

增材制造钨基合金的研究进展

刘震¹, 尤畅², 刘世昌¹, 关书文¹, 时坚¹, 高鹏¹, 魏彦鹏¹, 苗治全¹

(1. 中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备铸造技术全国重点实验室, 辽宁沈阳 110022;

2. 辽宁地质工程职业学院, 辽宁丹东 118001)

摘要: 钨基合金是仅次于硬质合金的第二大类钨的深加工制品, 钨基合金具有的独特物理和力学性能使得其在国防工业和国民经济各领域发挥着巨大的作用, 但随着未来制造业对零件的精度要求越来越高以及更为复杂的零部件设计, 采用传统的粉末冶金方法难以实现这些要求。增材制造 (AM) 为其提供了独特的几何设计自由度和快速原型制作能力。本文对国内外增材制造钨基合金的研究进展进行了介绍, 并对研究面临的主要问题、研究趋势进行分析和展望。

关键词: 钨基合金; W-Ni-Fe; W-Ni; W-Cu; 增材制造; 难熔高熵合金

钨具有独特的物理特性, 它的熔点是所有金属中最高的。钨及其合金的特性包括高密度、高硬度、高弹性模量、高热导率、高蠕变抗性及低热膨胀系数, 同时在高能粒子辐射下中子产额较低^[1-2]。钨及钨合金的这些特性使其在许多应用中成为理想候选材料, 包括: 加热元件、动能穿透器、热电偶、天线基座、屏蔽材料以及针孔准直器等^[3-7]。

在低温下, 钨表现出高脆性, 具有低再结晶温度和高脆转变温度 (Ductile to Brittle Transition Temperature, DBTT)。当温度低于该转变温度时, 钨及其合金会变得非常脆^[8]。Gumbsh^[9]报告了单晶钨的DBTT在370 K到470 K之间, Giannattasio等人^[10]报告了多晶钨的DBTT超过1 073 K, 而Levin等人^[11]也报告了多晶钨的DBTT为523 K。

钨开裂的主要原因是高DBTT, 这导致了它的可制造性受到限制, 其中晶格缺陷、杂质和孔隙的存在是影响DBTT的主要因素^[12-13]。研究人员现在已经采取了多种措施来降低钨材料的脆转变温度。Ren等人^[3]和Wurster等人^[6]总结了降低钨材料DBTT的主要方法, 这些方法包括添加合金元素、热机械加工和使用超细晶粒以及合成基于钨的复合材料。Bonnekoh等人^[13]通过轧制钨板将DBTT从873 K降至208 K。通过添加合金元素来改善钨材料的力学性能和降低DBTT是科研人员的常用手段, 其中添加元素铼 (Re)、铱 (Ir)^[14]和锆 (Zr)^[4]能够降低DBTT, 而钽 (Ta)^[15]、钒 (V)^[16]和钛 (Ti)^[5]则不会对DBTT产生影响。另外, 添加钇 (Y)^[17]则会增加合金的DBTT。这些合金元素能够提高位错的运动性, 并在晶格中固定杂质, 从而减少晶界分离^[18]。

许多传统的制造技术已经用于制造粉末状钨基材料制成的零件, 如热等静压、金属注射成形、粉末冶金等^[19]。然而, 由于钨在室温下的脆性, 这些方法不适用于制造具有复杂几何形状的钨零件。此外, 由于超细纳米结构的粗化, 在粉末冶金加工过程中会形成不均匀的微观结构^[20-21]。最近, 增材制造 (Additive Manufacturing, AM) 技术已被用于制造各种应用的增材制造钨基零件^[22]。常见的钨材料增材制造技术主要包括激光粉末床融合 (Laser Powder-Bed-Fusion, L-PBF)、激光定向能量沉积 (Laser Directed-Energy-Deposition, L-DED) 和电子束粉末床融合 (Electron Beam

作者简介:

刘震 (1998-), 男, 硕士生, 主要研究方向为核辐射防护材料及制备。E-mail: 746606910@qq.com

通讯作者:

尤畅, 女, 副教授, 硕士。电话: 18641524609, E-mail: youch80@163.com

中图分类号: TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2023)

07-0781-13

基金项目:

机械科学研究总院基金项目 (170221ZS01); 基础加强计划技术领域基金 (2022-JCJQ-JJ-0128)。

收稿日期:

2023-03-28 收到初稿,

2023-05-10 收到修订稿。

Powder-Bed-Fusion, EB-PBF)^[23]。表1总结了每种增材制造技术的一些关键特征和局限性。

近年来,国内外每年讨论W基材料增材制造的出版物数量稳步增加,钨合金的主要材料体系有W-Ni-Fe、W-Ni-Cu和W-Cu合金等^[24-25],此外,还研究发展了少量W-Hf、W-Ta、W-Re等钨基合金^[26-27]。本文对国内外增材制造钨基合金的研究进展进行了介绍,并对研究面临的主要问题、研究趋势进行分析和展望^[28]。

1 钨合金增材制造技术及应用

由于增材制造的一个显著优点是其超高的冷却速率和独特的热循环,被广泛应用于制造各种应用的增材制造钨基零件^[29]。适合于钨及钨合金材料的制造技术以激光粉末床融合(L-PBF)和电子束选区熔化(EB-PBF)为主,部分多元合金制备也用到激光能量直接沉积(L-DED)。

1.1 激光粉末床融合(L-PBF)

激光粉末床技术(L-PBF)是一种用于制造金属、合金以及陶瓷部件的普遍的增材制造(AM)技术。其原理图如图1所示^[30],在此过程中,粉末逐层堆积(约20~150 μm厚),并且激光束选择性地熔化所需区域。一些关键工艺参数如粉末层厚度、激光功率、扫描速度和扫描间距,会改变加工时的体积能量密度^[31-32],从而影响组件制造的质量。L-PBF通常在氩气环境中进行。与L-DED和EB-PBF相比,L-PBF的激光束尺寸明显更小,导致更高的冷却速率和更强的温度梯度,见表1。粉末飞溅和剥蚀现象是L-PBF过程的常见特征,L-PBF过程中飞溅不仅影响微观结构,也会导致难以消除的加工缺陷及孔隙^[33-34]。

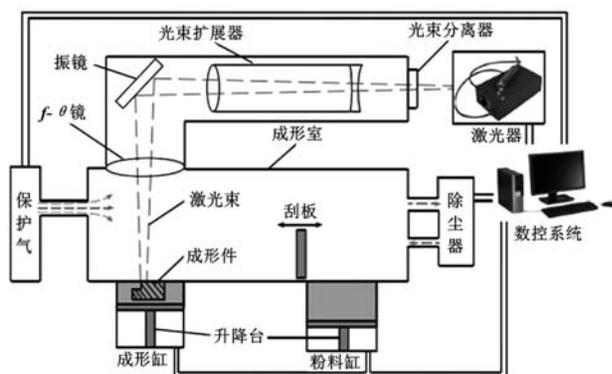


图1 激光粉末床融合原理图

Fig. 1 Schematic diagram of Laser powder bed fusion (L-PBF)

1.2 激光能量直接沉积(L-DED)

激光能量直接沉积(L-DED)使用聚焦在基板上的高能量密度热源(激光、电子束或等离子电弧),

表1 三种常用的钨及钨合金增材制造技术的一些关键加工特征

Table 1 A summary of some key processing features of three commonly used AM techniques for tungsten and tungsten alloys

加工特征	L-PBF	L-DED	EB-PBF
激光功率/W	102~103	102~104	102~103
光束尺寸/μm	30~200	102~103	102~103
扫描速度/(mm·s ⁻¹)	101~103	10~102	101~103
冷却速度/(K·s ⁻¹)	105~107	102~105	103~104
温度梯度/(K·m ⁻¹)	106~107	104~106	-
环境	氩气、氮气	氩气	真空,微量氮气
材料浪费	高	最小	高
预烧结	不	不	是
飞溅	是	不	不

