

# 粉末床熔融增材制造难熔金属材料研究进展

杨广宇<sup>1,2</sup>, 王 建<sup>1</sup>, 赵少阳<sup>1</sup>, 咬登治<sup>1</sup>, 肖 邦<sup>1</sup>

(1. 西北有色金属研究院 金属多孔材料全国重点实验室, 陕西 西安 710016)

(2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

**摘 要:** 增材制造技术 (additive manufacturing, AM) 的发展为高熔点难熔金属 (如钨、钼、钽、铌及其合金) 复杂构件的近净成形带来了革命性的新机遇。然而, 难熔金属材料因熔点高等固有属性, 使其增材制造过程呈现出显著有别于其他金属材料的特殊性。本文基于激光选区熔化 (selective laser melting, SLM) 和电子束选区熔化 (selective electron beam melting, SEBM) 等金属粉末床熔融 (powder bed fusion, PBF) 增材制造技术, 系统综述了钨、钼、钽、铌及其合金在增材制造领域的研究进展。重点聚焦于难熔金属粉末原料制备技术, 以及成形过程中工艺缺陷 (如孔隙率、裂纹、晶粒粗化等) 调控策略和组织性能特点。此外, 本文还总结了当前增材制造难熔金属在产业化进程中面临的关键挑战, 并对未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 增材制造; 难熔金属; 粉末制备

中图分类号: TG132.3<sup>+</sup>2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)02-0543-15

## 1 引言

难熔金属及其合金 (以钨、钼、钽、铌为代表) 作为极端环境关键材料, 凭借其 2000 °C 以上的超高熔点、卓越的高温力学性能、优异的耐腐蚀与抗蠕变特性, 在航空航天、核能工程等尖端领域发挥着不可替代的作用。随着现代工业对材料性能要求的持续升级, 传统加工方式制备的难熔金属材料已难以满足复杂环境下构件的多功能集成要求。这些应用需求对难熔金属构件的成形能力提出了全新挑战。

金属粉末床熔融成形技术 (powder bed fusion, PBF) 作为增材制造领域的代表性工艺, 通过高能束流逐层选择性熔化金属粉末, 为突破传统铸造、锻造工艺的技术限制提供了解决方案。该技术具有三大核心优势: 其一, 可实现内部空腔、蜂窝晶格等复杂结构的无模具成形, 设计自由度显著提升; 其二, 成形精度高、材料适应性广泛; 其三, 粉末循环利用率可达 95% 以上, 配合数字化制造流程, 可大幅缩短复杂构件的研发周期与研发成本。这些特性使其在难熔金属制造领域展现出独特价值<sup>[1-2]</sup>。

然而, 难熔金属的 PBF 增材制造成形仍存在一系列难题: 在原材料端, 高纯度球形粉末制备工艺复杂、成本居高不下, 现有商用粉末体系难以满足多元合金化需求; 在工艺层面, 超高熔点导致成形需要的高能量密度, 加剧了熔池不稳定性 and 飞溅/球化现象; 在冶金机理方面, 高

温度梯度易诱发残余应力集中, 造成应力开裂等缺陷, 而快速非平衡凝固和高温环境导致的晶粒粗化、元素偏析等问题, 使力学性能调控面临困境。这些问题相互耦合, 严重制约着增材制造难熔金属构件服役性能的提升。

本文聚焦钨、钼、钽、铌 4 类典型难熔金属, 通过评述当前粉体制备技术、PBF 增材制造成形缺陷与组织性能调控策略等方面的研究进展, 旨在为增材制造难熔金属复杂构件提供参考, 推动其在极端环境中的应用。在开展难熔金属增材制造性能研究的综述与分析时, 必须指出一个本领域固有的复杂性: 增材制造是一个涉及多参数高度耦合的复杂过程, 其最终成形件的性能受到众多因素的显著影响。这些因素包括但不限于: 工艺参数 (如高能束功率、扫描速度、扫描策略、成形舱室环境、预热温度、粉末层厚、扫描线间距等)、设备与辅材 (如设备类型、设备型号、底板材质、底板厚度)、粉末特性 (如粒径分布、球形度、氧/氮等间隙元素含量、制备方法) 以及后处理制度 (如热等静压、退火工艺)。其中任何一个成形参数的微弱变化, 都可能导致微观组织和力学性能的波动。鉴于目前已发表的各项研究在以上诸多关键条件上均存在差异, 且缺乏统一的标准化规范, 直接对比不同文献报道的性能绝对值缺乏科学严谨性。因此, 本文中的汇总表格与数据主要目的在于展示当前技术水平下所能达到的性能范围、揭示各类材料与工艺的发展趋势, 而非用于对

收稿日期: 2025-10-14

基金项目: 陕西创新能力支撑计划 (2024ZG-GCZX-01(1)-12)

作者简介: 杨广宇, 女, 1985年生, 硕士, 正高级工程师, 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86231095, E-mail: yanggy0403@163.com

不同研究的结果进行简单的数值排序与直接比较。建议读者更关注于特定工艺-组织-性能之间的内在关联规律,而非孤立的数据点本身。

2 球形难熔金属粉末制备技术

球形金属粉末作为PBF增材制造的核心原材料,其理化特性直接决定了最终成形件的综合性能。理想的增材制造用粉末需在形貌特征、化学纯度及内部缺陷控制3个方面满足以下要求:(1)粉末形态。高球形度是确保粉末床均匀性的关键因素。球形颗粒通过减少机械咬合作用,可显著降低层厚偏差,从而稳定熔池动力学行为,优化成形件内部质量及表面粗糙度。为此,必须严格控制卫星粉(附着在颗粒表面的细小粉末)和异形粉末的含量。(2)粉末纯度与成分均匀性。杂质元素易在晶界偏析易引发脆性相,降低材料延展性。同时,预合金粉末需保证成分均匀,避免元素偏析导致局部性能差异。难熔金属材料多为间隙元素敏感材料,如晶界氧极易引起钨的脆性问题,钎合金中间隙元素含量变化可能引起析出相

改变,因此难熔金属粉末中的氧、碳等间隙元素的精准控制尤为重要。(3)粉末内部缺陷。空心粉(内部含气孔的粉末)在熔化时可能因内部气体膨胀形成孔隙,或导致熔池能量吸收不均,产生未熔合缺陷。控制空心粉率是提高增材制造样件致密化的关键。同时,少量的空心粉内部的空气在熔化过程中如不能及时排出,可能会在晶界排列为纳米小孔,对于难熔金属材料,晶界弱化引起开裂是增材制造过程中的常见问题,因此,空心粉率的控制就更为重要。针对以上工艺适应性需求和难熔金属粉末的高熔点特性,目前已发展出多种成熟的难熔球形粉末制备技术。在工程应用领域,以下4种主流工艺展现出显著的技术优势。电极感应熔化气体雾化(electrode induction melting gas atomization, EIGA)、等离子旋转电极雾化(plasma rotating electrode process, PREP)、射频等离子球化(radio frequency plasma spheroidization, PS)以及电爆炸金属丝法(electrical explosion of wire, EEW)等。如表1<sup>[3-8]</sup>所示,上述粉末制备技术在粉末粒径、球形度、氧含量控制及生产能效等关键参数方面呈现出显著

表1 典型难熔金属粉末制备工艺  
Table 1 Typical preparation processes for refractory metal powders

| Process | Principle                                                                                                                                                                                                                          | Characteristic                                                                                                                                            | Application                                                                                            | Manufacturer of refractory metal powders                                                                     |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| EIGA    | The raw material (usually a rod) is melted by induction heating to form a nominally continuous molten flow. This molten flow falls through a gas ring, minimizing impurity intake without contact with the melting device.         | High powder sphericity and smooth surface; narrow particle size distribution; low atomization efficiency for high-melting-point metals (such as tungsten) | Preparing metal powders of titanium alloys, nickel alloys, stainless steel, and some refractory metals | H.C. Starck Solutions <sup>[3-4]</sup> USA); ATI (USA)                                                       |
| PREP    | The metal rod is used as a rotating electrode, and its end is heated by a plasma arc to melt. The centrifugal force throws out the molten metal, which solidifies into spherical powder.                                           | High powder purity; good sphericity; pollution-free; suitable for refractory metals and highly reactive metals; no hollow powder; no planetary powder     | Preparing high-purity titanium alloy, nickel-based alloy, and refractory metal powders                 | Xi'an Sailong Additive Technology Co., Ltd; Northwest Institute for Nonferrous Metal Research <sup>[5]</sup> |
| PS      | A high-temperature region is generated by radio frequency plasma, and irregularly shaped metal powders are fed into the plasma region. The powder surface melts and forms spherical particles under the action of surface tension. | Converting irregular powders into spherical powders; suitable for refractory metals                                                                       | Spheroidization of refractory metal powders                                                            | Tekna (Canada); Ningxia Eastern Tantalum Industry Co., Ltd; Stardust Technology Co., Ltd <sup>[6-8]</sup>    |
| EEW     | High-current pulses cause the metal wire to instantly evaporate and explode, forming tiny spherical particles.                                                                                                                     | Small powder particle size; high sphericity; suitable for preparing refractory metal powders, but limited by raw materials                                | Preparing nanoscale refractory metal powders                                                           | Guangdong Yinna Technology Co., Ltd                                                                          |

