

活性气氛对金属材料激光增材制造的作用机制

王大为¹, 董阳平¹, 田艳红², 毕云杰³, 严明^{1*}¹南方科技大学工学院材料科学与工程系, 广东 深圳 518055;²哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001;³季华实验室, 广东 佛山 528200

摘要 激光增材制造(LAM)技术是智能制造的代表性技术之一,同时也是当前用于金属材料增材加工的主流技术。LAM成型的金属产品具有几何自由度高、尺寸精度高、质量和性能好等优势,已在航空航天、生物医药、国防军事等行业中取得了广泛而重要的应用。LAM成型涉及以激光为热源的高温加热过程,因此通常需要对加工区域进行惰性气氛保护,避免空气对金属材料的污染。近几年来,利用 N_2 、Ar- O_2 、Ar- N_2 、Ar- CH_4 等活性保护气氛的LAM技术快速兴起,在多种金属材料的力学性能提升方面取得了令人瞩目的成果,历史性地突破了气氛改性类技术难以影响材料内部的难题。同时,还涌现出在LAM加工前利用活性气氛改性打印原材料的新技术路径。本文针对活性气氛LAM这一颇具前景的新兴技术,阐述了国内外在近年取得的研究进展:从活性气氛保护的LAM加工与LAM原料活性气氛改性处理两大技术方向出发,归纳分析了这一新技术对钢铁、钛合金、铝合金、高熵合金等代表性金属材料的影响,系统比较了材料在力学性能等方面的提升、在组织与成型质量方面的变化,并详细揭示了其作用机理。同时,本文总结了活性气氛LAM技术面临的机遇和挑战,并对进一步明确气氛改性机理、扩展其应用范围提出了相应的展望。

关键词 激光技术; 高性能金属; 增材制造; 3D打印; 活性气氛; 保护气体

中图分类号 TH164 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL202249.1402201

1 引言

增材制造技术又名3D打印技术,是全世界近20年来发展最为蓬勃的先进/智能制造技术之一^[1-2]。我国“中国制造2025”、德国“工业4.0”、美国“America Makes”等国家级战略计划均将增材制造规划为重点发展的智能制造支柱技术^[3-4]。在上述战略的号召下,各国科研机构和企业巨头均已投入大量资源针对增材制造进行理论和应用的研究,并在生物医药、航空航天、国防军事乃至教育教学方面取得了丰硕的成果,形成了大量有价值的应用案例,突破了传统加工技术在几何外形、产品尺寸以及特殊材料成型方面的一系列瓶颈^[3,5-8]。当前,众多的金属、聚合物,乃至陶瓷和金属间化合物材料均可通过增材制造加工为产品,并以结构类材料和部件为实际应用中的主流类别^[9-11]。

增材制造,顾名思义,就是通过“增加”材料的方式成型产品,这也是该技术区别于传统的减材切削、等材铸锻等加工技术的最显著特征^[12]。增材制造加工过程从数字化设计或扫描获得产品的三维模型开始,将

该模型“二维切片”为若干薄层的叠加,并通过数字化制造手段控制增材制造设备逐层“打印”出这些二维切片的几何外形,历经材料的层层叠加,最终得到具有三维结构的完整产品。

金属材料作为发展历史最为悠久、应用面最为广泛的材料之一,自然而然地成为增材制造最早且着重的材料类别^[13-14]。常用的金属材料如钢铁、铝合金、钛合金等在室温下通常具有较高的强度和硬度,因此金属材料的增材塑形往往通过升温软化材料的方式来实现^[10,15-16]。激光作为高能束热源,具有能量集中、功率可调范围大、可实现大范围高几何精度扫描等优势,在金属材料的精密加工中被广泛作为热源使用^[17]。以激光为热源的增材制造技术无需真空加工环境,噪声、烟尘等污染小,且可以实现金属材料高精度、高质量的烧结与熔化成型,已成为增材制造领域最为热门的研究与应用方向之一^[18-19]。如图1所示,激光增材制造(LAM)技术通常以金属粉末或丝材为原料,可分为两大主流发展方向:一类为面向大尺寸、中等精度产品的激光送料技术,如激光熔化沉积/激光近

收稿日期: 2021-12-20; 修回日期: 2022-01-23; 录用日期: 2022-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(51971108)、广东省自然科学基金(2020A1515011373)、先进焊接与连接国家重点实验室开放课题基金(AWJ-22M01)、江苏省科技计划(重点)(K22251901)

通信作者: *yanm@sustech.edu.cn

净成型(LMD/LENS),利用与送料机同步移动的激光束熔化金属原料,逐层沉积凝固,可以较快的速度成型产品;另一类为面向中小尺寸、高精度产品的激光粉末床技术,如激光粉末床熔化/激光选区熔化(LPBF/SLM),通过高定位精度的激光束在一定范围内扫描烧结或熔化预先铺好的金属粉末,实现单层“打印”;之

后重复铺粉-扫描过程直至产品成型,加工速率较慢但尺寸精度极高,适用于几何结构复杂的构件^[4,20]。此两类增材制造在加工中均涉及激光与金属在高温环境下的相互作用,因此通常需要充入特定气体来保护加工区域,避免材料与空气发生有害反应,杜绝不稳定的燃烧飞溅和氧化污染^[21]。

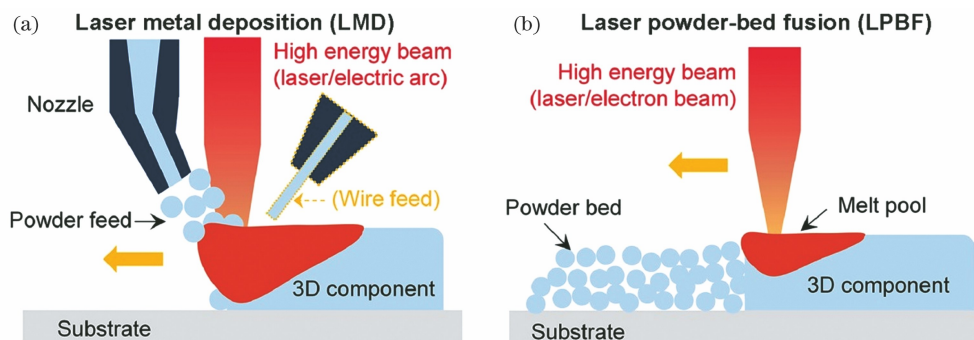


图 1 两类主流 LAM 技术的示意图^[19]。(a) LMD; (b) LPBF

Fig. 1 Schematic of two mainstream categories of LAM technologies^[19]. (a) LMD; (b) LPBF

进入 21 世纪以来,材料科学和工业技术迅猛发展,随之对金属材料提出了更多、更高的要求,如更高的力学性能、更多样的组织与功能性、更低的成本与合金用量等^[4]。LAM 技术天然具有成型精度高、节约原料(近净成型)的优势,同时可通过对激光功率、扫描速度、束斑大小等参数的精确调控,以及灵活调整粉、丝型金属原料成分,最终实现对金属材料的高精度控形控性^[22],其典型的应用案例为加工传统意义上难以锻造、切削的钛合金等材料^[16]。得益于激光扫描过程中极快的加热/凝固速度,成型的金属产品往往具有细小的晶粒组织,且无宏观偏析,在强度、硬度等力学指标方面甚至超过同成分的锻造产品^[10]。作为一项新兴的加工技术,LAM 在提升金属材料性能方面还有很大的潜能等待发掘,其产品疲劳性能等指标上的劣势也亟待弥补。现有的绝大部分 LAM 研究和应用均采用未经特殊修饰的、和传统牌号金属成分完全一致的原料,并在增材打印过程中充入惰性气体(如高纯 Ar)进行保护,确保材料在整个打印过程中只发生物理相变而几乎无化学反应^[23]。然而,采用反应性保护气氛调控金属材料性能的技术已在诸多激光加工实践中得到了广泛应用,如激光表面氮化/氧化等^[24]。在激光加热的高温条件下,金属元素会与保护气氛中的活性成分(如 O、N、C、H 等)发生化学反应,从而改变产品的成分与性能,甚至影响其组织与物相。与此同时,粉末冶金领域也存在活性气氛的应用,例如利用烧结过程中的气氛-金属化学反应来调控烧结后材料的性能^[25-26];亦有研究者对金属粉末原料进行活性气氛处理,预先改变其成分与结构,从而在烧结后得到具有特殊性能或组织的产品^[27]。然而,上述对活性保护气氛的使用几乎都面临着金属与气氛反应不均匀的问题。以最为常见的激光表面氮化/氧化为例,其加工后仅能在产品表面形成一层硬化区域,无法实现整体、均一的性能改变。幸运的

是,LAM 作为一项逐层“叠加”材料的技术,提供了让产品的每层材料均与气氛充分反应、最终实现整体改性的机会。近几年来,世界各地的研究者们针对 LAM 打印或原料制备过程中的保护气氛展开了诸多创新性研究,力求将活性气氛这一重要冶金工具扩展至 LAM 领域。在南方科技大学等研究机构首先利用 Ar-N₂ 复合活性气氛取得纯 Ti 大幅度强韧化的实质性突破之后^[28-29],诸多利用活性气氛 LAM 技术的喜人成果迅速涌现^[30-33]。该技术现已在钛合金、奥氏体不锈钢、高熵合金等多个材料体系取得了显著的力学性能提升,展现了极佳的材料普适性与成本经济性。

本文聚焦近年来兴起的金属材料活性气氛 LAM 技术,阐述了该技术调控材料性能的原理及其在纯 Ti、Ti-6Al-4V (TC4) 合金、奥氏体不锈钢、CoCrFeMnNi 高熵合金等重要金属材料中的成功应用。相较于铸、锻以及惰性气氛下 LAM 成型的金属材料,活性气氛的引入可以显著提升材料的强度、硬度,并可在奥氏体不锈钢、高熵合金等金属体系中形成独特的微观结构,实现材料强度和塑性的同步提升。更难能可贵的是,活性气氛 LAM 技术在扩展至工程应用时几乎不存在门槛,通过合理编制工艺参数、选取活性气氛的种类和配比,就能够有效避免打印性能的恶化,实现无需任何生产设备改造的“无缝升级”。此外,本文还分析了此技术现有的不足,并展望了利用该技术制备具有梯度力学性能的金属产品等潜在机遇。

2 基于打印过程保护的活性气氛激光增材制造

本节首先简述活性气氛的影响机制,然后具体论述该方法在粉末床铺粉类与激光送料类 3D 打印过程中的典型应用实践及其内在影响机制。

2.1 活性气氛对激光增材制造打印过程的影响简述

在 LAM 加工过程中,作为热源的激光通常会将金属材料加热到熔化温度,为材料与活性气氛发生化学反应提供了可能。如图 2 所示,金属在高温下与保护气氛中的 O_2 、 N_2 等活性成分反应,生成化合物与固溶体并进入金属基体中^[28, 34]。同时,上述活性成分的溶入有可能改变材料对激光的吸收率与金属熔体的表面张力,从而改变材料的沉积特性,如熔覆效率、熔道形态等^[35-36]。从图 3 的对比中可以看出,使用同样的

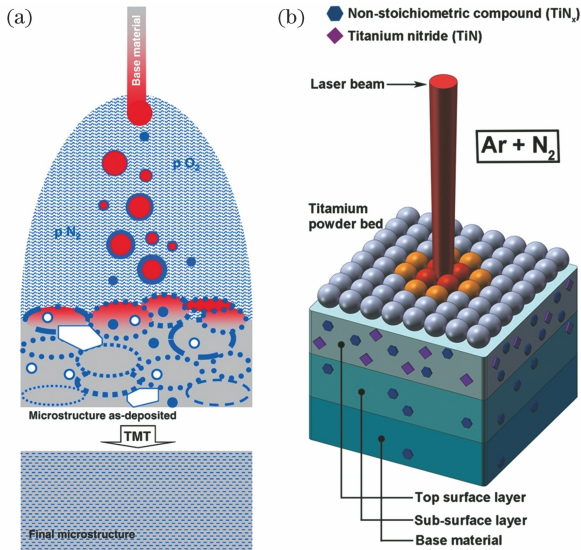


图 2 LAM 加工过程中金属与活性气氛的化学反应示意图。
(a)激光送料类 LAM^[34]; (b)粉床铺粉类 LAM^[28]
Fig. 2 Schematic of metal-atmosphere reactions during LAM processing. (a) Direct-deposition LAM^[34]; (b) powder-bed-based LAM^[28]

LAM 参数成型 2Cr13 不锈钢,在纯 N_2 保护下沉积的熔道要比纯 Ar 保护下的熔道更加深且窄。显而易见,活性气氛与金属材料的相互作用可产生固溶强化与第二相强化效果,并能够通过异质形核、加剧熔池扰动、改变合金成分和固态相变点等方式诱发晶粒细化,同步提升材料的塑性与强度^[32]。鉴于气相在扩散能力方面的优势,LAM 加工中活性气氛与金属材料接触的充分性、均匀性先天优于氧化物颗粒等传统固态活性剂。活性气氛与小熔池、多层反复加热的 LAM 结合,有能力实现充分且均匀的气氛-金属反应与原子扩散,最终得到整体均匀固溶强化或沉淀相细小而弥散的高性能产品^[28, 32]。

此外,保护气氛的变化也会影响气体的热导系数和电离性能等重要参数,从而影响 LAM 的熔池形貌、等离子体行为乃至材料的结晶过程与固态相变,因此对产品的致密度、组织等属性也存在一定的影响^[37-38]。

