

# 纳米颗粒添加在激光增材制造金属材料中的研究进展

吴成林<sup>1</sup>, 董世运<sup>2</sup>, 闫世兴<sup>2</sup>, 李一鸣<sup>1,4,5</sup>, 计云萍<sup>1,4,5</sup>, 张玲郁<sup>3</sup>, 康学良<sup>1,4,5</sup>

(1. 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010)

(2. 陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

(3. 内蒙古科技大学 工程训练中心(创新创业教育学院), 内蒙古 包头 014010)

(4. 内蒙古自治区新金属材料重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(5. 内蒙古科技大学 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 激光增材制造技术是一种革命性的先进制造技术, 在航空航天、汽车、医疗等领域取得了快速发展和应用。然而, 采用激光增材制造技术成形金属时容易形成气孔、裂纹等缺陷, 以及粗大柱状晶、成分偏析等组织问题, 影响了金属的性能。通过添加纳米陶瓷颗粒能够有效地改善合金成形性、细化组织, 进而提高金属力学性能。本文从激光增材制造成形金属时纳米陶瓷颗粒的添加方式, 纳米陶瓷颗粒在熔池中的演化行为, 纳米陶瓷颗粒对成形性、微观组织和力学性能影响几个方面进行了论述, 并对该领域存在的问题和未来的研究进行了总结和展望。

**关键词:** 纳米陶瓷颗粒; 增材制造; 缺陷; 微观组织; 力学性能

中图法分类号: TG669

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)10-2684-19

## 1 引言

在过去的二十年里, 激光增材制造技术发展迅速, 被视为一种革命性的制造技术<sup>[1]</sup>。与铸造、锻造和机加工等传统制造方法完全不同, 激光增材制造是一种近净成型制造工艺, 它根据数字模型直接逐层打印三维构件, 可以显著提高设计自由度并缩短生产周期。在即将到来的工业4.0时代, 激光增材制造为智能制造提供了巨大的机遇。激光增材制造技术已经在航空航天、医疗、汽车等领域

取得了快速发展和应用<sup>[2-4]</sup>。

根据工艺特点的不同, 激光增材制造技术主要分为两类: 以铺粉为特点的粉末床熔化技术和以送粉/丝为特点的熔化沉积技术。两种技术的基本原理都是以激光束作为高能热源<sup>[5]</sup>, 热源作用到金属基板或沉积层上形成基本的构建单元—熔池。随后, 热源快速扫描到下一个位置, 熔池在先前成形层或基板的影响下迅速凝固。经过道-道搭接和层-层堆积便能成形出构件, 两种增材制造技术的基本原理如图1所示<sup>[6-7]</sup>。

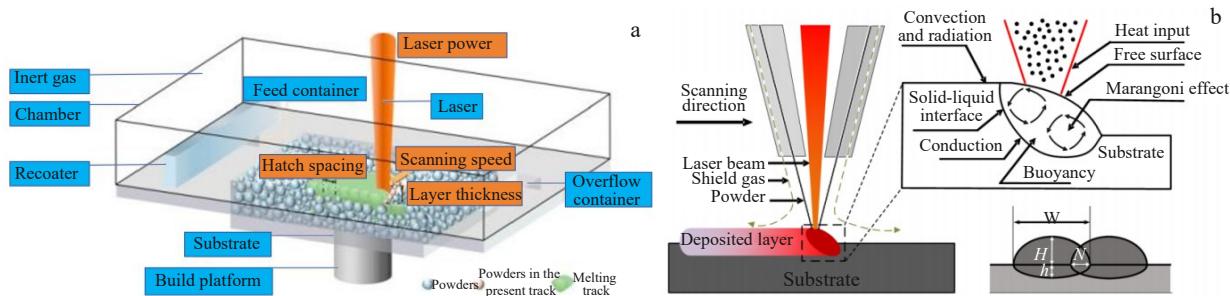


图1 两种激光增材制造技术原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of two laser additive manufacturing technologies: (a) laser powder bed melting technology and (b) laser melting deposition technology<sup>[6-7]</sup>

收稿日期:2024-10-15

基金项目: 内蒙古自然科学基金(2023QN05032); 内蒙古自治区高等学校创新团队发展计划(NMGIRT2401); 内蒙古自治区直属高校基本科研业务费(2023QNJS008, 2024QNJS117); 内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZZ23059); 内蒙古自然科学基金(2022MS05008)

作者简介: 吴成林, 男, 1998年生, 硕士生, 内蒙古科技大学材料科学与工程学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: wuchenglinqw@163.com

激光增材制造过程中金属粉末/丝经历熔化、凝固甚至固态相变等一系列复杂的强非平衡变化后冷却到室温,伴随固有的高温度梯度、高冷却速率以及循环加热-冷却效应,极易导致打印部件内产生孔洞、残余应力、裂纹等缺陷<sup>[8]</sup>。此外,大的温度梯度和极高的冷却速率在熔池凝固时,会导致晶粒沿热流方向生长形成柱状晶,导致粗大的组织,造成成分偏析和性能的各向异性<sup>[9-11]</sup>。改善合金的成形性和力学性能是当前激光增材制造成形金属/合金的两个重要的研究方向,其中改变工艺条件是一种重要的调整方式。研究发现,通过改变工艺参数能够改善合金的力学性能。例如Wan等人<sup>[12]</sup>研究了扫描方式对激光粉末床成形INC718合金机械性能的影响。他们使用了两种扫描策略:层间无90°旋转的双向扫描和层间有90°旋转的双向扫描。研究结果表明,无旋转的双向扫描样品比有90°旋转的双向扫描样品具有更高的拉伸和疲劳强度。此外,研究表明,工艺导致的晶粒细化是无旋转双向扫描样品在室温下具有优异机械特性的主要原因。Wang等<sup>[13]</sup>采用激光粉末床熔化技术制备了Ti-6Al-4V合金,通过工艺参数控制改变成形热循环过程,导致 $\alpha'$ 相转变为细小的柱状 $\alpha+\beta$ 结构,克服了激光粉末床熔化Ti-6Al-4V合金低塑性和低韧性的缺点,获得了良好的综合性能。通过工艺参数控制能够对成形合金的性能进行适当调整,但是对于容易开裂的合金,尽管通过加工参数控制(例如改变激光功率和扫描速度)可以改变金属增材制造过程中的凝固条件,从而提高制造零件的成形性,但由于制造过程固有的高热梯度和大的热应力,仅通过这种方法很难消除裂纹,即使少数案例报告通过精确的工艺参数优化消除了Inconel-718和625 Ni合金<sup>[14-15]</sup>以及Al-Cu-Mg合金中的裂纹,但适当的加工窗口非常有限,而且在激光增材制造成形时,熔池有一定的波动,在规模化商业生产中,靠工艺参数调整抑制裂纹的形成是难以实现的。最近几年,通过添加纳米颗粒改善合金的成形性,甚至提高合金的力学性能引起了广泛关注。研究表明,添加纳米颗粒在金属增材制造中对于控制气孔、裂纹,改善柱状晶、成分偏析、组织性能各向异性等方面具有显著的作用<sup>[16-17]</sup>。此外,在激光增材制造过程中添加纳米陶瓷颗粒还能够用来制备复合材料。传统工艺制备复合材料时,在增强颗粒的均匀分散、制备技术的便捷性和经济性、制备合金的高性能和后处理等方面仍然存在诸多挑战。近些年,采用激光增材制造技术制备金属基复合材料引起了研究者的广泛重视<sup>[18-19]</sup>。

不论是改善合金的成形性,还是合金的成分偏析和各向异性,亦或是制备复合材料,在激光增材制造金属/合金中添加纳米颗粒都取得了不错的效果。其中存在4个关键问题:纳米颗粒的尺寸选择、纳米颗粒的种类和纳米颗粒的添加量;纳米颗粒的添加方式;纳米颗粒在熔池

中是如何运动和演化的;纳米颗粒对成形性、微观组织和力学性能的影响规律。在不同工艺条件和合金体系下,针对不同的目的,纳米颗粒的尺寸、种类和添加量没有统一的规律。例如纳米颗粒的尺寸范围能够涵盖从十几纳米到几百纳米,纳米颗粒的种类包括碳化物(SiC、TiC和WC)、氮化物(TiN、AlN)、氧化物(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>)和硼化物(TiB、TiB<sub>2</sub>、CrB<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>C和LaB<sub>6</sub>)等<sup>[20-21]</sup>,不同的研究中纳米颗粒的添加量也差别很大。因此,本文对于激光增材制造成形金属/合金中添加的纳米颗粒的尺寸、种类和添加量不作讨论,重点针对纳米颗粒的添加方式,纳米颗粒在熔池中的作用行为,纳米颗粒对成形性、微观组织和力学性能的影响为主展开论述。

## 2 纳米颗粒在激光增材制造过程中的添加方式

纳米颗粒在激光增材制造成形合金中均匀分布是保证其发挥作用的前提,而纳米颗粒的添加/形成方式是保证其均匀分散的关键。在激光增材制造过程中,纳米颗粒的添加/形成方式大概分为两类,即外加法和原位内生法。

### 2.1 外加法

所谓外加法,就是将已经制备好的熔点高、稳定性好的纳米颗粒和基体合金粉末有效地混合在一起,将混合后的粉末材料作为激光增材制造成形用材料。采用外加法制备混合粉末的主要技术有:重力混合法、球磨法、液态制备法和SMART法。

#### 2.1.1 重力混合法

重力混合法就是采用混粉器对添加纳米颗粒的粉末进行混合<sup>[22]</sup>。混粉器的基本工作原理是利用混粉器旋转伴随粉末自身重力产生的搅拌作用使得纳米颗粒附着于尺寸更大的基体粉末表面。混粉器的形状多采用V型。据报道表明,V型重力混粉器在制备纳米颗粒复合微米级粉末混合方面具有不错的效果。例如Li等<sup>[22]</sup>采用V型混粉器将尺寸约30 nm,含量约5wt%的TiN粉末与颗粒尺寸15~53  $\mu$ m的CoCrFeMnNi合金粉末进行混合,经过24 h的连续混合后,实现了TiN粉末在CoCrFeMnNi合金粉末表面均匀的黏附效果,粉末混合效果如图2所示。

利用重力混合法时,为了缩短混合时间,增强混合效果,还可以将金属基粉末与纳米颗粒粉末一起装入超声波振动分散装置进行预混合,然后再将粉末装入V形混粉器混合。例如Gao等<sup>[23]</sup>采用该方法混合含量为2wt%的纳米TiN( $D_{s0}=80$  nm)复合AlSi<sub>10</sub>Mg粉末,实验表明纳米TiN能够均匀分布在AlSi<sub>10</sub>Mg粉末的表面,且黏附结合效果较好,混合过程及结果如图3所示。

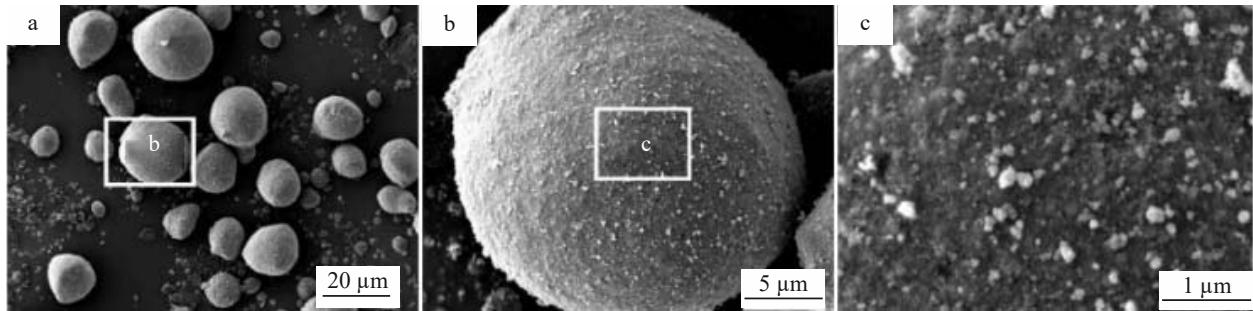


图2 经过混合后的纳米 TiN 粉末与 CoCrFeMnNi 合金粉末形貌

Fig.2 Morphologies of the mixed nano-TiN powder and CoCrFeMnNi alloy powder (a); magnified images of box area b in Fig.2a (b) and box area c in Fig.2b (c)<sup>[22]</sup>

