

# 增材制造 W-Ni-Fe 系高比重合金的研究进展

李纯<sup>1</sup>, 张玮<sup>1,2</sup>, 周昱昭<sup>2</sup>, 杨晓珊<sup>2</sup>, 李晋锋<sup>2</sup>, 刘学<sup>2</sup>, 乐国敏<sup>2</sup>

(1. 北方工业大学 机械与材料工程学院 材料工程系, 北京 100144)

(2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 621908)

**摘要:** 金属增材制造技术是从 20 世纪 90 年代初期发展起来的一项先进制造技术, 能够实现高性能复杂结构金属零件的无模具、快速、全致密近净成形。高比重 W-Ni-Fe 合金由于具有高密度、高强度和高塑性等特性, 广泛应用于国防工业和国民经济领域。近年来, W-Ni-Fe 高比重钨合金的增材制造受到了广泛关注。本文综述了国内外研究机构采用选区激光熔化 (SLM) 技术、激光熔化沉积 (LMD) 技术、选区电子束熔化 (EBSM) 技术和粘接剂喷射打印 (BJP) 技术 4 种增材制造技术制备 W-Ni-Fe 合金的研究进展, 从成形工艺、成形件微观组织和力学性能等方面进行了分析, 并对未来研究趋势做了预测。

**关键词:** 增材制造; W-Ni-Fe 合金; 激光; 电子束; 粘接剂喷射

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>11

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)08-3011-09

高比重钨合金是一种以钨为主体, 加入少量 Ni、Fe、Cu、Co、Mn 等元素组成的合金, 其钨质量分数一般为 85%~98%, 密度可达 16.5~19.0 g/cm<sup>3</sup>, 因此又常常被称为高比重合金、重合金或高密度钨合金<sup>[1]</sup>。高比重钨合金主要分为 W-Ni-Fe 和 W-Ni-Cu 两大体系, 其组织主要由 W 相和 Ni-Fe/Cu 粘接相两相组成。相较于 W-Ni-Cu 系合金, W-Ni-Fe 系合金有着更为优异的物理力学性能, 主要表现在抗拉强度高、延性好、具有良好的机加工特性等<sup>[2]</sup>, 因此在国防工业和国民经济各领域发挥着巨大的作用, 如穿甲弹弹芯材料、烟雾弹、脱壳弹等武器材料<sup>[3]</sup>; 陀螺仪外缘转子<sup>[4]</sup>、直升机转子叶片等航空航天材料<sup>[5]</sup>; 放射性屏蔽材料、砧块材料等核工业材料<sup>[6]</sup>。

W-Ni-Fe 系合金零部件的制造通常采用粉末冶金液相烧结 (liquid phase sintering, LPS) 的方式。一般是将各元素粉末机械混合, 经过模压或冷等静压成形, 然后采用 LPS 达到全致密形成毛坯件, 最终采用机械加工的手段去除余量, 得到最终零部件。在粉末冶金过程中, 模压和冷等静压需首先根据最终零部件的形状与尺寸设计与制备相应的模具, 而模具制作周期长, 费用昂贵; 且考虑到 LPS 易变形坍塌的特点, 粉末冶金的方式一般只适用于具有简单形状或留有较大机加余量毛坯体的制备。同时, 采用粉末冶金的方式制备钨合金零件一般需要模具, 而模具的生产周期较长,

不适用于定制化、小批量产品的制备<sup>[7]</sup>。

增材制造技术由于具有近净成形, 加工数字化、智能化、自动化, 原材料利用率高, 无需模具, 组织细小均匀等优点, 被广泛应用于小批量、定制化、高复杂度金属零部件的制造<sup>[8]</sup>。常见的金属增材制造技术主要包括选区激光熔化技术 (selective laser melting, SLM)、激光熔化沉积技术 (laser melting deposition, LMD) 和选区电子束熔化技术 (selective electron beam melting, SEBM)。

近年来, 国内外学者针对高比重 W-Ni-Fe 系合金、高比重 W-Ni-Cu 系合金<sup>[9-15]</sup> 以及纯 W<sup>[16-18]</sup> 的 SLM、LMD 和 SEBM 增材制造进行了广泛研究。除 SLM、LMD 和 SEBM 技术外, 粘接剂喷射打印技术 (binder jet printing, BJP) 也被应用于高比重 W-Ni-Fe 系合金制备。

本文将对国内外利用 SLM、LMD、SEBM、BJP 4 项技术进行的高比重 W-Ni-Fe 系合金增材制造的研究进展进行综述, 并对研究面临的主要问题、研究趋势进行分析和展望。

## 1 选区激光熔化 W-Ni-Fe 系合金

SLM 技术 (技术原理如图 1 所示) 采用分层制造的思想, 以激光束作为热源, 成形时先在基板上铺平一定厚度的粉末, 然后激光按规划轨迹辐射粉末, 使

收稿日期: 2021-03-05

基金项目: 科学挑战专题(TZ2018006-0303-02); 国家自然科学基金(51871203); 北京市教委科技创新服务能力建设一般项目

作者简介: 李纯, 女, 1988 年生, 博士, 北方工业大学机械与材料工程学院材料工程系, 北京 100144, E-mail: lichun@ncut.edu.cn

辐射范围内粉末经历熔化和凝固的过程，单层扫描完成后，再在该层之上铺平一层粉末，重复上述熔化、凝固、铺粉步骤直至成型完成。SLM 技术采用微熔池逐层堆积方法，具有近净成形、无需模具等特点，十分适用于小尺寸、复杂形状、力学性能优异的零件成形。目前报道的增材制造 W-Ni-Fe 合金多用 SLM 技术制备。