形成小型熔池并同时熔化原料以粉末或线材的形式输送到熔池中^[35-38]。随着加热源向前移动,沉积的金属在基板上凝固,形成金属轨道。金属轨道根据预设的扫描间距相互重叠。沉积完成后,将沉积层向上移动一小段距离(切片厚度)以沉积下一层,其原理图如图2所示。因此,所有层的沉积产生一个近净形状组件,类似于计算机辅助设计(CAD)模型。在沉积之前,使用软件对数字模型进行切片,以指定切片厚度、扫描间距和沉积路径^[39]。

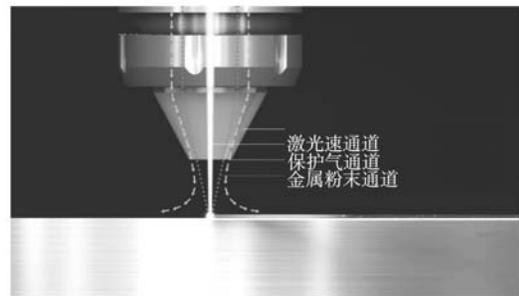


图2 激光能量直接沉积原理图

Fig. 2 Schematic diagram of laser direct energy deposition (L-DED)

1.3 电子束选区熔化(EB-PBF)

EBM或EB-PBF工艺属于增材制造技术中的粉末床家族。与L-PBF类似,该工艺通过在粉末床上选择性地移动加热源,逐层选择性熔化金属粉末,其原理图如图3所示^[40]。相比于激光,电子束的能量密度高,在熔化时聚焦成几百微米的直径光斑,聚焦后可产生几千瓦的能量。EB-PBF需要在受控真空条件下进行,以维持电子束光斑的大小和稳定性,并抵消与金属液态蒸发相关的压力波动^[41]。此外,EB-PBF在加工过程中通过散焦电子束将粉末床加热到高温,并快速地在粉末床表面上移动,同时带走电子束负电荷。如果电子

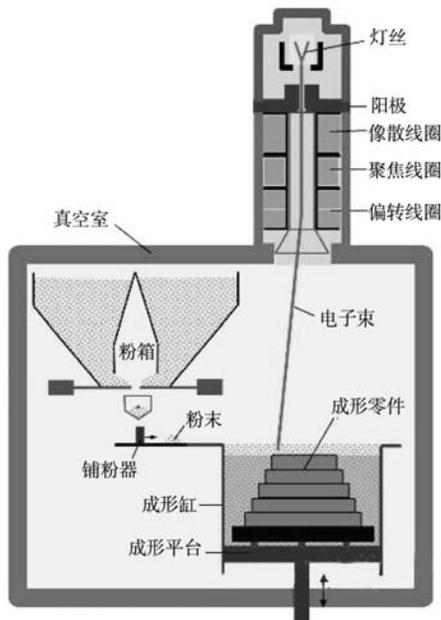


图3 电子束选区熔化原理图

Fig. 3 Schematic diagram of electron beam selective melting (EB-PBF)

束传递的负电荷未被导走，粉末床会积聚负电荷，导致粉末颗粒彼此排斥，形成所谓的“冒烟”现象^[42]。由于EB-PBF加工过程中加热粉末床，因此制造的材料通常具有比L-PBF制造的材料更低的残余应力水平^[32]。此优点已被证明有利于控制材料的显微组织和应力状态，从而抑制不可焊接材料中的裂纹等缺陷^[43-44]。

1.4 上述制造技术与选择性激光烧结 (SLS) 的区别与优势

SLS和L-PBF技术的主要区别在于所要加工的材料，SLS主要加工塑料材料，L-PBF特别适合加工金属。在工艺细节上也可以发现较小的差异，在SLS中，制造平台和粉末被加热到刚好低于熔点，激光器只需输入剩余的能量来融化粉末；另一方面，L-PBF中的制造平台并不会被加热，相反，它被填充了惰性气体，如氮气，以防止金属粉末的氧化。另一个区别在于熔化和烧结过程中的物质状态变化，在熔化过程中，材料会从固体状态转变为液体聚合状态。而在烧结过程中，温度并不足以完全融化材料，因此颗粒之间并没有完全融合，而是被加热到足以与相邻颗粒结合的状态^[45]。

对于钨基合金的增材制造，L-PBF、L-DED和EB-PBF相比于SLS具有多种优势。它们可以使用多种材料，包括高熔点金属和合金，并且制造速度更快、制造精度更高、零件密度更大，并且可以制造更大的部件。此外，L-PBF和EB-PBF的制造过程通常比SLS更

少出现烧结效应，从而减少残留应力和形变的风险。然而，选择适合特定应用的最佳方法需要考虑多种因素，如材料性质、制造速度、制造精度和零件大小等。因此，需要综合考虑这些因素并选择最佳的制造方法^[46]。

1.5 增材制造钨基合金零件的应用

在钨基合金领域，国内外的多个机构进行了长期实验研究并取得了成果。铂力特研制出专用增材制造装备，并打印出了钨合金零件（图4）。对于应用较多的CT设备上的钨防散射栅格，苏州倍丰激光科技有限公司也成功打印出类似的医用零部件（图5），达到了工业应用标准。在航空航天领域，华曙高科与某航空单位合作，将增材制造应用于航空航天领域的芯片散热器固定件制造（图6），使其设计更加灵活、加工周



图4 铂力特在2016年珠海航展上展出的3D打印钨合金零件

Fig. 4 3D printed tungsten parts exhibited by plastis at Zhuhai Airshow 2016



图5 苏州倍丰增材制造钨防散射栅格

Fig. 5 Tungsten anti-scattering grille by additive manufacturing

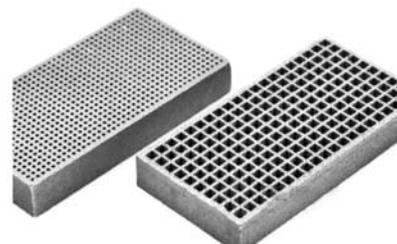


图6 华曙高科增材制造钨材料航空航天芯片散热器固定件

Fig. 6 Tungsten material prepared by additive manufacturing for fixing parts of aerospace chip heat sinks

期缩短,且一次成形无需后期机加工。由升华三维提出的新型增材制造技术(PEP),成功制得致密和性能优异的钨基合金结构件(图7)。



图7 升华三维钨合金打印样品
Fig. 7 Tungsten alloy printed sample

2 W-Ni-Fe系合金的沉积

钨重合金(Tungsten Heavy Alloy, WHA)由于其高熔点和密度、优异的热传导性、低热膨胀、良好的耐腐蚀性,以及在高温下具有卓越的综合性能^[47-48],已被广泛应用于航空航天、国防、军事、核能、电子和海洋工业等许多领域。它们还被证明是核工业中理想的等离子体材料^[49-50]。90W-7Ni-3Fe合金是一种典型的钨重合金,由钨(90)、镍(7)和铁(3)组成,由于添加了Ni和Fe,抑制了钨制品在制造过程中的开裂^[51]。然而,传统工艺难以获得复杂的钨重合金构件。因此,增材制造(AM)是一种可替代传统制造难熔金属钨及其合金的工艺。

目前报道的增材制造W-Ni-Fe系合金多用L-PBF技术制备。L-PBF技术已经被应用于直接制造、注塑和压铸模具、生物制造和短批量制造。由于其形状上的灵活性,L-PBF在直接制造不能通过传统粉末冶金方法制造的WHA零件方面具有巨大潜力。Zhang等人^[52]基于有限元分析理论和不同工艺参数下的温度分布构建了90W-7Ni-3Fe合金的加工工艺图(图8),认为随着输入的激光能量的增加,W-Ni-Fe的成形机制会

