

文章编号: 1001-3806(2016)02-0254-05

钨基合金激光立体成形的组织及性能研究

王攀^{1,2}, 刘天伟^{1*}, 王述钢¹, 蒋驰¹, 杨帆¹

(1. 中国工程物理研究院 表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621907; 2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 绵阳 621907)

摘要: 为了制备高性能、大尺寸钨合金零件, 利用激光立体成形技术进行了前期探究实验, 在大气环境下制备多种配比的 W-Ni-Fe 高比重合金力学拉伸试验件, 通过测试抗拉强度、硬度, 结合组织结构和成分配比的探究分析, 发现其成形性及力学性能与传统的粉末冶金烧结工艺之间还存在着一定的差距。抗拉强度在 W 原子数分数为 0.6 时达到最大值 717.5MPa, 之后随着 W 原子数分数的增大反而明显减小, 当 W 原子数分数在 0.8 以上时, 强度已低于 400MPa。样品存在孔洞和氧化现象, 大量 W 未溶化, Ni 和 Fe 元素越多, 微观组织均匀性越好、成分偏析越小。结果表明, 利用激光立体成形技术可对钨基合金堆积成形, 但是实验工艺参量和实验环境仍需进一步改进。此研究可获得免受大气气氛影响和工艺参量限制的试样, 为获得性能更好的高比重钨合金激光立体成形件提供了帮助。

关键词: 激光技术; 激光立体成形; W-Ni-Fe 高比重合金; 性能检测; 组织分析

中图分类号: TN204

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.02.022

Research of microstructure and properties of tungsten based alloy fabricated by laser solid forming

WANG Pan^{1,2}, LIU Tianwei¹, WANG Shugang¹, JIANG Chi¹, YANG Fan¹

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China; 2, Institute of Material, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: In order to prepare high-performance and large-size tungsten alloy parts, the preliminary experiments were carried out by using the laser solid forming technique. Various proportions of W-Ni-Fe high-density alloy mechanical tensile test pieces were prepared under atmospheric conditions. By testing tensile strength and hardness, by analyzing the structure and the components proportions, the differences between the traditional powder metallurgy sintering process and formability and mechanical properties were found. The results show that the maximum tensile strength reaches 717.5MPa under 0.6 of W atomicity fraction and it decreases significantly with the increase of W atomicity fraction. When atomicity fraction of W atom is more than 0.8, the strength is lower than 400MPa. Holes and oxidation phenomenon exist in the samples. A large number of W doesn't melt. The more Ni, Fe elements, the better microstructure uniformity, the smaller composition segregation. The results present that tungsten alloy can be formed by laser solid forming technique but experiment process parameters and experimental environment remain to be further improved. Samples can be obtained free from effect of atmosphere and process parameters limits based on this study. Furthermore, the study is helpful to obtain better performance of tungsten alloy laser solid forming parts.

Key words: laser technique; laser solid forming; W-Ni-Fe high-proportion alloy; performance test; microstructure analysis

引言

钨基高比重合金是国防和核工业中的重要原料, 可用于常规武器用的穿甲弹弹芯, 制造航天和航天器用的陀螺仪转子、导向装置和减震装置等, 是一种战略资源^[1]。目前主要采用粉末冶金烧结的方法制备, 受

限于烧结设备尺寸和烧结温度限制, 在制备高性能、大尺寸钨合金零件方面还存在一些问题。开辟新的钨基高比重合金材料零件制备途径, 是未来突破国外技术封锁和发展具有我国自主知识产权制备钨合金技术的必经之路, 有利于保障我国国防核工业的持续发展。

近年来, 随着激光立体成形技术的发展和成熟, 其所具有的逐点逐层的离散熔覆沉积及沉积温度可控的特点^[2], 使其成为钨基高比重合金材料制备的一条新的途径。激光立体成形技术(laser solid forming, LSF)是将激光涂覆和快速原型制造技术相结合在一起, 在计算机中生成零件的3维计算机辅助设计(computer aided design, CAD)模型, 然后用切片软件将3维CAD

基金项目: 中国工程物理研究院重点实验室学科发展基金资助项目(xk201308)

