

## 增材制造马氏体时效钢的研究进展

李虎, 赵伟江, 李瑞迪<sup>\*\*</sup>, 刘咏<sup>\*</sup>

中南大学粉末冶金研究院粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙 410083

**摘要** 综述了增材制造马氏体时效钢的研究进展,包括增材制造工艺和后处理对力学性能和微观组织的影响以及异质结构马氏体时效钢和梯度结构马氏体时效钢的力学性能和组织结构特点。此外,还总结了增材制造马氏体钢的合金成分、主要作用及其设计思路,分析了合金成分对马氏体时效钢的力学性能和微观组织的影响,着重讨论了复合颗粒增强相在增材制造马氏体时效钢中的强化效果与强化机制。介绍了增材制造马氏体时效钢在随形冷却模具、激光熔覆修复技术和表面涂层或表面改性等领域中的应用,并对增材制造马氏体时效钢在未来的发展方向进行了展望。

**关键词** 激光技术; 增材制造; 激光粉末床熔合; 马氏体时效钢; 模具钢; 异质结构钢

**中图分类号** TG406

**文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL202249.1402102

## 1 引言

马氏体时效钢作为一种先进的高强度钢,主要应用于航空、原子能和高端工模具等技术领域。自 20 世纪 60 年代初美国 INCO 公司开发了第一代 Fe-Ni 马氏体时效钢以来,研究者通过调整 Co、Mo 和 Ti 含量,先后开发出不同强度等级的马氏体时效钢,典型牌号为 C250(18Ni250)和 C300(18Ni300),屈服强度分别达到 1700 MPa 和 1900 MPa。其中,C250 钢被首次应用于火箭发动机壳体<sup>[1]</sup>。马氏体时效钢不含碳元素,或者碳含量极低(质量分数通常小于 0.03%),主要通过金属间化合物析出来强化基体。制备马氏体时效钢的传统方法包括固溶和时效两个热处理步骤:固溶温度一般高于奥氏体转变的终了温度,快速淬火过程中奥氏体发生转变,形成马氏体;在时效过程中,马氏体基体上析出大量金属间化合物,强化了基体。

金属增材制造技术按照工艺可分为激光粉末床熔合(LPBF)、电子束熔化(EBM)和激光定向能量沉积(DED)等<sup>[2]</sup>。其中,LPBF 成形的构件表面精度高、成形质量好<sup>[3-4]</sup>,在制造特殊钢结构部件等方面具有较好的应用前景。LPBF 具有灵活、参数可控和冷却速率( $10^6 \sim 10^8$  K/s)高等特点,为促进马氏体相变、细化晶粒和成形复杂内腔结构模具提供了有效途径<sup>[5-7]</sup>。增材制造(AM)技术与马氏体时效钢相结合,在实现个性化定制、降低原材料成本和减少后续加工等方面具有很大优势<sup>[7-9]</sup>,为高端模具钢的制备与成形开辟了新的方向。马氏体时效钢具有优异的强度、韧性、硬度、耐腐蚀性和耐磨损性等,但其凝固冶金与固态相变行

为复杂<sup>[10]</sup>,深入了解增材制造马氏体时效钢的工艺、成分和微观组织结构之间的关联性对制备高端模具钢具有重要的意义。

增材制造工艺参数对马氏体时效钢的力学性能和表面质量有很大的影响,如激光扫描速度、打印间距和激光功率等的不匹配将会导致球化、表面粗糙度增加和力学性能下降等。改善增材制造马氏体时效钢力学性能的后处理方法主要包括热处理和热等静压。增材制造马氏体时效钢的后处理能够有效消除成形件的内部缺陷,降低内应力,减少孔隙率和未熔融粉末颗粒等。高能束增材制造所固有的特性包括沉积单元的快速熔凝和先前沉积层的往复热循环。快速冷却能够有效促进马氏体的形成,获得细小的晶粒。循环加热可以触发马氏体基体中析出相[如  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$  等]的形成,提升力学性能。与其他金属增材制造制件类似,增材制造马氏体时效钢在建造方向和扫描方向上的力学性能存在各向异性,因此,增材制造马氏体时效钢的工艺和成形件性能还需要更深入的研究。

增材制造技术突破传统制备方法的限制,通过工艺调控和微观结构的设计,能够实现马氏体时效钢力学性能的提升。例如,利用增材制造技术的原位热处理效应,可在马氏体基体中原位诱导纳米金属间化合物相[如  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Mo})$  等]的析出,从而提高材料的力学性能<sup>[11-12]</sup>。此外,通过控制增材制造工艺,将不同种类的粉末进行交替打印,可形成具有非均匀性微观结构的马氏体时效钢。增材制造技术的灵活性和智能化能够将两种特性不同的材料结合在一起,从而提高

收稿日期: 2021-12-20; 修回日期: 2022-01-31; 录用日期: 2022-03-10

通信作者: \*yonliu@csu.edu.cn; \*\*liruidi@csu.edu.cn

材料的耐磨性能、耐腐蚀性能和导热性能等。此外,在马氏体时效钢粉末中引入颗粒增强相,可丰富马氏体时效钢的性能。

本文对近年来增材制造马氏体时效钢的研究进展进行了综述,总结了增材制造马氏体时效钢的工艺、结构和成分等对力学性能的影响以及工业应用,展望了增材制造马氏体时效钢的发展前景。

## 2 增材制造马氏体时效钢的工艺及其性能

成形过程中内部缺陷的产生以及极高温度梯度引起的热应力<sup>[8,13-14]</sup>易导致模具在实际应用中出现微裂纹萌生和失效现象。为了提升成形件的力学性能与成形质量,通常采用以下三个调控方法:1)设计增材制造的专用合金粉末;2)优化激光增材制造工艺参数;3)调控制品的微观组织结构。此外,可以通过热处理和热等静压等后处理工艺,进一步消除合金内部的缺陷<sup>[15]</sup>。本文主要针对 LPBF 和 DED 增材制造马氏体时效钢的研究进展进行了归纳总结。

### 2.1 合金成分与马氏体转变起始温度

马氏体时效钢的合金元素较多,通常超过 7 种。以 18Ni300 马氏体时效钢为例,元素主要包括 Fe、Ni、Co、Mo 和 Ti。高 Ni 含量马氏体时效钢急冷至室温时,奥氏体晶格发生严重切变,形成板条状马氏体和大量的位错。Co 元素除了能够提高马氏体转变起始温度<sup>[16-17]</sup>,还能促进 Ni<sub>3</sub>Mo 的形成。Mo 和 Ti 在合金中的主要作用是在奥氏体化过程中固溶到基体中,形成过饱和固溶体<sup>[18]</sup>。在随后的时效处理过程中,这些元素以 Ni<sub>3</sub>(Mo, Ti)等金属间化合物形式析出<sup>[6]</sup>。

目前,适用于增材制造马氏体时效钢的专用粉末的成分较少。为了提高成形件的质量和力学性能,设计新的马氏体时效钢粉末成分时,需要考虑元素对激光的吸收率以及对马氏体转变起始温度( $M_s$ )和力学性能的影响等。马氏体时效钢的合金成分对  $M_s$  有重要影响,通常添加 Co 和 Al 会提高马氏体时效钢的  $M_s$ ,但绝大部分合金元素的添加将会降低  $M_s$ 。马氏体时效钢的  $M_s$  以及其他主要特征温度如图 1(c)所示,其中  $A_s$  为奥氏体转变起始温度,  $A_f$  为奥氏体转变终了温度,  $M_f$  为马氏体转变终了温度。根据合金元素对  $M_s$  的依赖关系,可适当调整合金成分来提高马氏体转变起始温度,促进马氏体充分转变。有研究<sup>[19-22]</sup>报道了马氏体成分与  $M_s$  之间关系的经验模型,包括余氏经验电子理论计算和人工神经网络预测等。利用以下经典模型,可定量计算出特定合金成分的  $M_s$ <sup>[23-24]</sup>:

$$M_s = 550 - 350 \times A - 40 \times B - 35 \times C - 20 \times D - 17 \times E - 10 \times F - 5 \times (G + H) + 15 \times I + 30 \times J, \quad (1)$$

式中: A、B、C、D、E、F、G、H、I、J 分别为 C、Mn、V、

Cr、Ni、Cu、Mo、W、Co、Al 的质量分数。

此外,在激光增材制造马氏体时效钢中,C 元素不应作为强化相元素,主要原因有:1)C 含量的增加将会导致焊接性能降低;2)增材制造过程中马兰戈尼对流会使 C 原子从熔池内部向熔池边界移动,形成浓度梯度<sup>[2, 25]</sup>;3)过量 C 的添加会降低马氏体时效钢的力学性能。Zhao 等<sup>[25]</sup>对 AISI420 激光粉末床熔合过程中元素的扩散进行了研究,发现样品中有脱碳现象,脱碳率为 21%;碳梯度结构使得熔池边界的杨氏模量和硬度较低,并且拉伸性能呈各向异性。

### 2.2 增材制造工艺

在增材制造过程中,激光功率( $P$ )、激光扫描速度( $v$ )、扫描间距( $h$ )和打印层厚( $t$ )对成形件微观组织结构和力学性能的影响比较明显。通常用两个能量密度(即线能量密度和体能量密度)公式来描述其对成形件致密度、力学性能和表面粗糙度的影响,其中应用最多的为体能量密度<sup>[26]</sup>:  $E = \frac{P}{vht}$ 。在以上参数中,激光功率和扫描速度对成形件质量的影响较大,决定了成形件的致密度<sup>[8]</sup>。粉末粒径( $d$ )对成形件的表面粗糙度影响较大,通常粒径较大或较小的金属粉末均会导致打印件表面粗糙度增加。为了降低成形件的温度梯度,避免构件热裂,通常会对基板进行预热处理<sup>[27]</sup>。近年来,LPBF 成形马氏体时效钢或模具钢的相关研究取得了很大进展<sup>[28-30]</sup>。Tan 等<sup>[31]</sup>通过优化 LPBF 增材制造工艺参数,成形了 18Ni300 马氏体时效钢。当能量密度范围为 70~90 J/mm<sup>3</sup> 时,所成形的马氏体时效钢几乎呈全致密状态。此外,研究者通过在 18Ni300 马氏体基体中添加 SiC 颗粒增强了马氏体基体,并研究了能量密度对硬度与表面粗糙度的影响。结果表明,能量密度为 80~110 J/mm<sup>3</sup> 时,成形件的表面粗糙度较小,硬度较高,如图 2(a)所示。Fayazfar 等<sup>[8]</sup>的研究表明,增材制造马氏体时效钢的拉伸性能与致密度呈正相关。随着致密度的增加,材料的断裂行为从脆性断裂转变为韧性断裂。脆性断裂行为是因为在增材制造过程中存在较大的孔洞,而韧性断裂是由基体塑性改善所引起的<sup>[8]</sup>。

