

## 激光粉末床熔化钨-5%碳化钽的成形与裂纹控制

陈金瀚<sup>1</sup>, 赵聪聪<sup>2</sup>, 李恺伦<sup>3</sup>, 沈志坚<sup>1\*</sup>, 刘伟<sup>1\*</sup><sup>1</sup>清华大学材料学院, 北京 100084;<sup>2</sup>季华实验室, 广东 佛山 528000;<sup>3</sup>中国科学院工程热物理研究所新技术实验室, 北京 100190

**摘要** 为了解决激光粉末床熔化技术制备的钨材料中存在的裂纹问题,本文提出了一种通过原位反应形成亚微米尺度亚结构强化相的强化方式减少钨中裂纹的新思路。采用激光粉末床熔化技术成功制备了钨-5%(质量分数)碳化钽低合金钨块体,通过调整激光参数,钨-5%碳化钽块体的孔洞明显减少,裂纹密度相较纯钨显著降低。在钨-碳化钽中形成了大量形状不规则的亚微米级尺度的亚结构,通过微观组织分析在合金中发现了于增材制造原位反应过程中形成的碳化钨相,这些碳化钨相主要聚集于亚结构的胞壁处。钨-碳化钽的显微硬度(666 HV)较纯钨(400 HV)提高了约 50%,证明在添加碳化钽后材料的本征强度得到了显著提高。

**关键词** 激光技术; 激光材料; 钨-碳化钽; 原位反应; 碳化钨; 裂纹; 亚结构

中图分类号 TG47

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1502006

## 1 引言

钨具有高熔点、高强度和良好的抗氧化性等优异性能,已被广泛应用于生物、电子和核聚变等领域;同时,鉴于其对热和等离子体通量优异的辐射屏蔽性能,也被认为是未来核聚变装置中面向等离子体部件(PFC)的关键战略材料<sup>[1-4]</sup>。随着未来制造业对材料成形要求的进一步提高,各领域也逐渐要求钨及其合金材料具有复杂结构。目前,工业规模的钨部件通常采用粉末冶金方法制造。然而,钨硬而脆的固有特性使得通过粉末冶金方法很难加工出具有较小尺寸和复杂形状的结构件,从而限制了钨的应用。激光粉末床熔化(LPBF),又名激光选区熔化(SLM),是一种重要的金属增材制造(AM)技术<sup>[5-7]</sup>。它是一种基于三维模型自下而上的金属粉末快速成形技术,借助激光使金属粉末完全熔化后凝固黏结,按照预设结构成形出接近完全致密化的金属零件,是一种非平衡的、微小熔池连续凝固的过程。

虽然目前纯钨的激光粉末床熔化成形件的致密

度最高已经可以达到 98%<sup>[8-9]</sup>,但仍存在开裂问题,主要是成形过程中较高的温度和热应力引起的横向裂纹和纵向裂纹会形成裂纹网,这种裂纹会贯穿数个成形层,尺寸长达数百微米<sup>[10]</sup>。研究人员认为造成激光粉末床熔化钨成形件开裂的原因主要是纯钨的晶界弱化和本征脆性。针对强度弱化的晶界,有人通过在钨中添加纳米碳化锆(细化晶粒并形成锆的氧化物)来达到净化晶界并提高晶界强度的效果<sup>[11]</sup>,也有人通过加入钽元素来改善钨的本征脆性。这是因为在钨、钼中添加的Ⅳ和Ⅴ族过渡元素(如钽)会发生固溶,通过剪切失稳改变合金的能带结构,从而降低平均价电子数和改变晶体结构(四方结构变为正交结构),从而可增大位错的开动能力,使材料的本征塑性提高<sup>[12-13]</sup>。在实际的微观组织中也发现了固溶一定量钽元素的钨合金产生了一定量的位错缠结,最终得到了几乎致密的块体,并显著降低了裂纹密度<sup>[14-15]</sup>。许多研究也通过调节工艺参数(如激光参数优化<sup>[9]</sup>)、基板加热<sup>[16]</sup>、热等静压<sup>[17]</sup>等非本征方式达到了减小裂纹密度的效果。除此之外,通过在镍基合金、铝铜合金、镁锌合金等体系中

收稿日期: 2021-01-13; 修回日期: 2021-02-25; 录用日期: 2021-03-18

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项(2019YFE03130003)、国家自然科学基金(51971115、52001135)

通信作者: \*liuw@mail. tsinghua. edu. cn; \*\*shen@mmk. su. se

引入第二组分原位形成共晶组织的方式也是减少裂纹的重要途径<sup>[18-20]</sup>。有研究表明,由于共晶组织的熔点较低,因此通过原位形成第二相可以在凝固终态形成的裂纹位置处发生液相回流,且糊状区和共晶组织在适当的比例下可以促进熔池和糊状区形成连续的液相,使得液相回流完整,最终达到了减少裂纹的效果。

针对激光粉末床熔化成形钨材料存在的裂纹问题,本文选取碳化钽作为钨的添加相,制备了钨-5%碳化钽合金,以探索通过原位形成强化相改善裂纹问题的新途径。碳化钽作为一种高熔点陶瓷相,与钨具有良好的晶格常数匹配性。在激光粉末床熔化的非平衡凝固过程中,极端的热动力学条件使两种材料熔化后发生原位反应(从相图中看,该体系也更容易形成共晶组织),而钽在钨中的固溶也会起到增韧强化效果。为实现减少钨裂纹的目标,本文在考虑合金强化的基础上,基于形成亚结构强化相的思路对激光粉末床熔化成形钨材料进行成形性和裂纹控制的研究,以期对激光粉末床熔化成形钨材料的工艺改进、实现钨的致密化成形和裂纹的减少提供新方法和新思路。

