

基于增材制造的原位合金化制造方法的研究进展

马 军^{1,2}, 贾文鹏², 李 烨², 贾 亮², 金 峰¹

(1. 西安交通大学 机械结构强度与振动国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(2. 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: 基于增材制造的原位合金化方法是利用激光或电子束将多种元素粉或多种预合金粉的混合粉末熔化, 使材料同时进行合金化和致密化的一种成本低廉、快速高效的开发新材料的方法, 已经在高熵合金开发、新型生物医用合金打印件开发等领域得到初步应用。总结了混合粉末的形貌、粒径、高熔点粉末含量及粉末混合技术对原位合金化打印件性能的影响的研究结果。研究表明, 混合粉末的颗粒级配需要同时保证元素混合均匀性和粉末流动性, 才能保证原位合金化打印效果。激光功率、束斑直径、重熔工艺等打印参数对熔池几何特征影响很大, 继而也强烈影响原位合金化的效果。熔池深度越大, 越能保证打印过程中的层间重熔, 促进元素均匀, 但过深的熔池会造成孔隙。还介绍了基于原位合金化打印制备具有成分波动或成分梯度的合金材料的研究进展。原位合金化工艺本身固有的成分不均匀性有助于制备成分不均匀的合金, 从而获得具有双相结构的打印件, 这是基于预合金粉打印无法得到的。基于多材料及多相流模型, 原位合金化粉末激光熔融过程的数值模型也被研究者建立, 模拟得出的原位合金化的增材制造工艺优化参数与针对预合金粉打印的差别很大。最后对增材制造原位合金化技术的应用前景和面临的挑战作出了展望。

关键词: 原位合金化; 增材制造; 混合粉末; 熔池; 均匀性

中图分类号: TG139; TG665 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)02-0142-09

引用格式: 马军, 贾文鹏, 李烨, 等. 基于增材制造的原位合金化制造方法的研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(2): 142-150.

MA J, JIA W P, LI Y, *et al.* Research Progress of In Situ Alloying Manufacturing Method Based on Additive Manufacturing[J]. Materials China, 2024, 43(2): 142-150.

Research Progress of In Situ Alloying Manufacturing Method Based on Additive Manufacturing

MA Jun^{1,2}, JIA Wenpeng², LI Ye², JIA Liang², JIN Feng¹

(1. State Key Laboratory for Strength and Vibration of Mechanical Structures, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(2. State Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In situ alloying based on additive manufacturing of blends of several kinds of elemental or alloyed powders is a low cost, rapid and efficient method to develop new materials, which has been preliminarily applied in the fields of high entropy alloy development, new biomedical alloy printing development and so on. In this paper, the effects of powder morphology, particle size, high melting point powder content, powder mixing technology on the performance of in situ alloying printed samples are introduced. The results show that in order to ensure the in situ alloying printing effect, the particle gradation of mixed powder should ensure both the element mixing uniformity and the powder fluidity. The printing technology including laser power, beam spot diameter and remelting strategy also influences the geometry of the melting pools, which in turn, affect the in situ alloying process. The greater the pool depth, the more guarantee the interlayer remelting in the printing process, promote the element uniformity, but too deep pool will cause pores. The study of alloys with composition fluctuation or gradient based on in situ alloying printing is also introduced. It has been shown that the inhomogeneity of composition which is inherent in the in situ alloying process facilitates the preparation of alloys with inhomogeneous composition, resulting in bi-phasic additive printing, which cannot be obtained by printing based on pre-alloy powders. Based on the multi material and multiphase flow model, the

收稿日期: 2022-08-15 修回日期: 2022-11-17

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2021GY-231)

第一作者: 马 军, 男, 1980 年生, 高级工程师,

Email: 77518492@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208016

numerical model of laser melting process of in situ alloying has also been established. The numerical simulation of laser powder bed fusion based on in situ alloying shown that the optimized in situ alloying process was different from that of laser powder bed fusion based on pre-alloyed powder. Finally, the application prospect and challenges of in situ alloying technology based on additive manufacturing are prospected.

Key words: in situ alloying; additive manufacturing; mixed powder; molten pool; uniformity

1 前言

增材制造是一种基于目标产品的三维模型切片逐层制造实体产品切片并最终累积成型的净成形制造工艺。增材制造具有快速制造几何形状复杂的产品的能力,也常用于快速合成新材料^[1]。基于金属粉末的激光或电子束熔融增材制造方法尤其受到关注,在该过程中,金属粉末逐层铺展于前一层熔融凝固粉末表面,被快速移动的激光或电子束逐层熔化形成毫米或微米级的微熔池,最后凝固形成致密金属块体。金属粉末熔融增材制造工艺已广泛用于制备航天器零部件、人工骨骼植入物等^[2,3]。目前用于金属粉末增材制造工艺的粉末多数为预合金粉末,这种粉末和增材制造最终产品的元素组成相同,具有性能稳定、孔隙率小的优点,适用于进行常规商用合金打印件的大规模制造。然而在很多新合金成分的打印件,特别是具有多主元成分的高熵合金打印件开发中,需要频繁调整打印件的合金成分,甚至需要制备具有元素成分梯度的打印件,此时,采用基于多种元素粉或多种预合金粉的混合粉末进行原位合金化增材制造就成为—种成本低廉、快速高效的手段^[3,4]。虽然原位合金化

增材制造具有诱人的应用前景,但对其的研究还处于初始阶段,目前的研究集中于以下几个方面:①混合元素粉或预合金粉的粒径分布、形貌及混合方法对打印件成分均匀性、致密度的影响;②打印工艺,包含输入功率、扫描速度、扫描策略对打印件成分均匀性、致密度的影响;③元素粉成分及高熔点粉末含量等对打印件性能的影响;④基于原位合金化打印具有成分波动或梯度的合金复合材料研究;⑤原位合金化粉末激光熔融过程的数值模拟研究。本文将介绍这5个方面的研究进展,并对未来的研究方向进行展望。

