

激光选区熔化钨基复合材料形貌演变及缺陷形成机制研究

乔湛¹, 胡章平²

1. 国家能源集团新能源技术研究院有限公司 北京 102209

2. 南京航空航天大学航天学院 江苏南京 211106

摘要: 钨基复合材料具有优异的综合性能, 如高熔点、优异力学性能、低热膨胀系数、高硬度、良好热导率及优异耐腐蚀性能等, 因此被广泛应用于航空航天、核工业、医疗装备及电子器件等领域。针对传统粉末冶金工艺制备钨基复合材料存在的结构设计受限及性能提升困难等瓶颈问题, 采用激光选区熔化 (SLM) 技术制备钨基复合材料。首先, 研究了激光体积能量密度对W-Y₂O₃钨基复合材料物相结构的影响; 其次, 研究了激光体积能量密度对W-Y₂O₃钨基复合材料表面形貌及内部组织演变行为的影响; 最后, 阐明了SLM成形W-Y₂O₃钨基复合材料缺陷形成机制。结果表明: 通过优化SLM成形工艺参数可以抑制未熔化球形粉、孔洞及表面凹凸不平等缺陷的形成, 但依旧无法抑制钨基复合材料中裂纹成形缺陷的萌生。SLM工艺特性引入的高温梯度和高热应力与钨的高韧脆转变温度二者协同作用能够诱导裂纹萌生, 并沿着低结合强度钨晶界进行扩展形成网状裂纹。本研究的开展不仅能为SLM成形钨基复合材料缺陷形成机制提供理论基础, 还为增材制造制备无成形缺陷钨基复合材料提供技术支撑。

关键词: 增材制造; 钨基复合材料; 组织形貌; 缺陷; 演变行为

Study on the evolution of morphology and the formation mechanism of defects in tungsten matrix composites manufactured by selective laser melting

QIAO Zhan¹, HU Zhangping²

1. CHN Energy New Energy Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 102209, China

2. College of Astronautics, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, Jiangsu, China

Abstract: Tungsten (W) matrix composites are widely used in aerospace, nuclear industry, medical equipment, electronic devices and other fields because of their excellent comprehensive properties, such as high melting point, excellent mechanical properties, low coefficient of thermal expansion, high hardness, good thermal conductivity and excellent corrosion resistance. Aiming at the bottlenecks of the traditional powder metallurgy process for the preparation of tungsten matrix composites, such as limited structural design and difficulties in performance enhancement, the present study utilizes the advantages of the high degree of freedom in structural design of selective

基金项目: 江苏省卓越博士后项目 (2024ZB618); 江苏省基础研究专项资金 (软科学研究) 项目成果 (BK20241423)。

第一作者: 乔湛, 工程师, 硕士, 主要从事耐热钢、钨合金等金属材料研究工作, E-mail: 20047283@ceic.com。

通信作者: 胡章平, 助理教授, 博士, 主要从事航空航天用材料增材制造及性能优化研究工作, E-mail: huzhangpingchr@163.com。

laser melting (SLM) technology for the preparation of tungsten matrix composites. In this work, the effect of laser bulk energy density on the phase of W-Y₂O₃ tungsten matrix composites was first investigated. The effects of surface morphology and internal microstructure evolution behavior of W-Y₂O₃ tungsten matrix composites were also investigated. The defect formation mechanism of SLM-formed W-Y₂O₃ tungsten matrix composites was elucidated. The results showed that the optimization of SLM process parameters can inhibit the formation of defects such as unmelted spherical powder, pores and surface unevenness, but still cannot inhibit the emergence of cracks in tungsten matrix composites. The high-temperature gradient and thermal stress introduced by the SLM process and the high ductile-to-brittle transition temperature of tungsten can induce crack initiation and expand along the grain boundaries of tungsten with low bonding strength to form network cracks. This study not only provides a theoretical basis for the formation mechanism of defects in SLM-formed tungsten matrix composites, but also provides technical support for the preparation of tungsten matrix composites without defects by additive manufacturing.

