

难熔金属选区激光熔化技术研究进展

吴世亮¹, 王素娟¹, 王海涛²

(1. 广东工业大学 精密电子制造技术与装备国家重点实验室, 广东 广州 510006)

(2. 深圳职业技术大学 机电工程学院, 广东 深圳 518055)

摘要: 近年来, 难熔金属研究的逐步深入, 传统工艺难以满足制备难熔金属及其复杂结构的需求。鉴于难熔金属材料的高熔点和优异的高温力学性能, 将其与选区激光熔化技术相结合, 将为难熔金属的设计提供更大的空间与可加工性。本文对难熔金属材料的选区激光熔化技术进行了总结, 按照材料分类, 对钨合金、多孔钼、钼合金以及难熔高熵合金进行评述。因为选区激光熔化成型难熔金属过程对合金成分和加工参数等较敏感, 故总结了这些因素对工艺控制和零件质量的影响。最后, 归纳了当前研究的优势和不足, 并对今后的发展趋势进行了展望。

关键词: 难熔金属; 选区激光熔化; 钨合金; 多孔钼; 难熔高熵合金

中图分类号: TG146.4¹

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)04-1217-12

难熔金属的熔点在 2000 °C 以上, 具有高温高强度、耐腐蚀性、导电性和冷却加工性能优异等特点。难熔金属主要包括 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, 正因高熔点和高热导率, 使其难以制备和加工, 对工艺控制和加工设备提出了更高的要求。激光增材制造技术为解决难熔金属加工制备的难题提供了新的思路。近年来, 激光技术不断发展, 激光增材制造技术在解决传统难熔金属的复杂形状和超细晶粒方面有着巨大优势。所以, 利用该工艺生产难熔金属具有独特的优越性^[2]。

激光增材制造技术主要包括激光熔化沉积 (laser metal deposition, LMD)、激光熔覆沉积 (laser cladding deposition, LCD)、选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 等方法。激光增材制造工艺的区别见表 1。当前制备难熔金属大都采用 SLM 技术, 而在制备难熔高熵合金以及难熔高熵合金涂层时, LMD 技术与 LCD 技术应用较为广泛。

激光熔化沉积是一种基于激光熔覆结合快速成形原理发展起来的先进激光增材制造技术。由于激光功率和成形空间大, 该技术在制备高熔点或大尺寸结构件上具有明显优势。当前, 多数研究仍采用 LMD 技术制备难熔高熵合金^[3]。

激光熔覆沉积作为一种先进表面改进技术, 具有冷却速度快、稀释率低及热变形小等特点, 且对熔覆粉末几乎无要求^[5]。相比于传统表面改性技术, 如表面热处理

和离子注入表面改性技术等, 激光熔覆沉积加工效率高、加工质量好且制造成本低^[5]。因此利用 LCD 技术成型难熔高熵合金涂层更具优势。

相比于铸造、粉末冶金等传统加工技术, SLM 技术在制备难熔金属方面具有独特的优势, 如: 无需模具即可制备出所需金属产品、生产流程短、效率高以及材料利用率高等。因此在形状复杂、小批量及个性化金属产品的生产中应用广泛^[2]。

选区激光熔化在选区激光烧结 (selective laser sintering, SLS) 技术基础上发展成熟, 是对 SLS 技术进一步优化和改造。该技术基于离散-沉积原理^[6], 利用计算机软件针对不同的三维模型进行数字建模, 并利用专业切片软件分层处理 CAD 三维零件的模型数据。处理完成后, 将数据传至成型设备中, 设备根据轮廓数据, 结合模型尺寸进行参数化设计。最终, 层层叠加形成含支撑结构的模型。SLM 技术根据切片数据, 利用高能激光束对铺设在工作台的金属粉末进行成型熔化。设备运行前, 应输入相应工艺参数值。计算机将按照零件模型数据, 控制激光束对铺设在基板上的金属粉末进行逐层熔化, 熔化的部分凝固形成成型件。每加工完一层粉末, 工作台抬升并铺设下一层粉末直至形成所需的部件。在整个过程中, 工作台中常充满氮气 (N₂) 或氩气 (Ar) 作为保护气体, 防止金属发生氧化。成型结束后除去多余粉末, 得到所需样件。

本文根据材料分为钨合金、多孔钼、钼及钼合金和

收稿日期: 2023-04-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51975128)

作者简介: 吴世亮, 男, 1999 年生, 硕士生, 广东工业大学, 广东 广州 510006, E-mail: 2112201204@mail2.gdut.edu.cn

表 1 激光增材制造工艺的区别

Table 1 Differences in laser additive manufacturing processes

Method	Characteristic	Application
LMD	Large laser power and forming space	High melting point material and large parts
LCD	Large laser spot	Alloy coating and large parts
SLM	Smaller diameter of the laser spot	Relatively high surface accuracy and density

难熔高熵合金四大类，概述了难熔金属选区激光熔化技术的研究现状及应用，为相关领域的研究提供参考。图 1，图 2 说明了常温下钨合金、多孔钽、钼及钼合金和难熔高熵合金不同制备工艺的性能对比^[7-23]。图 1a 是钨合金抗拉强度的对比，图 1b 是多孔钽的孔隙率和抗压屈服强度，图 1c 是钼及钼合金的硬度，图 2a，2b 是难熔高熵合金的屈服强度及应力。

等特点，在航空散热器、单针孔用准直器、防散射栅格等材料上有着重要应用。当前学者对钨合金的研究主要在钨铜 (W-Cu)、钨镍 (W-Ni) 等二元合金和钨镍铜 (W-Ni-Cu)、钨镍铁 (W-Ni-Fe) 三元合金以及钨基复合材料等几大类。结合 SLM 技术，制备钨合金的硬度优于或接近于粉末冶金、液相烧结及真空烧结等技术(如图 1a 所示)。因此，本部分将从工艺参数、合金成分以及模拟仿真三方面进行概述。

激光功率和扫描速率是工艺参数中最显著的影响因素。当激光功率降低时，熔池内粉末熔化性较差，导致

1 钨合金

钨合金具有高熔点、高硬度、耐摩擦及抗辐射损伤

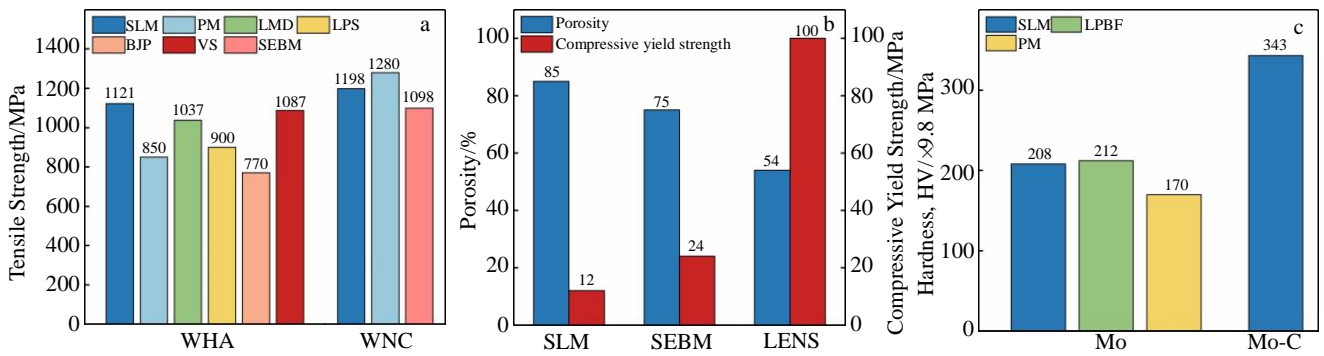


图 1 3 组材料不同制备工艺的性能对比

Fig.1 Comparison in properties of three groups of materials prepared by different techniques: (a) W alloy, (b) porous tantalum, and (c) Mo and Mo alloy (PM-powder metallurgy; LPS-liquid phase sintering; BJP-binder jet printing; VS-vacuum sintering; SEBM-selective electron beam melting; WHA-WNiFe; WNC-WNiFeCo; LENS-laser engineered net shaping; LPBF-laser powder bed fusion)^[7-11,14-23]

