束增材制造技术制备 90W-Ni-Fe-Co 合金的探索工作。

## 1 实验

首先采用等离子旋转电极雾化法制备了 90W-Ni-Fe-Co 预合金粉末。然后利用 Sailong S2 型粉床电子束增材制造设备进行了 90W-Ni-Fe-Co 合金的成形。成形过程主要为: 先采用 CAD 软件, 绘制三维模型。然后通过分层软件将三维模型转换成一系列切片层, 每层厚度为 0.1 mm。将所得切片数据导入成形设备中, 在成形腔真空度不大于  $10^{-2}$  Pa 的条件成形。成形开始时金属粉末从两侧的粉箱中流出, 利用刮板在成形底板上铺展一层厚度约为 0.1 mm 的粉末。电

收到日期: 2019-11-10

基金项目: 科学挑战专题 (TZ2018006); 国家重点研发计划项目 (2016YFB0700301)

作者简介: 杨广宇, 女, 1985 年生, 硕士, 高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095, E-mail: yanggy0403@163.com

子束根据切片层数据信息进行选择性熔化，熔化完成后成形底板下降一定高度。重复上述过程，逐层叠加最终完成整个结构件的制备。成形过程中电子束扫描电流为 12 mA，扫描速度为 2 m/s，扫描线偏转距离为 100 μm。

采用 Axio vert A1 Stemi2000 型金相显微镜和 JSM-6460 型电子显微镜对样品的显微组织、断品形貌进行了分析；采用 D8 Advance 型 X 射线衍射对钨合金粉末及成形样品进行物相分析；采用 Instron 电子万能材料试验机进行了拉伸性能测试，拉伸应变率为  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。拉伸样品如图 1 所示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预合金粉末原料的表征

通过等离子旋转电极雾化法制备的预合金粉末形貌如图 2 所示。可以看出合金粉末主要分为 2 种形态，一种为球形粉末(如图 2a、2b)，另一种为由许多小颗粒粘结而成的不规则粉末(如图 2c、2d)。球形粉末表面较光滑，粉末表面胞状晶分布均匀。而不规则粉末是由许多小颗粒粘结在一起成串状。图 3 为合金粉末 XRD 图谱。可以看出，粉末内部主要由 W 和  $\gamma$ -(Ni-Fe) 两相组成。结合粉末截面形貌及粉末内部元素分布(图 4)，可以看出粉末颗粒内部为低熔点元素  $\gamma$ -(Ni-Fe)相包覆 W 颗粒，能谱结果显示，低熔点粘结相中钨元素的含量为 40%左右(见表 1)。该粉末可满足增材制造过程中粉末的稳定流动与铺展。

### 2.2 90W-Ni-Fe-Co 合金的显微组织及致密化过程

图 5、图 6 分别为粉床电子束增材制造 90W-Ni-Fe-Co 合金的 XRD 图谱及显微组织和元素分布。可以看出，合金的显微组织与粉末类似，均为低熔点元素形成的  $\gamma$ -(Ni-Fe)相包覆 W 颗粒， $\gamma$ -(Ni-Fe)相中钨元素的含量并未发生明显化(见表 2)，W 颗粒也并未发生明显长大，但 W 在低熔点相中的分布更加均匀，W-W 连接变少。

传统的粉末冶金烧结法制备 90W-Ni-Fe-Co 合金的过程，是通过少量熔化低熔点镍、铁元素，然后通过长时间的扩散形成  $\gamma$ -(Ni-Fe)相固溶体，过饱和固溶体中的 W 相溶解并析出，同时，当温度超过再结晶温度时，W 晶粒迅速聚集、合并与长大。而粉床型电子束增材制造过程中，高能电子束将低熔点相瞬间熔化，由于细小熔池同时受到反冲压力和热毛细管力的作用，在电子束照射区域的熔池界面会受到向下的作用力而出现凹陷，同时熔池主要呈现向后流动的趋势，

