

# 粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金的显微组织及开裂机制

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 3D 打印技术制备了纯钨及固溶强化型 W-Nb 合金, 对 2 种钨基材料的显微组织和裂纹缺陷进行了分析。研究发现: 二者均沿逐层累积的方向形成柱状晶, Nb 元素的加入使柱状晶的平均尺寸由 109.78  $\mu\text{m}$  降至 25.10  $\mu\text{m}$ 。纯钨并未发生显著的开裂现象, 但是 W-Nb 合金内部存在沿晶界分布的微裂纹。从热应力累积和凝固过程 2 个方面分析了钨基材料开裂的原因, 粉床型电子束 3D 打印过程包含了熔池的快速凝固-快速冷却-高温保温几个阶段, 过程中纯钨及 W-Nb 合金均发生了回复与再结晶, 使成形过程中累积的热应力得到一定的释放, 缓解了热应力累积引起的开裂现象。W-Nb 合金的开裂主要是由于凝固过程中液态金属无法短时间内在枝晶间进行充分流动补缩, 形成大量沿晶界分布的纳米微缩孔, 在微小的应力作用下就会造成合金沿晶界开裂。

**关键词:** 增材制造; 粉床型电子束 3D 打印; 钨基材料; W-Nb 合金

**中图分类号:** TG146.4<sup>+</sup>11

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2021)12-4342-06

钨具有高熔点、高热导率、低热膨胀系数、低蒸气压和低的氘滞留等优点, 使其在冶金、机械、军事等方面具有广泛的应用。尤其在核工业领域, 钨被选作为最有前途的面向等离子体候选材料<sup>[1]</sup>。但是, 因同时具有塑性较差, 韧-脆转变温度高(200~500  $^{\circ}\text{C}$ )等问题, 极大限制了钨基材料的制备方式与应用范围。目前提高钨基材料韧性最有效的方法是通过热加工或加入金属元素铌, 但是铌属于稀有金属材料, 同时, 在中子照射的条件下会发生转变, 所以核聚变过程使用的钨基材料是禁止添加铌的。大量的研究人员试图选择铌、钽、钒、钛等元素来替代铌达到细化晶粒、降低合金中杂质含量、净化晶界、改善合金内元素分布, 进而提高合金性能的目的<sup>[2,3]</sup>, 其中 W-Nb 合金具有很大的应用潜力。首先, 铌与钨具有相似的晶体结构, 二者间可以实现无限固溶, 可以实现钨基材料的固溶强化; 其次, 铌不会与钨形成低熔点共熔相或金属间化合物; 同时, 铌对杂质的亲和力较高, 会与这些杂质反应生成氧化物、碳化物、氮化物等, 同时, 有报道显示铌的加入可以有效提高钨材的抗氘离子辐照的能力<sup>[4-7]</sup>。

增材制造技术又称为 3D 打印技术, 是一种通过材料的不断累加制造零件的方法。该技术突破传统制造方式约束, 使得复杂零件的一次成形变为可能<sup>[8]</sup>。

目前该技术已广泛应用于钛合金、铝合金、高温合金、不锈钢等合金材料复杂构件的成形<sup>[9-12]</sup>, 同时也为高熔点、脆性难加工的钨基材料复杂构件的成形提供了有效的途径<sup>[13,14]</sup>。但是由于钨的高熔点及本征脆性, 增材制造成形的技术难度较大, 其中最主要的问题是成形过程中的球化和开裂现象<sup>[15,16]</sup>, 目前通过添加元素<sup>[17,18]</sup>、改变扫描策略<sup>[19]</sup>等方式, 在一定程度上改善了上述问题, 但是成形过程中的开裂机制仍不明晰。粉床型电子束 3D 打印技术(selective electron beam melting, SEBM)具有能量利用率高、功率大, 加工速度快, 运行成本低, 高真空保护等优点, 高的扫描速度提供的预热过程可有效降低成形过程中的热应力, 在难熔金属材料 and 脆性材料的制备上有一定的优势, 因此, 本研究采用粉床型电子束 3D 打印技术制备了纯钨和固溶强化型 W-Nb 合金, 分别对 2 种材料的显微组织和裂纹情况进行表征, 分析了成形过程中的应力释放过程及合金的开裂原因。