Zhang 和李瑞迪等人<sup>[19-22]</sup>采用不同的激光功率和扫描速度进行了 90W-7Ni-3Fe 的 SLM 研究，建立了 90W-7Ni-3Fe 合金的加工图，将成形工艺分为了 4 个加工窗口（见图 2）：（i）适度熔化区域，（ii）球化区域，（iii）微熔化区域和（iv）不熔化区域。在适度熔化区域（高激光功率和低扫描速度），由于输入的激光能量较高，可以生成相对致密、表面无明显裂纹的试件，是目前 SLM 技术首选的工艺参数区域；在球化区域（高的激光功率和高扫描速度），输入的激光能量不足以完全熔化 W 粉，产生球化现象，导致试样致密度不良；在微熔化区域（中等激光功率和低扫描速度），输入的激光能量不足以完全熔化 Ni、Fe 粉，导致部分 Ni、Fe 粉残留，试样缺陷增多；在不熔化区域（低激光功率和低扫描速度），Ni、Fe 粉末未能熔化，无法与 W 粉结合。D. Q. Zhang 等人<sup>[19]</sup>认为随着输入的激光能量的增加，W-Ni-Fe 的 SLM 成形机制会从 LPS 机制（完全熔化的 Ni-Fe 粉末与未完全熔化 W 粉）向粉末熔化—凝固机制（W 粉完全熔化）转变，W 颗粒组织形貌经历了颗粒状向枝晶状转变的过程（见图 3）。基于优化的工艺，R. D. Li 等人采用 SLM 技术实现了 90W-7Ni-3Fe 合金的叶片构件成形<sup>[22]</sup>。

Wang<sup>[23]</sup>等人研究了激光扫描迹线宽度、激光功率和扫描速度等激光参数对 SLM 制备的 90W-7Ni-3Fe 合金的致密度影响。研究表明，90W-7Ni-3Fe 合金的致密度同时主要受 W 颗粒的重排以及 W 的溶解-析出过程控制，同时激光功率和扫描速度对其致密度影响

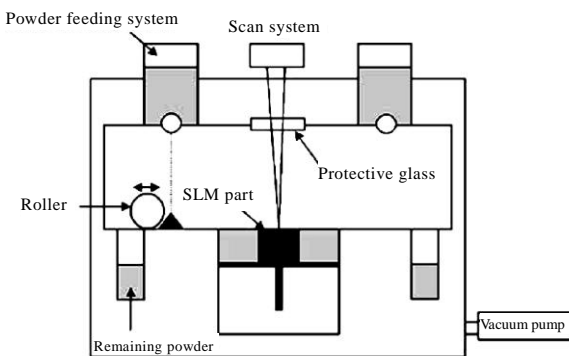


图 1 SLM 技术原理图

Fig.1 Diagrammatic sketch for SLM process<sup>[9]</sup>

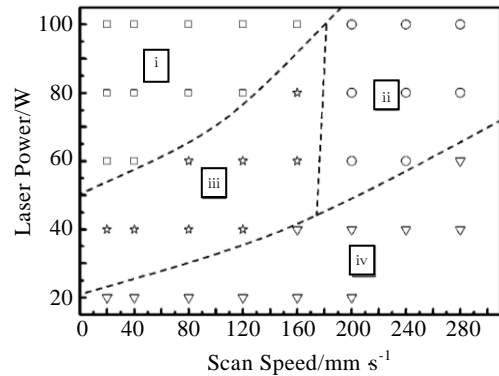


图 2 SLM 制备 90W-7Ni-3Fe 合金的加工窗口

Fig.2 Process windows for melting states of 90W-7Ni-3Fe heavy alloys<sup>[22]</sup>

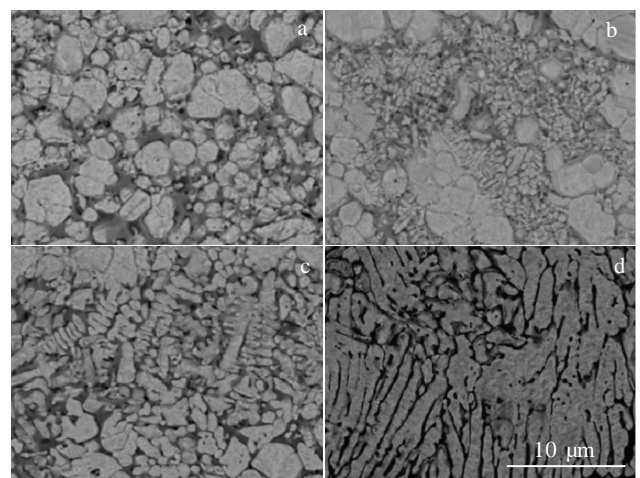


图 3 不同能量密度下制备合金在垂直面上的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies at vertical section of alloys prepared with different processing parameters: (a) 182 J/mm<sup>3</sup>, (b) 500 J/mm<sup>3</sup>, (c) 400 J/mm<sup>3</sup>, and (d) 2000 J/mm<sup>3</sup><sup>[19]</sup>

显著，通过工艺参数优化，其制备的 90W-7Ni-3Fe 合金最大致密度可达 94.5%。

Aljaž Iveković<sup>[24]</sup>等人研究了激光能量密度、预先加热、后热处理对 SLM 制备 90W-7Ni-3Fe 合金组织与性能的影响，也发现随着激光能量密度的增加，90W-7Ni-3Fe 合金的成形机制从 LPS 向部分熔化到完全熔化转变，其加工窗口如图 4 所示，成形钨合金的组织分别如图 5 所示。当能量密度过低时，成形钨合金的密度较低，且 Ni-Fe 粘结相含量比初始粉末组成更高。在较高的能量密度下，特别是在 400 °C 预热下，Fe 和 Ni 的气化使成形合金富 W 且极易开裂。在中等能量密度下，即 W 颗粒部分熔化时，成形的 W-Ni-Fe 合金具有高强度（抗拉强度为 871 ± 30 MPa）低塑性（延伸率 < 1%）的性能。对该成形样品进行了类似重新 LPS 的

高温退火处理 (1500 °C, 保温 30~60 min), 合金的显微组织和性能 (抗拉强度为  $850 \pm 21$  MPa, 延伸率为  $(10.2 \pm 1.0)\%$ ) 可与传统 LPS 方法制备的零件相当。

Li 等人<sup>[25]</sup>研究了激光能量密度在 185 到 778 J/mm<sup>3</sup> 范围内 90W-7Ni-3Fe 合金的 SLM 成形。发现在该能量范围内, 90W-7Ni-3Fe 合金的成形组织类似于 LPS, 呈现 W 颗粒或 W 枝晶镶嵌于粘接相的组织; 通过工艺参数优化, 实现了高致密度 ( $\geq 99\%$ )、高强度 (抗拉强度 1121 MPa) 和低塑性 (延伸率  $< 1\%$ ) 90W-7Ni-3Fe 合金的成形。

Chen 等人<sup>[26]</sup>在 W-Ni-Fe 合金中添加 Co, 研究了 70W、80W 和 90W 合金的 SLM 成形, 发现随着激光功率的增大, 材料的密度增加, 实现了致密度达 96% 的 70W 制备。当 W 含量较低时, 成形合金中存在 Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub>