2 研究进展

2.1 混合粉末特征和混合方法的影响

金属原位合金化增材制造工艺是基于粉末床或同轴送粉打印的,其过程如图1所示^[6,7]。因此粉末的粒度分布和流动性对控制打印缺陷至关重要,而原位合金化工艺采用的混合元素粉或混合合金粉需要既能达到不同粉末的均匀混合以便促进打印过程中的元素均匀分布,又不影响流动性以避免产生过多缺陷。

Marius 等^[8]基于 Inconel718、CoCr75 粉和其他元素

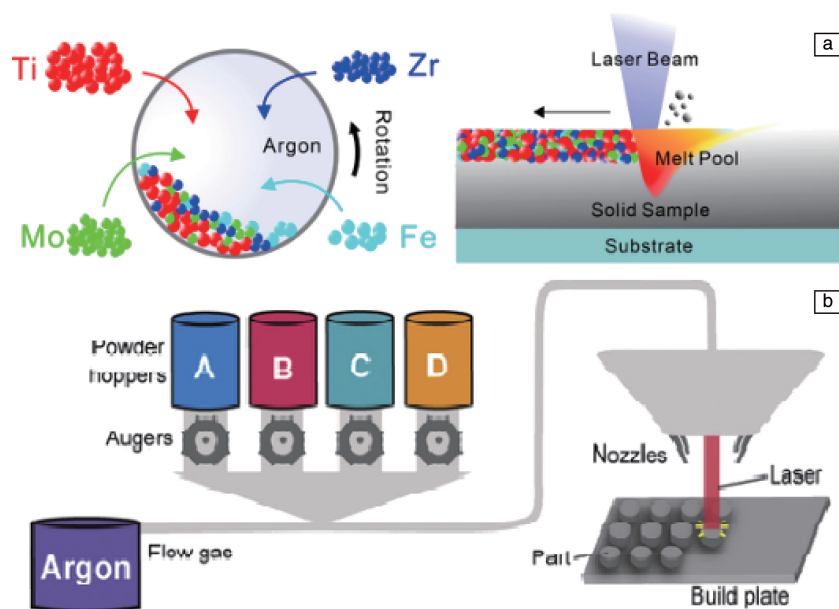


图1 激光粉末床熔融原位合金化工艺中的混粉和打印过程(a), 激光同轴送粉熔融原位合金化工艺中的混粉和打印过程(b)^[6,7]

Fig. 1 Schematic illustrations of the powders blending processing and the laser powder bed fusion (LPBF) processing of the blended powders (a), schematic illustration of powders blending and the direct energy deposition (DED) processing of the blended powders (b)^[6,7]

粉混合制备了 2 种高熵超合金, 研究了 4 种混合粉对打印效果的影响。B 粉末为 D_{50} 粒径同为 $33\ \mu\text{m}$ 的球形 Inconel718 和 CoCr75 混合粉末。D 粉末为 D_{50} 粒径同为 $33\ \mu\text{m}$ 的 Inconel718 和 CoCr75 混合粉加少量 D_{50} 粒径为 $12\ \mu\text{m}$ 的球形 Ni 和 Co 等元素粉。M 粉末为 D_{50} 粒径为 $33\ \mu\text{m}$ 的 Inconel718 粉加少量 D_{50} 粒径为 $12\ \mu\text{m}$ 的球形 Co 粉, 和更少量的尖角型 Cr 粉(D_{50} 粒径为 $23\ \mu\text{m}$)。F 粉末为 D_{50} 粒径为 $33\ \mu\text{m}$ 的 Inconel 718 粉加大量(质量分数 40%)的不规则 Co 和 Cr 粉(D_{50} 粒径为 $2\sim 3.8\ \mu\text{m}$)。将 4 种混合粉末分别在不锈钢双锥罐中以 $30\ \text{r/min}$ 的速度旋转 2 h 混合。除 B 粉末外, 其他混合粉末粒径都为双

峰分布, 平均粒径依次降低, 其流动性(打印适应性)也依次降低。4 种混合粉末的形貌如图 2 所示。采用激光粉床打印工艺将 4 种混合粉末打印成块体, 激光功率为 $175\ \text{W}$, 扫描速度为 $500\ \text{mm/s}$, 扫描线宽为 $120\ \mu\text{m}$, 铺粉层厚为 $30\ \mu\text{m}$ 。结果表明, 相同打印工艺下, B 到 F 的打印件孔隙率依次增大, F 达到 15.72% , B 为 0.06% , D 和 M 分别为 0.21% 和 0.8% (图 3)。其元素均匀性按照 B、M、D、F 依次提高(图 4)。虽然 D 的细粉含量比 M 少, 但 M 含有表面粗糙的尖角 Cr 粉, 因此 D 的松装密度高于 M, 所以激光能量吸收效率高于 M, 导致更大的熔池, 混合效率更好。F 松装密度低, 但小于

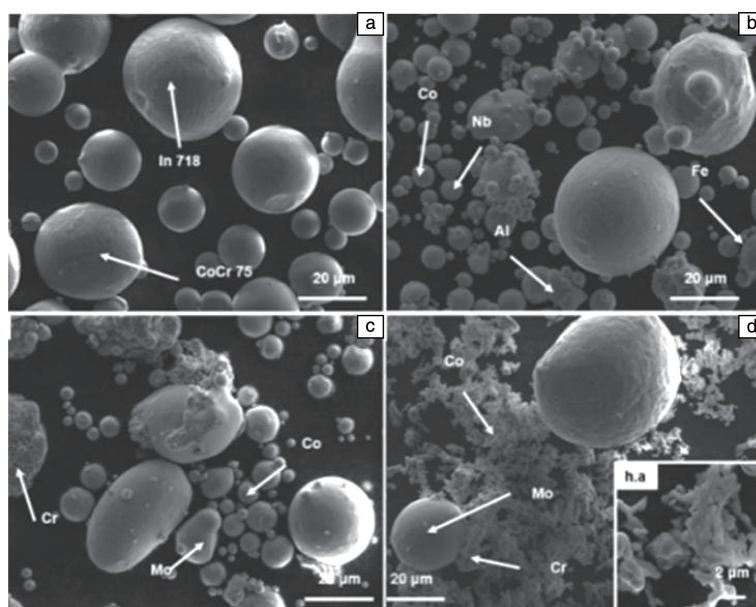


图 2 B(a)、D(b)、M(c)和 F(d)混合粉末的高倍 SEM 照片^[8]