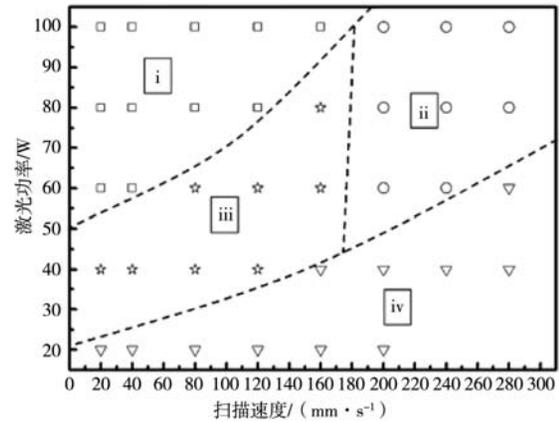
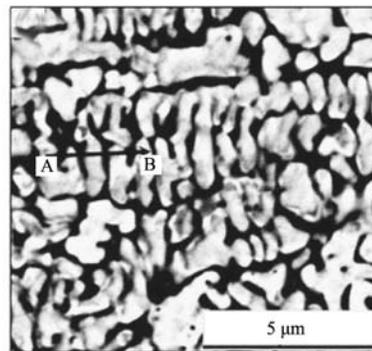


图8 L-PBF制备W-Ni-Fe合金的加工窗口^[52]
Fig. 8 Process windows for melting states of W-Ni-Fe alloy prepared by L-PBF^[52]

从LPS机制向粉末熔化-凝固机制转变;W-Ni-Fe合金的显微组织主要由枝晶形貌组成(图9,扫描速度为50 mm/s,激光功率为100 W,扫描间距为0.1 mm,层厚为0.05 mm)。Ivekovic等人^[53]制备了一种相对密度高于95%的90W-7Ni-3Fe样品,制备的钨合金的组织分别如图10所示。结果表明,90W-7Ni-3Fe样品的高致密化需要激光的高输入。此外,他们观察到三种主要的结合机制:液相烧结、部分熔化和完全熔化(图11),预热有助于完全熔化。经过热处理后,抗拉强度略微降低,但伸长率显著提高。Li等人^[54]研究了L-PBF中加工参数对90W-7Ni-3Fe的致密化和微观结构的影响,研究发现低扫描速度、缩小扫描间距和降低粉末层厚度可以提高合金的致密度。Wang等人^[55]也报道了类似的发现,研究表明,激光功率和扫描速度对其合金的致密度影响显著,并观察到在W-Ni-Fe的致密化过程中发生了W晶粒的重排和形状调节。通过工艺参数优化,其报告的最大致密度为94.7%。Li等人^[56]同样研究了不同激光能量密度90W-7Ni-3Fe合金的L-PBF成形,发现WHA的典型微观结构由钨颗粒相



(a) 2 500倍



(b) 10 000倍

图9 BSE图像显示由激光制造的样品在不同放大倍数下的微观结构

Fig. 9 BSE images showing microstructures of a laser fabricated sample with different magnifications

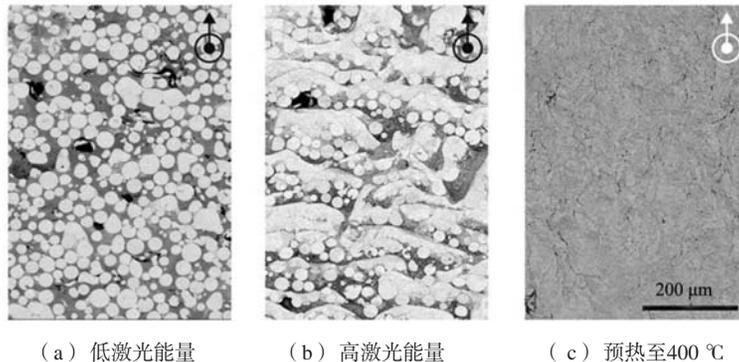


图10 使用的高激光能量制造的 WHA 横截面视图 (较浅的颜色代表钨颗粒或富含钨的区域, 而较深的灰色代表粘合剂相)

Fig. 10 Cross-section views of WHA fabricated with Lighter color represents tungsten particles or tungsten-rich areas, whereas the darker grey color represents the binder phase

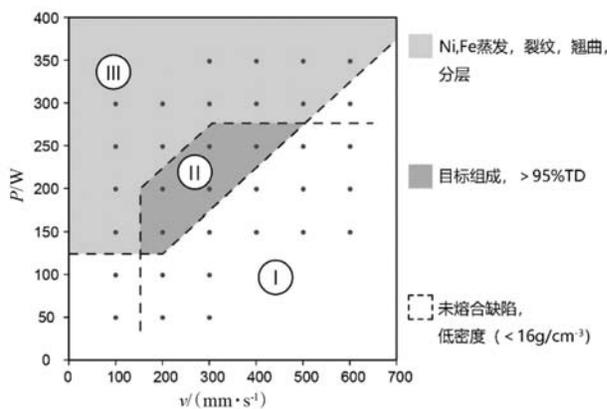


图11 W-7Ni-3Fe的L-PBF加工窗口

Fig. 11 Processing window for L-PBF of W-7Ni-3Fe

和溶解钨的 γ - (Ni-Fe) 基体相组成。通过优化工艺参数, 获得了近乎完全致密化 ($\geq 99\%$) 的钨重合金 (WHA) 试样, 其高抗拉强度达到1 121 MPa, 但伸长率较差 ($< 1\%$)。

另一方面, Chen等人^[57]打印出不同成分的W-Ni-Fe-Co合金: W-6Ni-2Fe-2Co、W-12Ni-4Fe-4Co和W-18Ni-6Fe-6Co (质量分数)。由于热量输入不足, 单质粉末没有完全熔化。如图12所示, 打印样品的致密度随着激光功率的增加、扫描速度的降低以及钨含量的下降而增加。对于W-18Ni-6Fe-6Co, 在扫描速度为400 mm/s、激光功率为400 W时达到了最大致密度 (相对密度为96.1%)。

国内外对于W-Ni-Fe系合金的增材制造研究仍处于科研探索阶段, 现已实现使用L-PBF技术制备含W质量分数达90%、致密度可大于99%的W-Ni-Fe系合金。当采用中等能量密度时, 增材制造成形试样的组织与传统LPS组织类似, L-PBF制备的W-Ni-Fe合金远超传统LPS W-Ni-Fe合金, 但其塑性较差 ($< 1\%$)。未来还需进行W-Ni-Fe系合金详细的工艺窗口开发、组织与性能研究, 以解决其塑性差的问题。

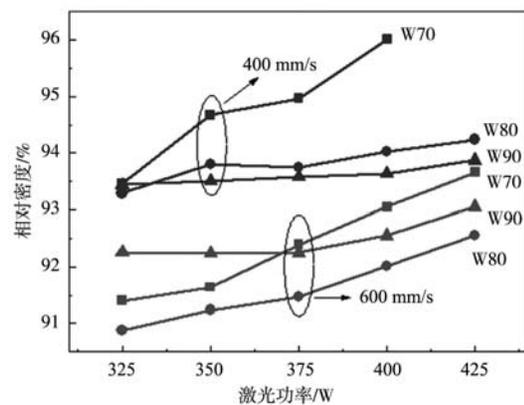


图12 激光功率和扫描速度对不同成分W-Ni-Fe-Co增材制造合金相对密度的影响 (W90: W-6Ni-2Fe-2Co, W80: W-12Ni-4Fe-4Co, W70: W-18Ni-6Fe-6Co)

Fig. 12 Effect of laser power and scanning speed on the relative density of W-Ni-Fe-Co additively manufactured alloy with different compositions (W90: W-6Ni-2Fe-2Co, W80: W-12Ni-4Fe-4Co, and W70: W-18Ni-6Fe-6Co)

