

激光增材制造难熔金属研究进展

薛 飒¹, 王庆相¹, 梁书锦¹, 赖运金¹, 左振博¹, 朱 振¹, 辛 甜², 焦奔奇²

(1. 西安欧中材料科技有限公司, 陕西 西安 710018)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘 要: 难熔金属由于具有优异的综合性能而广泛应用于航空航天、装备制造、核工业及生物医疗等领域。但是由于高熔点及高韧脆转变温度的特点, 尚存在加工制造困难、生产周期长、对设备要求高等问题, 从而限制了其应用与发展。激光增材制造是近年来新兴的数字化制造技术之一, 为制造和加工难熔金属提供了新的发展思路。本文重点介绍了近年来激光增材制造难熔金属的热点领域, 包括钨及钨基重合金、纯钼及钼硅硼合金、钽硅及钽钛合金和多孔钽, 对尚存在的问题进行了总结, 最后对激光增材制造难熔金属未来的发展方向进行了展望。

关键词: 激光增材制造; 难熔金属; 钨及钨基重合金; 多孔钽

中图分类号: TG 146.4⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)05-1943-11

难熔金属是指熔点大于 2000 °C 的金属材料, 主要包括钨、钼、钽、铌、锆、钒等 6 种金属元素, 还有以该 6 种金属元素为基础的合金材料^[1]。由于具有高温性能好、抗蠕变能力强、熔点高等优异的综合性能而被应用于航空航天、装备制造、核工业等尖端领域^[2-4]。传统的难熔金属制备方法主要包括烧结法和熔炼法, 然而此类方法生产流程较长、原料利用率较低、成本较高, 使难熔金属的应用和发展受到限制。近些年来, 随着增材制造技术的快速发展, 为解决难熔金属制备及加工问题提供了新的发展思路^[5]。

增材制造是通过添加粉末材料层来制造具有复杂形状构件的制造技术。在国际标准 ISO/ASTM 52900 中, 增材制造的定义为将材料从 3D 模型数据连接成零件的过程^[6]。在金属材料增材制造领域, 一般采用激光和电子束等高密度能量热源进行选区熔化, 按照不同的能量来源分类, 目前最具代表性的为选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)^[7]技术和电子束选区熔化(electron beam selective melting, EBSM)^[8]技术。SLM 技术是采用激光源输入能量, 在选定区域中熔化金属粉末, 该技术的主要工艺参数包括输入能量、扫描速度、填充空间和层厚, 通过调整以上参数, 可获得近全致密的金属构件。EBSM 与 SLM 具有相同的工作流程, 与 SLM 的主要区别在于 EBSM 采用电子束来代替激光束作为能量源, 该技术以高速电子轰击

和高功率密度著称。在制造过程中, 为了避免电子束冲击粉末时产生飞溅, 需要对粉床进行预热, 预热过程中, 在高电子束流和超快的扫描速率($\geq 10^3$ mm/s)下完成扫描, 扫描速度要高出 SLM 约几个数量级。正是由于两者在输入能量和扫描速度两种工艺参数上的差异, 从而导致 SLM 和 EBSM 产品具有不同的微观结构和力学性能。激光增材制造技术具有直接快速、可进行复杂结构成形的优点, 尤其是针对难变形材料的复杂形状构件具有显著的优势, 目前已经涵盖航空航天、生物医疗、汽车制造等多种领域^[9-12]。由于钨和钼原料成本较高, 近年来鲜有报道, 因此本文概述了常见的钨、钼、钽、铌 4 种难熔金属在激光增材制造方面的最新研究进展, 以期拓宽激光增材制造在难熔金属领域的应用。

1 钨及钨基重合金

钨是一种具有特殊固有特性(高熔点、高抗拉强度和低热膨胀系数)的材料, 可用于在辐射环境下的高温、高热流密度组件, 如准直器、未来核聚变反应堆的等离子体组件和高性能火箭喷嘴^[13]。近些年来, 学者们针对增材制造钨及钨基重合金的研究主要集中在控制孔隙率和裂纹的两大难题上, 并获得了具有重要参考价值的研究成果。表 1 总结了近 5 年激光增材制造钨及钨合金的最新研究进展, 其中包括所采用的制

收稿日期: 2022-08-24

基金项目: 陕西省重点研发计划(2022GY-231, 2022GY-388)

作者简介: 薛 飒, 女, 1981 年生, 硕士, 高级工程师, 西安欧中材料科技有限公司, 陕西 西安 710018, 电话: 029-86266854, E-mail: 48618730@qq.com

造技术、性能或组织特征以及应用领域等关键信息。可以看出在激光增材制造钨合金方面,主要采用的技术有选择性激光熔化(selective laser melting, SLM)、激光粉末床熔融(laser powder bed fusion, LPBF)、激光熔化沉积(laser melting deposition, LMD)、激光直接能量沉积(laser directed energy deposition, LDED)以及激光烧结(laser sintering, LS)技术。在纯钨的激光增材制造研究中,针对样品内部存在孔隙的问题,钢铁研究总院谢琰军等^[14]分析了 SLM 激光参数对钨块表面形貌和内部缺陷的影响,发现随着激光能量密度的增加,钨块表面更加平整,内部的孔隙将会减少。图 1 为不同激光功率下采用 SLM 技术制备钨块的表面形貌,可以看出低功率下的样品表面存在较多的未熔孔隙。

除了内部孔隙率的问题以外,裂纹也是增材制造钨的主要挑战。为了研究增材制造方向对于裂纹的抑制作用,清华大学李等^[15]在 LPBF 过程中发现在样品中产生了极高的热应力,在平行增材样品和垂直增材样品中均产生了不同程度的缺陷,其中在垂直增材样品中出现了严重的熔化及飞溅现象,而在平行增材样品上仅观察到少量裂纹,这是因为在水平方向上所生长的柱状晶更加利于热量的传导。为了同时克服裂纹

和孔隙的问题,鲁汶大学 Iveković 研究小组^[16]采用 SLM 工艺制备了高密度 W 和 W-Ta 零件,研究了在该工艺下钨及钨合金的熔化凝固行为。研究中发现,无论使用何种工艺参数和扫描策略,裂纹始终存在,然而随着钽元素的加入,裂纹形态变得不规则,晶粒尺寸也明显减小。在 W 的传统制造工艺中,采用 IV 族或 V 族过渡金属合金化可以抑制裂纹的发展并提高其固有塑性。例如,天津大学 Wang^[17]采用 LPBF 技术制备了 W-6Ta 合金,发现在预制体的晶界中含有丰富的纳米级气孔,并对抑制裂纹的机理进行了研究。结果表明,由于 W-6Ta 合金中存在多孔结构,纳米孔被困在晶粒内部,从而降低了裂纹的可能性。后来,在对纯钨和钨钽试样的开裂行为和显微组织研究中发现^[18], W-Ta 合金的裂纹数量和长度明显减小,晶粒得到细化,大量位错与 Ta 氧化物纳米颗粒缠结在一起。位错有利于塑性变形,而 Ta 清除氧杂质,有利于裂纹的减少,从图 2 可以看出,在添加 6%Ta 之后裂纹明显减少。空军工程大学 Guo^[19]采用 SLM 技术很好地解决了高密度钨基合金大规模复杂结构和薄板结构的成形问题,通过组织表征、XRD 结果计算弹性常数,证实合金几乎没有出现宏观或微观裂纹。此外,钽的加入有助于提高钨合金的塑性和成形性,同时保持了较高的