Fig. 2 High magnification SEM images of the blends of powder B(a), D(b), M(c) and F(d)^[8]

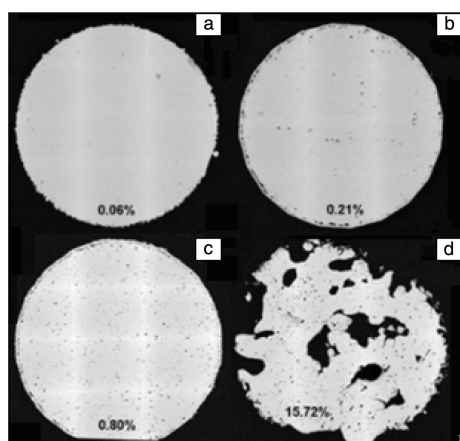


图 3 B(a)、D(b)、M(c)和 F(d)混合粉打印件横截面的光镜照片, 同时标注了孔隙度^[8]

Fig. 3 Optical images showing the porosity values of processed blends B(a), D(b), M(c) and F(d), respectively for cross-section views^[8]

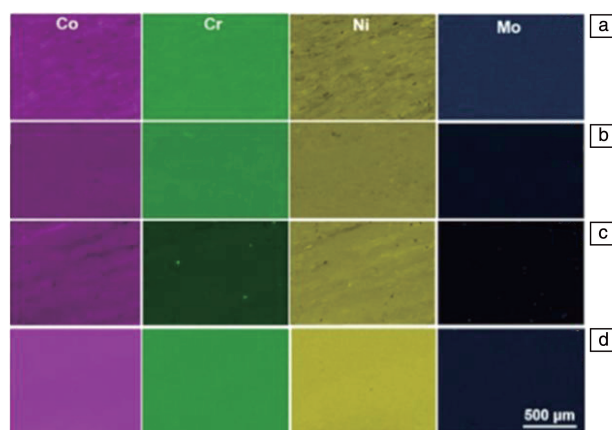


图 4 B(a)、D(b)、M(c)和 F(d)混合粉末的打印件 EDS 元素分布图谱^[8]

Fig. 4 EDS maps of Co, Cr, Ni and Mo for blend B(a), D(b), M(c) and F(d), respectively^[8]

10 μm 的细粉含量最高, 其不规则形状也促进了化学均匀性。D 是孔隙度和元素均匀性综合性能最平衡的混合粉末, 因为它具有最高的松装密度, 以及小于 B 的 D_{50} 粒径。由此可见, 在混合粉末中, 增大不同种类球形粉末之间的粒径差异有助于将不同的元素粉混合均匀, 同时保证打印质量, 而为了增加粒径差而过度提高非球形粉含量时, 会大幅降低打印质量, 增加孔隙度。Duan 等^[9]将 D_{50} 粒径为 43 μm 的球形 Ti 粉和 D_{50} 粒径为 20 μm 的球形 Mo 粉混合, 促进了混合粉的均匀性且保证了熔点较高的 Mo 粉较易熔化, 结合较高的激光能量输入密度实现了 Ti12Mo 合金激光粉床熔融打印件的元素均匀分布。

混合粉末中粒径过小的元素粉末颗粒容易团聚, 反而有可能增大混合粉末的不均匀性。为此, Simonelli

等^[10]研究了采用卫星粉方式混合的元素混合粉对原位合金化的影响。将 Ti, Al, V 粉以 90:6:4 的质量比混合, 其 D_{50} 粒径分别为 67, 6, 21 μm , 为了将粒径较小的 Al 和 V 粉附着于 Ti 粉表面, 实现大小粉末的均匀混合, 在混合粉末中加入聚乙烯醇 (PVA) 浓度为 2.7% 的水溶液, 在混合罐中进行湿法混合, 然后烘干, 从而实现了大小粉末的卫星粉方式混合, 如图 5 所示。对混合粉末进行激光粉床原位合金化打印, 打印工艺与预合金粉末相同: 激光功率 82 W, 扫描线宽 90 μm , 层厚 40 μm , 扫描速度 500 mm/s。与未实现卫星粉混合的简单混合粉末的打印件对比, 元素偏聚显著减小, 卫星粉混合法得到的显微组织与预合金粉的显微组织类似, 但仍然未实现与预合金粉相同的均匀元素分布, 如图 6。

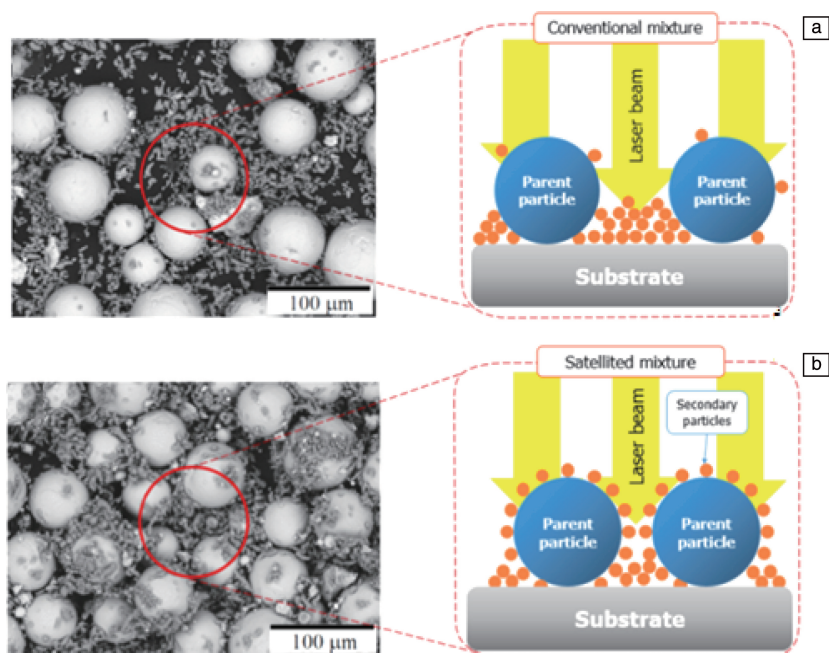


图 5 背散射扫描电镜照片显示 Ti、Al 和 V 在简单混合粉末(a)和卫星粉末(b)中的分布及示意图(较大的 Ti 颗粒被较小的 Al 和 V 颗粒包围)^[10]