## 1 实验

纯钨材料的成形选用多面体形状的纯钨粉末为原料, 粉末粒度为 30~50  $\mu\text{m}$ , 粉末形貌如图 1a 所示。W-Nb 合金的成形选用球形钨粉与纳米铌粉通过机械

收稿日期: 2020-12-05

基金项目: 国防基础科研核科学挑战专题项目(TZ2018006); 陕西省重点研发项目(2020GY-146)

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

球磨混合而成的 W-3.5Nb(质量分数,%)复合型粉末为原料。球磨所用的球形钨粉的粒度为 15~45  $\mu\text{m}$ , 粉末形貌如图 1b 所示, 钨粉的粒度 <150 nm, 粉末形貌如图 1c 所示, 通过球磨使纳米钨粉均匀吸附在球形钨粉表面, 形成包覆型结构, 粉末形貌如图 1d 所示。

粉床型电子束 3D 打印过程为: 首先, 绘制 10 mm×10 mm×5 mm 试样块模型, 通过分层软件将三维模型进行切片, 每层厚度为 0.05 mm。将所得切片数据导入 Sailong S200 粉床型电子束 3D 打印设备中, 保证成形腔内真空度高于  $1\times 10^{-2}$  MPa。成形开始时, 金属粉末从两侧粉箱中流出, 刮板在成形底板上铺展一层厚度约为 0.05 mm 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一定高度, 重复上述过程, 逐层叠加最终完成试样制备。2 种材料熔化过程中主要的熔化工艺参数见表 1。

将试样沿平行于成形方向(即逐层累积方向)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:HNO<sub>3</sub>=3:1 的腐蚀液进行腐蚀后对金相显微组织进行观察。并将样品沿平行于成形方向进行离子束减薄, 利用 TESCAN MIRA 3 扫描电子显微镜配备的 EBSD 探头及 Channel 5 取向分析软件进行晶粒分布和取向差角。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金显微组织

图 2 为粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金的金相显微组织。可以看出, 二者均为柱状晶组织, 纯钨材料的晶粒较为粗大, W-Nb 合金的显微组织明显细化。图 3 为通过 EBSD 分析得出的晶粒尺寸分布, 纯钨的平均晶粒尺寸为 109.78  $\mu\text{m}$ , W-Nb 合金的平均晶粒尺寸为 25.10  $\mu\text{m}$ 。柱状晶主要以外延生长的方式形成, 即晶体沿着热流传导相反的方向生长, 由于钨的熔点较高, 同时导热性好, 在逐层沉积的过程中, 热量主要沿沉积方向向下传导, 固-液界面将沿着成形方向推进, 形成柱状晶组织, 柱状晶的生长方向大致与基板垂直。然而, 由于 W-Nb 合金中引入了低熔点的 Nb 元素, 使得纯钨材料和 W-Nb 合金熔化需要的能量输入相差较大, 成形过程的主要参数为扫描电流  $I(\text{mA})$  和扫描速度  $v(\text{mm/s})$ , 两者共同决定成形过程中的能量输入, 通常以线能量密度来表示, 在电压恒定为 60 kV 时, 线能量密度  $L_E=60I/v$ , 本研究中纯钨材料成形所用的线能量密度为 7.2 J/mm, 而 W-Nb 合金中因为所用的粉末为较低熔点的钨元素包裹钨元素的粉末, 熔池的温度相比纯钨更低, 成形所用的线能量