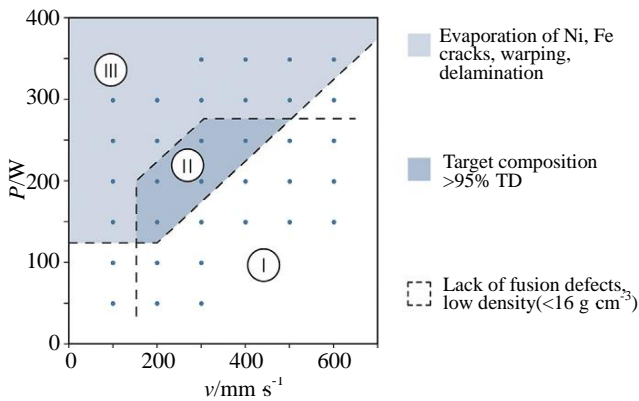


图 4 SLM 制备 90W-7Ni-3Fe 合金的加工窗口

Fig.4 Processing window for SLM 90W-7Ni-3Fe alloy<sup>[24]</sup>

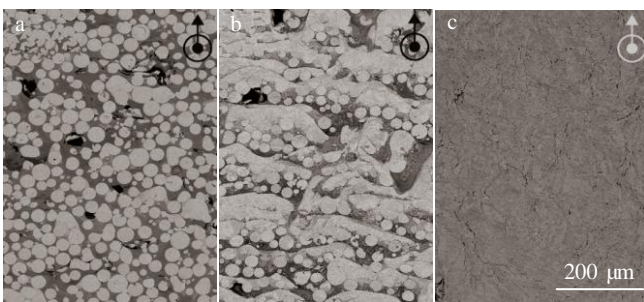


图 5 不同激光密度下的钨合金微观组织

Fig.5 Microstructures of tungsten heavy alloys fabricated with low energy density (a), high energy density (b) and high energy density with preheating to 400 °C (c) (lighter color represents tungsten particles or tungsten-rich areas, whereas the darker grey color represents the binder phase)<sup>[24]</sup>

金属间化合物, 当 W 质量分数增加到 90% 时, 成形合金中出现裂纹。成形合金中 W 颗粒形态为多角形和枝晶形, 随着 W 含量的减小, W 枝晶所占比例增加。在激光功率为 350 W, 扫描速度为 400 mm/s 时, 制备的 70W-18Ni-6Fe-6Co 最大抗拉强度为 1198 MPa, 延伸率在 7%~9.5% 之间。

整体来说, 采用 SLM 技术, 已实现了含 W 质量分数达 90%、致密度大于 99% 的 W-Ni-Fe 系合金的制备。在中等能量密度下制备 W-Ni-Fe 系合金时具有 LPS 的特点, 其组织也与常规 LPS 方式制备的 W-Ni-Fe 系合金类似, 合金表现为成形性好, 不开裂, 且 SLM 制备的 90W 合金可具有比常规 LPS 样品更高的抗拉强度, 但其塑性一般较差 ( $< 1\%$ )。通过后高温热处理, 或是降低合金中的 W 含量, 可以获得较好的强塑性综合性能。现有 SLM 技术制备 W-Ni-Fe 合金多采用元素混合粉, 而在铺粉过程中难以保证各元素粉能均匀铺展于成形平台上, 有可能导致成形区和未熔化区粉末的成分不均匀, 使得未熔化粉体与原始粉末相比成分发生变化, 给粉末的回收再利用带来了一定的挑战<sup>[27]</sup>。

## 2 激光熔化沉积 W-Ni-Fe 系合金

LMD 技术 (技术原理如图 6 所示) 起源于激光表面熔覆技术<sup>[28]</sup>, 同时结合快速原型制造技术, 利用高能量密度激光将同步送达的金属粉按规划路径进行熔覆, 单层熔覆完成之后, 将激光头和送粉头抬升一定高度, 重复层内熔覆过程, 最终实现工件逐层熔化、快速凝固堆积成型。由于在该技术发展初期, 各国研究机构独立开展了相关研究, 导致这项技术拥有众多别称, 如: 激光近净成形 (laser engineered net shaping, LENS)、激光金属沉积 (laser metal deposition, LMD)、激光立体成形 (laser solid forming, LSF)、受控激光制造 (directed laser fabrication, DLF)、金属直接沉积 (direct metal deposition, DMD)、激光固化 (laser consolidation, LC)、激光金属成型 (laser metal forming, LMF)、光控制造 (direct light fabrication, DLF)、激光直接制造 (laser direct manufacturing, LDM)、激光自由成型制造 (laser free-form fabrication, LFFF)<sup>[29]</sup>等。相较于 SLM 技术, LMD 技术的成形效率较高, 更适用于大尺寸零部件的制备。

钟敏霖等人<sup>[30,31]</sup>率先研究了 45W-55Ni、60W-40Ni、和 90W-10Ni 3 种钨合金体系的 LMD 成形, 发现前两者均有良好的成形性, 而 90W-10Ni 体系成形性较差, 表现为随着沉积高度的增加, 薄壁成形件的厚度不断减小, 导致仅能成形截面为三角形的薄壁。

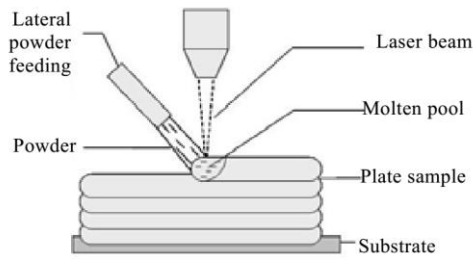


图 6 激光熔化沉积技术原理图

Fig.6 Diagrammatic sketch for LMD process<sup>[28]</sup>

90W 合金的成形性较差可能是因为采用 CO<sub>2</sub> 激光器，而金属对该波段激光吸收率较低导致。通过工艺优化，钟敏霖等人成功实现了直径 30 mm，高度 307 mm，壁厚 3 mm 的 60W-40Ni 太空望远镜准直器缩小比例样件的制备。