Fig. 5 Backscattered SEM images showing the distribution of Ti, Al and V in simply mixed blend (a) and satellited powders (b) (larger Ti particles are decorated by smaller particles of Al and V)^[10]

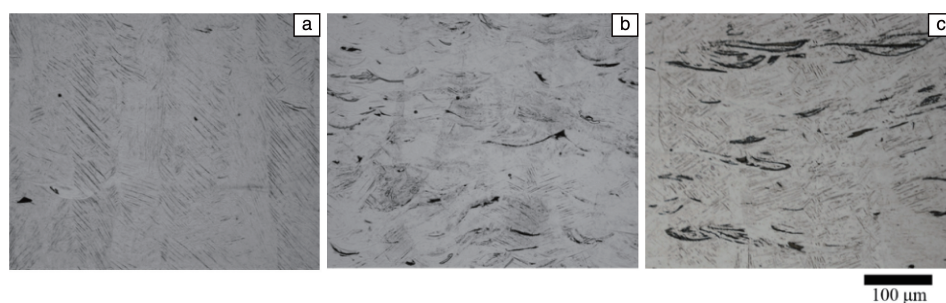


图 6 预合金粉末打印件(a)、简单混合粉末打印件(b)、卫星粉末打印件(c)样品的光镜照片^[10]

Fig. 6 Optical micrographs showing the typical microstructures of the frontal plane of the samples deposited from pre-alloyed feedstocks (a), simply-mixed feedstock (b), and satellited feedstocks (c)^[10]

除了传统的振动混合或旋转混合方式外,对混合粉进行球磨混合可以进一步促进混合均匀性。Khademzadeh 等^[11, 12]将非球形 Ni 和 Ti 元素混合粉进行球磨混合,不仅促进了混合均匀性,而且在混合过程中实现了机械合金化,促进了 NiTi 相的形成,从而减小了后续同轴送粉激光打印过程中形成混合金属熔池所需的能量,从而使打印速度提高了 3 倍。需要指出的是,球磨过程有可能破坏粉末的球形度,但对于用于同轴送粉激光打印的非球形粉末来说,影响较小。球磨混合非常有利于促进微米级球形粉和纳米粉末的均匀混合, Lu 等^[13]将高熵合金 CoCrFeMnNi (15~53 μm) 和 2% TiC (质量分数, 粒径 50 nm) 这 2 种粉末用球磨法混合, TiC 纳米粉末均匀附着于主粉末表面(图 7 所示),且主粉末球形度没有破坏。基于这种混合粉末,采用激光粉床熔融(功率 160 W、扫描速度 800 mm/s、层厚 30 μm 、线宽 50 μm)制备了打印件,相对于不添加 TiC 纳米粉的纯 CoCrFeMnNi 粉末打印件,混合粉末打印件的致密度得到提高。这是由于加入纳米颗粒提高了主颗粒表面粗糙度,且纳米颗粒对激光吸收大,降低了激光反射以及打印飞溅。

2.2 打印工艺对打印件的影响

混合粉末的激光或电子束熔融过程是原位合金化成败的关键过程。在这个过程中打印工艺决定着微熔池几何形状、尺寸、熔池之间重熔次数、熔池温度等熔化特征,进而制约着熔池内部及熔池之间混合元素的均匀分布、难熔颗粒的彻底熔化、易挥发元素的损失以及熔池内部气孔的消除等原位合金化增材制造方法的关键问题。

在混合粉末的激光熔融过程中,提高打印件的层间重熔次数可以有效促进熔池的成分均匀性及消除未熔颗粒,这与电弧熔炼过程中通过多次重熔促进合金锭子均匀性的机理一致。

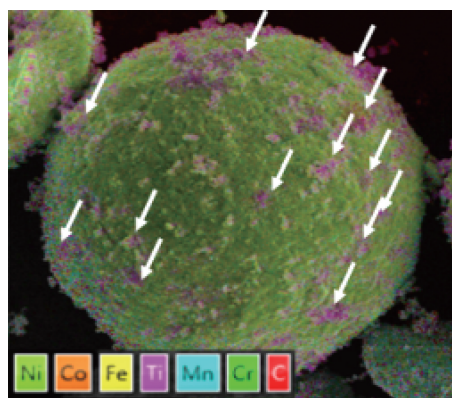


图 7 高熵合金(HEA)+TiC 混合粉末颗粒表面的元素分布,显示了 TiC 纳米颗粒(白色箭头所示)均匀分布于 HEA 颗粒表面^[13]

Fig. 7 Element distribution of high entropy alloy (HEA) + TiC mixed powders, indicating the uniform distribution of TiC nanoparticles (marked by white arrows) on the surface of HEA powders^[13]

Duan 等^[7]对 Ti-12Mo-6Zr-2Fe 成分的球形元素混合粉进行了粉床激光熔融打印(激光功率 300 W, 扫描速度 1000 mm/s, 扫描线宽 75 μm , 层厚 20 μm), 熔池深度和宽度分别为 $(379 \pm 15) \mu\text{m}$ 和 $(91 \pm 4) \mu\text{m}$, 由于其层厚是 20 μm , 因此每层都经历了多次重熔, 多次重熔工艺有效保证了高熔点 Mo 颗粒的彻底熔化以及其他成分的均匀, 如图 8 所示。进一步结合棋盘扫描的整体策略最终使打印件致密度达到 99.8%。