## 2 实验材料、设备与实验方法

### 2.1 实验材料

本研究使用的球形钨粉由广东银纳科技有限公司提供,碳化钽粉由上海乃欧纳米科技有限公司提供,二者均为商用粉体。球形钨粉的纯度大于99.95%,粒径 $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 分别为10.1, 16.2, 24.7  $\mu\text{m}$ ,如图1(a)所示。碳化钽粉体的平均粒径为5  $\mu\text{m}$ 。将上述纯钨粉体和5%(质量分数)碳化钽粉体进行真空球磨,制成钨-5%碳化钽合金粉体(以下均称“钨-碳化钽粉体”),如图1(b)所示。球磨时间为1 h,转速为250 r/min,球料比5:1。从图1中可以看到大量碳化钽颗粒包覆在钨粉周围,钨-碳化钽粉体的最终粒径 $d_{10}$ 、 $d_{50}$ 、 $d_{90}$ 分别为8.17, 14.9, 24.9  $\mu\text{m}$ (由TopSizer激光粒度仪测得)。

### 2.2 实验设备与方法

本文所采用的激光粉末床熔化成形设备的型号为SLM280 2.0,其配备一个功率为700 W的光纤激光器。该激光器输出激光的波长为1070 nm,光斑直径为80~115  $\mu\text{m}$ ,采用连续激光输出模式。成形基板为不锈钢和纯钨板。最终在两种基板上成形了纯钨和钨-碳化钽的块体试样(10 mm×10 mm×2 mm的方块试样和14 mm×18 mm×2 mm的圆台试样)。

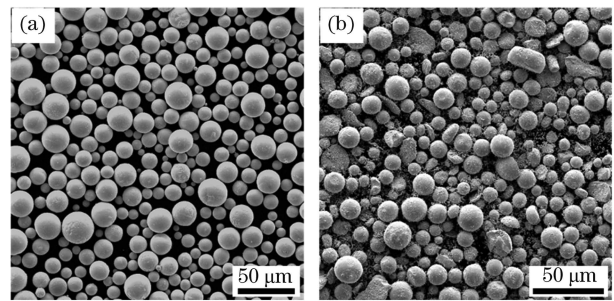


图1 实验粉体的形貌。(a) 纯钨粉体;(b) 钨-5%碳化钽粉体

Fig. 1 Morphologies of experimental powders. (a) Pure tungsten (W) powders; (b) tungsten-5% tantalum carbide (W-5% TaC) powders

基于以往的研究经验,采用固定的成形参数(激光功率400 W,扫描速度300 mm/s,扫描间距100  $\mu\text{m}$ )成形纯钨,并将其与钨-碳化钽进行对比。钨-碳化钽采用的成形参数如下:激光功率为250~400 W,每间隔50 W为一步长,扫描速度为100~500 mm/s,每间隔100 mm/s为一步长,以探究材料合适的成形窗口。扫描间距基于熔滴铺展-凝固竞争模型<sup>[21]</sup>确定,成形纯钨时选择的扫描间距为100  $\mu\text{m}$ ,该值可以保证20%~30%的合适的熔道搭接率;而对于钨-碳化钽合金的成形,由于加入碳化钽后材料的热导率降低,因此铺展时间相对延长,应适当增大熔道间距,以保证20%~30%的合适的熔道搭接率。本文成形钨-碳化钽样品时选择的扫描间距为130  $\mu\text{m}$ 。扫描策略均为逐层旋转67°的Zig-Zag扫描模式,铺粉厚度为20  $\mu\text{m}$ ,在成形过程中成形舱内氧含量维持在 $5 \times 10^{-4}$ (体积分数)以内。

使用SiC砂纸对成形样品进行机械磨光,然后分别用金刚石悬浮液(金刚石粒径分别为9, 3, 1  $\mu\text{m}$ )和SiO<sub>2</sub>悬浮液(SiO<sub>2</sub>的粒径为0.05  $\mu\text{m}$ )进行机械抛光,之后振动抛光4 h,以去除表面的残余应力,最后再用质量分数为1.5%的NaOH溶液电解抛光数十秒,以显现真实裂纹形貌及微观组织。

采用TESCAN MIRA 3LMA扫描电镜(SEM)和X射线能谱仪(EDS)对样品上表面和纵截面的微观形貌特征进行观察,并对元素成分进行分析。采用Oxford Instrument Symmetry探头和电子背散射衍射(EBSD)系统对样品的微观组织进行表征,EBSD数据通过HKL Channel 5软件包进行分析。成形前的钨-碳化钽粉末和成形后的钨-碳化钽块体材料均采用配有铜靶源的X射线衍射仪(XRD)进行物相分析。使用MH-5L型维氏硬度仪对成形后的钨和钨-碳化钽块体进行显微硬度测量,每个样品



分别在12个不同区域进行测量,每次测量时加载的载荷为4.9 N,加载时间为5 s。

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 钨-碳化钽的成形性和裂纹形貌分析

本研究采用近似正交试验的形式探究不同激光参数对钨-碳化钽成形性的影响。图2(a)展示了在不同激光参数下成形的样品的表面形貌。黄色、绿色、红色背景底分别代表能量输入不足、能量合适和高能量过烧三种情况。由图2(a)可知,当激光功率小于250 W时,成形样品的表面是典型的灰黑色粗糙结构(即使是在扫描速度较低的情况下亦如此),这是典型的由于能量输入不足造成的球化现象,属于低能量输入,必须要使激光功率达到一定阈值才能避免这种球化现象。当激光功率大于250 W时,依据成形样品的表面形貌和组织特征,将成形性分为以下三种情况:第一种情况(黄色背景底,区域I),扫描速度较快而能量输入较低,在成形样品表面

可以看到大量肉眼可见的孔洞缺陷,激光功率小于250 W时也属于此种情况;第二种情况(红色背景底,区域II),扫描速度较慢且激光能量密度较高,可以看到成形样品表面泛有焦灼的深棕色,在该能量输入条件下也较难得到良好的成形质量,而且激光能量密度过高时还会使样品在边角位置出现翘曲和层间开裂现象,如图2(b)所示;第三种情况(绿色背景底,区域III),激光功率和扫描速度较适中,成形样品表面较为平整,无球化或过烧现象,能量输入较为合适。在此基础上选择了具有较好成形性的参数窗口,在图2中用白色虚线框标记,即在激光功率为350~400 W且扫描速度为300 mm/s的区间内,可以获得具有良好表面形貌和成形性的块体。

