

粉床型电子束增材制造 W-3.5Nb 合金孔洞缺陷及其形成机制

杨广宇, 汤慧萍, 王建, 贾文鹏, 贾亮, 刘楠

(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)

摘要: 采用粉床型电子束增材制造(SEBM)技术制备了 W-3.5Nb 合金, 研究了电子束线能量密度对 W-3.5Nb 合金孔洞缺陷形成的影响规律, 分析了不同类型孔洞缺陷的形成原因。结果表明: 随着电子束线能量密度的升高, 缺陷含量降低, 当线能量密度升高到 1.44 J/mm 时, 缺陷的体积含量最低为 0.01%, 继续增大线能量密度, 缺陷的体积含量和数量有所增加。合金中孔洞缺陷可分为层间熔合不良、微米级树枝状孔、微米级近球形孔、纳米级球形孔 4 类。在线能量密度较低(1.08 J/mm)时, 大尺寸(大于 5000 μm^3)缺陷占主导, 主要为层间熔合不良, 形成原因主要是能量输入不足导致的熔池球化和熔化深度不足; 当线能量密度升高后到 1.32, 1.44 和 2.2 J/mm, 小尺寸(小于 2000 μm^3)缺陷占主导, 其中的低球形度缺陷主要为微米级的树枝状孔洞, 形成原因主要是熔池扰动引起的液体飞溅, 高球形度的缺陷主要为微米级的近球形孔和纳米级球形孔, 形成原因主要是熔池凝固过程中的凝固收缩和枝晶间的显微缩松。

关键词: 增材制造 (3D 打印); 粉床型电子束增材制造; 钨合金; 缺陷

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)02-0573-06

增材制造技术是一种基于离散堆积原理, 通过控制高能束流对单层粉末进行选择性的熔化, 然后逐层累积构建复杂零件的金属近净成形技术^[1]。在复杂结构的直接成形上具有无可比拟的优势。目前该技术在钛合金、铝合金、高温合金、不锈钢等材料复杂构件的成形上已经得到了一定的应用^[2-7]。钨及钨基合金具有硬度高, 熔点高, 导热系数高, 热膨胀系数低等优点, 在许多高端领域具有极大的应用潜力^[8]。但是由于钨的密度大、熔点高、易氧化及韧-脆转变温度高等问题, 使钨基材料的成形难度较大^[9]。钨的众多应用领域中, 部分零件往往具有形状比较复杂, 如具有孔、槽、变截面等特点且要求零件的三维形状设计具有较高的设计自由度。目前钨基材料主要通过粉末冶金结合热加工的方法制备, 难以实现复杂结构的直接成形, 极大限制了钨基材料的应用范围。增材制造为钨基材料的成形提供了新的途径, 然而, 由于增材制造过程中温度变化剧烈, 凝固和冷却速度快, 钨基材料的熔点较高 (3410 $^{\circ}\text{C}$), 成形过程中温度场应力场控制难度大, 成形工艺窗口窄, 易出现球化、气孔、融合不良、裂纹等成形缺陷^[10-13]。目前国内外已经逐渐开始增材制造钨基材料的研究, 通过添加合金元素、优化扫描策略、

提高预热温度等方式改善了成形质量^[14-16]。但是目前钨基材料成形缺陷的控制仍面临着挑战, 同时对于缺陷的形成机制尚不明确。本研究采用粉床型电子束增材制造技术, 针对钨钨合金材料, 对不同工艺条件下合金内部的缺陷进行了统计分析, 定量表征了缺陷的形状、微观形貌、数量、分布特征, 分析了缺陷随能量输入变化的演变规律, 针对不同孔隙缺陷种类, 分析了每类缺陷的特征和形成原因。

1 实验

采用的粉末原料为球形钨粉与纳米钨粉机械混合而成的复合型粉末, 球形钨粉的粒度为 15~45 μm , 钨粉的粒度 < 150 nm, 混合粉末的形貌为球形钨粉表面吸附纳米钨粉 (见图 1), 钨质量分数为 3.5%。