3 W-Ni系合金的沉积

W-Ni合金是一种由钨和镍组成的重金属合金, 其具有优异的耐腐蚀性、耐磨性和抗氧化性能, 可以在极端的环境下长期稳定运行。由于其优异的性能, W-Ni合金被用于制造高温合金件、发动机喷口材料、导弹外壳等。制备W-Ni合金的常见工艺是粉末冶金, 但粉末冶金具有一定的局限性, 因为其设计存在几何限制, 模具和专用工具成本较高。因此, 需要先进成形方法来制备W-Ni合金。钟等人^[58]通过激光直接制造 (Laser Direct Manufacturing, LDM) 方法研究了W-Ni合金的成形过程, 并成功制造了一种准直组件。这为后来使用激光粉末床熔合 (L-PBF) 技术生产W-Ni零件打下了基础。

W-Ni合金通过控制钨和镍的比例可以调节其力学性能和化学性能。通常, 钨的含量在70%至97%之间,

镍的含量在3%至30%之间。合金中镍的含量越高，合金的韧性和延展性就越好，但强度和硬度就会降低。张等人^[59]研究了不同Ni含量（10%、20%和40%）的W-Ni合金的可打印性。不同Ni含量的L-PBF试样表

现出不同的显微组织，Ni含量为10%、20%和40%的L-PBF试样的所得微观结构分别呈现条状结构、枝晶和蜂窝结构，如图13所示。此外，随着Ni含量和打印层数的增加，试样显微硬度降低，如图14所示。Wang^[60]



(a) 10%

(b) 20%

(c) 40%

图13 用L-PBF制备的Ni含量为(a)10%、(b)20%和(c)40%的W-Ni试样显微组织的SEM图像

Fig. 13 SEM images for the microstructure of W-Ni samples fabricated with L-PBF with Ni content of (a) 10%, (b) 20%, and (c) 40%

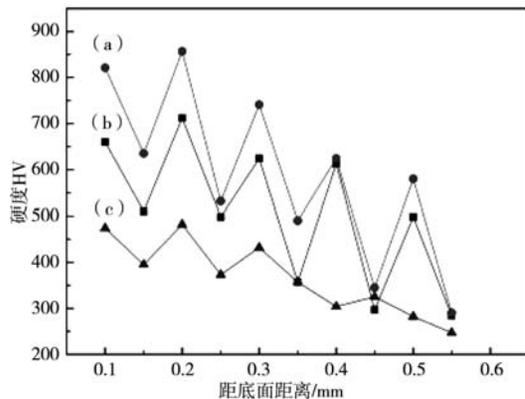


图14 L-PBF制备试样的显微硬度沿底面到顶部的距离变化：
(a) 试样A (90W-Ni)，(b) 试样B (80W-Ni) 和 (c) 试样C (60W-Ni)

Fig. 14 Changes in microhardness with distance from the bottom surface to top of L-PBF fabricated specimens: (a) sample A (90W-Ni), (b) sample B (80W-Ni) and (c) sample C (60W-Ni)

等人研究了在W-Ni体系中添加10%Cu的效果。在这项研究中，W-Ni-Cu复合粉末已通过选择性激光熔化成功地固结。当将铜添加到W-Ni系统（W-10Ni-10Cu）中时，很少有试样显示出微裂纹。随着激光功率的增加，表面平整度略有缓解，绝对密度明显增加，然后达到稳定状态。此外，相对密度和显微硬度低于张等人制造的W-Ni试样^[59]。

目前，增材制造W-Ni合金的报道相对较少，除张等人^[59]通过L-PBF技术制造W-Ni的无裂纹试样外，中国工程物理研究院材料研究所魏怡芸等^[61]也对不同Ni含量对W-Ni合金组织的影响开展了研究，但均未对其

致密度进行阐述。迄今为止，采用增材制造技术已实现了W-Ni合金的制备，制备的合金具有与常规粉末冶金LPS方式制备的W-Ni合金类似的组织，呈现为W颗粒密集分布在Ni基体，且随着Ni含量的减少，这种W颗粒相逐渐增多^[62]。

4 W-Ta系合金的沉积

由于钨的高韧脆转变温度（DBTT），使其在室温下具有低塑性和高裂纹敏感性，通过增材制造沉积的钨试样中仍会出现微裂纹^[63-64]。以往的研究表明，向钨中添加合金元素可以是改善钨材料性能的可行途径^[65-66]。一般来说，添加的合金元素可以主要分为两类。第一类合金元素是具有低熔点的元素，例如Ni和Fe。然而，添加低熔点元素会降低W材料的密度，并限制W材料在极高温环境中的应用。因此，包括铼（Re）、钽（Ta）和铌（Nb）在内的难熔金属是另一种合金元素类型。作为一种难熔金属，Ta在周期表中与W相邻，具有高熔点（3 269 K）和高延展性，并且可以在整个成分范围内与W形成无限固溶体^[67-68]。

已经报道了通过LPBF制备W-Ta合金试样的研究，并且初步的研究结果显示，在LPBF沉积的W-Ta合金试样中，Ta在抑制微裂纹和提高显微硬度方面发挥了显著作用^[60, 70-71]。W-Ta合金具有高抗等离子体和热辐照能力，Li^[72]等人 and Ivekovic^[73]等人研究了二元钨合金的可打印性。李等人^[72]发现通过增加VED可以改善W-3Ta样品的致密化。在VED为714.19 J/mm³时，达到最大相对密度为95.79%。低于该VED值，由于激光能量不足

以熔化粉末, 因此观察到有孔的不连续轨迹。另一方面, 当VED增加到 $1\ 000\ \text{J}/\text{mm}^3$ 时, 由于较高的能量输入导致液态熔体过热, 加剧了熔池的不稳定性, 引起飞溅, 并形成细小的球形颗粒, 使得光滑的表面略有恶化。另一方面, Ivekovic等人使用内部开发的机器和3DSystem机器使用5%和10% Ta来制造W-Ta合金。W和

W-Ta合金的相对密度测量结果如图15所示^[73]。由于氧气水平的差异(内部设备的200 ppm与3DSystem设备的50 ppm), 随着Ta含量的增加, 使用3DSystem机器制造的合金的相对使用内部机器制造的合金的相对密度即使在高预热温度下也更小。此外, 在预热和未预热的两种合金中都观察到了裂纹。