Keywords: additive manufacturing; tungsten matrix composites; structure and morphology; defects; evolutionary behavior

1 序言

钨基复合材料(W-Y₂O₃、W-ZrC、W-TiC、W-La₂O₃及W-Nb等)具有高熔点、优异力学性能、低热膨胀系数、高硬度、良好热导率及优异耐腐蚀性能,且其在高通量等离子辐照下具有低溅射产量和低氢同位素滞留率^[1-3]。上述独特的物理性质决定了钨基复合材料能够作为耐高温用理想器件及聚变反应堆等离子体表面组件,如准直器、电气开关触点、火箭喷嘴及反应堆第一壁材料^[4]。基于钨基复合材料特性,目前其主要制备工艺为粉末冶金。一方面,传统粉末冶金加工方式较复杂,需要特定模具,且对于成形零部件形状、结构、尺寸有诸多限制,如薄壁、曲面及复杂内腔结构;另一方面,烧结态钨基复合材料密度低、杂质含量难控及晶粒粗大,导致其强度低、塑性差^[5, 6]。与此相矛盾的是,上述钨基复合材料部件不可避免地需要灵活的三维结构设计及更为优异的性能。因此,需要采用新工艺克服传统成形方法的弊端,实现具有复杂结构且高性能钨基复合材料的制备。

激光选区熔化(Selective Laser Melting, SLM)是当前应用最为普遍的金属增材制造(Additive Manufacturing, AM)技术之一^[7, 8]。SLM成形过程基于高能激光束与金属粉末之间的相互作用,首先依托零件的三维数据模型,通过分层软件将该模型离散为层数据,并将数据输入至SLM打印机;随后系统采用高功率密度且精细聚焦的光纤激光器作为能量源,利用选择性的扫描路径

控制激光束;最后激光束逐层熔化特定区域的金属粉末层以形成金属零件^[9, 10]。基于SLM技术的独特特点,能够制造出具有复杂结构的钨基复合材料部件,展现出广泛且充满潜力的发展前景。

目前,关于SLM成形钨基复合材料的研究主要聚焦于原料粉末、成分设计、成形工艺及组织调控等方面^[11-13]。在SLM成形过程中,影响材料成形质量的一些关键参数包括层厚、激光功率、扫描线间距、点间距及曝光时间等,且这些工艺参数可由激光体积能量密度综合反映。此外,激光与粉末之间的相互作用会显著影响熔池的流动状态,从而对构件的成形质量产生重要影响。与不规则粉末相比,球形粉末因其具有较高的堆积密度,在激光与粉末颗粒相互作用时,激光束在粉末颗粒间的多次反射和吸收概率显著增大。因此,不规则粉末的激光吸收率为50%,而球形粉末的激光吸收率则高达68%^[14]。HU等^[15]研究了SLM成形工艺参数对纯钨致密化和微观组织的影响。结果发现,在最佳成形工艺参数下制备的纯钨零件仍能观察到微裂纹,致密度仅为98.3%。为了抑制SLM成形钨开裂,目前主要的措施为加热基板和外加颗粒。加热基板是为了降低温度梯度以减少热应力来抑制开裂;外加颗粒的目的在于细化钨晶粒并改善钨的低温脆性和再结晶温度以抑制开裂。MÜLLER等^[12]通过将基底预热到1273K,以释放因SLM快速凝固引入的热应力,从而消除钨裂纹。但是,在所有钨试样中都观察到了微裂纹,表明加热基板降低温度梯度依旧

难以抑制钨开裂。XUE等^[16]分析了Nb添加对SLM成形钨基复合材料微观组织演变的影响。结果表明,通过优化成形工艺获得了相对密度为98%且存在微裂纹的试样。铌的加入可以抑制微裂纹的形成,这主要是由于铌在钨基复合材料中能够发挥固溶强化效果,且显著减少纳米孔的数量。LI等^[17]在SLM成形过程中将ZrC纳米颗粒引入到钨基体中。一方面ZrC能够作为异质形核位点,降低钨晶粒的临界形核能,实现了钨晶粒细化;另一方面ZrC能够吸附氧杂质,提升钨晶界强度。在上述综合作用下,相较于SLM成形纯钨,W-ZrC钨基复合材料裂纹数量得到显著抑制。在SLM成形W-Y₂O₃钨基复合材料方面,CHEN等^[18]研究发现,钇在SLM过程中能够与杂质氧结合,原位生成晶间和晶内沉淀颗粒,有效抑制了杂质氧引起的开裂行为。HU等^[15]研究发现,在SLM成形W-Y₂O₃钨基复合材料过程中,钨的氧化物往往会在晶界处形成和析出,从而削弱晶界的强度,导致晶间微裂纹的产生。但是,目前尚未研究不同激光体积能量密度下W-Y₂O₃钨基复合材料表面形貌演变行为及相关缺陷形成机制。