成形使用 SL-S2 型粉床型电子束增材制造(SEBM)装备。首先绘制尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的三维模型, 然后将该三维模型转化为每层 0.05 mm 的一系列切片层。将切片数据导入成形设备中, 待成形腔真空度达到 10^{-2} Pa 时开始成形。利用刮板在成形底板上铺展一层厚度约 0.05 mm 的粉末。电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

收稿日期: 2021-03-02

基金项目: 科学挑战专题项目 (TZ2018006); 陕西省重点研发计划 (2021KW-34)

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

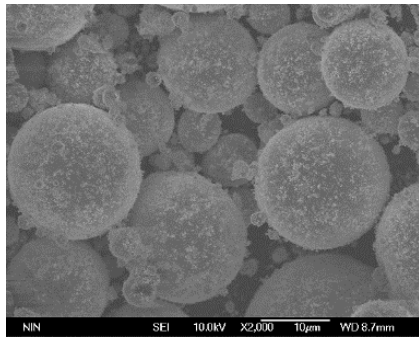


图 1 W-3.5Nb 合金复合粉末

Fig.1 W-3.5Nb composite powder

0.05 mm。重复上述过程，直至完成整个样品成形。成形工艺参数如表 1 所示。通常用线能量密度来表示增材制造过程中的能量输入，在电压恒定为 60 kV 时，电子束线能量密度 $L_E=60I/v$ 。其中： I 为扫描电流， v 为电子束扫描速度^[17]。

将试样沿平行于逐层累积方向进行切割、打磨、抛光后采用 JSM-6460 扫描电子显微镜(SEM)对成形样品形貌进行观察。采用 HF:HNO₃=3:1 的腐蚀液进行腐蚀后对金相显微组织进行观察。线切割取 $\phi 3\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 样品，采用 GE V|tome|X M 型 CT 扫描系统对合金内部缺陷的形态、分布、大小、含量进行表征，CT 扫描体素分辨率为 4 μm 。

2 结果与讨论

2.1 W-3.5Nb 合金孔洞缺陷形态与分布

图 2 为通过 CT 扫描分析不同电子束线能量密度下，粉床型电子束增材制造 W-3.5Nb 合金内部缺陷的体积含量和缺陷个数，可以看出，线能量密度为 1.08 J/mm 时，缺陷含量较大，体积含量为 8%，当线能量密度增大到 1.32 和 1.44 J/mm 时，缺陷含量显著降低，体积含量分别为 0.07% 和 0.01%，继续增大电子束线能量密度，能量输入过大，熔池稳定性较差导致缺陷的体积含量和数量有所增加，体积含量达到 0.1%。图 3 显示了不同线能量密度下合金的显微形貌。通过对 CT 扫描数据重构，可以看到缺陷的空间分布 (如图 4) 及单个缺陷的空间形态 (表 2)。单个孔隙缺陷的体积大小和球形度^[18]是用来表征缺陷形状特征的重要参数。球形度值越小，缺陷的形状越不规则。图 5 为不同线能量密度下，合金内部缺陷的球形度和单个缺陷体积的分布情况。低的线能量密度 (1.08 J/mm) 下，低球形度 (<0.6) 的缺陷含量约占 40%，高球形度 (>0.6) 约占 60%，单个缺陷体积绝大多数大于 5000 μm^3 。能量密度升高到 1.32, 1.44, 2.2 J/mm 时，低球形度 (<0.6)

表 1 粉床电子束增材制造成形工艺参数

Table 1 Process parameters of SEBM			
No.	Beam current/mA	Scanning speed/mm s ⁻¹	Linear energy density/J mm ⁻¹
1	9	500	1.08
2	11	500	1.32
3	12	500	1.44
4	11	300	2.20

的缺陷含量约占 25%，高球形度 (>0.6) 缺陷含量显著增大，约占 75%，单个缺陷体积绝大多数小于 2000 μm^3 。表 2 为从 CT 扫描结果中提取出的不同大小、不同球形度的缺陷单元的三维形貌。可以看出，尺寸较大、球形度较低的缺陷多为长条状形貌 (表 2 中 A 区)。尺寸较小、球形度较低的缺陷多为不规则树枝形 (表 2 中 B 区)，还有一部分尺寸较小、球形度较高的缺陷，多为近球形缺陷 (表 2 中 C 区)。在高倍扫描电镜下对细微缺陷进行分析，发现内部同时存在纳米级孔 (图 6)。