2.2 活性保护气氛在粉床式激光增材制造中的研究与应用

LPBF 类激光增材制造技术使用金属粉末为原料,其激光热源通常由一套光学系统控制,经透镜会聚和振镜反射,选择性地扫描预先铺好的粉床并熔化/烧结材料。为防止氧化和潮湿等污染,供粉、加工、回收等系统通常被保护在一个密闭的气舱内,保护气体循环流动、带走飞溅烟尘,同时持续从外界补充保护气体,保持舱内正压环境以避免空气渗入。LPBF 技术的特点为活性保护气氛的应用提供了适宜的环境——较薄的打印层厚、较小的熔池,以及环绕粉末原料的、成分与温度均较为稳定的气氛场^[16]。

活性气氛在 LPBF 中的初期应用源自“无心插柳”——空气的污染。波兰研究者于 2016 年注意到,在密闭情况不佳、残余 O_2 体积分数为 0.2%~0.4% 的环境下成型的纯 Ti,其抗拉强度最大可达 840 MPa,明显高于此前在高纯度 Ar 气保护下成型的纯 Ti(最高抗拉强度为 700 MPa)^[39]。基于 O 对 Ti 的间隙固溶强化作用,Yan 等^[40]猜测纯 Ti 强度的提升来自保护气氛中活性成分的污染,但未作进一步的研究。2018 年,南方科技大学的研究者以纯 Ti 为原料, N_2 为气态活性成分,通过精确控制 Ar- N_2 复合气氛的成分配比和打印参数,成功实现了纯 Ti 的大幅度强韧化^[28]。纯 Ti 块体成型后无需任何后处理即可达到 797 MPa 的屈服强度、1014 MPa 的抗拉强度、约 18% 的断裂延伸率,其强度较普通纯 Ar 气氛中成型的试样提升了 40%~50%,综合力学性能甚至超过了锻态 Ti-6Al-4V 合金。该工作解决了此前由 LMD 等技术制造的气氛强化金属材料或强化不足,或过于硬脆的问题,为公开报道的首个具有优越拉伸性能的活性气氛强化激光增材制造案例^[15, 29]。如图 4(a)所示,体积分数较大的 N_2 可造成试样中缺陷数量、体积的增加并诱发形成不规则的孔洞,进而影响打印精度与

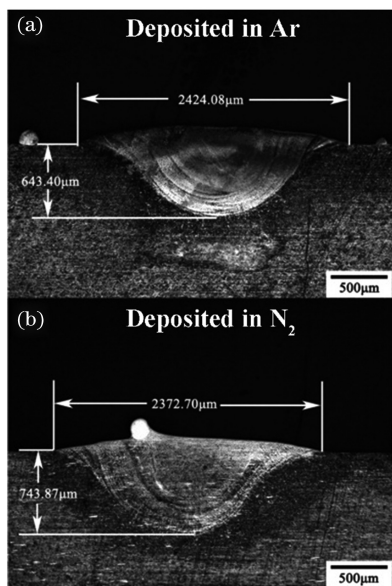


图 3 不同保护气氛对 2Cr13 不锈钢 LAM 沉积熔道形态的影响^[36]。(a)纯 Ar 保护下的熔道;(b)纯 N_2 保护下的熔道

Fig. 3 Influence of shielding atmospheres on the 2Cr13 melting tracks^[36]. (a) Melting track deposited in pure Ar; (b) melting track deposited in pure N_2

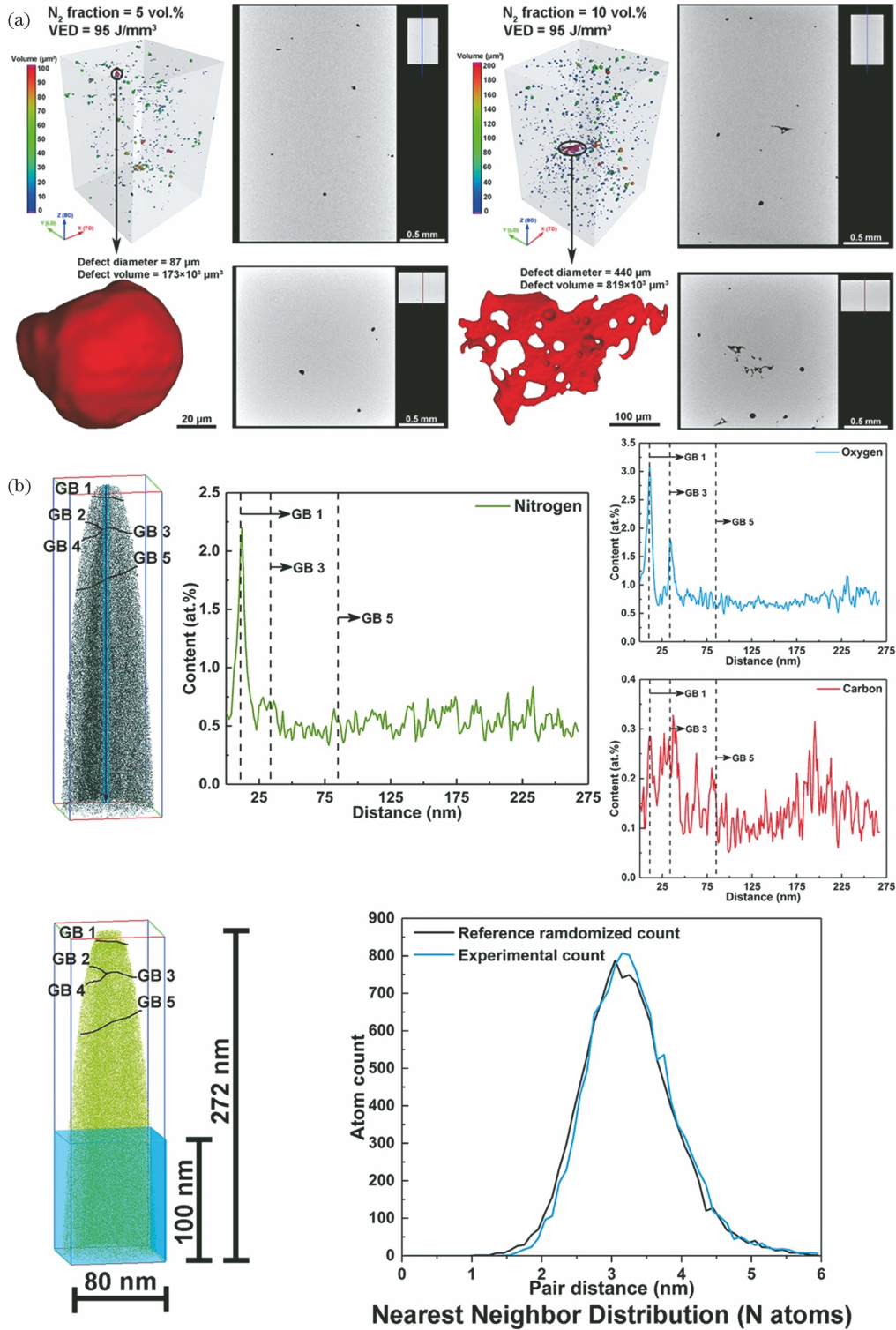


图 4 在 Ar-N₂ 复合活性气氛保护下 LPBF 成型的纯 Ti^[28]。(a)激光参数相同、保护气氛不同时,纯 Ti 中缺陷的形貌对比; (b)纯 Ti 中 N、O、C 元素分布的三维原子探针分析——一维线性分布与 N 原子最近邻分布(GB 为晶界,蓝色区域为最近邻分析区)

Fig. 4 Pure Ti LPBF-printed in Ar-N₂ hybrid reactive atmosphere^[28]. (a) 3D-reconstruction of defects in Ti samples printed by the same laser parameters but in different shielding atmospheres; (b) 3D-atom probe analysis results of one-dimensional profiles of N, O, and C and nearest neighbor distribution of N atoms (GB is acronym of grain boundary, and blue region represents the nearest neighbor analyzed region)

产品质量;不过,通过设置合理的打印参数,依然可以在较大的工艺窗口内形成缺陷少、成分均匀的 Ti-N 间隙固溶体[图 4(b)],进而人为调节气氛以强化纯 Ti

的强度、塑性、硬度等性能。研究表明,LPBF 打印过程中 N 元素首先以间隙固溶与 TiN、TiN_{0.3} 化合物等状态进入 Ti 基体内,随后在多层材料沉积的重熔与加

热循环中逐渐均匀固溶化。此外,该研究发现 Ar-N₂ 活性气氛具有细化纯 Ti 晶粒的作用,并提供了以激光体能量密度(VED)、保护气中 N₂ 体积分数,以及纯 Ti 中 N、O、C 含量为变量的经验公式,可从工艺参数和成分组织两个角度出发,较好地预测和控制材料的拉伸性能^[28]。

受上述早期研究启发,纯 Ti 与钛合金材料在近两年内迅速展现出其在含 N 气氛中进行 LPBF 原位强化的巨大潜力。上海大学的研究者应用 Ar-5% N₂ (5% 为 N₂ 的体积分数,下同)复合气氛,利用 N 原子在细小针状马氏体组织内的固溶强化效果,将 Ti-6Al-4V 合金的抗拉强度提升至 1400 MPa 以上,同时依然保持 6% 左右的断裂延伸率^[30]。有趣的是, N₂ 的引入并没有对 Ti-6Al-4V 造成马氏体晶粒细化效果,反而促进了材料中孪晶比例的增长。这可能是由材料本身

晶粒细小(平均直径约为 1 μm),且强化后屈服强度高 达 1300 MPa 以上,孪晶生成驱动力大幅提升造成的。在固溶强化之外,利用气氛反应实现 Ti-N 化合物的第二相强化也有多个成功案例。重庆智能技术研究院的研究者采用不同体积分数的 Ar-N₂ 复合气氛,在 LPBF 成型的 Ti-6Al-4V 合金中诱导生成了不同体积分数的 TiN、AlN 沉淀相^[41];如图 5 所示,随着气氛中 N₂ 体积分数的上升,体积较大的氮化物颗粒比例也逐渐提高,硬度由约 370 HV 提升至 500 HV 以上,压缩屈服强度由 1025 MPa 提升至 1721 MPa。沉淀相给 Ti-6Al-4V 合金带来了明显的强硬化效果,并具有固溶强化所欠缺的、提高材料弹性模量的能力。不过,由于 TiN、AlN 等沉淀相的弹性模量与基体金属差别较大,当沉淀晶粒体积过大、占比过高时,易成为变形时的裂纹源,使得此类金属基复合材料的塑性急剧下跌。

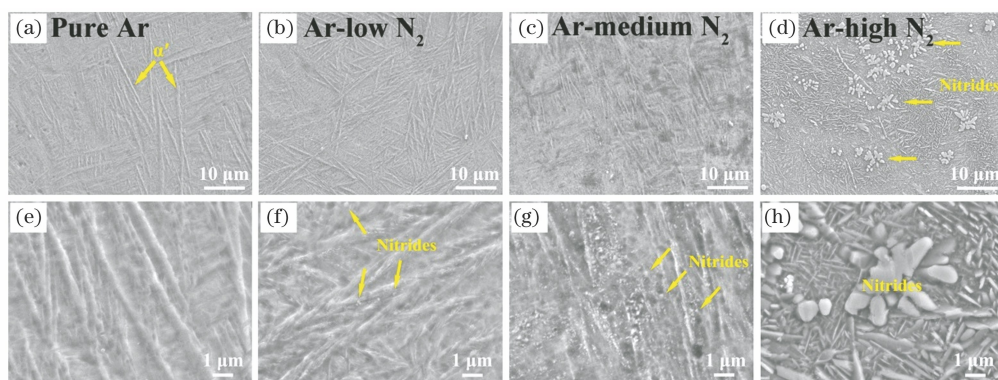


图 5 在纯 Ar 与 Ar-N₂ 复合活性气氛保护下 LPBF 成型的 Ti-6Al-4V 合金的显微组织图像^[41]。(a)纯 Ar 中成型的试样;(b)低 N₂ 气氛中成型的试样;(c)中 N₂ 气氛中成型的试样;(d)高 N₂ 气氛中成型的试样;(e)~(h)图 5(a)~(d)的高倍放大图像
Fig. 5 Microstructural images of Ti-6Al-4V LPBF-printed in pure Ar and in Ar-N₂ hybrid reactive atmospheres^[41]. (a) Sample printed in pure Ar; (b) sample printed in low-N₂-containing atmosphere; (c) sample printed in medium-N₂-containing atmosphere; (d) sample printed in high-N₂-containing atmosphere; (e)~(h) magnifications of graphs Fig. 5(a)~(d)

在含 N 气氛的诸多成功应用之后,含 C 气氛也被用于 LPBF 原位制造 Ti-6Al-4V 基复合材料^[32]。该研究采用 Ar-CH₄ 复合活性保护气氛,原位生成纳米级 TiC 颗粒并均匀地分布在 Ti-6Al-4V 基体内,成功克服了传统纳米沉淀颗粒易团聚的问题;并且 TiC 颗粒的生成量、复合材料的力学性能均可通过调节保护气体中 CH₄ 的比例来灵活调控。此工作将 TiC 颗粒的弥散、均匀分布归功于活性气体与金属的充分接触以及 LPBF 熔池中活跃的 Marangoni 流等扰动作用。如图 6 所示,针状与颗粒状的 TiC 沉淀尺寸细小,且和 α-Ti 基体的界面结合紧密、洁净无氧化物,界面晶格畸变程度也较低。上述 Ti-6Al-4V+TiC 复合材料具有优异的硬度、强度及塑性,在 CH₄ 体积分数分别为 11.5% 和 23% 的气氛下成型的材料均具有高于原始 Ti-6Al-4V 的强度与压缩变形能力[图 6(i)、(m)]。研究者推测该材料塑性的增强来源于纳米 TiC 颗粒在变形时对于晶界运动的促进,沉淀相在钉扎位错的同时使得晶界处变形更加均匀,综合地提高了材料的力学性能。