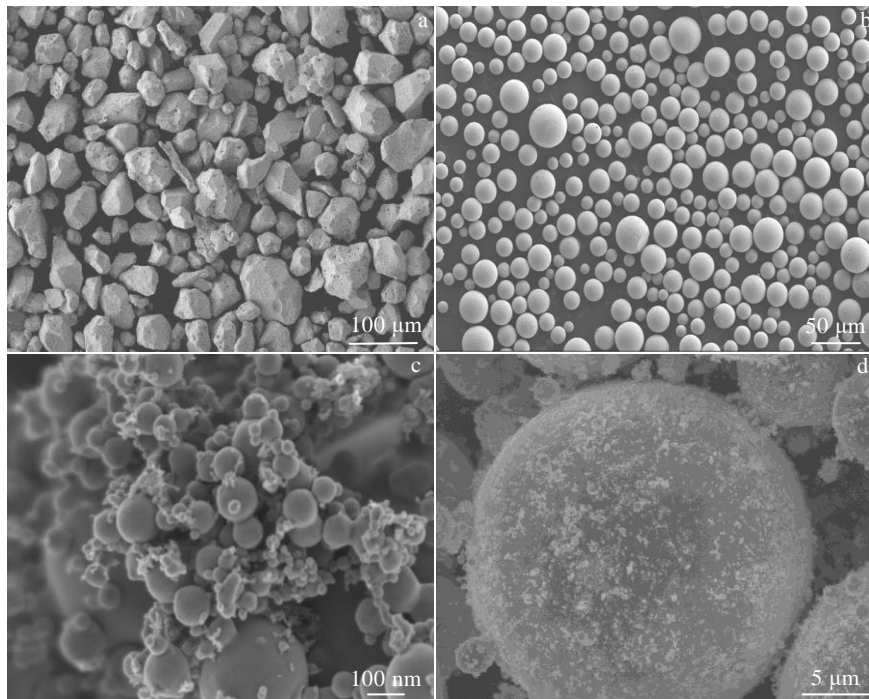


图 1 成形用粉末原料形貌

Fig.1 Morphologies of power raw materials for SEBM process: (a) polyhedral pure tungsten powder; (b) spherical pure tungsten powder; (c) nano size niobium powder; (d) mixed W-Nb alloy powder

表 1 粉床型电子束 3D 打印主要熔化工艺参数

Table 1 Process parameters of SEBM		
Material	Beam current/mA	Scan speed/m s <sup>-1</sup>
Pure W	12	0.1
W-3.5Nb	9	0.3

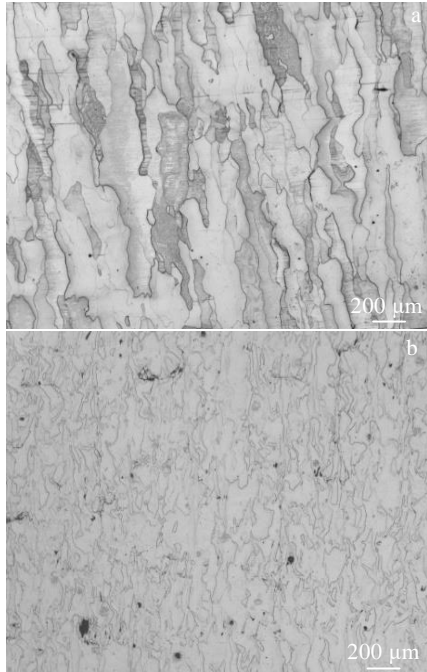


图 2 粉床型电子束 3D 打印纯 W 及 W-Nb 合金的显微组织

Fig.2 Microstructures of pure W (a) and W-Nb alloy (b) fabricated by SEBM

密度为 1.80 J/mm。因为纯钨能量输入大，所以晶粒尺寸明显变大。

图 4 为根据 EBSD 结果计算出的粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金的晶界取向差角分布情况。将其中晶界取向差角小于 15° 为小角晶界，大于 15° 为大角晶界，可见纯钨材料与 W-Nb 合金中均出现大量小角度晶界，纯钨材料中小角晶界含量为 43.7%，而 W-Nb 合金中小角度晶界为 74.5%。小角度晶界的形成主要是因为电子束 3D 打印过程中高温细小熔池的凝固冷却速度极快，产生的热应力使得合金内部发生一定的局部塑性变形。在随后的逐层熔化过程中，由于热传导的作用，整个成形样品处于高温状态，图 5 所示为成形过程中成形底板处温度曲线，可以推断，整个成形过程中，由于粉末床的保温作用成形样品一直处于约 1000 °C 以上的高温状态。图 6 为粉床型电子束 3D 打印 W-Nb 合金内部的亚结构。由图 6 可以看到，合金内部因高温回复出现一定的亚结构。图 7 为粉床电子束 3D 打印 W 及 W-Nb 合金的晶粒取向散布图