然而提高层间重熔次数往往需要提高激光输入能量, 这往往会导致熔池温度过高, 造成一些易挥发元素的损失。Chen 等^[14, 15]采用激光粉床熔融打印 CoCrFeMnNi 预合金粉时, 仅需要激光能量输入体密度达到 $60 \text{ J}/\text{mm}^3$ 就可达到最高致密度, 而将 Mn 元素粉与 CoCrFeNi 预合金粉混合打印制备 CoCrFeMnNi 高熵合金时, 则需要激光能量输入体密度达到 $260 \text{ J}/\text{mm}^3$ 才能获得比较深的熔池,

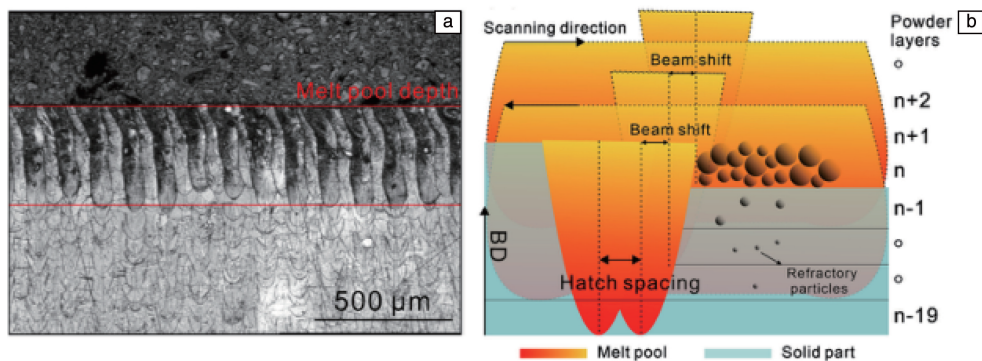


图 8 采用棋盘扫描策略打印的 Ti-12Mo-6Zr-2Fe 合金的侧面顶端熔池形貌光学照片(a), 激光重熔过程中元素分布均匀化的示意图(b)^[7]

Fig. 8 The optical microscopy image of the side section of the Ti-12Mo-6Zr-2Fe alloy manufactured by the chess scanning strategy showing the melt pool morphologies of the top layer (a), the schematic represents the homogenisation mechanism during the laser remelts (b)^[7]

从而通过层间多次重熔保证元素均匀。此时 Mn 挥发严重, 含量从混合粉末中的 21.53% 降至打印件中的 16.67% (原子数分数), 但打印件致密度达到最大。Hou 等^[16] 基于等物质的量之比混合的 Fe, Co, Cr, Ni 元素混合粉通过激光粉床熔融工艺原位合金化制备了 FeCoCrNi 高熵合金块体, 发现打印能量输入增大到 104 J/mm^3 时致密度最大, 而当能量输入进一步增大到 223 J/mm^3 时才能完全消除未熔 Cr 颗粒, 但此时引起 Cr 含量的损失, 且致密度略微降低。为了解决高能量输入下元素损失的问题, 可以对同一粉末层进行低能量二次重熔, 同样可以提高层间重熔次数, 且不损失元素。Brodie 等^[17] 采用激光重熔策略原位合金化制备了 Ti25Ta 合金, 大幅减少了未熔 Ta 颗粒, 且避免了高能量输入导致的匙孔和元素蒸发。

除了增加重熔次数可以改善均匀性外, 增大熔池尺寸也可提升元素均匀性, 因为熔池越大, 可容纳的混合元素粉成分越接近于设定值, 将其全部熔化混合有利于促进元素均匀性提升。Huang 等^[18] 研究了激光粉床熔融的功率、速度和激光光斑形貌对原位合金化 Ti34Nb 的孔隙、夹杂和微观结构演化的影响。结果显示, 宽束斑(束斑直径 $200 \mu\text{m}$)和高功率高速度(950 W, 900 mm/s)短条带宽的扫描策略形成了一个大的单独条带熔池, 如图 9 所示, 其移动缓慢, 具有低深宽比, 大和慢的熔池允许 Nb 高效熔化, 最小化了未熔颗粒, 同时低深宽比防止了匙孔出现。由于同轴送粉激光打印熔池大, 不同粉末比例可根据送粉速度灵活调配, 因此被普遍用来进行原位合金化打印。Haase 等^[19] 采用同轴送粉激光打印工艺原位合金化制备了强度高于铸态试样且塑性良好的 CoCr-FeMnNi 合金, Co, Cr, Fe, Mn, Ni 元素粉的粒径范围 $45\sim90 \mu\text{m}$, 激光直径 1.2 mm, 功率 370 W, 沉积速度 800 mm/min, 粉末流速 2 g/min。由于毫米级的激光直径远大于粉末粒径, 因此产生的毫米级熔池可以容纳足够多的混合粉末, 从而更容易避免混合粉末中不同元素粉末颗粒在亚毫米范围内的不均匀分布造成的打印件成分不均匀。Wang 等^[20] 采用同轴送粉激光打印工艺原位合金化制备了 AlCoCrFeNi 高熵合金, Al, Co, Cr, Fe 和 Ni 元素粉的粒度范围尺寸为 $50\sim150 \mu\text{m}$, 激光功率为 800 W, 激光直径为 3 mm, 扫描速度为 800 mm/min, 层厚为 0.25 mm。打印获得了完全由 FCC 相组成的组织, 说明原位合金化工艺成功实现了合金的高熵化。Wang 等^[21] 采用同轴送粉激光熔融工艺基于粒度范围 $45\sim150 \mu\text{m}$ 的 Ni, Cr, Mo, Nb 和 Fe 元素粉原位合金化制备了 Inconel 625, 激光直径为 0.45 mm, 激光功率为 220 W, 进粉速度为 2.3 g/min, 扫描速度为 500~1100 mm/min。当扫描速度为 500 mm/min 时, 打印件中的大部分高熔点颗粒熔化, 在打印态下, 在最低激光扫描速度下获得的原位合金化