获得马氏体时效钢的传统方法主要包括均匀化处理、轧制、固溶和时效处理等,如图 1(a)所示。当合金加热到  $A_s \sim A_f$  或更高温度时,其完全奥氏体化,快速淬火过程中奥氏体经历马氏体转变,形成板条状马氏体。进一步将其加热到 450~500 °C 进行时效处理,马氏体基体中析出大量的金属间化合物。图 1(b)为 LPBF 主要工艺参数示意图。由于 LPBF 打印过程中的快速冷却,打印的马氏体时效钢中含有板条状马氏体和少量预先形成的奥氏体。与传统铸造工艺相比,使用 LPBF 制造的马氏体晶粒尺寸更小。增材制造的热循环会对马氏体时效钢的先前打印层进行重复加热,因此,当成形层温度低于马氏体转变起始温度时,

极易在马氏体基体中诱发纳米析出相如  $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$  的形成。图 1(d) 所示为 LPBF 制造马氏体时效钢的热历史曲线和马氏体转变的示意图。图 1(e) 显示了增材制造马氏体时效钢中主要的缺陷类型及其对性能的影响

响,这些缺陷主要包括微裂纹、孔隙和未熔融颗粒粉末等,对增材制造模具钢的实际应用带来不利影响。因此,需要通过优化工艺对其进行控制和消除,以及通过后处理和颗粒增强等方法提高成形件质量和力学性能。

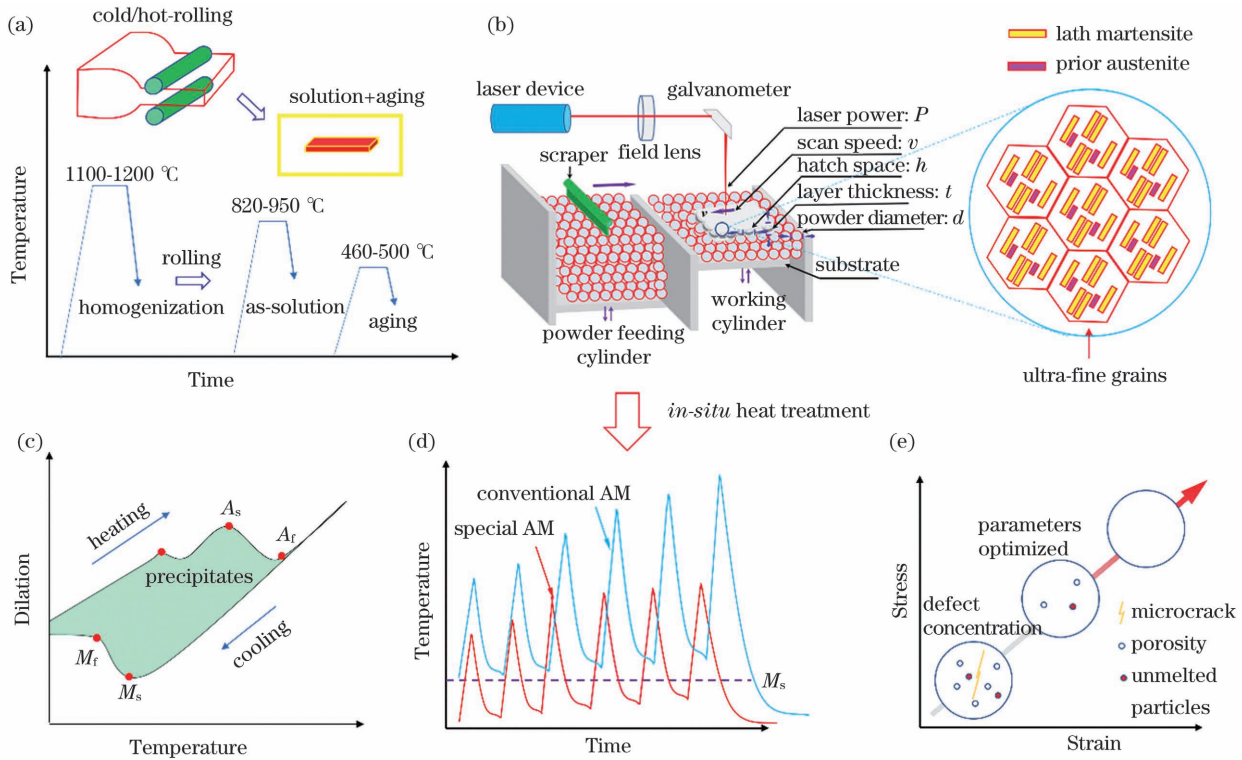


图 1 传统制备方法和 LPBF 增材制造马氏体时效钢的工作原理与典型特征。(a)传统制备方法示意图;(b)LPBF 工艺参数示意图和增材制造马氏体时效钢的微观结构;(c)马氏体时效钢形成过程中的特征温度变化;(d)增材制造热历史曲线以及马氏体相转变示意图;(e)增材制造马氏体时效钢中的缺陷、热循环和后处理对成形件力学性能的影响

Fig. 1 Traditional methods as well as working principle and typical characteristics of LPBF AM of maraging steel. (a) Schematic of traditional preparation methods; (b) schematic of LPBF process parameters and microstructure of maraging steel by AM; (c) characteristic temperature change during formation of maraging steel; (d) *in-situ* heat treatment effect of AM and schematic of maraging phase transformation; (e) effects of defects, *in-situ* heat treatment, and post-treatment on mechanical properties of maraging steel by AM

### 2.3 后处理工艺及力学性能

增材制造马氏体时效钢呈现出典型非平衡凝固组织,如过饱和固溶体以及微裂纹、孔隙和未熔融粉末颗粒等冶金缺陷。Bai 等<sup>[33]</sup>研究了 LPBF 成形马氏体时效钢的固溶与时效行为,结果表明,随着温度的升高,时效处理后的样品的韧性和延伸率都得到改善。热处理后,随着  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  和  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  颗粒的析出,马氏体时效钢的硬度和强度得到显著提高。研究者通过 LPBF 制备了 18Ni300 级马氏体时效钢,并采用不同的热处理工艺来改善其力学性能;与直接成形的马氏体时效钢的强度(1165 MPa)相比,一步法(时效)处理后的强度(2014 MPa)最高,但塑性较低,两步法(固溶加时效)处理后其强度(1943 MPa)显著提高,同时保留了良好的塑性。研究表明,LPBF 成形的马氏体时效钢基体中出现了大量的亚微米大小的胞状和细长的针状微观结构以及纳米析出相。此外,LPBF 急速冷却的特点诱导了非晶相的形成。在球形核-壳结构中,纳米颗粒嵌入非晶态基体中,该纳米颗粒的尺寸大

小为 50~60 nm。此外,研究人员还通过热等静压消除了增材制造马氏体时效钢的残余孔隙<sup>[32]</sup>。与直接成形的马氏体时效钢相比,经过热等静压处理的马氏体时效钢的孔隙率明显降低,力学性能有所提高。图 2(d)、(e)所示为增材制造马氏体时效钢的工业计算机断层扫描(CT)结果,显示热等静压态试样的孔隙显著减少。

与其他合金体系相似,增材制造马氏体时效钢的微观组织具有鱼鳞状熔池结构,激光增材制造的非平衡快速凝固特征使微小熔池边界处容易形成柱状晶、胞状晶和树枝晶。此外,熔池边界处的温度梯度容易导致搭接熔池处形成热影响区域(heat-affected zone, HAZ),如图 2(b)所示。增材制造成形件的这种特殊微观结构有利于提高材料的硬度和性能。如 Yin 等<sup>[34]</sup>使用 LPBF 增材制造技术制备了 18Ni300 马氏体时效钢,其微观结构以非常精细的胞状结构为主,胞间距离为几百纳米,在所有晶粒中孔结构的取向呈非均匀状态。与传统方法制造的马氏体时效钢相比,

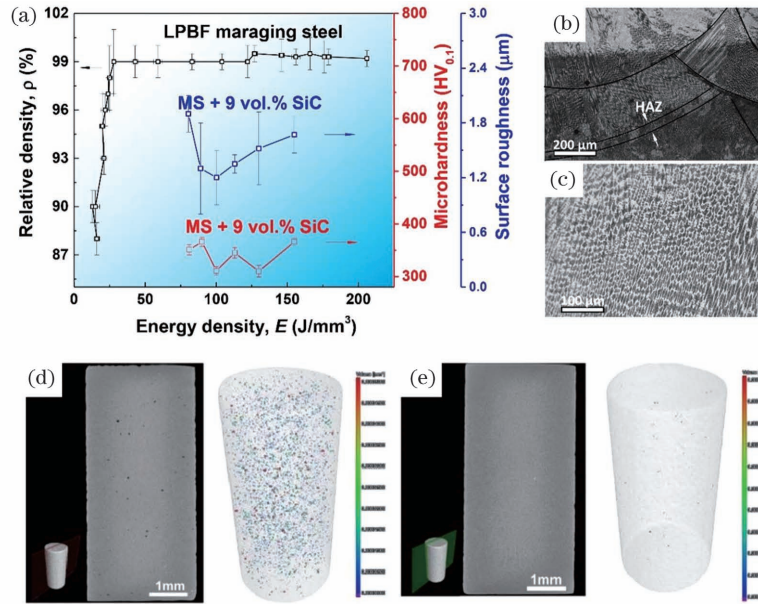


图 2 LPBF 及其后处理工艺对马氏体时效钢微观结构、致密度和表面粗糙度的影响。(a)LPBF 激光能量密度对马氏体时效钢相对密度、维氏硬度和表面粗糙度的影响<sup>[31,32]</sup>; (b)DED 增材制造 18Ni300 马氏体时效钢的显微组织; (c)显微组织的放大图; (d)增材制造马氏体时效钢成形态的工业计算机断层扫描(CT)结果; (e)热等静压态的工业 CT<sup>[32]</sup>