作者简介: 王攀(1990-), 男, 硕士研究生, 主要从事合金激光立体成形方面的研究。

* 通讯联系人。E-mail: liutianwei@caep.cn

收稿日期: 2014-12-23; 收到修改稿日期: 2015-03-17

模型切成一定厚度的薄片,将 3 维信息转换成一系列的 2 维轮廓信息,并将 2 维切片数据转换成数控加工命令,控制激光快速成形设备完成制作过程,在此过程中,由送粉器采取同步送粉方式,在激光辐照的同时,将材料粉末以一定角度送入熔池使之熔化,并快速凝固,进而对材料进行逐层堆积,最终形成 3 维零件^[3]。多路同步送粉技术的实施使得该技术具有了加工多材料任意复合的能力,可以实时完成钨基高比重合金的冶金控制。清华大学 ZHONG 等人利用层叠激光熔覆直接制造方法,制造了 W-Ni 太空望远镜准直器的相似形状体,合金成形效果较好,这是传统方法难以企及的^[4]。西北工业大学凝固技术国家重点实验室在 HUANG 的带领下,基于激光立体成形技术,开展了 GH4169 高温合金高温粗化^[5]、结晶过程中的界面和晶体取向演化^[6]、Ti-6Al-4V 合金、TC11DT 钛合金、TC4 钛合金、Ti60 合金、TC11 钛合金、TC17-TC11 双合金等组织和力学性能研究^[7-13],以及 300M 超高强度钢的组织演化^[14]和 17-4PH 不锈钢组织性能研究^[15]等一系列的 3-D 打印技术研究。此外,在现代医学制造行业,激光 3-D 打印技术也占据着一席之地^[16],例如钛锆合金粉末激光立体成形制造口腔修复体^[17-18]。

激光技术的运用在国内已经相当成熟,包括激光焊接^[19]、激光表面合金化^[20]等领域,都可见其取得的成效。而激光立体成形作为一种新的金属材料直接增材制造技术,具有短流程、低能耗、高柔性、环境友好、成形与组织性能控制一体化等特点^[21],因此,与目前的高比重钨合金粉末冶金的制备技术相比,不但可以应用于小批量柔性化或者是复杂零件制造,而且随着激光立体成形装备集成技术的不断进步,将会逐渐扩展到核工业中多种材料的制备,例如钨合金、铁素体钢、铝合金等,可以满足规模化制备的要求,有望满足或部分满足我国核工业上对该类材料成形制备的需求。

1 实验过程与方法

1.1 原料

实验中所采用的原料粉末粒度等详情见表 1。

Table 1 Raw material powder and properties

powder type	sprayed tungsten powder	atomized Ni powder	iron powder
particle size/mesh	-325 +900	-100 +300	-200 +325
place of origin	Beijing Langqiao	Beijing Metallurgy Institute	Beijing Langqiao
the batch number	LF341	10112501	140422

W-Ni-Fe 合金粉原料粉末的配制比例见表 2。

Table 2 Preparation of raw material powder

alloy powder type	W60	W70	W80	W90
atomicity fraction of W	0.60	0.70	0.80	0.90
atomicity fraction of Ni	0.28	0.21	0.14	0.07
atomicity fraction of Fe	0.12	0.09	0.06	0.03

采用以上 4 种原料配比,是因为其均属于高比重钨基合金(钨的质量分数在 0.8 ~ 0.9 之间),能够准确地契合探究背景。配料后,利用 SYH3 维运动混合机混料 3h。

1.2 制造成形

实验在大气环境中进行,以 45# 钢(100mm × 50mm × 20mm)为实验基体,实验前经打磨清洗,在其一个表面(50mm × 20mm)上利用德国 ROFIN DL028Q 半导体激光器送光;用德国 GTV 公司 PF 2/2-MF 送粉器同步送粉;用日本 FANUC M-710ic/2.05 机器人移动堆积成形(每层平面搭接 12 道,共堆积 4 层)。实验设备如图 1 所示。多次重复制造足够数量的待切割堆积样,如图 2 所示。其中基材在试样堆积完成后被切除。具体工艺参量见表 3。