作为仅次于 304 的、全球使用量第二高的不锈钢材料,316L 不锈钢具有优异的塑性和耐腐蚀性能,但比强度不足一直限制着其更广泛的应用^[42]。因此,通过 LPBF 原位强化 316L 成为领域内长期关注的研究热点^[43]。2019 年,瑞典研究者观察到 LPBF 加工 316L 时保护气氛中的 O 含量会随着打印的进行而逐步下降,并据此推测在气氛中引入 O₂ 可以原位氧化 316L 并提高其强度^[44]。如图 7 所示,该研究采用 O₂ 体积分数为 800 ppm(即 800×10⁻⁶)的保护气氛在 316L 样品中诱发了氧化物颗粒,但材料的拉伸力学性能并未产生明显变化;O 的引入还带来了样品侧面粗糙度的少许上升(粗糙度 S_a 由 5.23 μm 升至 5.63 μm)。同时,该研究证明了即使采用纯 N₂ 保护 LPBF 加工区域,亦仅能使加工后材料的含 N 量(体积分数)上升约 50×10⁻⁶。上述结果表明 O₂、N₂ 等活性气氛在熔化-凝固过程中与钢铁材料的反应速率有限,难以取得类似对 Ti 基材料的快速、强效原位合金化效果。但是,该研究发现 316L 粉末在反复使用过程中可发生明显的表面氧化/氮化,为采用活性气氛处理钢

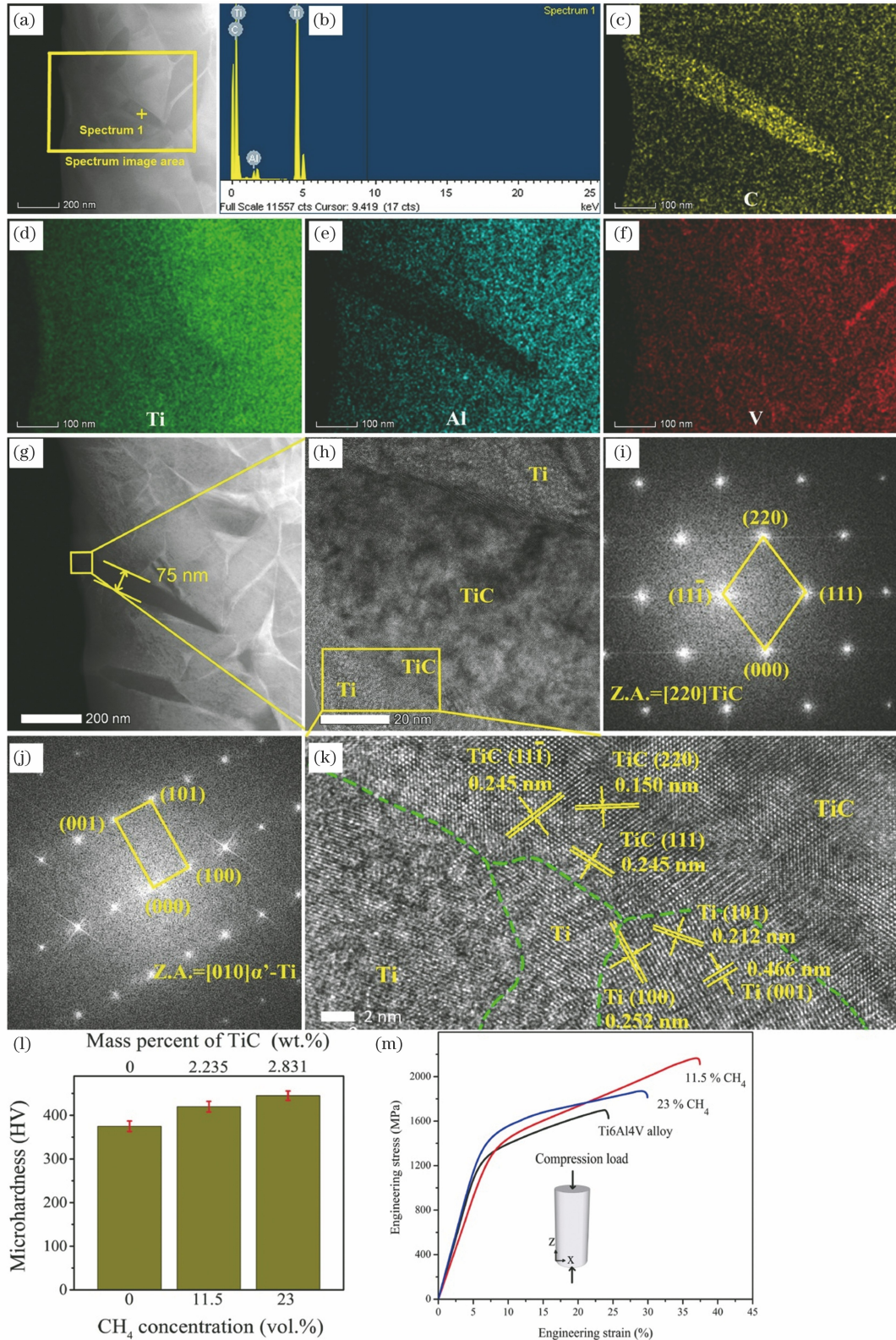


图 6 Ar-CH₄ 复合活性气氛保护下 LPBF 成型的 Ti-6Al4V+TiC 复合材料的显微组织与性能^[32]。(a)透射电子显微(TEM)图像与 X 光电子能谱(EDS)测试区域;(b)~(f)C、Ti、Al、V 元素的 EDS 成分分布图;(g)~(k)TiC 纳米颗粒的高分辨 TEM 图像与快速傅里叶变换(FFT)花样;(l)Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-4V+TiC 材料的 HV 硬度;(m)三种材料的室温单轴压缩性能对比

Fig. 6 Microstructure and performance of Ti-6Al-4V+TiC composite LPBF-printed in Ar-CH₄ hybrid reactive atmosphere^[32]. (a) TEM image and EDS analyzed region; (b)~(f) EDS mapping of C, Ti, Al, and V elements; (g)~(k) high-resolution TEM images of TiC nano-grains and corresponding FFT patterns; (l) HV hardness of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V+TiC composites; (m) room temperature uniaxial compressive curves of three materials

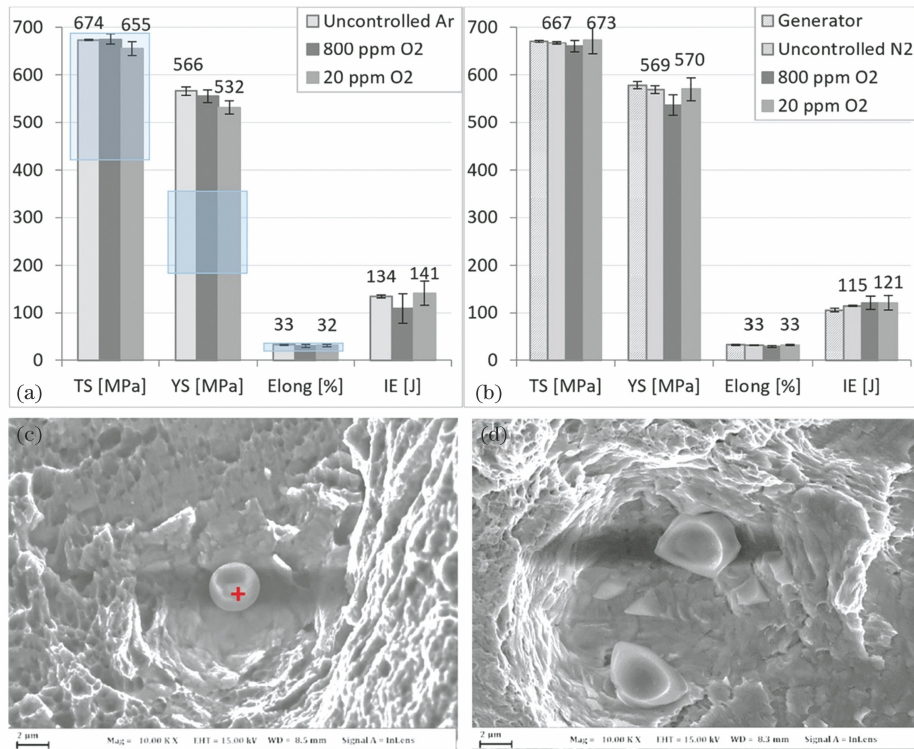


图 7 Ar-O₂、Ar-N₂ 复合活性气氛保护下 LPBF 成型的 316L 不锈钢(TS 为抗拉强度,YS 为屈服强度,Elong 为断裂延伸率,IE 为夏比冲击吸收功)^[44]。(a)Ar-O₂ 气氛中成型试样的力学性能;(b)Ar-N₂ 气氛中成型试样的力学性能;(c)Ar-O₂ 气氛中成型试样中的氧化物颗粒;(d)Ar-N₂ 气氛中成型试样中的氮化物颗粒

Fig. 7 316L stainless steel LPBF-printed in Ar-O₂ and Ar-N₂ hybrid reactive atmospheres (TS, YS, Elong, and IE are acronyms of tensile strength, yield strength, elongation at fracture, and Charpy impact energy, respectively)^[44]. (a) Mechanical properties of 316L printed in Ar-O₂ atmospheres; (b) mechanical properties of 316L printed in Ar-N₂ atmospheres; (c) oxide particles in 316L printed in an Ar-O₂ atmosphere; (d) nitride particles in 316L printed in Ar-N₂ atmosphere

铁类原料粉末的技术路线作出了有价值的铺垫。

虽然含 N₂ 气氛在 LPBF 打印钢铁材料时的改性作用尚不明显,但是在代表性的高熵合金 CoCrFeMnNi 中展现出显著的强韧化作用。如图 8 所示,深圳大学的研究者在 Ar-50%N₂ 活性气氛中打印的 CoCrFeMnNi 样品内部发现了大尺寸跨距的位错胞结构以及短程有序的含 N 固溶体微区^[31]。这类细小的位错胞结构和有序固溶体微区不仅可以阻碍位错的移动,还能促进大小不同的晶粒之间达成均匀形变,使更多的滑移系开动,最终使材料的强度和延伸率同步提高^[45]。活性气氛在该研究中表现出诱导短程有序固溶体微区和纳米级位错胞这两种新颖微观结构的能力,成功将其改性作用拓展至高熵合金这一金属领域的热点材料^[46]。

铝合金是钢铁、钛合金之外的另一类主流金属结构材料,普遍具有较强的化学活性,因此被认为拥有在 LPBF 打印中与活性气氛反应的潜力^[33, 47]。2014 年澳大利亚与中国研究者比较了 Al-12Si 合金在纯 Ar、纯 He、纯 N₂ 气氛中成型的性能区别,结果显示 LPBF 加工的高温区时长太短,材料几乎无法和 N₂ 有效反应,气氛提供的增强增塑效果微乎其微^[48]。之后,印

度研究者比较了 AlSi10Mg 合金在纯 Ar 与纯 N₂ 中成型的区别,发现在纯 N₂ 中打印的试样具有更为光滑的表面以及略高过纯 Ar 中打印试样的强度和塑性,但力学性能提升幅度仅为 5% 左右^[49]。中国研究者在近期发表了相似的研究成果,指出采用纯 N₂ 保护打印的 AlSi10Mg 合金可以获得一定的 N 元素固溶强化效果;通过单层多次重熔 LPBF 工艺可增加 N 元素的溶入量并提升材料的致密度和塑性,但会导致屈服强度下降^[33]。亦有文献报道了 AlCu5MnCdVA 合金在保护气氛含有微量 O 时即可原位生成 Al₂O₃、Al₂CuO₄ 等纳米氧化物(图 9),但该类沉淀相对材料塑性产生较大危害且几无强化作用^[50];打印样品上表面的平均粗糙度由低氧环境下的 8.79 μm 大幅升高至高氧环境下的 17.43 μm。当前主流牌号铝合金的 LPBF 成型与活性保护气氛的应用研究均处于起步阶段,性能提升的空间尚有待进一步发掘^[51-52]。

总体而言,LPBF 类 LAM 技术通常具有稳定的密闭气舱工作环境,舱内气体储量较大且金属沉积速率比 LMD 类技术低,因此加工时活性保护气氛与金属材料可以更加稳定且充分地反应。密闭气舱也为活性气氛的多样化选择提供了便利,使 CH₄ 等易燃或有