Inconel 625 的力学性能与相同直接能量沉积法 (direct energy diposition, DED) 工艺条件下使用预合金粉末获得的打印件性能基本相同。原位合金化过程中相对高熔点元素颗粒的完全熔化是一大难点。Bosio 等^[20] 对质量比为 96:4 的 AlSi10Mg (D_{50} 粒径 $40.3 \mu\text{m}$) 和 Cu (D_{50} 粒径 $6.5 \mu\text{m}$) 球形混合粉进行了激光粉床原位合金化熔融制备, 激光功率、扫描速度、层厚和扫描线宽分别为 170 W、1000 mm/s、30 μm 和 0.14 mm。可能由于激光功率过小, 且这 2 种粉末熔点差距过大 (483°C), 熔池过浅(熔深 $50 \mu\text{m}$, 熔宽 $120 \mu\text{m}$), 打印件中存在 Cu 的未熔颗粒和偏聚。为了解决这个问题, 对打印件进行了 515°C 热处理, 实现了 Cu 元素的均匀化, 这也是解决高熔点元素均匀化分布的一种手段。

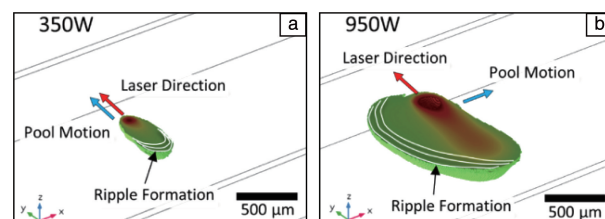


图9 模拟的熔池温度云图, 反映了单个条带下熔池的演变, 打印参数分别对应于激光功率 350 W (a) 和 950 W (b) 的样品^[18]

Fig. 9 Simulated temperature profile snapshots, which represents the melt pool evolution in a single stripe during laser scanning with printing parameters corresponding to 350 W (a) and 950 W (b) samples^[18]

2.3 元素粉成分、高熔点粉末含量等对打印件性能的影响

原位合金化增材制造的难度随着混合粉末中难熔元素颗粒的熔点和含量的增加而提高, 例如对于在医用生物材料中有应用前景的高强度低模量 Ti-Nb-Mo 材料的原位合金化打印来说, 当高熔点 Nb 和 Mo 粉末含量低于 20% (原子百分数) 时, 采用常规的激光粉床熔融工艺并增大激光功率就可以完全消除未熔颗粒, 并保持较低的孔隙率^[7, 9], 而当 Nb 或 Mo 含量达到约 35% (原子数分数) 时, 需要更高的激光能量才能消除未熔颗粒。但是, 过高的激光能量易导致熔池深宽比过高, 引起匙孔孔隙。为了解决这个问题, Huang 等^[18, 23] 采用条带扫描的特殊方法获得了较大且熔深较浅的熔池和较慢的熔池移动速度, 才同时解决了未熔颗粒和匙孔孔隙的问题。类似地, 高熔点 TiC 纳米颗粒在混合粉末中的含量对打印质量也有显著影响。当 CoCrFeMnNi+TiC 混合粉中的 TiC 纳米颗粒含量为较低的 2% (质量分数) 时, 基于激光粉床熔融的打印效果良好, 致密度达到 99.7%, 打印件的室温拉伸强度达到 1022 MPa, 延伸率 22%^[13]。而当 CoCrFeMn-Ni+TiN 混合粉中的 TiN 纳米粉末含量达到 5% (质量分

数)时,基于激光粉床熔融的打印效果急剧恶化,致密度仅达到 95%,室温强度 1036 MPa,而延伸率劣化至 12%^[24]。有时高熔点颗粒的含量被有意地增加以产生未熔颗粒。Mendoza 等^[25]专门将 Ti+W 混合粉中的 W 粉含量从 5%增加至 25% (质量分数)以在激光粉床熔融过程中保留较多的未熔 W 颗粒,这些弥散分布的 W 颗粒起到了细化 Ti 晶粒的作用。

2.4 基于原位合金化打印具有成分波动或梯度的合金复合材料研究

常规的原位合金化增材制造研究的目标是消除元素粉混合不均匀及后续打印缺陷导致的成分不均匀,使其微观组织和性能达到预合金粉打印件的水平。然而原位合金化工艺也可以用来制备具有成分不均匀性或梯度的合金材料,以满足特殊的应用或科研需求。FCC-BCC 双相不锈钢具有良好的抗腐蚀性和强度匹配,其传统制备工艺是经过高温热处理实现双相组织,但增材制造的复杂几何结构不利于后续高温热处理。为此, Li 等^[26]采用平均粒径 30~39 μm 的 22Cr+6%Ni (质量分数)合金混合粉,基于激光粉床熔融工艺制备了 Ni 成分分布不均匀的

打印件,在高 Ni 含量部位形成 FCC 相,而低 Ni 含量部位形成 BCC 相,如图 10 所示,从而不需要经过热处理就形成了双相不锈钢打印件。为了促进 Ni 含量的波动,设置了较小的铺粉层厚(15 μm)以促进粉床 Ni 含量不均匀,以及较大的扫描线宽(120 μm ,束斑直径 50 μm)和较小的激光功率(90 W)以减小熔池之间的重叠及重熔,这些都促进了打印件 Ni 成分的波动。他们还基于混合粉中 Ni 粉末之间的平均距离和熔池尺寸推导了单个熔池中 Ni 元素浓度分布概率,如公式(1):

$$P(x = k) = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!} \quad (1)$$

其中, λ 为单个熔池中的 Ni 颗粒平均捕集率,正比于混合粉中 Ni 颗粒之间的平均距离和熔池尺寸之比的平方。 k 是假设熔池中捕集到 Ni 颗粒的数量。

基于公式(1)可以推导出打印件中的 Ni 元素浓度分布累积概率图,如图 11 所示,计算结果与 EDS 分析结果一致,基于上述公式建立的不同打印参数下的 Ni 浓度概率积累曲线表明打印速度越快(熔池直径越小),熔池重叠率越小,则 Ni 浓度散布区越大。