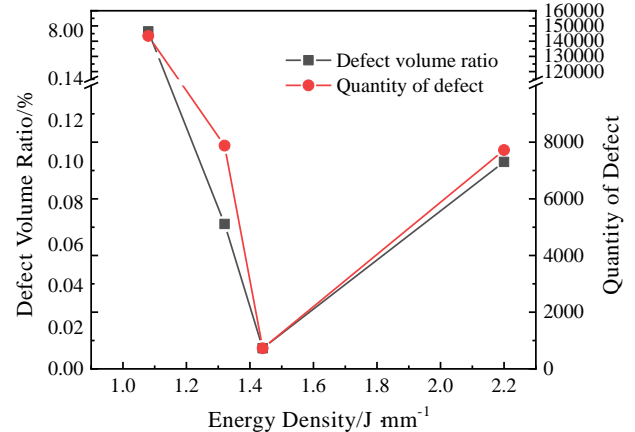


图 2 线能量密度与 W-3.5Nb 合金缺陷体积含量及数量的关系
Fig.2 Relationship between defect and linear energy density for W-3.5Nb alloy

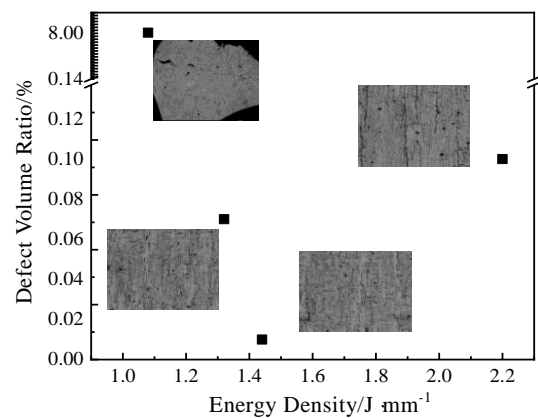


图 3 不同电子束线能量密度时 W-3.5Nb 合金形貌
Fig.3 Microstructures of W-3.5Nb alloy with different liner energy density

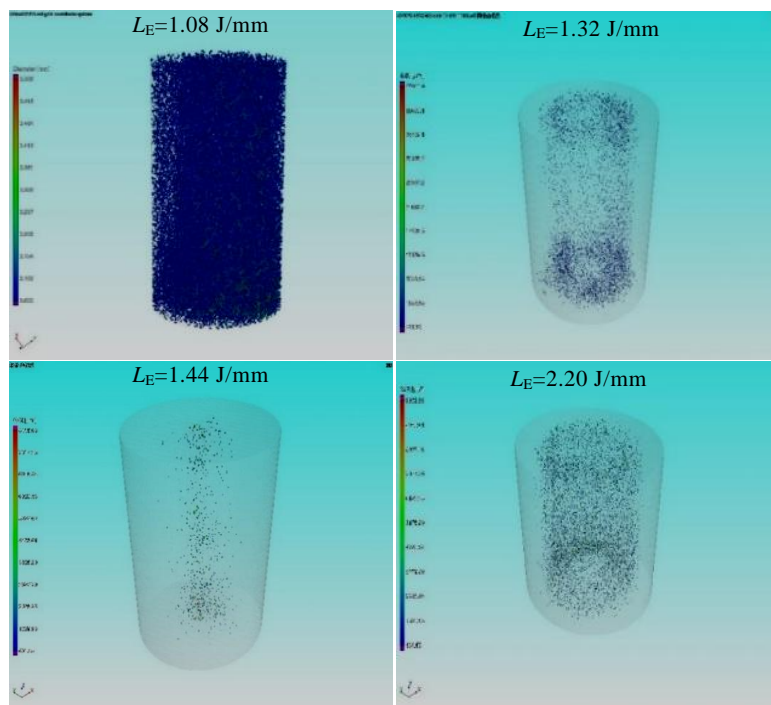


图 4 粉床电子束增材制造 W-3.5Nb 合金缺陷的空间分布

Fig.4 Distribution of defects in SEBM W-3.5Nb alloy

表 2 单个缺陷形态

Table 2 Morphology of defect

Sphericity	0~2000 μm^3	2000~4000 μm^3	4000~6000 μm^3	>8000 μm^3
0.3	-	-	-	Region A
0.5	Region B			
0.7	Region C			-
0.8			-	-