王攀等人<sup>[32,33]</sup>在大气环境下采用 W 原子分数为 60%~90% 的 W-Ni-Fe 混合粉末进行了 LMD 成形研究，并进行了组织观察与拉伸力学性能测试，发现成形钨合金具有与常规粉末冶金样件类似的 W 颗粒镶嵌于粘接相基底中的组织，当 W 原子分数为 60% 时，制备的合金具有最佳的力学性能，其抗拉强度可达 718 MPa。随着 W 含量的增加，制备合金的力学强度反而不断降低，推测是由于成形是在大气环境中，导致合金氧化严重出现了明显的孔洞、裂纹等缺陷。

Wang 等人<sup>[34,35]</sup>研究了 W 质量分数为 80%~85% 的 W-Ni、W-Ni-Fe、W-Ni-Co 合金的 LMD 成形，发现成形合金中 W 颗粒具有不规则形状和枝晶形状 2 种形态，而枝晶 W 主要存在于层间（如图 7a 所示），且随着激光功率的增加，枝晶状 W 颗粒所占比例增加；同时发现在粘接相中存在着细小的柱状晶，且柱状晶的生长方向在熔池底部时平行于沉积方向，在熔池顶部时平行于扫描方向（如图 7b 所示）；随着 Fe、Co 含量的增加，试样的强塑性增加，且 Co 比 Fe 有着更好的提升力学性能的效果，如图 8 所示。

Li 等人<sup>[36,37]</sup>研究了 80W-20Fe 合金的 LMD 成形，发现成形组织主要由不规则 W 颗粒、W 枝晶、Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> 壳体/颗粒、Fe 基粘接相组成，其中不规则 W 颗粒主要为未溶 W 粉，而 W 枝晶为凝固过程中从液相中析出长大的 W 晶体，W 枝晶的含量随着输入能量密度的增加而增加，而 Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> 相形成于非平衡冷却过程中的包晶反应；细小的 W 枝晶以及 Fe<sub>7</sub>W<sub>6</sub> 相使得合金硬度增加，整体呈现脆性。在后续研究中，Li 等人<sup>[38]</sup>研究了 90W-7Ni-3Fe 合金的 LMD 成形，发现成形组

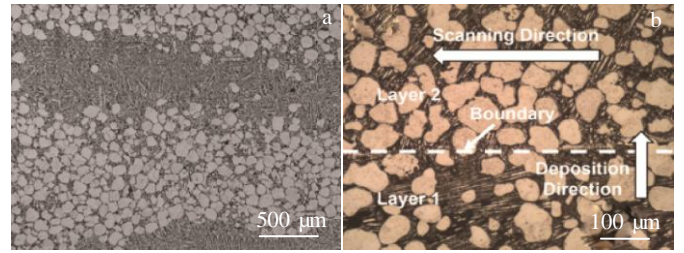


图 7 LMD W-Ni 合金显微组织

Fig.7 Microstructures of 85W-15Ni (a)<sup>[34]</sup> and 80W-20Ni (b)<sup>[35]</sup> alloys

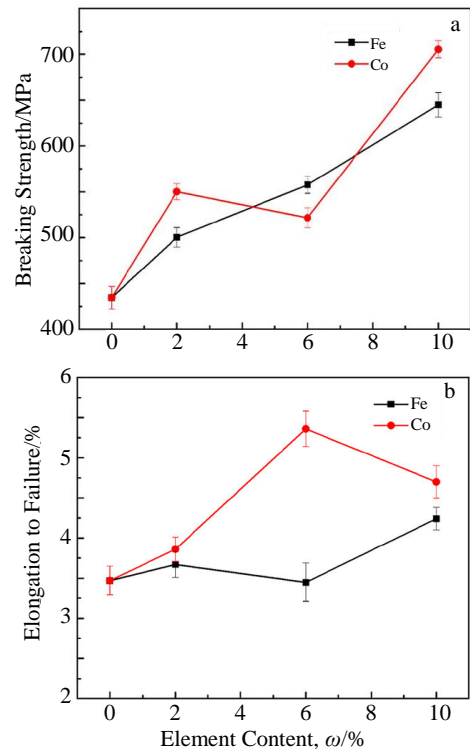


图 8 Fe、Co 含量对钨合金强度和塑性的影响

Fig.8 Effects of Fe, Co contents on tensile strength (a) and elongation (b) of tungsten heavy alloys<sup>[35]</sup>

织中未生成金属间化合物，同时随着输入能量密度的增加，合金中的大尺寸未熔合孔洞缺陷减少，样件致密度增加，然而在高输入能量密度下样件中依然存在着微米级的气孔，当输入激光能量密度达到 74 J/mm<sup>3</sup> 时，可实现致密度>99% 的 90W-7Ni-3Fe 合金的成形；同时发现由于 W 颗粒在微熔池中由于重力影响发生沉降，使得 W 颗粒沿着沉积方向呈现周期性疏密分布，如图 9 所示；参照传统粉末冶金 LPS 过程，提出了 W-Ni-Fe 合金在 LMD 过程中的类似 LPS 机制的组



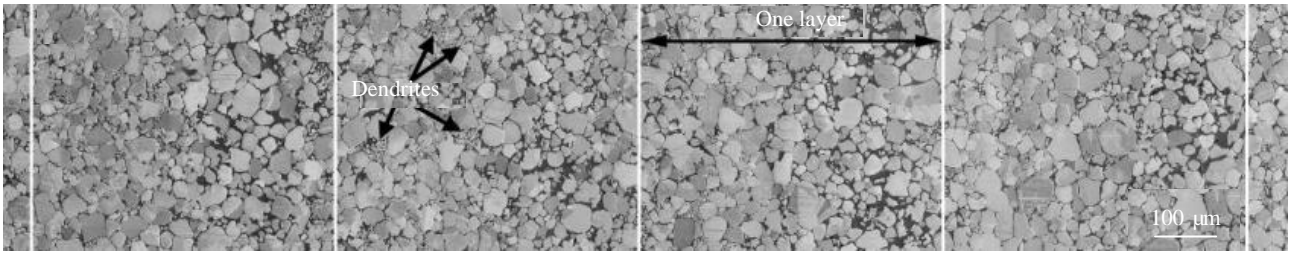


图 9 LMD 成形 90W-7Ni-3Fe 微观组织

Fig. 9 SEM microstructures of 90W-7Ni-3Fe heavy alloy prepared by LMD<sup>[38]</sup>