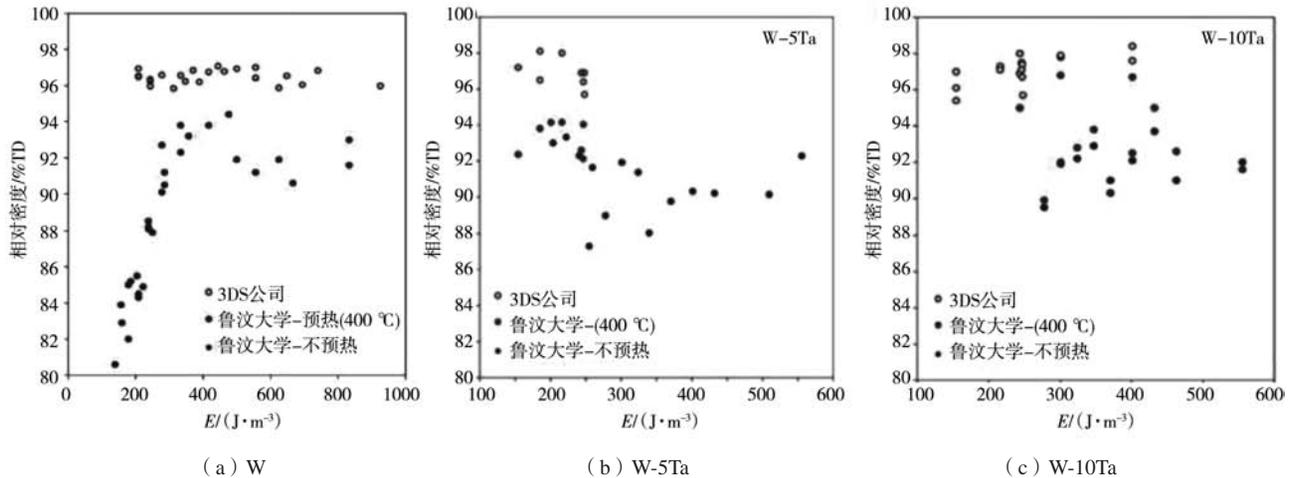


图15 L-PBF制备的合金的相对密度

Fig. 15 Relative density of samples manufactured with L-PBF for alloys

目前来看, 高W含量高密度的难熔W-Ta合金零件可以通过激光粉末床熔合技术制造, 现已实现了W-5Ta的98.7% TD和W-10Ta的98.4% TD的密度。在最佳VED下, W-3Ta呈现光滑的表面形态, 没有观察到孔隙, 在 $\text{VED}=714.29\ \text{J}/\text{mm}^3$ 时可获得95.79%的最大相对密度。W-3Ta试样的显微组织由不规则的条状和细块状晶粒组成。多项进行的实验表明, 为了获得高密度激光粉末床熔合的W-Ta合金, 需要将氧含量降至最低, 同时需要更高的预热温度来减轻凝固过程中的热应力。

5 W-Cu系合金的沉积

钨具有高硬度、低热膨胀和良好的等离子辐射抗性的优点, 铜具有高热导率和高电导率的优点^[74-75]。将这两种元素的优点结合起来的W-Cu合金和W-Cu双金属结构具有广泛的工业应用。例如, W-Cu复合材料已被应用于高功率集成电路的散热器^[76]和高性能电极^[77]中; W-Cu双金属结构被用作核聚变反应堆的等离子体面向组件^[78]。一般情况下, W-Cu复合材料是采用粉末冶金工艺制造的, 而W-Cu双金属结构则可以采用固态扩散^[79]方法制造, 但传统方法无法制造具有复杂几何形状的组件。

金属增材制造(AM)能够利用高能激光束逐层熔化粉末, 形成具有复杂几何形状的三维组件^[80]。多

年来, LPBF打印纯W^[81, 73]、纯Cu和铜合金(CuA)^[82]已经得到广泛研究。此外, 还研究了使用LPBF制造的W-Cu复合材料和W-Cu-Ni复合材料的工艺参数、组织结构、表面形态、热性能以及硬度^[83]。Müller等人^[84]将LPBF工艺与浸渗工艺结合起来, 采用LPBF方法, 先打印出蜂窝的W框架, 然后通过液体浸渗工艺填充铜制蜂窝, 制备出W-Cu双金属蜂窝式等离子体面向组件。Tan等人^[85]通过LPBF在铜块上沉积钨, 研究了异种材料界面的微观结构。

W-Cu系统的可印刷性会受到不同Cu含量的影响, 其熔化和凝固过程中的行为可能存在差异, 三篇文章研究了不同Cu含量对熔化和凝固过程的影响, 结果表明随着Cu含量的增加, 材料的可印刷性有所提高, 但同时也可能导致材料的热导率下降。这表明了Cu含量是影响W-Cu系统可印刷性和热传导性能的重要因素。与张等人^[59]类似, Yan等人^[86]制造的试样显示, 随着Cu含量的增加, 致密度增加, 硬度降低。Li等人^[87]构建了通过L-PBF制造W-10Cu的工艺窗口图, 如图16所示。在图中的适度熔化区, 没有观察到裂纹。Su和Lu^[88]对使用DED工艺打印W-25Cu进行了研究发现, 当扫描速度为360 mm/s时, 单条轨迹是连续的, 形态最好。此外, 当激光功率以360 mm/s的恒定扫描速度增加时, 由于激光输入能量的增加, 轨道宽度和高度增

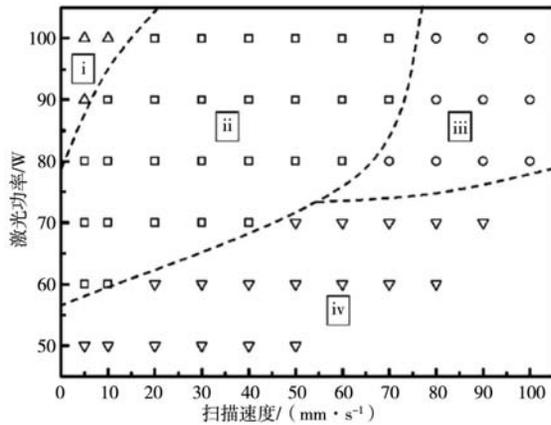


图16 L-PBF制备W-10Cu复合材料的工艺窗口图, 不同的区域包括: i 过度熔化区域、ii 适度熔化区域、iii 球化区域和iv 熔化不足区域

Fig. 16 Process map for W-10Cu composite fabricated by L-PBF showing the boundaries for the different regions (i) over melting (keyholing) region, (ii) moderate melting (conduction mode) region, (iii) balling region, and (iv) insufficient melting (lack of fusion) region

加, 导致区域熔化面积更大。除此之外, Bose等人^[89]使用BMD和模压法在1 500 °C和1 600 °C下烧结圆柱形样品, 研究表明在1 600 °C的烧结温度下, 通过模压法和AM技术制造的烧结样品的相对密度和显微硬度非常接近。此外, 烧结温度的升高导致增材制造样品的相对密度有所提高, 同时由于晶粒粗化而导致硬度略有下降。实验表明, 在1 500 °C的烧结温度下样品达到最大相对密度为99.8%。

在目前的工作中, 虽然已经广泛研究了传统工艺制造的W-Cu复合材料的热性能和力学性能, 但尚未报道对增材制造的W-Cu复合材料的热性能和表面形貌进行全面分析的情况。由于W和Cu的熔点相差较大且两者在溶液中的扩散系数很小, 因此在制造W-Cu复合材料时需要选择合适的工艺参数以保证制造过程中两者的合金化程度。综上所述, 增材制造W-Cu复合材料是一个重要的研究领域, 具有广阔的应用前景。通过不断优化工艺参数和添加合金元素等手段, 可以进一步提高W-Cu复合材料的性能, 为其在多个领域的应用提供更可靠的材料基础。

6 W-Ta-Mo-Nb系难熔高熵合金的沉积

难熔高熵合金 (Refractory High-Entropy Alloys, RHEA) 和难熔复杂浓缩合金 (Refractory Complex Concentrated Alloys, RCCA) 是一类高温结构合金, 可以应用于航空推进系统、燃气轮机、核反应堆、热交换器和火箭发动机喷嘴等^[90]。大多数关于RHEAs/RCCAs的文献通常通过传统技术进行加工, 并以特定

合金成分来探索工艺-结构-性能关系^[90-93]。增材制造技术可以制造高度复杂的结构, 从而生产出难以用传统方法制造的高熵合金零部件。难熔高熵合金通常由多种高熔点金属元素混合制成, 增材制造的高能激光束可以提供更高的熔化热, 促进合金成分均匀化, 因此增材制造是目前难熔高熵合金的主要成形方法。