2.2 W-3.5Nb 合金孔洞缺陷的形成过程

合金内部孔缺陷主要分为 4 种类型，即大尺寸、低球形度的熔合不良缺陷，如表 2 中 A 区所示；小尺寸、低球形度的树枝状缺陷，如表 2 中 B 区所示；小尺寸、高球形度的近球形孔，如表 2 中 C 区所示；纳米球形孔度，如图 6 所示。不同类型的孔缺陷，形成原因不同。电子束成形过程中，高能电子束流照射到粉末之后，粉末快速熔化形成细小熔池，同时，电子束流根据预设的扫描策略移动，细小熔池形成连续扫描线，在此过程中，易产生以下几种典型的物理现象：(1) 球化：在高能电子束的作用下，金属粉末形成的熔池细小(0.1~0.3 mm)，熔池在向下铺展的同时也会倾向于收卷成球，这种现象被称为球化现象。对于纯钨金属而言，其熔点较高(3422 °C)、导热性较好(174 W m⁻¹ K⁻¹)，熔滴的球化作用更加明显。(2) 熔池的动态流动：当粉末受到电子束照射时，会迅速升温形成液体熔池，熔池会在反冲压力、热毛细管力、马兰戈尼对流等综合作用下产生动态流动。(3) 熔池的凝固收缩：合金从液态冷却到室温的过程中，其体积和尺寸缩减的现象称为收缩。它主要包括以下两阶段：(a) 液态收缩：金属在液态时由于温度降低而发生的体积收缩；(b) 凝固收缩：熔融金属在凝固阶段的体积收缩。不同的物理现象会引起不同类型的孔洞缺陷。(1) 熔合不良缺陷：当线能量密度低时，能量输入低，熔池尺寸受到影响，熔池的深度和宽度都较小。同时，能量输入不足会引起球化，造成扫描线不连续。电子束移动离开后粉末颗粒的顶部已完全熔化，并与相邻的粉末发生熔合，然而粉末的底部并未完全熔化，导致粉末间的孔隙仍然存在，最终成为熔合不良缺陷。(2) 树枝状孔缺陷：这与能量密度变化引起熔池震荡的剧烈程度不同有关。熔池的剧烈震荡，会产生较大的反冲压力，大液滴在冲击作用下被粉碎成许多小液滴，快速凝固时大量空隙未及时填充液态金属，形成孔洞。(3) 球形或近球形缺陷：凝固收缩过程易产生缩孔和缩松，

尼对流等综合作用下产生动态流动。(3) 熔池的凝固收缩：合金从液态冷却到室温的过程中，其体积和尺寸缩减的现象称为收缩。它主要包括以下两阶段：(a) 液态收缩：金属在液态时由于温度降低而发生的体积收缩；(b) 凝固收缩：熔融金属在凝固阶段的体积收缩。不同的物理现象会引起不同类型的孔洞缺陷。(1) 熔合不良缺陷：当线能量密度低时，能量输入低，熔池尺寸受到影响，熔池的深度和宽度都较小。同时，能量输入不足会引起球化，造成扫描线不连续。电子束移动离开后粉末颗粒的顶部已完全熔化，并与相邻的粉末发生熔合，然而粉末的底部并未完全熔化，导致粉末间的孔隙仍然存在，最终成为熔合不良缺陷。(2) 树枝状孔缺陷：这与能量密度变化引起熔池震荡的剧烈程度不同有关。熔池的剧烈震荡，会产生较大的反冲压力，大液滴在冲击作用下被粉碎成许多小液滴，快速凝固时大量空隙未及时填充液态金属，形成孔洞。(3) 球形或近球形缺陷：凝固收缩过程易产生缩孔和缩松，