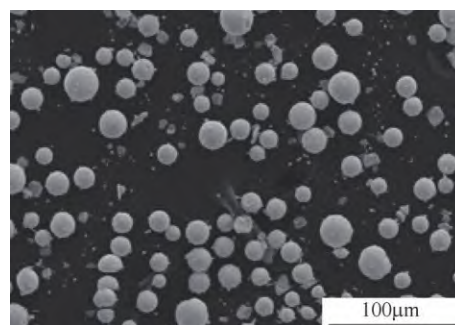
基于此,本文以W-Y₂O₃钨基复合材料作为研究对象,首先,通过球磨制备了W-Y₂O₃原始粉末,并基于该粉末构建了不同SLM激光体积能量密度下的W-Y₂O₃钨基复合材料成形件;其次,分析了激光体积能量密度对W-Y₂O₃钨基复合材料物相的影响;再次,研究了激光体积能量密度对W-Y₂O₃钨基复合材料表面形貌及内部组织的影响;最后,阐明了W-Y₂O₃钨基复合材料缺陷形成机制。本研究的开展将为增材制造制备钨基复合材料组织形貌演变及缺陷形成机制提供理论基础。

2 试样制备与分析方法

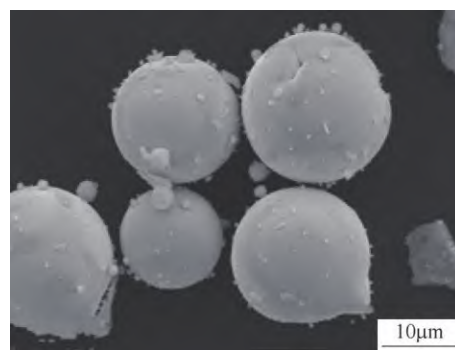
2.1 粉体制备

本试验用于制备W-Y₂O₃复合材料的粉末由等离子球化纯钨粉末(纯度为99.9%)和Y₂O₃粉末(纯度为99.99%)球磨混合而成,其中等离子球化纯钨粉末粒径为15~53μm, Y₂O₃粉末平均粒径为5μm。纯钨粉末与Y₂O₃粉末之间的质量比为99.5:0.5。为了保证混合粉末的球形度和纯度,本试验优选的球磨参数为:球磨速度200r/min,球磨时间0.5h,无

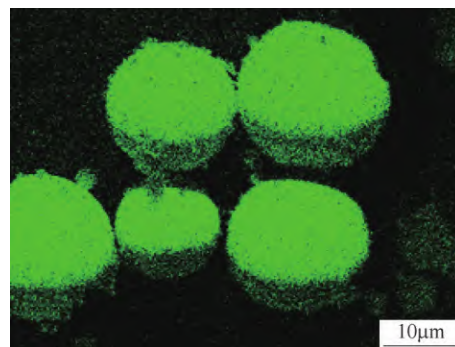
球,气氛为高纯氩气(纯度为体积分数99.99%)。球磨混合后的W-Y₂O₃粉体形貌如图1所示。从图1中可看出,经过球磨后的Y₂O₃能够黏附在钨颗粒表面且分布均匀。



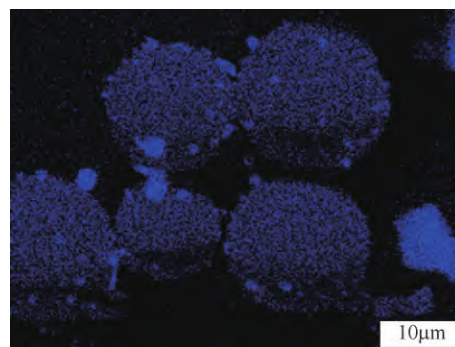
a) W-Y₂O₃粉体形貌(300×)



b) W-Y₂O₃粉体形貌(2000×)



c) W元素分布(2000×)



d) Y元素分布(2000×)

图1 球磨混合后的W-Y₂O₃粉体

2.2 试样制备

通过Renishaw AM400增材制造平台制备W-Y₂O₃复合材料成形件,该设备配备了Nd:YAG光纤激光器,激光束直径为70μm,激光波长为1060nm,最大输出激光功率为400W。本试验打印试样的扫描策略如图2所示。为了有效避免SLM制备试样中残余应力的积累,本试验采用67°层间旋转角的Meander扫描策略,并将基板预热至180℃。整个打印成形过程均在高纯氩气氛(纯度为体积分数99.99%)下进行。本试验制备W-Y₂O₃复合材料的激光功率为400W,层厚为30μm,扫描线间距为50~70μm,点间距为60~120μm,曝光时间为300μs,具体参数见表1。制备W-Y₂O₃复合材料试验件的尺寸为10mm×10mm×10mm。使用激光体积能量密度 E_v 来定量评估SLM成形工艺参数,即

$$E_v = \frac{PT}{SHL}$$

式中 P ——激光功率(W);

S ——点间距(μm);

T ——曝光时间(μs);

H ——扫描线间距(μm);