表 1 近 5 年激光增材制造钨及钨合金的研究方向

Table 1 Research direction of laser additive manufacturing tungsten and tungsten alloy in recent five years

Materials	Additive technology	Major performance and organizational characteristics	Application fields	Refs.
Pure W	SLM	Porosity reduction	-	[14]
Pure W	LPBF	Tissue anisotropy	Fusion reactor divertor	[15]
Pure W	SLM	Network cracks		[16]
W-5Ta	SLM	Inconspicuous crack	PfMs	[16]
W-10Ta	LPBF	Cellular structure with nanopores	PfMs	[17]
W-6Ta	LPBF	Crack reduction	Medical field	[18]
W-12%Ta	SLM	No crack	Nuclear radiation shielding element	[19]
Pure W W-1%Re	LPBF	The microhardness of W-10%Re is higher than that of pure tungsten (400 °C)	PfMs	[20]
W-3%Re				
W-10%Re				
W-5%TaC	SLM	The microhardness is 50% higher than that of pure tungsten	PfCs	[21]
W-5%TaC	LPBF	The crack density is decreased significantly		[22]
W-20%Fe	LMD	Fe7W6 intermetallic compounds and tungsten dendrites	The first wall materials in a fusion reactor	[23]
W-20%Fe	LMD	The section structure of molten pool becomes deeper and narrower	Shielding material and balanced device	[24]
90W-7Ni-3Fe	LS	From open pores into closed pores	Kinetic energy penetrator and counterweight	[25]
W-10Ni-10Cu	SLM	The W zone without melting, the W dendrite zone after melting, and the Ni-Cu zone	Electrode material and packaging substrate with high air-sealing	[26]
90W-7Ni-3Fe	LDED	$\sigma_s=650$ MPa, $\delta=5.2\%$, $H=5.97$ GPa	Military equipment and aerospace	[27]
90W-7Ni-3Fe	LDED	$R_m=821 \pm 26$ MPa $\delta=17.46\% \pm 2.93\%$	Radiation protection, kinetic energy penetrator and gyroscope rotor	[28]

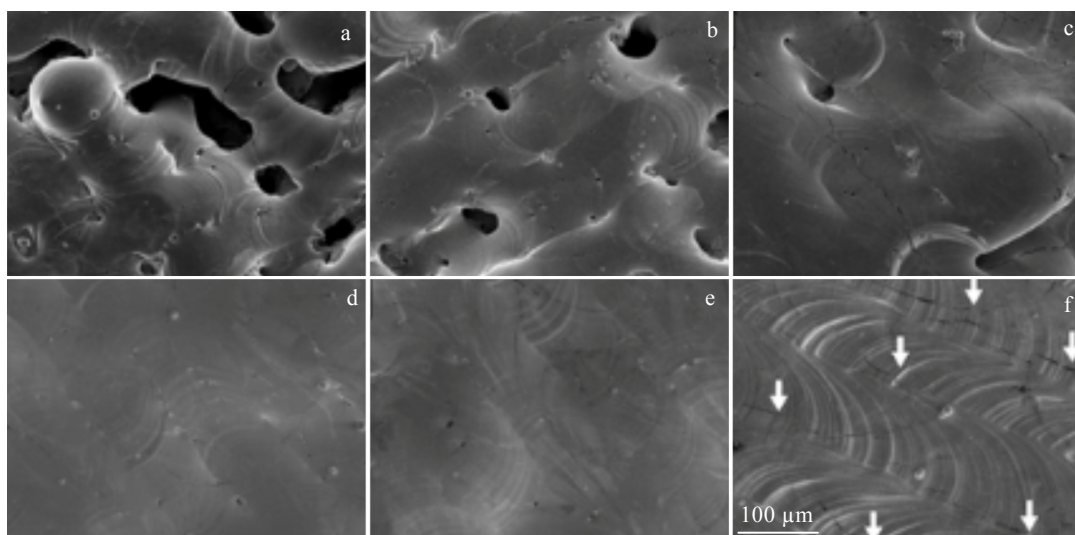


图1 不同激光功率制备样品表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of samples prepared under different laser powers at the laser scanning speed of $200 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$: (a) 100 W, (b) 150 W, (c) 200 W, (d) 250 W, (e) 300 W, and (f) 350 W^[14]

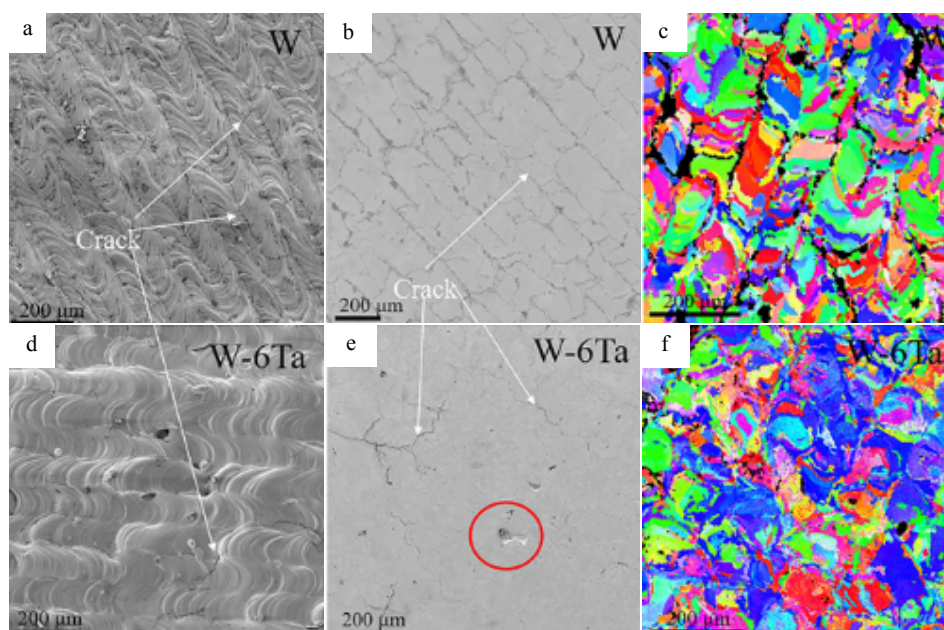


图2 纯W和W-6Ta的原始表面形貌、裂纹分布和EBSD组织

Fig.2 Original surface morphologies (a, d), the crack distribution (b, e) and the EBSD microstructures (c, f) of pure W and W-6Ta^[18]