难熔高熵合金的制备存在一些困难, 但本质上主要存在两个挑战: (1) 难熔金属对氧具有较高的亲和力, 为了防止氧化, 所有的操作都应该低氧气氛下进行; (2) 这些元素的熔点特别高。由于这两个限制, 增材制造作为制备高熵合金的新兴技术, 具有一定的优势。已经发现了少量研究, 其中Melia等^[94]通过DED构建了多种合金组分, 保持三种固定元素 (MoNbTa, MoNbW和NbTaW) 不变, 通过从零逐渐添加第四种元素 (分别为W、Ta和Mo) 为纯元素, 获得了如 $(\text{MoNbTa})_x(\text{W})_{1-x}$ 等成分梯度合金完整的微观结构图。Moorehead等^[95]使用四个独立控制的粉末料斗进料 (Mo、Nb、Ta和W), 可以获得四种元素的任何线性组合, 实现了难熔高熵合金W-Ta-Mo-Nb的全组元高通量制备, 证明了DED方法适用于开发不同的复杂合金。Dobbelstein等人^[96]研究了使用混合元素粉末进行 (Direct Metal Deposition, DMD) 加工MoNbTaW的方法。作者发现块体烧结样品和混合粉末原料之间存在显著差异, 其通过重熔以促进混合元素粉末的均匀混合, 但仍然存在成分不均匀性。作者提出, 这种成分不均匀性是低熔点Nb优先被熔化的结果。张等人^[97-98]在恒定加工参数下开展了难熔高熵合金的增材制造研究工作, 当采用L-PBF工艺制备W-Ta-Mo-Nb合金时, 打印出单层和10层W-Ta-Mo-Nb四元合金样品。与单层样品 (HV 475.1) 相比, 10层样品的显微硬度 (HV 828.6) 更高。此外, 当打印成形层数超过12层时, 由于热应力的积累, 会出现翘曲和裂纹, 使得成形无法继续下去。同时发现块体试样的组成成分也偏离了最初的粉末进料化学成分, 与Dobbelstein等人的观点不一致^[96], 张等打印后的试样中低熔点元素的含量降低了, Nb和Mo的原子百分比都低于预期的25%。作者提出, 这种组分上的偏差可能是低熔点元素的选择性蒸发造成的。其他出版物^[99-100]报道利用LENS技术制备了两种难熔高熵合金 (TiZrNbMoV、ZrTiVCrFeNi), 通过特定的工艺参数和重熔工艺, 所获得的合金显示出良好的吸收和解吸氢的能力, 并且在整个循环中损失很小。

综合来看, 金属增材制造为难熔高熵合金的高通量制造提供了新的解决方法。通过增材制造的非平衡凝固和层状结构的梯度构建, 可以实现难熔高熵合金的设计和性能突破。增材制造技术可以逐层叠加材料来制造复杂形状的零部件, 从而实现零部件的自由度

设计和精确制造。尽管难熔高熵合金具有许多优异的性质，但其强化机理、结构与性能的关系等机理尚不清楚。此外，由于难熔高熵合金的复杂性质，增材制造过程中的快速凝固特征、合金微观结构与缺陷控制等基础成形科学问题也需要更进一步的研究。

7 趋势与展望

尽管钨合金因其高熔化温度、高导热性和脆性而难以打印，但在过去十年中，有关钨合金这类独特材料的增材制造取得了令人鼓舞的进展。虽然在制造基于钨的材料时使用了四种增材制造工艺（L-PBF，EB-PBF，DED，BMD），但L-PBF是研究基于钨材料可打印性时最常用的增材制造工艺。尽管通过不断优化工艺参数已经制造出了成功的试样，但致密度和微裂仍然是一个较难解决的问题。此外，在增材制造过程中，孔的形成和控制机制也是该领域的另一个挑战。孔隙率的增加不可避免地会影响增材制造钨合金的力学性能。

钨合金未来的发展趋势在于开发适合增材制造的新型钨合金种类，并深入探讨组织与性能关系，以避

免产生开裂、气孔等缺陷，从而提高制件的致密度，解决钨基合金塑性差的问题。另外，增材制造过程中的变形和开裂的应力预测模拟仿真对实际成形过程有重要的参考作用，如何将仿真技术与实验相结合是未来需要重点关注的问题之一。

现有对钨合金增材制造采用的粉体材料多为纯金属粉体混合方法制备，由于纯钨熔点较高，钨粉在打印过程中存在未熔颗粒问题，开发增材制造钨合金的预制合金粉末也是未来需要解决的紧迫问题，由于激光熔融所使用的精细金属粉末昂贵，成形过程中使用的金属粉末部分熔接形成零件，部分金属粉末并未熔融，因此粉末的可回收性和循环使用就变得更加重要。

未来增材制造技术在钨基合金材料的制造领域将得到广泛应用，相关的研究也将逐步深入。通过针对性的研究，将逐步解决上述面临的问题，实现钨基合金材料的高性能、低成本、高效率制造。随着数字化制造、先进制造技术的发展，增材制造技术将逐渐实现智能化、高效化和定制化，满足不同领域的需求。

参考文献：

- [1] FATHI Habashi. Historical introduction to refractory metals [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2001, 22 (1) : 25-53.
- [2] VRANCKEN B, KING W E, MATTHEWS M J. In-situ characterization of tungsten microcracking in selective laser melting [J]. Procedia CIRP, 2018, 74: 107-110.
- [3] 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.
- [4] LIU R, XIE Z M, HAO T, et al. Fabricating high performance tungsten alloys through zirconium micro-alloying and nano-sized yttria dispersion strengthening [J]. Journal of Nuclear Materials, 2014, 451 (1-3) : 35-39.
- [5] AGUIRRE M V, MARTÍN A, PASTOR J Y, et al. Mechanical properties of Y₂O₃-doped W-Ti alloys [J]. Journal of Nuclear Materials, 2010, 404 (3) : 203-209.
- [6] 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 (1-3) : S181-S189.
- [7] SIDAMBE A, FOX P. Analysis of melt pool during the laser powder bed fusion of Tungsten [J]. In RAPDASA 2019 Conference Proceedings, pp 129-139
- [8] DEMIR E, MIRZAYEV M N, TUĞRUL A B, et al. An experimental study on microstructure of tungsten alloys [J]. Surface Review and Letters, 2020, 27 (7) : 1950169.
- [9] GUMBSCH P. Brittle fracture and the brittle-to-ductile transition of tungsten [J]. Journal of Nuclear Materials, 2003, 323 (2-3) : 304-312.
- [10] GIANNATTASIO A, YAO Z, TARLETON E, et al. Brittle-ductile transitions in polycrystalline tungsten [J]. Philosophical Magazine, 2010, 90 (30) : 3947-3959.
- [11] LEVIN Z S, HARTWIG K T. Strong ductile bulk tungsten [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 707: 602-611.
- [12] ZHOU X, LIU X, ZHANG D, et al. Balling phenomena in selective laser melted tungsten [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 222: 33-42.
- [13] BONNEKOH C, HOFFMANN A, REISER J. The brittle-to-ductile transition in cold rolled tungsten: On the decrease of the brittle-to-ductile transition by 600 K to -65 °C [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2018, 71: 181-189.