利用SEM对钨-碳化钽样品的表面形貌进行观察。在低能量输入(250 W, 300 mm/s)和合适的能量输入(400 W, 300 mm/s)条件下,钨-碳化钽的低倍表面形貌如图3所示,可以发现:在低能量输入条件下,样品的表面粗糙度较大,且其上分布着较多孔洞

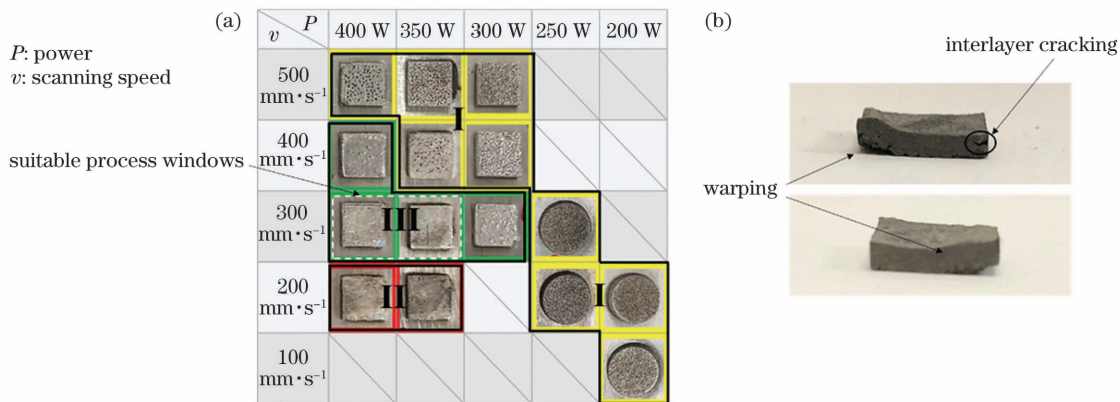


图2 钨-碳化钽样品。(a)不同激光参数下钨-碳化钽样品的光学形貌;(b)钨-碳化钽样品的翘曲和层间开裂  
Fig. 2 W-TaC samples. (a) Optical images of W-TaC samples with different laser parameters; (b) warping and interlayer cracks of W-TaC samples

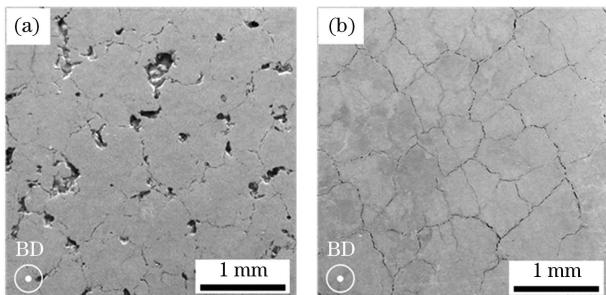


图3 不同激光参数下成形钨-碳化钽的SEM形貌。  
(a) 250 W, 300 mm/s; (b) 400 W, 300 mm/s

Fig. 3 SEM morphologies of W-TaC formed at different laser parameters. (a) 250 W, 300 mm/s; (b) 400 W, 300 mm/s

和微/毫米介观尺度的裂纹,与图2(a)所示的光学形貌较为一致;能量密度提高后,如图3(b)所示,组织中的孔洞和介观尺度裂纹明显减少。可见,通过调整激光参数可以得到具有良好成形性的钨-碳化钽合金。

为了进一步分析碳化钽对裂纹的影响,本文选择成形性较好、孔洞缺陷较少的钨-碳化钽样品与纯钨样品(400 W, 300 mm/s)进行对比,二者的介观尺度裂纹形貌对比如图4所示。从上表面和侧面均可以看出,相比纯钨,添加碳化钽后样品的裂纹密度得到了一定程度的减少。对比图4(c)、(f)中的反极图(IPF)可以发现,添加碳化钽后,晶粒尺寸得到了明显细化,并形成了大量的小角度界面。钨和钨-碳

化钽的微观组织中均无明显织构。为精确表征微观尺度下的裂纹形貌,在高倍电镜下对比了纯钨和钨-碳化钽在亚微米尺度下的微裂纹特征,如图5所示。由图5可以看到,纯钨裂纹主要发生了沿晶界的扩展。在亚微米尺度下观察到了大量的纳米聚集孔洞,如图5(b)所示,聚集的纳米孔洞沿着晶界扩展并发展成为微裂纹。在钨-碳化钽的微观组织中

观察到了由应力引起的穿晶裂纹,如图5(c)~(d)所示,这种穿晶裂纹在样品断裂时会穿过晶粒或胞结构向其内部扩展,偏转角度通常较小,断裂形貌以长直形为主。同时,在钨-碳化钽的组织中也观察到了沿胞状亚结构界面产生的曲折的微裂纹,这些裂纹是在凝固后期的枝晶发展过程中由于成分过冷而形成的热裂纹,如图5(e)、(f)所示。

