

难熔金属增材制造研究进展

丁红瑜, 尹衍军, 关杰仁, 陈超, 蒋志勇, 王自力

(江苏科技大学 海洋装备研究院, 江苏 镇江 212003)

摘要: 难熔金属具有熔点高、高温性能良好的特点, 是发动机、燃气轮机、火箭、导弹等高温服役工况条件下不可或缺的材料, 在军事装备领域和国民经济生活中都发挥着十分重要的作用。然而也正是因为高的熔点和导热系数, 导致其加工制备十分困难。增材制造技术是近年来发展起来的一项先进制造技术, 具有很多独特的优点, 为难熔金属的加工提供了一种可选途径。本文概述了钨及钨合金、多孔钽、钨合金、钼合金、难熔高熵合金等难熔金属增材制造方面的研究现状及最新进展, 以期对相关领域的研究提供参考。

关键词: 难熔金属; 钨及钨合金; 多孔钽; 难熔高熵合金; 增材制造

中图分类号: TG146.4^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2237-07

随着科技的发展, 很多零件的服役环境越来越苛刻, 如超高温/低温, 强腐蚀性、强磁场、强辐射等, 对材料的性能提出了更高的要求。例如, 发动机、燃气轮机、火箭、导弹等用到很多需要耐高温的部件, 此时难熔金属便有了用武之地。

难熔金属, 顾名思义就是熔点很高的金属, 其熔点普遍在2000 °C以上, 主要包括W、Nb、Mo、Ta、V、Re等6种金属元素, 以及以这些元素为主的高熔点合金^[1]。然而也正是因为其熔点高, 导热系数高的特点, 使得加工制备十分困难, 对加工设备、工艺控制提出了很高的要求。为了解决难熔金属的加工制备难题, 包括微波烧结、放电等离子烧结、金属注射成型、热等静压、增材制造等一系列技术都被开发出来^[1,2]。其中, 近年来快速发展的增材制造技术是一项先进的绿色智能制造技术, 在航空航天、汽车模具、船舶制造等领域获得了广泛应用^[3,4]。

增材制造技术有很多分支, 适用于金属材料加工的主要包括激光送粉直接制造(又称激光近净成形, 激光直接沉积等; laser engineered net shape, LENS)、电子束熔丝成形(electron beam freeform fabrication, EBF3)、电弧增材制造(wire and arc additive manufacturing, WAAM)、激光选区熔化(selective laser melting, SLM)、电子束选区熔化(selective electron beam melting, SEBM)等方法。其中, 前3种技术(LENS、EBF3及WAAM)为同步成形技术, 其特点是金属粉末/丝材与加工热源(激光/电子束/电弧)同时到达加工点

位, 材料进给与成形加工过程同步进行; 这些工艺能够生产结构尺寸较大的零件(可达1 m以上, 最大高度可达3 m以上), 但尺寸精度相对较低, 后续需要进一步机械加工以获得最终所需零件; 后2种技术(SLM和SEBM)属于粉末床成形制造方法, 其特点是铺粉过程与加热成形过程交替进行, 所能成形的零件较小(目前普遍不超过1 m), 不过表面质量好, 尺寸精度高, 后续无需或仅需少量机械加工即可使用。

相比于粉末冶金等传统加工技术, 增材制造技术在难熔金属的加工方面具有明显的优势, 如: 近净成形, 能成型复杂零件的特点使得制件尺寸接近最终零件, 减少了加工余量, 材料利用率高, 节省了原材料; 加工流程简化、缩短, 提高了生产效率; 由于其加热/冷却速度快, 组织细小, 制件性能更好, 等等。本文根据材料进行分类, 概述了难熔金属增材制造方面的研究现状及最新进展, 以期对相关领域的研究提供参考。

1 钨及钨合金增材制造

钨的熔点高达3420 °C, 钨及钨合金具有熔点高、硬度高、耐摩擦、抗辐照损伤等特点, 在火箭发动机热端部件、核反应堆材料等方面有重要应用。但也存在制造工艺复杂、成本高、难以成形复杂零件等问题。近年来, 学者们对钨及钨合金的增材制造开展了研究, 主要包括纯钨(W)、钨铜(W-Cu)、钨镍(W-Ni)、等二元合金、钨镍铜(W-Ni-Cu)、钨镍铁(W-Ni-Fe)

收稿日期: 2020-06-15

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFC0310400); 江苏省自然科学基金青年基金项目(BK20190979); 江苏省双创计划项目(1174901901)