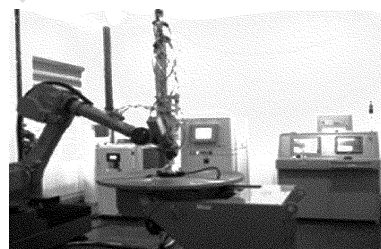


Fig. 1 Equipment of laser solid forming

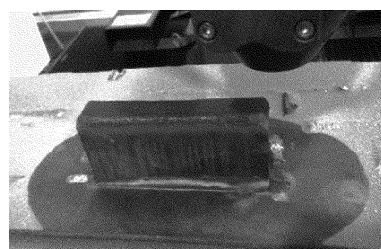


Fig. 2 Accumulated sample of laser solid forming

Table 3 Process parameters for preparation of W-Ni-Fe samples by means of laser solid forming

laser power/kW	powder feeding rate/(r · min ⁻¹)	scanning speed/(mm · s ⁻¹)	beam spot diameter/mm	laser height/mm	protective gas Ar/MPa	overlapping rate/%
1.4	0.2	5	2	15	0.04	40

1.3 样品性能检测与分析

将样品制成如图 3 所示片状力学拉伸件,在电子万能材料试验机 CSS-44100 上测试样品的抗拉强度,拉伸速率为 3.0mm/min;在 Wilson Hardness REICHERTER UH250 硬度仪上测试其洛氏硬度,保压时间为 5s;用激光显微镜进行金相分析,再做 X 射线衍

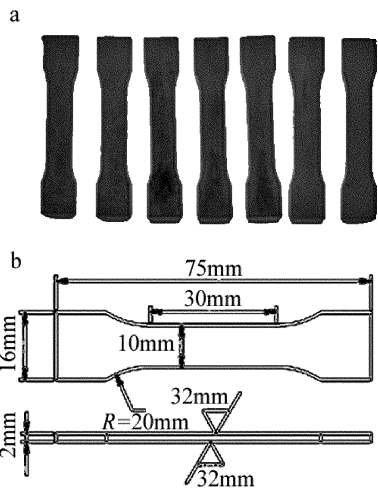


Fig. 3 W-Ni-Fe alloy tensile pieces

a—photo of tensile specimen b—CAD drawing of shape size

射仪(X-ray diffraction, XRD)分析其合金相组成;利用扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察试样表面形貌并做能谱分析。

2 分析讨论

2.1 性能检测结果

将拉伸试样进行性能检测,其结果见表4。显示结果均为多次测试后的有效平均值。

Table 4 Performance of different W-Ni-Fe specimens

samples	performance	
	tensile strength/MPa	hardness/HRC
W60	717.5	29.87
W70	611.0	20.63
W80	363.0	36.63
W90	317.0	50.70

从表4中可以看出:样品的抗拉强度在W60达到最大值717.5MPa,之后随着W原子数分数的增大反而明显减小,当W原子数分数在0.8以上时,强度已低于400MPa;当W原子数分数在0.7时,硬度达到最低值20.63HRC,超过这个比重,随着W原子数分数的增大,样品的硬度得到提升,原子数分数为0.9时达到最大值50.70HRC。经比较分析可得出:随着W原子数分数的升高,样品的硬度得到提升,但同时其抗拉强度又随之降低,实际应用中应根据需要选择最佳配比,以获得最佳性能。与传统粉末冶金烧结工艺制造出来的同配比W-Ni-Fe试样相比较,其抗拉强度偏低,存在一定差距。