- [14] LUO A, JACOBSON D L, SHIN K S. Solution softening mechanism of iridium and rhenium in tungsten at room temperature [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1991, 10 (2): 107-114.
- [15] RIETH M, REISTER J, DAFFERNER B, et al. The impact of refractory material properties on the helium cooled divertor design [J]. *Fusion Science and Technology*, 2012, 61 (1T): 381-384.
- [16] WURSTER S, GLUDOVATZ B, HOFFMANN A, et al. Fracture behaviour of tungsten-vanadium and tungsten-tantalum alloys and composites [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 413 (3): 166-176.
- [17] LEMAHIEU N, LINKE J, PINTSUK G, et al. Performance of yttrium doped tungsten under 'edge localized mode'-like loading conditions [J]. *Physica Scripta*, 2014, 2014 (T159): 014035.
- [18] JAFFEE R I, SIMS C T. The effect of rhenium on the fabricability and ductility of molybdenum and tungsten[R]. Battelle Memorial Inst Columbus Oh, 1958.
- [19] LI K L, CHEN J H, ZHAO C C, et al. A review of tungsten fabricated via laser powder bed fusion [J]. *Tungsten*, 2021, 3 (2): 218-233.
- [20] GUO M, GU D, XI L, et al. Formation of scanning tracks during Selective Laser Melting (L-PBF) of pure tungsten powder: Morphology, geometric features and forming mechanisms [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 79: 37-46.
- [21] ZHANG J, GU D, YANG Y, et al. Influence of particle size on laser absorption and scanning track formation mechanisms of pure tungsten powder during selective laser melting [J]. *Engineering*, 2019, 5 (4): 736-745.
- [22] KUMAR S P, ELANGOVA S, MOHANRAJ R, et al. Review on the evolution and technology of state-of-the-art metal additive manufacturing processes [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 46: 7907-7920.
- [23] 张新, 林小辉, 高选乔, 等. 增材制造难熔金属材料及其应用研究进展 [J]. *粉末冶金工业*, 2022, 32 (3): 18-22.
- [24] 范景莲, 刘涛, 成会朝. 中国钨基合金的进步与发展 [J]. *中国钨业*, 2009, 24 (5): 99-106.
- [25] YU J H, KIM T H, LEE J S. Particle growth during liquid phase sintering of nanocomposite W-Cu powder [J]. *Nanostructured Materials*, 1997, 9 (1-8): 229-232.
- [26] RYU H J, HONG S H, BAEK W H. Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed and solid-state sintered tungsten heavy alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, 291 (1-2): 91-96.
- [27] 唐新文, 罗述东, 易健宏. 近十年高密度钨合金的研究进展 [J]. *粉末冶金工业*, 2003 (4): 27-30.
- [28] TALIGNANI A, SEEDE R, WHITT A, et al. A review on additive manufacturing of refractory tungsten and tungsten alloys [J]. *Additive Manufacturing*, 2022: 103009.
- [29] ZHANG T, LIU C T. Design of titanium alloys by additive manufacturing: A critical review [J]. *Advanced Powder Materials*, 2022, 1 (1): 100014.
- [30] 陈忠旭, 姚锡禹, 郭亮, 等. 基于激光的金属增材制造技术评述与展望 [J]. *机电工程技术*, 2017, 46 (1): 7-13, 2.
- [31] YIN Y, TAN Q, BERMINGHAM M, et al. Laser additive manufacturing of steels [J]. *International Materials Reviews*, 2022, 67 (5): 487-573.
- [32] GIBSON I, ROSEN D, STUCKER B, et al. *Additive manufacturing technologies*[M]. Cham, Switzerland: Springer, 2021.
- [33] KHAIRALLAH S A, MARTIN A A, LEE J R I, et al. Controlling interdependent meso-nanosecond dynamics and defect generation in metal 3D printing [J]. *Science*, 2020, 368 (6491): 660-665.
- [34] MATTHEWS M J, GUSS G, KHAIRALLAH S A, ET AL. Denudation of metal powder layers in laser powder bed fusion processes [J]. *Acta Materialia*, 2016, 114: 33-42.
- [35] RODRIGUES T A, DUARTE V, MIRANDA R M, et al. Current status and perspectives on wire and arc additive manufacturing (WAAM) [J]. *Materials*, 2019, 12 (7): 1121.
- [36] FRAZIER W E. Metal additive manufacturing: a review [J]. *Journal of Materials Engineering and performance*, 2014, 23: 1917-1928.
- [37] WYSOCKI B, MAJ P, SITEK R, et al. Laser and electron beam additive manufacturing methods of fabricating titanium bone implants [J]. *Applied Sciences*, 2017, 7 (7): 657.
- [38] GIBSON I, ROSEN D, STUCKER B, et al. *Additive manufacturing technologies*[M]. Cham, Switzerland: Springer, 2021.
- [39] MAJUMDAR T, EISENSTEIN N, FRITH J E, et al. Additive manufacturing of titanium alloys for orthopedic applications: a materials science viewpoint [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20 (9): 1800172.
- [40] Bo-chao Lin, Wei Chen. Mechanical properties of TiAl fabricated by electron beam melting-A review [J]. *China Foundry*, 2021, 18 (4): 307-316.
- [41] FU Z, KÖRNER C. Actual state-of-the-art of electron beam powder bed fusion [J]. *European Journal of Materials*, 2022, 2 (1): 54-116.
- [42] NASSAR A R, GUNDERMANN M A, REUTZEL E W, et al. Formation processes for large ejecta and interactions with melt pool formation in powder bed fusion additive manufacturing [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9 (1): 5038.
- [43] KIRKA M M, UNOCIC K A, RAGHAVAN N, et al. Microstructure development in electron beam-melted Inconel 718 and associated

- tensile properties [J]. *Jom*, 2016, 68 (3): 1012–1020.
- [44] LEE Y S, KIRKA M M, FERGUSON J, et al. Correlations of cracking with scan strategy and build geometry in electron beam powder bed additive manufacturing [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101031.
- [45] LIU Chuanming, GAO Huabing, LI Liyu, et al. A review on metal additive manufacturing: modeling and application of numerical simulation for heat and mass transfer and microstructure evolution [J]. *China Foundry*, 2021, 18 (4): 317–334.
- [46] 刘金城. 金属增材制造——创新的3D制造 [J]. *铸造*, 2020, 69 (4): 437–438.
- [47] JIAO Z, KANG R, DONG Z, et al. Microstructure characterization of W-Ni-Fe heavy alloys with optimized metallographic preparation method [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 80: 114–122.
- [48] DENG S, YUAN T, LI R, et al. Spark plasma sintering of pure tungsten powder: densification kinetics and grain growth [J]. *Powder Technology*, 2017, 310: 264–271.
- [49] ROEDIG M, KUEHNLEIN W, LINKE J, et al. Investigation of tungsten alloys as plasma facing materials for the ITER divertor [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2002, 61: 135–140.
- [50] PHILIPPS V. Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2011, 415 (1): S2–S9.
- [51] GUMBSCH P. Brittle fracture and the brittle-to-ductile transition of tungsten [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2003, 323 (2-3): 304–312.
- [52] ZHANG D, CAI Q, LIU J, et al. Research on process and microstructure formation of W-Ni-Fe alloy fabricated by selective laser melting [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2011, 20: 1049–1054.
- [53] IVEKOVIĆ A, MONTERO-SISTIAGA M L, VANMEENSEL K, et al. Effect of processing parameters on microstructure and properties of tungsten heavy alloys fabricated by L-PBF [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 82: 23–30.
- [54] LI R D, LIU J H, SHI Y S, et al. Effects of processing parameters on rapid manufacturing 90W-7Ni-3Fe parts via selective laser melting [J]. *Powder Metallurgy*, 2010, 53 (4): 310–317.
- [55] WANG X, WRAITH M, BURKE S, et al. Densification of W-Ni-Fe powders using laser sintering [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 56: 145–150.
- [56] LI J, WEI Z, ZHOU B, et al. Densification, microstructure and properties of 90W-7Ni-3Fe fabricated by selective laser melting [J]. *Metals*, 2019, 9 (8): 884.
- [57] CHEN H, ZI X, HAN Y, et al. Microstructure and mechanical properties of additive manufactured W-Ni-Fe-Co composite produced by selective laser melting [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 86: 105111.
- [58] ZHONG M, LIU W, NING G, et al. Laser direct manufacturing of tungsten nickel collimation component [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 147 (2): 167–173.
- [59] ZHANG D Q, LIU Z H, CAI Q Z, et al. Influence of Ni content on microstructure of W-Ni alloy produced by selective laser melting [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 45: 15–22.
- [60] WANG M, LI R, YUAN T, et al. Selective laser melting of W-Ni-Cu composite powder: Densification, microstructure evolution and nano-crystalline formation [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 70: 9–18.
- [61] 魏怡芸, 徐庆东, 乐国敏. Ni含量对激光增材制造W-Ni合金的成形性和组织的影响 [J]. *铸造技术*, 2020, 41 (5): 432–436.
- [62] 杨海欧, 王猛, 魏雷, 等. 多路粉末送进激光立体成形钨合金组织凝固形态分析 [J]. *中国表面工程*, 2018, 31 (3): 161–167.
- [63] 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.
- [64] MÜLLER A, SCHLICK G, NEU R, et al. Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1 000 °C [J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2019, 19: 184–188.
- [65] SENTHILNATHAN N, ANNAMALAI A R, VENKATACHALAM G. Microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered tungsten heavy alloys [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 710: 66–73.
- [66] CUI H, LIU N, LUO L, et al. A prospect of using ternary W-5 wt% V-5 wt% Ta alloy manufactured by mechanical alloying and spark plasma sintering as plasma-facing material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163899.
- [67] LIU W, HUANG Y, WANG Y, et al. Microstructure and mechanical properties of W-10 wt-% Ta alloys prepared by spark plasma sintering [J]. *Materials Science and Technology*, 2022, 38 (3): 159–168.
- [68] WEI Q, SHEN Q, ZHANG J, et al. Microstructure and mechanical property of a novel ReMoTaW high-entropy alloy with high density [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 77: 8–11.
- [69] WANG D, WANG Z, LI K, et al. Cracking in laser additively manufactured W: Initiation mechanism and a suppression approach by alloying [J]. *Materials & Design*, 2019, 162: 384–393.
- [70] LI J, WEI Z, ZHOU B, et al. Preparation, microstructure, and microhardness of selective laser-melted W-3Ta sample [J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35 (15): 2016–2024.