的差异。以 PREP 技术为例,其典型特征表现为宽粒度分布(15~150 μm)与低氧含量(<500 μL/L),但存在电极转速与粒径控制等技术瓶颈;而 EEW 法则在超细粉末制备方面展现独特优势,却受限于单次产量等经济性指标。在制备工艺的工程化选择方面,需系统考量材料本征特性、工艺经济性及应用场景的适配性。现阶段我国初步构建了增材制造用难熔金属粉末的标准化体系<sup>[9-12]</sup>,然而,现有标准体系仍存在一定局限性,其覆盖范围主要集中于纯金属及 Ta-Nb、Nb-Zr 等简单二元合金体系。目前市售的增材制造用难熔金属元素粉末均已较为成熟。但随着增材制造技术在难熔金属材料领域的深入应用,众多研究机构和粉末生产厂商针对兼具优异高温力学性能与复杂结构成形能力的多元难熔合金粉末材料展开研发,加速推进难熔合金粉末的工程化应用进程。目前研究较多且相对较为成熟的合金体系主要包括 Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr(C-103)、Ta-2.5W、Ta-5W、Ta-10W、Nb-28Ta-10W-1Zr(FS85)、Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.02C(TZM)等。国际上目前广泛用于批量生产的难熔金属预合金球形粉末制备技术主要是 EIGA 和 PS 两类,合金粉末物理性能及氧含量如表2所示(相关数据来源于粉末厂商官方网站)。同时,针对特定的合金粉末,还开发出冷冻干燥脉动孔喷射法、流化法、喷雾干燥结合烧结技术等新型难熔金属粉末制备

技术<sup>[13-18]</sup>,但目前多处于实验室或者小批量生产阶段。

鉴于 PREP 技术在氧含量和粉末质量控制上的优势。作者单位西北有色金属研究院与西安赛隆增材技术股份有限公司合作攻关,成功突破了难熔球形预合金粉末(特别是 Ta-10W、Nb-5W-2Mo-1Zr(Nb521)等合金)的 PREP 制备关键技术。实现了间隙元素(如 O、N、H)含量的有效控制(<200 μg/g)。所得粉末展现出优异的综合性能(具体性能指标详见表3),粉末形貌如图1所示,可实现高品质难熔金属球形粉末的规模化稳定制备。

3 难熔金属粉末床熔融增材制造技术

PBF 增材制造是借助高能束(激光或电子束)对逐层铺展的金属粉末实施选择性熔化,进而直接成形复杂零件的先进制造工艺。该技术以高精度、高原材料利用率及无模化为显著优势,可实现传统加工难以制备的复杂内腔结构、轻量化点阵及功能集成部件,在航空航天、生物医疗等领域的高性能金属构件制造中具有独特优势。当前应用于难熔金属材料制备的 PBF 增材技术主要包括激光选区熔化成形技术(selective laser melting, SLM)与电子束选区熔化成形技术(selective electron beam melting, SEBM),两种技术的原理及技术特点如表4所示。

表2 球形难熔合金粉末的物理特性  
Table 2 Physical properties of spherical refractory metal powder

| Alloy powder                   | Supplier           | Process                                     | Powder size/μm                    | Tap density/<br>g·cm <sup>-3</sup> | Hall flow/<br>s·(50 g) <sup>-1</sup> | Oxygen<br>content/μL·L <sup>-1</sup> |
|--------------------------------|--------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.02C<br>(TZM) | Elmet technologies | EIGA                                        | <53                               | >5                                 | <15                                  | <1000                                |
| Ta-10W, Ta-5W, and<br>Ta-2.5W  | TANIOBIS           | EIGA                                        | 15-63                             | 10-12                              | <10                                  | <800                                 |
|                                |                    |                                             | 63-105                            | 10-12                              | <10                                  | <800                                 |
|                                | 6K Additive        | PS                                          | -                                 | 5.29                               | 12                                   | 500                                  |
|                                | ATI                | EIGA                                        | 15-63                             | -                                  | -                                    | 450                                  |
|                                |                    |                                             | 63-180                            | -                                  | <15                                  | 225                                  |
| Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr (C-103)      | TANIOBIS           | EIGA                                        | 15-63                             | >5                                 | <14                                  | <350                                 |
|                                |                    |                                             | 63-105                            | >5                                 | <14                                  | <350                                 |
|                                | AP&C               | patented APA™ plasma<br>atomization process | 15-53                             | -                                  | 13                                   | 300                                  |
|                                |                    |                                             | 45-150                            | -                                  | 11                                   | 180                                  |
|                                |                    |                                             | ASTM International: B655/B655M-10 |                                    |                                      | <250                                 |
| Nb-28Ta-10W-1Zr (FS85)         | TANIOBIS           | EIGA                                        | 15-63                             | >6                                 | <14                                  | <500                                 |
|                                |                    |                                             | 63-105                            | >6                                 | <12                                  | <500                                 |

表3 PREP球形 Ta-10W 和Nb521 合金粉末物理性能  
Table 3 Physical properties of PREP spherical Ta-10W and Nb521 alloy powders

| Alloy power | Powder size/μm | Tap density/g·cm <sup>-3</sup> | Hall flow/s·(50 g) <sup>-1</sup> | Sphericity/% | Oxygen content/μL·L <sup>-1</sup> |
|-------------|----------------|--------------------------------|----------------------------------|--------------|-----------------------------------|
| Ta-10W      | 15-150         | 11.0                           | 5.8                              | 95.8         | 95                                |
| Nb521       | 15-150         | 5.4                            | 9.8                              | ≥95          | 120-180                           |

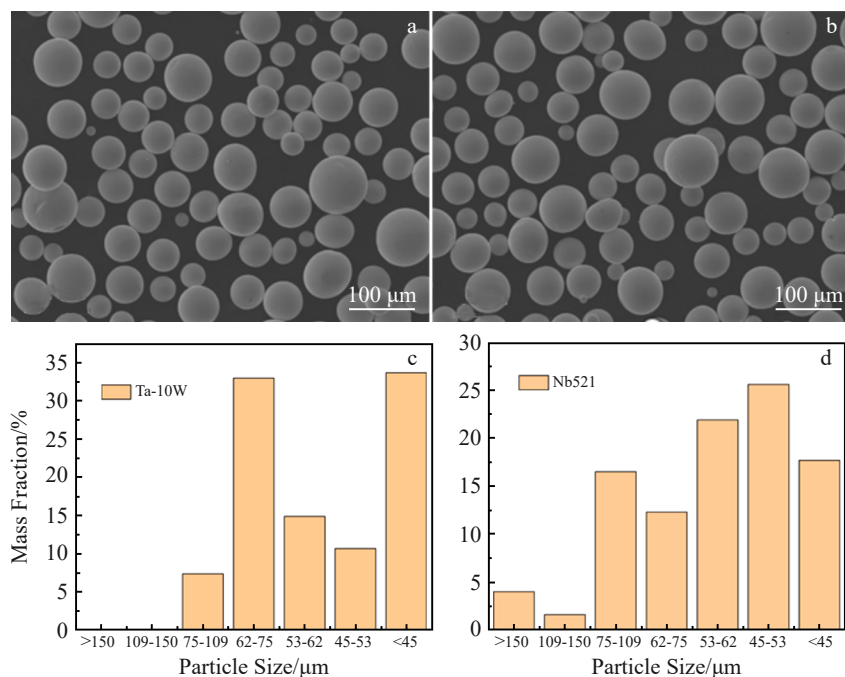


图1 PREP球形Ta-10W和Nb521合金粉末形貌及颗粒尺寸统计

Fig.1 Morphologies (a–b) and particle size distribution (c–d) of PREP spherical Ta-10W (a, c) and Nb521 (b, d) alloy powders

表4 激光选区熔化成形和电子束选区熔化成形技术对比

Table 4 Comparison between SLM and SEBM techniques

| Technique              | SLM                                                                                            | SEBM                                                                                                                                                                      |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Forming principle      | High-power laser selectively melts metal powder, with a layer thickness typically of 20–50 μm. | In a vacuum environment, an electron beam scans at high speed to melt the powder. The powder is preheated to reduce residual stress, with a layer thickness of 50–100 μm. |
| Raw material           | <53 μm                                                                                         | 15–150 μm                                                                                                                                                                 |
| Energy efficiency      | Low (laser absorption rate of approximately 30%–50%)                                           | High (electron beam energy utilization rate>90%)                                                                                                                          |
| Environment            | Inert gas (Ar/N <sub>2</sub> ) protection                                                      | High vacuum (10 <sup>-2</sup> Pa)                                                                                                                                         |
| Preheating temperature | Below 200 °C                                                                                   | 500–1000 °C (to reduce stress)                                                                                                                                            |
| Surface quality        | R <sub>a</sub> of 7–20 μm                                                                      | R <sub>a</sub> >20 μm (rougher)                                                                                                                                           |

## 4 难熔金属材料增材制造研究进展

### 4.1 钨及钨基合金

#### 4.1.1 纯钨材料

钨的极高熔点、高密度、低热膨胀系数及抗液态金属腐蚀等特性,使其成为极端环境下的战略性材料。然而,这些特性也增大了其增材制造的难度。由表5<sup>[19–32]</sup>可见,受致密度不足、开裂及显微组织粗大等因素影响,增材制造纯钨材料的力学性能与传统制备方法存在差距。通过工艺优化(如引入预热)和合金化改性可在一定程度上改善相关问题,部分条件下压缩性能可达到甚至超越传统材料。本节将重点阐述其核心冶金缺陷——孔洞与裂纹