L ——层厚(μm)。

根据激光体积能量密度的大小将SLM成形钨基复合材料划分为3类:一是在476J/mm³激光体积能量密度下制备的试样,命名为V-L;二是在

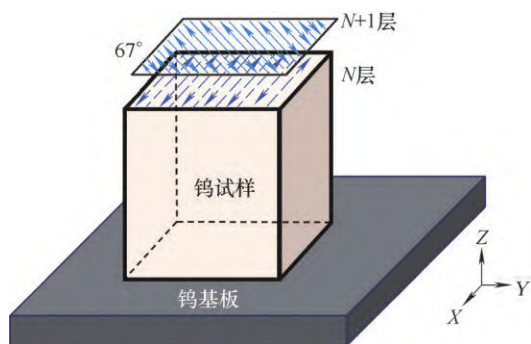


图2 SLM成形策略示意

表1 SLM成形钨基复合材料具体工艺参数

试样编号	层厚/μm	激光功率/W	扫描线间距/μm	点间距/μm	曝光时间/μs	激光体积能量密度/(J/mm ³)
V-L	30	400	70	120	300	476
V-M	30	400	60	90	300	741
V-H	30	400	50	60	300	1333

741J/mm³激光体积能量密度下制备的试样,命名为V-M;三是在1333J/mm³激光体积能量密度下制备的试样,命名为V-H。

2.3 试样分析表征

使用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscopy, SEM, 型号为JEOL S-7800)和光学显微镜(Optical Microscope, OM, 型号为Olympus GX51)分析粉末形貌、试样表面形貌、试样内部组织(抛光腐蚀后微观组织、断口组织)。断口试样是通过手工将SLM成形钨基复合试样掰开获得的。通过具有Cu-Kα辐射的X射线衍射仪(X-Ray Diffractometer, XRD, 型号为Bruker D8 Advance)确定上述SLM成形钨基复合材料的相组成。XRD检测试样需进行打磨、抛光和超声波清洗以获得干净平整表面。XRD检测参数包括:工作电压为40kV,工作电流为40mA,特征波长为1.5418Å,步长为0.02°,扫描范围为15°~100°。

钨基复合材料试样的打磨、抛光及腐蚀过程具体如下:首先,用400~5000号砂纸对钨基复合材料试样逐级打磨并抛光至表面无划痕;其次,将抛光试样置于乙醇中超声波清洗10min并吹干;最后,用溶液进行腐蚀以突出显示微观组织。其中腐蚀液由1g NaOH、1g K₃Fe(CN)₆和10mL去离子水配制,腐蚀时间约为15s。

3 结果分析与讨论

3.1 钨基复合材料XRD分析

图3所示为W-Y₂O₃粉末及V-L、V-M、V-H试样的XRD图谱。因添加Y₂O₃含量低于XRD检测量阈值,故无法观察到其XRD衍射峰。从图3可看出,在粉末及各类试样中均能检测出钨的衍射峰,主要有(110)、(200)、(211)及(220)等衍射峰位置。但是,相较于W-Y₂O₃粉末中钨的所有衍射峰位置,SLM成形V-L、V-M及V-H试样中的钨所有晶面衍射峰位置发生了明显的向右偏移,包括(110)、(200)、(211)以及(220)等衍射峰位置。W、Y和O的原子半径分别为135pm、180pm和60pm。基于布拉格方程,上述XRD衍射峰偏移结果说明了SLM成形钨基复合材料的晶面间距比W-Y₂O₃粉末的晶面间距减小了,主要原因是引入了晶格常数小的O元素或者是SLM成形试样具有更高的

晶体缺陷密度。

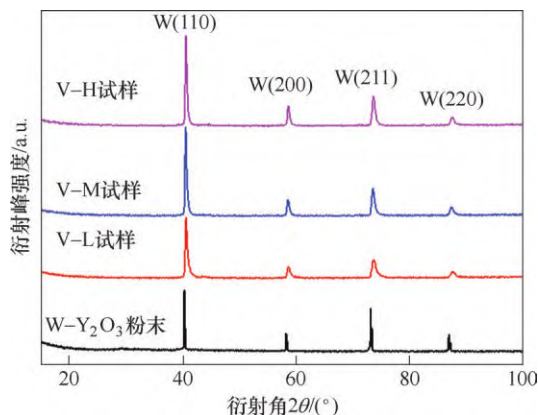


图3 W-Y₂O₃粉末及V-H、V-M、V-L试样的XRD图谱

3.2 钨基复合材料表面形貌及缺陷

图4~图6所示分别为V-L、V-M及V-H试样的表面形貌。在V-L试样表面观察到了明显的未熔球形钨粉、孔洞及裂纹等缺陷，整个表面呈现出凹凸不平的液态金属流动形貌（见图4）。476J/mm³激光体积能量密度所提供的能量输入，一方面不足以使钨粉完全熔化，进而形成未熔球形粉末缺陷，其尺寸与原始球形粉末一致，均为15~53μm。另一方面，低激光能量密度的能量输入低，导致熔融钨金属不足，且液态金属与未熔球形粉末的表面润湿性差，液态钨金属黏度大。因此，液态金属流动受阻难以完全铺展，导致形成孔洞缺陷及凹凸不平的液态金属流动形貌，最终影响成形件的表面粗糙度。