Fig. 2 Effects of LPBF and its post-treatment process on microstructure, relative density and surface roughness of maraging steel. (a) Effect of LPBF laser energy density on relative density, Vickers hardness, and surface roughness of maraging steel<sup>[31,32]</sup>; (b) microstructure of 18Ni300 maraging steel by DED AM; (c) enlarged microstructure; (d) industrial computed tomography (CT) result of maraging steel at as-fabricated state by AM; (e) industrial CT at hot isostatic pressing state<sup>[32]</sup>

LPBF 制造的马氏体时效钢的这种特殊结构能够提高其硬度与性能<sup>[26]</sup>。

表 1 统计了近年来增材制造马氏体时效钢的典型力学性能,其中YS为屈服强度,UTS为极限抗拉强

表 1 不同增材制造工艺制造的不同态的马氏体时效钢的屈服强度、极限抗拉强度和延伸率

Table 1 Yield stress, ultimate tensile strength and elongation of maraging steel at different states by each AM process

Steel	Process	State	YS /MPa	UTS /MPa	El	Research institution	Ref.
18Ni300	LPBF	As-fabricated	1214	1290±114	13.3%±1.9%	Katholieke Universiteit, Belgium	[35]
		Heat-treated	1998±32	2217±73	1.60%±0.26%		
TiC/AISI420	LPBF	As-fabricated	-	1218.0-1452.5	7.43%-8.65%	Huazhong University of Science and Technology, China	[36]
Low Ti-18Ni300	LPBF	As-fabricated	988.0±177.3	1196.3±4.6	15.1%±1.0%	University of New Brunswick, Canada	[37]
High Ti-18Ni300	LPBF	As-fabricated	1113.0±11.0	1217.7±11.7	15.39%±1.20%	University of New Brunswick, Canada	[37]
19Ni3Mo1.5Ti	LPBF	Heat-treated	1730±9	1892±7	11.5%±0.1%	University of Texas at El Paso, USA	[38]
18Ni300	DMLS	As-fabricated	1050±100	1057-1174	15.7%	University of Limerick, Ireland	[15]
		Heat-treated	1990±100	1971-2006	6%-7%		
18Ni300	LPBF	As-fabricated	1126±31	1221-1222	12.9%-14.6%	University of New Brunswick, Canada	[39]
AISI 420	DED	As-fabricated	517±37	1208±116	16.5%±2.1%	University of Windsor, Canada	[40]
		Heat-treated	535±31	1670±202	15.4%±1.1%		
Fe19Ni5Ti	DED	As-fabricated	-	1300	>10%	Fraunhofer Institute, Germany	[11]
18Ni300	DED	As-fabricated	-	959.2±20.2	0.8%-1.6%	Harbin Institute of Technology, China	[41]
		Heat-treated	-	1561.7±16.5	0.06%-0.12%		
C300	Wrought	Solution treated	850±20	1050±10	18%±2%	Chinese Academy of Sciences, China	[42]
		Aged	2050	2100	10.0%±1.5%		

度, El 为延伸率。结果显示, 增材制造马氏体时效钢的研究比较多, 且以 LPBF 成形 18Ni300 马氏体时效钢的研究为主。此外, 也有研究者研究了直接能量沉积技术和金属直接激光烧结 (direct metal laser sintering, DMLS) 技术制备的马氏体时效钢的力学性能。结果表明, 与 DMLS 和 LPBF 制造的马氏体时效钢相比, DED 技术制造的马氏体时效钢的延伸率相对较低。增材制造马氏体时效钢的力学性能与传统铸造方法制备的 C300 马氏体时效钢的力学性

能接近。增材制造马氏体时效钢的力学性能也在不断改善, 如图 3(a)、(b) 所示。其中, 对于 Fe-19Ni-5Ti 新型马氏体时效钢, 其直接成形态的抗拉强度可达 1300 MPa, 断裂延伸率大于 10%, 综合性能较为突出。此外, 还可以看出, 增材制造马氏体时效钢成形态的抗拉强度范围为 1065~1290 MPa, 断裂延伸率范围为 8%~16%。经过后期的热处理, 强度显著增加至 ~2000 MPa, 但延伸率也明显降低, 一般低于 8%。

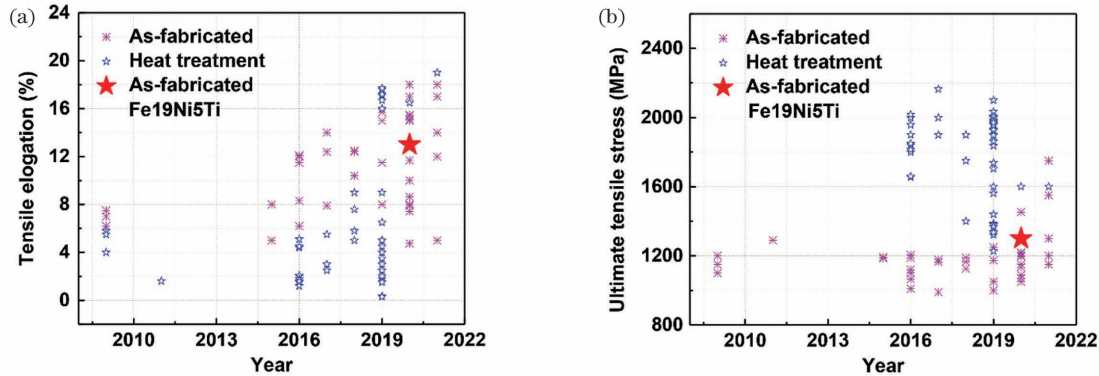


图 3 增材制造 FeNi 基马氏体时效钢的力学性能及其变化趋势<sup>[5,11,14-15,31,33-37,39-40,43-59]</sup>。(a) 拉伸断裂伸长率; (b) 抗拉强度

Fig. 3 Mechanical properties of FeNi based maraging steels by AM and variation trends<sup>[5,11,14-15,31,33-37,39-40,43-59]</sup>. (a) Tensile elongation at break; (b) tensile strength

表 2 为增材制造典型模具钢在不同成形方向以及不同扫描速度下的力学性能。通过对比发现, LPBF 成形件在水平方向上的拉伸力学性能优于垂直方向上

的。如 316L 不锈钢和 5CrNi4Mo 钢无论是成形态还是热处理态, 扫描方向 (SD) 上的拉伸强度都高于建造方向 (BD)<sup>[4,30]</sup>, 其各向异性机制还需进一步研究。

表 2 增材制造典型模具钢在激光扫描方向、建造方向和不同扫描速度条件下的拉伸力学性能

Table 2 Tensile mechanical properties of typical mold steel along laser scanning direction (SD), building direction (BD) or at different scanning speed conditions

Steel	Condition	YS /MPa	UTS /MPa	El	Hardness /HV	Ref.
FeNiTi	As-fabricated-SD	800±100	1100±100	8%±1%	-	[11]
FeNiTi	As-fabricated-BD	800±100	1050±100	4%±1%	-	[11]
5CrNi4Mo	As-fabricated-SD	-	1576	5.6%	-	[4]
5CrNi4Mo	As-fabricated-BD	-	1240	4.0%	-	[4]
5CrNi4Mo	Heat-treated-SD	-	1682	9.7%	-	[4]
5CrNi4Mo	Heat-treated-BD	-	<1350	<9%	-	[4]
316L	As-fabricated-SD	550	665	53.2%	-	[30]
316L	As-fabricated-BD	520	575	71.9%	-	[30]
H13	$v=200$ mm/s	1342	1704	1.55%	585	[50]
H13	$v=400$ mm/s	1167	1321	0.35%	516	[50]
H13	$v=800$ mm/s	1133	1227	0.30%	469	[50]

值得一提的是, Fe-Ni-(Al, Ti) 新型马氏体时效钢<sup>[11-12]</sup>成分简单、力学性能优异, 有利于增材制造原位热处理效应诱导纳米析出相的形成。如 Kürnsteiner 等<sup>[12]</sup>在激光增材制造 Fe-19Ni-xAl 马氏体时效钢中通过调整 Al 的含量, 促进 NiAl 析出相的形成, 当 Al 浓度 (原子数分数) 为 5% 时, 析出相的密度为  $1.2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ 。上述合金成分不含贵金属元素以及影响焊接性能的 Co 和 C, 为增材制造马氏体时效钢的成分设计提供了参考。

### 3 异质结构和功能梯度结构

增材制造异质结构马氏体时效钢的微观组织具有成分梯度或由软区和硬区交替组成, 可通过增材制造工艺调控或多种合金粉末交替打印来获得。增材制造马氏体时效钢的组织控制优势明显: 一方面, 高冷却速率有利于奥氏体组织的快速凝固, 从而获得板条状马氏体组织; 另一方面, 增材制造往复热循环效应有利于  $\eta\text{-Ni}_3(\text{Ti, Al, Mo})$ ,  $\sigma\text{-Fe}_2\text{Mo}$  等纳米颗粒的析出, 从

而有效强化马氏体基体。为了进一步提高马氏体时效钢的性能,研究人员开发了功能梯度材料,即一种基于增材制造技术的双金属材料。双金属结构在设计 and 制造上的灵活性较高,功能较丰富,因此双金属材料被广泛应用于各个工程领域<sup>[48]</sup>。

### 3.1 异质结构马氏体钢

图 4(a)所示为增材制造异质结构马氏体时效钢的打印方法及其热历史曲线。通常情况下,激光增材制造的连续扫描和激光重熔会对先前成形层进行重复加热。当先前成形层所经历的温度高于  $M_s$  时,基体中会形成

更多的残余奥氏体相。然而,由于增材制造快速冷却,通过工艺控制能在制备过程中将奥氏体直接转变为马氏体。在快速凝固过程中,熔体首先凝固形成奥氏体相,当温度降低到  $M_s$  以下时,出现板条马氏体和少量残余奥氏体组织。此外,通过控制激光连续扫描时间以及改变成形件的尺寸,将先前打印层维持在特定的温度范围内,这有利于原位诱导纳米相的形成。在马氏体基体中,含有析出相的区域形成了异质结构钢的硬区,而未经历马氏体相转变的打印层由于不含有纳米析出相或析出相含量低,因此形成了异质结构钢的软区。