2.2 金相分析结果

试样激光显微镜金相分析结果如图4所示。

从图中可以看出,随着合金W原子数分数的提升,白色基体不断减少,灰色析出物不断增多。结合后

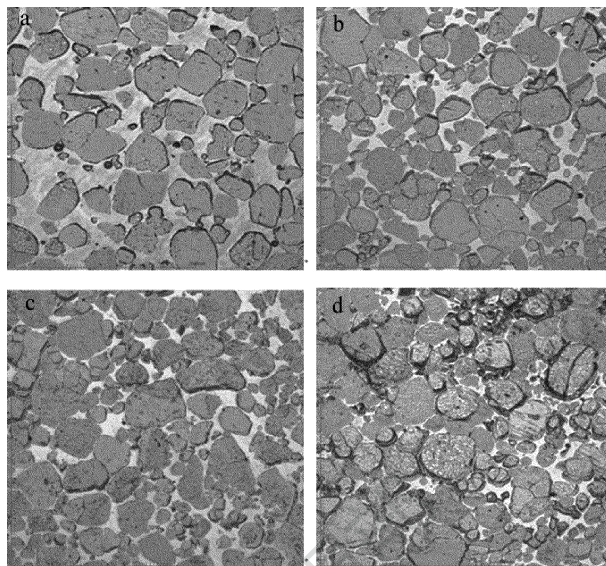


Fig. 4 Laser micro metallographic photos of W-Ni-Fe alloy

a—W60 b—W70 c—W80 d—W90

续XRD相结构分析结果,判断灰色析出物为未溶化的钨颗粒,析出物边界明显且棱角鲜明,未与白色相体较好的结合在一起。同时堆积试样也出现了明显孔洞的现象,如图5所示。

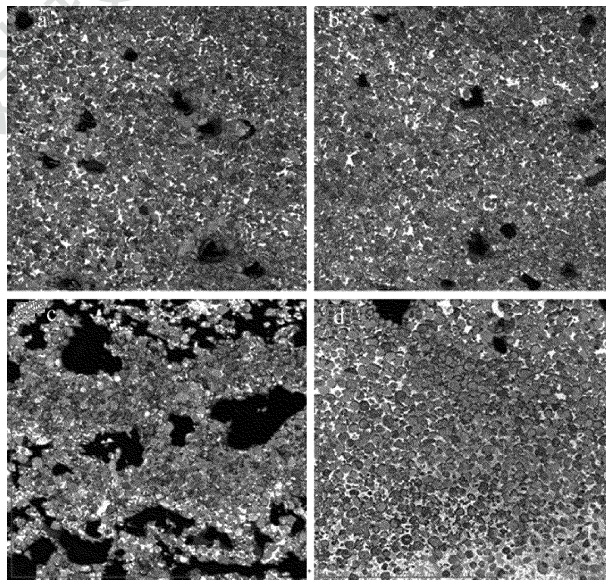


Fig. 5 Holes of laser micro metallographic photos of W-Ni-Fe alloy

a—W60 b—W70 c—W80 d—W90

孔洞大多出现在试样局部区域,数量大小不可预计,且与合金中钨含量的多少没有直接的联系。这与实验过程中没有气氛可控保护箱有很大关系,钨元素熔点高、易氧化,而在大气气氛中进行立体成形,材料的氧化难以避免。

2.3 合金相分析

为了探究成形试样中各元素的相组成情况,对不同配比W-Ni-Fe合金进行XRD分析,结果如图6所示。

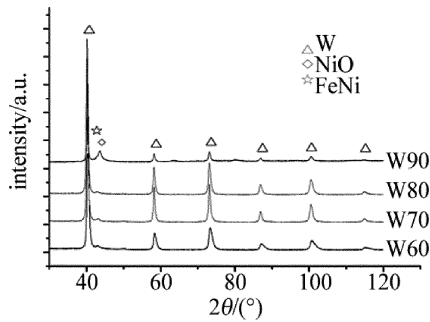


Fig. 6 XRD analysis result of W-Ni-Fe alloy

结果显示,主要的峰位均为 W,表明 W 的结构基本保持不变,大量的钨未熔化。同时还发现,试样中存在少量的 NiO 和 FeNi 的合金相。FeNi 在合金中起到粘结相的作用,能够将钨颗粒紧密地结合在一起,最大化地发挥其物理特性,这一相结构的不足将导致合金最后性能上的不足。

2.4 SEM 能谱分析

对试样进行 SEM 扫描并做化学成分分析,结果见图 7。图 8 为试样 W60 的能谱分析图。表 5 为试样 W60 的局部化学成分分析数据,表中, K, L 表示 K 系谱线、L 系谱线等。