织演变过程，如图 10 所示。在 LMD 过程中，由于原始 W 粉部分溶解，使得成形组织中的 W 颗粒比原始 W 粉末要更圆润且尺寸更小。Y. P. Wang 等人<sup>[39]</sup>对 LMD 和 LPS 制备的 90W-7Ni-3Fe 合金的组织与性能进行了对比研究，发现 LMD 合金的 W-W 颗粒连接度更小，粘接相中具有更高的 W 含量，且在 W 颗粒和粘接相内部具有更高的位错密度，这些特征使得 LMD 合金具有更高的强度（抗拉强度可达到 1037 MPa），如图 11 所示。

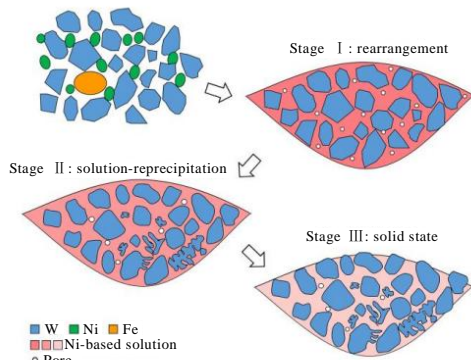


图 10 LMD 成形 90W-7Ni-3Fe 微观结构演化示意图

Fig.10 Schematic diagram of three stages of microstructural evolution of LMD process<sup>[38]</sup>

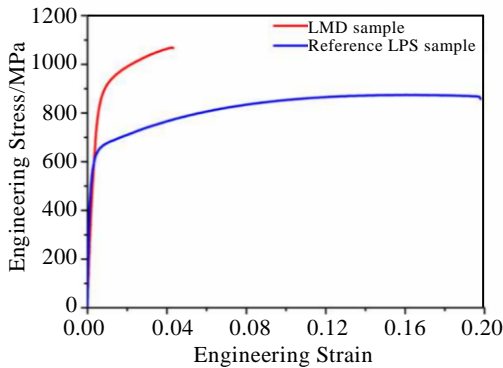


图 11 LMD 与 LPS 制备 90W-7Ni-3Fe 力学性能对比

Fig.11 Tensile stress-strain curves of the LMD and reference LPS samples<sup>[39]</sup>

Zhou 等人<sup>[40]</sup>采用 LMD 技术避免了传统粉末冶金制备低 W 含量合金时的变形与坍塌问题，实现了低 W 含量的 75W-17.5Ni-7.5Fe 合金和 50W-35Ni-15Fe 合金的成形，同时发现 LMD 方法制备的 75W-17.5Ni-7.5Fe 和 50W-35Ni-15Fe 合金具有细小均匀分布的 W 颗粒组织，且抗拉强度可分别达到 1120 和 1316 MPa，该强度已超过传统粉末冶金 95W 合金的抗拉强度，如图 12 所示。

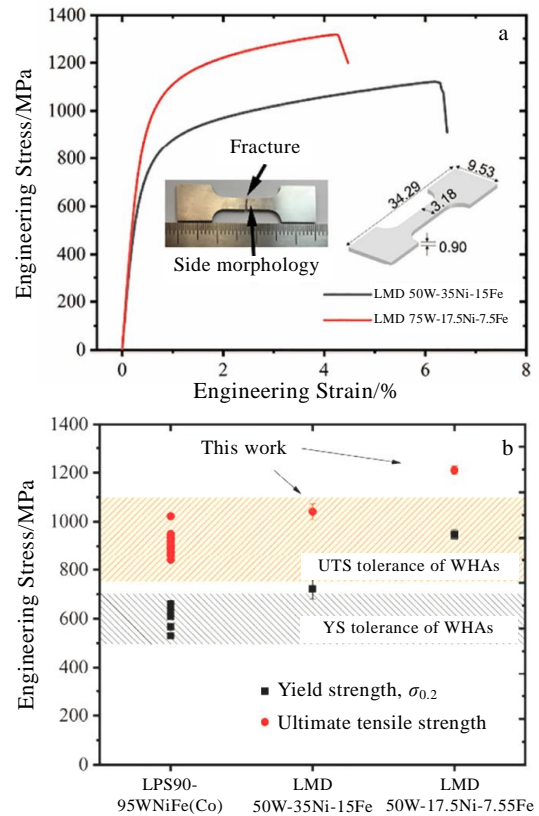


图 12 LMD 75W-17.5Ni-7.5Fe 和 50W-35Ni-15Fe 及 LPS 90-95W NiFe 合金力学性能

Fig.12 Quasi-static tensile mechanical properties of LMD 75W-17.5Ni-7.5Fe and 50W-35Ni-15Fe alloys (a); LPS 90-95W NiFe and LMD 75W-17.5Ni-7.5Fe and 50W-35Ni-15Fe alloys (b)<sup>[40]</sup>

目前, 采用 LMD 技术已实现了 W 质量分数达 90%, 致密度大于 99% 的 W-Ni-Fe 系合金的制备, 制备的合金具有与常规粉末冶金 LPS 方式制备的 W-Ni-Fe 系合金类似的组织, 即由 W 相镶嵌于粘接相中。LMD 制备的 W-Ni-Fe 合金的抗拉强度可远超过传统粉末冶金 W-Ni-Fe 合金, 达到 1300 MPa 水平, 但塑性一般在 6% 以下。在工艺层面上, 如何调配更为合适的工艺参数以解决成型件内部的孔洞冶金缺陷也将是 LMD 技术发展的重要方向。

### 3 选区电子束熔化高比重钨合金

与 SLM 相类似, EBSM (技术原理如图 13 所示) 的制造过程也是先在基板上平铺一层粉末, 然后电子束按照预设轨迹熔化粉末, 待粉末凝固后重复铺粉、熔化、凝固步骤直至零件成型。该方法也适用于小尺寸、复杂形状零件的成形, 但目前关于 W-Ni-Fe 合金的研究报道还较为少见。

杨广宇等人<sup>[42]</sup>研究了线能量密度对 EBSM 制备的 90W-7Ni-3Fe 合金致密化的影响, 发现在低的线能量密度下合金的致密化过程主要为 W 相粘结, 随着线能量密度的增加, W 颗粒重排能力提升, 且在粘接相中发生溶解和析出, 而能量密度进一步增加则会造成 W 颗粒的熔化以及 Ni、Fe 元素的挥发。线能量密度的增加使得 W 在粘接相中含量增加, 由此产生固溶强化, 使得粘接相显微硬度提升, 如图 14 所示。