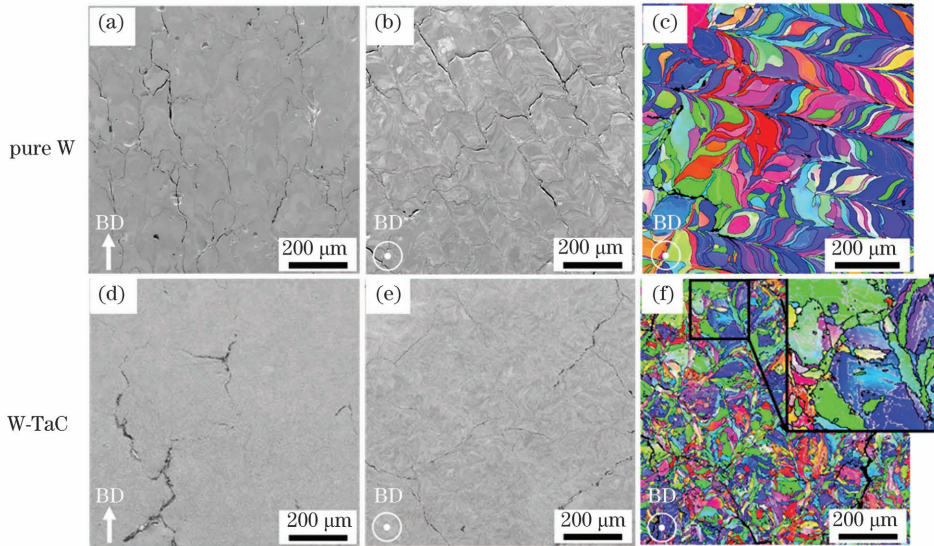


图4 纯钨( $P=400\text{ W}$ ,  $v=300\text{ mm/s}$ )与钨-碳化钽的介观尺度裂纹分布和微观组织对比。(a)(d) 侧面裂纹;(b)(e) 上表面裂纹;(c)(f) 反极图(灰色边界代表 $2^\circ\sim 15^\circ$ 小角度界面,黑色边界代表 $>15^\circ$ 的大角度界面)

Fig. 4 Mesoscopic crack distributions and microstructures of pure W ( $P=400\text{ W}$ ,  $v=300\text{ mm/s}$ ) and W-TaC. (a)(d) Side view of cracks; (b)(e) top view of cracks; (c)(f) inverse pole figures, where the gray lines represent small angle interfaces with misorientation of  $2^\circ\sim 15^\circ$  whereas black lines represent large angle interfaces with misorientation greater than  $15^\circ$

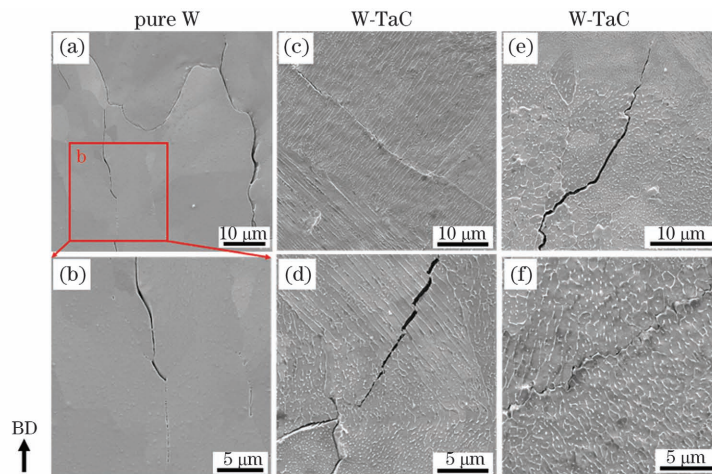


图5 纯钨与钨-碳化钽沿建造(BD)方向的微裂纹。(a)~(b) 沿晶裂纹与纳米孔洞;(c)~(d) 穿晶裂纹;(e)~(f) 热裂纹

Fig. 5 Micro-cracks along building direction (BD) of pure W and W-TaC. (a)~(b) Cracks along grain boundaries and nanopores; (c)~(d) transgranular cracks; (e)~(f) hot cracks

### 3.2 XRD 物相分析

为分析钨-碳化钽成形前后的成分变化,对钨-碳化钽成形前的粉末和成形后的块体进行了XRD

分析,分析结果如图6所示。成形前、机械球磨后的钨-碳化钽粉末的XRD谱图中显示出钨和碳化钽两种物质的峰,证明了两种成分的存在;在增材成形



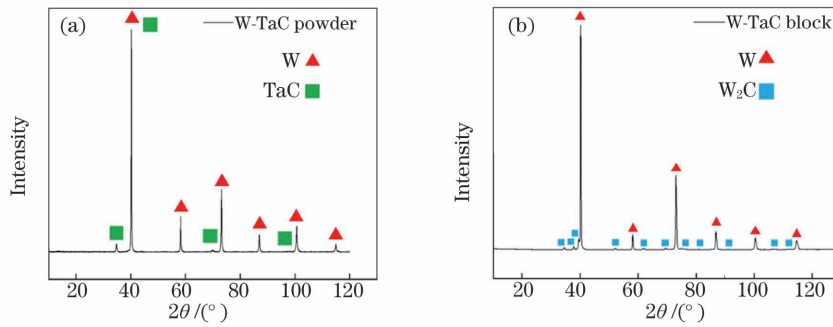


图6 钨-碳化钽成形前后的XRD谱图。(a)成形前的粉末;(b)成形后的块体

Fig. 6 XRD patterns of W-TaC before and after forming. (a) Powders before forming; (b) block after forming

后,除钨峰外,在钨-碳化钽块体的XRD谱中额外显示出了碳化钨的峰位,证明了碳化钨相的形成。XRD中未检测到钽峰的存在。

### 3.3 钨-碳化钽的微观组织分析

在钨-碳化钽样品的微观组织中发现了形貌各异的亚微米级胞状结构,如图7(a)所示,这一结构曾在多种合金的激光粉末床熔化样品中被反复观察到<sup>[22-24]</sup>。进一步对同区域组织进行EBSD的反极图表征,以获取钨-碳化钽样品的晶粒和取向信息,具体的表征结果如图7(b)所示。在该体系中,可以看到这些多边形胞结构在颜色明显变化的区域也发生了胞结构形貌的过渡。除此之外,在图5(c)~(f)所

示的钨-碳化钽组织中也观察到了不完整的胞状形貌及条纹状结构。图7(c)、(d)分别表示反极图中对应区域的界面取向差信息。从图7(c)中可以看出,不同形貌的胞结构间具有较大的取向差异,反极图颜色差别明显,形成了小角度或大角度晶界(线1)。而在同一大角度或小角度晶界处形成的晶粒内部(线2),胞状结构间存在大量细微的取向差,均为小于2°的亚界面,如图7(d)所示。整体来看,这些结构与基体的界面清晰,这或许并非是由单纯的元素偏聚导致的,更可能是某种析出相聚集在了跨尺度亚结构周围。