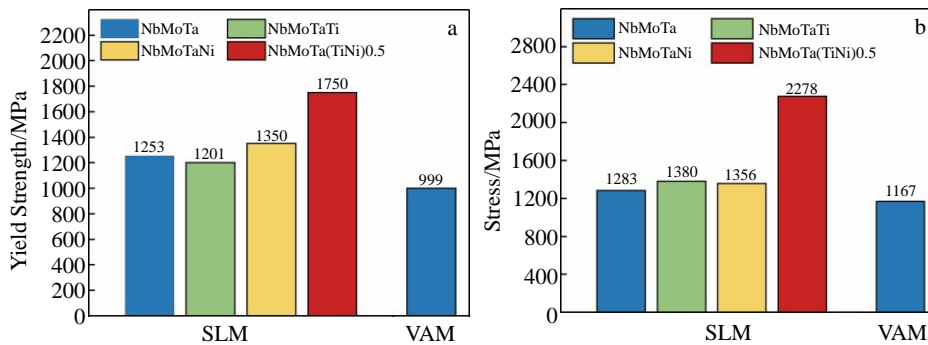


图 2 难熔高熵合金不同制备工艺的性能对比

Fig.2 Comparison in properties of refractory high entropy alloy prepared by different processes: (a) yield strength and (b) stress (VAM-vacuum arc melting)^[12-13]

试样孔隙率升高；当激光功率增加时，熔池吸收激光能量增加，熔化的铜粉也在增加，促使烧结层表面质量由粗糙逐渐转变到光滑^[24]。随着扫描速率的降低，试样的表面平整性较差且表面粗糙度较高；扫描速率增加，熔池体积和温度随之降低，对流动熔池形状的影响减弱，故试样表面平整性会得到显著改善^[24]。结合工艺参数对粉体的影响，南京理工大学的顾赛男等^[25]提出了一个有效质量能量密度 (k) 的概念， k 即为单位质量粉末实际吸收的能量。研究得出在同一加工体系下，随着 k 值的减小，熔覆层内 W 颗粒经历了团簇、均匀分布、沿着熔覆层的边缘分布以及“W 包 Cu”结构等不同分布状态。随着 k 的不断减小，熔覆层内的空隙无法被 Cu 液填充，同时熔池内温度降低，增大了液相 Cu 的相对粘度，减弱了颗粒重排的效果，最终导致试样的相对密度较小。新加坡南洋理工大学的 Zhang 等^[26]采用 SLM 技术研究了 W-Ni-Cu 的增材制造，发现激光功率增大熔池粘度降低，使熔池具有良好的流变性能；降低扫描速率有利于提高试样致密度；层厚影响粉末床中的空气逃逸的状况和激光吸收量。随着层厚的降低，粉末吸收激光能力增加，加深熔化深度。同时很好地逸出松散粉末床中的气泡，有利于致密化响应；扫描间距影响金属粉末的团聚情况以及孔隙。当扫描间距增大到 0.2 mm，出现大量的金属粉末团聚体，并伴有孔隙聚集。相反，减小扫描间距有利于相邻熔化轨迹的相互结合，从而获得更好的表面特征。同时对先前熔化轨迹的重熔，增强了轨迹间的结合。基于激光功率与扫描速度的影响，Li 等^[27]整合了一个 W-10%Cu (质量分数) 材料在不同工艺参数下的熔化状态工艺图。根据不同的熔炼条件定义了过度熔化、适度熔化、球化及不充分熔化 4 个过程区域。高激光功率和低扫描速率的激光熔化导致过热输入，形成过度熔化；在更高的激光功率和中等扫描速度下，输入的激光能量适中，形成适度熔化；在高激光功率和高扫描速度下，形成球化熔迹；低激光功率和低扫描速度导致激光

能量不足，形成不充分熔化。通过该工艺图可以更直观地得出最优激光功率与扫描速度的组合，对选择合理的工艺参数具有指导意义。Chen 等^[23]采用 SLM 技术制备密度与传统钨合金相当的 W-Ni-Fe-Co 复合材料，考察激光能量密度对致密度、微观结构及拉伸性能的影响。随着激光能量密度的增加，复合材料的密度和试样抗拉强度均有显著提升。但激光能量密度对微观结构影响不大，微观结构仍然为典型的未熔化 W 颗粒，W 枝晶和 Ni-Fe-Co 区域。Iveković 等^[15]研究了在最佳工艺条件下，预热基板能否减少裂纹数量。他们根据不同的激光功率、扫描速度和预热参数，观察到 3 种不同的键合机理，即液相烧结、部分熔化和完全熔化。在最佳加工条件下，生产出试样致密度较高，但在试样的底部仍有平面内裂缝。随着施加能量密度的增加，材料中的裂纹数量增加，即使将基板预热到 400 °C 也不能有效地防止裂纹形成。最终得出，基板预热并不能有效减少裂纹数量。

相比较于工艺参数的优化，合金成分对试样的影响更加深入。不同元素的含量对钨合金的表面质量和显微组织结构等较大的影响。目前，多数研究中添加 Co、Ni 和 ZrC 等微量元素。利用 SLM 成型钨合金时，加入 Co 后，WNC 的硬度优于未添加的 WHA (如图 1a 所示)^[14,23]。通过改变 Ni 含量发现，Ni 含量对 W-Ni 合金微观结构的影响较为显著^[28]。如图 3 所示，随着 Ni 含量增加，粉末床的温度梯度差异逐渐减小，显微组织由棒状结构 (图 3a) 向枝晶状 (图 3b) 再向蜂窝状结构 (图 3c) 变化。然而，他们的论文中没有对这些微观结构如何形成进行深入分析。因此，Zhong 等^[29]利用 SLM 技术成型不同 Ni 含量的 W-Ni 合金。发现由于 SLM 工艺的高冷却速率，W-16Ni 和 W-23Ni 样品中新沉淀的产物形成树突。W-30Ni 样品中 Ni 含量要高得多，因此液 Ni 含量增加，液相粘度下降。在此条件下，液体对流引起的晶粒球化效应显著，从而导致树枝状 W 晶转变为球状 W 晶粒。对比发现，两者最终制备出的试样晶粒结构有



图3 W-10Ni, W-20Ni, W-40Ni 的微观结构

Fig.3 Microstructures of W-10Ni (a), W-20Ni (b), and W-40Ni (c)^[28]

着很大的不同,故需要进一步探究产生区别的原因。与 Ni 元素产生的效果不同, ZrC 的添加对晶粒形态、材料成分等产生影响。Li 等^[30]发现,与 SLM 制备的纯 W 相比, W-0.5%ZrC (质量分数)的裂纹密度降低了 88.7%。主要原因是 ZrC 的掺入使得晶粒具有更大的晶界长度和表面积之比,提高了裂纹通过长晶界传播所需的能量。此外,利用 ZrC 还捕获游离氧形成 ZrO₂,降低了氧杂质浓度,强化了晶界,进一步阻止了裂纹的扩展。这种理解部分回答了 W 复合材料中氧化物和碳化物的不同作用,为 SLM 制备提供了更好的设计指导。