的形成机制及控制策略。

#### (1) 孔洞缺陷

增材制造纯钨中的孔洞缺陷主要源于其高熔点特性引发的熔体动力学问题,具体成因包括:

(a)能量输入不足与熔池润湿性差:钨对激光的低吸收率易导致能量输入不足<sup>[33]</sup>。模拟研究表明,粉末粒径增大将降低激光能量吸收率并劣化熔池润湿性,而小粒径粉末则可形成更致密的熔覆层。

(b)球化效应:高熔点导致的熔体高表面张力及短暂液态寿命,易引发熔池球化,阻碍连续熔道成形,增加层间孔隙<sup>[19,34–35]</sup>。

表5 已报道的增材制造纯钨成形情况与力学性能

Table 5 Summary of forming conditions and mechanical properties of pure W prepared by AM in the references

| Material                       | Process | Raw material                                                                                               | Density/% | Cracks                                        | Preheating temperature/°C                                  | Alloying   | Microstructure                                       | Compression strength/MPa | Ref.    |
|--------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------|------------------------------------------------------|--------------------------|---------|
| Pure W                         | SLM     | Spherical powder of $D_{50}$ =14.41 $\mu\text{m}$ ; O: 0.0016%                                             | 98.4      | Yes                                           | -                                                          | -          | Columnar grain                                       | 902                      | [19]    |
| Pure W                         | SLM     | Spherical powder of 5–25 $\mu\text{m}$                                                                     | -         | Yes                                           | -                                                          | -          | Columnar grain                                       | 923                      | [20]    |
| Pure W                         | SLM     | Spherical powder of 5–25 $\mu\text{m}$ (RFPS)                                                              | 98.51     | Yes                                           | -                                                          | -          | Columnar grain                                       | 1007                     | [21]    |
| Pure W                         | SLM     | Spherical powder of $D_{50}$ =14.8 $\mu\text{m}$ (RFPS)                                                    | 98.7      | Yes                                           | -                                                          | -          | From coarser columnar grains to uniform finer grains | 1523                     | [22]    |
| Pure W                         | SLM     | Polyhedral tungsten powders of $D_{50}$ =36 $\mu\text{m}$ and spongy tantalum powders                      | 96.0      | Reduced by 80% via alloying                   | -                                                          | 6wt%Ta     | Submicron intragranular cellular structure           | -                        | [23]    |
| Pure W                         | SLM     | Polyhedral W powders (32 $\mu\text{m}$ , purity>99.9%) and nanosized ZrC powders (50 nm, purity>99.9%)     | -         | Reduced by 88.7% via alloying                 | -                                                          | 0.5wt% ZrC | Columnar grains                                      | -                        | [24]    |
| Pure W                         | SLM     | Pure W powder (purity: 99.9%, 5–25 $\mu\text{m}$ ) and pure Y powder (purity: 99.9%; 5–100 $\mu\text{m}$ ) | 98.7      | No                                            | -                                                          | 0.394wt% Y | $\text{Y}_2\text{O}_3$ nano precipitate              | 1612.62                  | [25]    |
| Pure W                         | SEBM    | Non-spherical tungsten powder of 30–50 $\mu\text{m}$ ; O: 0.017%                                           | 99.5      | Seldom microcracks when the sample was etched | 400 °C, substrate temperature of about 1000 °C during SEBM | -          | Columnar grain                                       | 1560                     | [26]    |
| W-3.5Nb                        | SEBM    | Pre-alloyed spherical powder of 15–53 $\mu\text{m}$ (RFPS); O: 0.01%                                       | -         | -                                             | 600                                                        | 0.7wt%C    | Fine dendrites                                       | 1892.56                  | [27]    |
| W-5Nb                          | SLM     | Spherical W powders (purity: 99.9%; 5–25 $\mu\text{m}$ ) and Nb powders (purity: 99%; 1–10 $\mu\text{m}$ ) | 98.0      | -                                             | -                                                          | -          | -                                                    | -                        | [28]    |
| Chemical vapor deposition, CVD |         |                                                                                                            |           |                                               |                                                            |            |                                                      | 780–1480                 | [29]    |
| Powder metallurgy, PM          |         |                                                                                                            |           |                                               |                                                            |            |                                                      | 1000–1200                | [30–31] |
| Spark plasma sintering, SPS    |         |                                                                                                            |           |                                               |                                                            |            |                                                      | 980                      | [32]    |

(c)熔池扰动与匙孔失稳:高能量输入易诱发熔池湍流,卷吸气体形成气孔。过高的功率密度会引发匙孔失稳和熔体飞溅,其塌陷则导致不规则闭孔。

(d)保护气体捕获:快速凝固过程中,保护气体(如Ar)可能被捕获于熔池中,形成纳米级气孔,这些气孔可

通过高温热处理促进气体扩散逸出而减少<sup>[36]</sup>。

(2) 成形开裂

开裂是制约钨增材制造的关键难题,其主要机制源于本征脆性和剧烈的热过程:

(a)热应力开裂:钨的高韧脆转变温度(ductile-

brittle transition temperature, DBTT: 200–400 °C)意味着在成形温度下其塑性极差。增材制造过程中积累的巨大残余热应力无法通过塑性变形释放,导致沿晶界萌生裂纹。通过模拟与单个熔融轨迹中微裂纹的原位高速视频相结合,实现了增材制造中纯钨材料裂纹形成的可视化分析<sup>[37]</sup>。如图2所示为SLM成形纯钨过程中单个熔融轨道的开裂过程及应力分布情况。为缓解热应力引起的开裂问题。提高基板预热温度(SEBM中可达1000 °C)是缓解热应力的有效手段。将底板加热到400 °C无法抑制住裂纹的产生<sup>[38]</sup>,底板加热到1000 °C时<sup>[39]</sup>,有利于减缓裂纹,但是仍没有完全去除。SEBM技术可利用电子束的快速扫描与预热功能来降低热应力,缓解钨的本征脆性导致的成形开裂倾向,已有研究表明其在纯钨材料

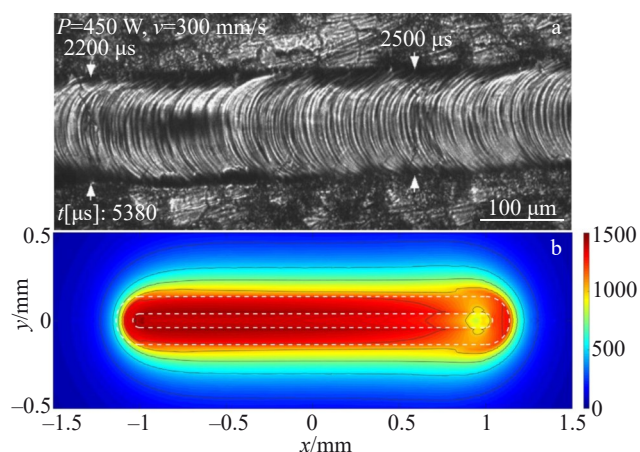


图2 单个熔融轨道的开裂过程及应力分布情况

Fig.2 Cracking process and stress distribution in a single melt track<sup>[37]</sup>: (a) still image of the top-down high-speed video by laser scanning; (b) top view of Von Mises residual stress after completing the laser scanning

成形裂纹控制上有明显效果<sup>[26,40-41]</sup>。扫描策略优化用于多种合金的成形应力控制上,但是有研究表明<sup>[20]</sup>:采用棋盘扫描策略、锯齿扫描策略和重熔扫描策略对钨基材料开裂的抑制作用有限。

(b)晶界氧偏析弱化:钨基材料对晶界间隙元素(特别是O元素)具有高度敏感性。在逐层熔化的循环热作用下,O元素易在晶界处发生偏析,形成脆性氧化物质点,当热应力作用于这些弱化晶界时,将发生沿晶开裂。针对这一问题,有学者提出在增材制造纯钨材料中加入Ta元素<sup>[42-43]</sup>,Ta和O的优先组合可以减少O在晶界上的偏析,从而提高晶界强度,有效抑制晶间裂纹的产生;也有学者在增材制造W-Ta合金中发现Ta清除了氧杂质,有利于减少裂纹<sup>[44]</sup>;Ta的加入同时还在过冷度较大的条件下起到了非均匀成核的作用,再结合低温回火可改善局部大冷却速率下的不均匀变形,同样有助于提高塑性<sup>[45]</sup>。除Ta之外,Y作为一种有效的晶界净化元素也被用于增材制造纯钨材料的裂纹控制中。研究发现<sup>[25]</sup>,Y与O元素的结合可原位析出晶界及晶内弥散分布的沉淀相,显著缓解杂质O诱发的晶间开裂倾向。此外,晶内Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米沉淀相与钨基体间形成的共格界面结构,进一步强化了合金的力学性能。该机制为增材制造成形钨基材料的裂纹抑制提供了重要的理论指导。

(c)纳米气孔的晶界富集:研究发现<sup>[23]</sup>晶界处常存在纳米气孔富集现象,进一步成为裂纹源。引入Ta元素可形成亚微米蜂窝状胞结构,胞壁能够有效捕获纳米孔洞,阻止其向晶界迁移,从而降低开裂倾向。如图3所示。纳米孔洞的形成可归因于在高温熔池中,沸腾的氧化钨形成气孔,冷却后被推挤至晶界。进一步通过引入Ta元素制备W-Ta合金,其独特的亚微米级蜂窝胞状结构可与胞壁处位错网络协同调控缺陷分布。由于胞壁对纳米孔