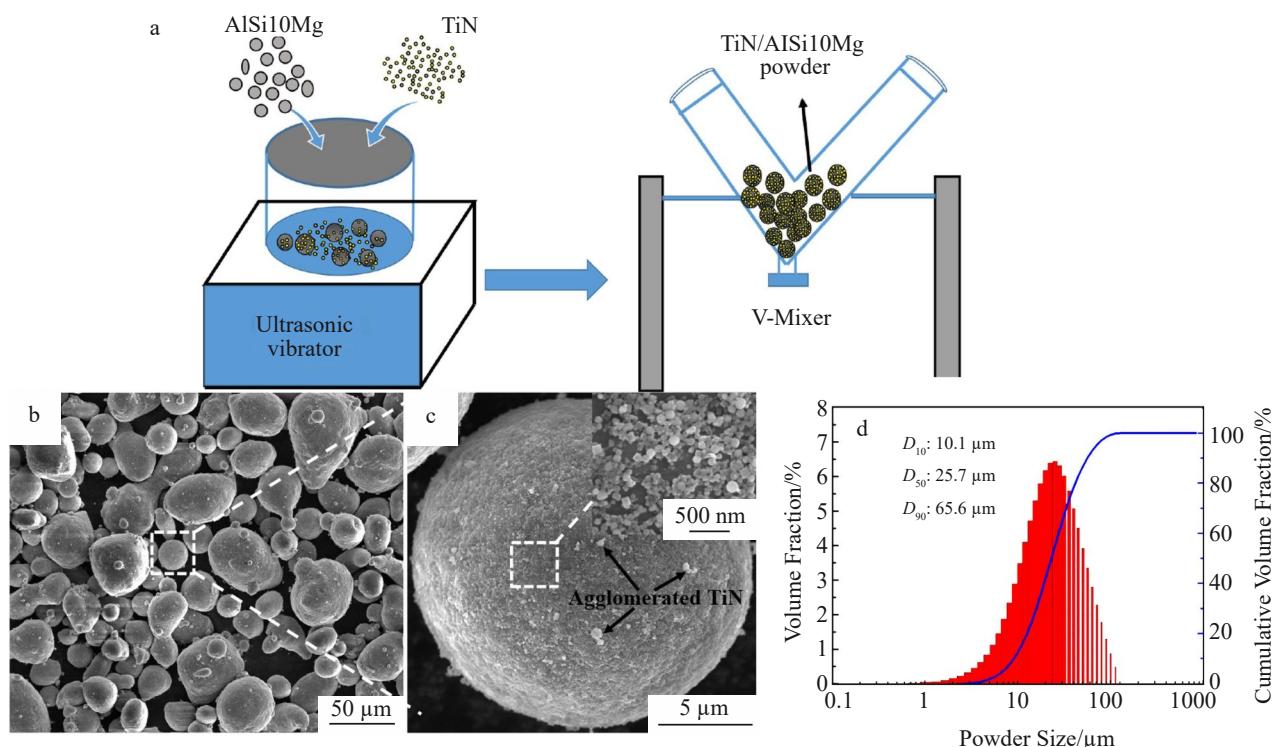
图3 超声振动与V型混合装置示意图;TiN/AlSi<sub>10</sub>Mg复合粉末的SEM照片;2%TiN/AlSi<sub>10</sub>Mg复合粉体的粒度分布

Fig.3 Schematic diagram of ultrasonic vibration and V-type mixing devices (a), SEM images of TiN/AlSi<sub>10</sub>Mg composite powder (b-c), particle size distribution of the 2%TiN/AlSi<sub>10</sub>Mg composite powder (d)<sup>[23]</sup>

### 2.1.2 机械球磨法

机械球磨法是最常用的将纳米粉末与金属粉末混合的方法<sup>[24-25]</sup>。机械球磨法的具体操作过程是将纳米粉末与金属粉末混合后放入球磨罐,利用球磨机的旋转带动球磨罐和内部磨球旋转,磨球的运动对金属粉末和纳米粉末产生撞击、研磨和搅拌作用,经过反复摩擦、碰撞达到粉末混合的目的。球磨机设备如图4a所示。机械球磨法操作简单,经济便捷,但是机械球磨过程中,粉末很容易受到磨球、球磨罐的影响造成成分污染。而且机械球磨过程的机械碰撞会破坏粉末球形度,影响粉末的流动性进而影响后续的成形质量。

例如 Yuan 等<sup>[26]</sup>利用机械球磨法对合金钢粉末进行细化,并通过扫描电镜观察,记录和对比球磨不同时长后得到的合金钢粉末的形貌变化。研究显示,原始合金钢粉末在未经球磨前呈规则的圆球形,随着球磨时间的延长,合金钢粉末球形度发生了很大变化。在球磨 32 h 后,大部分合金钢粉末形貌已经由圆球形转变为不规则圆柱体。合金钢粉末形貌变化如图 4b 和 4c 所示。AlMangour 等<sup>[27]</sup>以 H13 钢粉末作为金属基体,加入 15wt%TiN 粉末,以机械球磨法制备纳米复合粉体。研究表明,研磨初期 2~4 h 内,粉末仍能够保持较好的球形度,但随着研磨时间延长,粉末塑性变形严重并发生体积

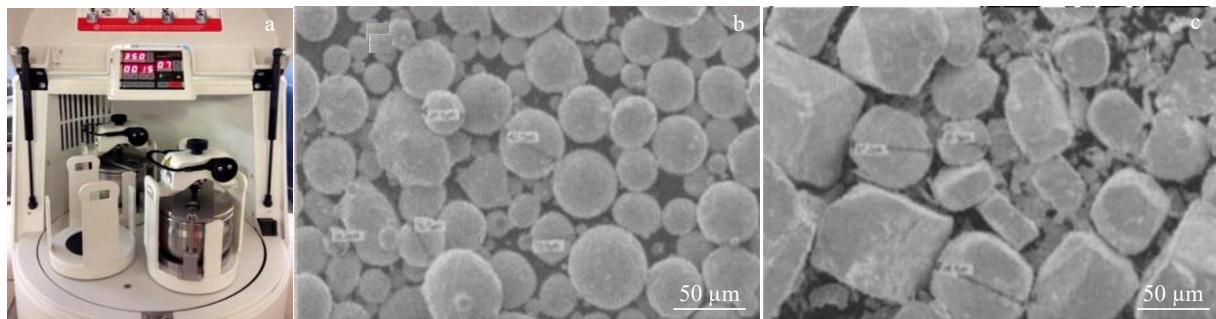


图4 球磨机,球磨前及球磨32 h后的粉末形貌

Fig.4 Ball miller (a); morphologies of the original spherical powder (b) and the powder after 32 h dry grinding (c)<sup>[27]</sup>

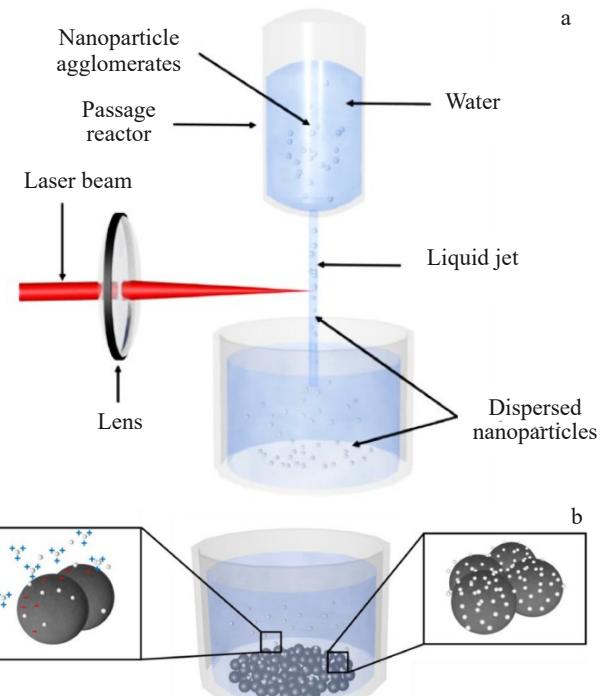
断裂,产生不规则的细小颗粒。

Han 等<sup>[28]</sup>采用机械球磨法制备高级  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  纳米复合粉末并用于激光粉末床成形。研究发现,向  $\text{Al}$  粉中加入 4wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末进行球磨,通过调整研磨时间与暂停时间的比例,可以有效减少片状颗粒的产生。这表明可以通过合理设计球磨参数来获取球形度更好的纳米复合粉体。

### 2.1.3 液态制备法

液态法是让纳米颗粒和金属基粉末在熔液中分别吸附不同的带电离子,基于静电吸引原理使得两种粉末聚合在一起<sup>[29-31]</sup>。液态法在制备不同纳米颗粒复合金属粉末时,具体的操作方法也不尽相同。例如 Doñate-Buendia 等<sup>[32]</sup>提出了一种基于激光合成纳米颗粒和介电泳控制吸附的方法,成功制备了纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒复合铁基不锈钢合金粉末。这种方法的具体步骤为:首先,将纳米  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒分散在水中,在引流的同时采用一定频率和功率的激光照射溶液,使团聚的纳米颗粒分散,或者进一步破碎<sup>[31]</sup>。然后将微米级金属粉末加入上述溶液中,调节溶液的 pH 值,当 pH 值位于  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和不锈钢粉末的等电位点之间时,可以实现两种粉末的相互吸附,即介电泳沉积。最后,将混合物搅拌 2 h,待吸附过程完成后,将混合的粉末液体在 50 °C 的烤箱中干燥。粉末混合过程如图 5 所示。研究者认为该方法可以实现高的混合粉末产量,这对于满足工业增材制造过程中对粉末的大批量需求至关重要。

Zhang 等<sup>[33]</sup>采用液态法(原文中称为表面工程技术)制备了 Ti-6Al-4V 和 CP-Ti 粉末表面掺杂纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的粉末。他们首先在去离子水中测量了 Ti-6Al-4V、CP-Ti 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的表面电荷。研究发现,Ti-6Al-4V 粉末显示出较高的正 zeta 电位,为  $53.50 \pm 0.54$  mV,而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的 zeta 电位相对较低,为  $9.12 \pm 0.18$  mV。相反,CP-Ti 粉末带负电,其 zeta 电位为  $-17.97 \pm 1.94$  mV。测量 zeta 电位后就能够确定粉末的吸附顺序。由于 Ti-6Al-4V 和 CP-Ti 粉末带有相反的电荷,首先将带正电的 Ti-6Al-4V 粉末与含有

图5 用于商业  $\text{Y}_2\text{O}_3$  纳米颗粒碎裂的通道反应器装置示意图Fig.5 Schematic diagram of channel reactor setup for fragmentation of commercial  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles (a); interaction between the laser beam and the particles (b)<sup>[32]</sup>

8 mg/mL 聚 4-苯乙烯磺酸钠(PSS)的溶液混合,吸附了一层 PSS 阴离子后,Ti-6Al-4V 粉末的表面电荷发生了逆转。在用去离子水冲洗后(冲洗的目的是去除吸附在粉末上的松散 PSS),带有负电荷的 Ti-6Al-4V 粉末和 CP-Ti 粉末一起浸入带正电的浓度为 8 mg/mL 聚二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)溶液中。再次吸附单层 PDDA 离子导致表面电荷逆转。这个过程重复进行,使得 Ti-6Al-4V 和 CP-Ti 粉末因吸附 PSS 单层离子而带负电。操作过程如图 6 所示。最后,冲洗过的 Ti-6Al-4V 和 CP-Ti 粉末与红色的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  悬浮液(用于悬浮  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒的液体是去离子

水)混合。搅拌 30 min 后,发生了沉降,即显示红色的粉末沉积在烧杯底部,并在上方留下清晰的液体层(图 6c),表明  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒成功分散在钛粉末中。去除液体后,粉末在真空干燥箱中干燥超过 10 h。经过实验观察发现,通过该方法制备的纳米  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒在钛粉表面上分布非常均匀。

Fan 等在制备激光粉末床熔化用纳米 TiC 复合  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  合金粉末时也采用了液态法,在粉末的具体处理方面有所不同<sup>[34]</sup>。他们将每克  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  粉末分散在 100 mL 乙醇水溶液(1:1)中。搅拌 10 min 后,将 1 mL 3-氨基丙基三乙氧基硅烷加入上述溶液中,并在室温下搅拌 1 h,以获得胺官能化的  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  粉末。然后经过过滤,再用乙醇和去离子水洗涤 3 次以除去残留的反应物。然后将 3-氨基丙基三乙氧基硅烷改性的  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  粉末重新分散在去离子水中。通过超声处理 30 min 后测量该溶液。在超声处理时,将每克 TiC 纳米颗粒分散在含有 1 mL 四甲基氢氧化铵的 1 L 去离子水中。通过在室温下搅拌 1 h 来混合上述两种溶液。之后,在 0.1 MPa 的真空压力下通过真空过滤收获 5 wt% 的纳米 TiC/ $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  粉末。最后,通过冷冻干燥处理对合成粉末进行干燥。

### 2.1.4 SMART 法

近日,韩国和美国学者<sup>[35]</sup>合作研究开发了一种新型的的纳米复合金属粉末制造工艺,该过程被称为表面改性和增强移植 (surface modified and reinforcement transplantation, SMART)。SMART 的基本原理是基于研磨铣削过程,以尺寸较大的金属基粉末代替磨球,通过叶片的旋转与粉末产生碰撞,在碰撞过程中因为压力焊接过程使小粒度粉末发生变形,连续压焊使得大颗粒粉末表面形成小颗粒粉末的壳层结构,最终生成核壳结构的粉末,如图 7a~7f 所示。SMART 工艺形成核壳结构粉末的关键是大尺寸粉末颗粒的动量和小尺寸粉末颗粒的变形抗力。在与工艺设备中旋转叶片碰撞的情况下,只有更细的小粒度粉末才能显著变形,这一过程被定义为“尺寸选择性研磨”。在发生“尺寸选择性研磨”或“尺寸选择性变形”后,小尺寸粉末颗粒可以通过冷焊与大尺寸粉末颗粒结合或分离。为了成功实现尺寸选择性研磨,需要大尺寸颗粒和小尺寸颗粒之间满足足够的碰撞速度和尺寸比。据研究者认为,SMART 工艺成形的粉末具有核壳结构,比传统的表面改性粉末更适合作为金属增材制造工艺的原料。