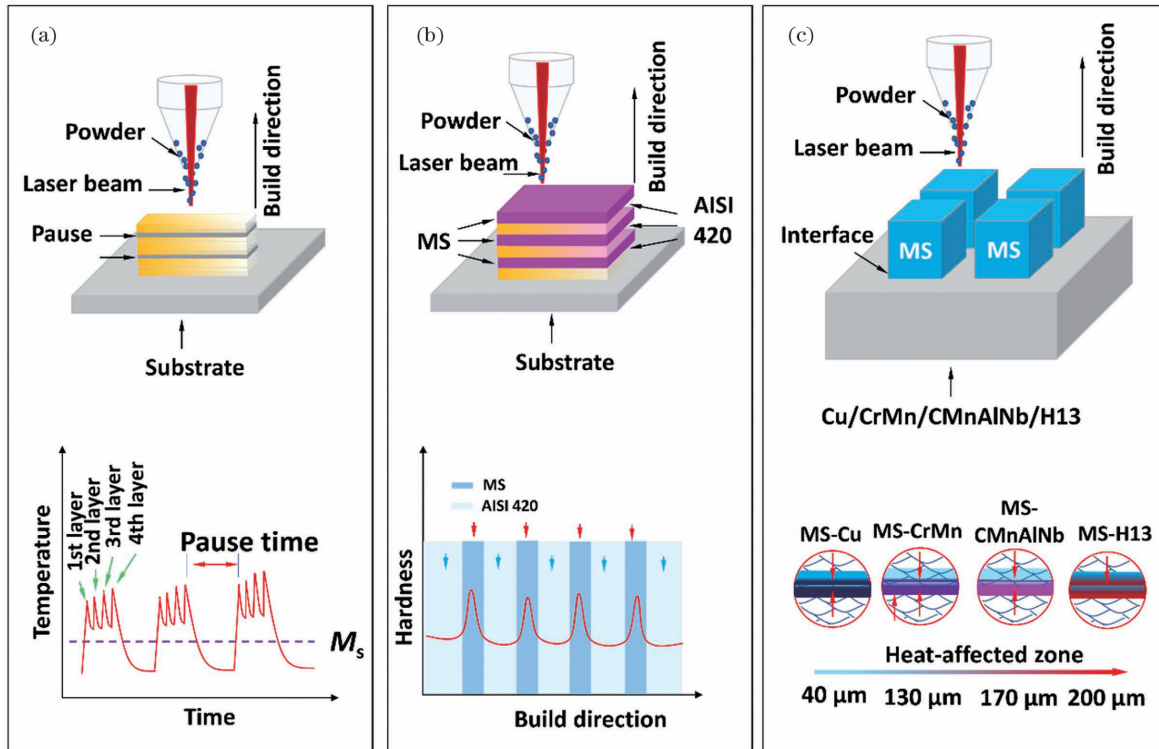


图 4 增材制造异质结构钢和功能梯度材料示意图。(a)增材制造马氏体时效钢/类大马士革钢及其热循环温度曲线<sup>[11]</sup>; (b)增材制造异质结构马氏体时效钢和显微硬度分布<sup>[58]</sup>; (c)增材制造梯度功能材料的成形方法和界面热影响区<sup>[48, 55, 60-62]</sup>

Fig. 4 Schematics of AM of heterostructural steel and functionally graded material. (a) AM maraging steel/Damascus-like steel and thermal cycling temperature curve<sup>[11]</sup>; (b) AM heterostructure maraging steel and microhardness distribution<sup>[58]</sup>; (c) forming method and interfacial heat-affected zone of functionally graded material by AM<sup>[48, 55, 60-62]</sup>

Kürnsteiner 等<sup>[11]</sup>基于 DED 增材制造的原位热处理效应,通过控制成形试样的层数与激光停顿的时间,成功制备了类似于大马士革钢结构的 Fe-19Ni-5Ti 马氏体时效钢。该异质结构钢的微观组织由软区和硬区组成,在不同区域内,马氏体与奥氏体中 Ti 的含量各不相同。软区奥氏体中 Ti 含量高于硬区,进一步说明了激光连续加热过程中未形成纳米析出相;硬区经历了马氏体转变,在随后增材制造过程中的热循环的作用下,诱导了纳米相如 NiTi 等的形成,如图 5(a)所示。因此,这种增材制造原位制备的软区和硬区相结合的异质结构钢性能优异,其强度比传统增材制造直接成形的马氏体时效钢强度提高了 200 MPa 以上。

此外,基于 DED 增材制造技术,将多种合金粉末交替打印,也可制备具有宏观非均质组织的马氏体时

效钢。例如,研究人员将 18Ni300 马氏体时效钢粉末与 AISI 420 合金粉末 (MS-AISI 420) 逐层交替打印,成功制备了多层复合的马氏体异质结构钢。图 4(b)所示为增材制造异质结构钢的打印技术路线和硬度分布。与均质结构的 18Ni300 马氏体时效钢或 AISI 420 钢相比,异质结构 MS-AISI 420 钢的综合力学性能良好;其抗拉强度可达到 1320 MPa,比均质结构马氏体时效钢强度提高了 ~18%,延伸率为 7.2%<sup>[58]</sup>,比均质结构钢低 ~6%。研究表明,强度的增加归因于异质变形引起的强化,而良好的强度-塑性组合可归结于增材制造中不同材料的交替打印。

综上,通过调控增材制造过程的材料输送模式或利用增材的热历史效应,可制备多种材料的异质结构钢,有效提高材料的力学性能<sup>[58]</sup>。

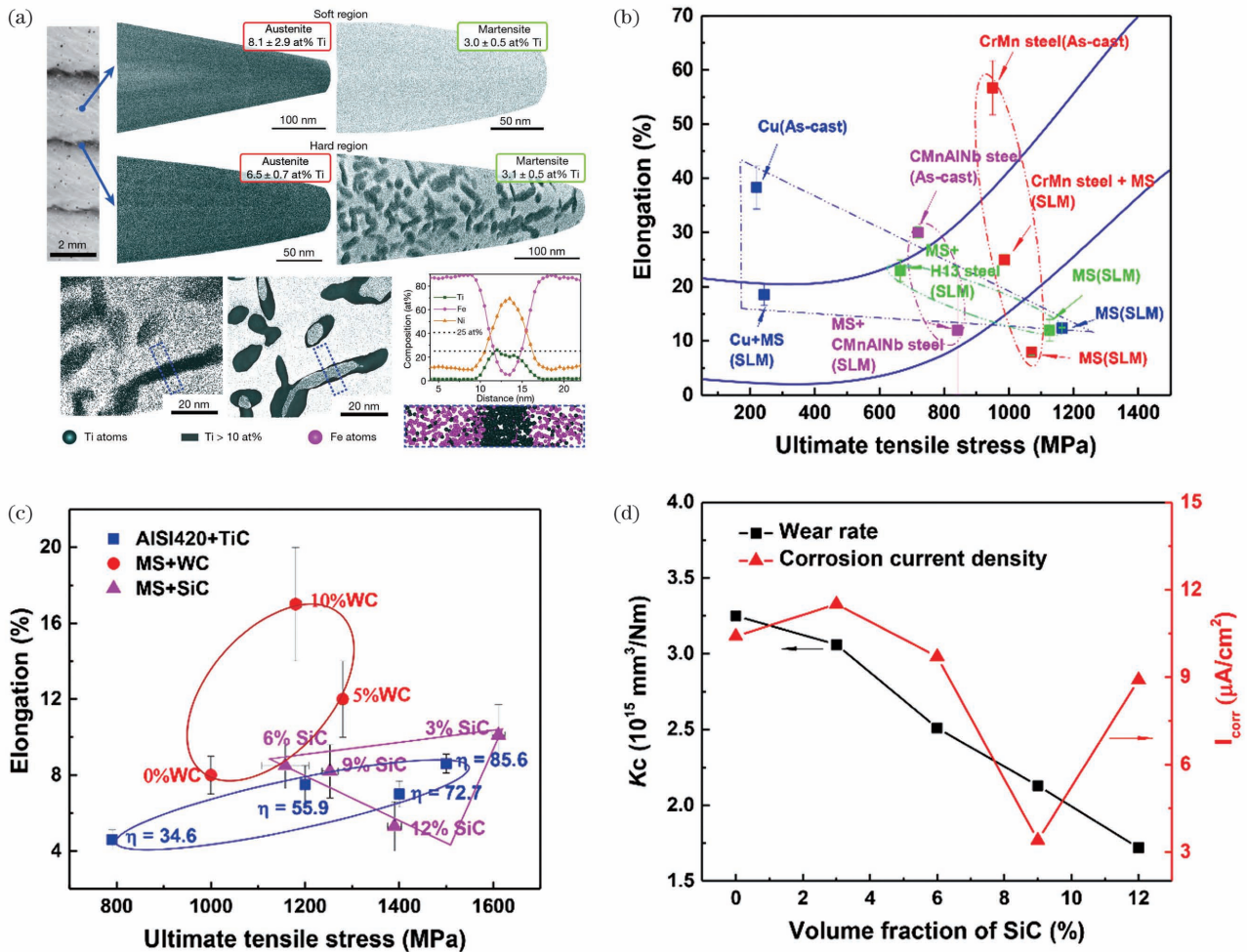


图 5 增材制造 Fe-19Ni-5Ti 异质结构马氏体时效钢的显微组织和三维原子探针 (3D-APT) 分析以及梯度结构材料和复合颗粒增强相对综合性能的影响。(a) 光学显微照片和 3D-APT 以及析出相视图的放大与成分浓度分布<sup>[11]</sup>; (b) 增材制造梯度结构材料的力学性能<sup>[48,55,60-62]</sup>; (c) 复合颗粒增强相对增材制造马氏体时效钢抗拉强度和延伸率的影响<sup>[32,36,63]</sup>; (d) 增材制造马氏体时效钢中 SiC 添加对磨损率( $K_c$ )和腐蚀电流密度( $I_{corr}$ )的影响<sup>[32]</sup>