作者简介: 丁红瑜, 男, 1984年生, 博士, 助理研究员, 江苏科技大学海洋装备研究院, 江苏 镇江 212003, E-mail: dinghongyu2018@just.edu.cn

等三元合金以及钨基复合材料等几大类。

清华大学的周鑫、刘伟等^[5]采用 SLM 工艺研究了纯钨单层铺粉熔化/凝固行为,发现凝固过程十分迅速,具有快速凝固球化的倾向;经过基板表面黑漆处理,调整激光点距,作用时间等工艺参数优化能获得较好的熔化轨迹。钢铁研究总院的谢琰军等^[6]在优化的工艺参数条件下,采用 SLM 工艺制备了致密度为 97%的纯钨样品。中南大学的牛朋达等人^[7]研究了能量密度对 SLM 制备纯钨的影响,发现成形后的组织为细小的等轴晶,晶粒尺寸小于 1 μm ;当激光能量密度增大后,致密度和显微硬度都随之增大,最大致密度可达 75%,显微硬度(HV)为 4850 MPa,远高于粉末冶金制品。韩国浦项科技大学的 Jeong 等人^[8]采用 LENS 技术制备了高度为 110 mm 的纯钨管材,相对密度达到 98.4%,硬度为 3.9 GPa,显示出良好的应用前景。西北有色金属研究院的杨广宇等^[9]则采用 SEBM 技术制备纯钨试样,样品致密度可达 99.5%,并且裂纹等成形缺陷得到了有效控制。天津工业大学的谢继昌等^[10]在低活化钢表面采用 LENS 技术制备了厚度为 1~4.5 mm 的钨涂层,与基体冶金结合良好,且发现整体钨含量为 80% (质量分数)的沉积层在 450 $^{\circ}\text{C}$ 时涂层与基材的热导率相匹配。为进一步提高制件的性能,清华大学的 Chen 等^[11]对 SLM 制造的纯钨进行了热等静压处理,发现样品的导热系数达到 $146 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$,较处理前提高了 16%,同时部分微裂纹也因愈合而减少。

南京航空航天大学的戴冬华等^[12]对 SLM 制备 W-Cu 复合体系熔池的温度场,速度场等进行了模拟,建立了激光功率与 W 颗粒间的关联。北京大学第三人民医院的 Song 等人^[13]采用 SLM 工艺制造了 W-Cu 薄壁墙结构,随着工艺参数的改变,墙的厚度在 123~276 μm 间变化。大连交通大学的刘政泓等人^[14]采用 LENS 技术成形 W(25)Cu 复合材料部件,通过工艺参数优化,制得的材料表面平整,微观组织均匀,密度为 $11.78 \text{ g}/\text{cm}^3$,显微硬度(HV)平均值为 3200 MPa。新加坡南洋理工大学的 Zhang 等^[15]采用 SLM 技术研究了 W-Ni 合金的增材制造,发现随着 Ni 含量的提高,组织由棒状组织逐渐演变为枝晶,蜂窝状组织,且溶体粘度增加,制件密度增加。

新加坡南洋理工大学的 Zhang 等^[16]采用 SLM 技术研究了 W-Ni-Cu 合金的增材制造,发现当激光功率较小时, W 作为骨架没有熔化, Ni-Cu 熔化可作为粘接剂。制件的硬度与粉末层厚有关,层厚会影响到激光的吸收状态以及粉末中气体的逃逸情况。他们还对比 W-Ni-Fe 合金 SLM 增材制造过程进行了仿真模拟。结果表明:

较小的层厚,较窄的扫描间距,较慢的扫描速度有利于提高粉末床的温度,甚至可以达到 W 的熔点,随后的实验也证实了这一点^[17]。西北有色金属研究院的杨广宇等^[18]采用 SEBM 技术制备了 90W-7Ni-3Fe 合金零件,研究了线能量密度与合金致密化及性能间的关联。北方工业大学的马诗雨等^[19]同样研究了 90W-7Ni-3Fe 这一合金,不过采用的是 LENS 工艺,发现样品的致密度最高可达 99.6%;与液相烧结工艺相比较,微观形貌类似,硬度和抗拉强度较高,但延伸率偏低。

南京航空航天大学的顾冬冬等^[20]采用 SLM 制备 W-C-Ni 三元合金体系中原位析出了 WC 颗粒,且随着激光能量密度的提高, WC 颗粒发生粗化,宽度和厚度均增加,从而制得 W 基复合材料。他们还在 W 中添加纳米 TiC,发现 TiC 组分可以固溶到 W 基体中,当激光能量密度适宜时,最高致密度可达 94.7%,且其硬度高,耐磨性好^[21]。