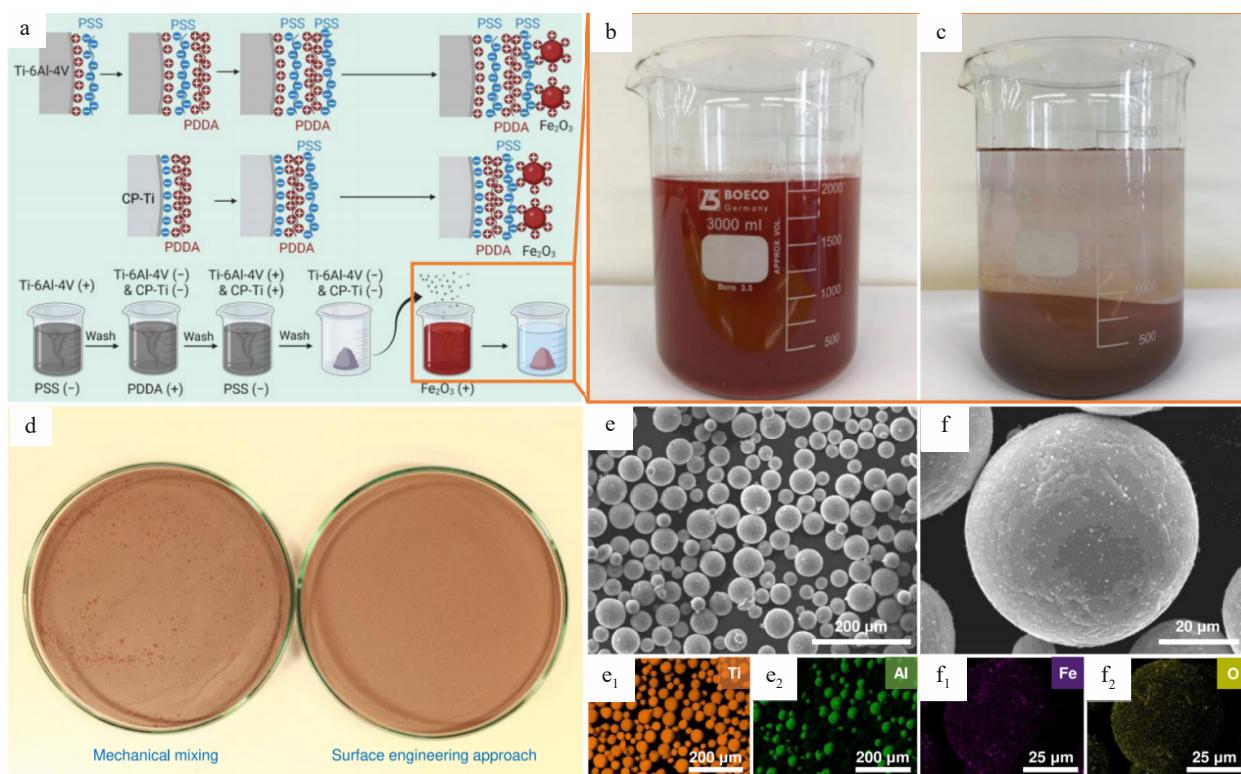


图 6 表面工程技术制备原料示意图;加入 Ti-6Al-4V 和 CP-Ti 粉末的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  悬浮液;加入处理后的 Ti-6Al-4V 和 CP-Ti 粉末的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  悬浮液;机械混合方法和表面工程方法制备原料对比;SEM 和能量色散 X 射线光谱(EDX)图像显示 CP-Ti 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  均匀分布在 50Ti-0.25O 合金的粉末原料

Fig.6 Schematic diagram of raw material preparation by surface engineering method (a),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suspension added with Ti-6Al-4V and CP-Ti powders (b),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suspension added with treated Ti-6Al-4V and CP-Ti powders (c), comparison of feedstocks prepared by mechanical mixing and surface engineering approach (d), SEM and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) elemental mappings showing the homogeneous distributions of both CP-Ti (e) and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (f) in the powder feedstock for the designed 50Ti-0.25O alloy

## 2.2 原位生成法

外加法添加的纳米颗粒在熔池中不改变化学结构,直接作为添加剂发挥作用。纳米颗粒由于尺寸细小,容易团聚,采用外加法添加纳米颗粒时,纳米颗粒的分布均匀性以及不同批次粉末制备的稳定性难以保证。如果能在激光增材制造过程的熔池中通过化学反应形成纳米颗粒,则能够免去多余的工艺步骤,这种纳米颗粒的引入方法即为原位内生法。根据形成原理的不同,原位内生法可以分为以下两类:

### 2.2.1 利用环境气氛原位形成纳米化合物

该方法是利用熔池中金属元素活泼的特点,与成形气氛中的氧或氮等元素原位形成纳米化合物,要求合金中必须有与氧/氮等具有高亲和力的元素<sup>[36-38]</sup>。这种方法需要在粉末制备时就添加好必要的金属元素。例如朱磊等在激光粉末床熔化制备 Ti-6Al-4V 合金时,在不同 N<sub>2</sub>浓度加工气氛中(3vol%、10vol%、30vol%),利用气-液反应(N+Ti→TiN),制备了 TiN 增强的钛基复合材料<sup>[39]</sup>。由于稀土元素与氧元素的结合能力强,利用稀土元素原

位形成纳米颗粒具有天然的优势<sup>[40]</sup>。其中研究较多的是利用稀土元素 Y 在熔池中原位形成 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。例如 Xu 等<sup>[41]</sup>采用激光粉末床熔化技术制备了 NiCrFeY 合金,Y 含量为 0.51wt%,成形过程中氧含量控制在不超过 3500 μg/g,最终在成形合金中原位形成了 0.53% 的纳米 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒,这些弥散分布的颗粒使得成形合金获得了良好的室温和高温力学性能。成形过程熔池中纳米 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒形成示意图如图 8 所示。

### 2.2.2 利用熔池反应形成化合物

原位生成法的另一种方式是利用熔池中元素之间的反应形成纳米化合物<sup>[42]</sup>。这些参与反应的元素,有的是在制备粉末时,以单独的粉末颗粒形式与基体粉末进行混合引入,有的是在预制粉末时就以合金元素的方式添加。例如 Tan 等<sup>[43]</sup>在激光粉末床熔化成形 2024 铝合金时在基体粉末中物理混合加入纳米 Ti 颗粒,由于 Ti 的熔点低,会与基体粉末同时熔化,熔液中 Ti 与 Al 原位形成了 Al<sub>3</sub>Ti 纳米粒子,作为异质形核点能够有效细化晶粒; Martin 等<sup>[44]</sup>在采用激光粉末床熔化成形高强 7075 和

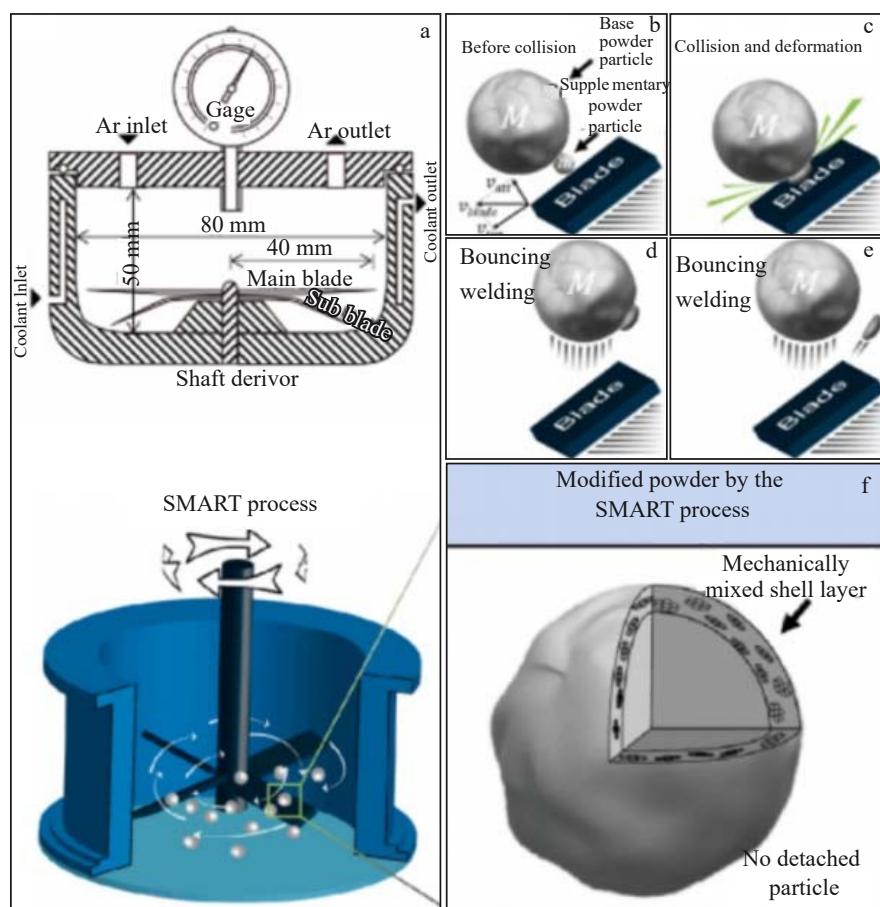
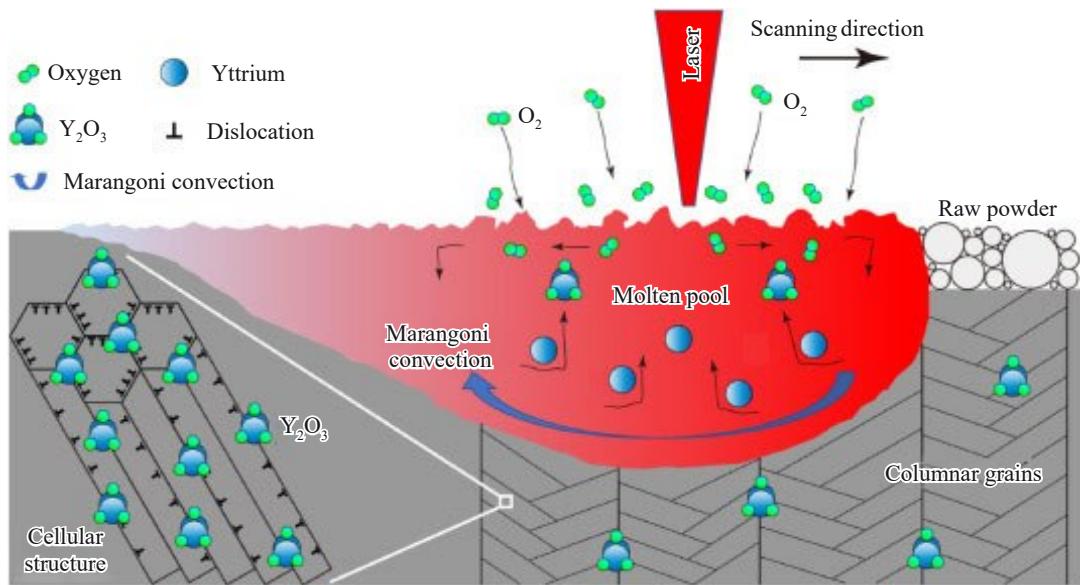


图 7 SMART 工艺设备及尺寸选择研磨示意图

Fig.7 SMART process equipment and sequential diagram of size-selective milling: (a) drawing of the equipment, (b) particles of the supplementary/base powder combine before impact with the blade, (c) selective milling of the supplementary powder particle due to impact, (d) particles of supplementary/base powder press and bounce off after impact, (e) particles of supplementary/base powder separate and bounce off after impact, and (f) modified powder by the SMART process<sup>[35]</sup>

图 8 激光粉末床熔化技术制备 NiCrFeY 合金中  $\text{Y}_2\text{O}_3$  颗粒的原位形成示意图Fig.8 In-situ formation of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  particles in NiCrFeY alloy prepared by laser powder bed fusion<sup>[41]</sup>

6061 铝合金中添加了 1% 含量的  $\text{ZrH}_2$  颗粒, 在熔池中  $\text{ZrH}_2$  与铝反应形成  $\text{Al}_3\text{Zr}$ 。 $\text{Al}_3\text{Zr}$  与面心立方结构的铝具有 20 多种匹配界面, 晶格错配度小于 0.52%, 原子密度差小于 1%, 是理想的低能量非均匀成核相。与未添加  $\text{ZrH}_2$  的 7075 和 6061 合金相比, 最终制备出的合金不仅消除了裂纹, 而且晶粒尺寸仅 5  $\mu\text{m}$ , 细化了 100 倍。Spierings 等<sup>[45]</sup>在激光粉末床熔化成形 Al-Mg 合金时, 在粉末制备时引入 Sc、Zr 元素, 在熔池中 Sc、Zr 元素与 Al 原位形成了  $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$  化合物, 起到了细化晶粒的作用。类似地, Zhou 等<sup>[46]</sup>采用激光粉末床熔化成形了 Al-6Zn-2Mg 合金, 在预合金化粉末中添加了 1wt% Sc 和 Zr 元素, Sc+Zr 合金化促进了  $\text{Al}_3(\text{Sc},\text{Zr})$  颗粒的形成, 细化了晶粒, 同时提高了合金的性能。

### 3 纳米颗粒的分布、演化和对熔池的影响

#### 3.1 纳米颗粒在熔池中的分布

纳米颗粒尺寸小, 比表面积大, 由于与周围金属熔体的高界面能和范德华力而表现出强烈的聚集趋势。然而, 在激光增材制造工艺条件下, 高能束热源导致熔池内形成陡峭的热梯度, 熔池中心与边缘温差可达 10 000  $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ , 剧烈的温差会驱动熔体产生强烈的流动, 即马兰戈尼流。纳米颗粒在熔池中的分布受到重力、浮力、反冲力和马兰戈尼力等作用的共同影响。由于纳米颗粒尺寸细小, 在剧烈流动的熔池内部, 反冲力和马兰戈尼流是影响纳米颗粒分布的主要因素, 而反冲力和马兰戈尼流的强弱主要取决于工艺参数。研究者针对工艺参数与纳米颗粒的分布情况进行了实验研究。例如研究者使用颗粒作为熔体流动示踪剂的研究表明, 颗粒倾向于在激光粉末床熔