此外, W 颗粒自身的形状、粒度以及质量分数也对钨合金的表面质量、尺寸精度和致密度等影响显著。通过选用 $D_{50}=5\ \mu\text{m}$ 、形状不规则 W 粉与 $D_{50}=20\ \mu\text{m}$ 、形状规则 W 粉进行烧结^[31]。经实验对比发现,采用 $D_{50}=20\ \mu\text{m}$ 规则 W 粉的混合粉末,选区激光熔化的试样无论从收缩量、表面成型量以及 W 和 Cu 之间结合程度都要更优。 $D_{50}=20\ \mu\text{m}$ 规则 W 粉的混合粉末在成型时,铺粉过程均匀,无明显飞溅现象,收缩量和膨胀量更加合理,表面平整性也更好。南京理工大学的宋鹏飞^[32]则以不同的 Cu 含量为变量,从钨铜混合粉末对激光的吸收率出发,分析了不同质量分数的 Cu 粉对激光吸收率的影响。相比于纯钨粉末 0.51 的吸收率, W-10%Cu 的吸收率提升了 1.2 倍。原因可能在于铜的导热率高于钨,使粉床的温度均匀性更好。但随着钨铜比的不断增加,整体的吸收率呈现线性下降,致密度也随之降低。

由于难熔金属的加工难和成本高等问题,仿真模拟为大量学者拓宽了研究方法思路。南京航空航天大学的戴冬华等^[33]针对 W-Cu 复合体系的选区激光熔化过程,建立三维瞬态定点和移动热源下的熔化-凝固模型。模拟不同激光功率和扫描速率下的熔池表面的温度场、速度场以及熔池中 W 颗粒周围熔体的流场和受力情况。通过模拟结果建立激光功率、扫描速率与 W 颗粒间的联系,能够更迅速地得出最优工艺参数。华东理工大学的张胜华^[34]基于 SLM 技术,针对 W-Cu 和 WC-Cu 复合材料的 SLM 技术制造工艺、复相结构特征、力学性能、传热功能及摩擦磨损等问题展开研究。通过 Comsol 仿真与实验相互印证,实现了 SLM 打印 W-Cu 及 WC-Cu 复相结构“假合金”优质成形,为后续的复杂结构制造提供借鉴。同时,研究发现 W-Cu 复相结构的不同相比比例和复相分布特征对整体结构热学行为的影响规律。此外,通过“连续 W 骨架-熔渗 Cu 填充”的构型设计,发掘出 W-Cu 复相结构的“液化-汽化相变冷却”功能。该功能为这类“液化-汽化相变冷却”和 W-Cu “序构”的人工设计与 3D 打印混合制造贡献新思路。

将选区激光熔化与钨合金结合,使钨合金不仅有结

构应用,还有拓展功能应用。首先,在结构上大都应用于光栅零件、防散射栅格及航空散热器等薄壁结构。由于成形精度的特点,这些薄壁的壁厚可达 0.1 mm,成形精度为 0.02 mm,相较于传统工艺很难达到这一精度要求。其次在功能应用上,例如,在分流器和磁约束聚变反应堆中作为热核设施的关键模块;在面向等离子体的组件应用中,通过均质化的拓扑优化来定制异质 W/Cu 材料分布,从而降低高热通量引起的最大热应力^[35];以及在生物平台的应用中,通过制备多孔结构的零件作为植入体。SLM 技术可以自由地制造拓扑有序的 W 细胞结构。它有助于减轻整体质量和成本,并提高能量吸收能力^[36]。凭借 SLM 技术的优点,钨合金可以打破单纯作为结构材料的限制,发挥其独特的功能。

综上所述,钨合金的微观结构和性能对相关工艺参数及微量元素非常敏感。因此,今后的研究重点应在于如何优化更多的工艺参数以提高钨合金的致密度,减少裂纹、孔洞等缺陷;深入研究不同微量元素对 W 复合材料影响的机理。同时,应加强仿真与实验的结合,模拟不同的实验参数,拓宽研究思路。

2 多孔钽

钽 (Ta) 是一种体心立方结构的难熔金属材料,具有化学惰性、优异的耐腐蚀性和良好的生物相容性。然而,致密的钽存在比重大,弹性模量比人体骨组织高等缺点,无法直接植入人体中。因此,多孔钽成为骨修复的最佳材料之一。与钽合金相比,多孔钽是一种与人骨具有相近孔结构的泡沫状多孔金属,其不含其他有毒金属元素,人体亲和力好。与其它医用金属材料相比,多孔钽具有高容积孔隙率、低弹性模量及高表面摩擦系数等典型特性,从而被认为是一种比较理想的骨替代材料^[37]。由于钽熔点高,传统工艺难以加工出该复杂结构。同时,SLM 制多孔钽试样的结构和孔隙率等性能优于 SEBM 和 LENS 等技术。因此,现多采用 SLM 技术制备多孔钽。

作为人体植入材料,多孔钽在满足一定孔隙、孔径的同时,也需要保持适当的抗压性能和弹性模量。因此,大量学者着手于多孔钽的工艺技术研究。例如,增大扫描间距,降低相邻激光作用区的搭接率,使多孔钽的抗压强度和弹性模量均减小^[38],同时多孔钽主孔孔径、孔隙率以及开孔率显著增加^[39];增大激光电流,使抗压强度和弹性模量均有一定增加,但增幅较小。同时增大电流使得热作用区宽度增加,减小了主孔孔径,降低了孔隙率和开孔率^[39]。然而,这些单因素的变量设计并不能获得最优工艺参数,因此机械科学研究总院的吴先哲^[40]采用分别递进的实验方法,对 SLM 工艺中激光功

率、扫描速率、铺粉层厚、扫描间距等4个关键工艺参数进行系统的研究优化,以消除内部组织缺陷。其次,以此为基础建立多孔体相对密度与弹性模量之间的函数关系。并与实际检测数据对比,得出试样相对密度与弹性模量的内在关系。最后结合髋关节翻修手术病例,对结构作轻量化调整,提出变密度的假体设计,为多孔钽假体临床植入应用奠定了研究基础。Zhou等^[41]通过选择性激光熔化加工纯钽,从硬度、抗拉强度和磨损性等方面研究了工艺参数与致密化、显微组织及力学性能的关系。研究发现,由于Marangoni对流和球形效应导致液体的不稳定性增强;激光扫描速率过快导致微孔和扫描轨迹的不连续,激光扫描速率过慢,则放大热应力和球形效应,易产生层间热微裂纹;能量密度较低时,孔隙与未熔粉末颗粒大量存在,易发生断裂。Song等^[42]发现纯钽的密度和硬度受扫描速率影响较大。在适当扫描速率下,纯钽样品的密度可达99.4%,平均硬度(HV)可达2465.68 MPa。当扫描速率为800 mm/s时,试样的极限抗拉强度为706 MPa,断裂伸长率高达33.26%。此外,通过断裂形貌发现,在较低能量密度下易产生裂纹。而在较高能量密度下,易引发如锁孔引起的孔洞类缺陷。随着扫描速率的提高,试样孔隙减少,断裂形貌上存在凹陷和撕裂边缘,表明试样具有良好的粘结性能,故抗拉性能好。Luo等^[43]利用SLM技术构建了不同孔隙率的多孔钽,通过体外和体内综合研究发现,孔径为400~600 μm ,孔隙率为75%的多孔钽支架有利于成骨和骨整合,具有巨大的骨缺损修复潜力。该研究为进一步应用多孔钽支架修复骨缺损提供了新的证据。

随着装备与技术的不断升级,SLM成型多孔钽材料在临床的应用越来越成熟。上海交通大学的高芮宁等^[44]基于TPMS,建立仿天然骨的径向梯度孔隙结构(如图4所示)。其利用SLM工艺制作径向梯度多孔钽制出的骨组织的平均孔隙率为70%,力学性能与天然骨组织相