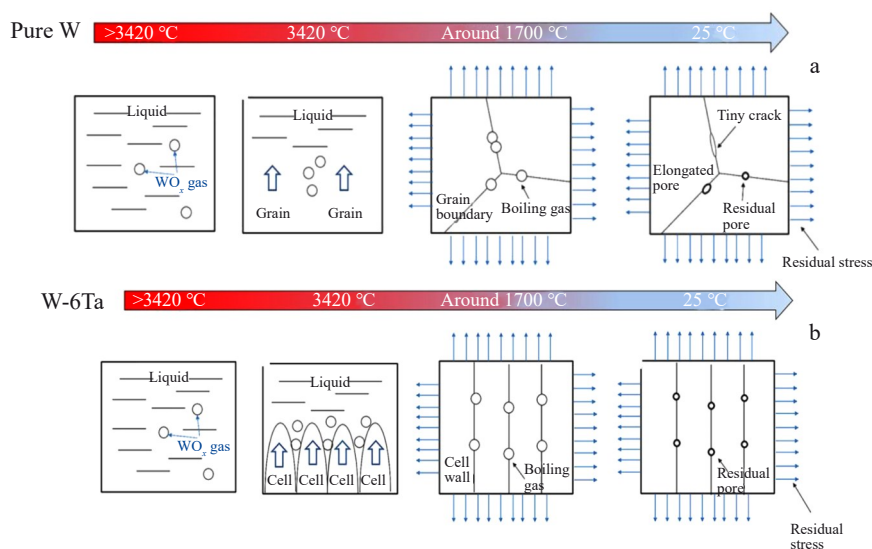


图3 钨基合金中纳米孔形成机制示意图

Fig.3 Schematic illustration of formation mechanism of nanopore in pure W (a) and W-6Ta (b)<sup>[23]</sup>

洞的捕获效应,蜂窝状亚结构有效限制纳米孔迁移路径,促使其偏聚于晶粒内部而非晶界,同时位错互锁机制增强晶界抗变形能力,从而显著降低裂纹萌生倾向。该研究为高熔点金属增材制造的晶界工程与缺陷调控提供了新思路。

(d)粗大柱状晶组织:极高的温度梯度导致外延生长形成粗大柱状晶,不仅产生各向异性,其连续的弱化晶界也为裂纹扩展提供了路径。通过添加Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TaC、ZrC等异质形核剂,可细化晶粒,打断柱状晶的连续生长,改善抗裂性<sup>[46-47,8,24]</sup>。

纯钨的孔洞与裂纹缺陷虽表现形式不同,但根源均与其高熔点和高DBTT的本征属性密切相关。高熔点导致了熔池不稳定和孔洞的形成,而高DBTT则在很大程度上决定了残余应力会以开裂的形式释放,而非塑性变形。因此,缺陷控制策略需双管齐下:一方面需优化能量输入以稳定熔池、减少孔洞;另一方面需通过高温预热和合金化(晶界净化/晶粒细化)来克服其本征脆性,抑制开裂。

4.1.2 高比重钨基合金

高比重钨基合金是以W(含量通常为85wt%~98wt%)为主体,添加Ni、Fe、Cu等金属元素通过粉末冶金工艺制成的高密度合金,同时兼具高熔点(>3000℃)、高强度、优异抗辐射性和耐腐蚀性。Chen等<sup>[48]</sup>采用SLM技术制备了W-6Ni-2Fe-2Co(W90)、W-12Ni-4Fe-4Co(W80)和W-18Ni-6Fe-6Co(W70)合金,典型的微观结构由未熔化的多面体W颗粒和周围的低熔点粘结相组成,同时,可以看到交替的层状细枝晶和粗枝晶区。多种增材制造

W-Ni-Fe高比重钨基合金的研究都得出相似的致密化过程与显微组织<sup>[49-55]</sup>。表6<sup>[56-58]</sup>中列举了几种增材制造W-Ni-Fe系高比重钨基合金的力学性能与传统粉末冶金方法制备的高比重钨基合金力学性能对比。除W-Ni-Fe系高比重钨基合金外,W-Ni-Cu高比重钨基合金也具有广泛的应用,有研究指出<sup>[59]</sup>:SLM W-Ni-Cu合金的微观结构特征反映了两种致密化机制,即颗粒重排与固态烧结。

4.2 钼及钼基合金

4.2.1 纯钼材料

鉴于钼与钨在物理化学性质上的高度相似性,增材制造纯钼材料面临的部分挑战(如热裂纹等)及其相应的研究与纯钨体系存在相似性,相关讨论可参考已有文献<sup>[60-63]</sup>。目前已报道的增材制造纯钼裂纹控制策略见表7<sup>[63-70]</sup>。

在成形热应力控制方面:提出通过更换基板材质来调整残余应力,系统分析了Ti、Mo及316不锈钢3种基底材料对钼合金增材制造成形质量的影响<sup>[69]</sup>。实验结果表明,基底材料的热物理特性及其与Mo的冶金相容性对制件缺陷形成具有决定性作用。Ti基底配合微量Ti元素合金化可有效降低热应力梯度,使裂纹密度显著降低;Mo基板因高热扩散系数导致熔池冷却速率失配,诱发晶间开裂;316不锈钢虽可通过相变调节热传导,但其与钼在固液界面处形成的Fe<sub>2</sub>Mo型脆性金属间化合物显著削弱界面结合强度。该发现为高熔点金属增材制造工艺的基底选材提供了依据。在合金化优化策略方面:Gan等<sup>[68]</sup>通过单轨实验和有限元模拟分析发现裂纹几乎与激光扫描过程同步产生,仅优化工艺参数无法抑制裂纹的

表6 增材制造W-Ni-Fe系高比重钨基合金的力学性能  
Table 6 Mechanical properties of high-concentration W-based W-Ni-Fe alloys prepared by AM

| Alloy        | Raw material       | Process | Ultimate tensile strength, UTS/MPa | Ref. |
|--------------|--------------------|---------|------------------------------------|------|
| 90W-7Ni-3Fe  | -                  | PM      | 850                                | -    |
| 90W-7Ni-3Fe  | Elemental powder   | SLM     | 1121                               | [56] |
| 90W-Ni-Fe-Co | Pre-alloyed powder | SEBM    | 1098                               | [57] |
| 90W-7Ni-3Fe  | Elemental powder   | SLM     | 872                                | [58] |

表7 已报道的增材制造钼的致密度与裂纹控制策略  
Table 7 Summary of reported density and crack control strategies of pure Mo prepared by AM

| Material  | Process | Density/% | Crack | Crack control strategy                    | Ref. |
|-----------|---------|-----------|-------|-------------------------------------------|------|
| Pure Mo   | SLM     | 99        | Yes   | -                                         | [64] |
| Pure Mo   | SLM     | >98       | Yes   | -                                         | [65] |
| Mo-47.5Re | SLM     | >98       | Yes   | -                                         | [65] |
| Pure Mo   | SEBM    | 99.6      | No    | -                                         | [63] |
| Pure Mo   | SLM     | >99       | No    | C addition                                | [66] |
| Pure Mo   | SLM     | 99.1      | No    | Layer-wise rotated laser scanning         | [67] |
| Pure Mo   | SLM     | -         | No    | Cr and Ti addition                        | [68] |
| Pure Mo   | SLM     | -         | No    | Titanium substrates and minor Ti addition | [69] |
| Pure Mo   | SLM     | -         | No    | C addition                                | [70] |

发生。通过添加Cr和Ti元素,Mo的高温力学性能通过固溶强化机制得到改善,从而有效地抑制了热应力引起的开裂。此外,根据热力学计算,发现Cr和Ti对晶界杂质的偏析具有抑制作用,这也有助于提高强度。Braun等<sup>[70]</sup>研究了5种接近共晶的成分的钼碳合金的晶粒尺寸、抗拉强度和硬度,晶粒尺寸和溶质浓度以及生长限制因子。将Mo与C合金化可以减少裂纹,将合金致密度提高到99.5%,从而将抗拉强度从50 MPa提高到650 MPa。添加C可以将残余氧气捕获在氧溶性 $\text{Mo}_2\text{C}$ 碳化物中来防止晶界脆化。如图4所示为SLM纯钼中 $\text{Mo}_2\text{C}$ 碳化物的形貌及分布。

#### 4.2.2 钼基合金

##### (1) Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C(TZM合金)

Kaserer等<sup>[71]</sup>重点考察了C含量调控对TZM合金增材制造工艺窗口的匹配性及其微观组织演变规律。2.3at% C可实现晶粒的显著细化并增强各向同性特征。C元素偏析形成了由平均尺寸 $(0.4\pm0.1)\mu\text{m}$ 的(Mo,Ti)晶胞构成的蜂窝状亚结构,其晶界被连续分布的三元

(Mo,Ti)碳化物网络所包裹。残余氧杂质部分固溶于三元碳化物相,另一部分则以纳米 $\text{ZrO}_2$ 颗粒形式与Zr元素结合,这种双重氧捕获效应有效抑制了晶界偏析实现晶界强化。力学性能测试表明,相较于0.5at% C基准合金,2.3at% C改性材料的室温强度提升了50%,且在800与1200℃高温条件下,其极限抗拉强度分别较传统制备TZM合金提高24%和16%。