为表征和对比胞状结构与基体的成分差异,采

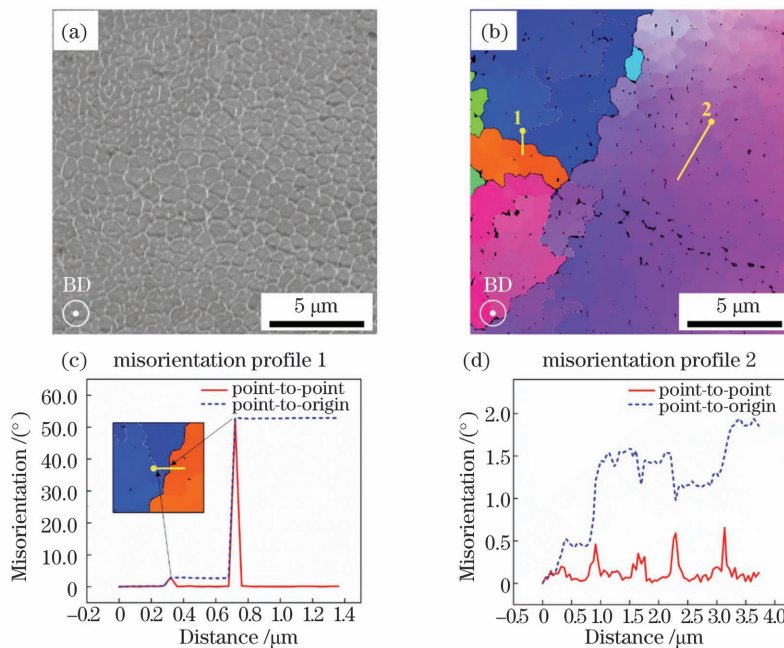


图7 钨-碳化钽的胞状结构形貌和取向信息。(a)前置背散射电子图像(FSD);(b)反极图;(c)~(d)反极图中对应区域的界面取向差,虚线和实线分别表示基于初始点和相邻像素点的取向差

Fig. 7 Morphologies and orientation information of cell structures in W-TaC. (a) Front back-scattered diffraction (FSD) image; (b) IPF image; (c)~(d) interface misorientation of the corresponding area of inverse pole figure, where the dash line and solid line represent the misorientation profiles of point-to-origin and point-to-point measurements, respectively

用 EDS 线扫描对条纹结构和多边形结构进行了成分测量,测量结果如图 8 所示。由于钨和钽两种元素的特征 X 射线峰位十分接近,因此在钨-碳化钽体系中,钽的信号中或许包含着钨的信息,所以在 EDS 线扫描下,钨和钽元素具有相似的峰位动向,即钽元素的信号波动并不能完全代表实际该位置钽元素成分的真实变化。通过对 EDS 线扫描进行分

析可以发现,在条纹状或胞状结构中,大部分胞壁位置处的钨元素含量更低,而碳元素含量比基体中的更高。结合图 6 中钨-碳化钽成形样品的 XRD 分析可以证明大部分胞壁结构中存在碳化钨相。另外,EDS 线扫描结果也可以证明基体和胞壁处钽元素的存在,碳化钨相的形成形貌可能与钽元素的聚集状态以及凝固条件密切相关。

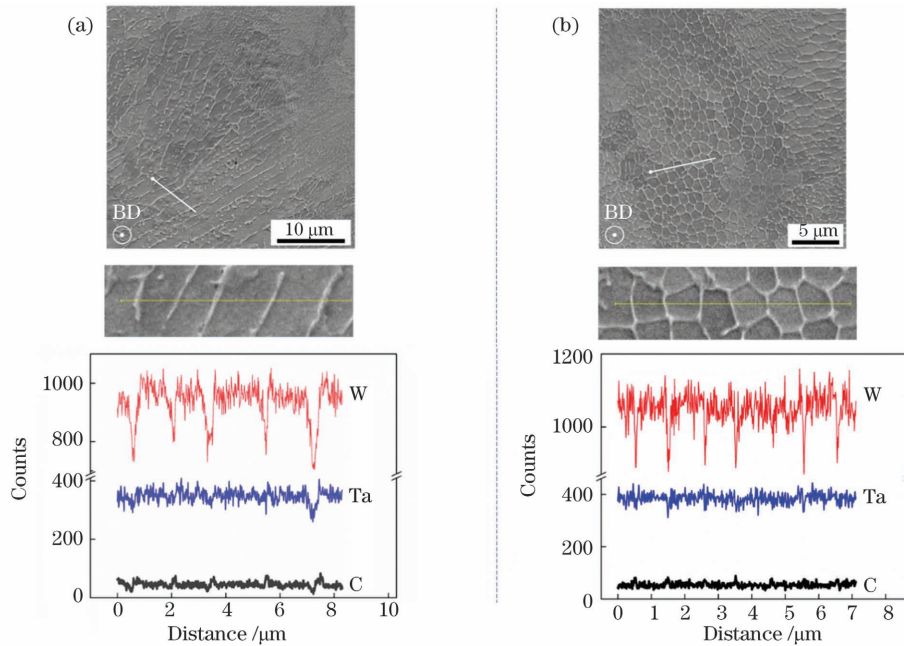


图 8 钨-碳化钽成形块体中亚结构的 EDS 线扫描元素分析。(a) 条纹结构;(b) 多边形胞结构

Fig. 8 Element analysis of line scanning of substructures in W-TaC block. (a) Stripe structures; (b) polygonal cell structures

### 3.4 钨与钨-碳化钽的显微硬度

为了表征钨-碳化钽的力学性能,图 9 给出了钨与钨-碳化钽在各自适宜成形参数下成形样品的显微硬度。从图 9 中可知,加入碳化钽后,组织的显微硬度由纯钨的 400 HV 提高到了 666 HV,提高了约 50%,证明了碳化钽的添加可以显著提高钨材料的硬度和强度。