化时与马兰戈尼流一起流动<sup>[47-48]</sup>。Gu 等人<sup>[49]</sup>报道了增强颗粒的分散程度与能量密度的依赖性, 发现在高激光功率下纳米颗粒倾向于沿晶界呈规则的环状分布;然而, Wang 等<sup>[50]</sup>的研究却发现, 在氧化物弥散强化 Al 基复合材料中, 随着激光功率的增加, 增强颗粒趋向于均匀分布。纳米颗粒在激光增材制造过程中的运动行为是很复杂的, 对激光增材制造条件下纳米颗粒分散机制的基本理解至关重要, 然而纳米颗粒在激光增材制造过程中的复杂行为尚未得到很好的理解。一个原因是当前实验手段还无法直接观察到纳米颗粒在熔化和固化过程中的运动。通过先进表征手段如原位 X 射线技术目前能够用于探索熔池和冷却动力学形成机制以及小孔行为, 但由于分辨率仅为微米级, 无法检测熔池中纳米颗粒的运动。计算机仿真则为预测纳米颗粒在不同工艺环境下的行为提供了一种有效方法<sup>[51]</sup>。例如 Wang 等<sup>[52]</sup>在增材制造纳米  $\text{TiB}_2$  复合 Al 时, 采用计算仿真方法结合实验验证研究了不同工艺参数下纳米颗粒在熔池中的动力学行为, 如图 9 所示。在扫描过程中, 激光作用产生的反冲压力和表面张力梯度驱动颗粒在熔池边界处迅速富集, 造成颗粒分布不均匀。然而, 由于熔道重叠, 第二道熔道的中心大约位于第一道熔道右侧的马兰戈尼流(或颗粒富集区)附近, 如图 9b 所示, 第二道熔道的左边界靠近第一道熔道的中心区域。因此, 左侧的马兰戈尼涡流将颗粒离心至涡流外围, 并将颗粒输送到之前产生的颗粒缺乏区域进行填充, 蒸气凹陷流的推动力会打破原先位置处的颗粒富集, 从而促进颗粒的均匀分布。对于第三道熔道的扫描, 马兰戈尼流表现出相似的颗粒转移行为, 进一步使重叠区域的颗粒分布均匀, 从而在扫描部件中实现

整体均匀分布(图9c)。显然,只有当当前熔道的马兰戈尼涡流覆盖上一道熔道的颗粒缺乏区域时(即熔道间距约为熔池宽度的一半),颗粒推动和填充机制才有效。该研究揭示了熔池中纳米颗粒的聚集原因,同时推导出了熔道重叠程度对于颗粒均匀分布的准则,即熔道间距(或熔道重叠)应约为熔池宽度的一半。

### 3.2 纳米颗粒在熔池中的转变

在激光增材制造过程中,如果添加纳米颗粒的作用是为了利用熔池反应形成化合物,添加的纳米颗粒熔点一般要与基体合金接近,以保证纳米颗粒在熔池中能够熔化。如果添加的纳米颗粒是作为异质形核剂或强化质点,一般要添加高熔点的颗粒以保证纳米粒子的稳定性。一般情况下,纳米颗粒能否发生熔化,取决于纳米颗粒与金属基体的熔点差。大部分金属的熔点要低于陶瓷颗粒,在激光增材制造过程中熔池存在时间短,添加的纳米陶瓷颗粒一般不会熔化。但由于大部分激光束能量呈高斯分布,当形成熔池时,熔池中心的温度可达3000 °C,导致在局部的高温区域内陶瓷颗粒可能会产生熔化。另外,当金属的熔点较高时,例如W、Ta等合金的熔点接近甚至超过了纳米陶瓷颗粒,增材制造成形这类高熔点金属时,纳米颗粒会发生部分甚至全部熔化。例如张国全等<sup>[53]</sup>对激光粉末床熔化成形TiC增强钨基复合材料进行了研究,通过对晶格间距变化规律进行研究发现TiC颗粒发生了熔化,熔化的元素还产生了固溶强化作用。

在低熔点金属中添加纳米陶瓷颗粒,陶瓷颗粒虽然不会熔化,但可能会与溶液发生反应,即产生界面反应<sup>[54]</sup>。例如Chang等<sup>[55]</sup>采用激光粉末床熔化成形SiC/AlSi<sub>10</sub>Mg复合粉末体系,发现在熔池中SiC会与Al基体发生反应生成Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>相。而且SiC的尺寸会对该反应产生影响。当使用粗SiC颗粒时,粗SiC颗粒的低比表面积和颗粒表面的熔融不足,SiC颗粒几乎未熔化,在铝基体和SiC颗粒之间的界面上形成非常少量的板状Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>增强体,这意味着在SLM过程中发生的原位反应程度相对较低。随着SiC颗粒尺寸的减小,铝熔体与SiC颗粒之间的原位反应程度增强,会导致界面处Al<sub>4</sub>SiC<sub>4</sub>增强相的形成。在非平衡快速凝固条件下,难以直接观测界面反应过程,相关的研究也不够系统和深入。Gu等<sup>[56]</sup>研究了激光增材制造WC增强Inconel 718合金中界面的反应过程。采用有限元模拟了WC颗粒附近的温度分布,从热力学角度揭示了界面层的形成原因,并且从动力学角度对界面层厚度进行了分析,如图10所示。

### 3.3 纳米颗粒对熔池的影响

纳米颗粒在熔池中的分布受工艺参数特别是激光的影响较大,一般认为是热源影响了熔池的动力学过程,进而影响纳米颗粒的分布。事实上,纳米颗粒的添加本身会影响熔池的特性,例如纳米颗粒添加能够改变粉末的比热、热导率、粘度、表面张力等物理特性,进而影响熔池的温度分布、熔液流动、冷却速度等过程。例如Guo等<sup>[57]</sup>

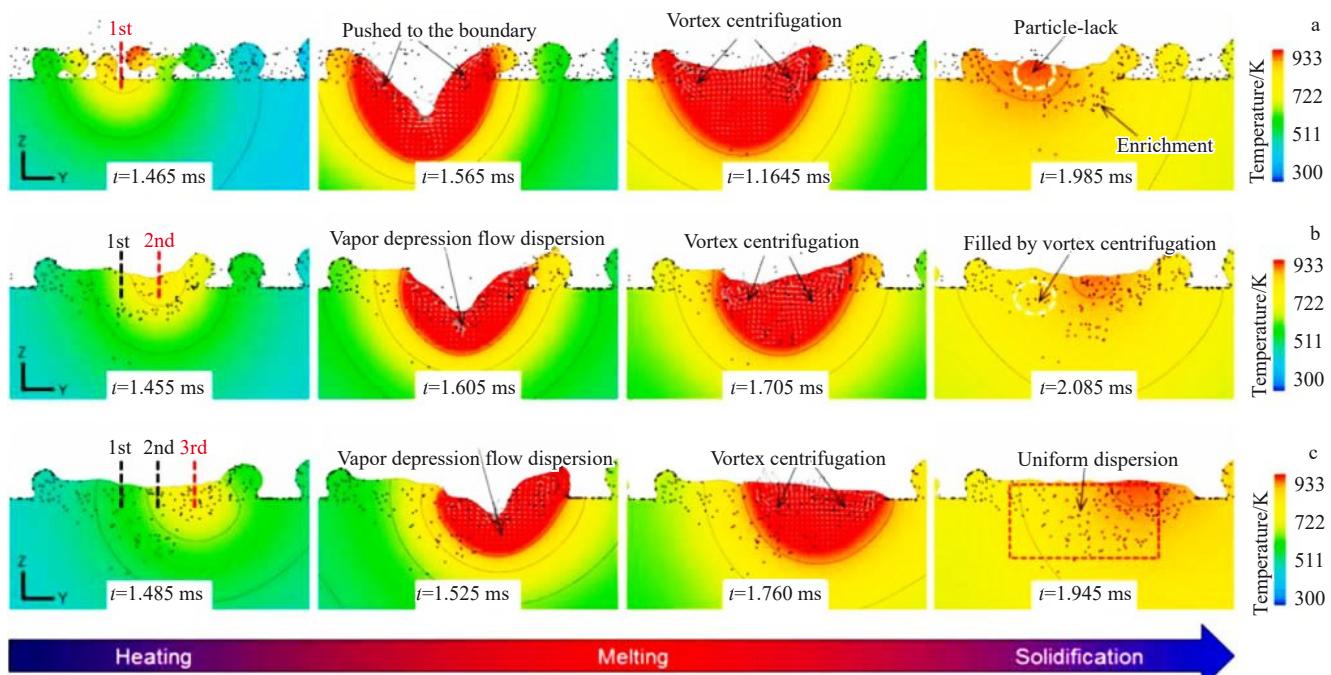


图9 熔池中第二相颗粒的流动仿真

Fig.9 Flow simulation of secondary phase particles in the molten pool<sup>[52]</sup>: (a) scanning of the first melt channel, (b) scanning of the second melt channel, and (c) scanning of the third melt channel

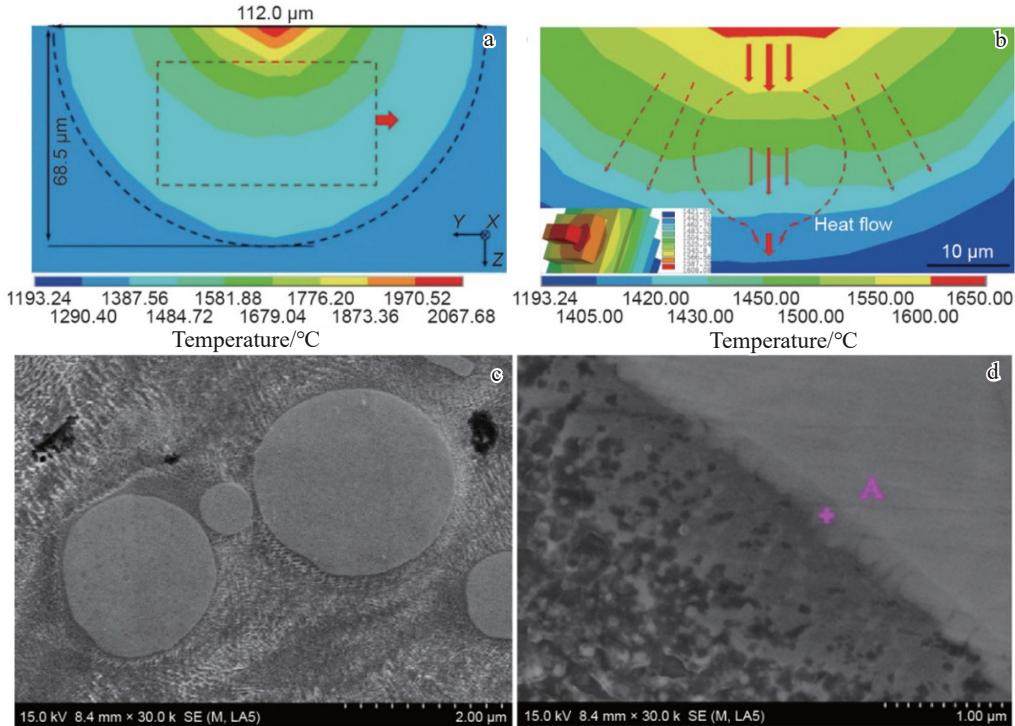


图10 增强颗粒周围的温度场和热流数值模拟结果(图10 b插图为颗粒的局部热量积累);WC颗粒周围的辐射方式和WC/Inconel 718复合材料梯度界面微观结构SEM照片

Fig.10 Numerical simulation results of the temperature field (a) and heat flow (b) around the reinforced particles (illustration in the left corner of Fig.10b shows the local heat accumulation of the particles), SEM images of radiation mode around WC particles (c) and microstructure of customized gradient interface (d) of WC/Inconel 718 composites fabricated by selective laser melting at laser power  $P=125$  W and scanning speed  $v=100$  mm·s<sup>-1</sup><sup>[56]</sup>

采用数值模拟技术,研究了纳米  $TiB_2$  粒子的引入对激光粉末床熔化铝合金过程熔池动力学、熔池特征、凝固过程的影响,研究发现,随着  $TiB_2$  含量的增加,熔池的深度和长度随之增加,而且熔液的温度和存在时间也增加。这是因为引入  $TiB_2$  后粉末的激光吸收率提高了。当熔池温度超过沸点时,会发生蒸发和回弹力,从而导致熔池变得更深。在  $TiB_2$  含量为 3wt% 和 9wt% 时,熔池中心产生沿边缘向下的马兰戈尼流。当  $TiB_2$  含量为 12wt% 时,熔池前壁产生向下的流体流,然后沿后壁向上流动。冷却速率曲线也表明,在快速冷却阶段,冷却速率也随着  $TiB_2$  含量的增加而增加。Ma 等<sup>[58]</sup>发现快速熔化和凝固条件下,在 Ni 中添加  $Al_2O_3$  纳米颗粒,熔池深度显著增大,但热影响区区域显著减小。通过研究发现,添加纳米颗粒对激光发射率和热熔的影响较小,但是会减小热导率和表面张力,特别是能够显著提高熔池的动态粘度,这些热物性参数最终会决定熔池的特性。