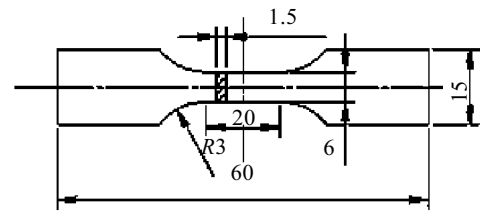


图 1 拉伸性能测试样品尺寸  
Fig.1 Dimension of tensile sample

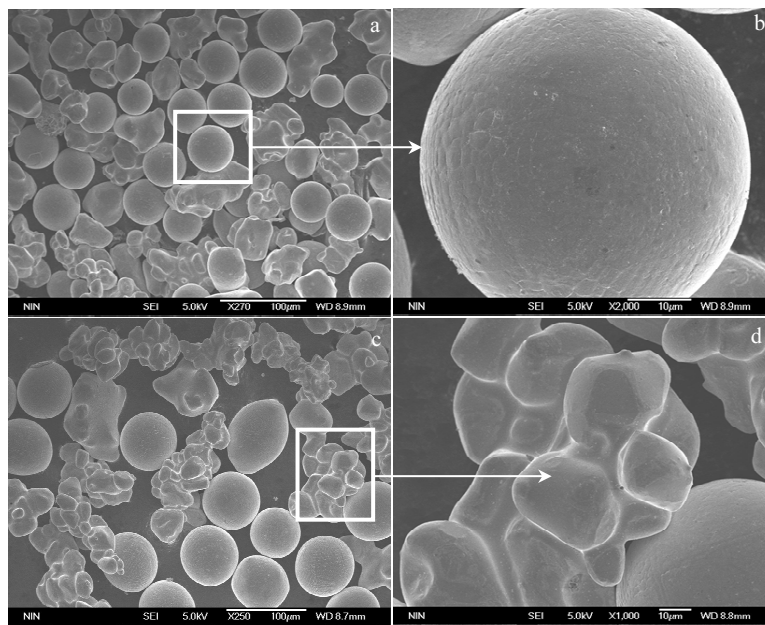


图 2 90W-Ni-Fe-Co 预合金粉末形貌

Fig.2 Morphologies of pre-alloyed SEBM-fabricated 90W-Ni-Fe-Co: (a, b) spherical powders and (c, d) irregular powders

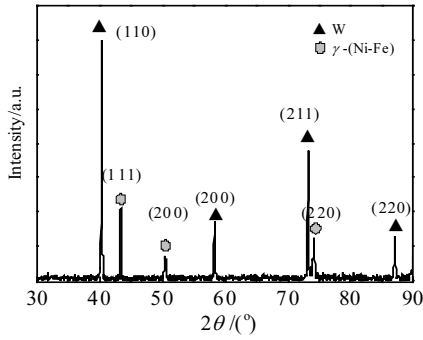


图 3 90W-Ni-Fe-Co 预合金粉末 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of pre-alloyed 90W-Ni-Fe-Co powder

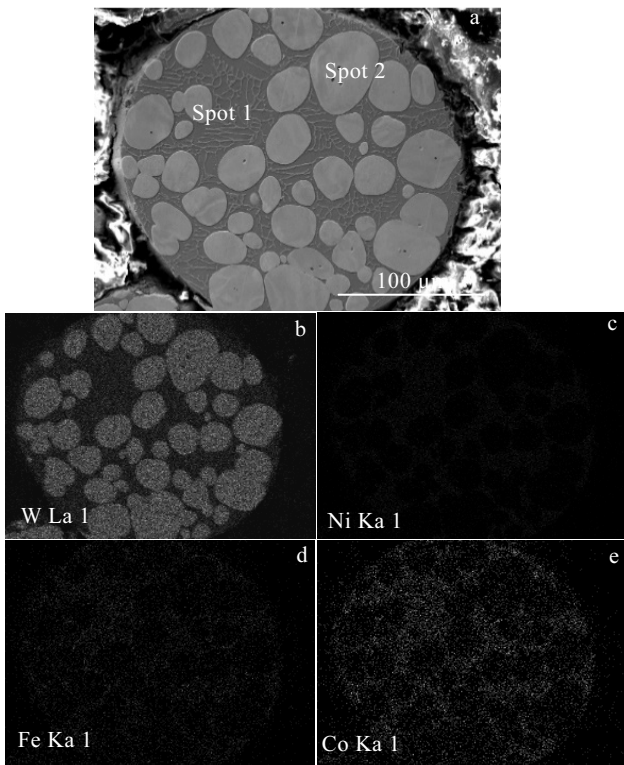


图 4 90W-Ni-Fe-Co 预合金粉末颗粒内形貌及 EDS 元素面分布

Fig.4 Polished cross-section morphology (a) and EDS element mapping (b~e) of 90W-Ni-Fe-Co pre-alloyed powder: (b) W, (c) Ni, (d) Fe, and (e) Co