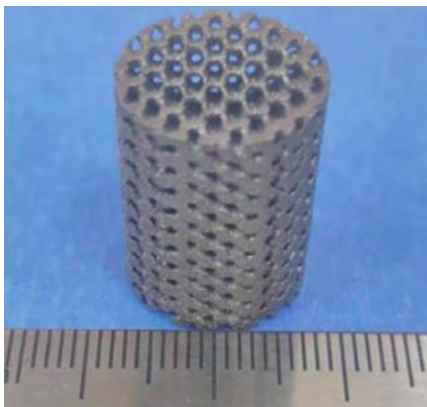


图4 SLM制备多孔钽的应用:多孔钽的孔隙结构

Fig.4 Porous tantalum prepared by SLM^[44]

近,且具有良好的生物相容性,证明了多孔钽是理想的骨缺损修复代替物。2019年,中南大学粉末冶金国家重点实验室胡懿郃教授团队^[45]自主研发的最新3D打印仿生骨小梁多孔钽金属支架植入手术成功,属世界首例,打破国外技术垄断。2021年,大洲医学采用华曙高科金属3D打印解决方案^[46],研制出一种SLM打印仿生骨小梁多孔钽椎间融合器并完成了临床前生物相容性评价和全球首例/唯一科研人体植入试验,其研发进程处于全球领先地位。十三五期间,西北有色金属研究院^[21]突破了医疗级球形钽粉的制备、专用成形设备研发以及成形与后处理工艺等多项关键技术。并于2018年4月18日,在陆军军医大学第一附属医院完成了全球首例制造个性化多孔钽植入体的临床应用考核。在2016年~2020年期间,先后完成了5大类共计65例个性化多孔钽植入体的制备,临床应用效果良好。

目前SLM制备多孔钽受到设备与成形因素两大限制。首先,由于SLM设备的结构特点并不能完全适应Ta的物理特性,需要从温度场控制和工作基板预热等方面进一步优化,以适应Ta的性能。其次,影响SLM成形的因素很多,导致制备多孔钽时细小孔隙结构的精度不够。未来应从粉末材料与降低应力等方面深入,进一步提高多孔钽的质量。

3 钼及钼合金

钼及钼合金材料的韧脆转变温度(DBTT)高,该转变温度对氮和氧的间隙污染极为敏感。这些间隙元素不仅会偏析到晶界并导致晶界开裂^[47],也会对熔化轨道产生影响^[48]。同时,对于复杂结构采用焊接、锻造及粉末冶金等方式加工容易导致试样残次率高,但选区激光熔化可以避免这些问题。钼合金的研究集中在2个方面,一是裂纹和孔隙缺陷的抑制;二是硬度、强度以及耐磨性的提高。

针对上述2种问题,添加微量元素能起到较为显著的作用。添加C元素能起到优化合金成形过程,减少氧化物,提升制件性能的作用。在纯Mo中添加0.45% C^[22],减少了SLM过程中氧化物的生成。钼合金的凝固模式由平面生长转变为柱状生长,最终组织为 $\alpha\text{-Mo}$ 周围包围网状 Mo_2C 。相比于纯Mo,开裂被完全抑制,孔隙率降低到几乎为零,同时致密度、硬度和抗弯曲强度分别提高了1.9%,65%和340%。庞红则探究了Co元素对纯Mo的影响^[49]。研究发现,Co的添加细化了Mo基体中的晶粒,增加拉伸强度,使摩擦系数最低达到0.1,磨损率大幅度降低,耐磨性优于纯钼。同时,生成的 $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ 提高了高温抗氧化性。但生成数量不足以形成封闭的氧化膜,有一定剥落性,所以不能完全改变Mo的挥发性

氧化, 只是对氧化进程有一定减缓作用。根据图 5, Guan^[10]等在纯钼中添加 La_2O_3 颗粒并采用 HIP 处理, 降低了残余应力, 孔隙与裂缝孔隙率从 0.76% 降低到 0.63%, 表面裂纹数密度从 208 mm/s^2 降至 96 mm/s^2 , 同时裂缝宽度变窄。

为了进一步提高样品的质量, 许多学者从工艺参数出发, 研究激光功率、扫描速率及扫描间距等参数对缺陷组织、硬度及强度的影响。通过优化参数, 得到致密度较高、力学性能较好、组织无缺陷的样品^[50]。激光功率的高低会直接影响金属粉末快速熔化-快速凝固过程中晶粒的生长速度与结晶方向等^[51]。随着激光功率的增加, 单位时间内激光热源向粉末基体输入的体能量升高, 粉末的熔化程度增加, 最终零件内部的缩孔率越来越少。理论上来说, 在恰当激光功率下致密度可以达到 100%。Johnson 等^[52]通过不同的激光功率制备纯 Mo, 对比发现 4500 W 的激光功率过低, 导致制备样品孔隙率高, 即使通过减小层厚、扫描间距和扫描速率来增加体积能量密度 (VED), 也会出现这种情况。但将激光功率提高到 6150 W 时可以显著降低孔隙率。但难熔金属的 SLM 中存在较高的残余应力, 导致在冷却过程中基体与沉积分离。扫描速度则是间接影响输入金属粉末内部的能量大小, 当扫描速率过快时, 激光光斑停留在粉末上的时间较短, 输入的能量过低。当扫描速率过慢则会增加输入的能量, 熔池升温速度也会增加^[49]。李翘楚^[53]通过改变扫描速率发现, 扫描速率过快导致粉末熔化不充分, 过慢则使过多的熔融金属溢出。因此, 当扫描速率为 5 mm/s 时最优。适当的扫描速率可以减小粉末飞溅, 使表面光

滑。扫描间距则是通过影响相邻熔化道之间的搭接情况从而间接影响成形件的致密度、表面形貌以及成形效率。当扫描间距较大时, 搭接率随之减小, 熔化道之间的“沟壑”会更加明显, 造成相邻熔化道结合程度低, 影响表面质量及力学性能; 扫描间距适中时, 相邻熔道的间距较好, “沟壑”中间的一部分被填平, 熔道表面平整; 扫描间距较小时, 熔池之间的搭接率较大, 相邻熔道之间重叠过多, 重叠处受重熔膨胀的影响出现凸起, 造成成形件表面凹凸不平^[49]。

此外, 李翘楚^[53]还探讨了 Mo 含量与熔池微观结构, 力学性能的关系, 获得 Mo 含量对粗糙度、硬度及微观结构的影响。研究发现: 随着 Mo 含量的增加, 粗糙度与合金硬度均逐渐减小。在成型技术上, SLM 制备纯钼的硬度优于 PM 技术。同时, 北方工业大学的关宝胜等^[3]对比 SLM 技术与 LMD 技术制造钼及钼合金。研究发现相比于钼, 钼的 LMD 成形性较差。原因可能在于钼对杂质元素的包容性较差更易出现开裂。同时导热性更强、氧化物更易汽化, 容易造成熔池失稳产生球化, 从而导致成形的试样在宏观上呈现波浪状。利用 SLM 技术制备的钼成形性较好, 且通过优化工艺参数得到的纯钼样品孔隙率小于 0.5%。此外, 研究发现孔隙率与能量密度可拟合为正 U 型曲线。最终, 利用 HIP 技术处理试样, 发现 HIP 处理可减小样品表面的裂纹宽度, 但不能使裂纹密度降低。HIP 处理后可释放样品内部热应力, 所有样品硬度均有所下降。与 Guan^[10]相同, 他们并未探索出适用于不同钼合金的具体热等静压参数以及表面弥合处理, 因此后期可根据 HIP 处理的参数调控实现优化。