Fig. 5 Microstructure and three-dimensional atom probe tomography (3D-APT) analysis of heterostructural Fe-19Ni-5Ti maraging steel by AM as well as effects of graded materials and composite particle reinforcement phase on comprehensive properties. (a) Optical micrographs and 3D-APT as well as magnified view of precipitated phase and composition concentration distribution<sup>[11]</sup>; (b) mechanical properties of graded materials by AM<sup>[48,55,60-62]</sup>; (c) effects of composite particle reinforcement phase on tensile strength and elongation of maraging steel by AM<sup>[32,36,63]</sup>; (d) effects of SiC addition on wear rate ( $K_c$ ) and corrosion current density ( $I_{corr}$ ) in maraging steel by AM<sup>[32]</sup>

### 3.2 功能梯度结构马氏体时效钢

Tan 等<sup>[48]</sup>基于混合增材制造技术,制备了铜和马氏体时效钢(Cu-18Ni300)双金属材料,发现当激光扫描速为 800 mm/s 时,Cu 和马氏体基体之间的界面结合效果最佳,在 Cu 和马氏体时效钢之间形成了含有 30~40 μm 宽的扩散区域的冶金界面结合区。图 4(c)所示为增材制造功能梯度结构马氏体时效钢的技术路线和热影响区示意图。弯曲测试结果显示,断裂端口均在 Cu 侧,且弯曲强度和弯曲应变分别为 550 MPa 和 35%,进一步说明了 Cu 和马氏体基体之间良好的界面结合,且该功能梯度双金属材料表现出良好的综合力学性能。

Bai 等<sup>[55]</sup>使用 LPBF 在 CrMn 钢的顶部成形了马氏体时效钢梯度材料,在两种不同的材料之间形成了

一个宽度约为 130 μm 的热扩散界面,界面结合良好。此外,CrMn-18Ni300 功能梯度材料结合了铸造态 CrMn 钢的高塑性和 LPBF 成形马氏体时效钢的高强度,表现出了较高的综合性能,如图 5(b)所示。

Kučerová 等<sup>[61]</sup>通过 LPBF 技术制备了 CMnAlNb-18Ni300 双金属材料,综合性能优异,强度与延伸率均介于铸造态 CMnAlNb 和 LPBF 成形 18Ni300 之间;在两种金属界面处形成了宽度约为 170 μm 的热影响区,该区域的维氏硬度明显高于单一金属 18Ni300 马氏体时效钢或 CMnAlNb 钢,无扩散区域的维氏硬度均小于 400 HV,而热影响区的维氏硬度为 480~500 HV。能谱仪(EDS)分析结果表明,合金元素的浓度在相邻区域之间存在显著差异,界面处 Al、Ni 和 Co 元素的分布发生波动,导致扩散界面

硬度的增加。

此外,研究人员还通过增材制造技术在 H13 模具钢顶部成形了梯度结构马氏体时效钢<sup>[60, 62]</sup>,虽然抗拉强度比单一马氏体时效钢低,但综合力学性能良好,延伸率大于 20%;相对于 LPBF 直接成形的 H13 钢(延伸率 < 1.5%),MS-H13 功能梯度结构钢的延伸率提高了 92%<sup>[50]</sup>,且界面处形成了宽度约为 200 μm 的热影响区,具有良好的界面结合。

以上研究表明,增材制造将两种物理特性不同的金属材料结合在一起,可提升力学性能,并实现多种综合性能。

## 4 马氏体时效钢的复合颗粒增强

在马氏体时效钢粉末中添加陶瓷粉末颗粒进行增材制造,可制备颗粒强化的马氏体时效钢复合材料,其具有高强度、高耐磨性等特点。马氏体基体具有良好的延伸率,这为马氏体时效钢粉末复合陶瓷颗粒的开发提供了可能,避免了马氏体时效钢在成形过程中萌生裂纹。

研究表明,马氏体时效钢中添加 SiC 等颗粒能够提高粉末对激光的吸收率<sup>[32]</sup>,且不存在湿润性问题。因此,在马氏体钢粉末中添加如 WC、TiC 和 SiC 等颗粒,可实现马氏体钢基体的强化。Kang 等<sup>[63]</sup>通过 LPBF 成功制备了 MS/WC 复合材料。结果表明,成形样品的致密度超过 99%;WC 在基体中呈均匀分布状态,与马氏体时效钢基体之间发生了扩散,提高了界面结合强度。此外,WC 的添加改善了 LPBF 成形件的表面质量。Liu 等<sup>[36]</sup>通过 LPBF 制造了质量分数为 5% 的 TiC/AISI 420 马氏体不锈钢复合材料。结果表明,在高能量密度(85.6 J/mm<sup>3</sup>)条件下,试样的综合力学性能最佳,均高于铸造态马氏体不锈钢。此外,在马氏体基体中添加体积分数为 3% 的 SiC 颗粒能够有效提高马氏体时效钢的强度,其抗拉强度可达 1600 MPa,延伸率大于 8%,如图 5(c) 所示。谭超林<sup>[32]</sup>对增材制造马氏体时效钢与 SiC 复合材料的耐磨性和耐蚀性能进行了研究,当 SiC 含量(体积分数)大于 6% 时,磨损率降低 20% 以上;体积分数为 9% 的 SiC 添加后耐腐蚀性能的改善最为显著,这主要归因于 SiC 的加入提高了整体材料的平均腐蚀电位,如图 5(d) 所示。

以上研究说明,复合颗粒增强相对提升增材制造马氏体时效钢的耐磨性和耐腐蚀等性能有明显效果,优化了增材制造马氏体时效钢的力学性能并拓宽了其应用范围。

## 5 应用

随着激光增材制造技术的改进与成熟,其在制造复杂结构零件、模具和其他产品等方面有广泛的应用。激光熔覆技术也被应用于一些受损零部件的修复,所

修复的构件能够满足实际的生产需要。近年来,激光熔覆增材制造技术在金属表面涂层上也得到了应用,但在马氏体钢表面涂层等方面的应用研究相对较少。

### 5.1 激光选区熔化制造随形冷却模具

复杂冷却系统设计是模具设计中的关键步骤。对于传统机加工制造的模具,其冷却水路只能局限于相对简单的结构。为了解决这一问题,激光增材制造随形冷却结构模具应运而生<sup>[64]</sup>。增材制造复杂内部冷却通道模具可有效避免交叉钻孔的限制。根据模具的尺寸和形状来设计内部水路通道,可提高模具散热的均匀性。因此,LPBF 技术成形的模具具有成形精度高、冷却效率高和节省原材料的优点。目前,增材制造马氏体时效钢主要应用于随形冷却模具的制造中。

Bai 等<sup>[65]</sup>基于设计的三维冷却通道,以 18Ni300 马氏体时效钢为原材料,使用 LPBF 技术成形了随形冷却模具,如图 6(a) 所示。结果表明,其冷却效果比传统直线型水路模具的优良。此外,增材制造模具钢中的水路通道在注塑生产的过程中能够更好地使模具均匀快速冷却,提高了生产效率,延长模具的使用寿命。注塑制品的冷却时间及其表面温度分布是衡量注塑模具冷却能力的标准<sup>[66]</sup>。黄玉山<sup>[66]</sup>基于计算机辅助工程(CAE)模拟,结合实验研究了随形冷却模具通道对冷却效果的影响,发现相邻水道间距、水道中心到模具表面的距离以及水道直径均会影响注塑模的冷却时间。相邻水道间距对冷却时间的影响最大,其次为水道中心到模具表面的距离,影响最小的是水道直径。当相邻水道之间的距离变大时,注塑制品的冷却时间与注塑制品的温差都增大,如图 6(b) 所示。同样地,当水路与模具表面的距离增加时,注塑制品所需的冷却时间和表面温差也变大。而水路直径大小并不能完全决定注塑制品的冷却速率与表面温差,因为这与供给水压有关<sup>[66]</sup>。因此,如果增大冷却水路的直径,还需要相应地改变冷却水供给的压力,这样才能增强冷却能力。

### 5.2 激光定向能量沉积修复

传统金属模具修复技术存在周期长、效率低和精度难以控制等问题。增材制造修复技术为以上问题的解决提供了可能。与传统的修复技术相比,增材制造修复技术具有以下特点:1)修复面积小,可对裂纹产生部位或磨损部位进行修复;2)后期的加工量小,修复精度高;3)修复成本低,修复周期短<sup>[68]</sup>。

张伟等<sup>[67]</sup>基于激光增材制造修复技术对 2Cr13 马氏体不锈钢汽轮机叶片冲蚀区进行了修复和合金强化,修复后的叶片外观与受损前完全一致,表面质量高,如图 6(c) 所示。研究人员在修复件中截取试样进行其微观组织结构的研究,发现修复层与 2Cr13 马氏体不锈钢基体之间结合紧密,没有裂纹和孔隙等缺陷出现。显微组织研究表明,修复层由过饱和固溶体枝晶(Fe, C, Cr)和枝晶间碳化物(CrC)组成。合金强化



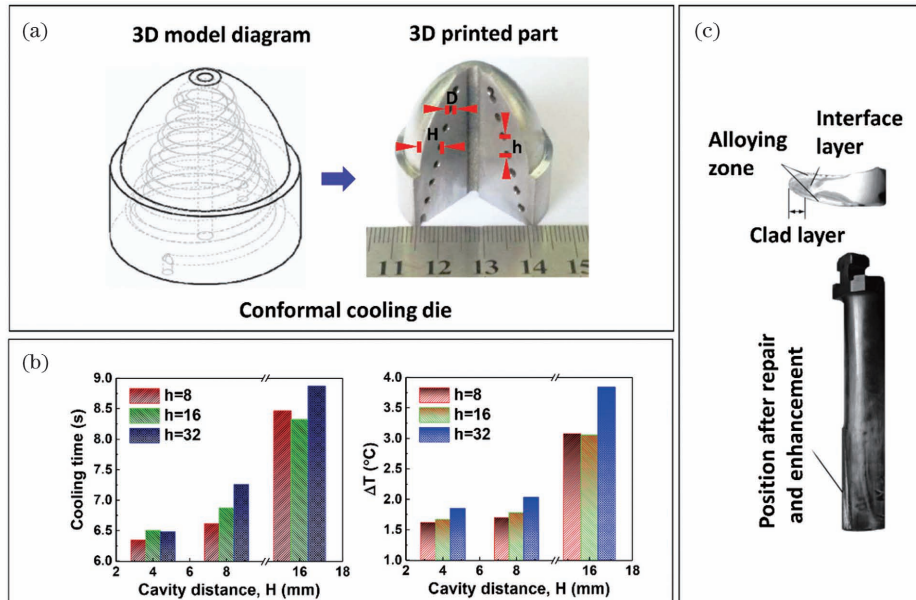


图 6 增材制造马氏体时效钢在随形冷却模具以及激光熔覆修复技术中的应用。(a)螺旋形随形冷却通道模具的三维设计和 LPBF 成形的 18Ni300 马氏体时效钢模具(机加工后)<sup>[65]</sup>; (b)随形冷却模具的通道型腔间距和水道间距对冷却时间和表面温差的影响<sup>[66]</sup>; (c)激光熔覆修复和合金强化后的 2Cr13 马氏体不锈钢叶片冲蚀区和叶片修复区的横截面<sup>[67]</sup>