其速度在 0~4 m/s 的量级。同时，由于熔池中心温度要高于四周，中心区对应的表面张力会小于四周的表面张力，因此会形成从中间往四周流动的流场，即马兰戈尼对流。因此，与传统粉末冶金过程相比，粉床电子束增材制造过程具有截然不同的加热行为和液相的动态行为，因为熔池的快速搅拌作用，颗粒迅速重排后液相快速凝固，随着液相的流动，烧结剂 Ni、Fe 的分布更加均匀，与 W 颗粒的接触也更充分，保证了

大部分 W 颗粒被液相包围，极大降低了 W 颗粒之间的连接度。

通过粘结相中 W 的含量和钨颗粒的界面形态可以看出，预合金粉末中粘接相中已经含有 40% 过饱和的钨，而成品样品内部钨的含量并未发生明显变化(见表 2)，同时，钨颗粒的尺寸和界面形态也没有发生明显变化，可以推断由于粉床电子束增材制造过程中熔池细小 (0.3~0.5 mm)，细小熔池在电子束移动后会快速凝固。因此，W 元素在低熔点粘结相中的溶解-析出过程可以忽略，使得粉末原料中的元素分布与成形样品中的元素分布具有一定的遗传效应。在现有的基于元素粉末粉床激光成形技术制备 W-Ni-Fe 合金的报道中提出<sup>[14-16]</sup>，合金中会生成细小的钨枝晶，钨有一定的熔化和快速凝固，而没有熔化的钨颗粒会作为形核点，本研究中通过通量输入的控制，并没有发生明显的钨的熔化，故并没有形成典型的枝晶组织。

### 2.3 90W-Ni-Fe-Co 合金的力学性能

采用相同的粉床电子束增材工艺备了 3 个 90W-Ni-Fe-Co 合金拉伸试样 (如图 7a 所示)，图 7b 为各试样对应的拉伸性能曲线。从图中可以看到 1# 试样抗拉强度最高，达到 1098 MPa，与粉床激光增材制造技术<sup>[16]</sup>及传统粉末冶金液相烧法<sup>[17]</sup>制备的 90W-7Ni-3Fe 试样相比性能相当或略高。

表 1 图 4a 中粘结相 (spot 1) 与钨颗粒 (spot 2) 内各元素含量  
Table 1 Composition of  $\gamma$ -(Ni-Fe) matrix (spot 1) and tungsten particle (spot 2) in Fig.4a

Spot 1		Spot 2	
Element	$\omega/\%$	Element	$\omega/\%$
Fe	9.12	Fe	0
Co	13.60	Co	0
Ni	36.59	N	0
W	40.69	W	100

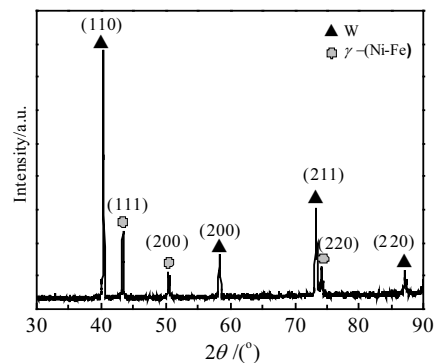


图 5 粉床电子束增材制造 90W-Ni-Fe-Co 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of SEBM-fabricated 90W-Ni-Fe-Co alloy

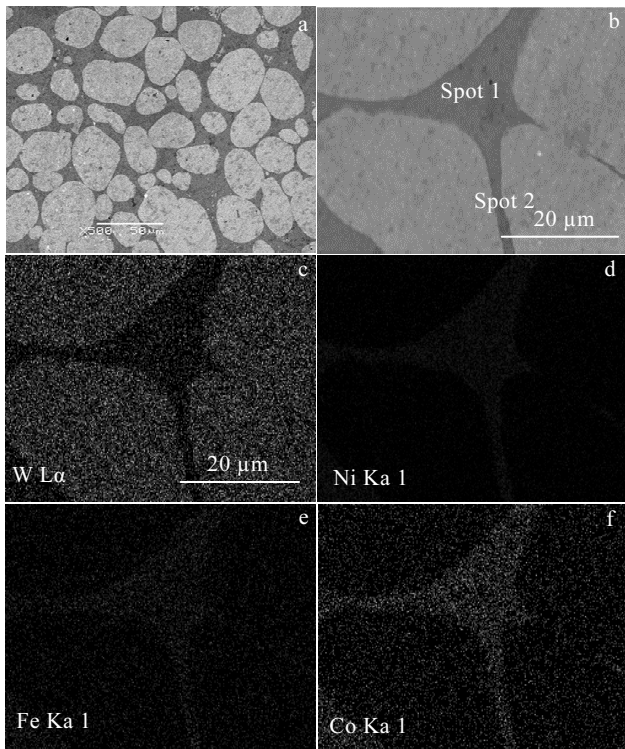


图 6 粉床电子束增材制造 90W-Ni-Fe-Co 合金的显微组织及元素分布  
Fig.6 Polished cross-section morphologies (a, b) and EDS element mapping (c~f) of SEBM-fabricated 90W-Ni-Fe-Co alloy in Fig.6b: (c) W, (d) Ni, (e) Fe, and (f) Co