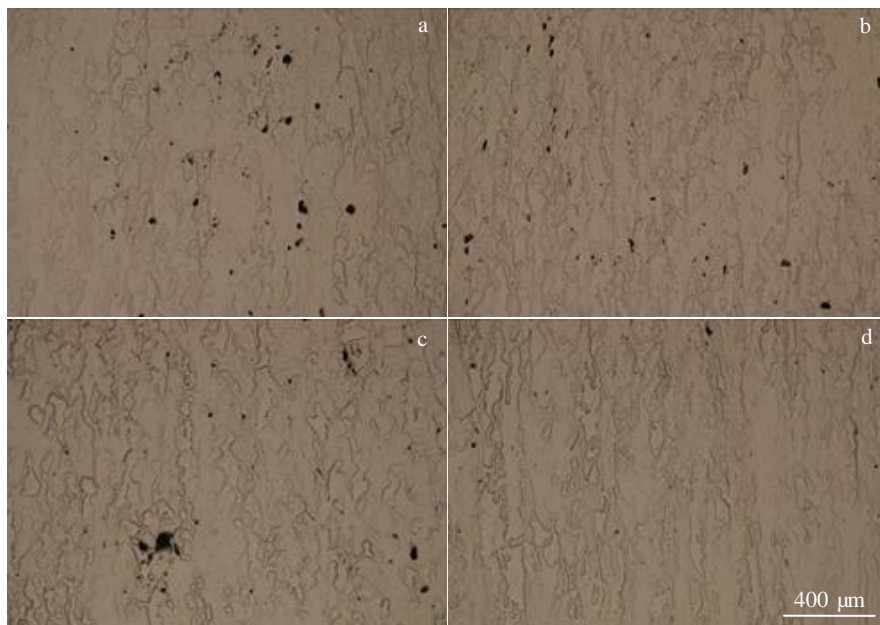


图 5 SLM-Mo, SLM-Mo-0.9% La_2O_3 , HIP-Mo 及 HIP-Mo-0.9% La_2O_3 的样品孔隙

Fig.5 Pores of SLM-Mo (a), SLM-Mo-0.9% La_2O_3 (b), HIP-Mo (c), and HIP-Mo-0.9% La_2O_3 (d) samples^[10]

由于钼的材料特性与选区激光熔化冷却速度快的特点，导致 SLM 制备钼合金时存在致密度低，裂纹和熔化不完全等问题。目前，大部分研究通过添加微量元素或改变工艺参数提高致密度，减少缺陷。但考虑到原料价格与制造成本的问题，未来可将实验与仿真模拟结合，确定最优的工艺参数与扫描策略，提高钼合金的质量。

4 难熔高熵合金

前三节中提到钨合金和钼合金等难熔金属的设计思路是以某种元素为基体，再添加其他次要元素，以优化基体金属的组织性能。然而，难熔高熵合金是以 5 种或 5 种以上的元素作为组元，每种元素的含量在 5at%~35at%，各元素含量基本相等。相比于传统金属，难熔高熵合金具有高硬度、高强度、高耐磨性、高温抗氧化性以及热稳定性等优良性能^[54-56]。难熔高熵合金由 Senkov 等^[57-58]首次提出，是指 MoNbTaW 和 MoNbTaVW 这 2 种含 W 高熵合金在超高温 2000 K 下仍能保持 450 MPa 的屈服强度。基于此，近几年采用选区激光熔化加工难熔高熵合金的研究逐渐增加，目前的研究集中于合金成分、工艺参数及涂层应用这三方面。

在难熔高熵合金中添加 Ti、C、Ni 等低熔点元素，可以有效地改善原有缺陷，提升试样性能。Chen 等^[59]采用 SLM 技术制备了 WMoTaNbV 和 TiC/WMoTaNbV 基合金。发现 TiC 的加入显著地减少了合金内裂纹和孔洞数量，加工时产生的细胞结构、碳化物和 TiO₂ 相有助于提高合金的抗氧化性。赵懿臻^[13]等采用 SLM 成型了 RHEA01。他们向试样中添加低熔点元素 Ti、Ni，不仅避免了 SLM 成型 NbMoTa 系高熵合金过程中的裂纹缺陷，极大地增加了 NbMoTa HEA 的可成型性，而且细化了晶粒。由图 6 可得，EBSD 图中存在明显的晶界填充现象。从晶粒大小的角度看，由于晶粒细化的作用，RHEA01 具有较好的理论强度。利用低熔点元素抑制裂纹与缺陷的同时，试样的力学性能也大幅提升。RHEA01 与 NbMoTa(VAM)合金的强度随温度变化的趋势基本一致，

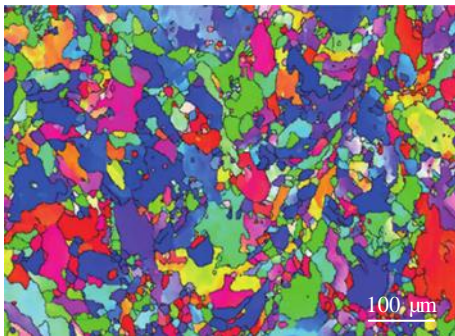


图 6 RHEA01 的 EBSD 图像

Fig.6 EBSD image of RHEA01^[13]

然而 Ti、Ni 的添加使 RHEA01 的屈服强度和抗压强度在室温和高温（1000 °C）下均占有绝对优势，试样的最高抗压强度可达 1015 MPa。因此，低熔点元素 Ti 和 Ni 的添加填补了主体相在高温梯度下凝固时形成的裂纹缺陷，提升了 RHEA01 的塑性，使试样具有非常理想的抗高温冲击能力。

为进一步探究 Ti 和 Ni 比例对 SLM 制备 NbMoTaX 合金的成形工艺和力学性能影响。Zhang^[12]等改变 Ti 和 Ni 的比例发现，Ti 的添加减小了裂纹尺寸，Ni 的添加消除了微裂纹。从晶粒角度，通过对比 NbMoTa、NbMoTaTi、NbMoTaNi 和 NbMoTaTi_{0.5}Ni_{0.5} 合金的 EBSD 图。发现 NbMoTa 和 NbMoTaTi 合金的晶粒相对较粗，平均晶粒尺寸分别为 26 和 21 μm。在添加 Ni 后，晶粒表现出明显的细化现象，平均晶粒尺寸减小到 8.6 μm，但晶粒尺寸分布相对集中。在添加 Ti 和 Ni 后也显示出晶粒细化效果，平均晶粒尺寸在 8~10 μm 之间，且晶粒尺寸分布集中化相对缓解。从晶界角度，由于 Ti 和 Ni 的等比例添加，使 NbMoTaTi_{0.5}Ni_{0.5} 合金的 GB 相在热应力作用下形成大量延伸位错，将裂纹缺陷转化为点缺陷，强化了晶界。图 7a, 7b 汇总了不同温度下，不同 Ti 和 Ni 含量的 NbMoTaX 合金的抗压性能与屈服强度。显然，添加低熔点元素后合金的力学性能更优，尤其是 NbMoTaTi_{0.5}Ni_{0.5} 合金。与 NbMoTa 相比，NbMoTaTi_{0.5}Ni_{0.5} 合金的屈服强度提高了 17.5%，抗压强度提高了 77.5%。综合上述可得，Ti 和 Ni 的添加能显著提高成型质量，消除缺陷对性能的影响。其次，使晶粒结构为更均匀的树枝状，增加了晶界面积，晶界强化的效果更加明显。