##### (2) Mo-Si-B合金

Mo-Si-B合金作为极具潜力的抗蠕变结构材料,因其在超高温( $>1200^\circ\text{C}$ )环境下展现出的优异高温力学性能,可应用于镍基高温合金难以胜任的极端环境。Schmelzer<sup>[4]</sup>通过SLM技术成形出由Mo固溶体+ $\text{Mo}_3\text{Si}$ + $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 组成的多相Mo-Si-B合金。同时有研究<sup>[72]</sup>得到了Mo固溶体+ $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ (T1)+ $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ (T2)相的混合组织(如图5所示)。这种相的组合被证明可以提高高温抗蠕变性能,在1200℃下可稳定200 h。而后又有学者<sup>[73]</sup>制备了主要由Mo固溶体、 $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ 和Ti相组成的MoSiB-TiC多相合金,TiC桥接效应有效地缩短了微裂纹的长度。

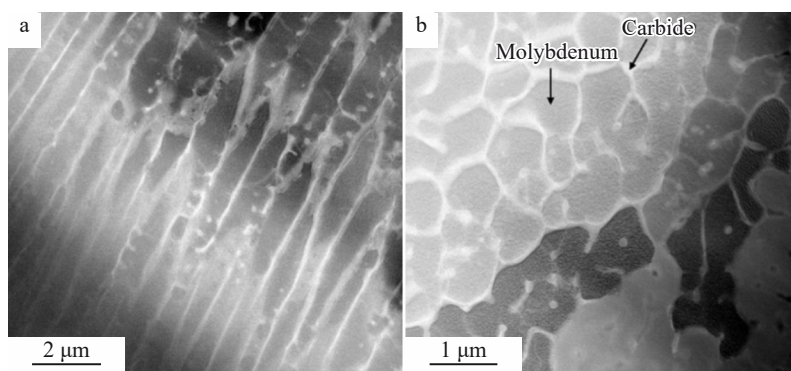


图4 SLM纯钼中 $\text{Mo}_2\text{C}$ 碳化物的形貌及分布情况

Fig.4 Morphologies and distributions of  $\text{Mo}_2\text{C}$  carbides in SLM-prepared pure molybdenum<sup>[70]</sup>

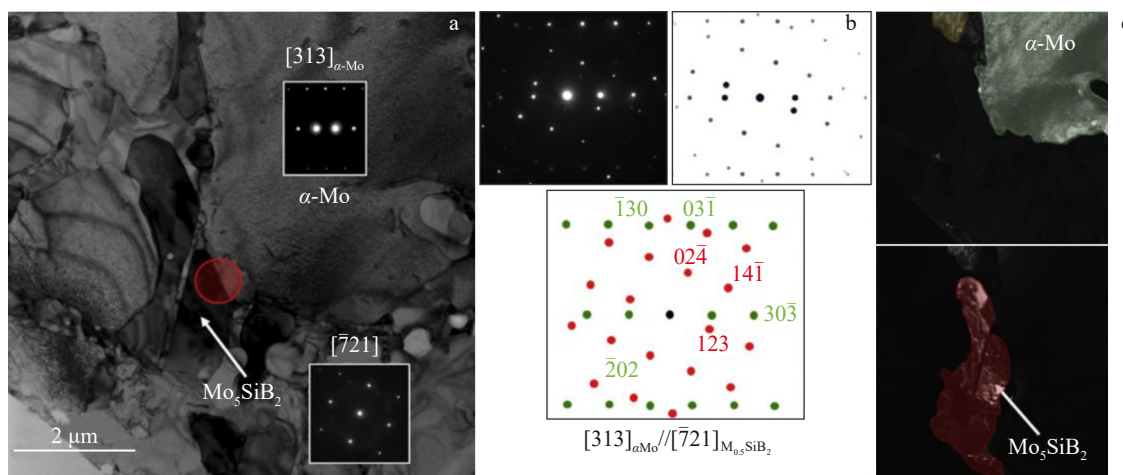


图5 SLM Mo-Si-B合金显微组织

Fig.5 Microstructures of SLM-prepared Mo-Si-B alloy: (a) bright field micrographs along the  $[313] \alpha\text{-Mo}$  zone axis revealing the orientation relationship of the matrix with  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , (b) SAED pattern and corresponding simulated and schematic indexed patterns of the interface region in Fig.5a and (c) dark field micrograph using the  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  reflection<sup>[72]</sup>

4.3 钽及钼基合金

4.3.1 纯钽材料

Ta 固有的生物惰性赋予其优异的体内稳定性,同时,其表面特性可促进成骨细胞粘附,因而在骨缺损修复领域展现出独特的治疗优势。基于增材制造技术对复杂结构,尤其是多孔结构的精确调控能力,定制化多孔钽基植入体已成为难熔金属在生物医学应用领域的前沿研究方向。Yang<sup>[74]</sup>等对增材制造多孔钽的结构、力学性能、临床应用等进行了详细汇总。纯钽不存在脆性开裂问题,通过工艺优化,孔洞等形成缺陷可以得到较好的控制。但是 Ta 和 O 的亲合力导致 O 含量控制仍有重要意义。不同氧含量的纯钽的室温力学性能汇总结果表明<sup>[74]</sup>:低氧含量的增材制造纯钽具有更好的综合力学性能。Guo 等<sup>[75]</sup>研究了粉末循环利用对增材制造多孔钽力学性能的影响。重复使用 20 次后,多孔钽的压缩屈服强度和平台应力降低了约 20%。钽粉的氧亲和力直接限制了其可重复使用性,重复使用会导致性能不稳定。Song 等人<sup>[76]</sup>循环使用钽粉 16 次后发现:钽粉的平均粒径从 30.1 μm 变为 33.8 μm,氧含量从 310 μg/g 增加到 450 μg/g。制备的样品的密度和拉伸断裂应变不断降低,而拉伸强度和显微硬度达到峰值后又降低。力学性能的变化归因于 O 的固溶强化,以及粉末粒径增加后不完全熔化引起的形成缺陷。在力学性能优化研究中,通过 3 次热处理工艺对纯钽样品进行改性处理,实现了延展性显著提升的同时维持了原有拉伸强度水平。退火过程中柱状晶粒的球化转变与位错滑移的协同作用促进了材料塑性变形能力的增强,而超细蜂窝结构的稳定性、位错网络动态强化效应以及六方密堆积相的协同析出则共同保障了材料的高强度特性<sup>[77]</sup>。

4.3.2 钽基合金

Ta 可以与多种元素形成固溶体,如:Nb、V、Mo 和 W 等<sup>[78]</sup>。这些元素会通过固溶体强化、细晶粒强化来提高其力学性能。在这些金属中,W、Hf 和 Nb 对 Ta 的强化作用更为显著,这些金属的价格低于 Ta,这可以降低钽合金的制备成本,同时优化其综合性能。但是目前 Ta 合金的增材制造研究还较少,Xiao<sup>[79]</sup>和 Wang<sup>[80]</sup>分别进行了 SLM 和 SEBM 成形钽钨合金的研究,力学性能见表 8,显示了增材制造钽基合金的具大应用潜力。

4.4 铌及铌基合金

铌作为难熔金属合金体系的重要候选材料,凭借其相对较低的密度在航空航天领域获得一定的应用。增材制造技术同样在铌基合金加工领域引发高度关注。表 9<sup>[81-86]</sup>汇总了已报道的增材制造铌及铌基合金力学性能。可以看出,增材制造铌合金强度可以达到甚至超过传统制备方式,但是塑性略有不足。工艺优化结合合适的后续热处理,综合力学性能可以得到改善。

4.4.1 纯铌材料

针对下一代超导射频腔的自由设计和制造中纯铌复杂构件的需求,Liu 等<sup>[82]</sup>采用 SEBM 技术制备了高相对密度(>99%)的纯铌。Martinez<sup>[87]</sup>等以两种不同粒径分布的球形粉末为原料,采用 SEBM 技术制备出包含位错亚结构的柱状晶结构纯铌。Terrazas 等<sup>[81]</sup>则基于 SLM 技术开展了氧含量对增材制造纯铌力学性能研究的相关研究。为调整增材制造纯铌的柱状晶组织,W<sub>2</sub>C<sup>[88]</sup>、TiC<sup>[89]</sup>等碳化物被引入到增材制造纯铌材料中。碳化物周围形成的缠结位错的高密度堆积,以及 Nb 晶粒内大量可移动的位错,可分别在合金的强化和增韧中发挥关键作用。

4.4.2 铌基合金

(1) 铌硅基合金

铌硅基合金在新一代高推重比航空发动机热端部件中具有重要的应用前景。Li<sup>[90]</sup>系统研究了 Mo 含量对增材制造 Nb-22Ti-16Si-xMo(x=5~20at%)合金力学性能的影响。合金断裂韧性( $K_{IC}$ )随 Mo 含量的增加呈现先增后减的变化特征。当 Mo 含量增至 10at%时, $K_{IC}$ 较基体合金提升约 32%,这主要归因于  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相的强化作用及 Nbss 相连续性的改善。然而,当 Mo 含量超过临界值后,过量  $\beta$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 相引发的脆性导致  $K_{IC}$  下降。进一步研究表明<sup>[91]</sup>:Nb-22Ti-15Si-xMo-yZr(x=4, 8at%; y=3, 6at%)合金展现出独特的微观结构调控特性。在沉积态 4Mo-3Zr 合金中,主要存在 Nbss、Nb<sub>3</sub>Si 和  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 三相组织。当 Mo 含量提升至 8at%或 Zr 含量增至 6at%时,Nb<sub>3</sub>Si 相完全消失,这归因于 Mo/Zr 协同作用改变了熔池凝固动力学条件。特别值得注意的是,在逐层沉积过程中的循环热作用下,4Mo-6Zr 合金的 Nbss 基体内原位析出  $\gamma$ -Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 纳米沉淀相。深入分析 Nb-23Ti-14Si 基合金的高温抗氧化性能发现<sup>[92]</sup>,Zr、Cr、Mo 三组元合金化可显著改善材料在 1250 ℃ 下的氧化抗力。