- [71] GUO Z, WANG L, WANG X Z. Additive manufacturing of W-12Ta (wt%) alloy: Processing and resulting mechanical properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 868: 159193.
- [72] LI J, WEI Z, ZHOU B, et al. Preparation, microstructure, and microhardness of selective laser-melted W-3Ta sample [J]. *Journal of Materials Research*, 2020, 35 (15) : 2016–2024.
- [73] IVEKOVIĆ A, OMIDVARI N, VRANCKEN B, et al. Selective laser melting of tungsten and tungsten alloys [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 72: 27–32.
- [74] ZHANG J, LUO L M, ZHU X Y, et al. Effect of doped Lu₂O₃ on the microstructures and properties of tungsten alloy prepared by spark plasma sintering [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, 456: 316–320.
- [75] RAAB S J, GUSCHLBAUER R, LODES M A, et al. Thermal and electrical conductivity of 99.9% pure copper processed via selective electron beam melting [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18 (9) : 1661–1666.
- [76] LEE S H, KWON S Y, HAM H J. Thermal conductivity of tungsten-copper composites [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 542: 2–5.
- [77] WALIA A S, JAIN V, SRIVASTAVA V. Development and performance evaluation of sintered tool tip while EDMing of hardened steel [J]. *Materials Research Express*, 2019, 6 (8) : 086520.
- [78] CURZADD B, VON MÜLLER A, NEU R, et al. Topology optimization of tungsten/copper structures for plasma-facing component applications [J]. *Nuclear Fusion*, 2019, 59 (8) : 086003.
- [79] ZHANG J, HUANG Y, LIU Y, et al. Direct diffusion bonding of immiscible tungsten and copper at temperature close to Copper's melting point [J]. *Materials & Design*, 2018, 137: 473–480.
- [80] YIN J, WANG D, YANG L, et al. Correlation between forming quality and spatter dynamics in laser powder bed fusion [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 31: 100958.
- [81] SIDAMBE A T, TIAN Y, PRANGNELL P B, et al. Effect of processing parameters on the densification, microstructure and crystallographic texture during the laser powder bed fusion of pure tungsten [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 78: 254–263.
- [82] JIANG Q, ZHANG P, YU Z, et al. A review on additive manufacturing of pure copper [J]. *Coatings*, 2021, 11 (6) : 740.
- [83] ZHANG D, CAI Q, LIU J, et al. Microstructural evolution and formation of selective laser melting W-Ni-Cu composite powder [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2013, 67: 2233–2242.
- [84] MÜLLER A, SCHLICK G, NEU R, et al. Additive manufacturing of pure tungsten by means of selective laser beam melting with substrate preheating temperatures up to 1 000 °C [J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2019, 19: 184–188.
- [85] TAN C, ZHOU K, KUANG T. Selective laser melting of tungsten-copper functionally graded material [J]. *Materials Letters*, 2019, 237: 328–331.
- [86] YAN A, WANG Z, YANG T, et al. Microstructure, thermal physical property and surface morphology of W-Cu composite fabricated via selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2016, 109: 79–87.
- [87] LI R, SHI Y, LIU J, et al. Selective laser melting W-10 wt.% Cu composite powders [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2010, 48: 597–605.
- [88] SU S, LU Y. Densified WCu composite fabricated via laser additive manufacturing [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2020, 87: 105122.
- [89] BOSE A, SCHUH C A, TOBIA J C, et al. Traditional and additive manufacturing of a new Tungsten heavy alloy alternative [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2018, 73: 22–28.
- [90] SENKOV O N, MIRACLE D B, CHAPUT K J, et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys-A review [J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33 (19) : 3092–3128.
- [91] TSENG K K, JUAN C C, TSO S, et al. Effects of Mo, Nb, Ta, Ti, and Zr on mechanical properties of equiatomic Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr alloys [J]. *Entropy*, 2018, 21 (1) : 15.
- [92] YAO H W, QIAO J W, GAO M C, et al. NbTaV- (Ti, W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 674: 203–211.
- [93] MOTALLEBZADEH A, PEIGHAMBARDUST N S, SHEIKH S, et al. Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and Ti₁.5ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5} refractory high-entropy alloys for biomedical applications [J]. *Intermetallics*, 2019, 113: 106572.
- [94] MELIA M A, WHETTEN S R, PUCKETT R, et al. High-throughput additive manufacturing and characterization of refractory high entropy alloys [J]. *Applied Materials Today*, 2020, 19: 100560.
- [95] MOOREHEAD M, BERTSCH K, NIEZGODA M, et al. High-throughput synthesis of Mo-Nb-Ta-W high-entropy alloys via additive manufacturing [J]. *Materials & Design*, 2020, 187: 108358.
- [96] DOBBELSTEIN H, THIELE M, GUREVICH E L, et al. Direct metal deposition of refractory high entropy alloy MoNbTaW [J]. *Physics Procedia*, 2016, 83: 624–633.

- [97] ZHANG H, ZHAO Y, HUANG S, et al. Manufacturing and analysis of high-performance refractory high-entropy alloy via selective laser melting (L-PBF) [J]. *Materials*, 2019, 12 (5) : 720.
- [98] ZHANG H, XU W, XU Y, et al. The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy via selective laser melting (L-PBF) : experiment and simulation [J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 96: 461–474.
- [99] KUNCE I, POLANSKI M, BYSTRZYCKI J. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39 (18) : 9904–9910.
- [100] KUNCE I, POLANSKI M, BYSTRZYCKI J. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (27) : 12180–12189.

Research Progress of Tungsten-Based Alloys for Additive Manufacturing

LIU Zhen¹, YOU Chang², LIU Shi-chang¹, GUAN Shu-wen¹, SHI Jian¹, GAO Peng¹, WEI Yan-peng¹, MIAO Zhi-quan¹

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., CAM, National Key Laboratory of Advanced Casting Technologies, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Liaoning Geology Engineering Vocational College, Dandong 118001, Liaoning, China)

Abstract:

Tungsten-based alloys are the second largest category of tungsten-based products after cemented carbide, and their unique physical and mechanical properties make them useful in the defense industry and various areas of the national economy, but as future manufacturing industries require increasingly precise parts and more complex component designs, these requirements are difficult to achieve using traditional powder metallurgy method. Additive manufacturing (AM) offers unique geometric design freedom and rapid prototyping capabilities. This paper introduces the research progress of additive manufacturing tungsten-based alloys at home and abroad, and analyzes and outlooks the main problems and research trends facing the research.

Key words:

tungsten-based alloys; W-Ni-Fe; W-Ni; W-Cu; additive manufacturing; refractory high entropy alloy