相比于激光成形技术, EBSM 技术由于采用磁偏转线圈进行电子束的移动控制, 其移动无机械惯性, 可以在成形的过程中快速扫描粉末层实现粉床预热, 从而减小成形过程中的温度梯度, 减小热应力集中, 降低变形开裂的风险<sup>[43]</sup>。同时相比于激光, 金属材料对电子束的吸收率更高, 在成形过程中不会像激光成形一

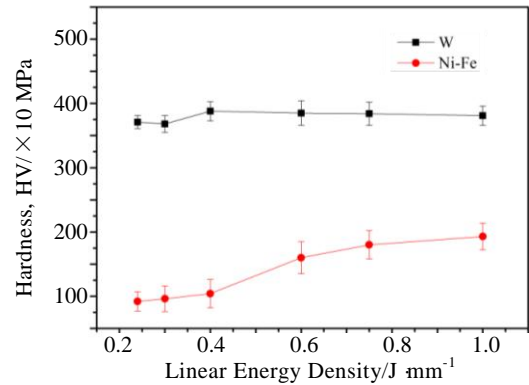


图 14 不同线能量密度下 90W-7Ni-3Fe 合金的显微硬度  
Fig.14 Microhardness of 90W-7Ni-3Fe alloy prepared with different linear energy densities<sup>[42]</sup>

样, 形成熔池后温度急剧升高从而导致材料气化<sup>[44]</sup>, 可更有效地避免低熔点 Ni、Fe 元素的气化, 因此在 W-Ni-Fe 合金的增材制造上可具有独特的优势。但其和 SLM 技术一样存在粉末回收利用的难题。

### 4 粘接剂喷射打印

BJP 技术 (技术原理如图 15 所示) 的工作原理是将粉末铺散于成形平台上, 通过喷射聚合物粘合剂将粉末按设定形状选择性粘合在一起, 如此多层重复铺粉与喷粘合剂形成零件毛坯, 再将毛坯加热以固化胶粘剂, 固化后将多余的散粉去除, 再进行脱蜡和烧结后处理形成最终零件<sup>[45,46]</sup>。

Stawovya 等人<sup>[47]</sup>采用特有专利技术制备的预合金粉 (如图 16 所示), 利用 BJP 技术制备了成形件毛坯, 再将毛坯在 870 °C 脱蜡后在 1365~1385 °C 下烧结 2 h, 最终成功实现了密度为 17.24 g/cm<sup>3</sup>, 抗拉强度为 770 MPa, 延伸率为 8.6% 的 91W-Ni-Fe 合金制备。

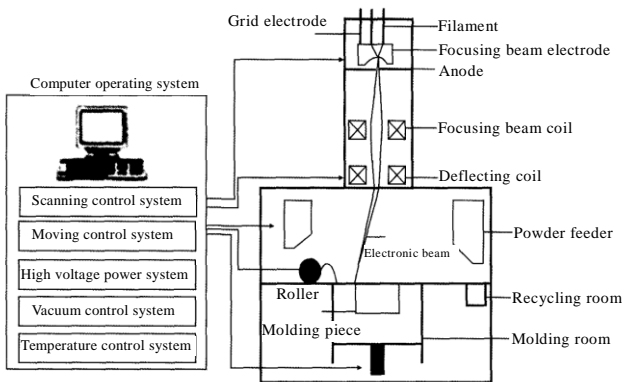


图 13 EBSM 技术原理图

Fig.13 Diagrammatic sketch for EBSM process<sup>[41]</sup>

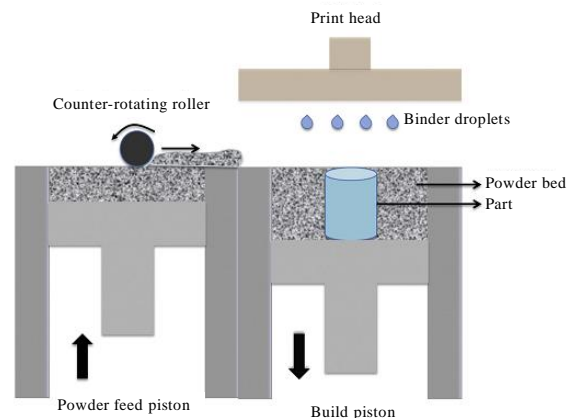


图 15 BJP 技术原理图

Fig.15 Diagrammatic sketch for BJP process<sup>[45]</sup>

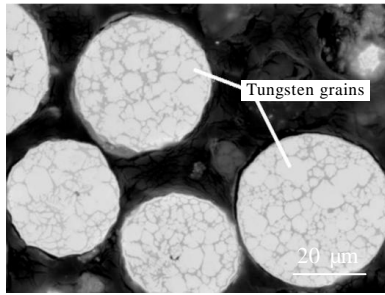


图 16 W-Ni-Fe 预合金粉的 SEM 像

Fig.16 SEM image of the pre-alloyed powder particles<sup>[47]</sup>

表 1 W-Ni-Fe 系合金的 4 种增材制造技术与传统 LPS 技术的对比分析

Table 1 Comparisons between the 4 additive manufacturing methods and the conventional LPS method of W-Ni-Fe heavy alloys

Preparation technology	W content, $\omega/\%$	Microstructural feature	Mechanical property	Advantages	Disadvantages
SLM	90	LPS-like microstructure at low and medium energy densities; nearly pure W microstructure at high energy density	Tensile strength: 1198 MPa; elongation: 7%~9.5%	No need for mold; suitable for fabrication of small-sized complex-shaped parts; High tensile strength of the fabricated alloys	Poor elongation
LMD	45~90	LPS-like microstructure	Tensile strength: 1300 MPa; elongation<6%	No need for mold; high building rate, suitable for fabrication of large-sized complex-shaped parts; high tensile strength of the fabricated alloys	Poor elongation
EBSM	90	LPS-like microstructure	-	No need for mold; Suitable for fabrications of small-sized complex-shaped parts	-
BJP	91	—	Tensile strength: 770 MPa; Elongation: 8.6%	No need for mold; suitable for fabrication of small-sized complex-shaped parts; low cost; the vaporization of Ni and Fe are avoidable	Long manufacturing cycle; possible binder residual; low strength and low elongation
LPS	80~98	W particles embedded uniformly in the bonding phase	Tensile strength: 800~1000 MPa; elongation: 17%~30%	Near net shape; balanced mechanical properties	Need for mold; long manufacturing cycle