## 4 纳米颗粒对激光增材制造金属/合金缺陷及微观组织的影响

### 4.1 抑制裂纹形成

金属增材制造伴随强非平衡凝固过程,其高温度梯

度、高冷却速率以及循环加热—冷却效应导致合金发生元素偏析、相变以及残余应力累积,非常容易形成裂纹。激光增材制造过程中常见的裂纹类型有液化裂纹、凝固裂纹和固态裂纹。从微观角度分析,柱状晶是造成开裂的重要原因。在凝固时,溶质沿着相邻柱状晶粒之间的晶界偏聚形成连续的薄弱区,或者由于凝固时补缩困难,都容易形成裂纹。与柱状枝晶相比,等轴枝晶不仅不容易形成凝固裂纹,还容易通过旋转来缓解相邻晶粒之间的热撕裂,进一步减少裂纹的扩展。尽管在激光粉末床熔化过程中,通过调整工艺参数(例如激光功率和扫描速度)可以改变凝固条件,从而提升制造部件的质量,但由于固有的高温度梯度和大热应力,仅凭调整工艺参数难以完全消除裂纹<sup>[59]</sup>。与传统金属铸造类似,在激光增材制造过程中,通过孕育处理促进柱状晶向等轴转变成为减少裂纹的可行途径<sup>[60-62]</sup>。例如在激光粉末床熔化成形 7075 铝合金中易形成粗大的柱状晶,根据选分结晶原理,柱状晶之间溶质偏聚凝固推迟,快速冷却条件下熔液补缩困难,在应力的共同作用下形成裂纹。Tan 等<sup>[63]</sup>在激光粉末床熔化成形 7075 铝合金中添加 1wt% Ti 颗粒诱导原位生成  $Al_3Ti$  纳米颗粒,  $Al_3Ti$  作为异质形核剂显著的细化了晶粒,抑制了裂纹形成,如图 11 所示。

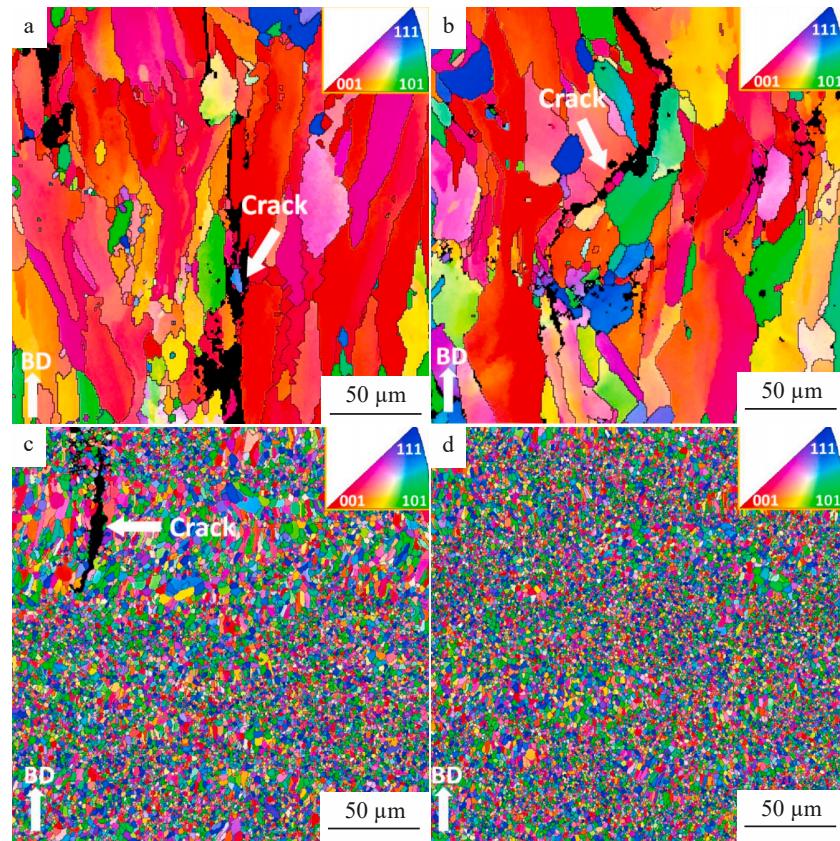


图11 LPBF直接成形试样的EBSD形貌与添加1wt% Ti后LPBF成形试样的EBSD形貌

Fig.11 EBSD microstructure of LPBF-fabricated samples: (a) 7075 sample, (b) 7075-AS sample; EBSD microstructure of LPBF-fabricated samples after adding 1wt% Ti: (c) 7075 sample, (d) 7075-AS sample (samples formed on the conventional substrate are named as 7075, while those formed on the composite substrate are named as 7075-AS)<sup>[63]</sup>

#### 4.2 抑制粉末飞溅

在激光增材制造过程中,高能激光束照射熔池,局部高温导致表面熔液沸腾,形成强烈的蒸汽射流<sup>[64]</sup>。蒸汽射流产生的反冲压力将熔体表面向下推动形成凹陷;高速向上的蒸气流将粉末和液滴喷射出去,形成飞溅物<sup>[65]</sup>。由于光束入射角度对激光吸收率有很大的影响<sup>[66]</sup>,熔池表面能量吸收不均匀导致溶液蒸发不均匀,从而导致液气界面上的反冲压力不均匀。不均匀的反冲压力引起液气界面波动,进而引起激光能量吸收和蒸气压力的波动。相互影响的能量吸收波动和液面波动导致强烈的激光-熔池相互作用不稳定性,如熔池/蒸气压力波动和气流驱动的飞溅碰撞。来自熔池的蒸气压波动引起液体破裂并且伴随气体的驱动,在冷却后便形成大的飞溅物<sup>[67]</sup>。

在激光粉末床熔化工艺中,飞溅颗粒落在未打印区域的粉末中,会在随后成形中影响其周围粉末的熔化凝固过程,特别是尺寸稍大的飞溅颗粒会影响铺粉效果,造成粉末不均匀,进而导致各种缺陷的形成,例如,表面凹坑、熔道变形和部件中孔隙、夹杂等缺陷<sup>[68-70]</sup>。大飞溅的随机形成是激光粉末床熔化工艺中不可预测的缺陷形成的主要原因,也是质量控制的一大挑战,因为飞溅颗粒可

能导致严重的加工缺陷,甚至造成机械故障。由不可预测的缺陷引起的零件质量不一致是激光粉末床熔化在工程应用中的一大障碍。优化加工条件可以改变飞溅的数量,但不能消除大飞溅,因为调整加工参数不能改变激光与粉末床的局部相互作用的内在性质。消除大飞溅物的随机形成仍然是激光增材制造金属需要克服的困难之一。

理解飞溅物的形成机理是改善粉末飞溅的前提,采用传统的表征手段或数值仿真方法研究飞溅过程非常困难,当前的主要研究手段是原位X射线成形观察。

Guo等<sup>[71]</sup>采用原位高能X射线成形技术,以316L和AlSi<sub>10</sub>Mg合金为载体研究了激光粉末床熔化过程的飞溅行为,首先研究了激光的影响,发现在激光加热过程中,首先发生的是局部激光熔化,随后产生强烈的蒸汽喷射,之后出现氩气流。每个步骤发生的时间估计如下:熔化需要微秒级时间,蒸汽喷射/羽流形成需要几十微秒,氩气流形成需要几百微秒。其次,研究了引起飞溅的原因:在激光单道扫描过程中,粉末飞溅行为随位置而异。激光束周围的粉末飞溅由蒸汽喷射驱动。激光束后方的区域中的粒子被氩气流夹带。激光束前方的粒子也受到氩

气流的影响形成飞溅。飞溅的基本过程为:粒子首先被蒸汽喷射出去并加速(第1阶段)。大约150 ms后,氩气流逐渐形成并与粒子运动方向相反。氩气流首先使粒子减速(第2阶段),然后使粒子向后加速回到激光束方向(第3阶段)。最后,由于粒子远离熔池以及激光关闭,蒸汽压力减弱。因此,在第4阶段,粒子的移动速度降低。飞溅的主要动力学过程为:蒸汽喷射驱动的粒子的峰值速度在0.75~2.24 m/s,时间跨度为1.14 ms。加速度范围在2000~13900 m/s<sup>2</sup>。氩气流区域中移动的粒子的峰值速度在0.27~0.61 m/s,时间跨度为2.88 ms。加速度范围在552~1494 m/s<sup>2</sup>。在本处理参数下,未观察到长距离的粒子运动。在激光单道扫描过程中,蒸汽喷射和氩气流相对于激光束不是对称的。氩气流落后于激光束,因为生成氩气流需要时间。该研究揭示了粉末在不同环境下的飞溅动力学过程,以及激光作用下熔池及蒸汽流的变化过程。

Young 等<sup>[72]</sup>采用原位高能X射线成形研究了AlSi<sub>10</sub>Mg在激光粉末床熔化成形过程的飞溅行为,将飞溅行为划分为5种类型:第1类是固体飞溅,这类飞溅物的产生是由于蒸汽(由于局部激光加热而产生的强烈蒸汽)与固体粉末相互作用所导致的。第2类是在凹陷区边缘的熔池中喷射出液体液滴形成的飞溅,这种类型的飞溅物被称为金属喷射飞溅物。金属喷射飞溅物的形成是由于局部激光加热过程中产生的强烈金属蒸汽所导致的。第3类是粉末团聚飞溅物。这类飞溅物是由粉末和飞溅物会聚并合并形成,尺寸比原始粉末大得多。在实验中,通常观察到两种主要的粉末团聚飞溅物:液-固粉末团聚和液-液粉末团聚飞溅物。第4类是夹带熔化飞溅物。环境气流可以将粉末携带到激光加热区域,这也被称为粉末夹带。一旦夹带的固体粉末遇到激光束,这些固体粉末就会被熔化,并被蒸汽喷射所喷射出来。有时,熔化的夹带粉末会发生碰撞并合并。这种类型的飞溅物被称为夹带熔化飞溅物。第5类缺陷诱导飞溅物。当激光与零件内部的严重缺陷(如大孔)相互作用时,会发生突然的液体飞溅。在熔化过程中,激光与这些大孔的相互作用表现出突然的不稳定性,并导致独特的飞溅物。文中还对飞溅物的速度和尺寸进行了定量研究。金属喷射是4种现象中速度最快的,平均速度为2.17 m/s。粉末团聚飞溅物是最慢的,平均速度为0.66 m/s。固体飞溅物的大小与原料粉末尺寸基本相当。粉末团聚飞溅物的尺寸最大,平均直径为114 μm,是原料粉末的4倍以上。夹带熔化飞溅物的直径为57 μm,大约是原料粉末的3倍。金属喷射飞溅物的大小平均为31 μm,接近原料粉末的大小。

Qu 等<sup>[73]</sup>在激光粉末床熔化成形Al6061合金时,采用原位高速同步加速器X射线成像实验研究了熔池波动

和缺陷的形成过程,并通过添加4.4vol% TiC 纳米颗粒进行了对比实验,结果表明,添加纳米颗粒后熔池波动明显减缓从而消除了由液体破裂引起的大颗粒飞溅。纳米粒子能够防止飞溅的液体在碰撞过程中发生合并,从而消除了碰撞引起的大飞溅。在激光粉末床熔化过程中,由于激光与粉末床相互作用区域周围存在强烈而混乱的气流,粉末碰撞现象频发。如图12a~12d所示,当两个液体飞溅发生碰撞时,这两个飞溅会合并形成一个大飞溅。碰撞诱导的团聚是形成大飞溅的主要机制,通过优化加工条件或调整合金成分来克服这一机制是极其困难的。然而,添加TiC颗粒后,两个碰撞的飞溅物在碰撞后会立即分离,如图12e~12k所示。这两个碰撞的飞溅物保持了其初始大小,碰撞的唯一后果是它们运动方向和速度的改变(图12h)。该研究为实现金属增材制造缺陷控制提供了一种潜在的途径。

#### 4.3 改善柱状晶晶粒形貌

凝固过程中热量和溶质的传输决定着最终的晶粒尺寸和形态。在增材制造过程中,高度聚焦的光束和高扫描速率使熔池具有较小的尺寸、大的温度梯度和快速凝固速率,熔池底部热量沿着基板或先沉积层传递,新晶粒在基体或先沉积层形核时几乎没有形核势垒,并沿着温度梯度方向快速生长。因此,激光增材制造金属材料的突出微观结构特征就是由熔池边界的晶体外延生长形成柱状晶粒<sup>[74~75]</sup>。事实上,在激光增材制造的快速凝固过程中,在熔池中上部还是能观察到存在等轴晶粒,然而在激光增材制造过程中,为确保与下一层的良好冶金结合,熔池中上部会被部分或完全重熔,在凝固时这些原等轴晶存在的位置成为新熔池的底部,又形成了新的柱状晶,因此在最终金属部件中经常是完全柱状的晶粒形态<sup>[76]</sup>。控制激光增材制造合金中晶粒的形貌主要要控制初始柱状晶的生长。初始柱状晶的生长主要由给定合金熔池中的局部凝固条件决定,包括温度梯度G和凝固速率V。通常,G/V比控制凝固模式,而它们的乘积决定的冷却速率( $T^*=G\times V$ )控制凝固微观结构的尺寸<sup>[77]</sup>。决定G和V的主要是在增材制造中激光功率和扫描速度<sup>[78~79]</sup>,但是通过改变工艺参数控制柱状晶到等轴晶转变的效果通常不明显,最有效的方法是通过成分控制实现<sup>[80~81]</sup>。