(grain orientation spread, GOS)，其中蓝色表示取向差小，其次是绿色、黄色、橘色，红色表示取向差最大，

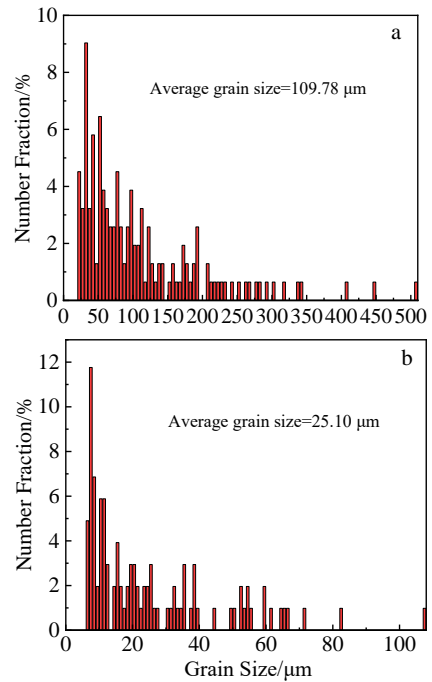


图 3 粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金的晶粒尺寸分布

Fig.3 EBSD grain size distribution of pure W (a) and W-Nb alloy (b) fabricated by SEBM

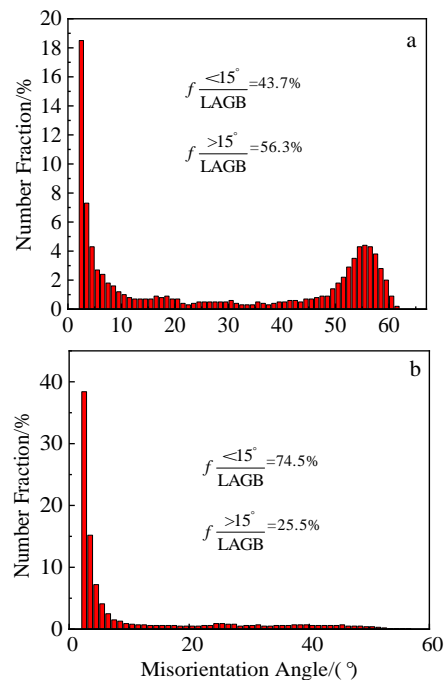


图 4 粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金的晶界取向差角分布

Fig.4 Grain misorientation angle distribution of pure W (a) and W-Nb alloy (b) fabricated by SEBM