密度、硬度和强度, 对高密度钨合金的应用具有重要价值。除了添加 Ta 元素以外, 研究发现通过添加少量 Re、Ti 等元素也可以达到抑制裂纹的目的。日本富山大学 Yamamoto^[20]研究了 LPBF 法制备的钨铼(W-Re)合金的开裂行为和微观组织, 发现随着铼含量的增加, 柱状晶粒沿制造方向被拉长而逐渐细化。

近年来通过采用固溶强化和二次相纳米颗粒弥散

强化使强化相与增材制造钨的固溶相结合, 可以同时实现基体的强化和抑制裂纹^[17,29]。清华大学陈金瀚^[21]采用原位反应形成强化相的方式改善了 LPBF 制备钨块出现的裂纹问题, 并且采用 LPBF 技术成功制备了钨-碳化钽(5%)的低合金钨块体。结果发现试样的孔洞减少、裂纹也显著降低, 同时证明在添加碳化钽后材料的本征强度得到了显著提高。该小组随后分析了碳化

物对增材制造钨的影响作用, 研究中发现^[22], 加入 TaC 后合金的裂纹密度会明显降低, 与纯 W 相比, W(Ta) 固溶体和胞间碳化钨(W_2C)在不同位置形成不同形态的胞状结构, 为 W 组织的细化提供了有效途径。图 3 为纯钨和 W-5%TaC 的裂纹分布和内部微观结构, 可以看出, 与纯 W 相比, W-5%TaC 的裂纹更加无序, 密度也随之降低。

铁元素也被选为传统钨合金的添加剂, 能有效地抑制钨基合金的孔隙形成, 该合金通常会被用在聚变反应堆第一壁上, 以延长其服役寿命^[27-28]。北方工业大学 Li^[23]发现 LMD 法制备的 W-20%Fe 合金组织由 W、Fe 和 Fe₇W₆ 3 个相组成。Fe₇W₆ 以壳状分布在钨相周围或以碎片形式分布在铁基体中, 而正是由于 Fe₇W₆ 相和钨枝晶的形成, 显著提高了钨合金的硬度和脆性。激光工艺参数也是决定内部微观组织和缺陷的关键性因素, 研究激光工艺参数对 3D 打印质量的影响是必不可少的。南京航空航天大学 Sun^[24]研究了激光工艺参数对 W-20%Fe 合金在 LMD 过程中热行为、熔化/凝固机制和组织演变的影响, 在考虑了与温度相关的热物理性能基础上, 建立了三维有限元模型。结果表明, 随着激光功率的增加, 熔池的截面结构变得更深, 熔池底部和顶部分别形成柱状枝晶和等轴枝晶。

钨基重合金(WHAs)是一种由硬质钨相与基体相 γ (W-Ni-Fe/Cu)组成的复合材料^[30-31]。WHAs 由于具有密度高、射线吸收能力强、硬度高等特性, 应用于航

空航天、武器装备、电子电气和核工业领域^[32-33]。例如, 如航空航天用陀螺仪转子、配重和减震材料、常规武器装备的穿甲弹弹芯以及热核聚变试验材料^[34-35]。传统的粉末冶金技术具有低成本、原材料利用率高、生产效率高、节能环保的优势, 能够直接生产形状独特的高性能产品, 甚至能够实现材料的近净成型, 但是目前粉末冶金制品仍然存在杂质含量高并且部分孔隙无法完全消除的问题, 从而严重影响到产品的实际应用性能^[36-37]。然而, 利用直接 3D 打印技术制造钨基重合金(WHAs)仍不成熟, 因此近年来众多学者围绕 3D 打印钨基重合金缺陷问题控制和致密化上进行了大量探索性工作。加州理工大学 Wang^[25]采用激光烧结(LS)技术研究了工艺参数对 90W-7Ni-3Fe 致密度的影响, 发现激光功率和扫描速度是最关键的参数, 随着激光能量的增加, 孔隙由开孔变为闭孔, 在烧结过程中, 钨没有熔化, 而是溶解在 NiFe 基体中, 重排和溶解-再沉淀机制都是致密化的原因。为了解决 W-Ni-Cu 合金复杂形状的难加工问题, 中南大学 Wang^[26]采用 SLM 工艺对 W-10Ni-10Cu 复合粉末进行了强化处理, 发现在 SLM 处理后的样品中检测到非晶态 W-Ni 固溶相, 这是由 Marangoni 迁移引起的, Ni-Cu 相倾向于将液态 W 打碎成小颗粒, 形成纳米晶。南昌大学 Wei^[27]采用激光直接能量沉积(LDED)技术制备了 90W-7Ni-3Fe 合金, 发现样品的微观结构沿制造方向呈现明显的非均质性。LDED 样品中基体相和 W 颗粒的硬度高

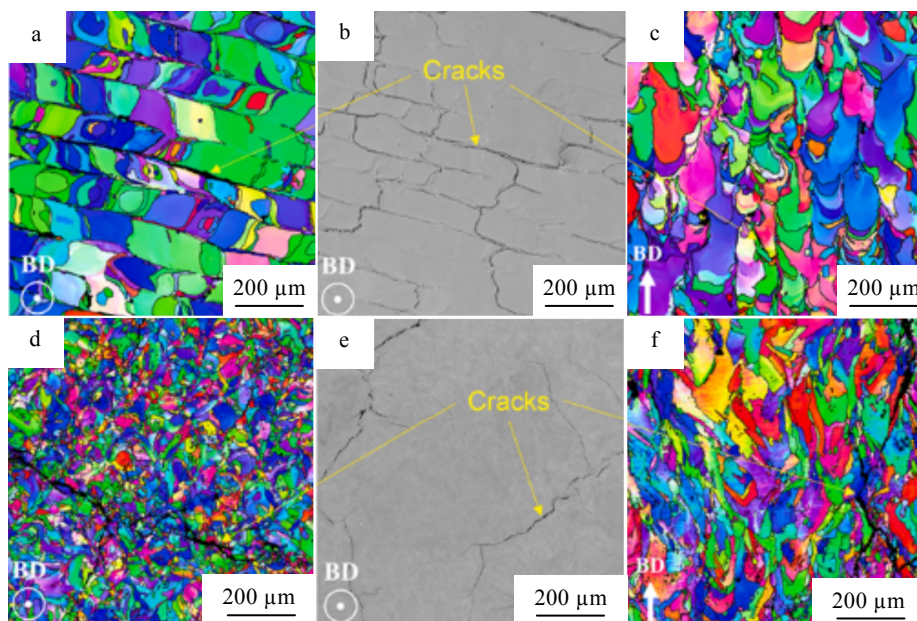


图 3 纯 W 和 W-5TaC 中的裂纹形貌和微观结构

Fig.3 Crack morphology and microstructures of pure W (a-c) and W-5TaC (d-f)^[22]: (a, d) top surface crack distribution, (b, e) top surface IPF mapping, and (c, f) side surface IPF mapping (the black lines represent grain boundaries, misorientation > 15°)