表8 增材制造 Ta-10W 合金力学性能  
Table 8 Mechanical properties of Ta-10W alloy prepared by AM

| Process  | Ultimate tensile strength/MPa | Yield strength/MPa | Elongation/% | Ref.            |
|----------|-------------------------------|--------------------|--------------|-----------------|
| SLM      | 765                           | -                  | 28           | [80]            |
| SEBM     | 764                           | 750                | 6.05         | [79]            |
| Annealed | ≥482                          | ≥379               | ≥20          | GB/T 14841-2008 |

表9 增材制造铌及铌基合金组织和力学性能

Table 9 Microstructures and mechanical properties of Nb and Nb-based alloys prepared by AM

| Material                     | Process                     | Raw materials                                                                                                       | Density/<br>% | Microstructure                                                                                                                                                                | Ultimate tensile<br>strength/MPa | Yield<br>strength/MPa | Elongation/<br>% | Ref. |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|------------------|------|
| Pure Nb                      | SEBM                        | -                                                                                                                   | 98.9          | Columnar grains                                                                                                                                                               | 225                              | 141                   | 37               | [13] |
| Pure Nb                      | SLM                         | No Spherical powders<br>(hydrogenation<br>dehydrogenation);<br>O: 0.051wt%                                          | 99.7          | A weak <001> component<br>and a strong <111><br>component parallel to the<br>BD direction                                                                                     | 639                              | 553                   | 26               | [81] |
| Pure Nb                      | SLM                         | Spherical powders<br>O: 0.23wt%                                                                                     | 99.7          | A weak <001> component<br>and a strong <111><br>component parallel to the<br>BD direction                                                                                     | 747                              | 703                   | 1.7              | [81] |
| Pure Nb                      |                             | Wrought                                                                                                             |               |                                                                                                                                                                               | 205                              | 135                   | 45.2             | [82] |
| C103                         | SEBM                        | 45–180 $\mu\text{m}$ ; spherical<br>pre-alloyed powders<br>(EIGA); O: 0.0180wt%                                     | -             | Columnar grains                                                                                                                                                               | 353<br>356                       | 285<br>273            | 30<br>43         | [83] |
| C103                         | SLM                         | 15–50 $\mu\text{m}$ ; spherical<br>pre-alloyed powders<br>(EIGA); O: 0.0283wt%                                      | -             | Columnar grains                                                                                                                                                               | 533<br>527                       | 438<br>430            | 30<br>29         | [83] |
| C103                         | SLM+HIP                     | -                                                                                                                   | -             | -                                                                                                                                                                             | 444<br>472                       | 325<br>373            | 26<br>32         | [83] |
| C103                         | SLM+Full<br>Anneal          | -                                                                                                                   | -             | -                                                                                                                                                                             | 422<br>398                       | 313<br>307            | 30<br>32         | [83] |
| C103                         | SLM                         | Spherical pre-alloyed<br>powders (EIGA);<br>O: 0.042wt%                                                             | -             | Hierarchical<br>microstructure comprising<br>a fine-scale solidification<br>cell structure, overlaid<br>with a dense dislocation-<br>network outlining the cell<br>boundaries | 564                              | 486                   | 7                | [84] |
| C103                         | SLM+<br>Stress-<br>relieved | Spherical pre-alloyed<br>powders<br>(EIGA); O: 0.042wt%                                                             | -             | Annihilating the<br>solidification cell<br>structure and associated<br>dislocation network                                                                                    | 416                              | 292                   | 21               | [84] |
| C103                         | SLM+HIP                     | Spherical pre-alloyed<br>powders<br>(EIGA); O: 0.042wt%                                                             | -             | Annihilating the<br>solidification cell<br>structure and associated<br>dislocation network                                                                                    | 533                              | 371                   | 39               | [84] |
| C103                         |                             | Wrought                                                                                                             |               |                                                                                                                                                                               | 411                              | 283                   | 41               | [83] |
| C103                         |                             | ASTM International: B655/B655M-10(2018)                                                                             |               |                                                                                                                                                                               | 372                              | 262                   | 20               |      |
| Nb-5W-<br>2Zr-1Zr<br>(Nb521) | SLM                         | 15–53 $\mu\text{m}$ ; spherical pre-<br>alloyed powder (PREP);<br>O: 0.005wt%; C: 0.006wt%                          | 99%           | Nano-dispersoids of $\text{ZrO}_2$ ;<br>no carbides                                                                                                                           | 623.6                            | 539.9                 | 8.3              | [83] |
| Nb-5W-<br>2Zr-1Zr<br>(Nb521) | SLM                         | $D_{50}=47.7 \mu\text{m}$ ;<br>quasi-spherical pre-alloyed<br>powders (jet-milled HDH);<br>O: 0.18wt%; C: 0.021wt%  | 98.8%         | A large amount of nano-<br>dispersoids of $\text{ZrO}_2$ ;<br>no carbides                                                                                                     | 678.7                            | 529.6                 | 5.91             | [85] |
| Nb-5W-<br>2Zr-1Zr<br>(Nb521) | SLM                         | $D_{50}=35.1 \mu\text{m}$ ;<br>quasi-spherical pre-alloyed<br>powders (jet-milled HDH);<br>O: 0.13wt%; C: 0.014 wt% | 99.2%         | A large amount of<br>nano-dispersoids of $\text{ZrO}_2$ ;<br>no carbides                                                                                                      | 628.7                            | 395                   | 17.8             | [13] |
| Nb-5W-<br>2Zr-1Zr<br>(Nb521) | SEBM                        | 45–105 $\mu\text{m}$ ; Spherical<br>pre-alloyed powder (PREP);<br>O: 0.015wt%; C: 0.006wt%                          | 99.19%        | (Nb, Zr)C and $\text{Nb}_2\text{C}$ ;<br>no $\text{ZrO}_2$                                                                                                                    | -                                | -                     | -                | [86] |
| Nb-5W-<br>2Zr-1Zr<br>(Nb521) |                             | GJB 8507-2015                                                                                                       |               |                                                                                                                                                                               | $\geq 400$                       | $\geq 270$            | $\geq 20\%$      |      |

(2) Nb-10Hf-1Ti-0.7Zr 合金(C103 合金)

粉末制备厂商 H.C. Starck Solutions 联合 University of North Texas<sup>[13]</sup>开展了 C103 合金的增材制造开发。通过 SLM 技术成功制备了相对密度达到 99% 的 C103 合金试样,但由于存在未熔合缺陷,需进一步优化工艺参数。同样有研究表明<sup>[84]</sup>:除了形成细小多级结构的胞状组织外,C103 合金还会形成再晶结构和晶粒内部的纳米氧化物。成形后的应力消除退火和热等静压处理可以在很大程度上消除位错网络,降低了合金强度,但大大恢复了合金塑性。美国宇航局开发<sup>[93]</sup>的 AM C-103 合金,结合 1100 °C 真空应力消除与热等静压后处理工艺,实现了材料性能的系统优化。研究结果表明,经 SLM 成形的构件相对密度超过 99.98%,且在热等静压处理后进一步得到改善。应力消除后材料未发生显著晶粒粗化现象,且 AM C-103 合金的关键性能参数可满足航天材料技术规范要求,同时,进行了表面高温涂层的制备<sup>[94]</sup>,验证了其工程应用的可行性。

(3) Nb-5W-2Zr-1Zr 合金(Nb521 合金)

因合金中不含昂贵的 Hf 元素,因此相较于其他常用铌合金(如 C103)更为经济。Sun 等<sup>[95]</sup>通过 SLM 技术制备出 Nb521 合金在室温和 1200 °C 下的强度均达到或超过文献记载的传统加工合金,但由于高位错密度、孔隙及氧化物弥散相的存在,其塑性显著降低。Chen<sup>[85]</sup>等通过提高 Nb521 合金中氧元素的含量,利用氧化物析出相,提高了合金的强度,为弥补塑性不足问题进一步对氧化物析出相进行调控,通过 SLM 及后续热处理,形成大量与基体呈半共格关系的纳米级氧化锆( $ZrO_2$ )沉淀物。晶界

处的晶间  $ZrO_2$  沉淀物在拉伸过程中经历了四方到单斜的马氏体相变及变形孪晶,而基体内的晶内  $ZrO_2$  沉淀物则经历了变形孪晶和显著的塑性变形。纳米级  $ZrO_2$  沉淀物带来的相变诱导塑性 (TRIP) 与孪晶诱导塑性 (TWIP) 效应相结合,为适应应变和缓解应力集中提供了充分的能力。此外,晶内  $ZrO_2$  沉淀物在拉伸过程中有效地阻挡了来自 Nb 基体的位错,形成高密度位错网络,这些网络通过 Orowan 机制相互作用,最终导致显著的塑性变形。在这些机制共同作用下,Nb521 合金展现出更好的综合性能。该研究为设计兼具高强度与高塑性的弥散强化难熔合金提供了一条新途径。Yang<sup>[86]</sup>通过 SEBM 制备了 Nb521 合金,其中并未观测到明显的氧化物析出,但是存在不同形态与分布方式的碳化物,利用 SEBM 工艺固有的热循环特性调控了碳化物析出。