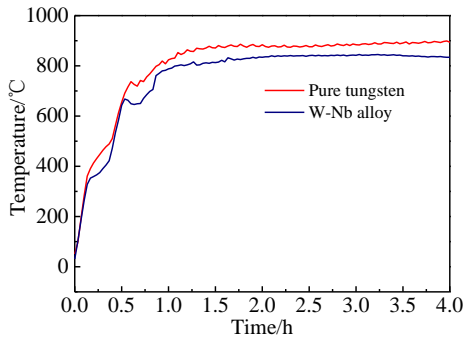


图 5 粉床型电子束 3D 打印纯 W 及 W-Nb 合金成形过程中基板温度

Fig.5 Substrate temperature of pure W and W-Nb alloy fabricated by SEBM

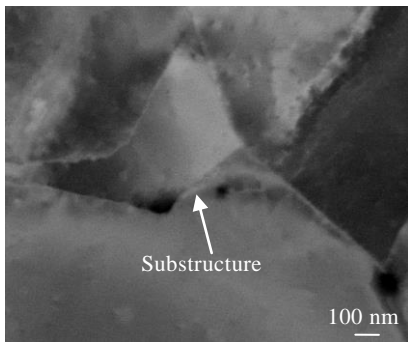


图 6 粉床型电子束 3D 打印 W-Nb 合金内部的亚结构

Fig.6 Substructure of W-Nb fabricated by SEBM

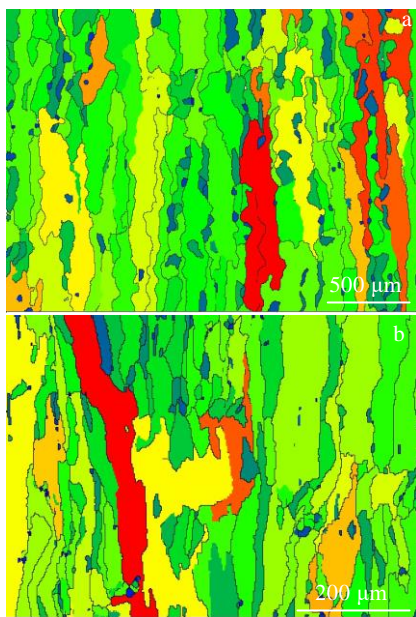


图 7 粉床电子束 3D 打印纯 W 及 W-Nb 合金晶粒取向散布  
Fig.7 Grain orientation spread of pure W (a) and W-Nb alloy (b) fabricated by SEBM

取向差的大小可体现晶粒的变形情况，也常用来评价再结晶过程。可以看出，在柱状晶界面处存在变形量很小的细小等轴状再结晶晶粒。因此可以推测在电子束 3D 打印的过程中，因为细小熔池经历了快速凝固-快速冷却-高温保温几个阶段，使合金内部发生了一定程度的回复再结晶过程。

### 2.2 粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金的成形开裂行为

图 8 为粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金经打磨抛光后未腐蚀的显微组织。可以看出纯钨材料的裂纹较少，但是 W-Nb 合金开裂明显。粉床型电子束 3D 打印过程中合金裂纹的形成主要有 2 种原因，一是在电子束快速扫描过程中，由于热源迅速移动，加热、熔化、凝固和冷却速度快，受热不平衡严重、温度梯度大，组织及热应力大，而随着热应力的累加极易产生较大变形甚至开裂。另一种则是合金在凝固过程中形成。结合前面的显微组织分析，在纯钨及 W-Nb 合金的电子束 3D 打印过程中发生了回复与再结晶，在晶界处形成很多细小等轴晶粒，使得晶界处的局部塑性变形降低，两者的热应力得到一定程度的释放。且对于纯钨材料，由于熔化温度更高，回复再结晶过程更显著，应力释放过程更充分，所以纯钨材料中的开裂现象不明显。因此推测 W-Nb 合金中的裂纹主要是在凝固过程中形成。图 9 为 W-Nb 合金内部的纳米孔洞。由图 9 可以看出，W-Nb 合金内部存在沿晶界排列的纳米孔洞，铌元素的添加增大了钨的凝固温度范围，初生相的枝晶晶粒长大过程中，二次枝晶臂缝隙中的残余液相被分割成一个个孤立微小熔池(如图 10 所示)，小熔池中液相转变成固

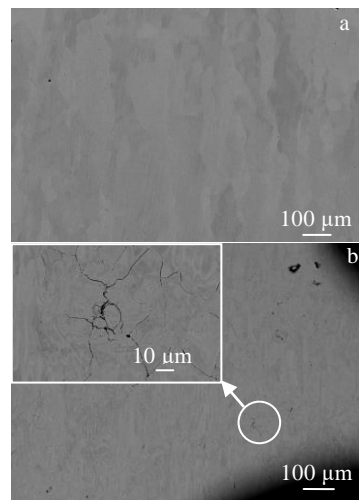


图 8 粉床型电子束 3D 打印纯钨及 W-Nb 合金未腐蚀显微组织  
Fig.8 Microstructures of pure W (a) and W-Nb alloy (b) fabricated by SEBM before corrosion