于液相烧结样品, 这一基本认识将为提高增材制造钨基重合金的力学性能和后处理优化提供依据。通过采用优化后热处理工艺可以提升激光增材制造样品的力学性能, 中南大学 Wei^[28]采用优化后热处理工艺, 制备了高性能激光烧结 90W-7Ni-3Fe 合金, W 颗粒参与了基体-相协调变形, 提高了界面结合强度和基体-相协调变形的延性。此外, 发现短时间循环热处理可以使铸态试样的强度和塑性同时得到提高。图 4 为 3 种试样的代表性工程应力-应变曲线及室温拉伸性能 (YS、UTS、EL), 可以看出经过 2 种热处理 (HT1 和 HT2) 后的极限拉伸强度和延伸率都有所提升。

2 纯钼及钼硅硼合金

由于钼的难加工性和高昂的材料损耗, 使其生产和发展受到一定的限制, 而通过采用增材制造技术可以避免热机械加工并减少二次加工, 具有缩短制造周期、提高生产效率的优势。近五年激光增材制造钼及钼合金的研究重点在纯钼及钼硅硼合金。奥地利因斯布鲁克大学 Braun^[38]研究了 SLM 技术熔炼钼、钨的工艺过程, 发现 SLM 处理后的钼、钨中裂纹和残余气孔的成因是氧杂质的存在, 氧以氧化钼/氧化钨的形式在晶界处偏析, 从而导致热开裂。意大利国家核物理研究所 Rebesan^[39]通过调整 LPBF 的工艺参数制备了相对密度为 99.5% 的纯钼块, 验证了完全致密试样的维氏显微硬度 $HV_{0.15}(2077.6 \pm 176.4 \text{ MPa})$ 类似于商用钼。碳可以提高钼的塑性和晶界强度, 科学上对这一现象的共识是, 碳要么取代了晶界的氧杂质, 要么抑制了氧向晶界的扩散。为了阐明碳化物与氧杂质及钼基体相互作用的机理, 因斯布鲁克大学 Kaserer 研究小组

在降低激光增材制造钼合金中的孔隙率和裂纹数量方面先后进行了大量研究工作, 通过添加碳同时提高了钼的塑性和晶界强度。该小组首先采用新的钼粉合金化概念, 用 SLM 法加工出具有粉末冶金材料力学性能的钼。发现添加质量分数 0.45% 的碳后的钼合金会导致组织过冷, 从而使材料的凝固方式由平面状向胞状转变, 这种组织上的转变可以使致密度、硬度和抗弯曲强度均得到提高^[40]。随后该小组在 LPBF 增材制造工艺中, 制备了碳质量分数 0.45% 的钼合金, 确定出碳化物为正交晶 $\zeta\text{-Mo}_2\text{C}$, $\zeta\text{-Mo}_2\text{C}$ 与 $\alpha\text{-Mo}$ 呈半相干界面。 $\alpha\text{-Mo}/\alpha\text{-Mo}$ 界面和 $\alpha\text{-Mo}/\zeta\text{-Mo}_2\text{C}$ 界面均未发现裂纹。LPBF 工艺生产的纯钼具有外延生长的粗大柱状晶结构, 大角度晶界处有裂纹, 经氧偏析脆化^[41]。为了研究碳含量对激光增材制造钼合金的力学性能的影响, 该小组研究了 5 种不同的钼碳合金的晶粒尺寸、抗拉强度和硬度^[42]。研究表明, 高碳含量下的晶粒细化归因于热过冷和结构过冷的增加。过冷允许颗粒在底层凝固层上成核生长, 最快生长方向比外延生长的晶粒更接近热梯度, 从图 5 可以明显看出, 孔隙率和裂纹数量随含碳量的增加而减少^[42]。

钼硅硼(Mo-Si-B)合金具有高温力学性能好、抗蠕变能力强和优异的抗氧化性能, 因而被认为是发动机中镍基高温合金的替代品之一^[43-44]。目前, 制备 Mo-Si-B 合金主要有 2 种方法: 电弧熔炼法和粉末冶金法^[44]。电弧熔炼具有设备简单、能耗低、瞬时合成等优点。然而, 在制备的材料中可能出现空洞和微裂纹。相比之下, 粉末冶金法制备的 Mo-Si-B 合金的微裂纹少, 组织相对均匀, 它在室温甚至在 1200 °C 下都表现出较高的强度, 但它可能含有许多含氧量高的腔^[45]。增材制

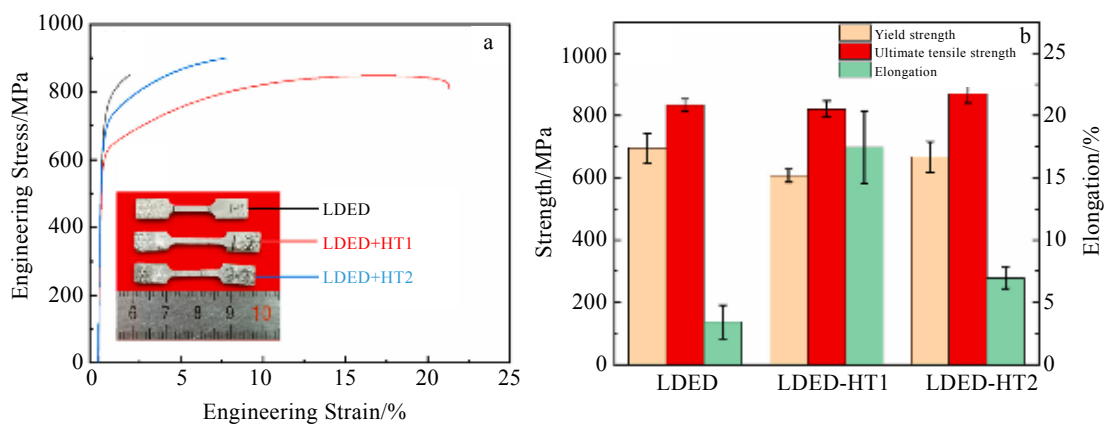


图 4 LDED、LDED+HT1、LDED+HT2 试样的室温拉伸工程应力-应变曲线及拉伸试样; 平均屈服强度、抗拉强度和延伸率

Fig.4 Engineering stress-strain curves and tensile samples after the tensile tests (a); the mean YS, UTS and EL (b) of LDED, LDED+HT1 and LDED+HT2 samples at room temperature^[29]