为了解决钨及其合金制备设备昂贵、原料要求高、环境苛刻、成形温度高等问题,上海大学的谢海林等^[22]将高分子材料与金属粉末复合后再进行熔融打印(FDM)制备钨基复合材料,并对工艺参数(如固含量、打印温度、供给压力、环距、层高等)进行了优化。该课题组采用 3D 冷打印技术制备的 90W-Ni-Fe 合金零件,经过工艺优化后烧结体的致密度可达 94.83%^[23],这对于钨的成形是一个很好的探索。美国 Clemson 大学的 Carrillo 等人^[24]研究了采用聚合物前驱体增材制造 WC 的方法,发现脱胶后,制件为多孔结构,且容易变形,制件性能的改善还有待进一步研究。美国 Starck 公司的 Stawovy 等人^[25]研究了钨基重合金粘接剂打印工艺,发现烧结收缩率为 18%~19%,与传统工艺相当;最终制品符合 ASTM B777 规范。

增材制造钨构件的应用之一是作为 γ 射线探测器用单针孔准直器。由于精密成形的特点,采用这种工艺可以在 40 mm 长的探测器上制造直径仅 0.5 mm 的孔,较小的孔径能保证探测精度更高^[26]。不过这么小的孔采用传统加工方法很难制造,显示出增材制造技术的独特优势。

总结上述文献成果可知,近年来有关钨及钨合金的增材制造取得了较好的研究成果。由于增材制造快速加热,快速冷却的特点,获得的组织细小(部分晶粒小于 1 μm),相比于粉末冶金等传统制备方法,制件的硬度高、致密度高(部分样品的致密度达到 99.5%及以上),表现出良好的应用前景。目前的研究重点在于如何通过工艺优化提高制件的致密度,避免产生裂纹、气孔等缺陷,从而控制凝固组织,提升零件性能;开发低成形温度条件下的新型工艺路线等。

2 多孔钽增材制造

钽(Ta)是一种生物相容性很好的材料,纯钽应用于骨科医疗领域已有80多年历史。然而,钽的弹性模量比人体骨组织大得多,为解决二者弹性模量匹配问题,发展了多孔钽。由于个体差异性,标准化的多孔钽产品不能很好满足每个患者的个性化需求^[27]。而增材制造技术具有个性化定制生产的特点,能最大程度契合每位患者的实际需求,因而受到了广泛关注。

苏州大学的李洋等^[28]于2015年采用SLM技术制备了生物医用多孔金属材料,对其工艺参数进行了优化,研究表明:多孔钽表面的细胞增殖能力强于多孔Ti6Al4V及多孔316L不锈钢。而后,重庆医科大学的苏可欣等^[29]设计了参数相同(包括丝径、孔径、孔隙率等)的多孔钛和钽试样,发现钽的弹性模量较小,更接近松质骨,二者在短期内的细胞相容性及成骨分化能力方面没有明显区别。大连理工大学的谢辉等^[30]则以多孔碳化硅材料为支架,采用化学气相沉积技术制备了多孔钽金属材料,并在临床对股骨头坏死患者进行治疗,发现这一方法能有效清除坏死骨,促进了新骨再生,取得了满意的疗效。

尤其值得一提的是,2016年由第三军医大学牵头承担的国家重点研发计划项目“个性化多孔钽植入假体粉末床电子束增材制造关键技术和临床应用”获得立项,主要研制面向个性化多孔钽植入假体的粉末床电子束增材制造装备与技术,项目负责人为杨柳教授^[31]。在该项目支持和引领下,团队取得了多项相关成果。如中南大学团队研究发现:在采用优化后的SLM工艺参数时,增材制造钽的致密度最高可达96.92%;显微硬度(HV)从1200 MPa提高到4450 MPa,抗拉强度从310 MPa提升至739 MPa,较粉末冶金产品均提升了2倍以上^[32]。团队还攻克了个性化多孔钽设计、钽粉制备^[33]、3D打印设备及工艺等具有一系列具有自主知识产权的关键技术。2017年完成全球首例个性化3D打印多孔钽假体植入人工全膝关节置换翻修术,目前已累计完成27例3D打印多孔钽临床试验研究。