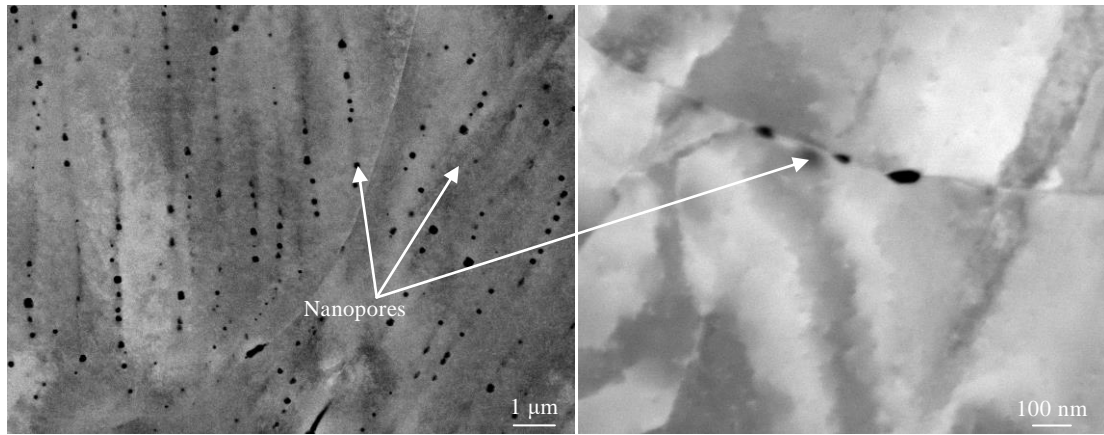


图 9 W-Nb 合金内部的纳米孔洞  
Fig.9 Nanopores of W-Nb alloy fabricated by SEBM

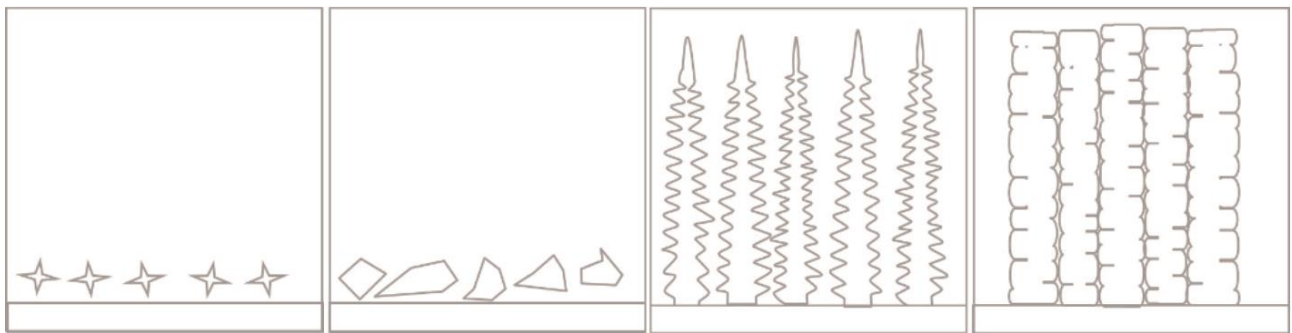


图 10 纳米孔洞形成示意图  
Fig.10 Schematic diagrams of nanopores formation process

相所发生的体积亏损在外部液态金属补缩压力不足无法渗流补缩，枝晶臂闭合生长后枝晶间形成微小尺度孔洞，即枝晶间的显微缩松。显微缩松的形成跟凝固前沿的温度梯度和冷却速度密切相关，冷却速度越慢，补缩就越容易，不容易产生显微缩松反之就容易产生显微缩松。由于电子束 3D 打印过程中熔池的凝固冷却速度较快，液态金属无法在极短时间内对枝晶间进行充分流动补缩，因而形成了沿晶界排列的纳米孔洞，孔洞大量聚集后，在微小的应力的作用下就会引起沿晶界开裂。