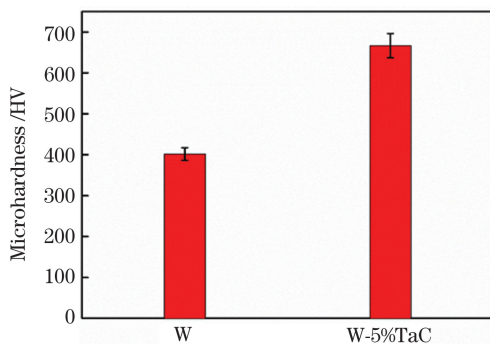


图 9 钨和钨-碳化钽成形块体的显微硬度对比

Fig. 9 Comparison of microhardness of W and W-TaC blocks

## 4 讨 论

在钨-碳化钽的成形实验中发现,不同的能量密度对合金体系的成形具有显著影响。在纯钨的激光粉末床熔化实验中,高功率低扫描速度下的过烧现象往往意味着加热温度过高及表面严重氧化,最终会导致材料强度和塑性下降。球化现象的出现主要是由于低能量密度下存在部分未熔化的粉末颗粒<sup>[25]</sup>。对于钨-碳化钽合金体系,由于碳化钽的熔点(3825 °C)高于纯钨(3420 °C),因此在激光能量输入不足的成形过程中,当激光功率较低时,会存在较多未熔化的碳化钽颗粒,最终会产生与能量输入不足条件下纯钨成形过程中相似的球化现象<sup>[26]</sup>;而激光功率和扫描速度均较高的激光能量输入不足的情况下,这些细小的碳化钽颗粒由于粒径较小且含量较高,在成形过程中易在激光脉冲的快速作用下发生大量飞溅,最终形成大量残余孔洞。在激光能量密度适中的参数窗口下,粉末与激光的作用可以实现钨-碳化钽的完全熔化铺展,且不会造成大量的

熔滴飞溅,因而可以减少样品中的孔洞,并避免球化现象,实现良好的成形效果。因此可以考虑在之后的实验中调整所加入的碳化钽颗粒的粒径与含量,以实现最优的成形调控。

在保证材料良好成形的基础上,应重点讨论激光粉末床熔化钨裂纹的控制。关于裂纹萌生的原因,Wang等<sup>[14]</sup>认为在增材制造的纯钨中,富集的纳米孔洞作为裂纹萌生源,最终在热应力作用下导致了裂纹的扩展。由于钽与钨两元素的原子尺寸十分接近,晶体结构均为体心立方结构,可无限互溶且结合能力较强,因此钽元素的固溶也会改变钨的电子结构,增加位错开动的能力,提高钨的本征塑性,对钨起到增韧作用。实验中大量碳化钨的存在说明碳化钽颗粒在增材制造过程中发生了分解,碳与钨反应生成了碳化钨,大量游离的钽元素则以固溶的形式进入钨基体中,从而实现了材料强度的提高。

之前的研究<sup>[27]</sup>认为,增材制造纯钨中的裂纹主要以凝固后冷却过程中产生的冷裂纹为主,这种裂纹主要是由纯钨的本征脆性造成的。针对纯钨的沿晶开裂,考虑到只有当晶界变得更弱、失配度更高时,裂纹才会发生从穿晶到沿晶的转变,只有在边界足够弱,能够补偿随之发生的裂纹偏转所消耗的能量,沿晶裂纹路径才能保持,这也充分说明了激光粉末床熔化纯钨的晶间强度很弱。而在添加碳化钽之后的钨合金体系中,在合适的激光参数窗口下,裂纹特征较纯钨发生了明显改变,由纯钨的沿晶开裂转变成为钨-碳化钽中沿胞壁扩展的热裂纹及穿晶裂纹,这是由于钽固溶到钨基体后增强了基体韧性,提高了材料本征的晶内和晶界强度,起到了合金强化的效果。但穿晶裂纹的产生也说明在增材制造过程中由瞬时高温差造成了较大热应力,因此必须要考虑在实际成形过程中对温差和热应力进行工艺控制。

在钨-碳化钽合金体系的微观组织中也发现了跨尺度亚结构,这种结构目前普遍认为是在超高速凝固过程中,凝固速度处在绝对稳定性极限附近时形成的<sup>[28]</sup>。极大的过冷度导致凝固过程中的晶粒形貌由枝晶向胞晶发生过渡转变。沿胞界微裂纹是发展充分的枝晶臂因凝固收缩而形成的热裂纹,在非平衡凝固过程中,在亚微米级尺度下较难发生液相的回流补缩。这种裂纹路线曲折,在一定程度上增大了裂纹扩展的阻力。

另外,如图7所示,造成亚结构界面两侧取向差异的主要原因可能是:在凝固后期,熔体伴随着很高

的速度和温度梯度发生不规则流动,形成的亚结构理论上会由高速区到低速区逐步过渡,最终因不同的热历史形成不同的形貌,一些亚结构在凝固过程中受阻,于固液界面位置被固定,凝固后则会由剩余动力造成一些胞壁充当界面结构并产生择优取向,最终形成了亚界面两侧的取向差异。利用XRD和EDS线扫描对胞壁结构处的碳化钨相进行分析后认为钨与碳化钽发生了原位物理化学反应。该体系下的原位反应一方面可以通过相图分析,在高温下,液相中游离的钨与足量碳直接发生共晶反应,形成钨-碳化钨共晶组织;另一方面,由于成分过冷造成的元素偏聚也会使基体在冷却过程中析出碳化钨强化相。在凝固和冷却后期形成的亚结构中,碳化钨相大量偏聚于多边形(胞状结构)、非完整多边形、条纹状等多种不定型亚结构的界面处。这种亚微米级尺度的亚结构形貌配合具有良好导热性和高强度的碳化钨相在亚结构界面处的偏聚,可以有效提高材料的强度。力学性能的测试结果显示,钨-碳化钽的显微硬度为666 HV,相较纯钨的400 HV提高了约50%,说明材料的本征强度得到了增强。同时,在加入碳化钽之后也形成了大量的小角度界面,并发生了明显的晶粒细化,这些细化的晶粒可以增加裂纹扩展的阻力,并缓解在成形过程中产生的应力集中<sup>[11]</sup>,从而为最终裂纹密度的减少提供有利条件。