4.5 难熔金属增材制造缺陷机理的统一性分析与讨论

尽管前述章节分别综述了钨、钼、钽、铌及其合金在增材制造中面临的典型缺陷(如孔洞、裂纹、晶界偏析),但需指出,这些缺陷的形成倾向和主导机制强烈依赖于材料自身的本征物理与化学属性。本小节基于晶格结构、韧脆转变温度(ductile-to-brittle transition temperature, DBTT)、氧亲和力、熔点与热导率等关键参数,对不同材料体系的缺陷敏感性进行统一性分析与对比,如表 10 所示。综上所述,尽管激光/电子束与粉末床的相互作用是所有粉末床熔融增材制造工艺的共同物理基础,但材料的本征属性最终决定了哪种缺陷机制占主导地位,并因而决定了工艺开发与合金化设计的首要方向。认识到这种统一性背后的差异性,对于针对性地开发特定难熔材料的增材

表 10 难熔金属增材制造缺陷敏感性总结  
Table 10 Summary of defect susceptibility in refractory metals prepared by AM

| Material   | Crystal Structure | DBTT/°C               | Oxygen affinity | Primary defect & origin                                                                                                                                                                                                                                                     | Core mitigation strategy                                                                                             |
|------------|-------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tungsten   | bcc               | 200–400               | Very high       | Cracking (dominant): massive thermal stress cannot be relieved due to high DBTT;<br>porosity: unstable melt pool and balling;<br>GB embrittlement: oxygen preferentially segregates to GBs, severely reducing cohesion                                                      | High-temperature preheating (SEBM), GB purification (Y, Ta alloying), heterogeneous nucleation for grain refinement  |
| Molybdenum | bcc               | Near room temperature | Very high       | Thermal cracking (dominant): similar to W, but more sensitive to oxygen impurities;<br>porosity: similar to W;<br>GB embrittlement: severe GB brittleness caused by segregation of O/N impurities                                                                           | Carbon alloying to trap oxygen, micro-alloying with reactive elements (Ti, Zr), substrate preheating optimization    |
| Tantalum   | bcc               | ≤−196                 | High            | Porosity (dominant): prone to gas entrapment from melt pool turbulence and keyhole instability;<br>GB weakening: oxygen in solid solution strengthens the matrix, but excess forms oxides that weaken GBs;<br>negligible cracking: excellent ductility due to very low DBTT | Optimizing energy input for stable melt pool, strict control of oxygen content, use HIP to eliminate pores           |
| Niobium    | bcc               | ≤−196                 | High            | Porosity: similar to Ta<br>property fluctuation: extremely sensitive to interstitial content (O, N); minute variations cause drastic changes in strength/ductility;<br>negligible cracking: similar to Ta                                                                   | Precise control of powder purity and printing atmosphere, post-process heat treatment to modulate oxide precipitates |

制造技术具有至关重要的指导意义。

## 5 增材制造难熔金属材料的应用潜力

面向航空航天领域对极端环境用难熔金属构件的迫切需求,以美国国家航空航天局(NASA)为代表的机构正积极推动难熔合金的增材制造技术研究与应用。目前已实现用于推进系统的C103合金部件、具有超细晶格结构的钨基构件、应用于核热推进系统的W与Mo部件,以及W、Mo、C103等难熔金属推力室等多种难熔复杂构件的成形验证(如图6所示)。与此同时,欧洲核子研究中心(CERN)等机构也正致力于探索增材制造钨合金在射频及超导射频领域的关键应用,已成功制备出多种功能

原型件(如图7所示)。特别值得关注的是,结合先进的提纯技术,SLM纯钨构件射频性能测试工作已被纳入后续研究计划。同时,有多家机构对增材制造样件进行了如热冲击和热疲劳等近工况环境性能评价<sup>[96]</sup>。以上应用实例与评价有力地验证了增材制造技术在难熔合金部件成形方面的技术可行性与广阔的应用前景。在增材制造技术的赋能下,难熔金属有望在更多领域实现规模化应用。

作者单位西北有色金属研究院积极开展难熔金属材料SEBM技术应用研究,开发出适于电子束成形过程的应力松弛技术,初步解决了纯钨材料的开裂难题,实现纯钨曲面复杂构件的高致密、低缺陷成形(如图8所示)。同时,在科技部重点研发计划的支持下,突破了医疗级球

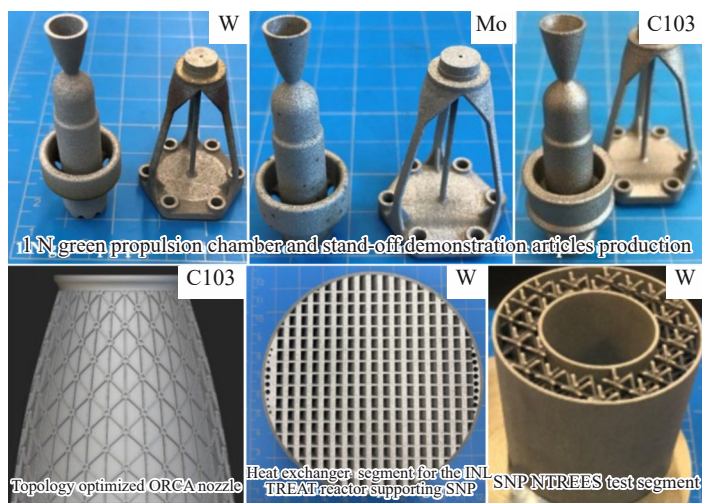


图6 美国国家航空航天增材制造难熔金属构件

Fig.6 AM-prepared refractory metal components by NASA



图7 欧洲核子研究中心SLM成型钨合金原型

Fig.7 Prototype of niobium alloy prepared by SLM at CERN



图8 SEBM 纯钨薄壁件

Fig.8 Thin-walled pure W component prepared by SEBM



图9 SEBM多孔钽植入体

Fig.9 SEBM-prepared porous tantalum implant: (a – b) Knee joint implant and (c–d) femoral implant

形钽粉的制备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粉床电子束增材制造个性化多孔钽植入体的临床应用考核。在2016~2020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<sup>[97]</sup>。典型植入体结构如图9所示。

## 6 结束语

金属增材制造技术不仅突破了传统加工对复杂结构制造的限制,实现了金属从简单几何件到精密功能件的跨越,还通过材料利用率提升显著降低了航空航天、核工业等领域的制造成本。然而,难熔金属增材制造的产业化推广仍面临多重挑战。首先,粉末制备成本居高不下;其次,现有合金体系多基于传统锻造工艺设计,未能充分发挥增材制造的凝固特性优势;再者,多材料协同成形工艺仍有所欠缺;此外,标准化评价体系的缺失导致材料性能表征与工艺质量控制缺乏统一基准。未来,该领域的发展可重点关注以下内容:低成本粉末的制备:开发新的制粉工艺或者对现有工艺进行改进和优化,以实现低成本、高质量粉末的制备。开发新的粉末回收技术、提高粉末回收利用率,通过建立大规模的粉末生产线,实现粉末的批量化生产,有助于降低单位生产成本。增材制造专用合金成分设计:基于难熔金属增材制造工艺特点,通过调整合金元素的配比,优化合金的凝固行为和组织演变,以提高增材制造零件的性能。多材料及梯度材料的增材制造:实现不同难熔金属之间以及难熔金属与其他材料

(如陶瓷、聚合物等)的复合增材制造,可以充分发挥各种材料的优势,满足复杂零部件对不同性能的要求。完善的评价体系:目前,难熔金属增材制造领域的相关标准和规范还不够完善,需要建立一套统一的、涵盖材料性能、工艺参数、零件质量等方面的标准和规范。这将有助于规范市场,促进不同企业和研究机构之间的交流与合作,推动难熔金属增材制造技术的产业化发展。

## 参考文献 References

- [1] Xue Sa(薛 飒), Wang Qingxiang(王庆相), Liang Shujin(梁书锦) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1943
- [2] Wu Shiliang(吴世亮), Wang Shujuan(王素娟), Wang Haitao(王海涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(4): 1217
- [3] Awasthi P D, Agrawal P, Haridas R S et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 831: 142183
- [4] Schmelzer J, Rittinghaus S K, Weisheit A et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 78: 123
- [5] He Weiwei(贺卫卫), Chen Binke(陈斌科), Xiang Changshu(向长淑) et al. *China Patent*, CN106964782B[P]. 2020
- [6] Sungail C, Abid A. *Metal Powder Report*[J], 2018, 73: 316
- [7] Goncharov I S, Razumov N G, Silin A O et al. *Materials Letters*[J], 2019, 245: 188
- [8] Wang L Z, Wu J J, Zhang D J. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2017, 67: 90
- [9] China Standard, GB/T 41338-2022[S]. 2022
- [10] China Standard, GB/T 38975-2020[S]. 2020
- [11] China Standard, GB/T 38974-2020[S]. 2020
- [12] China Standard, GB/T 38970-2020[S]. 2020
- [13] Zhang Weigang(张卫刚), Sun Yang(孙 杨), Zheng Min(郑 敏) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2024, 43(8): 75
- [14] Gao X N, Mo Z, Hao Z H et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 28: 4222
- [15] Tan Z, Zhou Z L, Wu X et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 95: 105460
- [16] Guo S X, Zhou W W, Zhou Z X et al. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2022, 16: 1508
- [17] Tkachenko S, Oliver-Urrutia C, Ksenzova O et al. *Advanced Powder Technology*[J], 2024, 35: 104313
- [18] Cao Xinna(曹新娜), Wang Xiran(王喜然), Yu Hua(于 华) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2024, 43(6): 543
- [19] Guo M, Gu D D, Xi L X et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105025
- [20] Gu D D, Guo M, Zhang H M et al. *International Journal of Extreme Manufacturing*[J], 2020, 2: 025001
- [21] Ren X, Liu H L, Lu F Y et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 96: 105490
- [22] Wen S F, Wang C, Zhou Y et al. *Optics and Laser Technology*[J], 2019, 110: 10