表 2 图 6b 中粘结相(spot 1)与钨颗粒(spot 2)内各元素含量  
Table 2 Composition of  $\gamma$ -(Ni-Fe) matrix (spot 1) and tungsten particle (spot 2) in Fig.6b

Spot 1		Spot 2	
Element	$\omega/\%$	Element	$\omega/\%$
Fe	8.53	Fe	0
Co	14.17	Co	0
Ni	37.20	N	0
W	40.09	W	100

图 8为电子束增材制造90W-Ni-Fe-Co合金拉伸断口形貌。可见，断口呈冰糖状与韧窝混合形貌，在断口中还可观察到少量熔合不良缺陷。这主要是由于预合金粉末中包含一定量的由许多小颗粒粘结而成的不规则粉末，此类粉末的存在会导致粉体的堆垛密度不均匀，在粉层铺展过程中，部分粉末之间可能存在一定的大尺寸间隙，粉层熔化再凝固后，样品表面会出现凹凸不平的现象，而在后续的铺粉过程中，凹陷的区域粉层厚度较大，凸起的部分粉层厚度较小，在粉层厚度较大的区域会因电子束熔化深度不足，而出现少量的熔合不良缺陷。在后续的工作中还需要针对成形过程和合金特点对粉末的级配等进行一定深入的研究。

根据钨合金的特点，其断裂可能包含 4 个类型<sup>[15,16]</sup>，一是钨颗粒之间的钨-钨连接断裂，二是钨颗粒从粘结相中脱出，三是钨颗粒的穿晶断裂，四是粘结相的撕裂。从电子束增材制造 90W-Ni-Fe-Co 合金的显微组织特点(图 6)及断口形貌(图 8)可以看出，此合金中钨-钨连接较少，典型断裂并不会发生在钨-钨颗粒的连接区域，同时，断口中亦不存在因钨颗粒脱出而留下的明显孔洞。试样断口主要呈冰糖状与韧窝混合形貌。因此，推断电子束成形合金断裂方式主要有 2 种，一是在钨颗粒内部的穿晶断口，二是周围  $\gamma$ -(Ni-Fe)相的韧性撕裂。

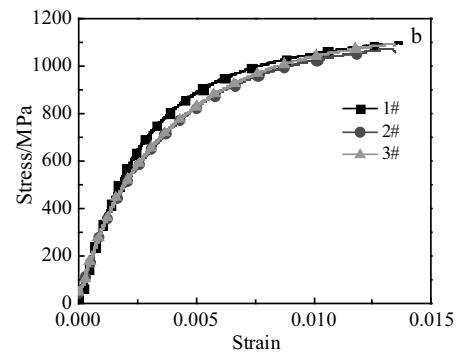
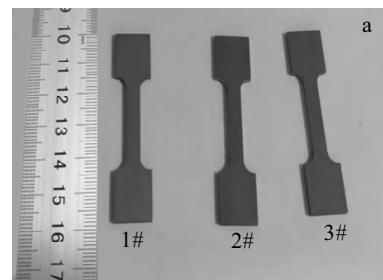


图 7 粉床电子束增材制造 90W-Ni-Fe-Co 合金的拉伸试样和拉伸性能曲线

Fig.7 Samples (a) and stress-strain curves (b) for SEBM-fabricated 90W-Ni-Fe-Co alloy

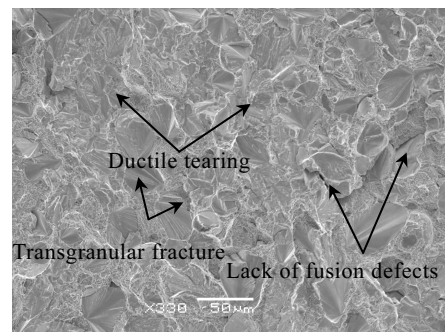


图 8 电子束增材制造 90W-Ni-Fe-Co 合金拉伸断口形貌  
Fig.8 Fracture morphology of SEBM-fabricated 90W-Ni-Fe-Co alloy