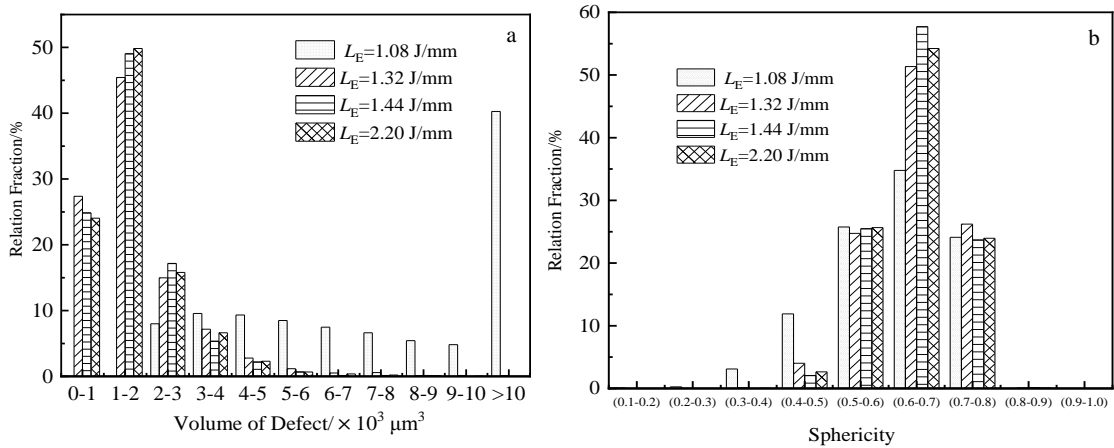


图 5 W-3.5Nb 合金缺陷体积尺寸及球形度分布

Fig.5 Volume (a) and sphericity (b) distribution of defect for W-3.5Nb alloy

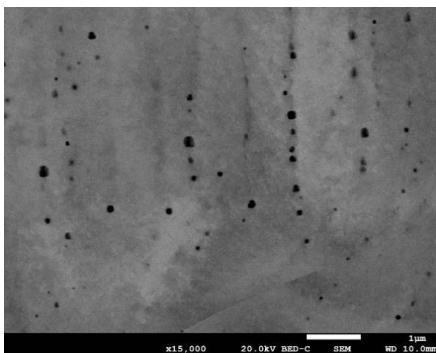


图 6 SEBM 制造 W-3.5Nb 合金内部纳米孔
Fig.6 Nanopores in SEBM fabricated W-3.5Nb alloy

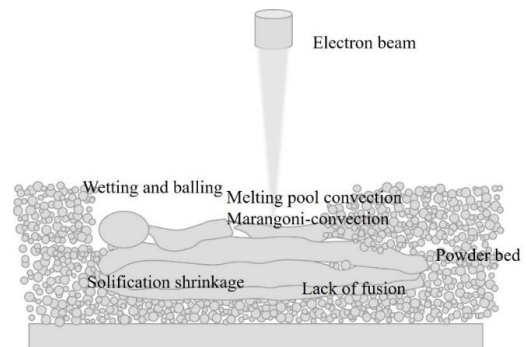


图 7 SEBM 过程中的主要物理现象
Fig.7 Physical phenomena in SEBM process

分别对应的是微米级的表面光滑的近球形孔和纳米级别的球形孔。微米级孔主要是熔池凝固时, 熔池整体体积变化引起。纳米孔则主要是凝固过程中枝晶间收缩不足引起。

结合几种缺陷的形成原因可以看出, 当线能量密度由 1.08 J/mm 升高至 1.32 和 1.44 J/mm 时, 缺陷体积含量迅速由 8% 降低至 0.07%, 此时主要由于线能量密度的升高, 熔池的深度增大, 避免了熔池球化现象, 消除了大量熔合不良缺陷。线能量密度升高至 2.2 J/mm, 缺陷含量升高到 0.1%, 主要是由于当线能量密度过高时, 熔池受到反冲压力和热毛细管力的作用均加大, 在电子束照射区域的熔池界面会受到快速扰动。同时, 由于熔池中心温度要高于四周, 会形成熔池对流, 在几种力的综合作用下, 熔池飞溅现象加重, 导致缺陷含量增大。

3 结论

1) 采用不同的线能量密度制备了 W-3.5Nb 合金, 随着电子束线能量密度的升高, 缺陷含量降低, 当线能量密度升高到 1.44 J/mm 时, 缺陷的体积含量最低为 0.01%, 继续增大线能量密度, 缺陷的体积含量和数量有所增加。