在传统工艺条件下,晶粒细化的方法主要有两种:添加生长限制性溶质元素(变质处理)和添加有效形核剂(孕育处理)。变质处理是向熔融金属中添加适当的溶质,在凝固时溶质原子倾向于在固液界面处聚集产生成分过冷。当热过冷度和成分过冷度之和超过合金的临界过冷度时,便能激活非均匀形核<sup>[82~84]</sup>。大量非均匀形核可以有效地实现晶粒细化。在多元合金中,成分过冷的作用是主要的。在二元合金系统中,溶质原子产生的成分过冷通过Q值进行定量描述,Q的计算公式如下:

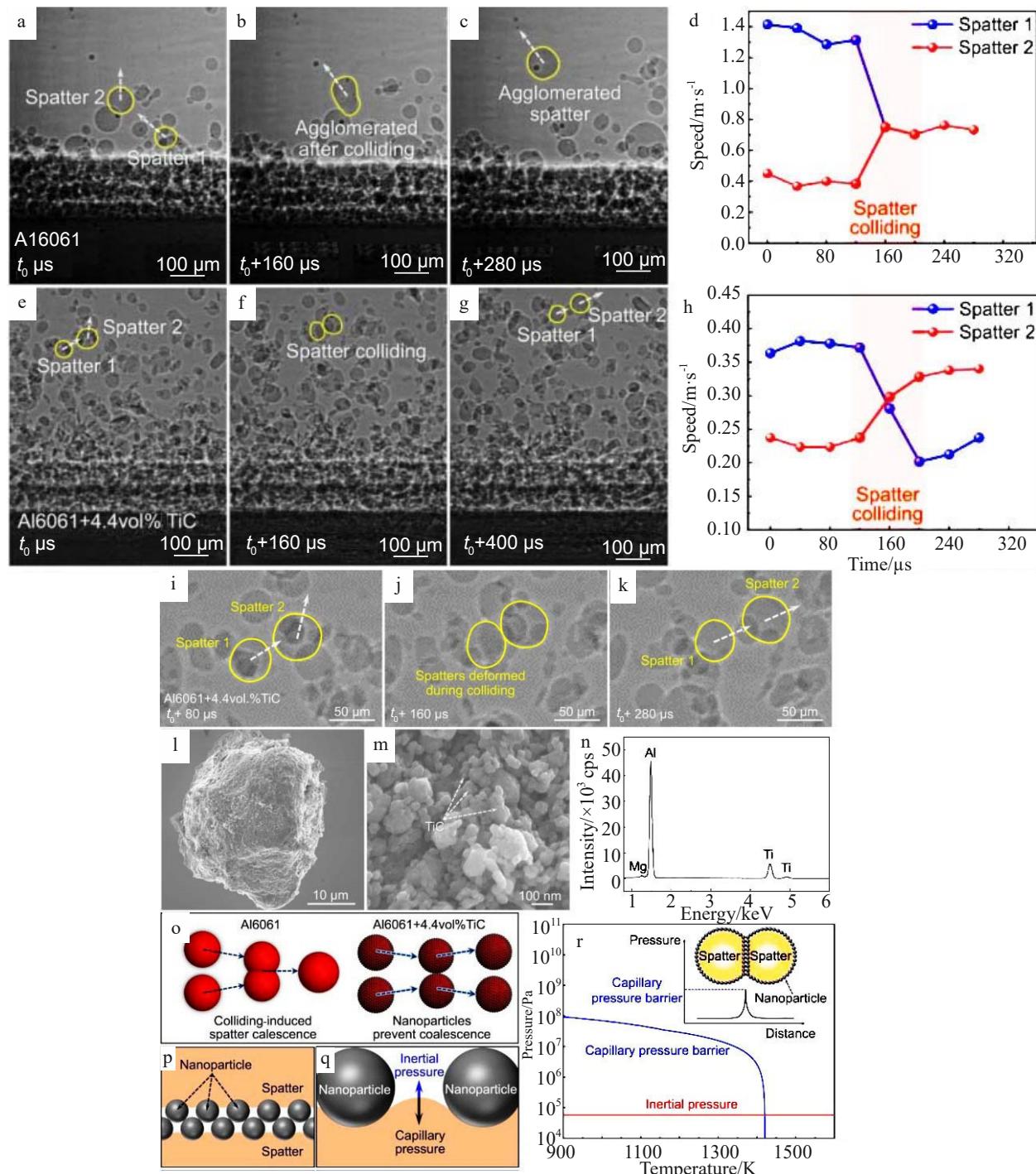


图12 纳米颗粒防止飞溅聚结

Fig.12 Nanoparticle-enabled prevention of spatter coalescence: (a–c) X-ray images showing the spatter-colliding-induced agglomeration during the LPBF of Al6061, (d) moving speed of Al6061 spatters, (e–g) X-ray images showing that two Al6061+4.4vol% TiC spatters separated after colliding, (h) moving speed of Al6061+4.4vol% TiC spatters, (i–k) X-ray images showing the deformation of Al6061+4.4vol% TiC spatters during colliding (moving direction of the spatter is indicated by the white dashed arrow), (l) SEM image of the ball-milled Al6061+4.4vol% TiC powder, (m) SEM image of the surface of the powder in Fig.12l, (n) EDS analysis of Al6061+4.4vol% TiC powder surface, (o) nanoparticles preventing coalescence during spatter colliding (blue dashed arrows represent the spatter moving velocity), (p) schematic illustration of nanoparticle arrangement between two colliding Al6061+4.4vol% TiC spatters, (q) schematic illustration showing capillary pressure created by nanoparticles on spatter surface, (r) comparison of inertial pressure and capillary pressure barrier as a function of temperature (Inset: capillary pressure barrier between two colliding Al6061+4.4vol% TiC spatters)<sup>[73]</sup>

$$Q = m(k-1)C_0 \quad (1)$$

其中  $k$  是分配系数,  $m$  是液相线的斜率(假定为直线),  $C_0$  表示溶质浓度。具有大  $Q$  值的溶质可以在固/液界面之前更快地产生成分过冷, 从而导致晶粒细化。 $Q$  值理论为预测晶粒细化效果提供了理论指导, 在大多数铸造合金中观察到的晶粒细化可以使用该模型进行很好的解释。近些年, 在激光增材制造过程中, 大量的研究采用了变质处理以获得晶粒细化<sup>[85-86]</sup>。但也有研究表明, 在增材制造中变质处理的效率是有限的, 因为熔池内大的热梯度显著减小了固/液界面之前的成分过冷区, 从而削弱了生长限制效率。

孕育处理指的是添加少量有效的形核颗粒(外部添加或原位形成)促进形核从而细化晶粒。例如 Tan 等<sup>[87]</sup>采用激光粉末床技术制备  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  合金, 通过添加纳米  $\text{LaB}_6$  颗粒后形成均匀、无裂纹、等轴、细小的微观结构, 显著改善了原合金中的柱状晶形貌, 如图 13 所示。Liu 等<sup>[88]</sup>在激光粉末床熔化成形 AA2024 铝合金时添加了  $\text{TiC-TiH}_2$  双成分晶粒细化剂, 在熔池中  $\text{TiH}_2$  分解形成游离  $\text{Ti}$  原子,  $\text{Ti}$  能够与  $\text{Al}$  发生胞晶反应形成  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , 与  $\text{TiC}$  一起作为异质形核剂, 将原粗大柱状晶细化为等轴晶, 不仅有效的避免了开裂现象, 还显著提高了合金的综合力学性能。

纳米颗粒能否作为有效形核剂是由许多因素决定, 例如形核剂与熔体之间的界面能、形核剂与基体的晶体结构、它们的化学组成以及熔体在形核剂表面的润湿行为等。由于熔体或形核剂的化学和物理性质难以测量, 常常用形核剂和基体金属之间的原子匹配度(或晶格错配,  $\delta$ )评价异质形核剂形核效率的有效性<sup>[89-91]</sup>。在界面

处原子匹配度差的界面具有最高的界面能, 为了降低界面能, 原子倾向于在界面处保持匹配关系, 即保持共格或半共格的关系, 这样引起界面处的畸变小, 界面能就低。但是由于不同晶体晶格常数的差异, 在形核时匹配度相近的界面更容易形核, 形核颗粒与基体金属间原子错配度越小, 两者之间的界面能越低, 非均匀形核需要的临界过冷度越小, 颗粒的形核能力越强。形核能力越强, 形核颗粒的数量越多, 则晶粒细化的效果就越好<sup>[92]</sup>。

关于晶格匹配度计算的方式主要有两种模型: 二维错配度模型和边边匹配模型<sup>[93]</sup>。二维错配度模型主要用于对不同晶体类型物质之间的匹配程度进行计算, 该理论首先由 Bramfitt 于 1970 年提出, 并给出了相关表征公式。以二维错配度模型为工具, 能够更加准确的体现出在晶格结构不同的情况下, 基底与晶核的点阵匹配是否有利于形核<sup>[94]</sup>。该理论认为当错配度小于 6% 时形核最有效, 在 6%~12% 时中等有效, 而错配度大于 12% 则表现为无效; 边边匹配模型是由 Zhang 和 Kelly 开发的晶体学几何模型, 已被广泛用于评估晶粒细化剂的效力。边边匹配模型是一个强大的工具, 用于量化晶体学原子匹配, 并预测相邻相晶体之间的取向关系(orientation relationships, ORs)。基于一个良好的原子匹配需要相邻晶体之间小的原子错配原则, 该模型认为潜在的形核剂应该同时具备:(1)沿某些平行匹配方向的原子间距错配度小;(2)包含匹配方向的匹配平面之间的面间距错配度小;(3)为了最大化匹配, 匹配行和匹配平面总是密排或接近密排的。对于给定的合金体系, 如果形核剂和金属原子间距错配度和原子面错配度足够小(<10%), 则可以从能量角度预测该形核剂是有效形核剂。

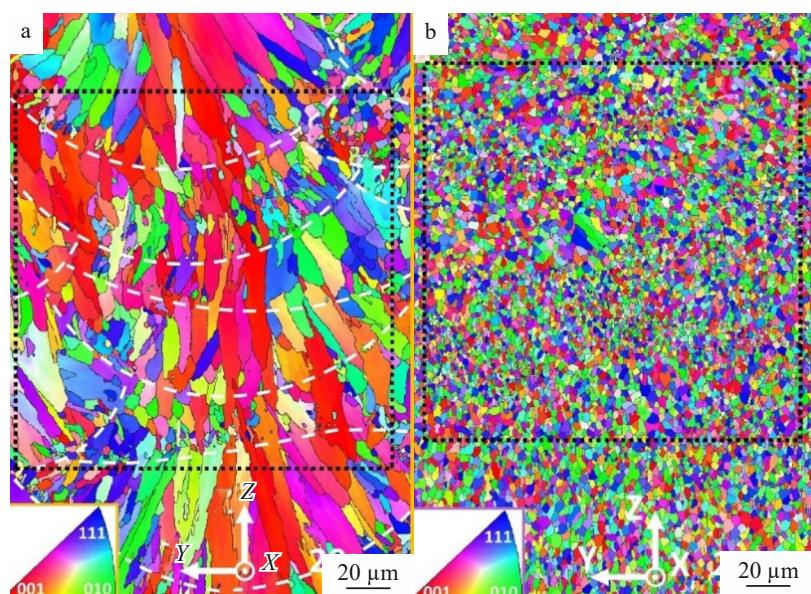


图 13 晶粒 EBSD 图

Fig.13 EBSD orientation maps of the Al grains in  $\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  (a) and  $\text{LaB}_6/\text{AlSi}_{10}\text{Mg}$  (b) across their longitudinal planes<sup>[87]</sup>

#### 4.4 晶界工程

晶界工程是1984年Watanabe<sup>[95]</sup>在研究晶间开裂时提出“晶界设计与控制”的构想,继而在90年代形成了“晶界工程”研究领域。主要是在中低层错能面心立方金属中,通过合适工艺提高特殊结构晶界(一般指 $\Sigma \leq 29$ 的低重合位置点阵晶界比例),控制这些特殊结构的分布和排列,可以使材料具有独特的机械行为。

传统的晶界工程通过变形或退火来调控晶界。Li等研究发现,在激光粉末床熔化成形过程中添加纳米颗粒也能获得特殊晶界(低 $\Sigma$ 重合位置点阵晶界)。研究表明,在激光粉末床熔化成形316L合金时,通过引入TiC纳米粒子制备出了具有纳米孪晶强化效应和特殊晶界比例高的复合材料。研究发现纳米颗粒促进特殊晶界形成的主要原理是,在热循环过程中产生的残余应力的驱动下,Si和Mo元素朝TiC/基体界面偏析导致低的层错能,在具有低层错能的TiC界面处形成的9R界面随后会转变为孪晶。最终成形的复合材料具有高比例的特殊晶界和纳米晶,这些通过在激光粉末床熔融过程中产生的超细位错胞结构产生强化作用。通过在增材制造中引入纳米颗粒实现了微观结构的控制,该研究为增材制造晶界工程的发挥提供了有利的实验基础<sup>[96]</sup>。