Fig. 6 Applications of AM maraging steel in conformal cooling die and laser cladding repair technology. (a) Three-dimensional design of mold with spiral conformal cooling channels and LPBF fabricated 18Ni300 maraging steel mold (after mechanical finishing)<sup>[65]</sup>; (b) effects of channel cavity spacing and waterway spacing on cooling time and surface temperature difference of conformal cooling die<sup>[66]</sup>; (c) cross sections of erosion zone and repaired zone of laser cladding repaired and alloy strengthened 2Cr13 martensitic stainless steel blade<sup>[67]</sup>

后,修复层组织为过饱和固溶体枝晶(Fe, C, W, Cr)、网络状(Fe, C, W)共晶以及 Fe<sub>3</sub>C、WC 和 W<sub>2</sub>C 组成;修复层和合金强化层的耐磨损性能比叶片基体分别提高了 1 倍和 3 倍以上。修复后的叶片性能优于修复前原始叶片的性能,其使用寿命得到显著提高<sup>[67]</sup>。

黄弋力等<sup>[69-70]</sup>还研究了保护气体和选用焊料对 2Cr13 叶片修复技术的影响,发现当保护气体为体积比为 9:1 的 Ar、O<sub>2</sub> 混合气体时,焊缝良好,水轮机叶片的修复质量达到要求。除此以外,研究人员还研究了激光熔覆司太立(Stellite 6)合金粉末(成分为 Fe-1.4C-25Cr-2Si-2Mn-1Mo-3Ni-3W)用于 2Cr13 马氏体不锈钢叶片修复的工艺,熔覆层显微组织显示,合金呈枝晶状且垂直于熔覆层与基体的结合面生长,熔覆层最大厚度可达 2 mm。激光熔覆层组织均匀,未出现裂纹、夹杂和未熔合等缺陷<sup>[69]</sup>。以上研究结果为大型水轮机马氏体不锈钢叶片空蚀的局部补焊修复提供了参考<sup>[70]</sup>。

### 5.3 激光熔覆制备表面涂层

材料在服役过程中可能出现腐蚀和磨损等问题,这极大地削弱了其服役可靠性,因此需要进行表面涂层处理或改性<sup>[71]</sup>。马氏体不锈钢具有良好的力学性能、耐蚀性和耐磨损性能等。因此,一方面,马氏体不锈钢可作为涂层原料,用于制备其他铁基金属材料的表面涂层。目前,铁基金属材料涂层主要用在 420、431 和时效硬化马氏体不锈钢上<sup>[72-74]</sup>。Guo 等<sup>[75]</sup>采

用激光熔覆工艺制备了铁基合金(成分为 Fe-13Cr-2Ni-1Si-1B-0.5V-0.8Mo-0.8C)涂层,研究了激光熔覆铁基马氏体不锈钢涂层的组织特征和力学性能,发现热处理后,马氏体枝晶基体保留,枝晶中析出大量新碳化物颗粒,枝晶间碳化物颗粒的尺寸增大,Cr 含量增加;由于枝晶中新析出的碳化物颗粒的硬化作用,涂层的抗拉强度由 450 MPa 提高到 550 MPa。Li 等<sup>[76]</sup>采用激光熔覆技术研制了 Nb 含量(质量分数)为 0~1.0% 的马氏体不锈钢涂层,发现加入质量分数为 0.5% 的 Nb 后,马氏体不锈钢激光涂层的性能最佳,其具有较高的强度(1780 MPa)和延展性(10.5%),耐腐蚀性能得到提高,这是固溶、微观结构细化和纳米沉淀共同作用的结果。

另一方面,以马氏体钢作为基体,进行激光表面涂层处理,可显著提高马氏体钢的服役寿命<sup>[75-76]</sup>。王浩等<sup>[71]</sup>使用激光熔覆技术在一种典型铁素体/马氏体钢表面成功制备出了单一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层。研究发现,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的熔覆区微观组织均匀,主要由细小的板条状马氏体组成,而远离样品表面的区域由细小的板条状马氏体组成;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的熔覆区硬度为 363 HV,明显高于基体(262 HV)。该方法为改善马氏体钢在液态铅铋环境下的耐磨性能提供了可能。Wu 等<sup>[77]</sup>采用激光熔化沉积(LMD)技术,在还原活化铁素体/马氏体(RAFM)钢上沉积了 90W-10Cr 涂层,该涂层与 RAFM 钢基体具有良好的冶金结合。由于

基体的稀释作用,钨钢接头的成分、组织及相沿沉积方向发生了渐变,这有利于降低钨钢接头的热应力。

传统刹车盘的制备材料通常为灰铸铁,其优点在于其制备成本低,容易加工;缺点是活性高、极易发生氧化。为了保障刹车盘良好的制动能力和散热性并降低磨损率等,刹车盘在投入使用前需要进行表面涂层处理。激光送粉金属增材制造在汽车刹车盘表面涂层处理中的应用能够有效减少制动粉尘的产生,同时能够提升刹车盘的使用寿命和安全性能。如德国 CHIRON Group 公司发明的制动盘涂层金属增材制造打印系统(AM Coating)可在刹车盘表面涂覆两个保护层,这种表面涂覆处理能够有效防止刹车盘被腐蚀,降低其磨损率,减少细小灰尘的产生。与传统标准激光金属沉积技术相比,上述 AM Coating 的创新性在于:金属粉末颗粒被吹入激光束中熔化,而不是在熔池中熔化。因此,这种激光涂覆方法可实现更高的涂覆速度和更好的层附着力,更适用于制动盘的表面涂层制备,也适用于马氏体时效钢涂层的制备。

## 6 总结与展望

增材制造技术与马氏体时效钢的结合突破了传统工艺的限制,在模具制造行业展现出了巨大的发展前景。增材制造马氏体时效钢力学性能以及模具成形质量和精度的提升,使得高性能、高质量模具钢的增材制造成为可能。为了提升成形件的力学性能和成形质量,可优化激光工艺参数如功率、扫描速度和打印间距等;除此之外,还可通过后处理工艺如热处理和热等静压等消除残余应力、微裂纹等缺陷。与传统增材制造马氏体时效钢相比,增材制造异质结构马氏体时效钢的力学性能更加优异。增材制造快速冷却和循环加热使得增材制造马氏体时效钢的性能得到大幅度提升。复合颗粒增强相的加入能够提高增材制造马氏体时效钢的综合性能如耐腐蚀性、耐磨性等。此外,特殊陶瓷增强相,如 SiC 等颗粒,能够提高粉末对激光的吸收率,且不存在湿润性问题。功能梯度结构马氏体时效钢的增材制造进一步丰富了马氏体时效钢的力学性能,拓宽了增材制造马氏体时效钢的应用范围。最后,增材制造模具钢在随形冷却模具制备和修复领域中的应用说明增材制造技术正在向更加智能、高效和节能的方向发展,可实现受损模具的快速、精准和低成本修复。

然而,还需对增材制造马氏体时效钢开展更深的研究。在成分设计方面,马氏体时效钢的粉末元素种类较多(多于 7 种),以 Ni、Co 和 Ti 等贵金属为主,因此开发低成本和高性能的粉末是增材制造马氏体时效钢研究的新方向。机器学习在材料学研究领域发挥着重要的作用,未来可以利用机器学习的优势来辅助设计马氏体时效钢合金成分、优化工艺参数和预测马氏体时效钢的  $M_s$  等。在工艺优化方面,降低激光功

率和提高扫描速度可提高模具钢增材制造效率并降低成本。在性能提升方面,增材制造马氏体时效钢的微观组织结构为柱状晶,组织结构差异性较大,导致成形方向与扫描方向上的力学性能呈各向异性,这也是未来增材制造马氏体时效钢需要解决的问题。调控打印件的扫描策略、控制能量输出以及预热基板等可避免以上缺陷和不希望出现的组织的形成。虽然复合颗粒增强相的添加能够有效提高马氏体时效钢的强度,但是马氏体时效钢与陶瓷颗粒的复合会导致材料的塑性下降。因此,马氏体时效钢中复合颗粒增强相的添加应当控制在适量的范围内,避免大量脆性相的形成。此外,设计和增材制造异质、梯度等特殊结构,有望解决马氏体时效钢复合材料的强塑性协调问题。

## 参 考 文 献

- [1] 谭超林,周克崧,马文有,等. 激光增材制造成型马氏体时效钢研究进展[J]. 金属学报, 2020, 56(1): 36-52.  
Tan C L, Zhou K S, Ma W Y, et al. Research progress of laser additive manufacturing of maraging steels[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(1): 36-52.
- [2] 文世峰,季宪泰,周燕,等. 激光选区熔化成形模具钢的发展现状及前景[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011404.  
Wen S F, Ji X T, Zhou Y, et al. Development status and prospect of selective laser melting of mould steels[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011404.
- [3] Armillotta A, Baraggi R, Fasoli S. SLM tooling for die casting with conformal cooling channels[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2014, 71(1/2/3/4): 573-583.
- [4] Chen H Y, Gu D D, Dai D H, et al. Microstructure and composition homogeneity, tensile property, and underlying thermal physical mechanism of selective laser melting tool steel parts[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 682: 279-289.
- [5] Tan C L, Zhou K S, Ma W Y, et al. Microstructural evolution, nanoprecipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted high-performance grade 300 maraging steel[J]. Materials & Design, 2017, 134: 23-34.
- [6] Jäggle E A, Choi P P, van Humbeeck J, et al. Precipitation and austenite reversion behavior of a maraging steel produced by selective laser melting[J]. Journal of Materials Research, 2014, 29(17): 2072-2079.
- [7] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S, et al. Additive manufacturing of metallic components-Process, structure and properties [J]. Progress in Materials Science, 2018, 92: 112-224.
- [8] Fayazfar H, Salarian M, Rogalsky A, et al. A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: process parameters, microstructure and mechanical properties [J]. Materials & Design, 2018, 144: 98-128.
- [9] 陈雷,周菲,张亮,等. 选区激光熔化成形 M300 马氏体时效钢的性能优化[J]. 金属热处理, 2019, 44(12): 136-139.  
Chen L, Zhou F, Zhang L, et al. Performance optimization of maraging steel M300 formed by selective laser melting[J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(12): 136-139.
- [10] 应俊龙,巢昺轩,蒋克全,等. 超高强度钢的发展及展望[J]. 新技术新工艺, 2018, (12): 1-4.  
Ying J L, Chao B X, Jiang K Q, et al. Development and prospect of ultra high strength steel[J]. New Technology & New Process, 2018, (12): 1-4.
- [11] Kürnsteiner P, Wilms M B, Weisheit A, et al. High-strength Damascus steel by additive manufacturing [J]. Nature, 2020, 582(7813): 515-519.