## 5 结 论

本研究提出了一种通过原位反应形成亚微米尺度亚结构强化相的强化方式来减少钨中裂纹的新思路。利用激光粉末床熔化技术,通过调整激光工艺参数(激光功率为350~400 W,扫描速度为300 mm/s),钨-碳化钽合金样品成形良好,且孔洞得到了明显减少。低能量输入(孔洞和球化现象)或高能量输入(过烧现象)均无法得到成形良好的样品。

在合适的激光成形参数区间内,钨-碳化钽体系中的裂纹较纯钨明显减少,且主要是沿胞壁扩展的热裂纹及穿晶裂纹。合金体系中裂纹的减少主要是通过合金强化、亚结构强化、晶粒细化的方式实现的,最终钨-碳化钽的显微硬度(666 HV)比纯钨(400 HV)提高了约50%,实现了材料本征强度的提高。同时,在钨-碳化钽微观组织中产生了大量的亚微米级尺度的亚结构,且大部分亚结构中存在碳化钨相的偏聚。这些亚结构形貌多样,主要受凝固过程中熔体流动、温度梯度和热历史的影响。



## 参 考 文 献

- [1] Philipps V. Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 415(1): S2-S9.
- [2] Wurster S, Baluc N, Battabyal M, et al. Recent progress in R&D on tungsten alloys for divertor structural and plasma facing materials[J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 442(1/2/3): S181-S189.
- [3] Wu Y C. Research progress in irradiation damage behavior of tungsten and its alloys for nuclear fusion reactor[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(8): 939-950.  
吴玉程. 核聚变堆用 W 及其合金辐照损伤行为研究进展[J]. 金属学报, 2019, 55(8): 939-950.
- [4] Wu Y C. The routes and mechanism of plasma facing tungsten materials to improve ductility [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(2): 171-180.  
吴玉程. 面向等离子体 W 材料改善韧性的方法与机制[J]. 金属学报, 2019, 55(2): 171-180.
- [5] Lewandowski J J, Seifi M. Metal additive manufacturing: a review of mechanical properties[J]. Annual Review of Materials Research, 2016, 46(1): 151-186.
- [6] Zhang J L, Li F L, Zhang H J. Research progress on preparation of metallic materials by selective laser melting [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(10): 100003.  
张家莲, 李发亮, 张海军. 选区激光熔化技术制备金属材料研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(10): 100003.
- [7] Li S C, Mo B, Xiao G, et al. Microstructure characteristics and their influence factors during laser additive manufacturing of metal materials[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(1): 0100007.  
李时春, 莫彬, 肖罡, 等. 金属材料的激光增材制造微观组织结构特征及其影响因素[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(1): 0100007.
- [8] Wen S F, Wang C, Zhou Y, et al. High-density tungsten fabricated by selective laser melting: densification, microstructure, mechanical and thermal performance [J]. Optics & Laser Technology, 2019, 116: 128-138.
- [9] Pan L, Zhang C L, Wang L, et al. Crack formation law and mechanism in selective laser melting of 316L stainless steels [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(10): 101401.  
潘露, 张成林, 王亮, 等. 基于选区激光熔化的 316L 不锈钢的裂纹形成规律及机理[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(10): 101401.
- [10] Wang D Z, Li K L, Yu C F, et al. Cracking behavior in additively manufactured pure tungsten[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(8): 939-950.
- [11] Li K L, Wang D Z, Xing L 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.
- [12] Qi L, Chrzan D C. Tuning ideal tensile strengths and intrinsic ductility of bcc refractory alloys[J]. Physical Review Letters, 2014, 112(11): 115503.
- [13] Li H, Wurster S, Motz C, et al. Dislocation-core symmetry and slip planes in tungsten alloys: *ab initio* calculations and microcantilever bending experiments [J]. Acta Materialia, 2012, 60(2): 748-758.
- [14] Wang D Z, Wang Z M, Li K L, et al. Cracking in laser additively manufactured W: initiation mechanism and a suppression approach by alloying[J]. Materials & Design, 2019, 162: 384-393.
- [15] Li K, Li Y, Chen W, et al. Effect of Ta addition on the fuzz formation of additively manufactured W-based materials[J]. Nuclear Fusion, 2020, 60(6): 064004.
- [16] 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.
- [17] Chen J H, Li K L, Wang Y F, et al. The effect of hot isostatic pressing on thermal conductivity of additively manufactured pure tungsten [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 87: 105135.
- [18] Hu Y L, Lin X, Yu X B, et al. Effect of Ti addition on cracking and microhardness of inconel 625 during the laser solid forming processing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 711: 267-277.
- [19] Wei K W, Zeng X Y, Wang Z M, et al. Selective laser melting of Mg-Zn binary alloys: effects of Zn content on densification behavior, microstructure, and mechanical property[J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 756: 226-236.
- [20] Wang L, Wang N, Provatas N. Liquid channel segregation and morphology and their relation with hot cracking susceptibility during columnar growth in binary alloys[J]. Acta Materialia, 2017, 126: 302-312.
- [21] Zhou X, Liu W. Melting and solidifying behavior in single layer selective laser of pure tungsten powder [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(5): 0503006.  
周鑫, 刘伟. 纯钨单层铺粉激光选区熔化/凝固行为



- [J]. 中国激光, 2016, 43(5): 0503006.
- [22] Thijs L, Kempen K, Kruth J P, et al. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5): 1809-1819.
- [23] Zhong Y, Liu L F, Wikman S, et al. Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 470: 170-178.
- [24] Tucho W M, Cuvillier P, Sjolyst-Kverneland A, et al. Microstructure and hardness studies of Inconel 718 manufactured by selective laser melting before and after solution heat treatment [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2017, 689: 220-232.
- [25] Zhou X, Liu X H, Zhang D D, et al. Balling phenomena in selective laser melted tungsten [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 222: 33-42.
- [26] 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.
- [27] Vrancken B, Ganeriwala R K, Matthews M J. Analysis of laser-induced microcracking in tungsten under additive manufacturing conditions: experiment and simulation [J]. *Acta Materialia*, 2020, 194: 464-472.
- [28] Kurz W, Fisher D J, Trivedi R. Progress in modelling solidification microstructures in metals and alloys: dendrites and cells from 1700 to 2000 [J]. *International Materials Reviews*, 2019, 64(6): 311-354.