在V-M试样表面仅观察到了裂纹等成形缺陷，整个表面较为平整，没有观察到未熔粉及孔洞等缺陷（见图5）。相较于476J/mm³激光体积能量密度，741J/mm³激光体积能量密度能够使钨粉完全熔化，显著提升润湿性，使得液态金属能够充分铺展，相邻熔池间能够充分搭接，进而形成较为平整的钨基合金表面形貌。

在V-H试样表面观察到了大量球形颗粒，其尺寸为8~20μm，此外还观察到大量横跨熔池的曲折裂纹（见图6）。1333J/mm³激光体积能量密度带来的高能量输入会产生不稳定的液态金属熔池，产生较大的反冲压力，致使液态钨金属飞溅。溅落的液态金属受表面张力影响凝固成球体飞溅到未熔化金属粉末或已凝固钨金属表面，进而发生球化效应以形成球形颗粒。

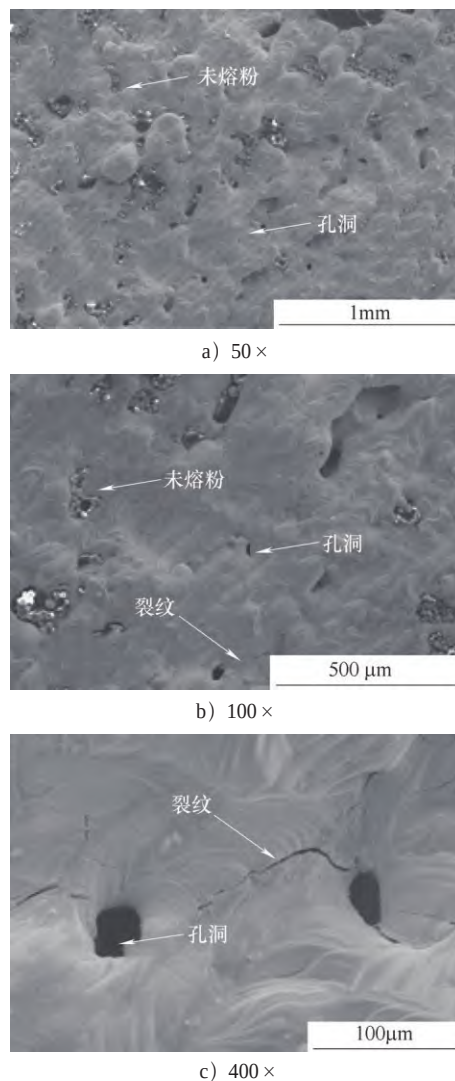


图4 不同扫描倍数下V-L试样表面形貌

此外，在上述V-L、V-M及V-H试样中均观察到明显的裂纹缺陷。V-L、V-M及V-H试样中裂纹最大宽度分别约为3.0μm、3.2μm和3.7μm，可以看出随着激光体积能量密度的增加，试样中裂纹宽度也随之增大。增材制造钨基复合材料的成形裂纹主要包括两部分原因：其一是在SLM工艺中，金属粉末在局部高激光能量输入下经历快速且循环的局部不均匀加热、凝固和冷却循环等工艺特性，会在试样中引入高温度梯度和高热应力；其二是体心立方结构纯钨的塑性变形能力主要取决于1/2<111>螺位错的运动迁移率，相较刃位错和混合位错，螺位错在低温下的开动能力更差，因此位错的萌生和运动都十分困难，导致钨几乎不具有室温延展性。总之，具有低室温塑性的钨承受SLM工艺特征带来的高应力是远高于其最大冯米塞斯应力，故极易诱导热裂纹