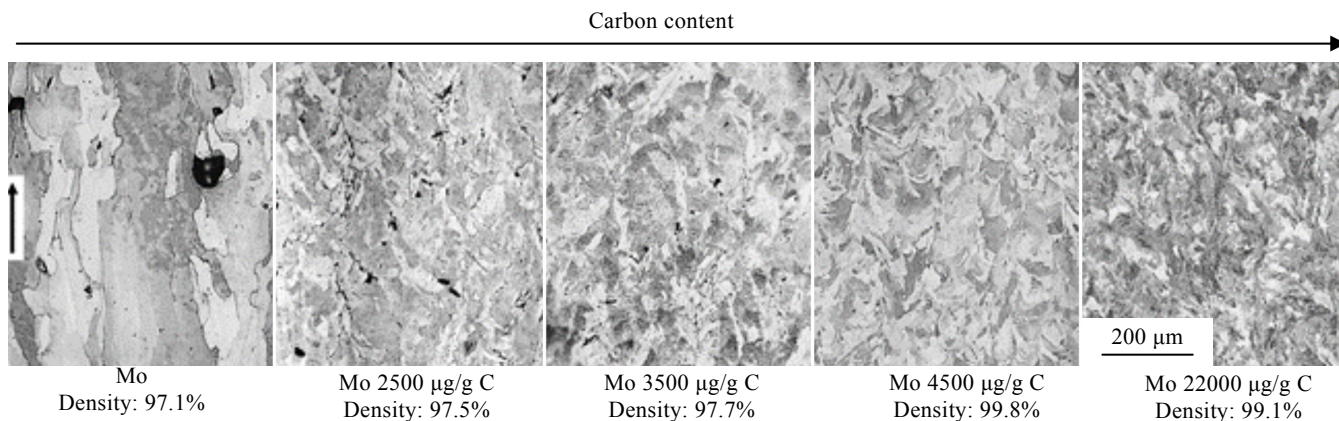


图 5 抛光和蚀刻 LPBF 样品的光学显微镜组织(侧视图); 制造方向用左边的箭头表示; 孔隙率和裂纹数量随含碳量的增加而减少
Fig.5 Optical microscope microstructures (side view) of polished and etched LPBF specimens; the building direction is indicated by the arrow on the left; porosity and the number of cracks decrease with increasing carbon content^[42]

造技术可以集成复杂的冷却结构,这不仅可以使涡轮叶片材料更加优越,还可以使涡轮叶片的冷却系统更加高效。这种优化的材料和改进的冷却系统的结合将导致运行温度的显著提高,从而显著提高现代燃气轮机的效率^[46]。激光增材制造的 Mo-Si-B 合金具有较为复杂的相组成结构,而这些结构将会对材料的性能起到决定作用,因此必须对激光增材制造后各相之间的相互作用进行深入研究。德国马普研究所 Makineni^[47]在激光增材制造的 Mo-Si-B 合金材料的凝固组织中发现主要相为枝晶 α -Mo 相,枝晶间的混合相为 Mo₅Si₃(T1) + Mo₅Si₂(T2),而非预期的平衡相 Mo₃Si + Mo₅Si₂(T2),这种相组合可以提高其蠕变性能,同时证明了氧化物颗粒主要在枝晶间成功分散,导致了较高的压痕断裂韧性。马格德堡大学 Schmelzer^[48]首次论证了利用 LMD 工艺打印 Mo-Si-B 粉末材料的可行性,并对所制备的多相 Moss-Mo₃Si-Mo₅Si₂的可打印性和显微组织演变进行了详细的分析。结果表明,LMD 加工材料的硬度可与粉末冶金(PM)生产的 Mo-Si-B 合金相媲美。德国亚琛工业大学 Fichtner^[49]首次系统研究了采用 LPBF 制造高熔点近共晶 Mo-Si-B 合金的工艺,对近共晶 Mo-Si-B 合金进行气雾化处理,并对粉末进行分析,确定了制备无裂纹样品的合适工艺参数。在力学性能方面,确定了在潜在应用温度下的韧性-脆性转变温度和蠕变速率。西安交通大学 Ma^[50]通过正交试验研究了 SLM 参数对 Mo-Si-B 合金相对密度和样品缺陷的影响,发现层厚对相对密度的影响最大,其次是激光功率和舱口间距,扫描速度对相对密度的影响最小。通过调节 SLM 参数,可获得相对密度大于 99% 的致密 Mo-Si-B 样品。此外,SLM 作用下的 Mo-Si-B 合金中存在大量的晶间

裂纹,这些裂纹可以通过衬底预热来调节。从图 6 可以看出,随着基体预热温度的升高,试样的抗压强度也随之升高,重要的是基体在 400 °C 预热时,水平截面上的裂纹几乎消失,裂纹的减少在一定程度上提高了试样的压缩性能。

3 铌硅及铌钛系合金

铌硅基合金由于其较高的熔化温度(>1750 °C)、相对较低的密度(6.6~7.2 g/cm³)、较高的高温强度和良好的抗蠕变性能,已被考虑取代镍基高温合金而作为新一代航空发动机的热截面材料^[51]。然而,有限的塑性变形能力和较低的常温断裂韧性是目前限制其应用的瓶颈之一。随着激光增材制造的发展,激光增材制造 Nb-Si、Nb-Ti 系合金逐渐进入了人们的视野。激光功率是目前研究增材制造的 Nb-Si 系合金激光工艺参

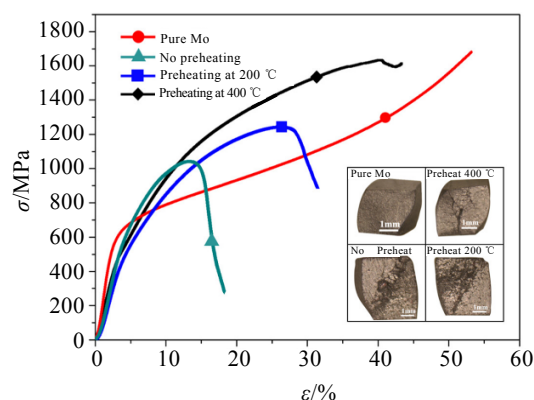


图 6 不同温度衬底预热后试样的压缩曲线
Fig.6 Compression curves of the samples with substrate preheated at different temperatures^[50]