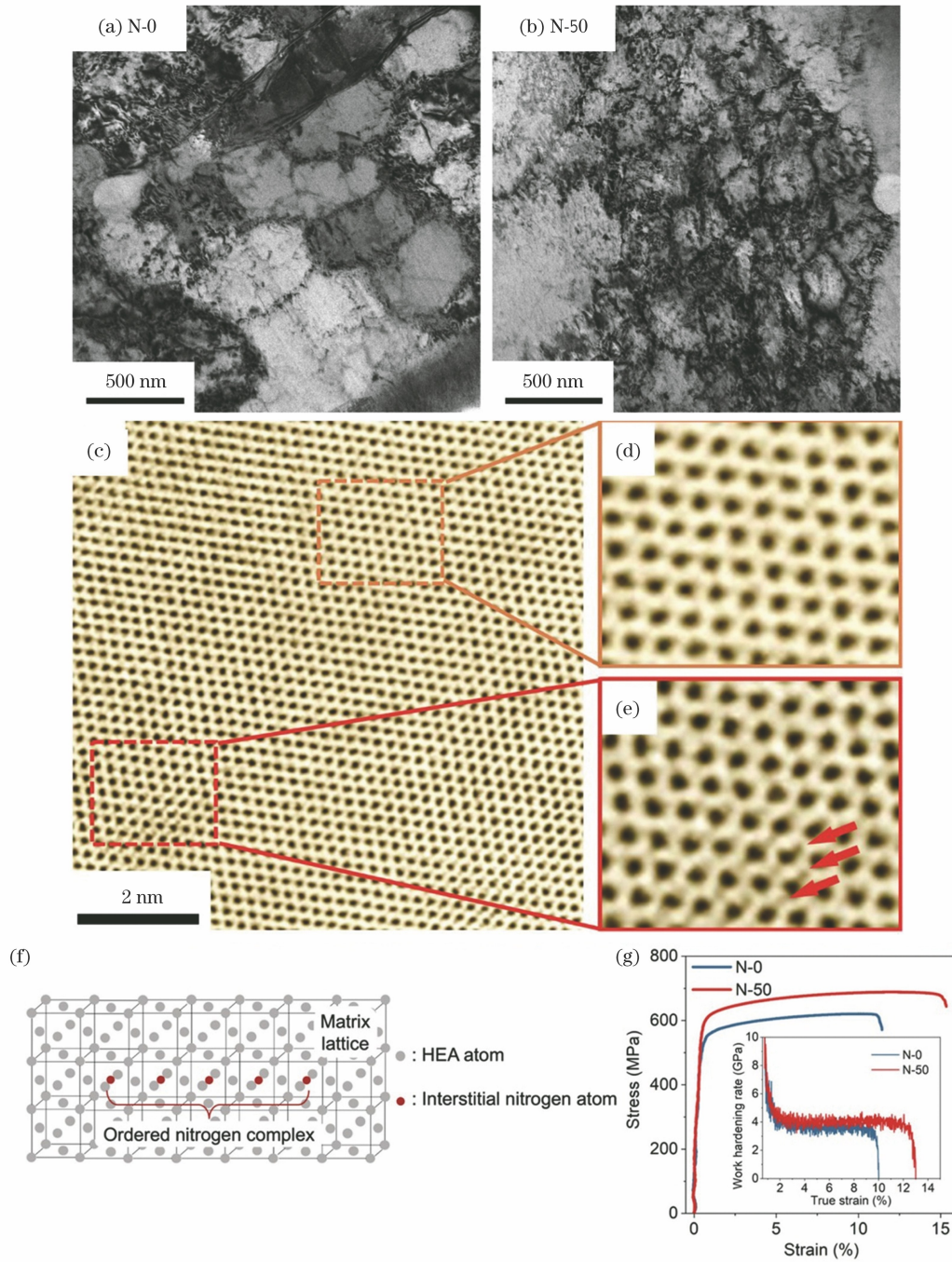


图 8 在纯 Ar(N-0)与 Ar-50%N₂(N-50)复合活性气氛保护下 LPBF 成型的 CoCrFeMnNi 高熵合金^[31]。(a)(b)在纯 Ar 中与 Ar-50%N₂ 气氛中成型试样的位错胞结构;(c)~(f)高分辨 TEM 显微图像与含 N 有序固溶体结构示意图;(g)在纯 Ar 中与 Ar-50%N₂ 气氛中成型试样的室温单轴拉伸性能对比

Fig. 8 CoCrFeMnNi high entropy alloy LPBF-printed in pure Ar (N-0) and Ar-50%N₂(N-50) hybrid reactive atmospheres^[31]. (a)(b) Dislocation cell structure in samples printed in pure Ar and in Ar-50%N₂ atmospheres; (c)–(f) high-resolution TEM images and schematic of ordered nitrogen complex; (g) room-temperature uniaxial tensile curves of two types of samples

毒气体的使用成为可能。气氛-金属原位反应可能会对产品的表面粗糙度与成型精度造成影响,但可通过对气氛成分与工艺参数的优化获得理想的结果。综上,LPBF 类技术更加适用于需要精确调控气氛及其

作用效果的打印场景。该技术具有广泛的材料与气氛适用范围,虽然起步较 LMD 类技术略晚,但已成为目前发展最为成熟、成功应用案例最多的活性气氛 LAM 技术。

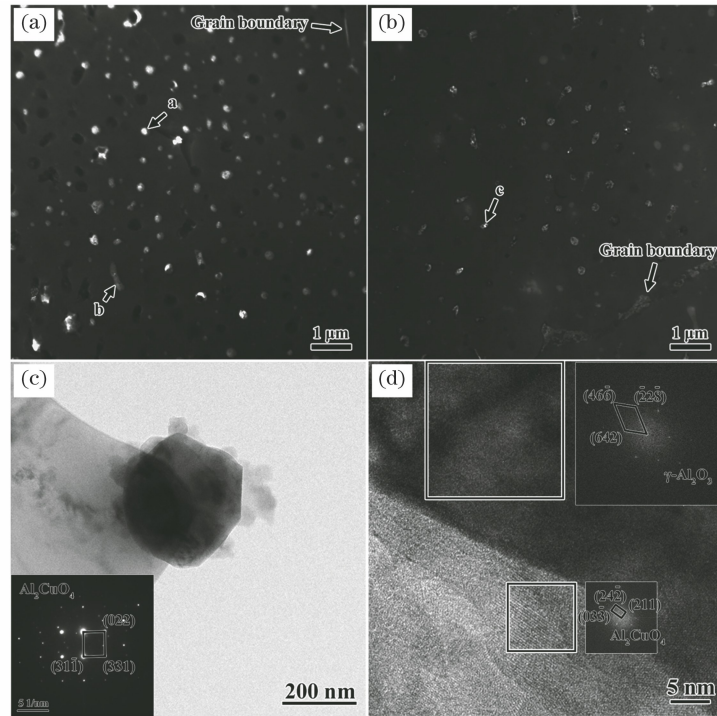


图 9 Ar-O₂ 复合活性气氛保护下 L-PBF 成型的 AlCu₅MnCdVA 合金 TEM 显微图像^[50]。(a)(b)高、低 O₂ 气氛中成型试样的内部氧化物颗粒；(c)(d)纳米氧化物颗粒的高倍显微与选区电子衍射(SAED)花样定性

Fig. 9 TEM images of AlCu₅MnCdVA alloy L-PBF-printed in Ar-O₂ hybrid reactive atmospheres^[50]. (a)(b) Oxide particles in samples printed in high- and low-O₂-containing atmospheres; (c)(d) magnifications and SAED patterns of oxide nano particles

2.3 活性保护气氛在送料式激光增材制造中的研究与应用

LMD 类激光增材制造技术脱胎于激光焊接技术。如图 1(a)所示,其采用气体喷嘴向激光作用的高温区域周围充入保护气体,形成充入气体与残余空气掺杂的混合保护气氛^[53-54]。因此,发现活性保护气氛对 LMD 打印影响的时间相对 L-PBF 更早。2016 年德国

马克思普朗克研究所和弗劳恩霍夫学会的研究者为强化 316L 不锈钢,尝试在低流量 Ar 气的保护下成型试样,寄希望于空气中的 O₂、N₂ 在激光作用下与 316L 钢反应,原位生成化合物颗粒以强化该材料^[34]。成型后的 316L 钢出现了明显的氧化,O 元素的质量分数从 0.064% 增至 0.25%~0.46%,但 N 元素的含量保持不变。如图 10 所示,扫描电子显微(SEM)、透射电

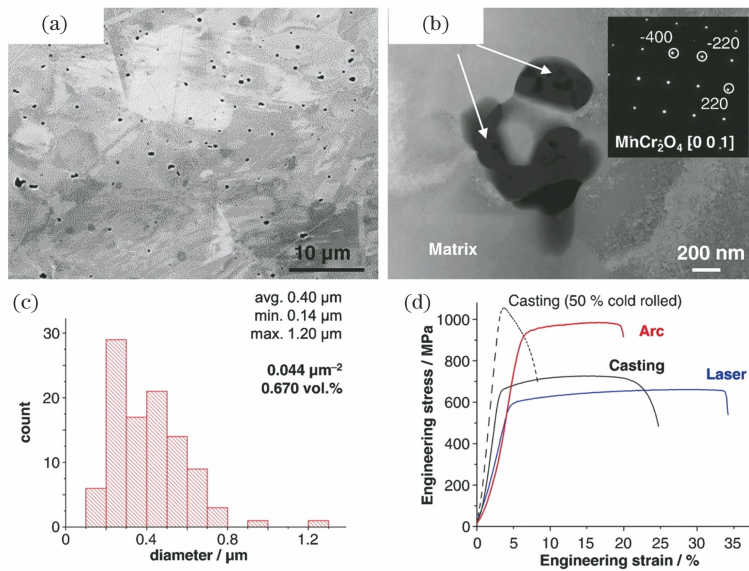


图 10 在 Ar-空气混合保护气氛中 LMD 成型的 316L 不锈钢试样^[34]。(a)SEM 显微图像；(b)氧化物颗粒的 TEM 图像与 SAED 花样；(c)氧化物颗粒直径统计；(d)4 种试样的室温单轴拉伸性能对比

Fig. 10 Images of LMD-printed 316L sample using Ar-air mixture as shielding atmosphere^[34]. (a) SEM image; (b) TEM image with SAED pattern; (c) diameter distribution of oxide particles; (d) room-temperature uniaxial tensile curves of four types of samples

子显微(TEM)和选区电子衍射(SAED)图像证明空气的引入成功地诱发了 MnCr_2O_4 等氧化物颗粒的生成;这类原位生成的氧化物颗粒的球形度较好且分布弥散,直径为 $100\sim 800\text{ nm}$,总体积分数达 0.67% 。有趣的是,该材料中的氧化沉淀相并未强化材料,反而使材料的塑性增加了约 40% 。该研究将此增塑效应归因于氧化物自身硬度较低和体积分数较小,并在将热源由激光改为电弧后实现了化合物颗粒占比的提升与材料的大幅强化[图 10(d)]^[34]。

如上所述,活性气氛 LMD 在加工钢铁材料时遇到了材料反应活性有限、化合物生成量少的问题。然而,作为 LMD 加工的另一大类材料,钛合金具有比钢铁类材料高得多的化学活性。2012 年,韩国研究者以近 β 型钛合金 Ti-10Mo 为原料,在 N_2 的体积分数为 $0\sim 75\%$ 的 Ar- N_2 混合气中成型了块体试样并进行了组织与硬度分析^[55]。该研究发现 Ar- N_2 活性气氛中的 N 元素在 LMD 加工后十分均匀地溶入 Ti-10Mo 基体中,促进了 α -Ti 晶粒的生成并富集固溶于 α 相中;同时材料的硬度也随着气氛中 N_2 体积分数的增

大而近似线性提升,其维氏硬度可由纯 Ar 中成型试样的 $\sim 500\text{ HV}$ 强化至 $\sim 800\text{ HV}$ 。美国研究者以 Ti-6Al-4V 合金和新型低模量钛合金 TNZT (TiNbZrTa)为原料,分别于纯 Ar 和纯 N_2 气氛中 LMD 打印了试样并进行了深入的室温摩擦磨损性能分析^[56]。如图 11 所示,保护气氛的更换使得两种合金均出现了显著的微观组织变化:Ti-6Al-4V 合金微观组织由纯 Ar 气氛试样的近全针状马氏体(α' -Ti)组织变为纯 N_2 气氛试样的网篮组织;而 TNZT 合金则是由近全 β 相组织变为 β 相基体与大量 α 相、TiN、 Ti_2N 沉淀相的复杂组织。这种组织和成分的差异为两种合金带来了巨大的硬度和摩擦磨损性能的改变:在摩擦实验条件不变的情况下, N_2 中成型的 Ti-6Al-4V 与 TNZT 合金甚至没有被磨出可测量深度的磨痕,磨痕宽度也缩小了 $25\%\sim 54\%$ (表 1)。但是,氮化 Ti-6Al-4V 在摩擦表面出现了裂纹,而氮化 TNZT 合金则没有出现裂纹,其表面磨损变形层内还生成了有利于提高硬度和耐磨性能的 α -Ti、氮化物纳米级沉淀相。