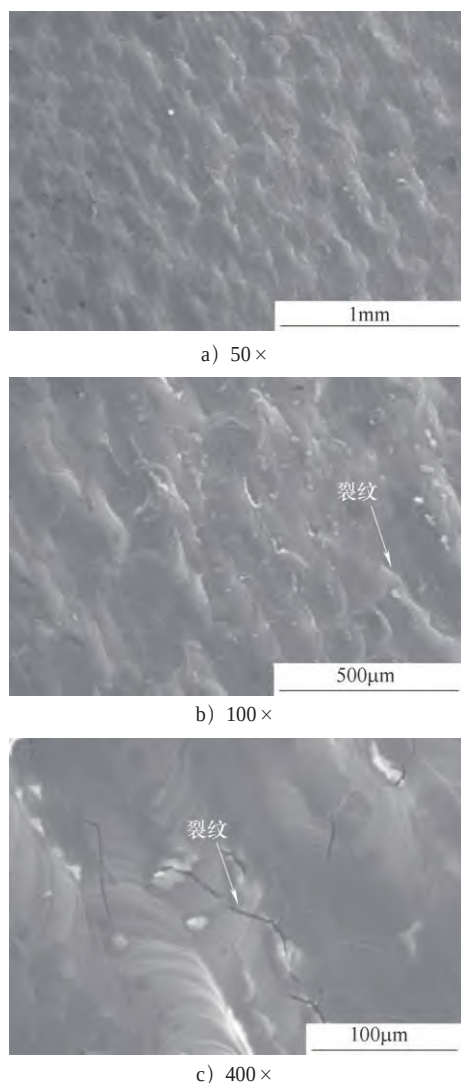


图5 不同扫描倍数下V-M试样表面形貌

萌生。随着输入的激光体积能量密度增加，试样中引入的应力随之增大，导致裂纹宽度也越发显著。

3.3 钨基复合材料内部组织及其缺陷

为了进一步观察其微观组织缺陷，对V-L、V-M及V-H试样的内部组织进行研究。不同扫描倍数下试样的微观组织如图7所示。在V-L试样中观察到了明显的未熔球形钨粉、孔洞及裂纹等缺陷（见图7a、d）。此外，在V-L、V-M及V-H试样中观察到 Y_2O_3 明显分布在开裂缝隙中。相较于V-M试样，V-H试样的裂纹数量更加显著（见图7）。值得注意的是，在V-L、V-M及V-H试样中所形成的裂纹均沿着钨晶界分布，呈现出网状结构的裂纹。这主要是由于钨具有较低的晶界结合强度，在高应力及高韧脆转变温度作用下裂纹更易沿着低强度晶界发生扩展。图8所示为V-L、V-M及V-H试样的断口组织。

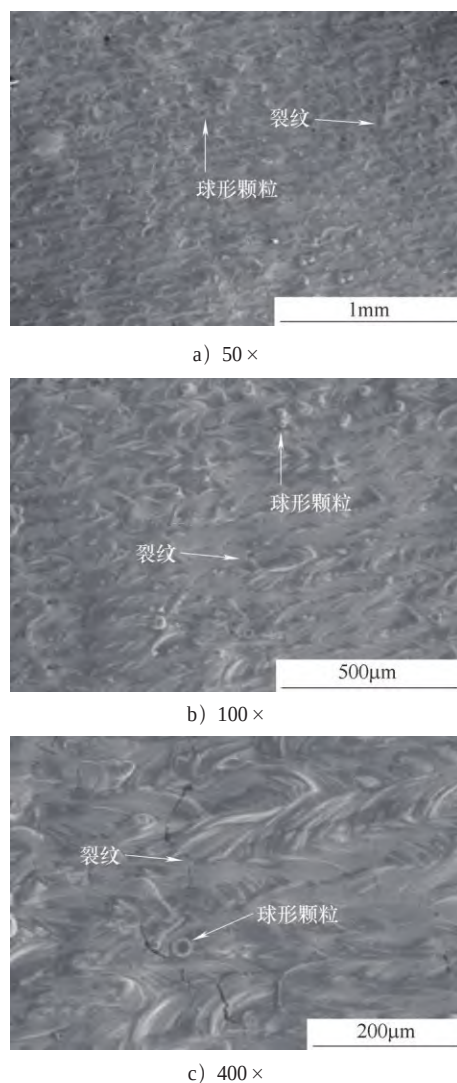


图6 不同扫描倍数下V-H试样表面形貌

从图8可看出，3类试样断口组织均呈现出明显的河流状沿晶断裂形貌，其中在V-L试样中观察到明显的孔洞和未熔粉。根据沿晶断裂这一特征，可判断出SLM成形钨基复合材料试样的断裂机制属于脆性断裂。

4 结束语

本研究采用SLM技术制备了W- Y_2O_3 钨基复合材料，研究了不同激光体积能量密度下的钨基复合材料表面形貌及内部组织演变行为，并在此基础上分析了激光体积能量密度对组织形貌演变及缺陷的影响机制，得出了如下结论。

1) 在低激光体积能量密度下，钨基复合材料试样表面存在未熔化球形粉末、孔洞、裂纹及凹凸不平成形缺陷；随着激光体积能量密度的增加，试样中的未熔化球形粉末、孔洞及凹凸不平成形缺