### 3 结 论

- 1) 采用粉床型电子束 3D 打印技术制备了纯钨和 W-Nb 合金，二者均形成柱状晶组织，铌元素的加入，降低了成形所需的能量输入，显著降低了柱状晶的尺寸。
- 2) 粉床型电子束 3D 成形纯钨和 W-Nb 合金中均形成大量小角度晶界，这是因为电子束 3D 打印过程中，由于凝固和冷却速度极快，热应力使得材料内部

形成微小的局部变形。在后续逐层累积的热循环过程中，合金内部形成亚结构、再结晶组织等。回复再结晶过程可以释放一定的应力，减弱了纯钨和 W-Nb 合金因为热应力引起的开裂。

- 3) W-Nb 合金的裂纹主要是凝固过程中产生，由于凝固过程中液态金属无法在极短时间内对枝晶间进行充分流动补缩，沿晶界形成大量纳米孔，在微小的应力下就会引起沿晶界开裂。

### 参考文献 References

- [1] Liu D G, Zheng L, Luo L M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 765: 299
- [2] Xu Zhiqiang(许志强), Shen Yanzhong(沈寅忠), Cui Kai(崔凯) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(10): 2573
- [3] Feng Fan(封范), Lian Youyun(练友运), Liu Xiang(刘翔) *et al. Rare Metal Material and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3544

- [4] Xu M Y, Luo L M, Zhou Y F *et al.* *Fusion Engineering and Design*[J], 2018, 132: 7
- [5] Han W J, Zhu K G, Yan J *et al.* *Nuclear Materials and Energy*[J], 2020, 23: 100 741
- [6] Yin Weihong(殷为宏), Tang Huiping(汤慧萍). *Refractory Metal Materials and Industrial Applications(难熔金属材料与工程应用)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012
- [7] Chen J B, Luo L M, Lin J S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 905
- [8] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2018, 143: 172
- [9] Gaytan S M, Murr L E, Martinez E *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41: 3216
- [10] Zhang X Z, Leary M, Tang H P *et al.* *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2018, 22: 75
- [11] Griffiths S, Ghasemi T H, Ivas T *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 36: 101 443
- [12] Galy C, Le Guen E, Lacoste E *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2018, 22: 165
- [13] Livescu V, Knapp C M, Gray G T *et al.* *Materialia*[J], 2018, 1: 15
- [14] Lin B C, Chen W, Yang Y *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 830: 154 684
- [15] Zhou X, Liu X H, Zhang D D *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 222: 33
- [16] Braun J, Kaserer L, Stajkovic J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 104 999
- [17] Wang D Z, Wang Z M, Li K L *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 162: 384
- [18] Hu Z P, Zhao Y N, Guan K *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 36: 101 579
- [19] Gu D D, Guo M, Zhang H M *et al.* *International Journal of Extreme Manufacturing*[J], 2020, 2(2): 025 001

## Microstructure and Cracking Mechanism of Pure Tungsten and W-Nb Alloys 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:** Pure tungsten and solid solution strengthened W-Nb alloy were fabricated by selective electron beam melting (SEBM). The microstructure and crack defects of two tungsten based materials were analyzed. The results show that columnar crystal structure along the building direction of SEBM forms both in the pure tungsten and W-Nb alloy. The addition of Nb reduces the average size of columnar crystals from 109.78  $\mu\text{m}$  to 25.10  $\mu\text{m}$ . No significant cracks form in the pure tungsten, but microcracks along the grain boundaries are found in W-Nb alloys. The rapid solidification, rapid cooling and holding at elevated temperature process in SEBM cause recovery and recrystallization of W and W-Nb alloys, so that the accumulated stress during the forming process is released. The cracking of W-Nb alloy is mainly formed during solidification, that is, because the liquid metal cannot feed the dendrite in a very short time during the solidification process, nanopores form and gather at the grain boundaries, which causes cracks along the grain boundary under the action of small stress.

**Key words:** additive manufacturing; selective electron beam melting; tungsten based alloy; W-Nb alloy

---

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