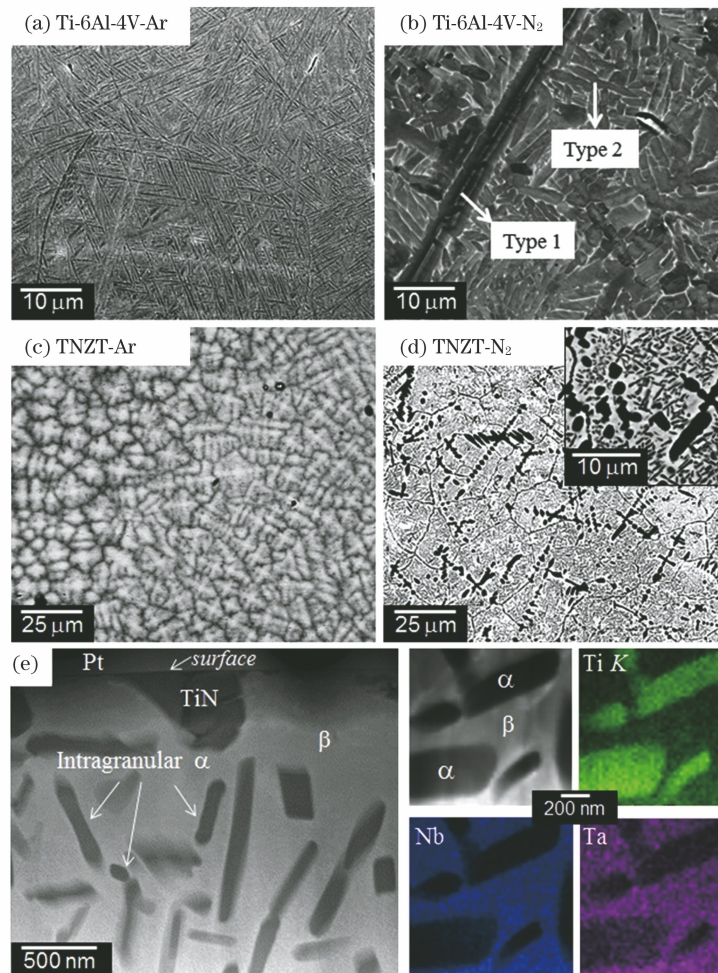


图 11 不同保护气氛中 LMD 成型的 Ti-6Al-4V 与 TNZT 合金组织显微图像^[56]。(a)纯 Ar 中成型的 Ti-6Al-4V;(b)纯 N_2 中成型的 Ti-6Al-4V;(c)纯 Ar 中成型的 TNZT;(d)纯 N_2 中成型的 TNZT;(e)图 11(d)样品内的纳米级沉淀相晶粒

Fig. 11 Microstructural images of Ti-6Al-4V and TNZT alloys, LMD-printed in various shielding atmospheres^[56]. (a) Ti-6Al-4V printed in pure Ar; (b) Ti-6Al-4V printed in pure N_2 ; (c) TNZT printed in pure Ar; (d) TNZT printed in pure N_2 ; (e) nano-scale precipitates within the sample shown in Fig. 11(d)

表 1 不同保护气氛中 LMD 成型的 Ti-6Al-4V 与 TNZT 合金的硬度与室温摩擦磨损性能比较^[56]Table 1 Comparison of hardness and wear properties of Ti-6Al-4V and TNZT alloys, LMD-printed in different shielding atmospheres^[56]

Alloy	Microhardness /HV	Wear track depth /mm	Wear track width / μm	Wear factor / $(\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$
Ti-6Al-4V-Ar	419 \pm 32	20.3 \pm 0.7	715 \pm 39	$(6.4 \pm 0.2) \times 10^{-4}$
Ti-6Al-4V-N ₂	1047 \pm 29	—	330 \pm 15	—
TNZT-Ar	288 \pm 21	3.9 \pm 0.4	420 \pm 20	$(5.3 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
TNZT-N ₂	518 \pm 35	—	312 \pm 11	—

总而言之, LMD 类技术与激光焊接、表面改性技术具有诸多相似之处, 可以简便地改变其保护气体成分, 因此在 LMD 中应用活性保护气氛的历史也较长。然而, LMD 加工区域通常与外界无物理隔离, 保护气体成分不够稳定; 且材料沉积速率较高, 当原料金属化学活性有限时, 难以从气氛中攫取足量的活性元素; 而原料活性过高时反应剧烈, 又易形成孔洞、化合物夹杂等缺陷^[57]。因此, 活性气氛在 LMD 中应用的主要挑战在于如何确保均匀、稳定的性能调控。

3 基于原材料改性的活性气氛激光增材制造

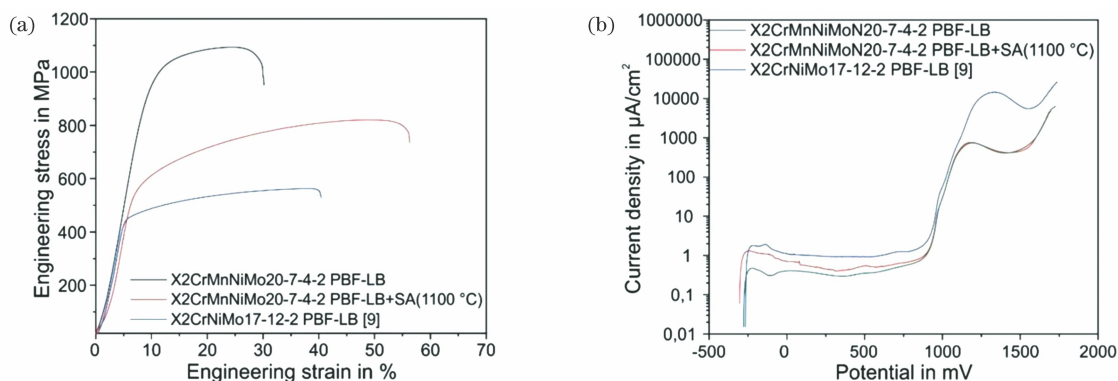
3.1 活性气氛对激光增材制造金属原料的影响简述

如前文所述, LAM 技术采用金属线材或粉材为原料, 其中又以粉材为当前主流。相对于传统金属加工的锭、块原料, 线、粉型原料拥有高出数个数量级的比表面积^[58], 从而为在加工前进行活性气氛原料处理提供了多种可能。鉴于相当数量的金属粉材均采用气雾化方法制造, 活性气氛对于原料的改性处理甚至可在粉材的生产阶段同步进行^[59-60]。

3.2 活性气氛改性的原料在激光增材制造中的研究与应用

N 元素作为钢铁的奥氏体稳定元素, 在增强、增韧以及提高耐腐蚀性能方面具有重要作用^[61-63]。鉴于钢铁材料的化学活性有限, 在 LAM 的短暂加热过程中难以从气氛中有效攫取 N 元素, 因此采用含 N 气氛对

钢铁原料进行氮化前处理成为可行的选项。有研究显示使用 N₂ 代替纯 Ar 来雾化生产 316L 粉末, 可使产品中的 N 的质量分数从约 0.07% 增长至 0.2% ~ 0.3%, 接近甚至超过了高温下液态 316L 对 N 的溶解极限, 并且 N 元素在粉末内部的分布十分均匀^[60]。为了进一步增加 N 的溶入量, 德国波鸿鲁尔大学的研究者对 316L 进行了成分微调, 增加 Cr、Mn 含量、降低 Ni 含量, 并在雾化和 LPBF 打印中均使用纯 N₂ 保护, 以求尽可能地减少加工中的脱氮^[64]。研究表明, LPBF 打印材料内 N 的质量分数可达 0.236% ~ 0.246%, 并夹杂有 Cr₂N、Mo₂(C, N) 氮化物颗粒, 组织由常规的奥氏体变为双相结构(铁素体+奥氏体), 但可通过 1100 °C 固溶退火恢复近单相奥氏体组织。如图 12 所示, 活性气氛氮化的微调 316L (德标 X2CrMnNiMo20-7-4-2) 相对于标准成分的 316L (德标 X2CrNiMo17-12-2) 不锈钢发生了巨大的力学性能变化, 其 LPBF 打印态的强度甚至提高了 100% 以上, 并在固溶退火后依然保持了约 40% 的强度提升和 20% 的塑性提升^[64]。同时, 材料在 0.5 mol/L 浓度的 H₂SO₄ 溶液中的耐腐蚀性也有所提升。该研究将上述性能的提升归因于 N 的高浓度固溶与铁素体+奥氏体双相组织的形成。同时, 亦有研究者采用相似的手段对 SV30 马氏体不锈钢(德标 X30CrMoN15-1) 进行了原料—加工双重氮化, 证明 N₂ 气雾化可使 N 元素均匀溶入 SV30 粉末, 并在 LPBF 打印中促进奥氏体相残留, 进而小幅提高材料的韧性和疲劳性能^[65]。

图 12 采用 N₂ 活性气氛处理原料粉末并保护 LPBF 成型的成分微调 316L 不锈钢与纯 Ar 气氛打印的标准 316L 不锈钢^[64]。

(a) 室温单轴拉伸性能; (b) 在 0.5 mol/L 浓度的 H₂SO₄ 溶液中的耐腐蚀性能

Fig. 12 A compositional-modified 316L, atomized and LPBF-printed in pure N₂ and standard 316L LPBF-printed in pure Ar^[64].

(a) Room temperature uniaxial tensile curves; (b) current/potential curves tested in the 0.5 mol/L H₂SO₄ solution

近期,中南大学研究者发现在 N_2 雾化制粉+保护打印的条件下,双重 LPBF 氮化工艺能够进一步提高 FeCoNiCr 高熵合金中的 N 含量,并增强细化晶粒与间隙固溶强化的效果^[66]。氮化的 FeCoNiCr 高熵合金具有粗细晶夹杂的双峰组织,相比于未氮化的材料,其屈服强度由 520 MPa 提升至 650 MPa,断裂延伸率由 27% 提升至 34%,展现出极佳的力学性能增强效果与工程应用潜力。

Ti 基材料在活性气氛 LPBF 加工中表现出优异的与含 N 气氛反应的能力,但过于激烈的气氛-金属原位反应可能会对材料的成型质量造成不利影响。因此,在打印前使用气氛改性原料、打印中依旧采用惰性气氛进行保护成为活性气氛强化 Ti 基材料的又一方向。如图 13 所示,日本大阪大学研究者在纯 N_2 气氛中加热 Ti 粉,在 Ti 粉表面生成了 N 含量极高的、厚度均匀的“硬壳”^[67]。该壳层主要由 Ti-N 固溶体和 Ti_2N 化合物构成,通过控制活性气氛处理时间和加热

温度,可以灵活地控制壳层厚度与粉体总 N 含量^[68-69]。相比传统的氧化物混粉改性方法,活性气氛处理生成的第二相物质分布更加均匀且不易脱落,为 N 元素在产品中均匀扩散提供了更佳^[70-71]的保证。该 N_2 改性的 Ti 粉在打印时依然使用纯 Ar 气氛保护,避免了原位化学反应对激光熔化过程的不利扰动,因此成型后产品的缺陷更少、对 N 的容忍度更高。以氮化 Ti 粉为原料的 LMD 与 LPBF 试样均可在 N 质量分数达到 0.5% 时依然保持 6% 左右的拉伸断裂延伸率,此时抗拉强度甚至可达 1200 MPa^[67,71]。值得一提的是,随着活性气氛改性粉体表层成分与物相的变化,粉体的光学特性也会改变。近期已有研究者采用空气作为活性气氛加热改性纯 Cu 粉末以提高其激光吸收率,成功获得了高致密度的 LPBF 打印块体与换热器、法兰样件,而不良影响仅为产品表面粗糙度略微上升^[72]。由此可见,活性气氛对于金属粉体原料的功能改性潜力巨大,有待进一步研究和发掘。

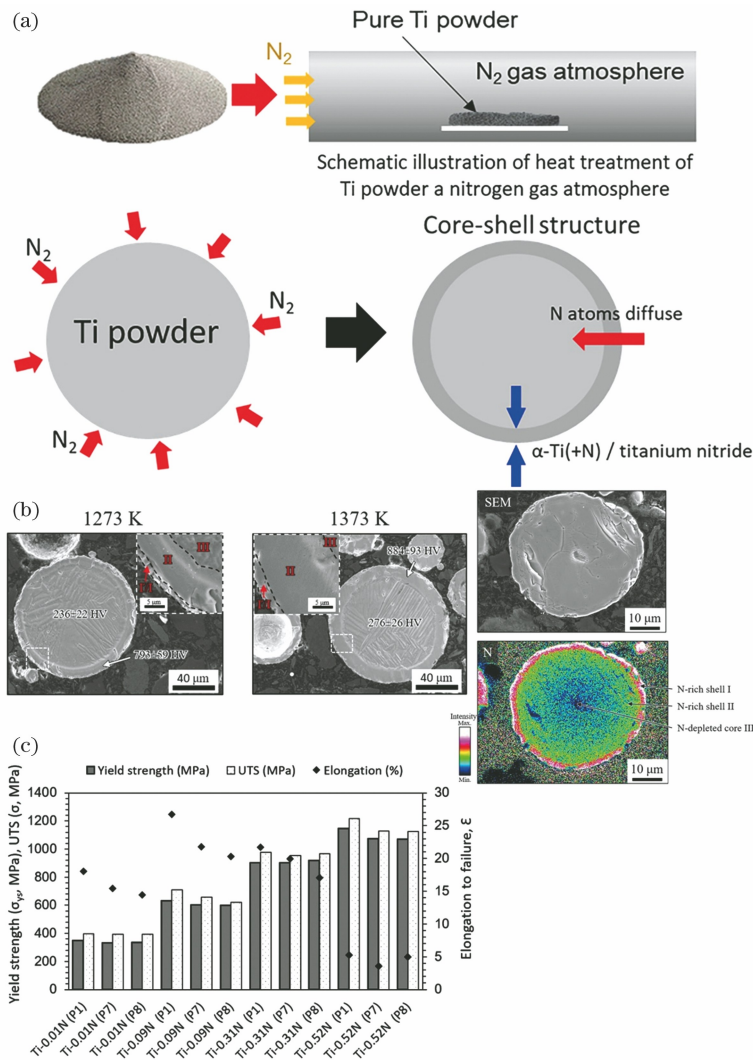


图 13 纯 N_2 活性气氛加热改性的 Ti 粉原料^[67-69]。(a) 改性处理工艺示意图; (b) 改性处理对 Ti 粉的影响; (c) 不同 N 含量的 Ti 粉在 LPBF 成型后的室温单轴拉伸性能