- [23] Wang D Z, Wang Z M, Li K L *et al.* *Materials & Design*[J], 2019, 162: 384
- [24] Li K L, Wang D Z, Xing L L *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 79: 158
- [25] Chen Y, Li A, Zhou L J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 916: 147362
- [26] Yang G Y, Yang P W, Yang K *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 84: 105040
- [27] Yang G Y, Jia W P, Wang J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 111: 106094
- [28] Xue J Q, Feng Z, Tang J G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 874: 159879
- [29] Lv Yanwei(吕延伟), Yu Xiaodong(于晓东), Tan Chengwen(谭成文) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(7): 1138
- [30] Zhang X X, Yan Q Z, Lang S T *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 126: 1
- [31] Lennon A M, Ramesh K T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2000, 276: 12
- [32] Lee J K, Kim S Y, Ott R T *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2016, 54: 14
- [33] Zhang J Y, Gu D D, Yang Y *et al.* *Engineering*[J], 2019, 5: 736
- [34] Zhou X, Liu X H, Zhang D D *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 222: 33
- [35] Zhou Xin(周鑫), Liu Wei(刘伟). *China Laser*(中国激光)[J], 2016, 43: 1
- [36] Yamamoto T, Hara M, Hatano Y. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2021, 95: 105410
- [37] Vrancken B, Ganeriwala R K, Matthews M J. *Acta Materialia*[J], 2020, 194: 464
- [38] Iveković A, Omidvari N, Vrancken B *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2018, 72: 27
- [39] Müller A V, Schlick G, Neu R *et al.* *Nuclear Materials and Energy*[J], 2019, 19: 184
- [40] Ledford C, Fernandez-Zelaia P, Graening T *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 113: 106148
- [41] Wright J. *Additive Manufacturing of Tungsten via Selective Laser Melting and Electron Beam Melting*[D]. Sheffield: The University of Sheffield, 2020
- [42] Li J F, Wu Y X, Xue L F *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2023, 67: 103493
- [43] Karra V S S A, Webler B A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 116: 106360
- [44] Li K L, Ma G Q, Xing L L *et al.* *Materials Letters*[J], 2020, 263: 127212
- [45] Guo Z, Wang L, Wang X Z. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2021, 868: 159193
- [46] Hu Z P, Zhao Y, Guan K *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 36: 101579
- [47] Chen J H, Zhao C C, Li K L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 897: 162978
- [48] Chen H, Zi X H, Han Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 86: 105111
- [49] Zhou S, Wang L, Liang Y J *et al.* *Materials & Design*[J], 2020, 190: 108554
- [50] Zhang D Q, Cai Q Z, Liu J H *et al.* *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2010, 51: 649
- [51] Zhang D Q, Cai Q Z, Liu J H *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2010, 20: 1049
- [52] Zhang D Q, Cai Q Z, Liu J H *et al.* *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2012, 67: 2233
- [53] Li C, Wang Y P, Ma S Y *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 91: 105254
- [54] Li R D, Liu J H, Shi Y S *et al.* *Powder Metallurgy*[J], 2013, 53: 310
- [55] Li Chun(李纯), Zhang Wei(张玮), Zhou Yizhao(周昱昭) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(8): 3011
- [56] Li J F, Wei Z Y, Zhou B K *et al.* *Metals*[J], 2019, 9: 884
- [57] Yang Guagnyu(杨广宇), Chen Jianghai(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(1): 5
- [58] Iveković A, Montero-Sistiaga M L, Vanmeensel K *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2019, 82: 23
- [59] Yan A R, Wang Z Y, Yang T T *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 109: 79
- [60] Wu Y H, Li M, Wang J *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2022, 58: 103069
- [61] Rebesan P, Ballan M, Bonesso M *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2021, 47: 102277
- [62] Higashi M, Ozaki T. *Materials & Design*[J], 2020, 191: 108588
- [63] Fernandez-Zelaia P, Ledford C, Ellis E A I *et al.* *Materials & Design*[J], 2021, 207: 109809
- [64] Islam Z, Kunkel W, Hatler C *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 121: 106689
- [65] Oehlerking F, Stawovy M T, Ohm S *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2022, 109: 105971
- [66] Braun J, Kaserer L, Stajkovic J *et al.* *Materials & Design*[J], 2022, 215: 110507
- [67] Wang D Z, Yu C F, Ma J *et al.* *Materials & Design*[J], 2017, 129: 44
- [68] Gan J N, Du K, Ji X H *et al.* *Materialia*[J], 2024, 36: 102173
- [69] Niezgoda M C, Yu X X, Marks L D *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 125: 106879
- [70] Braun J, Kaserer L, Letofsky-Papst I *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2020, 92: 105283
- [71] Kaserer L, Braun J, Stajkovic J *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2023, 113: 106174
- [72] Makineni S K, Kini A R, Jägle E A *et al.* *Acta Materialia*[J], 2018, 151: 31

- [73] Zhou W, Tsunoda K, Nomura N *et al. Materials & Design*[J], 2020, 196: 109132
- [74] Yang Z Y, Zhu J Q, Lu B W *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2024, 177: 111057
- [75] Guo Y, Chen C, Tang H P *et al. Materials Research Express*[J], 2021, 8(4): 2053
- [76] Song C H, Deng Z T, Chen J Q *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 205: 113235
- [77] Zhou L B, Chen J, Li C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 785: 139352
- [78] *ASM Hand Book*[M]. West Conshohocken: ASTM International, 1992
- [79] Xiao B, Yang G Y, Wei M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2024, 1000: 175147
- [80] Wang X H, Wang D F, Zhang Y W *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 122: 106728
- [81] Terrazas C A, Mireles J, Gaytan S M *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2016, 84(5–8): 1115
- [82] Liu M, Zhang J Q, Chen C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 866: 144691
- [83] Philips N R, Carl M, Cunningham N J. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2020, 51: 3299
- [84] Chesetti A, Ingale T, Banerjee S *et al. Materialia*[J], 2024, 38: 102230
- [85] Chen J N, Ding W W, Tao Q Y *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 843: 143153
- [86] Yang J X, Huang Y J, Liu B K *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 174: 111019
- [87] Martinez E, Murr L E, Hernandez J *et al. Metallography, Microstructure, and Analysis*[J], 2013, 2: 183
- [88] Cardozo E P, D'oliveira A S C M, Attallah M M. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 122: 106687
- [89] Liu D, Liu W, Wang Y H *et al. Additive Manufacturing*[J], 2024, 84: 104129
- [90] Li Y L, Lin X, Hu Y L *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2024, 121: 106682
- [91] Li Y L, Lin X, Hu Y L *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2022, 103: 84
- [92] Li Y L, Lin X, Hu Y L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2021, 858: 158143
- [93] Gradl P, Mireles O R, Katsarelis C *et al. Acta Astronautica*[J], 2023, 211: 483
- [94] Ferguson J I, MacDonald E, Thomas B J *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2024, 479: 130510
- [95] Sun Y W, Liu J, Wang J L *et al. Vacuum*[J], 2024, 219: 112726
- [96] Antusch S, Klein A, Baumgärtner S *et al. Nuclear Materials and Energy*[J], 2024, 39: 101683
- [97] Yang Kun(杨坤), Yang Guangyu(杨广宇), Jian Liang(贾亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3922

## Research Progress on Refractory Metal Prepared by Powder Bed Fusion Additive Manufacturing

Yang Guangyu<sup>1,2</sup>, Wang Jian<sup>1</sup>, Zhao Shaoyang<sup>1</sup>, Yao Dengzhi<sup>1</sup>, Xiao Bang<sup>1</sup>

(1. National Key Laboratory of Porous Metal Materials, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150000, China)

**Abstract:** The development of additive manufacturing (AM) has brought innovative opportunities for the precision forming of high-melting-point refractory metals (such as tungsten, molybdenum, tantalum, niobium, and their alloys). However, due to the inherent properties of refractory metals such as high melting point, their AM processes exhibit significant particularities different from those of other metal materials. Based on the metal powder bed fusion (PBF) AM techniques represented by selective laser melting (SLM) and selective electron beam melting (SEBM), this paper systematically reviewed the research progress of tungsten, molybdenum, tantalum, niobium, and their alloys in AM field. The research focused on the powder preparation technique of refractory metals, as well as the microstructure regulation strategies of typical process defects (such as pore, cracking, grain coarsening) during the forming process and mechanical properties of these alloys. In addition, this paper also summarized the key faced in the industrialization process of refractory metals prepared by AM and prospected the future development trends.

**Key words:** additive manufacturing; refractory metals; powder preparation

Corresponding author: Wang Jian, Ph. D., Professor, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, P. R. China, Tel: 0086-29-86231095, E-mail: jwangxjtu@163.com