2) 合金中孔洞缺陷可分为层间熔合不良、微米级树枝状孔、微米级球形孔、纳米级球形孔缺陷 4 类。

3) 在线能量密度较低时(1.08 J/mm), 大尺寸(大于 5000 μm^3)缺陷占主导, 主要为熔合不良缺陷, 形成原因为能量输入不足导致的熔池球化和熔化深度不足。

4) 当能量密度升高时(1.32, 1.44 和 2.2 J/mm)。小尺寸(小于 2000 μm^3)缺陷占主导, 其中的低球形度缺陷主要为微米级的树枝状孔洞, 形成原因主要是熔池扰动引起的飞溅, 高球形度的缺陷主要为微米级的近球形孔和纳米级球形孔, 形成原因是熔池凝固过程中的凝固收缩和枝晶间的显微疏松。

参考文献 References

[1] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2018, 143: 172
[2] Lin B, Chen W, Yang Y *et al.* *Journal of Alloys and*

Compounds[J], 2020, 830: 154 684
[3] Zhang X Z, Leary M, Tang H P *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2018, 22: 75
[4] Han Q, Gu Y, Setchi R *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2019, 30: 100919
[5] Chen N, Khan H A, Wan Z *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 32: 101 037
[6] Li Chengde(李承德), Gu Huimin(顾惠敏), Wang Wei(王伟) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(9): 193
[7] Wang Jian(王健), Lin Xin(林鑫), Xue Aitang(薛爱堂) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(3): 857
[8] Yin Weihong(殷为宏), Tang Huiping(汤慧萍). *Refractory metal materials and industrial applications*(难熔金属材料及工业应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012
[9] Butler B G, Paramore J D, Ligda J P *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [J], 2018, 75: 248
[10] Schmidt F, Vollertsen G, Dearden B. *10 CIRP Conference on Photonic Technologies*[C]. Berlin: Springer-Verlag, 2018, 74: 798
[11] Enneti R K, Morgan R A, Tre S V. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 71: 315.
[12] Sidambe A T, Tian Y, Prangnell P B *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 78: 254
[13] Zhou X, Liu X, Zhang D *et al.* *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2015, 222: 33
[14] Wang D, Wang Z, Li K *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 162: 384
[15] Gu D, Guo M, Zhang H *et al.* *International Journal of Extreme Manufacturing*[J], 2020, 2: 025 001
[16] Müller A V, Schlick G, Neu R *et al.* *Nuclear Materials and Energy*[J], 2019, 19: 184
[17] Yang Guangyu(杨广宇), Chen Jinghai(陈靖海), Liu Nan(刘楠) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3865
[18] Elambasseril J, Lu S L, Ning Y P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 761: 138 031

Formation Process of Pore Defect in W-3.5Nb Alloy Fabricated By Selective Electron Beam Melting

Yang Guangyu, Tang Huiping, Wang Jian, Jia Wenpeng, Jia Liang, Liu Nan

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

Abstract: W-3.5Nb alloy was prepared by selective electron beam melting technology (SEBM). The influence of linear energy density on the formation of pore defects was studied. Different types of pore defects were analyzed. The results show that with the increase of the linear energy density, the defect content decreases, and the volume of defects is the lowest (0.01%) at the linear energy density of 1.44 J/mm. When the linear energy density continues to increase, the volume and quantity of defects increase. There are four types of pore defects in SEBM W-3.5Nb alloy: lack of fusion defects, micron dendritic pores, micron spherical pores and nano spherical pores. At the low linear energy density, the large defect ($>5000 \mu\text{m}^3$) which is the lack of fusion caused by insufficient energy input and insufficient melting depth is dominant; when the energy density increases, the defect size is smaller ($< 2000 \mu\text{m}^3$), among which the low sphericity defects are the dendrites defect caused by the dynamic flow of molten pool, and the high sphericity defects are micro and nano spherical pores caused by the shrinkage of the melting pool and micro shrinkage between dendrites during solidification.

Key words: additive manufacturing (3D printing); selective electron beam melting (SEBM); tungsten alloy; defect

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