Fig. 13 Ti powder modified in pure N_2 reactive atmosphere^[67-69]. (a) Schematic of heat treatment modification; (b) effects of powder modification; (c) room temperature uniaxial tensile properties of LPBF-printed samples using various N_2 -modified Ti feedstock powders

在加热之外,球磨、气流磨、流化床等粉末改性方法亦可通过控制气氛对粉末原料施加有益的影响^[23,73-74],例如在 Ar-空气气氛中的机械球磨可在 Ti 粉表面形成

数微米厚、高度氧化的纳米晶层,该纳米晶层会对打印后材料的成分与组织产生“遗传性”影响,细化纯 Ti 与 Ti-6Al-4V 合金的组织,同时提高其强度(图 14)^[23,75]。

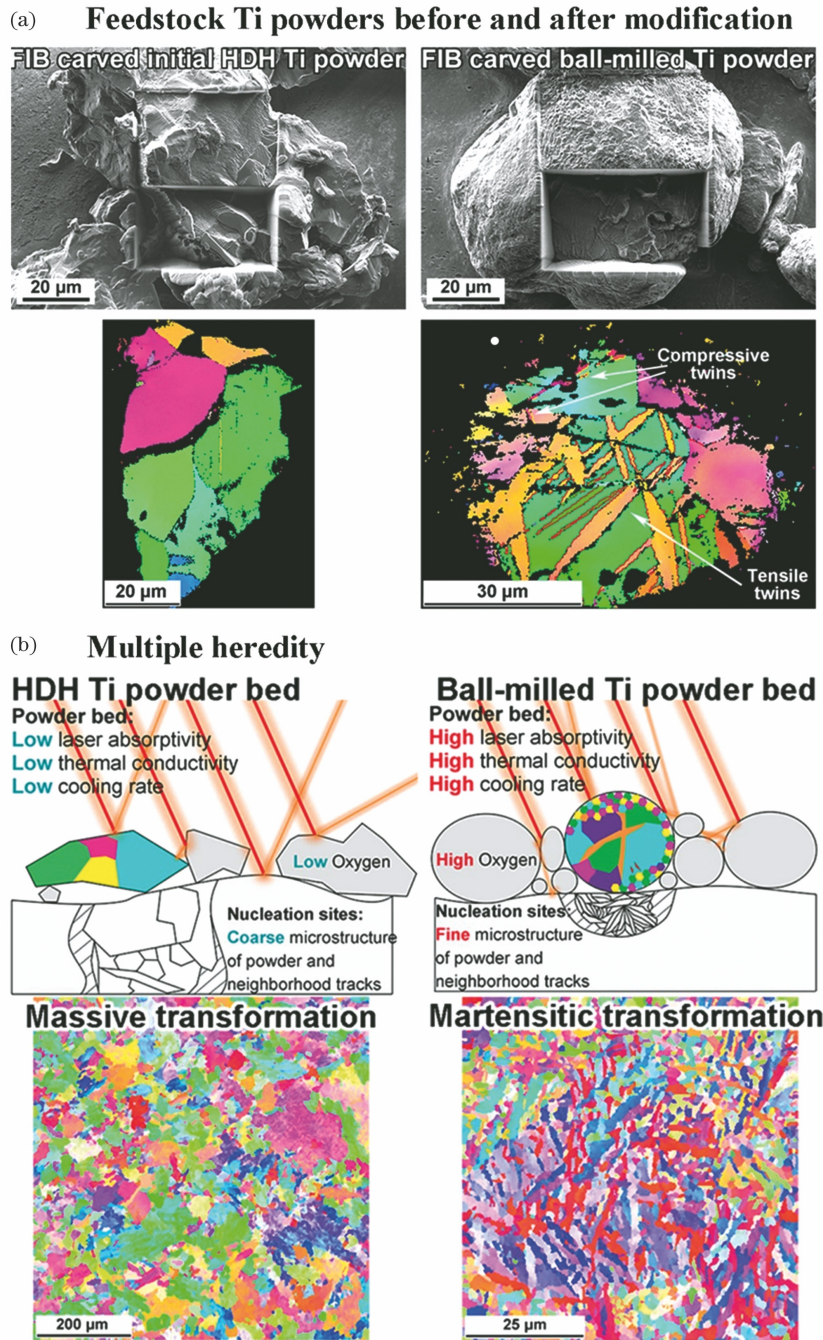


图 14 Ar-空气复合活性气氛球磨改性对于原料 Ti 粉与成型块体的影响^[23]。(a)改性前无氧化纳米晶层的氢化脱氢(HDH) Ti 粉与改性后具有氧化纳米晶层的球磨 Ti 粉;(b)使用两种 Ti 粉作为原料 LPBF 成型的纯 Ti 组织差异
 Fig. 14 Influence of ball milling in Ar-air hybrid reactive atmosphere on the feedstock Ti powder and the corresponding bulk samples^[23]. (a) Unmodified HDH Ti powder with no oxidized nanocrystalline shell and modified ball milling Ti powder with oxidized nanocrystalline shell; (b) microstructural comparison between LPBF-printed samples using two types of feedstock Ti powders

简而言之,利用活性气氛处理 LAM 金属原料的技术具有极高的气氛与原料选择灵活性,可实现对原料化学成分、光学特性乃至硬度、流动性等属性的改性。改性粉末的过程相对 LAM 打印,其反应温度通常更低、反应时间更长,因此可对改性效果进行更为精

确和细致的调控。利用该技术处理的原料可在随后的 LAM 打印中选择使用活性或惰性保护气氛,从而或叠加增强活性气氛的影响,或避免活性保护气氛对成型质量的危害,拓展适用材料的范围。美中不足的是,对原料的处理需要额外付出时间与经济成本,这可能

影响该技术路线的经济性。

4 活性气氛对于金属材料激光增材制造的影响机制分析

近三年来,活性气氛在金属材料激光增材制造中屡屡取得突破,成为 LAM 类技术发展较为活跃的分

支之一。如表 2 所示,目前活性气氛可对 LAM 成型的金属材料产生增强、增塑、改善激光吸收率与成型质量、改变微观组织等改性效果,展现出可观的研究价值与应用潜力。现有的成果主要集中在金属材料的力学性能提升方面,尤以纯 Ti、钛合金与奥氏体不锈钢的改性效果最为显著。

表 2 活性气氛对激光增材制造典型金属材料的改性效果

Table 2 Representative metallic materials fabricated using reactive atmospheric LAM and their variations in properties

Material	Atmosphere	Method	YS before modification / MPa	YS after modification / MPa	TS before modification / MPa	TS after modification / MPa	Other effect	Ref.
316L	Ar-air	Atmospheric LMD	500	600	700	650	Significantly enhanced ductility	[34]
Modified 316L	N ₂	Feedstock nitriding+ atmospheric LPBF	440	778 (as-printed) 458 (solution annealed)	573	1079 (as-printed) 786 (solution annealed)	Enhanced ductility and corrosion resistance	[64]
SV30	N ₂	Feedstock nitriding+ atmospheric LPBF	—	—	—	—	Enhanced fatigue strength	[65]
TN3T, Ti-6Al-4V	N ₂	Atmospheric LMD	—	—	—	—	Enhanced wear resistance	[56]
Ti	Ar-N ₂	Atmospheric LPBF	533	797	714	1014	Slightly enhanced ductility	[28]
Ti	Ar-N ₂	Feedstock Nitriding	337–350	600–1148	394–398	622–1217	Strength highly-adjustable	[68]
Ti	Ar-air	Feedstock oxidizing	520	785	670	1057	Enhanced ductility	[76]
Ti-6Al-4V	Ar-N ₂	Atmospheric LPBF	1122	1336	1242	1418	Slightly decreased ductility	[30]
Ti-6Al-4V	Ar-CH ₄	Atmospheric LPBF	1090 (compression)	1120–1230 (compression)	1700 (compression)	1850–2180 (compression)	Significantly enhanced hardness	[32]
Ti-6Al-4V	Ar-air	Feedstock oxidizing	—	900–1180	—	940–1300	Notable strength-ductility trade-off	[75]
AlSi10Mg	N ₂	Atmospheric LPBF	341 (normal) 323 (remelt)	346 (normal) 324 (remelt)	445 (normal) 489 (remelt)	459 (normal) 500 (remelt)	Slightly enhanced ductility	[33]
AlCu5MnCdVA	Ar-O ₂	Atmospheric LPBF	156	159	317	286	Decreased ductility	[50]
CoCrFeMnNi	Ar-N ₂	Atmospheric LPBF	565	650	634	690	Enhanced ductility	[31]
FeCoNiCr	N ₂	Feedstock nitriding+ atmospheric LPBF	520	650	600	853	Enhanced ductility	[66]
Cu	Air	Feedstock oxidizing	—	—	—	250 (150 °C oxidized) 345 (200 °C oxidized)	Significantly enhanced laser absorptivity	[72]

具体而言,激光作为电磁波,其本身特性受保护气氛的影响极小,不同气氛作为传播介质对激光束聚焦的影响也可通过 LAM 设备本身的调整系统得到补偿、校正^[77]。活性气氛保护 LAM 打印与活性气氛改性 LAM 原料的根本原理都是借助激光或其他热源加热金属材料,利用气氛与材料接触的充分性以及气氛易补充、易调节的特点,诱导加热区域内气氛与金属间的扩散、化合反应并以此达到调控材料性能和组织的目的。目前广泛应用的活性气氛以 O、N、C 等轻元素为主要活性成分。这些元素的原子半径较小,往往可以在金属材料内形成较高原子数分数的间隙固溶体,例如 C 在 316L 等奥氏体不锈钢中的固溶极限可达到 12%^[78],O、N 在 α -Ti 中的溶解度(原子数分数)上限更高达 30%和 19%^[79]。以固溶方式进入金属基体的原子会导致基体晶格发生畸变,并可能形成“柯氏气团”等微结构,阻碍位错增殖和晶格滑移,从而提高材料的强度乃至改变材料的变形特性^[80]。例如 O 原子可在 α -Ti 的变形过程中从八面体间隙跃迁至四面体间隙,从而阻碍 $\langle a \rangle$ 型晶面滑移以及 $\langle a+c \rangle$ 方向上的位错形核,进而提高材料的变形难度^[81]。如图 15(a)

所示,低 O 含量的 α -Ti 单晶在受压时很快沿棱柱面生成滑移带并断裂;而随着 O 含量的增加,晶体内的位错增殖、缠结明显增加,大尺度的晶面滑移受到抑制, α -Ti 单晶的强度和塑性也随之提升^[82]。固溶的 O 元素对 $\alpha + \beta$ 双相以及 β 型钛合金亦有较为明显的力学性能调节作用,并已取得多项成功应用^[83]。此外,北京科技大学的研究者发现 O、N 的溶入可在 TiZrHfNb 高熵合金中生成短程有序的间隙固溶体微区,该微区可钉扎位错并促进材料塑性变形过程中的交滑移、位错增殖并形成高密度的位错网格,最终极大地提高材料的屈服强度和应变硬化率,同时延缓颈缩(变形失稳)的发生,增加材料的塑性^[45]。总而言之,利用活性气氛与 LAM 逐层叠加的成型工艺技术,可在金属产品中整体、均匀地引入固溶元素,实现传统氮化、碳化等改性工艺难以达到的整体性能调控,进而显著提升材料的力学、耐腐蚀等关键性能。

除元素固溶之外,活性气氛与金属材料的化合反应显然也可能在 LAM 打印或原料改性处理过程中发生,例如反应式(1)~(4)列出的 Al-O₂、Al-Cu-O₂、Ti-CH₄ 反应以及不锈钢中的 Mn、Cr 合金元素与 O₂ 的