## Formability and Controlling of Cracks in Laser Powder Bed Fusion of Tungsten-5% Tantalum Carbide Alloys

Chen Jinhan<sup>1</sup>, Zhao Congcong<sup>2</sup>, Li Kailun<sup>3</sup>, Shen Zhijian<sup>1\*</sup>, Liu Wei<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

<sup>2</sup> Jihua Laboratory, Foshan, Guangdong 528000, China;

<sup>3</sup> New Technology Laboratory, Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

### Abstract

**Objective** Tungsten (W) has been widely applied in electronic and biological fields owing to its high melting point, excellent strength, and oxidation resistance. It has also been selected as the plasma-facing material for diverters in future fusion reactors due to its excellent radiation-shielding properties against heat and plasma fluxes. Recently, tungsten components with complex and fine structures have been required to face the increasing demand of material customization, which is difficult to manufacture through powder metallurgy because of the high hardness and intrinsic brittleness of tungsten. Laser powder bed fusion (LPBF), as an important method of additive manufacturing technique, is a rapid forming technology based on 3D models. However, cracks would initiate and propagate due to steep temperature gradient and excessive thermal stress during rapid cooling of the LPBF process. Possible mitigation methods have achieved less crack density via preheating substrates, introducing secondary phases, and optimizing process parameters, with limited success in these cases. This study introduces tantalum carbide (TaC) into the tungsten matrix to explore a new method of reducing the crack density by forming submicron scale substructure strengthening phases. As a high melting point ceramic phase, TaC is well-matched with the lattice constant of tungsten. We reported optimized formability as well as achieving reduced cracks in LPBF tungsten while considering *in-situ* alloying. The tungsten carbide ( $W_2C$ ) phase formation through *in-situ* reaction during LPBF process should be focused.

**Methods** The 5–25  $\mu\text{m}$  tungsten powders are prepared by the electric explosion method of metal wires. The alloying powders of tungsten-5% TaC are prepared by spherical tungsten powders above and 5% spongy TaC powders with 5  $\mu\text{m}$  median diameter and are mechanically mixed using a low-energy blender mixer. Pure tungsten and tungsten-5% TaC parts are fabricated using an SLM280 2.0 machine with appropriate process parameters. Samples were built on stainless substrates. The scanning mode is rotated by 67° between adjacent layers with a “Zig-Zag” scan strategy. To limit oxidation during the LPBF process, the oxygen content inside the chamber is kept at less than

$5 \times 10^{-4}$  (volume fraction). In the next step, the as-built samples are mechanically grounded and polished, followed by electropolishing in a 1.5% NaOH solution at a voltage of 9.8 V for seconds to reveal the morphology of true cracks. The microstructure of top and side view cross-sections and phase analysis are characterized using a scanning electron microscope and X-ray diffractometer (XRD) with Cu-K $\alpha$  radiation. The microhardness of tungsten and tungsten-5%TaC parts is also measured.

**Results and Discussions** Tungsten-5%TaC parts with good surface morphology and formability are obtained with a laser power of 350–400 W and scanning speed of 300 mm/s [Fig. 2(a)]. Warping and interlayer cracking will occur with improper laser energy input [Fig. 2(b)]. With suitable laser energy input, the interaction of powders and laser can achieve complete melt spreading of tungsten-5%TaC. Compared with pure tungsten, the defect density of pores and mesoscopic cracks in the microstructure has been considerably reduced in tungsten-5%TaC system (Fig. 4). After adding TaC particles, the grains are refined and many small-angle interfaces are formed. Further, transgranular cracks and hot cracks are initiated (Fig. 5). According to XRD analysis, the tungsten carbide (W<sub>2</sub>C) phase appears in the tungsten-5%TaC parts (Fig. 6). Submicron substructures with various morphologies are observed in the tungsten-5%TaC microstructure (Fig. 7). During the LPBF ultra-high-speed solidification process, the substructure is formed when the solidification is near the absolute stability limit. The tantalum element exists in the matrix and cell walls, and the W<sub>2</sub>C phase exists on most of the cell walls. The morphology of the W<sub>2</sub>C phase may be closely related to the aggregation of tantalum and solidification conditions. These submicron scale substructure combined with good thermal conductivity and high strength of W<sub>2</sub>C phase segregation at the interface can effectively improve the strength of the material. The meandering crack path at the cell boundary increases the resistance of cracking propagation to some extent. The solid solution of tantalum in the matrix can strengthen the matrix and improve the material's intragranular and grain boundary strength. After adding TaC, the microhardness of the microstructure is increased from 400 HV of pure tungsten to 666 HV (Fig. 9). The refinement of grains can increase crack propagation resistance and alleviate the stress concentration during the LPBF process.

**Conclusions** This study proposes a new method of strengthening the tungsten matrix and reducing cracks via *in-situ* reaction by forming submicron scale substructure strengthening phases. By adjusting the appropriate laser process parameters, tungsten-5%TaC samples fabricated by the LPBF technique have achieved good formability and pores in the microstructure have considerably reduced. Neither lower energy input (pores and spheroidization) nor higher energy input (overheated phenomenon) can produce samples with good formability. In the range of appropriate laser parameters, the tungsten-5%TaC system cracks are considerably reduced compared to pure tungsten cracks, which are mainly achieved via alloy strengthening, substructure strengthening, and grain refinement. The microhardness of tungsten-5%TaC samples is increased by 50% compared with pure tungsten, and the intrinsic strength of the material is also improved. Meanwhile, various morphologies of substructures are observed in the microstructure of tungsten-5%TaC, and there exists W<sub>2</sub>C segregation in the cell walls. The evolution of substructures is mainly affected by melt flow, temperature gradient, and thermal history during LPBF solidification and cooling.

**Key words** laser technique; laser materials; tungsten-tantalum carbide; *in-situ* reaction; tungsten carbide; cracks; substructures

**OCIS codes** 140.3380; 160.3900; 180.5810; 180.7460