### 5 纳米颗粒对激光增材制造成形金属/合金力学性能的影响

#### 5.1 改善硬度及摩擦磨损性能

合金的硬度取决于基体硬度和第二相颗粒的特征(性能、分布和尺寸等)。通过固溶强化能够提高基体的硬度进而体现在合金硬度的提升,但通过添加/形成硬度更高的第二相是显著提高合金硬度的更有效方法。第二相颗粒的硬度越高、尺寸越大、含量越多,则合金的硬度越高。但是,当第二相颗粒的尺寸达到微米级以上会显著降低合金的强度和韧性,使得合金的综合力学性能降低。而纳米颗粒复合增强方法能够整体提高合金的综合性能而备受关注<sup>[97-99]</sup>。Wen等<sup>[100]</sup>研究了TiB<sub>2</sub>含量对激光粉末床熔化S136合金微观结构和力学性能的影响。结果表明,与纯S136相比,在S136中加入0.5wt%TiB<sub>2</sub>,合金的硬度更高(761.5 HV),磨损率更低( $1.52 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ),抗拉强度更好(982.8 MPa)。这是因为均匀分布的TiB<sub>2</sub>纳米颗粒增强体具有沿着基体晶界紧密粘附的高趋势,而且TiB<sub>2</sub>增强体与基体的界面应力较低,在晶体变形时不容易形成应力集中。华南理工大学谭超林团队<sup>[101]</sup>研究了SiC对激光粉末床熔化不锈钢的致密化行为、组织演变、晶体取向、力学性能和摩擦学性能的影响。研究发现添加SiC后合金所获得的强度和耐磨性在文献中处于最高水平,抗拉强度达到约1.3 GPa,同时具有 $0.77 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 的低磨损率。Gu等<sup>[102]</sup>研究发现,激光增材制造纳米颗

粒增强合金中,影响试样显微硬度的因素比较复杂,包括晶粒尺寸、致密度和增强颗粒,增强颗粒与基体相之间的原位梯度界面层和扩散层的作用也不容忽视。梯度界面层作为提高颗粒与基体界面结合强度的一种相,对提高复合材料零件的显微硬度起着至关重要的作用。扩散层碳化物也有助于提高合金的显微硬度。

一般来说,第二相颗粒含量越多,合金的硬度越高,但是实际情况不完全如此。Gu等<sup>[103]</sup>报告了在激光粉末床成形TiC/Ti合金时,当纳米TiC含量超过12.5%后,硬度开始呈下降趋势,如图14所示。这是因为在TiC/Ti体系中,TiC颗粒的结构和分布对体积分数很敏感,当TiC颗粒含量较高时,很难在成形合金中保持原纳米尺寸结构。由于纳米颗粒的分布决定于熔池的流动、凝固状态,激光增材制造纳米颗粒增强合金时,工艺参数对合金的硬度有重要影响。在这种情况下,工艺参数可能会比纳米颗粒的尺寸对于硬度的影响更大。例如Zhao等<sup>[104]</sup>分别研究了激光粉末床成形40和800 nm的TiC对316L合金硬度的影响,发现TiC尺寸为40 nm时硬度提升更明显。

#### 5.2 改善强度和塑性

添加纳米颗粒后能够显著提高合金的强度。例如Hou等<sup>[105]</sup>采用激光粉末床熔化技术开发出一种高强韧的中熵合金复合材料。为了克服外加颗粒分散不均匀以及与基体界面处性能低等问题,它们在中熵合金CoCrNi中添加B<sub>4</sub>C后原位形成Cr<sub>2</sub>B颗粒,Cr<sub>2</sub>B在纳米级位错胞边界处析出,形成了一种纳米级核壳结构,即“软”核(fcc基体)与“硬”壳(Cr<sub>2</sub>B析出)。纳米核壳结构所产生的异质结构带来载荷承载强化和异质形变诱导硬化的协同效应,还能够有效抑制裂纹的扩展,这一独特的核壳结构优化了复合材料的综合力学性能。纳米颗粒添加到合金中

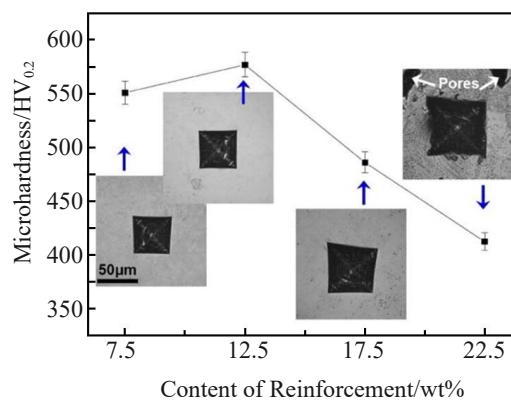


图14 不同纳米颗粒添加量SLM加工TiC/Ti纳米复合材料零件的显微硬度

Fig.14 Microhardness of SLM-processed TiC/Ti nanocomposite parts with different reinforcement contents and corresponding indentation morphologies<sup>[103]</sup>

的强化作用可以概括为以下 2 种:一是弥散强化作用<sup>[106]</sup>。弥散强化的微观机制是 Orowan 强化机制。当位错穿过小而硬的颗粒时,它们会发生弯曲、重联并在纳米颗粒周围留下一个位错环。这种对位错运动的抵抗导致强度显著增加,并被认为是颗粒增强型金属基纳米复合材料中的主要强化机制。Orowan 强化机制一般采用以下方程描述<sup>[107-108]</sup>:

$$\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{0.4MG_m b}{\pi(1-\nu)^{1/2}} \cdot \frac{\ln(\bar{d}/b)}{\lambda} \quad (2)$$

$$\bar{d} = \sqrt{\frac{2}{3}} d \quad (3)$$

$$\lambda = \bar{d} \left( \sqrt{\frac{\pi}{4f-1}} \right) \quad (4)$$

$$G_m = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (5)$$

式中,  $M$  为平均取向因子,  $G_m$  为基体剪切模量,  $b$  为伯格矢量的大小,  $\nu$  为泊松比,  $E$  为基体弹性模量,  $\lambda$  为颗粒间距,  $d$  为增强颗粒直径,  $f$  为增强颗粒体积分数。

该模型假设颗粒在基体中随机且单独分布,且仅当颗粒尺寸及其间距与位错的尺寸相当时才适用,即颗粒尺寸低于 1  $\mu\text{m}$ 。在微米级颗粒增强的金属基复合材料中,这一机制是不适用的。而在实际情况中,纳米颗粒的团聚及不均匀分布等是难以避免的,当纳米颗粒在晶界饱和偏聚时,由 Orowan 机制引起的强度提高效果会减弱。第 2 种强化机制是晶粒细化和晶界强化<sup>[109]</sup>。添加纳米颗粒有时候能够对激光增材制造合金的晶粒起到细化作用。晶粒越细小,晶界越多,对位错的阻碍作用越显著,合金的强度越高。晶粒细化对强度的贡献可以根据 Hall-Petch 经验公式进行估计:

$$\Delta\sigma_{\text{Hall-Petch}} = kd^{-1/2} \quad (6)$$

$$\sigma_{\text{GR}} = \sigma_0 + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad (7)$$

式中,  $\sigma_0$  为单晶屈服强度,不考虑除固溶体效应外的任何强化机制;  $d$  为基体平均晶粒尺寸,根据材料的不同  $k_y$  为常数。

在通常情况下,合金的强度和塑性难以同时提高。在颗粒增强金属基复合材料中,当颗粒尺寸细小时,能在不损害塑性时提高合金的强度。AlMangour 等<sup>[110]</sup>研究了不同含量纳米 TiB<sub>2</sub> 添加对激光粉末床熔化制备 316L 合金的力学性能,发现随 TiB<sub>2</sub> 添加量增加,合金的强度显著增加,塑性却没有明显降低。对于激光增材制造合金来说,塑性并不是最重要的性能指标,因为激光增材制造合金的特点是近净成形,几乎不需要进一步机加工。如何进一步优化强度和塑性组合,获得具有较高韧性的合金是激光增材制造合金更关注的性能。

### 5.3 提高合金的高温性能

在一些特殊构件中如飞机发动机、燃气轮机<sup>[111]</sup>等,需要合金在高温下具有高强度和蠕变性能<sup>[112]</sup>,在现代核反应堆中要求合金具有高抗辐照能力。为了达到这样的性能要求,氧化物弥散强化合金(ODS)得到了广泛的关注和研究<sup>[113-114]</sup>,氧化物弥散强化合金的特点是纳米级氧化物颗粒均匀分散在金属基体中,通过阻碍位错、晶界运动使得合金在高温时保持较高的性能<sup>[115-118]</sup>。ODS 合金的传统制造方法主要是采用粉末冶金方法进行制备,而粉末冶金工艺的基本步骤包括通过机械合金化工艺制造粉末、通过烧结技术进行粉末成形、通过热处理进行微观组织控制以及最终机械加工成形过程。相比而言,基于粉末的激光增材制造是一种很有前途的 ODS 材料生产路线,因为它允许直接利用定制的粉末材料进行近净成形,从而显著缩短 ODS 合金的制造路线,提高制造效率,降低成本。

ODS 合金的机械性能和辐照性能主要由所选氧化物的组成和相以及氧化物与基体合金的相容性决定。ODS 合金独特的性能组合源于氧化物与金属基体界面之间控制的机制。纳米颗粒与基体合金之间的共格性在与运动位错的相互作用中起着重要作用。然而,纳米氧化物颗粒还必须在周围的基体合金中具有高热力学稳定性和低溶解度,有效地抑制在长时间高温运行条件下的粗化机制<sup>[119]</sup>。Y 基氧化物(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是 ODS 合金生产中最常用的氧化物相,因为它们在钢基体中的溶解度低,且晶格错配度有利于分散,阻碍位错的运动<sup>[120-122]</sup>。研究发现,与传统工艺生产的 ODS 合金相比,增材制造的 ODS 合金的机械性能较差,但比非增强材料有更好的性能,尤其是在高温环境中。虽然理论上通过提高纳米颗粒添加量能够提高性能,但实际操作中熔池中氧化物团聚限制了熔池中形成高密度纳米氧化物。氧化物团聚还会导致材料中形成更多制造缺陷<sup>[123]</sup>。为了解决这一问题,考虑原位形成氧化物,即利用气流中的氧元素。研究表明,通过提高气流中氧气和熔池中活性元素含量,熔池中的氧气吸收量足以产生与商业中应用的 ODS 合金一样的氧化物密度。但是也有研究表明在激光增材制造过程中通过气相反应能够原位氧化产生氧化物颗粒,但是与传统方法制备的 ODS 合金相比氧化物颗粒数密度较小。为了保证熔池中有足够的氧元素,在粉末制备时可保留较高的氧含量<sup>[124]</sup>,这为增材制造合金粉末设计提供了一种思路,一方面利用粉末中氧作为合金化元素,另一方面降低了粉末对氧含量的要求,从而降低了粉末成本和工艺要求。

氧化物弥散强化合金将是一类非常有前途的增材制造材料,尤其对于极端使用环境下。在激光增材制造高温度梯度,快速冷却的工艺条件下,对于氧化物的形成机

制、尺寸和数密度的控制等还需要更深入研究。

## 6 结束语

1) 目前能够采用激光增材制造技术成形的合金牌号还非常少,大部分合金在成形时容易开裂,一个重要原因是合金的成分复杂,合金元素含量高。通过添加纳米颗粒能够提高合金强度的同时不损害塑性,在高温下稳定的纳米颗粒还能够提高合金的高温力学性能。因此减少合金的合金元素的种类和添加量,通过纳米颗粒添加弥补由此造成的力学性能的下降是一种可行的方案。已有研究者进行了初步的探索实验。例如 Xiao 等<sup>[125]</sup>采用激光粉末床技术成形纯 Ti,通过控制成形气氛中的 N<sub>2</sub>含量使得组织中形成纳米 TiN 颗粒,原位形成的纳米颗粒显著提高了纯 Ti 的力学性能,甚至超过激光粉末床成形 TC<sub>4</sub>合金的性能。该研究为上面的论述提供了有力的实验证据,同时为激光增材制造合金的开发提供了可借鉴的经验。

2) 激光增材制造成形/金属合金中添加的纳米颗粒的含量、分布对成形合金的微观组织和力学性能有显著影响。不同的合金体系和工艺参数下纳米颗粒的最佳添加量差距非常大,通过将数值模拟技术与实验相结合,量化纳米颗粒的引入对熔池特性的影响,提供合理的理论框架预测和筛选具有良好打印性的颗粒添加量,对于纳米颗粒的含量确定具有重要意义。另外,阐明纳米颗粒的分布规律也非常重要,由于缺乏有效的实验观测手段,数值模拟仍然是当前研究的首选方法,提出更准确的预测模型,同时将工艺参数的影响结合起来,将是未来需要继续攻克的难点。

3) 在激光增材制造时,大部分激光束的能量分布呈高斯分布,激光束中心温度高,边缘温度低,当形成一定尺度的熔池后,熔池中心温度常常达到金属的沸点,造成熔液波动,进而引起飞溅、匙孔等缺陷,巨大的温度梯度还造成熔池内剧烈的流动,带动纳米颗粒运动,影响了纳米颗粒的分布过程。光束的温度分布特征还会影响熔池的形貌、冷却和结晶等过程,因此通过调整光束的能量分布,对于激光增材制造成形金属/合金的缺陷、纳米颗粒分布、微观组织形成等有重要影响。研究激光束的能量分布对金属基材料的成形具有重要意义。