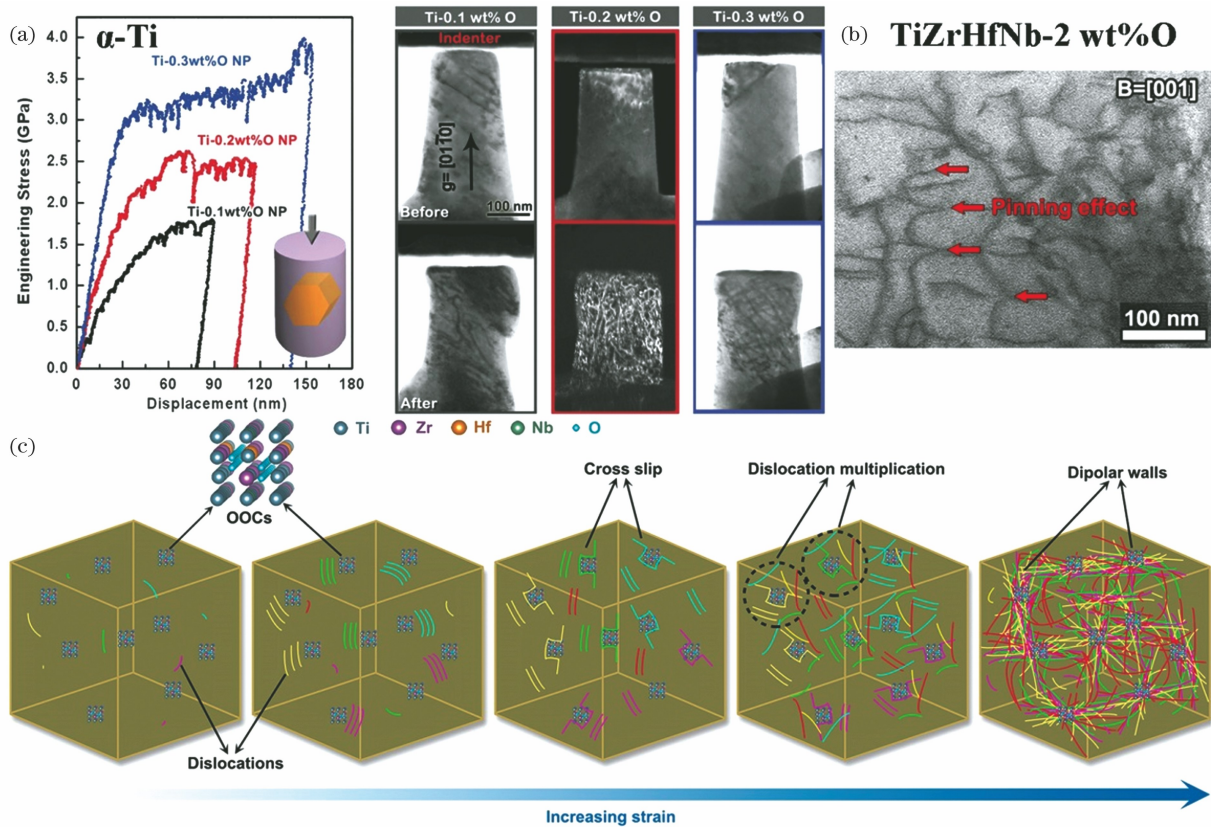
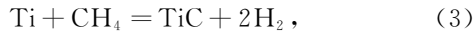
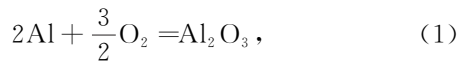


图 15 固溶 O 元素对纯 Ti 和 TiZrHfNb 高熵合金变形行为的影响(OOC 为短程有序的氧间隙固溶体)^[45,82]。(a)不同 O 质量分数的纯 Ti 单晶的压缩性能对比与变形前后的 TEM 图像;(b)OOC 钉扎 TiZrHfNb 样品中位错的 TEM 显微图像;(c)OOC 对 TiZrHfNb 样品中位错行为的影响示意图

Fig. 15 Influence of dissolved oxygen on the deformation behaviors of pure Ti and TiZrHfNb high entropy alloy (OOC is acronym of ordered oxygen complex)^[45,82]. (a) Compression curves of Ti single crystals with various O mass fraction and corresponding TEM images before and after compressing; (b) TEM image demonstrating dislocation pinning effect of OOCs in TiZrHfNb sample; (c) schematic of effects of OOCs on dislocation behavior in TiZrHfNb sample

反应等^[32,34,50]。生成的化合物可能在随后的材料沉积热循环中被分解,也可能由于化合元素在金属基体中溶解度低等原因得以保留。鉴于气氛易于扩散的特点,这些化合物在金属基体内的分布通常较为均匀,可获得理想的弥散第二相强化效果。



如图 16(a)所示,化合物颗粒(NbC)在马氏体时效钢基体中的分布导致了颗粒周围晶格出现畸变以及位错堆积,为提高材料强度作出了贡献^[84]。同时,化合物的存在增大了其周边化学成分的不均匀度,可能会通过成分富集机制促进第二相晶粒围绕其生成,进而改变材料的微观组织^[56,70]。在图 16(b)中,以空气

作为活性气氛的加热处理使纯 Cu 粉末表面形成了厚度均匀的,以 CuO、Cu₂O 为主要成分的氧化膜[图 16(c)],该氧化膜使 Cu 粉对~1064 nm 波长的激光吸收率从约 5%提高到 50%,大大降低了纯 Cu 材料的激光打印难度,并使成型块体的致密度由 93%提升至 98%以上^[72]。这类新生成的壳/膜结构亦可能改变粉末之间的摩擦行为与粉体流动性,进而影响粉床铺粉与打印成型质量^[59]。此外,如图 16(d)所示,部分化合物颗粒如 TiN、TiC 等,具有极高的熔点和与固态基体相差较小的晶格错配度,因此可在凝固过程中充当异质形核基底,细化材料组织;部分气氛中的活性元素还会改变材料的相变温度,增加固态相变驱动力,从而在相变中进一步促进细小晶粒的生成^[29,32,68]。气氛-金属原位反应生成的化合物能够提供固溶体不具备的第二相强化效果,并在调控组织、增加材料功能性方面发挥独特的作用。

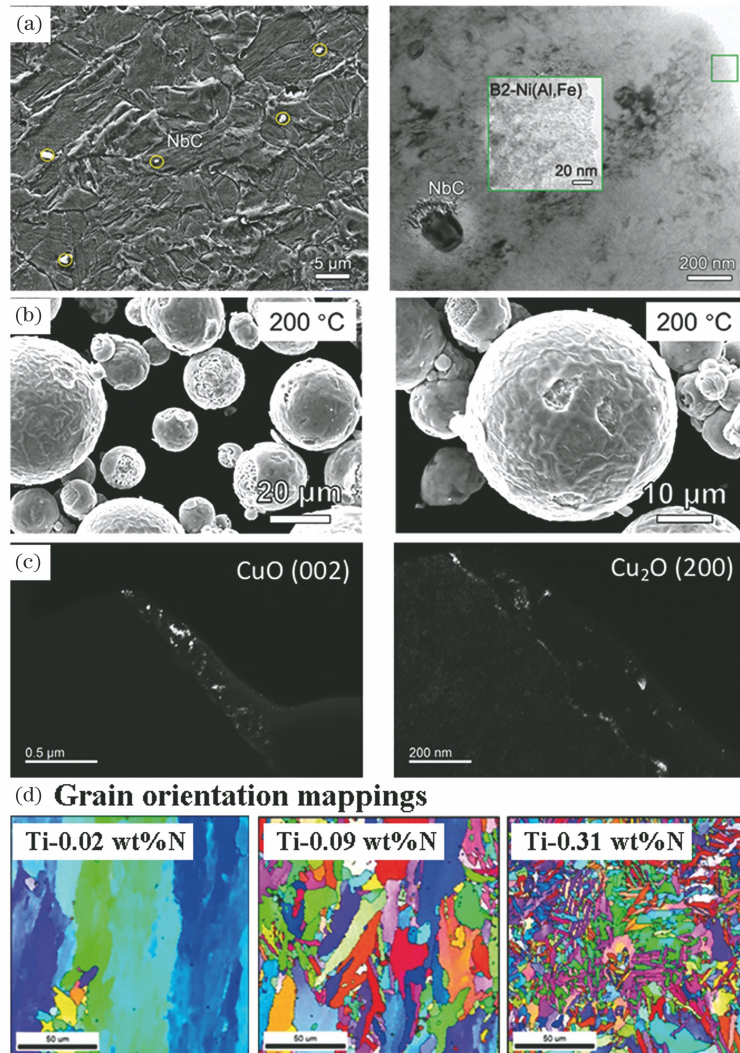


图 16 金属材料中的化合物及其影响^[68,72,84]。(a)马氏体时效钢基体中的 NbC 颗粒显微图像;(b)(c)活性气氛处理后 Cu 粉表面的氧化层与其中化合物的分布;(d)N 含量对 LPBF 成型纯 Ti 晶粒尺寸的影响

Fig. 16 Composites in metal matrix and their influence^[68,72,84]. (a) NbC precipitation particles in maraging steel; (b)(c) oxidized film of Cu powder after reactive atmospheric modification and oxides within film; (d) effect of N content on grain sizes of three LPBF-printed Ti samples

总体而言,活性气氛对 LAM 打印过程及其原料的影响是基于原子扩散与化合反应的一系列化学-物理反应,具有在金属材料的汽化、等离子体行为、熔池流体行为、凝固与相变行为等过程中施加综合、复杂影响的能力,并从多角度改变材料的性能。因此,活性气氛在 LAM 中的应用具有极为丰富的可能性,同时也需要进行科学、精细的设计和规划。

5 结束语:成果、挑战与机遇

金属材料的增材制造是当前备受瞩目的先进/智能制造领域热点。作为该技术在最近拓展的分支之一,活性气氛在金属材料激光增材制造中的研究与应用方兴未艾。活性气氛与 LAM 技术,尤其是 LPBF 的结合历史仅有数年,但现已利用多种含 N、含 O 或含 C 的活性气氛在钛合金、奥氏体不锈钢与高熵合金等材料体系中取得了可观的力学性能增强效果;开发出“活性气氛保护的 LAM 制造”与“LAM 原料活性气氛改性”两条技术路径,并有望进一步将此气氛改性效果扩展至马氏体钢、铝合金等材料体系中。此外,活性气氛与金属材料的化合反应为金属材料的功能改性(如提高原料的激光吸收率等)提供了新的思路。气体天然具有高度的扩散效率和调节上的灵活性,因此,活性气氛在改性处理领域拥有作用区域分布均匀和作用强度精细可调的先天优势,通过与 LAM 这一“逐层叠加”式制造技术的结合,历史性地突破了传统活性气氛焊接、表面改性无法将改性效果扩展至产品整体的关键问题。

作为一项新兴技术,活性气氛 LAM 仍然面临着一些问题和挑战。笔者们基于已有的知识与经验,认为下列几点挑战和机遇值得进一步关注。

1) LAM 加工中气氛对材料成型性能的影响及相应的优化策略。基于现有研究经验,改变保护气氛的成分对材料的激光吸收率、热导率、等离子体行为等激光-物质相互作用具有一定的影响^[85],同时气氛中的活性成分与金属材料的反应亦可能显著改变熔池行为^[57]。现有的研究工作大多仅从样品成型后的熔道形貌和残留缺陷出发,推测活性气氛对于 LAM 成型的影响,缺乏实时、原位的研究数据。时至今日,高速摄像、同步辐射 X 光成像等技术已在 LAM 的原位观测研究中展现出巨大的科学价值^[86]。针对活性气氛 LAM 熔化-凝固过程的实时观测研究,无疑将对改善产品的成型质量、进一步理解各类保护气氛对 LAM 成型的影响具有重要的意义。

2) 活性气氛 LAM 与活性气氛原料处理在纯 Ti 和奥氏体不锈钢材料中取得了惊人的(40%~100%)增强与增塑效果,上述效果的根本机理尚未得到原子层面的阐释。近年来的 TEM 原位变形研究以及发现短程有序固溶体微区等成果为进一步深入研究活性气氛强韧化的机理带来了曙光。现有的活性气氛 LAM

研究尚缺乏金属材料在纳米/亚纳米显微尺度下的原位变形表征,如能利用先进原位显微技术填补这一领域的空白,有望为材料科学的发展贡献重要的原创性成果。

3) LAM 加工金属材料的加热-冷却过程极为短暂,活性保护气氛与材料的高效反应温度区段通常仅有毫秒级时长,因此针对其反应过程的研究十分困难,目前仅能在材料冷却凝固后寻找反应物与生成物的痕迹进行相应推测。考虑近期本领域研究进展,高时间分辨率的原位加热 XRD 有望成为突破此难题的关键工具。收集材料在高温区段的 XRD 衍射数据,揭示其在不同反应阶段的产物与凝固相变等信息,可为活性气氛与 LAM 的更深入结合提供关键的理论指导,同时阐明活性气氛改性原料对 LAM 产品的“遗传性”影响机制。

4) 活性气氛 LAM 的灵活性在现有的研究工作中尚未得到充分利用。活性气氛对金属材料的改性效果与气氛成分比例、激光能量密度等参数存在着显著的相关性,而气氛成分或激光参数均拥有极强的调整灵活性。在活性气氛作用过程中实时调整其成分与激光参数,将有望实现“多相材料”的制备,使“合适的材料被添加到合适的位置”。如在 LAM 成型的不同位置,按需原位生成增强固溶体、增塑固溶体或化合物-金属基复合材料,即可创造出拥有丰富梯度性能乃至表面功能性的新型材料,为活性气氛 LAM 技术的工程应用带来全新的可能与价值。

5) 现有的活性气氛 LAM 成功应用案例对金属原料的化学活性有较高的要求,铝合金和马氏体钢等材料由于在含 N 气氛下的反应能力不足,难以获得理想的活性气氛改性效果。因此,从气氛与金属材料的化学特性出发,有针对性地设计活性气氛或调整金属原料成分,有望更进一步拓展可应用材料的范围,提高气氛改性的成效。