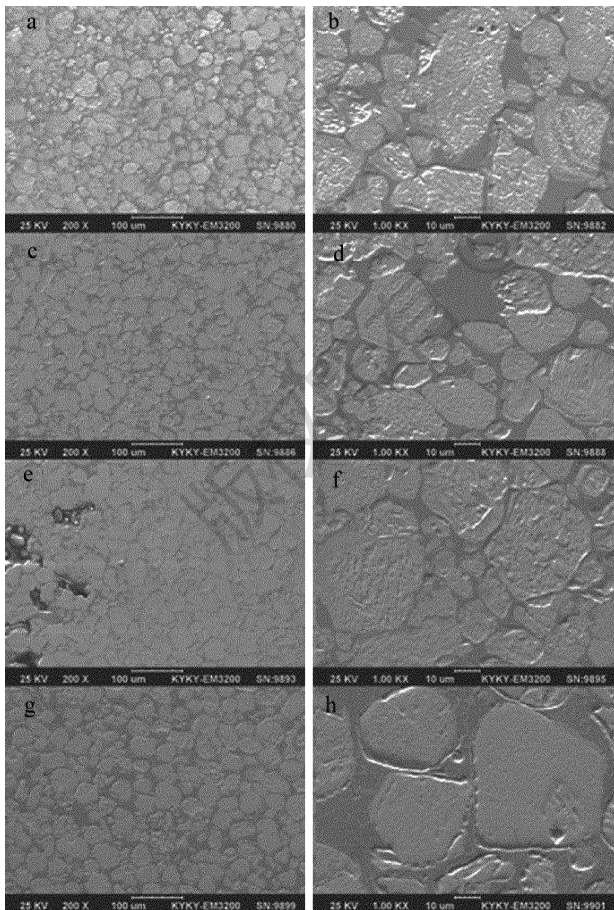


Fig. 7 SEM photos of W-Ni-Fe alloy

a, b—W60 c, d—W70 e, f—W80 g, h—W90

综合以上分析结果可知, Ni 和 Fe 元素含量越低,

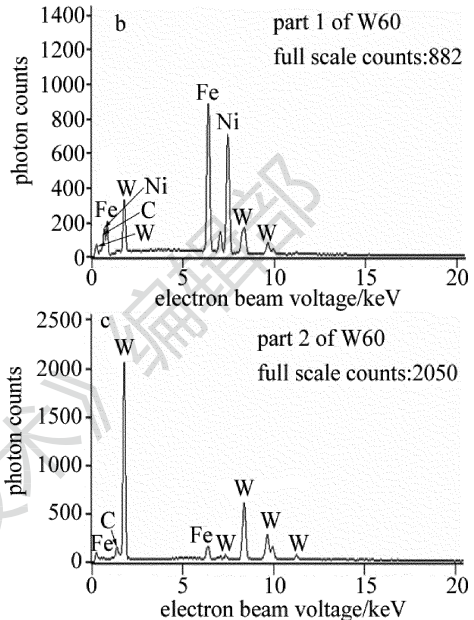
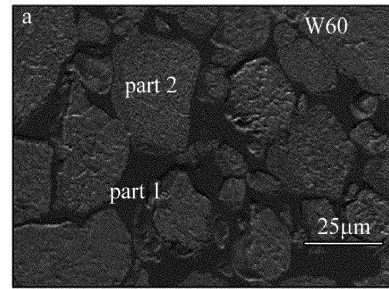


Fig. 8 Spectrum analysis diagram of W60 sample

Table 5 Local chemical composition (atomicity fraction) of W60

	Fe-K	Ni-K	W-L
part 1 of W60	0.4111	0.4890	0.0999
part 2 of W60	0.1157	0.083	0.8760

混合粉末的熔点越高、激光输入能量就越高,导致成形过程中样品的温度梯度高、热应力大。合金试样组织包括中未熔的 W 颗粒,灰色基体组织由大量的铁、镍和少量的钨组成,白色块状晶则由大量的钨和少量的铁组成,原因是钨的熔点高,凝固时易先析出,实验工艺条件下激光产生的温度不足以让钨颗粒完全溶化, NiFe 相不能很好地发挥作用。结合扫描照片可知,低熔点金属元素 Ni, Fe 的加入,降低了材料的熔化温度,其含量越高,微观组织均匀性越好、成分偏析越小。

3 结论

(1) 成形试样随着 W 原子数分数的升高,硬度不断提升,0.90 时硬度最大,达到 50.70HRC,但同时其抗拉强度反而随之降低;0.60 时抗拉强度最大,达到 717.5MPa。而用传统粉末冶金烧结工艺的方法制造 W90,其抗拉强度可以达到 970MPa,两者比较存在着一定差距。

(2)高比重钨合金的激光立体成形在该实验工艺条件下可成形,但孔洞、裂纹现象较为明显,氧化情况较为严重,极大地影响了成形件性能。在缺少气氛保护箱的情况下,不能通过高功率进行实验,导致钨元素大多未溶化,试样性能得不到提升。

(3)后续势必将优化激光立体成形方法,实验工艺参量和实验环境仍需进一步改进,借此获得免受大气气氛影响的试样,充分发挥 W-Ni-Fe 合金的特性。同时开展大尺寸工件的成形工艺探究,进行温度场和应力场的模拟,加强工艺监控,改善复杂零件成形的几何精度,以期望获得性能更好的高比重钨合金激光立体成形件。

参 考 文 献

[1] FAN A G, SHI Y H. Research progress of high performance bombed tungsten heavy alloy in foreign[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1999, 22(1): 45-48 (in Chinese).