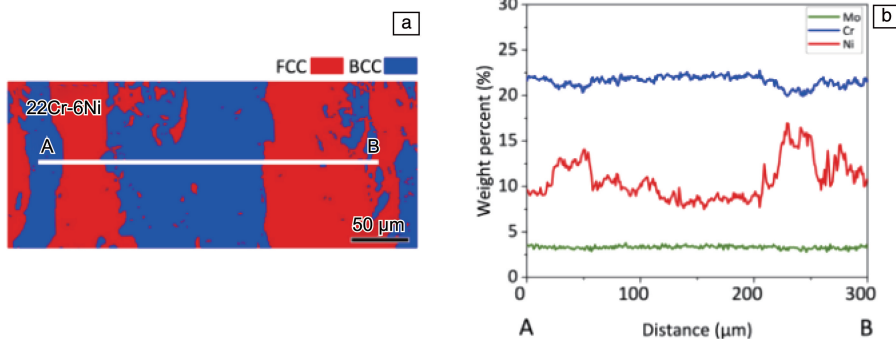


图 10 对打印件 BCC 相和 FCC 相的 EDS 元素线扫描揭示了 Ni 元素浓度在两相之间的波动^[26]

Fig. 10 Energy dispersive spectroscopy (EDS) line scanning across BCC and FCC regions in the as-built state showing the spatial distribution of elements^[26]

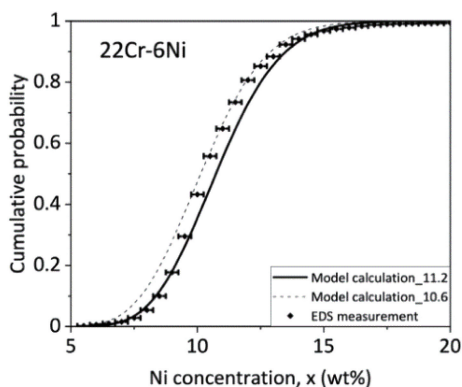


图 11 Ni 元素浓度分布累积概率的测量曲线与计算曲线对比^[26]

Fig. 11 Cumulative probability distribution for Ni measured experimentally using EDS and calculated by model^[26]

Melia 等^[27]采用同轴送粉激光熔融工艺原位合金化打印了具有 Mo, Nb, Ta, W 梯度成分的 MoNbTaW 难熔高熵合金,通过分别独立调节 Mo, Nb, Ta, W 粉末的送粉速率达到控制打印件中各元素含量从 0~100%的成分梯度变化。对具有不同元素配比的局部区域进行了微观组织、化学成分、显微硬度的表征,建立了成分-性能关系,验证了基于同轴送粉激光熔融工艺原位合金化进行高熵合金成分的高通量研究的可行性。Zhao 等^[28]基于激光粉床熔融工艺原位合金化打印了具有 CoCrFeNiTi_x ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6$) 成分的 Ti 成分阶梯分布的试样,探索了 Ti 含量对高熵合金性能的影响。将 4 种 Ti 成分的混合粉末依次放置于料仓中,进行连续打印,打印过程如图 12 所示。制备出含有 4 种 Ti 成分区域的试样,高

20 mm, 其中每种成分的试样高度占 5 mm。分析表明, 随着 Ti 含量增加, 基体 FCC 相中的体心立方相、Laves 相和 χ 相的含量越来越多, 导致硬度强度和耐磨性逐渐增加, 但当 Ti 含量的 x 值大于 0.4 时, 打印件出现裂纹。这项研究通过原位合金化制备梯度材料的方法确定了 Ti 在 CoCrFeNiTi_x 合金中的最佳成分范围。

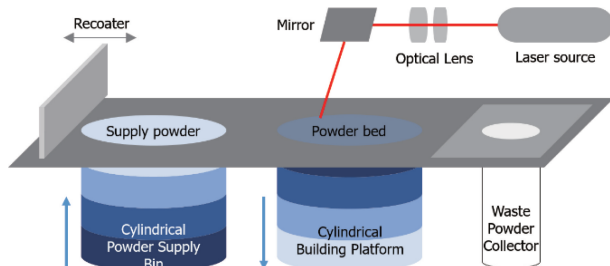


图 12 粉床激光打印原位合金化制备梯度材料过程中的供粉系统^[28]

Fig. 12 Schematic illustration of the powder feeding system of the LPBF apparatus used for producing the graded coupons^[28]

2.5 原位合金化粉床激光熔融过程的数值模拟研究

对原位合金化制造过程进行有限元模拟有助于加深工艺参数对多种元素熔化混合过程的影响及机制研究。目前对于元素混合粉激光熔融过程的数值模拟还处于起步阶段。Tang 等^[29]基于流体体积法和计算流体力学, 成功建立了粉床激光熔融过程的多物理多材料模型, 这个模型考虑了表面张力、马朗格尼剪切力、反冲压力、成分扩散等多个物理参数。对 Ti(50%)+Nb(50%)混合粉的粉床激光单道扫描过程进行了模拟, 结果表明相较于低激光功率(150 W)造成的熔池传导主导熔化模式, 高激光功率(300 W)导致的熔池匙孔主导熔化模式显著提高了熔池中的成分均匀性, 如图 13a 和 13b 所示。在较高的能量密度下, 激光导致的金属蒸汽反冲压力可以在熔池内产生较强的流动动力, 且熔池存在时间较长, 这都促进了 Ti 和 Nb 的混合。另一方面, 高能量密度会引入匙孔孔隙, 如图 13c 所示。因此, 应避免使用过高的激光功率来抑制孔隙的形成。由于 Nb 粉末的分布不均匀, 熔化过程中匙孔深度也不一致。Nb 粉聚集的位置匙孔深度会减小。减小混合粉末颗粒尺寸和增大激光束光斑直径有利于提高不同粉末原位合金化的熔池深度。

3 结 语

基于金属粉末熔融增材制造的原位合金化方法已经在高熵合金开发、人体植入物新型合金打印件开发、金属-碳化物复合材料打印件开发等领域得到初步应用。混合粉末的形貌、粒径, 混合技术以及包括激光功率、