实际上，不仅是低熔点元素能够优化晶粒和晶界，选区激光熔化技术行之有效。Zhang^[60]等通过 SLM 成型 NbMoTaW 合金的单个固溶体，该合金的平均晶粒尺寸为 13.4 μm，远小于 200 μm 的铸造 NbMoTaW 合金的晶粒尺寸。实际上，在激光加工的快速凝固条件下，晶粒和枝晶作为子结构以极高的温度梯度和冷却速率生长和发展。因此，晶粒非常细，主要的枝晶间距离约为晶粒大小的一半。当晶粒尺寸减小时，多晶 bcc 金属的塑性、疲劳强度及蠕变率均得到改善。同样，Wang^[61]等利用选区激光熔化和真空电弧熔化分别制备了 Nb₄₀Ti₄₀Ta₂₀ (NTT)。通过对比 EBSD 图发现，由于温度场分布和冷却速率的不同，SLM 制 NTT 的平均晶粒尺寸是 VAM 制 NTT 的 1/22，SLM 制 NTT 具有更清晰的柱状和蜂窝状区域。同时，由于晶界镀金削弱了细晶粒的晶界强化，使 SLM 制 NTT 在室温下具有更高的屈服强度。综上所述，相比于传统加工技术，SLM 制备的高熵合金材料的晶粒和晶界较优，试样的力学性能也更佳。

选区激光熔化技术的冷却速度对难熔高熵合金的微

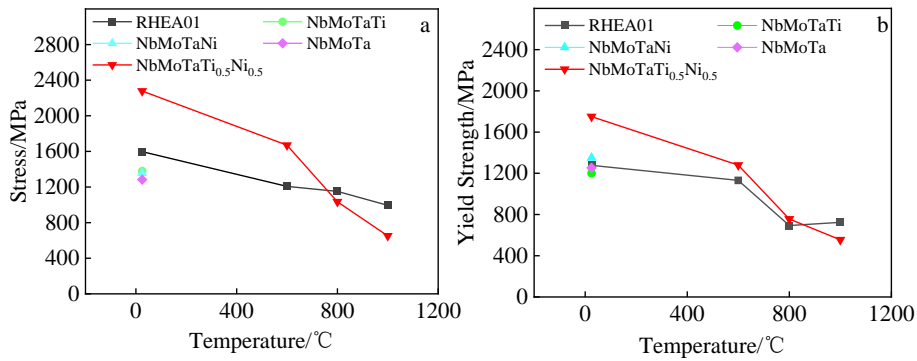


图 7 难熔高熵合金力学性能与低熔点元素含量的关系

Fig.7 Relationship between mechanical properties of refractory high entropy alloy and low melting point element content: (a) stress and (b) yield strength

观组织的影响极大，而冷却速度又取决于激光功率扫描速率等工艺参数。激光功率决定了单位面积内吸收的能量，扫描速率决定了激光照射在粉末上的时间，因此加工参数对成型件的影响显著。Luo^[62]通过调整 SLM 成形的工艺参数，首次制造出 fcc+bcc 双相高熵合金。该样品具有的纳米级层状或胞状双相结构，极好地提升了拉伸强度和延展性。由于难熔金属组成元素熔点高、合金流动性差，因此对成形工艺十分敏感。西安交通大学的李涤尘/张航团队^[63]通过 SLM 技术制备单一 bcc 结构的 WMoNbTa 难熔高熵合金。由于热应力过大，出现翘曲和裂纹。随后通过热力分析和有限元仿真改进工艺参数，成功制备出涡轮叶片模型（图 8）。由此可见合适的工艺参数对成形件的质量至关重要，恰当的成形条件能够制备出无明显宏观缺陷的合金，推动了微观组织和性能的进一步研究。Gu 等^[64]利用了 SLM 技术在钨基体上制备了 VNbMoTaW RHEA，深入研究了激光扫描速率对试样表面形貌、内部缺陷、微观结构和力学性能的影响。结果表明扫描速率过高或过低均会导致表面孔隙率增

大。随着激光扫描速率的降低，柱状枝晶明显细化。最终，400 mm/s 时试样表面光滑致密，无明显孔隙与裂纹。同时，在 400 mm/s 下，试样的树枝状晶粒和细胞结构较小，产生大量位错结构，细化了晶粒，提高了硬度。如图 9 所示，试样的平均显微硬度为 6439.678 MPa，是真空电弧熔化法制备的 RHEA 试样的 3.525 倍，且抗压强度也高于真空电弧熔化所制备的。

SLM 成型难熔高熵合金的目的是改善传统制造方法的缺陷，制备性能更优、更适合极端环境以及能一体化成型复杂结构的零件。但大多研究仅停留在性能、室温力学性能和耐磨耐腐蚀性上，对合金的强韧化机理以及结构-性能影响机制等仍未有系统阐释。SLM 加工的零件中仍存在气孔、裂缝及颗粒未熔等缺陷。这些缺陷对静态强度的影响可能很小，但对动态疲劳性能是致命的。未来的研究应专注于难熔高熵合金 SLM 中缺陷产生机理、缺陷抑制的有效方法，制备过程中的微熔冶金行为理论模型以及传热、流动和应力模拟上。

与 LMD 成型难熔高熵合金相比，由于 SLM 技术在

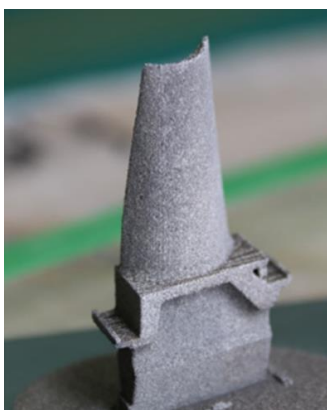


图 8 SLM 制备的 HEA 零件：涡轮叶片

Fig.8 HEA parts fabricated by SLM: turbine blade^[63]

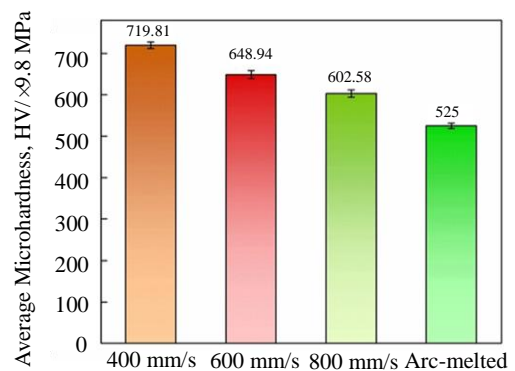


图 9 VNbMoTaW RHEA 试样截面平均显微硬度

Fig.9 Average microhardness on cross-section of VNbMoTaW RHEA specimens^[64]

成型中激光光斑较小，激光能量传输区间更窄，更容易形成微裂纹。所以 SLM 成型难度较大，试样的缺陷率也更高。同时 SLM 成型过程中合金粉末粒度更小，易发生飞溅和球化等问题，故 SLM 成型难熔高熵合金技术发展相对缓慢^[65]。