- [12] Kürnsteiner P, Wilms M B, Weisheit A, et al. Massive nanoprecipitation in an Fe-19Ni-xAl maraging steel triggered by the intrinsic heat treatment during laser metal deposition [J]. *Acta Materialia*, 2017, 129: 52-60.
- [13] Cyr E, Lloyd A, Mohammadi M. Tension-compression asymmetry of additively manufactured Maraging steel [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2018, 35: 289-294.
- [14] Bai Y C, Yang Y Q, Wang D, et al. Influence mechanism of parameters process and mechanical properties evolution mechanism of maraging steel 300 by selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 703: 116-123.
- [15] Mooney B, Kourousis K I, Raghavendra R. Plastic anisotropy of additively manufactured maraging steel: influence of the build orientation and heat treatments [J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25: 19-31.
- [16] He Y, Yang K, Sha W. Microstructure and mechanical properties of a 2000 MPa grade co-free maraging steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36(9): 2273-2287.
- [17] Sha W, Malinov S. Titanium alloys: modelling of microstructure, properties and applications [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009.
- [18] Tang Y T, Panwisawas C, Ghossoub J N, et al. Alloys-by-design: application to new superalloys for additive manufacturing [J]. *Acta Materialia*, 2021, 202: 417-436.
- [19] Platl J, Leitner H, Turk C, et al. Determination of martensite start temperature of high-speed steels based on thermodynamic calculations [J]. *Steel Research International*, 2020, 91(8): 2000063.
- [20] Ishida K. Calculation of the effect of alloying elements on the  $M_s$  temperature in steels [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, 220(1/2): 126-131.
- [21] 张山纲. 应用余氏经验电子理论计算马氏体开始转变温度  $M_s$  [J]. *材料热处理学报*, 2004, 25(4): 53-56, 96.  
Zhang S G. Calculation of martensite start temperature  $M_s$  by Yu's empirical electron theory of solid and molecule [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2004, 25(4): 53-56, 96.
- [22] 侯哲哲, 武建军. 人工神经网络预测马氏体开始转变点  $M_s$  [J]. *材料热处理学报*, 2004, 25(6): 104-106, 114.  
Hou Z Z, Wu J J. Application of artificial networks in the prediction of martensite start temperature [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2004, 25(6): 104-106, 114.
- [23] 孙雅萍. 关于马氏体相变特点的讨论 [J]. *成都大学学报(自然科学版)*, 1996, 15(2): 18-22.  
Sun Y P. Discussion on the characteristics of martensitic transformation [J]. *Journal of Chengdu University (Natural Science Edition)*, 1996, 15(2): 18-22.
- [24] Nedjad S H, Garabagh M R M, Ahmadabadi M N, et al. Effect of further alloying on the microstructure and mechanical properties of an Fe-10Ni-5Mn maraging steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 473(1/2): 249-253.
- [25] Zhao X, Song B, Zhang Y J, et al. Decarburization of stainless steel during selective laser melting and its influence on Young's modulus, hardness and tensile strength [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 647: 58-61.
- [26] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S, et al. Additive manufacturing of metallic components-process, structure and properties [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 92: 112-224.
- [27] 张争艳, 楚蓓蓓, 王磊, 等. SLM 工艺参数对 316L 不锈钢试件拉伸性能的影响 [J]. *河北工业大学学报*, 2019, 48(6): 1-5.  
Zhang Z Y, Chu B B, Wang L, et al. Effects of process parameters on tensile property of 316L stainless steel parts by selective laser melting [J]. *Journal of Hebei University of Technology*, 2019, 48(6): 1-5.
- [28] Badrossamay M, Childs T H C. Further studies in selective laser melting of stainless and tool steel powders [J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2007, 47(5): 779-784.
- [29] Damiens A, Bonnefoy H, Titeux I. Influence of processing parameters on mechanical and fatigue properties of 316L steel manufactured by selective laser melting [J]. *Welding in the World*, 2020, 64(8): 1321-1328.
- [30] 余晨帆, 赵聪聪, 张哲峰, 等. 选区激光熔化 316L 不锈钢的拉伸性能 [J]. *金属学报*, 2020, 56(5): 683-692.  
Yu C F, Zhao C C, Zhang Z F, et al. Tensile properties of selective laser melted 316L stainless steel [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(5): 683-692.
- [31] Tan C L, Zhou K S, Kuang M, et al. Microstructural characterization and properties of selective laser melted maraging steel with different build directions [J]. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2018, 19(1): 746-758.
- [32] 谭超林. 选区激光熔化成型马氏体时效钢及其复合、梯度材料研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2019.  
Tan C L. Selective laser melting of maraging steel and its composite, gradient materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [33] Bai Y C, Wang D, Yang Y Q, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of maraging steel by selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 760: 105-117.
- [34] Yin S, Chen C Y, Yan X C, et al. The influence of aging temperature and aging time on the mechanical and tribological properties of selective laser melted maraging 18Ni-300 steel [J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 592-600.
- [35] Kempen K, Yasa E, Thijs L, et al. Microstructure and mechanical properties of selective laser melted 18Ni-300 steel [J]. *Physics Procedia*, 2011, 12: 255-263.
- [36] Liu Y F, Tang M K, Hu Q, et al. Densification behavior, microstructural evolution, and mechanical properties of TiC/AISI420 stainless steel composites fabricated by selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2020, 187: 108381.
- [37] Dehghi S, Ghoncheh M H, Hadadzadeh A, et al. The role of titanium on the microstructure and mechanical properties of additively manufactured C300 maraging steels [J]. *Materials & Design*, 2020, 194: 108965.
- [38] Li K, Wei L, An B, et al. Aging phenomenon in low lattice-misfit cobalt-free maraging steel: Microstructural evolution and strengthening behavior [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 739: 445-454.
- [39] Shamsdini S, Shakerin S, Hadadzadeh A, et al. A trade-off between powder layer thickness and mechanical properties in additively manufactured maraging steels [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 776: 139041.
- [40] Alam M K, Mehdi M, Urbanic R J, et al. Mechanical behavior of additive manufactured AISI 420 martensitic stainless steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 773: 138815.
- [41] Yao Y Z, Huang Y H, Chen B, et al. Influence of processing parameters and heat treatment on the mechanical properties of 18Ni300 manufactured by laser based directed energy deposition [J]. *Optics & Laser Technology*, 2018, 105: 171-179.
- [42] Yang K, Qu W S, Kong F Y, et al. Effects of solution treatment temperature on grain growth and mechanical properties of high strength 18% Ni cobalt free maraging steel [J]. *Materials Science and Technology*, 2003, 19(1): 117-124.
- [43] Campanelli S L, Contuzzi N, Ludovico A D. Manufacturing of 18 Ni maraging 300 steel samples by selective laser melting [J]. *Advanced Materials Research*, 2009, 83/84/85/86: 850-857.
- [44] Casalino G, Campanelli S L, Contuzzi N, et al. Experimental investigation and statistical optimisation of the selective laser melting process of a maraging steel [J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 65: 151-158.
- [45] Hermann Becker T, Dimitrov D. The achievable mechanical properties of SLM produced maraging steel 300 components [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2016, 22(3): 487-494.
- [46] Casati R, Lemke J, Tuissi A, et al. Aging behaviour and mechanical performance of 18-Ni 300 steel processed by selective