此外,多孔钽增材制造的标准化工作也有了积极进展。2019年7月,第2批3D打印医疗器械团体标准制定会议在上海召开。由3D专委会组织的第2批3D打印医疗器械团体标准制定工作所确定的10个项目中,有2项与多孔钽的增材制造密切相关,分别是《人体植入用增材制造多孔钽原料粉末》以及《3D打印多孔钽临床应用》。标准缺失一直是增材制造应用于产业发展的主要问题,如今,随着相关标准的制定和实施,3D打印技术能够更好地促进医疗器械的发

展,造福患者。

由于钽的熔点很高,为了实现增材制造过程,部分研究学者不再依赖高能束流熔化-凝固这一固定的技术路线,而是另辟蹊径。例如,西安交通大学的Zhao等人^[34]采用凝胶成型的方法制备了Ta₂O₅前驱体,烧结获得Ta₂O₅多孔骨架,随后采用电化学还原的方法制得多孔钽。体外测试表明,该方法获得的多孔钽在生物毒性、促进细胞粘附和生长等方面均表现良好,机械性能也能满足组织工程支架的要求。北京科技大学的Qin等人^[35]则采用低分子量有机凝胶体系打印了复杂钽构件,表面粗糙度为4 μm,经烧结后表面粗糙度降低至2.8 μm,表面质量进一步改善。这些研究为难熔多孔钽的增材制造提供了新的技术途径。

3 铌、钼等难熔金属增材制造

除钨及钨合金、多孔钽以外,其他难熔金属(如铌合金,钼合金)的增材制造方面也取得了一定进展,不过相对较少。这主要与原料价格、制造成本及应用前景有关。例如,金属铼(Re)由于价格昂贵,成本高,因此研究准入门槛很高,相关研究鲜有报道。

针对铌合金的增材制造,哈尔滨工业大学的刘宝鹏^[36]采用SEBM技术制备了Nb521合金(Nb-5W-2Mo-1Zr),并结合模拟结果对其组织、析出相、微观结构形貌及力学性能进行了系统研究。发现Nb521合金成形件组织中存在条状与点状Nb₂C析出相与点状(Nb, Zr)C析出相,其中(Nb, Zr)C相为冷却过程中由Nb₂C相演变而成。拉伸测试结果表明Nb521合金成形件沿打印方向抗拉强度先降低后升高,为550~650 MPa,高于铸态。中国航发北京航空材料研究院的刘伟等^[37]采用LENS技术制备了Nb-16Si二元合金。结果表明,激光功率对沉积态Nb-16Si合金相组成无明显影响,在激光束的作用下纯Nb粉末与纯Si粉末发生原位反应,直接合成了室温亚稳态的Nb₃Si相和NbSS(niobium solid solution)相。随激光功率的增加,合金中先共晶NbSS相由枝晶状逐渐转变为细小等轴状,其平均尺寸由约50 μm细化至1 μm左右,合金中NbSS+Nb₃Si共晶组织形态由细小的层片状共晶,逐渐转变为纳米级的NbSS相弥散分布在Nb₃Si基体上的不规则共晶。同时,随激光功率增加,沉积试样相对密度由91.1%增至98.5%。维氏硬度由6050 MPa逐渐增加至8980 MPa。

针对钼合金的增材制造,哈尔滨工业大学的袁子凯^[38]研究了电子束熔丝成形(EBF3)制造TZM钼合金的组织性能。TZM钼合金含有0.4%~0.55%Ti, 0.07%~0.12%Zr, 0.01%~0.04%C,余量为Mo(质量

分数), 广泛应用于航空航天、军工等领域。采用电子束熔丝沉积增材制造 TLM 铝合金取得了一定进展, 但也存在很多问题, 包括 Ti 元素烧损严重, 沉积件压缩屈服强度不高; 重熔工艺虽有助于减少气孔, 但会进一步降低压缩性能等。哈尔滨工程大学的庞红等^[39]研究了 SLM 技术制备纯 Mo、Mo-5Co 合金。结果表明, SLM 成形 Mo-5Co 合金的硬度、抗压缩强度优于 SLM 成型纯 Mo, 更优于热压烧结纯 Mo; 在 400 °C 摩擦磨损试验中摩擦系数可达 0.1, 耐磨性很高; 同时, 在 700 °C 显现出较为优良的高温抗氧化性能。奥地利因斯布鲁克大学的 Kaserer 等人^[40]通过在纯 Mo 中添加 0.45% C, 减少了 SLM 成形过程中氧化物的生成, 凝固模式由平面生长转变为柱状生长, 最终组织为 α -Mo 周围包围网状 Mo₂C, 致密度提高 1.9%, 硬度提高 65%, 抗弯曲强度提高 340%, 添加 C 元素合金化起到了改善成形过程, 提升制件性能的作用。