数的热点问题, 圣彼得堡理工大学 Goncharov^[52]以机械合金化粉末为原料, 采用 LMD 技术在不同激光功率下对金属样品进行激光加工, 发现在 500 W 激光功率下样品的微观结构由 Nb、Nb₃Si 的固溶体和 Ti 的枝晶链组成; 当激光功率增加到 1400 W 时, Ti 溶于 Nb 中, 枝晶链消失, Nb₅Si₃ 硅化物稳定。北京航空材料研究院刘伟等^[53]对 LMD 技术制备的 Nb-16Si 合金的微观组织和相组成进行了详细研究, 发现激光功率对相组成不会造成明显影响, 亚稳态的 Nb₃Si 相和 NbSS (niobium solid solution) 相的形成是由于在高能激光束的作用下硅粉和铌粉发生了原位反应。图 7 为不同激光功率下制备的 Nb-16Si 合金微观组织, 可以看出

随着激光功率的增加, Nb-16Si 合金中的 NbSS+Nb₃Si 共晶组织和先共晶 NbSS 相均得到了细化。

Nb-Ti 系合金由于其生物相容性和低弹性模量, 它可以用于医疗领域^[54-55]。圣保罗大学 Guzmán^[56]采用 LPBF 工艺并结合等离子体雾化(PA)和氢化物脱氢(HDH)制备了 4 种不同扫描策略的 Nb-47Ti 合金样品, 并对间隙元素含量进行了比较, 发现在体心立方(bcc)结构的相基体中, 熔体和胞状枝晶形成了相似的组织。圣保罗大学 de Moura Nobre^[57]采用 LPBF 工艺通过控制激光功率和扫描速度参数来提高金属生物材料的杨氏模量。织构分析表明, 激光功率和扫描速度越高, 表面近立方织构越明显, 杨氏模量越小。

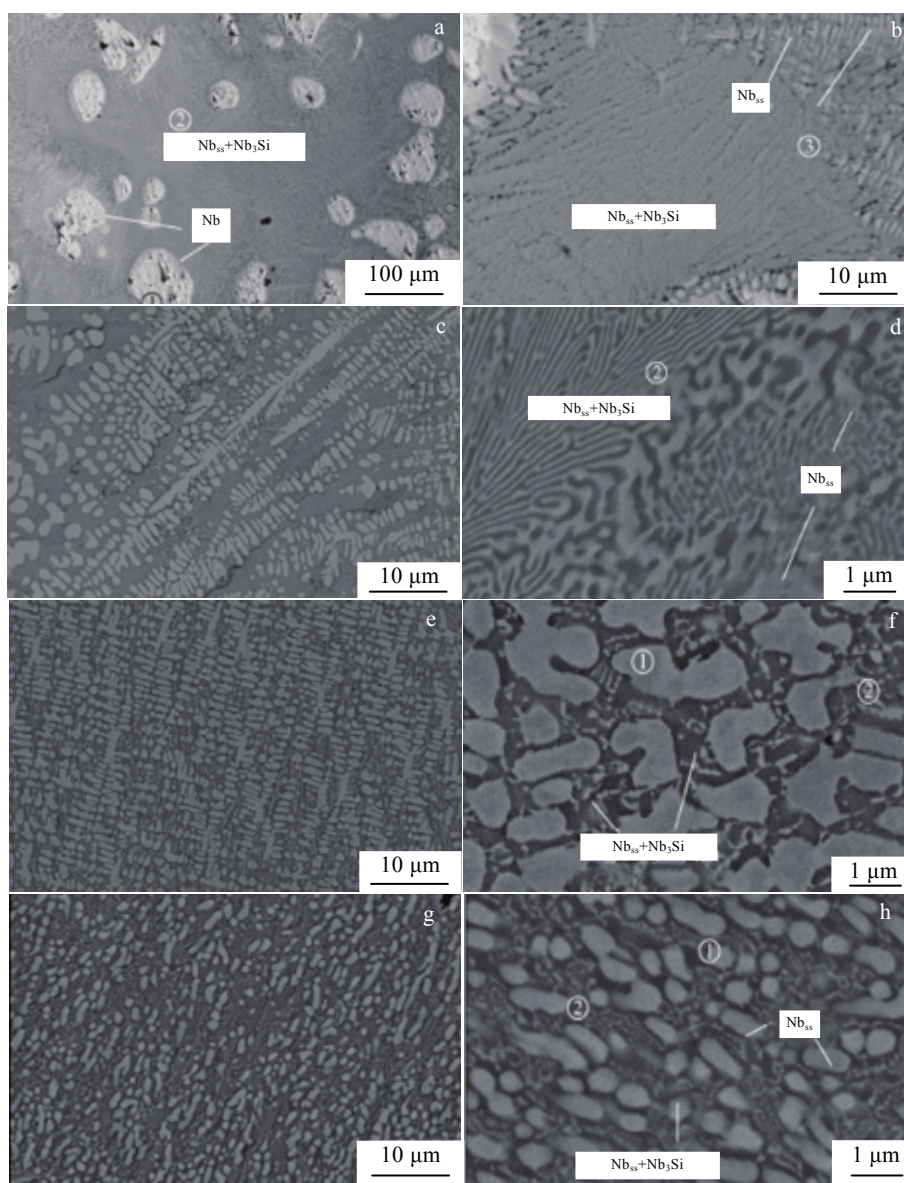


图 7 不同激光功率下制备的 Nb-16Si 合金的背散射电子像

Fig.7 Backscattered electron images of Nb-16Si alloy prepared with different laser powers: (a, b) 500 W, (c, d) 750 W, (e, f) 1000 W, and (g, h) 1400 W^[53]

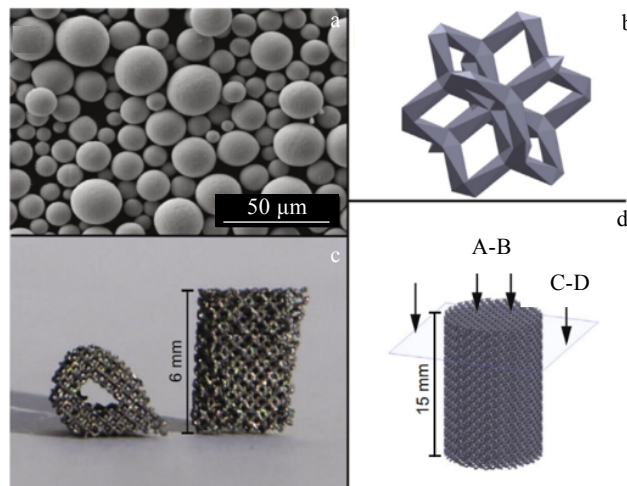


图 8 用于 SLM 制造的球形 Ta 粉的 SEM 形貌, 三维十二面体单元格的可视化表示, 股骨形多孔 Ta 植入物的俯视图和侧视图和圆柱形试样的三维可视化表示