[2] ZHONG M L, LIU W J, NING G Q, et al. Laser direct manufacturing of tungsten nickel collimation component[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 147(2):167-173.

[3] GU D D, SHEN Y F, PAN Y F, et al. Study on direct metal laser sintering forming mechanism[J]. Journal of Materials Engineering, 2004, 5(1): 42-48 (in Chinese).

[4] ZHONG M L, YANG L, LIU W J, et al. Laser direct manufacturing of alloy W/Ni space telescope collimator[J]. Chinese Journal of Lasers, 2004, 31(4): 482-486 (in Chinese).

[5] MING X L, CHEN J, TAN H, et al. Coarsening behavior of gamma phase in GH4169 superalloy fabricated by laser solid forming[J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 15(8):8-14 (in Chinese).

[6] LIU F Ch, LIN X, YU X B, et al. Evolution of interface and crystal orientation of laser solid formed GH4169 superalloy during recrystallization[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(4): 463-470 (in Chinese).

[7] QIAN Y H, TAN H, LI J, et al. Microstructure characterization of laser solid forming Ti-6Al-4V alloy by high power[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(9): 2162-2166 (in Chinese).

[8] YANG J Q, CHEN J, ZHAO W Q, et al. Study on the rate of crack propagation of laser solid forming of TC11DT titanium alloy[J]. Applied Laser, 2014, 34(4):277-282 (in Chinese).

[9] LI J, LIN X, QIAN Y H, et al. Study on microstructures and mechanical properties of TC4 titanium alloy by laser solid forming[J]. Chinese Journal of Lasers, 2014, 41(11):29-33 (in Chinese).

[10] CHEN J, ZHANG R, ZHANG Q, et al. Influence of laser solid forming Ti60 alloy microstructure and defects on the performance [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(3): 548-552 (in Chinese).

[11] ZHANG X H, LIN X, CHEN J, et al. Effect of heat treatment on Microstructure and mechanical properties of TA15 alloy by laser solid forming [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(1):142-147 (in Chinese).

[12] ZHAO W Q, CHEN J, YANG J Q, et al. Influence of laser solid forming process on microstructure and mechanical properties of TC11 titanium alloy[J]. Applied Laser, 2012, 32(6):479-483 (in Chinese).

[13] ZHANG Q, CHEN J, HAN Ch X, et al. Laser repair heat affected zone depth on tensile properties of TC17-TC11 dual alloy[J]. Applied Laser, 2012, 32(4):267-271 (in Chinese).

[14] YANG H O, SONG M H, YANG D H, et al. The evolution of laser solid forming of 300M ultra high strength steel organization[J]. Applied Laser, 2011, 5(4):32-37 (in Chinese).

[15] WU X Y, LIN X, LÜ X W, et al. Research on the microstructure and properties of 17-4 PH stainless steel by laser solid forming[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(2):37-42 (in Chinese).

[16] SUN Y Y, HUANG W. Progress of the application of selective laser processing technology in the field of oral medicine[J]. Journal of Dental Prevention and Treatment, 2014, 22(2):109-112 (in Chinese).

[17] WANG Y, LI Y. Application and analysis of biological toxicity of Ti Zr alloy in oral repair[J]. Guide of China Medicine, 2012, 10(12):234-235 (in Chinese).

[18] YAN X D. Study on preparation and properties of Ti Zr alloy laser solid forming powder for dental restoration[D]. Xi'an: The Fourth Military Medical University, 2005:6-8 (in Chinese).

[19] LI J M, WANG Ch M, YAN F, et al. Study on microstructure and mechanical properties of 6005A joint in laser-MIG hybrid welding [J]. Laser Technology, 2014, 38(6):733-737 (in Chinese).

[20] ZHANG M K, SUN G F, ZHANG W, et al. Study on corrosion property of laser surface alloyed Cr-CrB₂ layers on stainless steel [J]. Laser Technology, 2014, 38(2):240-245 (in Chinese).

[21] HUANG W D. Laser solid forming[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007:16 (in Chinese).