英国克莱菲尔德大学的 Marinelli 等人^[41]采用 WAAM 技术制备了难熔金属梯度结构, 发现由于钽和钨的热膨胀系数差异较大, 二者界面上出现了大量裂纹; 而由于钽和钨的热膨胀系数接近, 钽钨界面上没有裂纹。不过由于熔点的差异, 加上增材制造过程中快速凝固的特征, 梯度结构的成分、硬度并不均匀, 而是呈现梯度变化。

粉末是 LENS、SLM、SEBM 等增材制造工艺的重要原材料, 很大程度上影响着增材制造过程及最终制件的性能。有鉴于此, 中国工程物理研究院的杨家林等^[42]利用球磨方法开展了钒(V)基合金微细粉末的制备试验, 掌握了工艺参数与粉末形貌、粒度分布、热学性质间的关联; 北京科技大学的王建军等^[43]以不规则形状钨粉为原料, 采用射频等离子体技术制备了球形钨(Nb)粉, 发现经等离子球化后, 粉末松装密度、振实密度均提高了约 3 倍, 且表面光滑, 流动性改善, 同时发现加料速率是影响粉末球化率的关键参数之一; 西北有色金属研究院的杨坤等人^[33]也采用射频等离子体技术制备了球形钽(Ta)粉, 经球化处理后, 钽(Ta)粉表面光洁, 内部无空心缺陷, 松装密度提高近 1 倍, 达到了增材制造原材料的要求。关于难熔金属粉末的制备技术进展, 还可参看西安赛隆金属材料有限责任公司金园园等人^[44]近期发表的综述文章。

4 难熔高熵合金增材制造

上述难熔合金均是以某一种难熔金属为主, 其他元素所占比例较少。近年来发展出一类新材料, 称为多组元高熵合金, 这类合金一般包括 5 种或 5 种以上

组元, 且每种组元的原子分数在 5%~35%之间。与传统合金相比, 高熵合金在成分上有鲜明的特点, 在性能上也有很大优势, 例如高强度、高硬度、耐腐蚀、抗磨损、耐辐照、耐高温等, 成为材料科学领域近年来的研究热点之一^[45-47]。

难熔高熵合金是包含较多难熔金属元素的高熵合金, 最早是由美国空军研究实验室的 Senkov 等学者于 2010 年开发出来的, 较早开发的成分包括 WNbMoTa 及 VWNbMoTa 等。Senkov 等人^[48,49]的研究表明, 这 2 种合金在高温下相稳定性良好, 显示出其作为高温合金应用的潜力。

基于此, 近年来有部分学者开展了难熔高熵合金的增材制造研究工作。目前查到在这一方向研究比较深入、系统的主要有 4 个研究团队, 分别是波兰军事科技大学的 Kuncce 团队、德国鲁尔大学的 Henrik Dobbelstein 团队、西安交通大学的李涤尘/张航团队以及贵州大学的周芳团队。

Kuncce 等^[50]较早采用 LENS 工艺制备了 TiZrNbMoV 高熵合金, 研究发现合金的组织与激光能量密切相关, 当激光能量较小时, 组织由 bcc 相, NbTi₄ 相和富含 α -Zr 的析出相组成, 铸态最大吸氢量 2.3% (质量分数), 热处理后降低为 1.78%; 而当激光能量较大, 达到 1 kW 时, 组织由稳定的 bcc 相组成, 铸态最大吸氢量为 0.59%, 热处理后为 0.61%。这一研究表明, 增材制造难熔高熵合金有望应用于储氢领域。

Dobbelstein 等^[51]采用 LENS 技术制备了 MoNbTaW 难熔高熵合金, 发现采用混合粉末虽然可以实现成形, 但由于各元素的熔点差异, 最终成形件的成分与原始粉末成分有所偏差; 成形结果对参数高度敏感, 如预热温度、激光参数、零件形状、热传导等; 在下一层熔化之前, 需对上一层进行重熔; 成形过程中需对氧含量严格控制。随后, 他们制备了 TiZrNbHfTa 高熵合金, 通过顺序沉积-重熔工艺, 最终的成分接近等原子比, 合金由 bcc 相组成, 硬度(HV)高达 5090 MPa^[52]。在最近的一项研究中, 他们在 Mo 基板上制备了 Ti₂₅Zr_xNb_{50-x}Ta₂₅ 高熵合金, 发现随着 Zr 含量的增加, 组织由原来的单个 bcc 相转变成 2 种不同的 bcc 相, 合金的硬度同时受晶界强化, 第二相 bcc 粒子以及固溶强化等多重作用影响^[53]。