目前，激光熔化沉积是成型难熔高熵合金应用最广泛的技术之一。但由于 Nb、Mo、Ta、W 等超高熔点元素组成的难熔高熵合金的常温塑性极差，成型时极易出现裂纹，因此需加入低熔点元素提高难熔高熵合金的成型塑性。Dobbelstein 等^[66]采用 LDED 技术制备 WMoNbTa。研究发现受不同元素特性（熔沸点、密度、导热性）的影响，制备的合金成分偏离初始设计。随后通过改变原材料的比例进行优化，降低了成分偏析。Dobbelstein^[67]在利用 LMD 制备 HfNbTaTiZr 合金时发现，以低于等原子浓度的含量添加低熔点元素（Ti、Zr），最终获得的单相 bcc 结构的 TiZrNbHfTa 难熔高熵合金成分接近等原子比。此外，他们通过改变 Nb 和 Zr 的输送比例制备出 $Ti_{25}Zr_{50-x}Nb_xTa_{25}$ 无裂纹成分梯度试样，并分析 Zr 含量对相结构的影响。结果表明随着 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，同时合金的硬度受晶界强化影响^[68]。李青宇等^[69-70]采用激光沉积工艺制备了 $W_xNbMoTa$ 系列合金。通过改变 W 含量，发现该工艺获得的组织比真空电弧熔炼细小。同样，调控 LMD 成型工艺，也可实现难熔高熵合金晶粒尺寸的调控，以及力学性能的改善。例如，不同的激光功率对 TiZrNbMoV 难熔高熵合金的微观结构会产生较大影响^[71]。当激光功率较低时，合金由 bcc 固溶体树枝晶和未熔化的 Mo 颗粒组成。而当激光功率提升到 1 kW 时，合金以单相的 bcc 相为主，没有树枝状偏析，且微观组织更加均匀。此外，改变扫描方式也能优化试样。Dobbelstein 等^[66]设计了“沉积-重熔”的特殊扫描方式，解决了由于瞬时热输入过高引起的低沸点元素烧损蒸发或热输入过低引起的高熔点粉末未熔导致的成分偏离。

同样，因为 SLM 的激光光斑直径小，沉积效率较低，导致在制造大型模具过程中加工效率严重不足。与之相比，LCD 成型涂层组织晶粒细小，成分微观偏析不明显，耐磨性与硬度较高。因此激光熔覆沉积与难熔高熵合金结合作为涂层应用，既可以解决大型构件制备困难的问题，又能充分发挥难熔高熵合金的性能优势^[72]。周芳等^[73-74]通过激光熔覆沉积在工具钢表面制备 MoFeCrTiW 高熵合金涂层，探究 Si、Al、Nb 等元素对该合金涂层组织结构和性能的影响规律。添加 Si 和 Al 等元素有助于减少涂层的氧化现象。添加适量 Nb 有助于增加涂层耐磨性，保持高温抗软化性。Chen^[75]利用 LCD 技术在 TC4 基体上成功制备具有均匀稳定 bcc 结构

的 AlMoNbTiV 难熔高熵合金涂层，其平均硬度和杨氏模量分别达到了 11 和 219.2 GPa。Guo^[76]采用矩形光斑的激光熔覆沉积在 M2 工具钢基体上成功制备了 WMoNbTiFeCrAl 难熔高熵合金涂层。与基体相比，涂层表现出优异的耐磨性，其摩擦系数更低、磨损体积更小、磨损表面更光滑。Huang^[77]采用激光熔覆技术在 316L 上制备了一种成分接近 TiNbZrMo 的新型高熵合金涂层。增加涂层后耐磨系数显著上升，摩擦损失量显著下降。同时在 3.5%NaCl（质量分数）溶液中的耐腐蚀性明显优于 316L。

5 总结与展望

难熔金属，包括钨合金、多孔钼、钼合金及难熔高熵合金等，正在成为一类重要且无法替代的新型材料，应用于各种极端条件。随着激光增材制造技术不断地推动金属体系的传统边界，新颖的激光增材制造技术与难熔金属相结合，这将使生产流程具有更高的系统设计灵活性，使试样具有更优异的特性。

在这篇综述中，首先，我们系统地阐明了 3 种激光增材制造技术的原理。其次，总结了工艺参数和元素成分等对难熔金属部件的最终微观结构与性能的影响。例如，从不同方面回答了裂纹缓解、孔隙减少等重要问题，包括激光功率、扫描速率和添加低熔点元素等。

回顾了近年来难熔金属激光增材制造研究的现状、主要挑战和成功应用之后，我们对未来的研究做出总结如下：

1) 激光增材制造技术在难熔金属的加工方面具有显著的优势，能够实现复杂结构的近净成形。同时，加热和冷却速度快的特点，使制件的晶粒组织、致密度及抗拉强度等综合性能较优。当前关于钨合金、多孔钼、难熔高熵合金的增材制造的相关研究已取得较大进展。但由于材料价格和制造成本的影响，其他材料如钼、铌以及各类难熔金属合金的研究内容较少，仍待进一步研究开发。

2) 从材料应用来看，激光增材制造在高温合金部件、人体植入物及耐磨涂层等方面都有着很好的应用。例如，防散射栅格、单针孔准直器、多孔钼植入物和耐磨耐腐蚀涂层等。

3) 由于难熔金属熔点高，激光增材制造技术冷却速度快等特点，导致产品存在致密度不高，容易变形开裂等问题。因此如何通过优化工艺参数和配比最优低熔点元素含量等方法提升制件性能是十分关键的问题。结合模拟仿真技术对相关问题的解决有很好的参考作用，应重视仿真与实验的互相结合，提高研究效率，开阔研究视野。

参考文献 References

- [1] Liu Cailiu(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] Li Ang(李昂), Liu Xuefeng(刘雪峰), Yu Bo(俞波) *et al. Chinese Journal of Engineering*(工程科学学报)[J], 2019, 41(2): 159
- [3] Guan Baosheng(关宝胜). *Microstructure and Mechanical Properties of Mo and Mo Alloys Prepared Using Laser Additive Manufacturing Processes*(激光增材制造钼及钼合金的组织与力学性能研究)[D]. Beijing: North China University of Technology, 2022
- [4] Liu Bo(刘博), Chen Wei(陈炜), Guo Yuqin(郭玉琴) *et al. Forging & Stamping Technology*(锻压技术)[J], 2021, 46(7): 134
- [5] Zhu L D, Xue P S, Lan Q *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2021, 138: 106915
- [6] Gu D, Hagedorn Y C, Meiners W *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60(9): 3849
- [7] Ravi Kiran U, Panchal A, Sankaranarayana M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 640: 82
- [8] Yang Guangyu(杨广宇), Chen Jinghai(陈靖海), Liu Nan(刘楠) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3865
- [9] Rebesan P, Ballan M, Bonesso M *et al. Additive Manufacturing*[J], 2021, 47: 102277
- [10] Guan B S, Yang X S, Tang J G *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 112: 106123
- [11] Senkov O N, Wilks G B, Miracle D B *et al. Intermetallics*[J], 2010, 18(9): 1758
- [12] Zhang H, Zhao Y Z, Cai J L *et al. Materials & Design*[J], 2021, 201: 109462
- [13] Zhao Yizhen(赵懿臻), Zhang Hang(张航), Cai Jianglong(蔡江龙) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2022, 49(14): 1402105
- [14] Li J, Wei Z, Zhou B *et al. Metals*[J], 2019, 9(8): 884
- [15] Iveković A, Montero-Sistiaga M L, Vanmeensel K *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 23
- [16] Zou Jianpeng(邹俭鹏), Zhang Zhaosen(张兆森). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(3): 703
- [17] 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
- [18] Wang Y P, Ma S Y, Yang X S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 838: 155545
- [19] Stawovy M T, Myers K, Ohm S. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 83: 104981
- [20] Li Chun(李纯), Zhang Wei(张玮), Zhou Yuzhao(周昱昭) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 3011
- [21] Yang Kun(杨坤), Yang Guangyu(杨广宇), Jia Liang(贾亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3922
- [22] Kaserer L, Braun J, Stajkovic J *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105000
- [23] Chen H, Zi X H, Han Y *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 86: 105111
- [24] Liu Zhenghong(刘政泓), Lv Zhuoyun(吕云卓), Lu Xing(陆兴). *Electrical Engineering Materials*(电工材料)[J], 2018(5): 21
- [25] Gu Sainan(顾赛男), Wang Guangyuan(王广原), Qin Yuan(秦渊) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2018, 45(4): 176
- [26] Zhang D, Cai Q, Liu J *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2013, 67(9-12): 2233
- [27] Li R, Shi Y, Liu J *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2010, 48(5-8): 597
- [28] Zhang D Q, Liu Z H, Cai Q Z *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 45: 15
- [29] Zhong Q, Wei K W, Yue X Z *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 908: 164609
- [30] Li K L, Wang D Z, Xing L L *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 79: 158
- [31] Yan Anru(闫岸如), Yang Tiantian(杨恬恬), Wang Yanling(王燕灵) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2016, 43(2): 97
- [32] Song Pengfei(宋鹏飞). *Research on Absorptivity and Microstructure Distribution of Selective Laser Sintering of W-Cu Composites*(选区激光烧结 W-Cu 复合材料的粉末吸收率与组织分布规律)[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2020
- [33] Dai Donghua(戴东华), Gu Dongdong(顾冬冬), Li Yali(李雅莉) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2013, 40(11): 82
- [34] Zhang Shenghua(张胜华). *Research on W-Cu and WC-Cu Composition via Selective Laser Melting*(激光选区熔化增材制造 W-Cu 及 WC-Cu 复相结构的研究)[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2022
- [35] Curzadd B, von Müller A, Neu R *et al. Nuclear Fusion*[J], 2019, 59(8): 086003
- [36] Zhou K, Chen W G, Yang Y *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 103: 105769
- [37] Levine B R, Sporer S, Poggie R A *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(27): 4671
- [38] Li Yang(李洋). *Study on the Process and Properties of Porous*