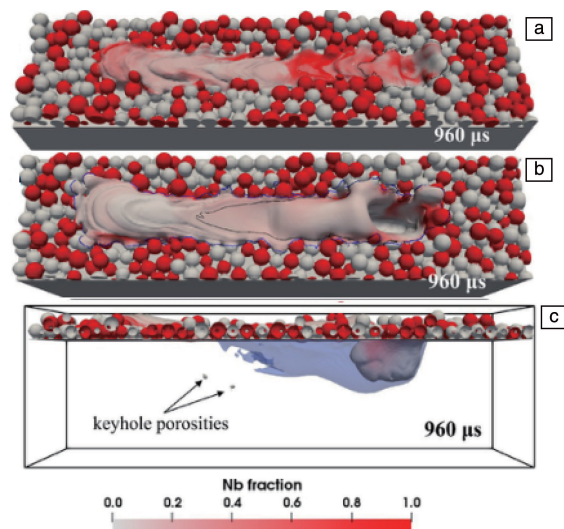


图 13 熔池传导主导熔化模式(a)或匙孔主导熔化模式(b)下扫描轨道的 Nb 含量分布图, (c)匙孔主导熔化模式下匙孔孔隙的形成^[29]

Fig. 13 Nb distribution during in-situ alloying of Ti and Nb powder particles at conduction mode (a) or keyhole mode (b) of melting pool, (c) the keyhole pore formation during the melting process under keyhole mode^[29]

束斑直径等在内的打印工艺对原位合金化效果的影响也得到了研究。研究表明, 提高不同粉末之间粒径级差并且保证流动性有利于获得成分均匀及致密度高的打印件。当混合粉末中高熔点颗粒含量较低或熔点差距较小时, 可基于激光粉床熔融工艺进行原位合金化打印, 并通过提高激光功率或重熔方法促进高熔点颗粒的熔化及元素分布均匀性。而当混合粉末中高熔点颗粒含量较高或熔点差距很大时, 则经常需要采用熔池较大且熔化时间较长的激光同轴送粉熔融或电子束打印等工艺提高高熔点颗粒的熔化及元素分布均匀性。目前, 基于混合元素粉末打印的原位合金化工艺获得的打印件的孔隙度、元素均匀性以及力学性能与基于预合金粉末的金属粉末熔融增材制造打印件相比, 仍有一定差距。因此, 进一步理解材料物理特征、粉末特征和打印工艺对打印件微观特征的影响非常重要, 需要进一步开发新的打印策略以改进打印效果。透彻理解原位合金化导致的材料成分不均匀性, 并对此加以利用, 开发具有多级成分和组织结构的新型材料也是未来重要的发展方向。基于金属粉末熔融增材制造的原位合金化方法在新材料的高通量开发、低成本高效制造、工程应用中金属及复合零件快速替换等方面的应用方兴未艾, 值得进一步研究。

参考文献 References

- [1] BUCHANAN C, GARDNER L. Engineer Structure[J], 2019, 180:

- 332–348.
- [2] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, *et al.* *Acta Materials*[J], 2016, 117: 371–392.
- [3] 杨俊伟, 汤海波, 田象军, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(9): 3316–3331.
- YANG J W, TANG H B, TIAN X J, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(9): 3316–3331.
- [4] MOSALLANEJAD M H, NIROMAND B, AVERSA A, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 872: 159567.
- [5] 朱磊, 吴文杰, 范树迁, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51(6), 2151–2160.
- ZHU L, WU W J, FAN S Q, *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(6): 2151–2160.
- [6] MOOREHEAD M, BERTSCH K, NIEZGODA M, *et al.* *Materials and Design*[J], 2020, 187: 108358.
- [7] DUAN R, LI S, CAI B, *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2021, 37: 101708.
- [8] MARIUS S K, WILLIAM J R, DEJAUNE J, *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2021, 807: 140849.
- [9] DUAN R, LI S, CAI B, *et al.* *Composites Part B*[J], 2021, 222: 109059.
- [10] SIMONELLI M, ABOULKHAIR N T, COHEN P, *et al.* *Materials Characterization*[J], 2018, 143: 118–126.
- [11] KHADEMZADEH S, PARVIN N, BARIANI P F, *et al.* *Engineering Manufacturing*[J], 2015, 16: 2333–2338.
- [12] KHADEMZADEH S, PARVIN N, BARIANI P F, *et al.* *Metallurgical Materials International*[J], 2015, 21: 1081–1090.
- [13] LU T, YAO N, CHEN H, *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2022, 56: 102918.
- [14] CHEN P, YAO X, MOATAZ M. *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 123: 123–135.
- [15] CHEN P, LI S, ZHOU Y, *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 43: 40–43.
- [16] HOU Y, SU H, ZHANG H, *et al.* *Metals*[J], 2021, 11: 942.
- [17] BRODIE E G, MEDVEDEV A E, FRITH J E, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 820(15): 153082.
- [18] HUANG S, NARAYAN R L, TAN J, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 204(1): 16522.
- [19] HAASE C, TANG T, MARKUS B, *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 688: 180–189.
- [20] WANG R, ZHANG K, DAVIES C, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 971–981.
- [21] WANG J, WANG Y, SU Y, *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2022, 830: 142296.
- [22] BOSIO A F, MANFREDIA D, LOMBARDI D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 904: 164079.
- [23] HUANG S, KUMAR P, YEONG Y W, *et al.* *Acta Materialia*[J], 2022, 225: 117593.
- [24] LI B, ZHANG L, XU Y, *et al.* *Powder Technology*[J], 2020, 360: 509–521.
- [25] MENDOZA M Y, SAMIMI P, BRICE D A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48: 3594–3605.
- [26] LI H, THOMAS S, HUTCHINSON C. *Acta Materialia*[J], 2022, 226(1): 17637.
- [27] MELIA M A, SHAUN R W, PUCKETT W, *et al.* *Applied Materials Today*[J], 2020, 19: 100560.
- [28] ZHAO Y, LAU K B, THE W H, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 883: 160825.
- [29] TANG C, YAO L, DU H, *et al.* *International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2022, 191: 122855.

(编辑 张雨明)