西安交通大学的李涤尘/张航研究团队^[54]开展了难熔高熵合金的增材制造研究工作。当采用 SLM 工艺制备 WTaMoNb 合金时, 成形到第 12 层时由于热应力过大, 出现翘曲和裂纹, 使得成形无法继续下去; 随后采用有限差分-有限元耦合的仿真方法对应力场

进行模拟, 并对工艺参数进行优化, 解决了应力过大的问题, 成功制备了块状样品及涡轮叶片模型。进一步研究表明, 该合金的组织细小, 硬度 (HV) 高达 8260 MPa, 且耐蚀性能良好^[55]。在采用激光沉积工艺成形 NbMoTaTi 合金时, 样品为单相 bcc 固溶体, 晶粒细小, 但由于存在气孔、未完全熔化粒子、裂纹等缺陷, 导致其高温强度不理想, 工艺参数仍需进一步优化^[56]。通过改变 W 的含量, 采用激光沉积工艺制备了 $W_xNbMoTa$ 系列合金, 发现该工艺获得的组织比真空电弧熔炼细小。NbMoTa 合金在 1000 °C 时的屈服强度为 530 MPa, 压缩应变为 8.5%, 优于传统高温合金, 如 T-111、C103、Nb-1Zr 等, 显示出其作为高温合金应用的潜力^[57,58]。图 1 显示了采用增材制造技术制备的 WNbMoTa 难熔高熵合金叶片模型^[57], 显示出这种技术在生产耐高温零部件方面的应用潜力。

贵州大学的周芳团队^[59]开展了在工具钢表面采用激光熔覆的方法制备难熔高熵合金涂层的研究工作, 所选用的材料体系为 MoFeCrTiW 高熔点 bcc 基高熵合金体系。研究了 Si, Al, Nb 等元素对该合金涂层组织结构和性能的影响规律, 发现添加 Si, Al 等元素有助于减少涂层的氧化现象; 添加适量 Nb 有助于增加涂层硬度, 保持高温抗软化性; 相比较于圆形光斑, 矩形光斑更适用于激光熔覆 MoFeCrTiWAlNb 高熵合金涂层^[60]; 在涂层中添加 Al_2O_3 后, 获得了最优化的涂层成分—MoFeCrTiWNb_{2.5}-(Al_2O_3)_{0.5} 高熵合金复合涂层, 是典型的共晶组织, 在高温条件下具有很好的相稳定性^[61]。

高熵合金种类成千上万^[45], 近年来发展势头迅猛, 随着研究的深入, 其深刻内涵正不断揭开。可以预期, 在难熔高熵合金增材制造方面, 未来一定会有更多成果涌现出来, 有可能突破现有难熔金属性能瓶颈, 值得关注和期待。

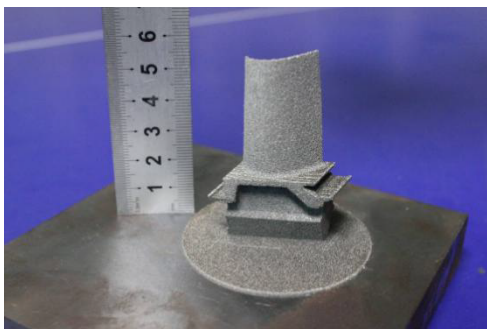


图 1 增材制造难熔高熵合金叶片模型

Fig.1 Fake blade made by additive manufactured refractory high entropy alloy^[57]

5 总结与展望

通过对近年来难熔金属增材制造研究成果的总结、分析、研判, 可以得出以下结论:

1) 增材制造技术在难熔金属的加工方面具有明显的优势, 能够实现复杂构件的近净成形, 且由于其加热/冷却速度快的特点, 制件的组织细小, 硬度、抗拉强度等性能优于粉末冶金制品, 目前有关钨及钨合金、多孔钼、钨合金、钼合金、难熔高熵合金增材制造的相关研究已取得较大进展。

2) 增材制造难熔金属制件在用作高温合金部件、人体植入物、耐磨涂层等方面有很好的应用前景, 部分产品经测试已得到应用 (如 γ 射线探测器用增材制造钨单针孔准直器, 多孔钼植入物等)。