经过 10 来年的发展, 增材制造 W-Ni-Fe 系合金的研发取得了较大的进展。通过工艺优化, 采用 SLM、LMD、EBSM 和 BJP 技术都已实现 W 质量分数达 90% 样品的致密成形, 但还未进行更高 W 质量分数 (91% 以上) 合金的增材制造研发。采用 SLM 和 LMD 技术制备的合金力学强度可远高于传统 LPS 制备的样品, 但在塑性方面离传统 LPS 制备的样品还有较大差距。

原材料粉末是制约 W-Ni-Fe 系合金增材制造的关键因素之一。由于 W-Ni-Fe 系合金是由 W 相和 Ni-Fe-W 粘接相两相组成, W 相以颗粒形态均匀分散于粘接相中, 其组织类似于一种复合材料。而 W 熔点高、体积占比高 (通常大于 80%<sup>[48]</sup>), 且 W 相和粘接

与基于激光和电子束的增材制造技术相比, BJP 技术不需要由激光和电子束作用产生高温熔池, 因此, 其制造成本较低, 且可避免低熔点 Ni、Fe 元素的气化问题, 但其最终零部件的制备还需要结合传统的脱脂和烧结过程, 流程较长, 且粘接剂的残留有可能对最终零部件的性能产生不利影响。

## 5 W-Ni-Fe 系合金增材制造技术对比分析

对 4 种 W-Ni-Fe 系合金增材制造技术从 W 含量、组织特征、力学性能、优缺点进行对比分析, 结果如表 1 所示。

相的熔点差异巨大 (纯 W 的熔点甚至超过了粘接相的沸点<sup>[49]</sup>), 使得采用雾化方法 (包括气雾化和等离子体旋转电极离心雾化) 制备预合金粉末的难度较大。在气雾化的加热保温过程中由于高熔点 W 的体积占比高, 难以完全溶解于液态粘接相中而以固相存在, 使得熔体无法稳定均匀流出坩埚或保温包, 因此难以气雾化制备 W-Ni-Fe 系预合金粉。而采用等离子体旋转电极离心雾化方式制备 W-Ni-Fe 预合金粉时, 由于 W 相和粘接相的熔点差异巨大, W-Ni-Fe 合金棒中的粘接相在高温作用下会先软化或熔化, 从而易导致大块合金棒在离心力的作用下脱离合金棒, 形成大块炉渣, 使得球形预合金粉末的收得率低下。现有 W-Ni-Fe 系合金的增材制造多采用元素混合粉, 而给

W-Ni-Fe 系合金的增材制造带来了较多如粉末回收、组织均匀性控制等挑战。仅文献[38]报道在 W-Ni-Fe 系合金的 BJP 成形中采用了预合金粉,但并未透露该预合金粉的制备方法,以及收得率、球形度、成分均匀化控制的相关信息。

杂质含量(尤其是氧含量)也是影响 W-Ni-Fe 系合金性能的关键因素之一<sup>[50]</sup>。传统 LPS 过程一般采用氢气烧结工艺,可以有效地降低合金样品中的氧含量,因此可不严格控制原材料粉末的氧含量。但在增材制造工艺过程中,还难以采用氢气气氛,因此对原材料粉末中的氧含量要求更高,对原材料粉末的制备提出了更高的纯净度要求。

## 6 总结与展望

采用 LMD、SLM、EBSM 和 BJP 技术,均已实现了 W 质量分数达 90% 的 W-Ni-Fe 系合金的成形,其中,采用 SLM 和 LMD 技术制备的 90W 合金致密度可大于 99%。当采用合适的能量密度、增材制造成形件的组织与传统 LPS 组织类似时,SLM 和 LMD 制备的 W-Ni-Fe 合金的抗拉强度均可远超过传统 LPS W-Ni-Fe 合金,其中 LMD 制备的 W-Ni-Fe 合金抗拉强度已可达到 1300 MPa 水平,但 SLM 和 LMD 制备的 W-Ni-Fe 合金塑性都较差,一般在 9.5% 以下。

整体来说,国内外对于 W-Ni-Fe 系合金的增材制造研究仍处于发展阶段,当前的研究主要是基于激光或电子束增材制造技术开展。当采用激光或电子束作为热源时,由于其快速凝固的特点,增材制造的 W-Ni-Fe 合金可具有特殊的组织,如枝晶形 W 晶粒、粘接相中固溶 W 含量更高、W-W 颗粒连接度更低、晶粒内部位错密度更高等,这些特征使得增材制造的 W-Ni-Fe 合金较传统 LPS 技术制备的 W-Ni-Fe 合金可具有更高的力学强度。但增材制造制备的 W-Ni-Fe 合金易产生内部微观组织分布不均匀,存在孔洞、裂纹等缺陷而导致其延性较差,制约了产品的应用。

W-Ni-Fe 系合金的增材制造研究目前还主要是处于科研探索角度,重点针对 90W-7Ni-3Fe 这个合金进行了详细的工艺窗口开发、组织与性能研究,但还未能解决其塑性差的问题。未来还需要对成形工艺、组织与性能关系进行深入探讨,从原材料粉末、合金成分、成形工艺、后热处理等方面进行组织性能调控研究,明晰其强韧化机制,以提升增材制造 W-Ni-Fe 合金的性能。同时需对其他 W 含量,尤其是更高 W 含量的合金的增材制造进行探索研究。原材料粉末也是制约其发展的一个重要因素,如何制备高纯净度的预合金粉也将是未来需要重点关注的问题之一。