Fig.8 SEM morphology of the used spherical Ta powder for SLM manufacturing (a), 3-D visual representation of the dodecahedron unit cell (b), top and side view of the femur shaped porous Ta implant (c), 3-D visual representation of the cylindrical test specimen (d)^[62]

4 医用多孔金属钽

钽具有良好的生物相容性, 是一种重要的医用金属材料。激光增材制造技术由于具有快速、近净成形复杂零件的优点, 已成为纯钽材料制造领域的研究热点。生物相容性是医用多孔钽亟待解决的核心问题, 华盛顿州立大学 Balla 小组^[58]采用激光近净成形技术, 通过调整设计孔隙率制造出相对密度为 45%~73%的多孔钽, 并且证实多孔钽的细胞粘附与繁殖能力优于多孔钛。随后, 该小组又对比了激光增材制造多孔 Ta 和 Ti6Al4V (Ti64)的生物相容性, 发现多孔 Ta 和表面修饰的多孔 Ti64 植入物在植入 5 周后通过无缝骨材料交锁实现早期骨整合的性能相当, 而多孔 Ta 在术后 12 周的骨质形成方面具有持续和延长的疗效^[59]。为了提高骨的结合性能, 华盛顿州立大学 Bandyopadhyay^[60]利用 LENS 技术成功地在钛表面沉积了一层钽涂层, 与 Ti 表面相比, Ta 涂层表面具有良好的细胞粘附和生长能力, 细胞外基质形成丰富。但是, 由于孔隙和涂层与基体之间缺乏锐利界面, 这些致密的 Ta 涂层不会承受低的抗疲劳性能, 这是用于增强早期生物固定的多孔涂层的主要问题。鲁汶大学 Wauthle^[61]首次采用 SLM 技术制造了多孔钽样品, 经过测试发现多孔钽的力学性能非常接近于人体骨骼。与多孔 Ti-6Al-4V 结构相比, SLM 制造的多孔钽具有优异的骨传导性能, 且具有较高的归一化疲劳强度和较高的延展性。图 8 为采用 SLM 技术制造的医用多孔钽材料。纽约特种外科医院 De Martino 等^[62]

为了验证多孔钽植入假体的稳定性, 对植入人工髋关节的标准多孔钽进行了长达 15 年的临床跟踪, 充分验证了多孔钽植入假体的稳定性。

国内在激光增材制造医用多孔钽材料方面也取得重要进展。中南大学 Zhou 等^[63]发现采用 SLM 打印纯钽材料时发现激光扫描速率过快会使材料内部形成微孔隙, 而过低的激光扫描速率又会引起层间的微裂纹。北方工业大学 Guan^[64]采用 LMD 工艺应用于 2 种不同间隙元素含量的钽粉的制备, 研究了 LMD 试样的微观结构和力学性能。结果表明: 钽样品具有接近完全致密的大柱状晶粒, 生长方向与沉积方向略有偏离, LMD 制造的钽硬度 HV 高达 2940 MPa, 主要是由于间隙元素氮和氧具有固溶强化的作用。苏州大学的李洋等^[65]采用 SLM 技术制备了多孔钽、多孔钛合金及多孔 316L 不锈钢等医用多孔金属材料, 随后对各种多孔材料的生物性进行对比后发现多孔钽表面的细胞增殖能力强于其他的多孔医用材料。杨柳^[66]等完成了世界首例增材制造个性化多孔钽金属垫块植入物全膝关节翻修手术。重庆润泽医疗有限公司采用 SLM 技术与高温烧结结合的方式, 制造了满足植入体的多孔钽^[67-68]。

5 总结与展望

激光增材制造技术由于具有高效快速、生产周期短、绿色加工的优势, 是目前制备难熔金属的热点方向之一。但是, 由于激光增材制造技术发展历史较短, 尚存在制造成本高、工艺不稳定、缺乏系统化及标准

化等问题, 仍然制约着激光增材制造在难熔金属领域的应用。本文阐述了不同激光增材制造技术在难熔金属上的应用, 尤其归纳了近5年来的最新研究成果, 并得出以下结论:

1) 激光增材制造技术为制造难熔金属复杂构件提供了新的发展思路, 目前在制造钨及钨基重合金、纯钼及钼硅硼合金、钼硅及钼钛合金和多孔钼等方面取得了较大进步。

2) 激光增材制造难熔金属的成熟度还有所欠缺, 其中包括工艺和设备两方面, 尤其是在裂纹抑制和降低孔隙率两大难题上仍需系统且深入的研究, 该问题对于推进大规模工业应用有极大的促进作用。

3) 降低原料成本和制造成本仍然是激光增材制造技术发展的主要方向, 尤其是针对医用多孔钼材料, 需要在控制原材料质量和短流程加工两方面进行深入的基础研究, 达到降低成本的目的, 从而造福更多的患者。

4) 激光增材制造难熔金属还有巨大的开发潜力, 随着增材制造设备的优化升级, 将会大幅度提升产品的生产效率和精确程度, 其中激光增材制造与其他技术相结合可以达到事半功倍的效果, 这也可能是激光增材制造技术未来的重点发展方向。

参考文献 References

- [1] Yin Weihong (殷为宏), Tang Huiping(汤慧萍). *Refractory Metal Materials and Engineering Applications*(难熔金属材料与工程应用)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 20
- [2] Zheng Xin(郑欣), Bai Run(白润), Wang Donghui(王东辉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1871
- [3] 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): 67
- [4] Jiao B Q, Zhao Q Y, Zhao Y Q et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 102: 105 715
- [5] Ren Zhidong(任志东), Li Shurong(李树荣). *China Metal Bulletin*(中国金属通报)[J], 2020, 6: 1
- [6] ISO/ASTM 52900.2015[S], 2015
- [7] Zhao Zhiguo(赵志国), Bo Lin(柏林), Li Li(李黎) et al. *Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技术)[J], 2014, 19: 46
- [8] Tang Huiping(汤慧萍), Wang Jian(王建), Lu Shenglu(逯圣路) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(3): 11
- [9] Huang Weidong(黄卫东), Xue Lei(薛蕾), Chen Jing(陈静) et al. *Laser Solid Forming*(激光立体成形)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2007: 10
- [10] Wang Huaming(王华明). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2014, 35(10): 2690
- [11] Guo Shaoqing(郭绍庆), Huang Shuai(黄帅), Xiang Qiao(向巧) et al. *Strategic Study of CAE*(中国工程科学)[J], 2020, 22(3): 7
- [12] Lin Xin(林鑫), Huang Weidong(黄卫东). *Scientia Sinica Informationis*(中国科学: 信息科学)[J], 2015, 45(9): 1111
- [13] Lassner E, Schubert W D. *Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds* [M]. Berlin: Springer, 1999
- [14] 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
- [15] Li Kailun(李恺伦), Chen Jinhan(陈金瀚), Zhao Congcong(赵聪聪) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 648
- [16] Iveković A, Omidvari N, Vrancken B et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 72: 27
- [17] Wang D Z, Wang Z M, Li K L et al. *Materials and Design*[J], 2019, 162: 384
- [18] Li K L, Ma G Q, Xing L L et al. *Materials Letters*[J], 2020, 263: 127212
- [19] Guo Z, Wang L, Wang X Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 868: 159 193
- [20] Yamamoto T, Hara M, Hatano Y. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 100: 105 651
- [21] Chen Jinhan(陈金瀚), Zhao Congcong(赵聪聪), Li Kailun(李恺伦) et al. *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2021, 48(15): 212
- [22] Chen J H, Zhao C C, Li K L et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 897: 162 978
- [23] Li C, Ma S Y, Liu X et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 77: 113
- [24] Sun Y X, Gu D D, Dai D H et al. *International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2020, 183: 105 772
- [25] Wang X, Wraith M, Burke S et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 56: 145
- [26] Wang M B, Li R D, Yuan T C et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 70: 9
- [27] Wei C, Ye H, Zhao Z et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 865: 158 975
- [28] Wei C, Zhao Z, Ye H et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 833: 142 561