3) 由于难熔金属熔点高, 冷却快的特点, 增材制造产品存在致密度不高, 容易变形开裂等问题。如何通过工艺参数优化提升制件性能对于其应用十分关键。模拟仿真技术对于相关问题的解决有很好的参考作用, 应重视模拟仿真技术与实验相结合, 开展相关研究工作。

4) 有别于传统的熔化-凝固制备技术路线, 近年来开发的熔融堆积成形、粘接剂成形、溶胶-凝胶成形等工艺降低了成形温度, 为难熔金属增材制造提供了新的思路和方法, 开辟了新的路径, 可能是未来的重要研究方向。这方面的研究进展值得探索和关注。

参考文献 References

- [1] Liu Caili (刘彩利), Zhao Yongqing (赵永庆), Tian Guangmin (田广民) *et al.* *Materials China* (中国材料进展) [J], 2015, 34(2): 163
- [2] Philips N R, Carl M, Cunningham N J. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 2020, 51: 3299
- [3] Ding Hongyu (丁红瑜), Sun Zhonggang (孙中刚), Chu Mingqiang (初铭强) *et al.* *Aeronautical Manufacturing Technology* (航空制造技术) [J], 2015(4): 102
- [4] Chen Chao (陈超), Liu Liming (刘李明), Xu Jiangmin (徐江敏). *Shipbuilding of China* (中国造船) [J], 2016, 57(3): 215
- [5] Zhou Xin (周鑫), Liu Wei (刘伟). *Chinese Journal of Lasers* (中国激光) [J], 2016, 43(5): 0 503 006
- [6] Xie Yanjun (谢琰军), Yang Huaichao (杨怀超), Wang Xuebing (王学兵) *et al.* *Powder Metallurgy Technology* (粉末冶金技术) [J], 2018, 36(2): 89
- [7] Niu Pengda (牛朋达), Li Ruidi (李瑞迪), Yuan Tiechui (袁铁锤) *et al.* *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy* (粉末冶金材料科学与工程) [J], 2019, 24(1): 15

- [8] Jeong W, Kwon Y S, Kim D S. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2019, 34(9): 986
- [9] Yang Guangyu(杨广宇), Yang Pengwei(杨鹏伟), Liu Nan(刘楠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(8): 2580
- [10] Xie Jichang(谢继昌). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Tianjin: Tiangong University, 2019
- [11] Chen Jinhan, Li Kailun, Wang Yafei *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 87: 105 135
- [12] Dai Donghua(戴冬华), Gu Dongdong(顾冬冬), Li Yali(李雅莉) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2013, 40(11): 1 103 001
- [13] Song Changhui, Yang Yongqiang, Liu Yang *et al. International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2015, 78: 885
- [14] Liu Zhenghong(刘政泓), Lv Yunzhuo(吕云卓), Lu Xing(陆兴). *Electrical Engineering Materials* (电工材料)[J], 2018(5): 21
- [15] Zhang D Q, Liu Z H, Cai Q Z *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 45: 15
- [16] Zhang Danqing, Cai Qizhou, Liu Jinhui *et al. International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 67: 2233
- [17] Zhang D Q, Cai Q Z, Liu J H *et al. International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2010, 51: 649
- [18] Yang Guangyu(杨广宇), Chen Jinghai(陈靖海), Liu Nan(刘楠) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2019, 40(9): 77
- [19] Ma Shiyu(马诗雨). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Beijing: North China University of Technology, 2019
- [20] Gu Dongdong, Jia Qingbo. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2014, 97(3): 684
- [21] Zhang Guoquan(张国全), Gu Dongdong(顾冬冬). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 1017
- [22] Xie Hailin(谢海林), Wu Ke(吴珂), Feng Jian(冯建) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2018, 46(6): 32
- [23] Wu Ke(吴珂), Xie Hailin(谢海林), Li Bangyi(李邦悻) *et al. Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2018, 46(6): 37
- [24] Carrillo G, Keck D, Martinez-Duarte R. *Procedia Manufacturing*[J], 2019, 34: 704
- [25] Stawovy M T, Myers K, Ohm S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 83: 104 981
- [26] Sidambe A T, Judson D S, Colosimo S J *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 104 998
- [27] Yang Liu(杨柳), Wang Fuyou(王富友). *Acta Academiae Medicinae Militaris Tertiae*(第三军医大学学报)[J], 2019, 41(19): 1859
- [28] Li Yang(李洋). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Suzhou: Suzhou University, 2015
- [29] Su Kexin(苏可欣). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Chongqing: Chongqing Medical University, 2018
- [30] Xie Hui(谢辉). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019
- [31] Wu Xianzhe(吴先哲), Liu Hongqi(刘红旗), Wang Fuyou(王富友) *et al. Laser Journal*(激光杂志)[J], 2018, 39(11): 8
- [32] Zhou Libo, Yuan Tiechui, Li Ruidi *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 443
- [33] Yang Kun(杨坤), Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jian(王建) *et al. Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2020, 38(2): 138
- [34] Zhao Guangbin, Li Shangshu, Chen Xu *et al. Materials Letters*[J], 2019, 239: 5
- [35] Qin Qian, Yang Fang, Zhang Xinyue *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105 014
- [36] Liu Baokun(刘宝鹞). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [37] Liu Wei(刘伟), Li Neng(李能), Ren Xinyu(任新宇) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2020, 56(8): 69
- [38] Yuan Zikai(袁子凯). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019
- [39] Pang Hong(庞红). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019
- [40] Kaserer L, Braun J, Stajkovic J *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105 000
- [41] Marinelli G, Martina F, Lewtas H *et al. Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2019, 24(5): 495
- [42] Yang Jialin(杨家林), Xu Chao(许超), Fan Yali(樊亚丽). *Machinery*(机械)[J], 2014, 41: 221
- [43] Wang Jianjun(王建军), Hao Junjie(郝俊杰), Guo Zhimeng(郭志猛) *et al. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*(粉末冶金材料科学与工程)[J], 2014, 19(3): 361
- [44] Jin Yuanyuan(金园园), He Weiwei(贺卫卫), Chen Binke(陈