### 3 结 论

1) 采用等离子旋转电极雾化法制备了 90W-Ni-Fe-Co 预合金粉末, 粉末包括球形粉末和由许多小颗粒粘结而成的不规则粉末两部分; 预合金粉末内部形成  $\gamma$ -(Ni-Fe)相包覆钨颗粒的显微组织,  $\gamma$ -(Ni-Fe)相内部含有过饱和的 W 元素。

2) 粉床电子束增材造 90W-Ni-Fe-Co 合金的显微组织与粉末类似, 具有一定的组织遗传性, 但是由于成形过程中熔池的瞬时流动更为剧烈, 促进了钨颗粒的重排过程, 显微组织更为均匀。致密化过程主要为 W 颗粒的重排, 并没有显著的 W 的溶解-析出过程。

3) 粉床电子束增材造 90W-Ni-Fe-Co 合金室温抗拉强度可达 1098 MPa。断裂方式主要为钨的穿晶断裂和周围  $\gamma$ -(Ni-Fe)相的韧性撕裂。

#### 参考文献 References

- [1] Antolinia E, Gonzalez E R. *Applied Catalysis B: Environmental*[J], 2010, 96: 245
- [2] Xu Zhiqiang(许志强), Shen Yinzong(沈寅忠). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(10): 2573
- [3] Panayotis S, Hirai T, Barabash V *et al. Fusion Engineering and Design*[J], 2017, 125: 256
- [4] Reiser J, Garrison L, Greuner H *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 69: 66
- [5] Akhtar F. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2008, 26(3): 145
- [6] Elshimy H, Heiba Z K, El-Sayed K. *Advances in Materials Physics & Chemistry*[J], 2014, 4: 237
- [7] Guan Mo(关 模), Li Xiaoqiang(李小强), Hu Ke(胡 可) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(7): 2210
- [8] Chen L, He Y, Yang Y *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2017, 89(9-12): 3651
- [9] Sidambe A T, Tian Y, Prangnell P B *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 78: 254
- [10] Wang D, Yu C, Zhou X *et al. Applied Sciences*[J], 2017, 7(4): 430
- [11] Enneti R K, Morgan R, Atre S V. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 71: 315
- [12] Tan C, Zhou K, Ma W *et al. Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2018, 19(1): 370
- [13] Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jian(王 建), Lu Shenglu(逯圣路) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(3): 225
- [14] Zhang D Q, Cai Q Z, Liu J H *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2010, 20(6): 1049
- [15] Li J F, Wei Z Y, Zhou B K *et al. Metals*[J], 2019, 9(8): 884
- [16] Iveković A, Montero-Sistiaga M L, Vanmeensel K *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 23
- [17] Hu Hai(胡 海). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017

## Research on W-Ni-Fe-Co Alloys Fabricated by Selective Electron Beam Melting from Pre-alloyed Powder

Yang Guangyu<sup>1</sup>, Chen Jinghai<sup>2</sup>, Liu Nan<sup>1</sup>, Yang Kun<sup>1</sup>, Jia Liang<sup>1</sup>, Jia Wenpeng<sup>1</sup>, Wang Jian<sup>1</sup>, Tang Huiping<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** W-Ni-Fe-Co pre-alloyed powder was prepared by plasma rotating electrode process, and then selective electron beam melting (SEBM) was performed. Results show that W-Ni-Fe-Co pre-alloy powder consists of spherical powders and irregular powders with the microstructure of tungsten particles coated by  $\gamma$ -(Ni-Fe) phase, which contains supersaturated tungsten. Microstructure of the W-Ni-Fe-Co alloy shows certain heredity from powder to SEBMed sample. Since the molten pool is subjected to recoil pressure, hot capillary force and Marangoni convection during SEBM, the instantaneous flow of the molten pool promotes the rearrangement of tungsten particles, leading to a higher uniformity in the SEBM sample than in the powder. Densification process during SEBM is mainly the rearrangement of W particles, and there is no significant dissolution-precipitation process of W. The tensile strength of SEBMed W-Ni-Fe-Co alloy is measured to be 1098 MPa together with a poor ductility. Fracture mode is brittle transgranular fracture of tungsten and ductile tearing of  $\gamma$ -(Ni-Fe) bonding phase.

**Key words:** additive manufacturing; SEBM; tungsten alloy; W-Ni-Fe-Co alloys

Corresponding author: Yang Guangyu, Master, Senior Engineer, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: yanggy0403@163.com