## 参考文献 References

- [1] Zhao Muyue(赵慕岳), Fan Jinglian(范景莲), Wang Fusheng(王伏生) *et al.* *China Tungsten Industry(中国钨业)*[J], 1999, 14(5): 38
- [2] German R M, Bourguignon L L, Rabin B H *et al.* *Journal of Minerals, Metals, and Materials Society*[J], 1985, 37(8): 25
- [3] Hu Xingjun(胡兴军). *Rare Metals and Cemented Carbides(稀有金属与硬质合金)*[J], 2009(3): 69
- [4] Zhao Muyue(赵慕岳), Wang Fusheng(王伏生), Liang Ronghai(梁容海). *Powder Metallurgy Technology(粉末冶金技术)*[J], 1983(6): 37
- [5] Wang Dingchun(王鼎春), Xia Yaoqin(夏耀勤). *China Tungsten Industry(中国钨业)*[J], 2001, 16(S1): 91
- [6] Yin Weihong(殷为宏), Tang Huiping(汤慧萍). *Refractory Metal Materials and Engineering Applications(难熔金属材料与工程应用)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012
- [7] Gu Sainan(顾赛男). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018
- [8] Upadhyaya A, German R M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(10): 2631
- [9] Li R D, Shi Y S. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2010, 48(5-8): 597
- [10] Song C H, Yang Y Q, Liu Y *et al.* *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2015, 78: 885
- [11] Dai Donghua, Gu Dongdong, Li Yali *et al.* *Chinese Journal of Lasers*[J], 2013, 40(11): 1
- [12] Gu D, Shen Y. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 473(1-2): 1
- [13] Yan A, Wang Z, Yang T *et al.* *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2017, 90(1-4): 657
- [14] Wang Minbo, Li Ruidi, Yuan Tiechui *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017(9): 4
- [15] Zhang D Q, Cai Q J, Liu Z H *et al.* *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 67: 2233
- [16] Zhou X, Liu X H, Zhang D D *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 222: 33
- [17] Zhou Xin, Liu Wei. *Chinese Journal of Lasers*[J], 2016, 43(5): 1
- [18] Guang Y W, Peng W Y, Kun Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 74
- [19] Zhang D Q, Cai Q Z. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2010, 51(5-8): 649
- [20] Li Ruidi(李瑞迪). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010
- [21] Zhang D Q, Cai Q Z *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2011, 20(6): 1049
- [22] Li R D, Liu J H, Shi Y S *et al.* *Powder Metallurgy*[J], 2011, 53(4): 310
- [23] Wang X, Matthew W. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2016, 56: 145



- [24] Iveković Aljaž, Montero Sistiaga M L, Vanmeensel K *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2019, 82: 23
- [25] Li J F, Wei Z Y, Zhou B K *et al.* *Metals*[J], 2019, 9(8): 884
- [26] Chen H, Zi X, Han Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2020, 86: 263
- [27] Le Guomin(乐国敏), Li Qiang(李 强), Dong Xianfeng(董鲜峰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(4): 1162
- [28] Huang Weidong(黄卫东), Chen Xin(林 鑫), Chen Jing(陈静). *Laser Three-Dimensional Forming: Rapid Free Forming of High-Performance Dense Metal Parts*(激光立体成形: 高性能致密金属零件的快速自由成形)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007
- [29] Zhang Yawei(张亚玮), Zhang Shuquan(张述泉), Wang Huaming(王华明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(1): 169
- [30] Zhong M L, Liu W J, Ning G *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2004, 147(2): 167
- [31] Zhong Minlin(钟敏霖), Yang Lin(杨 林), Liu Wenjin(刘文今) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2004, 31(4): 482
- [32] Wang Pan(王 攀), Liu Tianwei(刘天伟), Jiang Chi(蒋 驰) *et al.* *Laser Technology*(激光技术)[J], 2016, 40(2): 254
- [33] Wang Pan(王 攀). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Mianyang: The Chinese Academy of Engineering Physics, 2015
- [34] Wang G Y, Sun X, Huang M *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2019, 82: 227
- [35] Wang G Y, Gu S N, Yang S. *Material Science and Technology*[J], 2016, 12: 1
- [36] Li C, Ma S Y, Liu X *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2018, 77: 113
- [37] Ma Shiyu(马诗雨). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: The North China University of Technology, 2019
- [38] Li C, Wang Y P, Ma S Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2020, 91: 105
- [39] Wang Y P, Ma S Y, Yang X S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 838: 155
- [40] Zhou S C, Wang L, Liang Y J *et al.* *Materials & Design*[J], 2020, 190: 75
- [41] Zeng Guang(曾 光), Han Zhiyu(韩志宇), Liang Shujin(梁书锦) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2014(6): 376
- [42] Yang Guangyu(杨广宇), Chen Jinghai(陈靖海), Liu Nan(刘楠) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2019, 40(9): 77
- [43] Guo Chao(郭 超), Zhang Pingping(张平平), Lin Feng(林峰). *Industrial Technology Innovation*(工业技术创新)[J], 2017(4): 10
- [44] Xing Xixue(邢希学), Pan Lihua(潘丽华), Wang Yong(王 勇) *et al.* *Welding & Joining*(焊接)[J], 2016(7): 22
- [45] Animesh Bose, Christopher A Schuh, Jay C Tobia *et al.* *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2018, 73: 22
- [46] Nandwana P, Elliott A M, Siddel D *et al.* *Current Opinion in Solid State And Materials Science*[J], 2017, 4(21): 207
- [47] Stawovya Michael T, Myersb Kyle. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*[J], 2019, 82: 123
- [48] Anjali Kumari, Prabhu G, Sankaranarayana M *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 688: 225
- [49] Huang Weidong(黄卫东), Li Yanmin(李延民), Feng Liping(冯莉萍) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(金属材料激光立体成形技术)[J], 2002(3): 40
- [50] Gao Zhaozu(高兆祖), Kang Zhijun(康志君), Zheng Qiang(郑强). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 1999(2): 81

## Research Progress of Additive Manufacturing of W-Ni-Fe Heavy Alloys

Li Chun<sup>1</sup>, Zhang Wei<sup>1,2</sup>, Zhou Yuzhao<sup>2</sup>, Yang Xiaoshan<sup>2</sup>, Li Jinfeng<sup>2</sup>, Liu Xue<sup>2</sup>, Le Guomin<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, College of Mechanical and Materials Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

(2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, China)

**Abstract:** Metal additive manufacturing technology is an advanced manufacturing technology developed from the early 1990s, which can realize the non-die, fast, fully dense near-net forming of complex high-performance structural metal parts. W-Ni-Fe heavy alloys are widely used in defense industry and national economy due to their properties of high density, high strength and high plasticity. In recent years, the additive manufacturing of W-Ni-Fe heavy alloys has attracted extensive attention. This paper summarized the research progress of additive manufacturing of W-Ni-Fe heavy alloys from domestic and foreign research institutions, which use selective laser melting (SLM), laser melting deposition (LMD), electron beam selective melting (EBSM) and binder jet printing (BJP) to prepare W-Ni-Fe heavy alloys. The forming process, microstructure and mechanical properties of the additive manufactured parts were analyzed. The research trends were finally speculated.

**Key words:** additive manufacturing; W-Ni-Fe heavy alloys; laser; electron beam; binder jet

Corresponding author: Le Guomin, Ph. D., Associate Researcher, Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621908, P. R. China, Tel: 0086-28-65726329, E-mail: leguomin@126.com