- 斌科) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2019, 62(22): 64
- [45] Yeh Jien-Wei, Chen Swe-Kai, Lin Su-Jien *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [46] Zhou Y J, Zhang Y, Wang Y L *et al. Applied Physics Letters*[J], 2007, 90: 181 904
- [47] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D *et al. Science*[J], 2014, 345(6201): 1153
- [48] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [49] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [50] Kuncze I, Polanski M, Bystrzycki J. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(18): 9904
- [51] Dobbstein H, Thiele M, Gurevich E L *et al. Physics Procedia*[J], 2016, 83: 624
- [52] Dobbstein H, Gurevich E L, George E P *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 24: 386
- [53] Dobbstein H, Gurevich E L, George E P *et al. Additive Manufacturing*[J], 2019, 25: 252
- [54] Zhang Hang, Xu Wang, Xu Yunjing *et al. International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 96: 461
- [55] Zhang Hang, Zhao Yizhen, Huang Sheng *et al. Materials*[J], 2019, 12(5): 720
- [56] Li Qingyu(李青宇), Li Dichen(李涤尘), Zhang Hang(张航) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2018, 61(10): 61
- [57] Li Qingyu(李青宇), Zhang Hang(张航), Li Dichen(李涤尘) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2019, 55(15): 10
- [58] Li Qingyu, Zhang Hang, Li Dichen *et al. Materials*[J], 2019, 12(3): 533
- [59] Zhou Fang(周芳). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Guizhou: Guizhou University, 2018
- [60] Wang Huilin(王慧琳), Guo Yaxiong(郭亚雄), Lan Hongwei(蓝宏伟) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2019, 48(6): 130
- [61] Liu Wencheng(刘文成). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guizhou: Guizhou University, 2019

Research Progress on Additive Manufactured Refractory Metals

Ding Hongyu, Yin Yanjun, Guan Jieren, Chen Chao, Jiang Zhiyong, Wang Zili

(Marine Equipment and Technology Institute, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Owing to high melting temperature, refractory metals possess excellent properties at high temperature, hence they are crucial materials in parts bearing extreme thermal conditions such as engine, gas turbine, rocket, missile, etc. So refractory metal parts are very important in military equipment and civil life. However, it is very difficult to fabricate due to the high melting temperature and high thermal conductivity. Additive manufacturing is a new technique developed in recent years, and it possesses unique advantages thus providing a possible fabrication route for refractory metals. In this paper, research progress on additive manufacturing of tungsten and tungsten alloy, porous tantalum, niobium alloy, molybdenum alloy and refractory high entropy alloys were summarized. It may be helpful for researchers dedicated in related field.

Key words: refractory metal; tungsten and tungsten alloy; porous tantalum; refractory high entropy alloy; additive manufacturing

Corresponding author: Ding Hongyu, Ph. D., Assistant Professor, Marine Equipment and Technology Institute, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, P. R. China, E-mail: dinghongyu2018@just.edu.cn