- laser melting[J]. *Metals*, 2016, 6(9): 218.
- [47] 周隐玉, 王飞, 薛春. 3D 打印 18Ni300 模具钢的显微组织及力学性能[J]. *理化检验(物理分册)*, 2016, 52(4): 243-246.
- Zhou Y Y, Wang F, Xue C. Microstructure and mechanical properties of 3D printing 18Ni300 die steel[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)*, 2016, 52(4): 243-246.
- [48] Tan C L, Zhou K S, Ma W Y, et al. Interfacial characteristic and mechanical performance of maraging steel-copper functional bimetal produced by selective laser melting based hybrid manufacture[J]. *Materials & Design*, 2018, 155: 77-85.
- [49] Kučerová L, Zetková I, Jandová A, et al. Microstructural characterisation and in situ straining of additive-manufactured X3NiCoMoTi 18-9-5 maraging steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 750: 70-80.
- [50] Lee J, Choe J, Park J, et al. Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of selective laser melted H13 tool steel under varying conditions[J]. *Materials Characterization*, 2019, 155: 109817.
- [51] Damon J, Hanemann T, Dietrich S, et al. Orientation dependent fatigue performance and mechanisms of selective laser melted maraging steel X3NiCoMoTi18-9-5 [J]. *International Journal of Fatigue*, 2019, 127: 395-402.
- [52] Li J N, Wang X L, Qi W J, et al. Laser nanocomposites-reinforcing/manufacturing of SLM 18Ni300 alloy under aging treatment[J]. *Materials Characterization*, 2019, 153: 69-78.
- [53] Li S L, Liu M M, Ren Y, et al. Hydrogen embrittlement behaviors of additive manufactured maraging steel investigated by in situ high-energy X-ray diffraction[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 766: 138341.
- [54] Mooney B, Kourousis K I, Raghavendra R, et al. Process phenomena influencing the tensile and anisotropic characteristics of additively manufactured maraging steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 745: 115-125.
- [55] Bai Y C, Zhao C L, Zhang Y, et al. Microstructure and mechanical properties of additively manufactured multi-material component with maraging steel on CrMn steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, 802: 140630.
- [56] Zhao X, Dong S Y, Yan S X, et al. The effect of different scanning strategies on microstructural evolution to 24CrNiMo alloy steel during direct laser deposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 771: 138557.
- [57] Shamsdini S, Ghoncheh M H, Sanjari M, et al. Plastic deformation throughout strain-induced phase transformation in additively manufactured maraging steels [J]. *Materials & Design*, 2021, 198: 109289.
- [58] Tan C L, Chew Y, Duan R X, et al. Additive manufacturing of multi-scale heterostructured high-strength steels[J]. *Materials Research Letters*, 2021, 9(7): 291-299.
- [59] Tan C L, Chew Y, Weng F, et al. Superior strength-ductility in laser aided additive manufactured high-strength steel by combination of intrinsic tempering and heat treatment [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2021, 16(4): 460-480.
- [60] Shakerin S, Hadadzadeh A, Amirkhiz B S, et al. Additive manufacturing of maraging steel-H13 bimetals using laser powder bed fusion technique[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 29: 100797.
- [61] Kučerová L, Zetková I, Jeníček Š, et al. Hybrid parts produced by deposition of 18Ni300 maraging steel via selective laser melting on forged and heat treated advanced high strength steel[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101108.
- [62] Azizi H, Ghiaasiaan R, Prager R, et al. Metallurgical and mechanical assessment of hybrid additively-manufactured maraging tool steels via selective laser melting [J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 27: 389-397.
- [63] Kang N, Ma W Y, Héraud L, et al. Selective laser melting of tungsten carbide reinforced maraging steel composite [J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 22: 104-110.
- [64] Oter Z C, Coskun M, Akca Y, et al. Benefits of laser beam based additive manufacturing in die production[J]. *Optik*, 2019, 176: 175-184.
- [65] Bai Y C, Yang Y Q, Xiao Z F, et al. Selective laser melting of maraging steel: mechanical properties development and its application in mold [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2018, 24(3): 623-629.
- [66] 黄玉山. 选区激光熔化随形冷却模具设计及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- Huang Y S. The design and property of conformal cooling channels fabricated by selective laser melting[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [67] 张伟, 姚建华, 董辰辉, 等. 汽轮机叶片冲蚀区的激光修复与强化[J]. *动力工程*, 2008, 28(6): 967-971.
- Zhang W, Yao J H, Dong C H, et al. Repairing and strengthening of eroded turbine blades by laser technology[J]. *Journal of Power Engineering*, 2008, 28(6): 967-971.
- [68] 舒宗富, 黄春平, 林鑫, 等. 钢的激光增材制造研究进展及前景展望[J]. *精密成形工程*, 2019, 11(4): 81-88.
- Shu Z F, Huang C P, Lin X, et al. Research progress and prospect of laser additive manufacturing of steel[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2019, 11(4): 81-88.
- [69] 黄弋力, 朱平, 孟氢钡. 司太立合金激光增材制造用于 2Cr13 叶片的修复技术研究[J]. *电焊机*, 2019, 49(11): 84-87.
- Huang Y L, Zhu P, Meng Q B. Research on repair technology of 2Cr13 blade by stellite alloy laser additive manufacturer[J]. *Electric Welding Machine*, 2019, 49(11): 84-87.
- [70] 荀维杰, 胡伟, 王丽红. 马氏体不锈钢水轮机叶片补焊修复工艺[J]. *电焊机*, 2016, 46(7): 79-82.
- Gou W J, Hu W, Wang L H. Repairing welding technology of turbine blade of martensitic stainless steel[J]. *Electric Welding Machine*, 2016, 46(7): 79-82.
- [71] 王浩, 柴林江, 赵可, 等. 铁素体马氏体钢表面激光熔覆  $Al_2O_3$  和  $Al_2O_3/FeCrNi$  涂层的组织与性能研究[J]. *原子能科学技术*, 2021, 55(S2): 249-255.
- Wang H, Chai L J, Zhao K, et al. Microstructure and property of  $Al_2O_3$  and  $Al_2O_3/FeCrNi$  coating prepared on ferritic/martensitic steel by pulsed laser cladding [J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2021, 55(S2): 249-255.
- [72] 朱红梅, 胡际鹏, 李柏春, 等. 铁基材料表面激光熔覆不锈钢涂层的研究进展[J]. *表面技术*, 2020, 49(3): 74-84.
- Zhu H M, Hu J P, Li B C, et al. Research progress of laser cladding stainless steel coating on Fe-based substrate [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(3): 74-84.
- [73] Alam M K, Edrisy A, Urbanic J, et al. Microhardness and stress analysis of laser-cladded AISI 420 martensitic stainless steel[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(3): 1076-1084.
- [74] Huang Z L, Wang G, Wei S P, et al. Process improvement in laser hot wire cladding for martensitic stainless steel based on the Taguchi method[J]. *Frontiers of Mechanical Engineering*, 2016, 11(3): 242-249.
- [75] Guo W M, Li X Q, Ding N, et al. Microstructure characteristics and mechanical properties of a laser cladded Fe-based martensitic stainless steel coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 408: 126795.
- [76] Li B C, Zhu H M, Qiu C J, et al. Development of high strength and ductile martensitic stainless steel coatings with Nb addition fabricated by laser cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 832: 154985.
- [77] Wu B D, Liu X, Li J F, et al. Tungsten-chromium coatings on reduced activation ferritic/martensitic steels prepared by laser melting deposition process [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2021, 543: 152573.

# Progress on Additive Manufacturing of Maraging Steel

Li Hu, Zhao Weijiang, Li Ruidi<sup>\*,</sup>, Liu Yong<sup>\*</sup>

State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Research Institute of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

## Abstract

**Significance** As advanced high strength steel, maraging steel is mainly used in the fields of aviation, atomic energy, and high-end tooling. The traditional methods for the preparation of maraging steel including cold rolling, homogenizing treatment, solution treatment and aging are complex, time-consuming and costly. Additive manufacturing (AM) has a wide application in the forming of complex shaped parts, which mainly depends on its flexibility, parameter controllability, and high cooling rate. AM can provide an effective way to promote martensite transformation, grain refinement, and forming of complex internal cavity structural molds.

The combination of AM technology and maraging steel has great advantages in realizing personalized customization and reducing subsequent processing. The AM of maraging steel opens a new direction for the preparation of high-end die steel. However, it has complicated solidification metallurgy and solid phase transformation behaviors, although maraging steel fabricated by AM has excellent strength, toughness, hardness, corrosion resistance, and wear resistance. Therefore, it is of great significance to deeply understand the correlation among process, composition, and microstructure of maraging steel fabricated by AM.

To improve the mechanical properties of maraging steel fabricated by AM, the post-treatment methods mainly including heat treatment and hot isostatic pressing (HIP) are used, which can effectively decrease the internal defects of forming parts and reduce the internal stress, the porosity, and the un-melted powder particles. However, the maraging steel fabricated by AM has anisotropic mechanical properties along the building direction and the scanning direction. Therefore, the process and properties of maraging steel fabricated by AM need to be further studied.

With the maturity of laser AM technology and the improvement of mechanical properties of building parts, the AM of maraging steel is more widely used in industry and daily life. Laser cladding AM technology has also been applied to metal surface coating, but the research of laser cladding AM technology on coating is relatively less. Above all, the review and prospect of the AM of maraging steel are important in guiding the development of maraging steel with high-performance by AM and regulating of microstructures.

**Progress** The advances in the improvement of mechanical properties, the post-treatment technology, and the microstructural control of maraging steel are reviewed. Table 1 summarizes the typical mechanical properties of maraging steel fabricated by AM in recent years. There are many researches on additive manufacturing of maraging steel. Bai's research showed that with the increase of solid solution temperature, the hardness and strength of maraging steel were significantly improved with the formed  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Mo}$  and  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  precipitation. Tan *et al.* eliminated the residual pores of parts by HIP. Compared with that of the as-fabricated parts, the porosity of the maraging steel treated by HIP is obviously reduced [Figs. 2(d–e)]. Yin *et al.* studied the microstructure of LPBF-18Ni300 maraging steel and found that the very fine cellular structure could improve the hardnesses and other properties of parts [Fig. 2(c)]. According to the transfer mode of powder and the thermal history effect of AM, the heterostructural maraging steel can be obtained. Kurnsteiner successfully prepared Damascus-like maraging steel with a composition of Fe-19Ni-5Ti through direct energy deposition (DED), and the ultimate tensile strength of heterostructural steel was 200 MPa, higher than that of conventional homostructural steel [Figs. 3 and 4(a)]. Tan's research proved that the heterostructural steel could also be obtained by using the alternating layer printing method [Fig. 4(b)]. AM can achieve a variety of comprehensive properties by combining two metal materials together, i. e., functionally graded structural materials [Figs. 4(c) and 5(b)]. The results show that the thermal diffusion interface between two different materials has good interface bonding and mechanical property stability. Particle-reinforced maraging steel composites with high strength and wear resistance can be prepared by adding ceramic powder in maraging steel. It shows that the WC particles can significantly reinforce the maraging steel composites and the excellent comprehensive mechanical properties are obtained.

**Conclusions and Prospects** The AM of maraging steel breaks through the limitation of a traditional process and shows a great prospect in the manufacturing of molds with complex structures. However, further researches on the AM of maraging steel are needed. In terms of composition design, the development of low alloy elements, the reduction of preparation cost, and the development of special powder for the AM of maraging steel become new research contents. On the optimization of process parameters, reducing laser power and improving scanning speed are worth considering for

improve the efficiency and reduce the cost. The microstructure of maraging steel fabricated by AM is dominated in columnar grains, resulting in the mechanical anisotropy between the building direction and the scanning direction, which is also a vital problem to be solved. These defects or undesired microstructures mentioned above can be avoided by controlling the scanning mode of AM in the future, i. e. , controlling the energy output and properly preheating of the substrates. An artificial neural network plays an important role in the field of materials science. In the future, machine learning can also be used to assist the composition design of maraging steel, the optimization of process parameters, and the prediction of initial temperature for martensite transformation ( $M_s$ ).

**Key words** laser technique; additive manufacturing; laser powder bed fusion; maraging steel; die steel; heterogeneous structural steel