- Metal Prepared by Laser Additive Manufacturing (3D Printing)*(激光增材制造(3D 打印)制备生物医用多孔金属工艺及组织性能研究)[D]. Suzhou: Soochow University, 2015
- [39] Zhang Chao(张超). *Study on the Preparation Technology and Properties of Porous Ta Prepared by Selective Laser Melting*(选区激光熔化技术制备多孔钽工艺及性能研究)[D]. Ma'anshan: Anhui University of Technology, 2014
- [40] Wu Xianzhe(吴先哲). *A Study on the Laser 3D Printing Process and Biomechanical Properties of Porous Tantalum for Orthopedic Implant*(骨科植入用多孔钽激光 3D 打印成形工艺及生物力学性能研究)[D]. Beijing: China Academy of Machinery Science and Technology, 2021
- [41] Zhou L B, Yuan T C, Li R D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 443
- [42] Song C H, Deng Z T, Zou Z *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 107: 105882
- [43] Luo C Q, Wang C, Wu X D *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2021, 129: 112382
- [44] Gao Ruining(高芮宁), Xiong Yinze(熊胤泽), Zhang Hang(张航) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 249
- [45] Yang Jingzhou(杨景周), Zhang Dachen(张大琛), Lei Pengfei(雷鹏飞) *et al. China Patent*, CN110507850A[P], 2019
- [46] Yang Jingzhou(杨景周), Zhang Dachen(张大琛), Yang Jinghao(杨景浩) *et al. China Patent*, CN113017939A[P], 2021
- [47] Zhang Xin(张新), Lin Xiaohui(林小辉), Gao Xuanqiao(高选乔) *et al. Powder Metallurgy Industry*(粉末冶金工业)[J], 2022, 32(3): 18
- [48] Leung C L A, Marussi S, Towrie M *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 166: 294
- [49] Pang Hong(庞红). *Study on Laser Melting Process and Properties of Mo and Mo-5Co Alloys* (Mo、Mo-5Co 合金选区激光熔化成形工艺及性能研究)[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019
- [50] Xu Zhaoning(徐照宁), Tian Gonglong(田高龙), Zhu Chenhui(朱晨辉) *et al. China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2021, 45(6): 1
- [51] Li Ruidi(李瑞迪), Shi Yusheng(史玉升), Liu Jinhui(刘锦辉) *et al. Applied Laser*(应用激光)[J], 2009, 29(5): 369
- [52] Johnson J L, Palmer T. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105029
- [53] Li Qiaochu(李翘楚). *Microstructure and Properties of Ti-Mo Base Alloys by Laser Additive Manufacturing*(激光增材制造 Ti-Mo 基合金的组织及性能研究)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2019
- [54] Cantor B, Chang I T H, Knight P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375-377: 213
- [55] Yeh J W, Chen S K, Lin S J *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2004, 6(5): 299
- [56] He J Y, Wang H, Huang H L *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 102: 187
- [57] Senkov O N, Wilks G B, Scott J M *et al. Intermetallics*[J], 2011, 19(5): 698
- [58] Senkov O N, Senkova S V, Miracle D B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 565: 51
- [59] Chen L, Yang Z W, Lu L K *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 110: 106027
- [60] Zhang H, Zhao Y, Huang S *et al. Materials*[J], 2019, 12: 720
- [61] Wang F, Yuan T C, Li R D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 942: 169065
- [62] Luo S C, Zhao C Y, Su Y *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 31: 100925
- [63] Zhang H, Xu W, Xu Y *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2018, 96(1): 461
- [64] Gu P, Qi T, Chen L *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 105: 105834
- [65] Geng Dongni(耿冬妮), Chen Jinshi(陈晋市), Shi Haiyue(师海月). *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2022, 40(3): 195
- [66] Dobbstein H, Thiele M, Gurevich E L *et al. Physics Procedia*[J], 2016, 83: 624
- [67] Dobbstein H, Gurevich E L, George E P *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 24: 386
- [68] Dobbstein H, Gurevich E L, George E P *et al. Additive Manufacturing*[J], 2019, 25: 252
- [69] 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
- [70] Li Q, Zhang H, Li D *et al. Materials*[J], 2019, 12(3): 533
- [71] Kuncic I, Polanski M, Bystrzycki J. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(18): 9904
- [72] Yuan Zhanwei(袁战伟), Ma Zhe(马哲), Shen Qiuyan(沈秋燕) *et al. Materials China*(中国材料进展)[J], 2022, 41(5): 331
- [73] Zhou Fang(周芳), Liu Qibin(刘其斌), Zheng Bo(郑波). *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2016, 43(2): 58
- [74] Shang Xiaojuan(尚晓娟), Liu Qibin(刘其斌), Guo Yaxiong(郭亚雄) *et al. Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2017, 48(12): 12214
- [75] Chen L, Wang Y Y, Hao X H *et al. Vacuum*[J], 2021, 183: 109823
- [76] Guo Y X, Liu Q B. *Intermetallics*[J], 2018, 102: 78
- [77] Huang Y M, Wang Z Y, Xu Z Z *et al. Materials Letters*[J], 2021, 285: 129004

Research Progress in Selective Laser Melting of Refractory Metals

Wu Shiliang¹, Wang Sujuan¹, Wang Haitao²

(1. State Key Laboratory of Precision Electronic Manufacturing Technology and Equipment,
Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In recent years, refractory metals have been progressively researched and traditional processes have difficulty in meeting the demands of preparing refractory metals with complex structures. Given the high melting points and excellent high-temperature mechanical properties of refractory metal materials, combining them with selective laser melting technology will provide greater scope and processability for the design of refractory metals. The selective laser melting technology for refractory metal materials was summarized, and tungsten alloys, porous tantalum and molybdenum alloys as well as refractory high entropy alloys were reviewed according to material classification. As the process of selective laser melting of refractory metals is sensitive to alloy composition and processing parameters, the influence of these factors on process control and part quality was summarized. Finally, the strengths and weaknesses of the current research were summarized, and future trends were outlined.

Key words: refractory metal; selective laser melting; tungsten alloy; porous tantalum; refractory high entropy alloy

Corresponding author: Wang Haitao, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Electrical Engineering, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, P. R. China, E-mail: wanghaitao@szpt.edu.cn