- [29] Li K L, Wang D Z, Xing L L *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 79: 158
- [30] Das J, Appa G, Pabi S K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(19-20): 6235
- [31] Senthilnathan N, Annamalai A R, Venkatachalam G *et al.* *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2017, 70: 1161
- [32] Hong S H, Ryu H J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 344(1-2): 253
- [33] Zhuo L C, Zhang Y H, Zhao Z *et al.* *Materials Letters*[J], 2019, 243: 26
- [34] Cai W D, Li Y, Dowding R J *et al.* *Reviews in Particulate Materials*[J], 1995, 3: 371
- [35] Wu Y C. *Tungsten*[J], 2019, 1(1): 11
- [36] Ran Jianming (阮建明), Huang Peiyun (黄培云). *Power Metallurgy Principle*(粉末冶金原理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2012: 2
- [37] Huang Boyun(黄伯云), Wei Weifeng(韦伟峰), Li Songlin(李松林) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2019, 29(9): 17
- [38] Braun J, Kaserer L, Stajkovic J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 104 999
- [39] Rebesan P, Ballan M, Bonesso M *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2021, 47: 102 277
- [40] Kaserer L, Braun J, Stajkovic J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105 000
- [41] Braun J, Kaserer L, Letofsky-Papst I *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 92: 105 283
- [42] Braun J, Kaserer L, Stajkovic J *et al.* *Materials and Design*[J], 2022, 215: 110 507
- [43] Lemberg J A, Ritchie R O *et al.* *Advanced Materials*[J], 2012, 24, (26): 3445
- [44] Dimiduk D M, Perepezko J H *et al.* *MRS Bulletin*[J], 2003, 28: 639
- [45] Li Z, Peng L M. *Materials Letters*[J], 2008, 62(15): 2229
- [46] Mukherjee T, Zuback J S, De A *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 19 717
- [47] Makineni S K, Kini A R, Jägle E A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 151: 31
- [48] Schmelzer J, Rittinghaus S K, Weisheit A *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 78: 123
- [49] Fichtner D, Schmelzer J, Yang W *et al.* *Intermetallics*[J], 2021, 128: 107 025
- [50] Ma W, Ning J, Zhang L J *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 69: 593
- [51] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A *et al.* *Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 1996, 27: 3801
- [52] Goncharov I S, Masaylo D V, Orlov A V *et al.* *Key Engineering Materials*[J], 2019, 822: 556
- [53] 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
- [54] Zhuravleva K, Scudino S, Khoshkhoo M S *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2013, 15(4): 262
- [55] Olesova V N, Shashmurina V R, Shugailov I A *et al.* *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*[J], 2019, 166: 686
- [56] Guzmán J, de Moura Nobre R, Rodrigues Júnior D L *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2021, 30: 6557
- [57] de Moura Nobre R, de Morais W A, Vasques M T *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2021, 14: 484
- [58] Balla V K, Bodhak S, Bose S *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(8): 3349
- [59] Balla V K, Banerjee S, Bose S *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2010, 6(6): 2329
- [60] Bandyopadhyay A, Mitra I, Shivaram A *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2019, 28: 259
- [61] Wauthle R, Van Der Stok J, Yavari S A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 14: 217
- [62] De Martino I, De Santis V, Sculco P K *et al.* *Journal of Arthroplasty*[J], 2016, 31(9): 110
- [63] Zhou L B, Yuan T C, Li R D *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 443
- [64] Guan B S, Xu M G, Yang X S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 103: 105 773
- [65] 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
- [66] Yang Liu(杨柳), Wang Fuyou(王富友). *Journal of Third Military Medical University*(第三军医大学学报)[J], 2019, 41(19): 1859
- [67] Ye Lei(叶雷), *China Patent*(中国专利), CN2012100 22122.1 [P], 2012
- [68] Chen Changjun(陈长军), Zhang Min(张敏). *China Patent*(中国专利), CN201110395892.6[P], 2012

Progress in Laser Additive Manufacturing of Refractory Metals

Xue Sa¹, Wang Qingxiang¹, Liang Shujin¹, Lai Yunjin¹, Zuo Zhenbo¹, Zhu Zhen¹, Xin Tian², Jiao Benqi²

(1. Sino-Euro Materials Technologies of Xi'an Co., Ltd, Xi'an 710018, China)

(2. Northwest Institute for Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Refractory metals are widely used in aerospace, equipment manufacturing, nuclear industry and biomedical fields due to their excellent comprehensive properties. However, due to the characteristics of high melting point and high ductile-brittle transition temperature, there are still some problems such as difficult manufacturing, long production cycle and high equipment requirements, which limit their application and development. Laser additive manufacturing (LMD) is one of the emerging digital manufacturing technologies in recent years, which provides a new development idea for manufacturing and processing refractory metals. In this paper, the hot fields of laser additive manufacturing for refractory metals in recent years were introduced, including tungsten and tungsten heavy alloys (WHAs), pure molybdenum and molybdenum-silicon-boron alloys (Mo-Si-B), niobium-silicon and niobium-titanium alloys and porous tantalum, and the existing problems were summarized. Finally, the future development direction of laser additive manufacturing for refractory metals was prospected.

Key words: laser additive manufacturing; refractory metal; tungsten and tungsten heavy alloys; porous tantalum

Corresponding author: Wang Qingxiang, Ph. D., Senior Engineer, Sino-Euro Materials Technologies of Xi'an Co., Ltd, Xi'an 710018, P. R. China, Tel: 0086-29-86266854, E-mail: wangqx1981@163.com