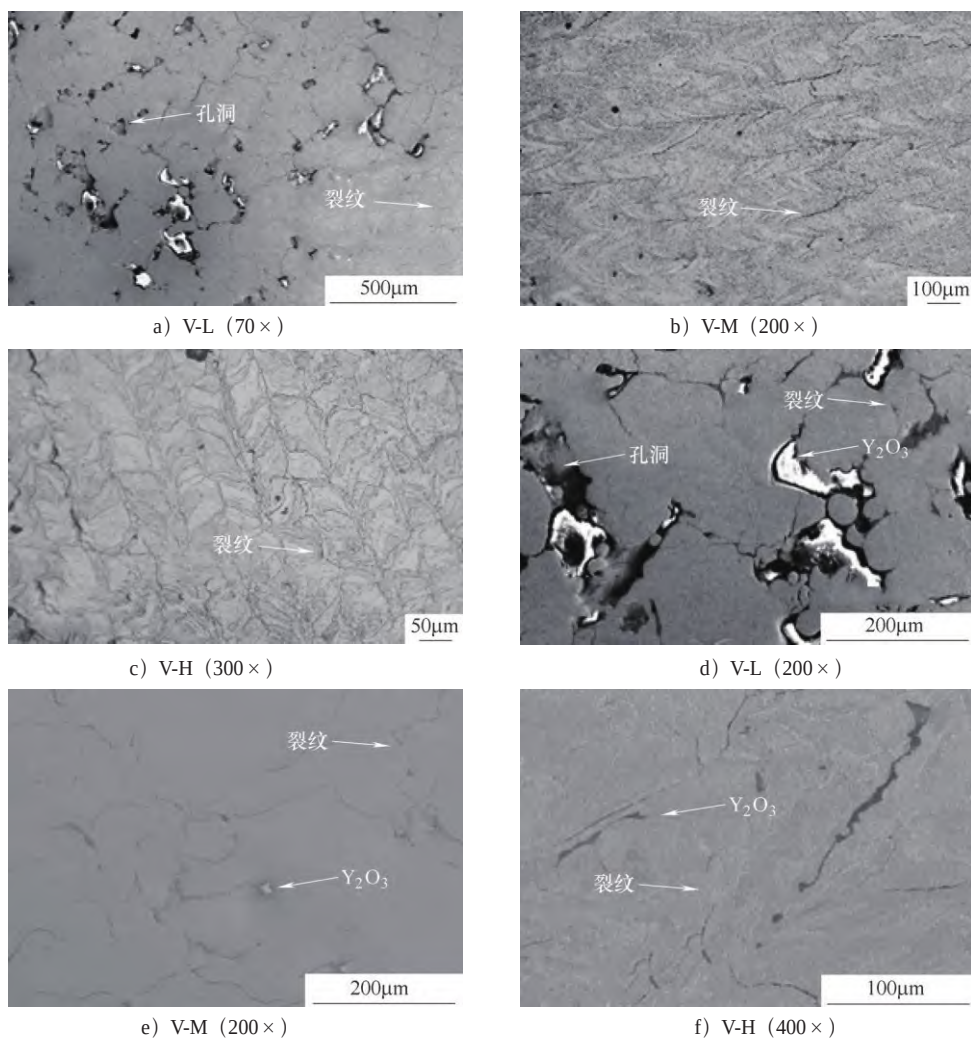


图7 不同扫描倍数下试样的微观组织

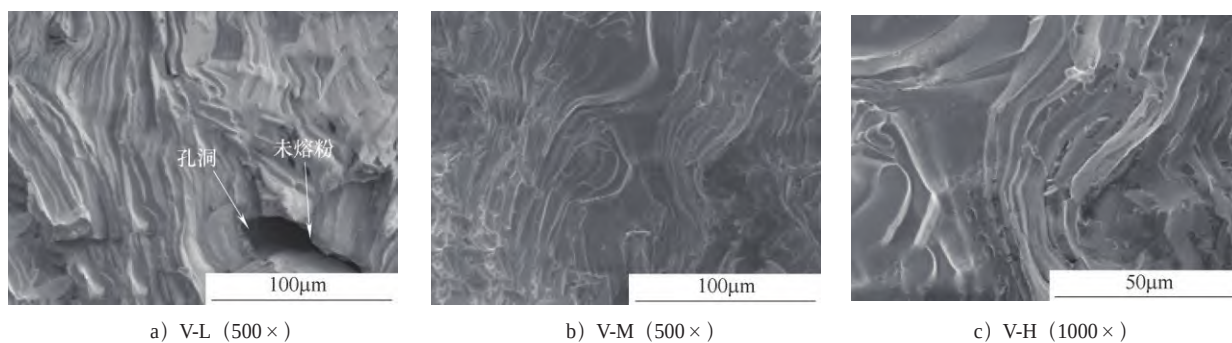


图8 试样的断口组织

陷得到抑制，仅存在裂纹成形缺陷；而过高的激光体积能量密度和表面张力的协同作用则会导致球化效应的产生。

2) 通过优化SLM成形工艺参数，可以抑制未熔化球形粉、孔洞及凹凸不平缺陷，但依旧无法抑制钨基复合材料中裂纹成形缺陷的萌生。裂纹形成的主要原因在于SLM工艺特性所引发的高温梯度