## 参考文献 References

- [1] Yin Y, Tan Q Y, Bermingham M et al. *International Materials Reviews*[J], 2022, 67(5): 487
- [2] Tan C L, Weng F, Sui S et al. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*[J], 2021, 170: 103804
- [3] Liu Zhiyuan, Zhao Dandan, Wang Pei et al. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 100: 224
- [4] Liu Guo, Zhang Xiaofeng, Chen Xuliang et al. *Materials Science & Engineering R*[J], 2021, 145: 145
- [5] Debroy T, Wei H L, Zuback J et al. *Progress in Materials Science*[J], 2018, 92: 112
- [6] Yu W H, Sing S L, Chua C K et al. *Progress in Materials Science*[J], 2019, 104: 330
- [7] Liu Zhichao, Jiang QiuHong, Ning Fuda et al. *Sustainability*[J], 2018, 10(10): 3606
- [8] Becker T H, Kumar P, Ramamurthy U. *Acta Materialia*[J], 2021, 219: 117240
- [9] Niendorf T, Leuders S, Riemer A et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2013, 44: 794
- [10] Song B, Dong S J, Coddet P et al. *Materials and Design*[J], 2014, 53: 1
- [11] Todd I. *Nature*[J], 2017, 549: 342
- [12] Wan H Y, Zhou Z J, Li C P et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 753: 42
- [13] Wang H, Chao Q, Chen H S et al. *Acta Materialia*[J], 2022, 235: 118104
- [14] Tian Zhihua, Zhang Chaoqun, Wang Dayong et al. *Applied Sciences*[J], 2020, 10(1): 81
- [15] Hilaire A, Andrieu E, Wu Xinhua. *Additive Manufacturing*[J], 2019, 26: 147
- [16] Zhang D Y, Qiu D, Gibson M A et al. *Nature*[J], 2019, 576: 91
- [17] Mukherjee T, DebRoy T, Lienert T J et al. *Acta Materialia*[J], 2021, 209: 116775
- [18] Chawla K K. *Metal Matrix Composites*[M]. Berlin Heidelberg: Applied Composite Materials, 2012: 197
- [19] Wang Pei, Eckert J, Prashanth K G et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2020, 30(8): 2001
- [20] Zeng Yuzhou, Wang Jiandong, Liu Xuanrui et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 2024, 177: 107941
- [21] Li Neng, Liu Wei, Wang Yan et al. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*[J], 2021, 34(3): 38
- [22] Li X P, Kong C, Becker T et al. *Advanced Engineering Materials*[J], 2016, 18(8): 1337
- [23] Gao C, Wang Z, Xiao Z et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2020, 281: 116618
- [24] Li Bo, Zhang Wei, Shen Jianchao et al. *Composites Communications*[J], 2022, 36: 101366
- [25] Brocq M, Radiguet B, Poissonnet S et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2011, 409(2): 80
- [26] Yuan Shenpo(袁慎坡), Chen Mengli(陈萌莉). *New Technology & New Process(新技术新工艺)*[J], 2007(6): 84
- [27] AlMangour B, Grzesiak D, Yang J M. *Materials & Design*[J], 2016, 96: 150
- [28] Han Q Q, Setchi R, Evans S L. *Powder Technology*[J], 2016, 297: 183

[29] Schmitz T, Wiedwald U, Dubs C *et al.* *ChemPhysChem*[J], 2017, 18: 1125

[30] Zhou W W, Sun X H, Kikuchi K *et al.* *Materials & Design*[J], 2018, 137: 276

[31] Zhang D S, Gökce B, Barcikowski S. *Chemical Reviews*[J], 2017, 117(5): 3990

[32] Doñate-Buendia C, Kürnsteiner P, Stern F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 206: 116566

[33] Zhang Jingqi, Liu Yingang, Sha Gang *et al.* *Nature*[J], 2022, 13: 4660

[34] Fan Zhenhua, Yan Xingchen, Fu Zhiyong *et al.* *Vacuum*[J], 2021, 188: 110179

[35] Lee T, Jeong W, Chung S *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2023, 615: 156364

[36] Li Kefeng, Wang Zhi, Song Kaikai *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 125: 171

[37] Chao Q, Cruz V, Thomas S *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 141: 94

[38] Zhu Z G, Li W L, Nguyen Q B *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 35: 101300

[39] Zhu Lei(朱磊), Wu Wenjie(吴文杰), Fan Shuqian(范树迁) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(6): 2151

[40] Li Yiminng(李一鸣), Ji Yunping(计云萍), Kang Xueliang(康学良) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(9): 3510

[41] Xu Ruiheng, Geng Zhaowen, Wu Yiyu *et al.* *Advanced Powder Materials*[J], 2022, 1(4):100056

[42] Liu Xiaohui, Liu Yunzhong, Zhou Zhiguang *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 124: 41

[43] Tan Qiyang, Zhang Jingqi, Sun Qiang *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 196: 1

[44] Martin J, Yahata B, Hundley J *et al.* *Nature*[J], 2017, 549: 365

[45] Spierings A B, Dawson K, Heeling T *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 115: 52

[46] Zhou Le, Pan Hao, Hyer H *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2019, 158: 24

[47] Guo Qilin, Zhao Cang, Qu Minglei *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 31: 100939

[48] Hojjatzadeh M S H, Parab N D, Yan W *et al.* *Nature Communications*[J], 2019, 10(1): 3088

[49] Gu Dongdong, Wang Hongqiao, Dai Donghua *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2015, 96: 25

[50] Wang Lianfeng, Jue Jiubin, Xia Mujian *et al.* *Metals*[J], 2016, 6(11): 286

[51] Huang Y, Fleming T G, Clark S *et al.* *Nature Communications*[J], 2022, 13: 1170

[52] Wang Ge, Zhang Yanming, Zou Bingkun *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2023, 164: 103591

[53] 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

[54] Zhang Baicheng, Bi Guijun, Nai S *et al.* *Optics & Laser Technology*[J], 2016, 80: 186

[55] Chang Fei, Gu Dongdong, Dai Donghua *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 272: 15

[56] Gu Dongdong, Ma Chenglong, Xia Mujian. *Engineering*[J], 2017, 3(5): 675

[57] Guo Liping, Wang Hongze, Wei Qianglong *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2022, 58: 103011

[58] Ma Chao, Chen Lianyi, Cao Chezheng *et al.* *Nature Communications*[J], 2017, 8: 14178

[59] Tan Qiyang, Liu Yingang, Fan Zhiqi *et al.* *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 58: 34

[60] Fan Zhaojin, Li Chun, Yang Hailin *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 19: 194

[61] Nie Xiaoja, Zhang Hu, Zhu Haihong *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 764: 977

[62] Zhang Hu, Zhu Haihong, Nie Xiaoja *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2017, 134: 6

[63] Tan Qiyang, Fan Zhiqi, Tang Xiaoqin *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 821: 141638

[64] Khairallah S A, Anderson A T, Rubenchik A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 108: 36

[65] Cunningham R, Zhao C, Parab N *et al.* *Science*[J], 2019, 363 (6429): 849

[66] Kouraytem N, Li X, Cunningham R *et al.* *Physical Review Applied*[J], 2019, 11(6): 064054

[67] Ly S, Rubenchik A M, Khairallah S A *et al.* *Scientific Reports*[J], 2017, 7(1): 4085

[68] Esmaeilizadeh R, Ali U, Keshavarzkermani A *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2019, 37: 11

[69] Anwar A B, Pham Q C. *Additive Manufacturing*[J], 2018, 22: 86

[70] Gong H J, Rafi K, Gu H F *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2014, 1–4: 87

[71] Guo Q L, Zhao C, Escano L I *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 151: 169

[72] Young Z A, Guo Q L, Parab N D *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 36: 101438

[73] Qu Minglei, Guo Qilin, Escano Li *et al.* *Nature Communications*[J], 2022, 13: 1079

[74] Basak A, Das S. *Annual Review of Materials Research*[J], 2016, 46(1): 125

[75] Kok Y, Tan X P, Wang P *et al.* *Materials & Design*[J], 2018, 139: 565

[76] Zhang F Y, Yang M, Clare A T *et al.* *Journal of Alloys &*

*Compounds*[J], 2017, 727: 821

[77] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Netherlands: CRC Press, 1998: 71

[78] Spierings A B, Dawson K, Uggowitzer P J et al. *Materials & Design*[J], 2018, 140: 134

[79] Wang Di, Song Changhui, Yang Yongqiang et al. *Materials & Design*[J], 2016, 100: 291

[80] Tan Q Y, Yin Y, Prasad A et al. *Additive Manufacturing*[J], 2022, 49: 102516

[81] Schimbäck D, Mair P, Bärtl M et al. *Scripta Materialia*[J], 2022, 207: 114277

[82] Easton M, StJohn D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30: 1613

[83] Easton M A, StJohn D H. *Acta Materialia*[J], 2001, 49(10): 1867

[84] Men H, Fan Z. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(7): 2704

[85] Xiao Y K, Bian Z Y, Wu Y et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 798: 644

[86] Jeong-Rim L, Min-Su L, Mo S Y et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 831: 142258

[87] Tan Qiyang, Zhang Jingqi, Mo Ning et al. *Additive Manufacturing*[J], 2020, 32: 101034

[88] Liu Xiaohui, Liu Yunzhong, Zhou Zhiguang et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 813: 141171

[89] Turnbull D, Vonnegut B. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[J], 1952, 44(6): 1292

[90] Mohanty P S, Gruzleski J E. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 43(5): 2001

[91] Giacovazzo C, Monaco H L, Artioli G et al. *Fundamentals of Crystallography*[M]. Oxford: Oxford University Press, 2002

[92] Wang Feng, Liu Zhilin, Qiu Dong et al. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(1): 360

[93] Li Ming, Li Jianming, Zheng Qing et al. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2017, 48: 2902

[94] Bramfitt B L. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1(10): 2958

[95] Watanabe T. *Research Mechanica*[J], 1984, 11: 47

[96] Li Jing, Qu Hongqiao, Bai Jiaming. *Acta Materialia*[J], 2022, 226: 117605

[97] Jamaati R, Toroghinejad M R, Amirkhanlou S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 638: 143

[98] Ghasemi-kahrizsangi A, Kashani-Bozorg S F, Moshref-Javadi M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 276: 507

[99] Mani M K, Viola G, Reece M J et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 601: 146

[100] Wen Shifeng, Hu Hui, Zhou Yan et al. *Applied Surface Science*[J], 2018, 457: 11

[101] Zou Yongming, Tan Chaolin, Qiu Zhaoguo et al. *Additive Manufacturing*[J], 2021, 41: 101971

[102] Rong Ting, Gu Dongdong. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 680: 333

[103] Gu Dongdong, Meng Guanbin, Li Chuang et al. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(2): 185

[104] Zhao Shuming, Shen Xianfeng, Yang Jialin et al. *Optics & Laser Technology*[J], 2018, 103: 239

[105] Hou Junhua, Qian Bingnan, Zhu Zhiguang et al. *Composites Part B: Engineering*[J], 2024, 278: 111428

[106] Boegelein T, Dryepondt S N, Pandey A et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 87: 201

[107] Sanaty-Zadeh A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 531: 112

[108] Ye J C, Han B Q, Lee Z et al. *Scripta Materialia*[J], 2005, 53(5): 481

[109] Tang Hao, Chen Xiaohua, Chen Mingwen et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 609: 293

[110] AlMangour B, Grzesiak D, Yang J M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 680: 480

[111] Mino K. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*[J], 1991, 113(4): 568

[112] Hoelzer D T. *Transactions of the American Nuclear Society*[J], 2018, 118(1): 1587

[113] Ukai S, Fujiiwara M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307–311: 749

[114] Allen T, Busby J, Meyer M et al. *Materials Today*[J], 2010, 13(12): 14

[115] Klimiankou M, Lindau R, Moslang A. *Journal of Crystal Growth*[J], 2003, 249(1–2): 381

[116] Schaeublin R, Leguey T, Spatig P et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2002, 307–311: 778

[117] Chang H J, Cho H Y, Kim J H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 653: 528

[118] Barnard L, Odette G R, Szlufarska I et al. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(3): 935

[119] Wilms M B, Rittinghaus S, Goßling M et al. *Progress in Materials Science*[J], 2023, 133: 101049

[120] Verhiest K, Mullens S, Graeve I D et al. *Ceramics International*[J], 2014, 40(9): 14319

[121] Benjamin J S. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1: 2943

[122] Miller M K, Hoelzer D T, Kenik E A et al. *Intermetallics*[J], 2005, 13(3–4): 387

[123] Yin H S, Wei B Q, Shmatok A et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2023, 322: 118191

[124] Han Bolun, Feng Kai, Li Zhuguo et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 973: 172798

[125] Xiao Yunmian, Song Changhui, Liu Zibin et al. *International Journal of Extreme Manufacturing*[J], 2024, 6(3): 035001

## Research Progress on Addition of Nanoparticles in Metals Fabricated by Laser Additive Manufacturing

Wu Chenglin<sup>1</sup>, Dong Shiyun<sup>2</sup>, Yan Shixing<sup>2</sup>, Li Yiming<sup>1,4,5</sup>, Ji Yunping<sup>1,4,5</sup>, Zhang Lingyu<sup>3</sup>, Kang Xueliang<sup>1,4,5</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

(3. Engineering Training Center (School of Innovation and Entrepreneurship Education), Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(4. Inner Mongolia Key Laboratory of New Metal Material, Baotou 014010, China)

(5. Key Laboratory of Green Extraction & Efficient Utilization of Light Rare-Earth Resources, Ministry of Education, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

**Abstract:** Laser additive manufacturing is a revolutionary advanced manufacturing technology that has rapidly developed and been applied in fields such as aerospace, automotive, and medical. However, when using LAM to form metals, it is easy to form defects such as pores and cracks, as well as microstructural issues such as coarse columnar crystals and composition segregation, affecting the performance of the metal. The addition of nano-ceramic particles can effectively improve alloy formability, refine microstructure, and thereby enhance mechanical properties of the metal. This research discussed the addition method of nano-ceramic particles during laser additive manufacturing of metals, the evolution behavior of nano-ceramic particles in the molten pool, and the impact of nano-ceramic particles on formability, microstructure, and mechanical properties. The existing problems and future research in this field were also summarized and prospected.

**Key words:** nano-ceramic particles; additive manufacturing; defects; microstructure; mechanical properties

---

Corresponding author: Kang Xueliang, Ph., D., School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, E-mail: kangxueliangyx@163.com