度与高热应力，以及与钨材料特有的高韧脆转变温度之间产生的协同作用效应。

3) SLM成形钨基复合材料中裂纹路径沿着钨晶界进行扩展形成网状分布裂纹，其主要原因在于钨具有低晶界结合强度。

4) 钨基合金形貌演变行为和开裂机制的研究有助于为实现无缺陷钨基合金的增材制造提供理论基

础和工艺方案, 有利于推动其在核工业及航空航天领域的应用。

参考文献:

- [1] REN C, FANG Z Z, KOOPMAN M, et al. Methods for improving ductility of tungsten - A review[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 75: 170-183.
- [2] VRANCKEN B, GANERIWALA R K, MARTIN A A, et al. Microcrack mitigation during laser scanning of tungsten via preheating and alloying strategies[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102158.
- [3] DOROW-GERSPACH D, KIRCHNER A, LOEWENHOFF T, et al. Additive manufacturing of high density pure tungsten by electron beam melting[J]. Nuclear Materials and Energy, 2021, 28: 101046.
- [4] SIDAMBE A T, JUDSON D S, COLOSIMO S J, et al. Laser powder bed fusion of a pure tungsten ultra-fine single pinhole collimator for use in gamma ray detector characterisation[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 84: 104998.
- [5] 易锦伟, 习瑶瑶, 李诵斌, 等. 钨及钨合金强化方法和烧结工艺研究进展[J]. 铜业工程, 2024 (1): 90-99.
- [6] DONG Z, MA Z, YU L, et al. Achieving high strength and ductility in ODS-W alloy by employing oxide@W core-shell nanopowder as precursor[J]. Nature Communications, 2021, 12 (1): 5052.
- [7] 马剑雄, 夏张文, 周伟民. 金属增材制造技术的发展与展望[J]. 金属加工 (热加工), 2022 (3): 22-27.
- [8] 杨扬, 张澳, 李瑶, 等. 金属增材制造工艺、材料及成形机理的研究与应用[J]. 金属加工 (热加工), 2024 (3): 33-45.
- [9] 温家浩, 杨中桂, 丁永春, 等. 选区激光熔化增材制造技术研究现状与展望[J]. 金属加工 (热加工), 2023 (10): 14-19.
- [10] 顾晓春, 程爽爽, 宋国华, 等. 激光选区熔化TA15材料缺陷分布研究 [J]. 金属加工 (热加工), 2024 (2): 120-126.
- [11] 张莹莹, 熊宁, 王学兵, 等. 增材制造制备钨及钨合金材料研究进展[J]. 稀有金属, 2023, 47 (5): 647-663.
- [12] MÜLLER A V, SCHLICK G, NEU R, et al. Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1000°C[J]. Nuclear Materials and Energy, 2019, 19: 184-188.
- [13] PAN S H, YAO G C, CUI Y N, et al. Additive manufacturing of tungsten, tungsten-based alloys, and tungsten matrix composites[J]. Tungsten, 2023, 5: 1-31.
- [14] WANG D Z, YU C F, ZHOU X, et al. Dense pure tungsten fabricated by selective laser melting[J]. Applied sciences, 2017, 7 (4): 430.
- [15] HU Z, ZHAO Y, GUAN K, et al. Pure tungsten and oxide dispersion strengthened tungsten manufactured by selective laser melting: Microstructure and cracking mechanism[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101579.
- [16] XUE J, FENG Z, TANG J, et al. Selective laser melting additive manufacturing of tungsten with niobium alloying: Microstructure and suppression mechanism of microcracks[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 874: 159879.
- [17] LI K, WANG D, XING L, et al. Crack suppression in additively manufactured tungsten by introducing secondary-phase nanoparticles into the matrix[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 79: 158-163.
- [18] CHEN Y, LI A, ZHOU L, et al. Laser powder bed fusion in-situ alloying of W-Y alloy: Microstructure, mechanical properties and cracking suppression[J]. Materials Science and Engineering: A, 2024, 916: 147362.

MW 20240705