参 考 文 献

- [1] Ngo T D, Kashani A, Imbalzano G, et al. Additive manufacturing (3D printing): a review of materials, methods, applications and challenges[J]. *Composites Part B*, 2018, 143: 172-196.
- [2] Calignano F, Manfredi D, Ambrosio E P, et al. Overview on additive manufacturing technologies [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2017, 105(4): 593-612.
- [3] Wang B C, Tao F, Fang X D, et al. Smart manufacturing and intelligent manufacturing: a comparative review [J]. *Engineering*, 2021, 7(6): 738-757.
- [4] 顾冬冬, 张红梅, 陈洪宇, 等. 航空航天高性能金属材料构件激光增材制造[J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0500002. Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0500002.
- [5] 王华明. 高性能大型金属构件激光增材制造: 若干材料基础问题[J]. *航空学报*, 2014, 35(10): 2690-2698. Wang H M. Materials' fundamental issues of laser additive

- manufacturing for high-performance large metallic components [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2014, 35(10): 2690-2698.
- [6] Revilla-León M, Sadeghpour M, Özcan M. A review of the applications of additive manufacturing technologies used to fabricate metals in implant dentistry [J]. *Journal of Prosthodontics*, 2020, 29(7): 579-593.
- [7] Murr L E. Metallurgy principles applied to powder bed fusion 3D printing/additive manufacturing of personalized and optimized metal and alloy biomedical implants: an overview[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(1): 1087-1103.
- [8] 姚燕生, 唐建平, 张亚超, 等. 非晶合金激光制造技术研究进展 [J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202012.
Yao Y S, Tang J P, Zhang Y C, et al. Development of laser fabrication technology for amorphous alloys[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202012.
- [9] ASTM International. Standard terminology for additive manufacturing: general principles: terminology: ISO/ASTM52900-15 [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2015.
- [10] Lewandowski J J, Seifi M. Metal additive manufacturing: a review of mechanical properties[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2016, 46: 151-186.
- [11] Zhou Y H, Li W P, Wang D W, et al. Selective laser melting enabled additive manufacturing of Ti-22Al-25Nb intermetallic: excellent combination of strength and ductility, and unique microstructural features associated[J]. *Acta Materialia*, 2019, 173: 117-129.
- [12] Gibson I, Rosen D W, Stucker B. Additive manufacturing technologies[M]. Boston: Springer, 2010.
- [13] Gardan J. Additive manufacturing technologies: state of the art and trends [J]. *International Journal of Production Research*, 2016, 54(10): 3118-3132.
- [14] Zhang J X, Thakkar R, Kulkarni V R, et al. Investigation of the fused deposition modeling additive manufacturing I: influence of process temperature on the quality and crystallinity of the dosage forms[J]. *AAPS PharmSciTech*, 2021, 22(8): 258.
- [15] DebRoy T, Mukherjee T, Wei H L, et al. Metallurgy, mechanistic models and machine learning in metal printing[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6(1): 48-68.
- [16] Gu D D, Meiners W, Wissenbach K, et al. Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms[J]. *International Materials Reviews*, 2012, 57(3): 133-164.
- [17] 李苏, 张占辉, 韩善果, 等. 激光技术在材料加工领域的应用与发展 [J]. *精密成形工程*, 2020, 12(4): 76-85.
Li S, Zhang Z H, Han S G, et al. Application and development of laser technology in the field of material processing[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2020, 12(4): 76-85.
- [18] Lu B H, Li D C, Tian X Y. Development trends in additive manufacturing and 3D printing [J]. *Engineering*, 2015, 1(1): 85-89.
- [19] Liu Z Y, Zhao D D, Wang P, et al. Additive manufacturing of metals: microstructure evolution and multistage control[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 100: 224-236.
- [20] Atwood C, Griffith M, Harwell L, et al. Laser engineered net shaping (LENSTM): a tool for direct fabrication of metal parts [J]. *ICALEO*, 1998: E1-E7.
- [21] Deng P, Karadge M, Rebak R B, et al. The origin and formation of oxygen inclusions in austenitic stainless steels manufactured by laser powder bed fusion [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 35: 101334.
- [22] DebRoy T, Mukherjee T, Milewski J O, et al. Scientific, technological and economic issues in metal printing and their solutions[J]. *Nature Materials*, 2019, 18(10): 1026-1032.
- [23] Wang D W, Zhou Y H, Yao X Y, et al. Inheritance of microstructure and mechanical properties in laser powder bed fusion additive manufacturing: a feedstock perspective [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2022, 832: 142311.
- [24] Zhang L C, Chen L Y, Wang L Q. Surface modification of titanium and titanium alloys: technologies, developments, and future interests[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2020, 22(5): 1901258.
- [25] 程登峰, 孙东平, 刘娜娜. Ti(C, N)含量和烧结温度对梯度硬质合金脱β层厚度的影响 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2021, 26(1): 47-54.
Cheng D F, Sun D P, Liu N N. Effects of Ti(C, N) content and sintering temperature on the thickness of β-free layer of graded cemented carbides [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2021, 26(1): 47-54.
- [26] 石英, 王建, 贾亮, 等. 烧结气氛对不锈钢多孔滤芯性能影响 [J]. *热加工工艺*, 2022, 51(6): 62-64.
Shi Y, Wang J, Jia L, et al. Effect of sintering atmosphere on performance of stainless steel porous filter element [J]. *Hot Working Technology*, 2022, 51(6): 62-64.
- [27] Chen B, Shen J H, Ye X X, et al. Advanced mechanical properties of powder metallurgy commercially pure titanium with a high oxygen concentration [J]. *Journal of Materials Research*, 2017, 32(19): 3769-3776.
- [28] Wang D W, Zhou Y H, Shen J, et al. Selective laser melting under the reactive atmosphere: a convenient and efficient approach to fabricate ultrahigh strength commercially pure titanium without sacrificing ductility[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 762: 138078.
- [29] 王大为. 气氛辅助增强激光 3D 打印纯钛的成型及其强化机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
Wang D W. Atmosphere-assisted strengthening of the commercially pure titanium produced by laser-based 3D printing: a research on the processing and mechanisms [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019.
- [30] Liu L T, Chen C Y, Zhao R X, et al. *In-situ* nitrogen strengthening of selective laser melted Ti6Al4V with superior mechanical performance[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 46: 102142.
- [31] Zhao D D, Yang Q, Wang D W, et al. Ordered nitrogen complexes overcoming strength-ductility trade-off in an additively manufactured high-entropy alloy [J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2020, 15(s1): 532-542.
- [32] Wei W H, Zhang Q, Wu W J, et al. Agglomeration-free nanoscale TiC reinforced titanium matrix composites achieved by in situ laser additive manufacturing [J]. *Scripta Materialia*, 2020, 187: 310-316.
- [33] Xiao Y M, Yang Y Q, Wu S B, et al. Microstructure and mechanical properties of AlSi10Mg alloy manufactured by laser powder bed fusion under nitrogen and argon atmosphere [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2021: 1-15.
- [34] Springer H, Baron C, Szczepaniak A, et al. Efficient additive manufacturing production of oxide- and nitride-dispersion-strengthened materials through atmospheric reactions in liquid metal deposition[J]. *Materials & Design*, 2016, 111: 60-69.
- [35] 王占冲. 激光电弧复合活性焊接法研究 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
Wang Z C. Laser arc hybrid activating welding [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2014.
- [36] Song M H, Lin X, Yang G L, et al. Influence of forming atmosphere on the deposition characteristics of 2Cr13 stainless steel during laser solid forming [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(3): 701-709.
- [37] Tani G, Campana G, Fortunato A, et al. The influence of shielding gas in hybrid LASER-MIG welding [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(19): 8050-8053.
- [38] 赵琳, 塚本进, 荒金吾郎, 等. 激光-电弧复合焊接保护气体 O₂ 含量对焊缝均匀性和熔池流动的影响 [J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0603006.

- Zhao L, Tsukamoto S, Arakane G, et al. Influence of shielding oxygen content on weld homogeneity and fluid flow in laser-arc hybrid welding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(6): 0603006.
- [39] Wysocki B, Maj P, Krawczyńska A, et al. Microstructure and mechanical properties investigation of CP titanium processed by selective laser melting (SLM) [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 241: 13-23.
- [40] Yan M, Xu W, Dargusch M S, et al. Review of effect of oxygen on room temperature ductility of titanium and titanium alloys [J]. Powder Metallurgy, 2014, 57(4): 251-257.
- [41] Wei W H, Wu W J, Fan S Q, et al. *In-situ* laser additive manufacturing of Ti6Al4V matrix composites by gas-liquid reaction in dilute nitrogen gas atmospheres [J]. Materials & Design, 2021, 202: 109578.
- [42] Saravanan M, Devaraju A, Venkateswaran N, et al. A review on recent progress in coatings on AISI austenitic stainless steel [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(6): 14392-14396.
- [43] Wang Y M, Voisin T, McKeown J T, et al. Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility [J]. Nature Materials, 2018, 17(1): 63-71.
- [44] Pauzon C, Hryha E, Forêt P, et al. Effect of argon and nitrogen atmospheres on the properties of stainless steel 316L parts produced by laser-powder bed fusion [J]. Materials & Design, 2019, 179: 107873.
- [45] Lei Z, Liu X, Wu Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes [J]. Nature, 2018, 563(7732): 546-550.
- [46] Ding Q Q, Zhang Y, Chen X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys [J]. Nature, 2019, 574(7777): 223-227.
- [47] Dai J J, Zhu J Y, Chen C Z, et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: a review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 784-798.
- [48] Wang X J, Zhang L C, Fang M H, et al. The effect of atmosphere on the structure and properties of a selective laser melted Al-12Si alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 597: 370-375.
- [49] Rakesh C H S, Priyanka N, Jayaganthan R, et al. Effect of build atmosphere on the mechanical properties of AlSi10Mg produced by selective laser melting [J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(9): 17231-17238.
- [50] Hu Z H, Zhu H H, Nie X J, et al. On the role of atmospheric oxygen into mechanical properties and fracture behavior of selective laser melted AlCu5MnCdVA [J]. Materials & Design, 2018, 150: 18-27.
- [51] Zhou S Y, Su Y, Wang H, et al. Selective laser melting additive manufacturing of 7xxx series Al-Zn-Mg-Cu alloy: cracking elimination by co-incorporation of Si and TiB₂ [J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101458.
- [52] Chen B, Xi X, Tan C W, et al. Recent progress in laser additive manufacturing of aluminum matrix composites [J]. Current Opinion in Chemical Engineering, 2020, 28: 28-35.
- [53] 龚燕琪, 傅戈雁, 石拓, 等. 开放环境下钛合金激光熔覆的局部气氛保护模型 [J]. 中国激光, 2020, 47(11): 1102006.
- Gong Y Q, Fu G Y, Shi T, et al. Local shielding gas model for laser cladding of titanium alloy in open environment [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(11): 1102006.
- [54] 李刚, 张津超, 石世宏, 等. 开放环境下钛合金激光熔覆局部保护气体的质量分布 [J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0702007.
- Li G, Zhang J C, Shi S H, et al. Mass distribution of local shielding gas for laser cladding of titanium alloy in open environment [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7): 0702007.
- [55] Borkar T, Gopagani S, Nag S, et al. *In situ* nitridation of titanium-molybdenum alloys during laser deposition [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(20): 7157-7166.
- [56] Mohseni H, Nandwana P, Tsoi A, et al. *In situ* nitrided titanium alloys: microstructural evolution during solidification and wear [J]. Acta Materialia, 2015, 83: 61-74.
- [57] Leung C L A, Marussi S, Towrie M, et al. The effect of powder oxidation on defect formation in laser additive manufacturing [J]. Acta Materialia, 2019, 166: 294-305.
- [58] Rumman R, Lewis D A, Hascoet J Y, et al. Laser metal deposition and wire arc additive manufacturing of materials: an overview [J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2019, 64(2): 467-473.
- [59] Tan J H, Wong W L E, Dalgarno K W. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process [J]. Additive Manufacturing, 2017, 18: 228-255.
- [60] Cui C S, Uhlenwinkel V, Schulz A, et al. Austenitic stainless steel powders with increased nitrogen content for laser additive manufacturing [J]. Metals, 2019, 10(1): 61.
- [61] Jargelius-Pettersson R F A. Electrochemical investigation of the influence of nitrogen alloying on pitting corrosion of austenitic stainless steels [J]. Corrosion Science, 1999, 41(8): 1639-1664.
- [62] 李光强, 董廷亮. 高氮钢的基础研究及应用进展 [J]. 中国冶金, 2007, 17(7): 5-11.
- Li G Q, Dong T L. Progresses on applications and fundamental of high nitrogen steels [J]. China Metallurgy, 2007, 17(7): 5-11.
- [63] 李竹洁, 吕俊霞, 邹江林, 等. 氮气保护不锈钢激光焊接接头组织及力学性能 [J]. 中国激光, 2016, 43(12): 1202006.
- Li Z J, Lü J X, Zou J L, et al. Microstructure and mechanical property of joints in laser welding of stainless steels with nitrogen shielding gas [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(12): 1202006.
- [64] Becker L, Röttger A, Boes J, et al. Processing of a newly developed nitrogen-alloyed ferritic-austenitic stainless steel by laser powder bed fusion: microstructure and properties [J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102185.
- [65] Boes J, Röttger A, Theisen W, et al. Gas atomization and laser additive manufacturing of nitrogen-alloyed martensitic stainless steel [J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101379.
- [66] Song M, Zhou R, Gu J, et al. Nitrogen induced heterogeneous structures overcome strength-ductility trade-off in an additively manufactured high-entropy alloy [J]. Applied Materials Today, 2020, 18: 100498.
- [67] Issariyapat A, Song T T, Visuttipitukul P, et al. Development of core-shell-structured Ti-(N) powders for additive manufacturing and comparison of tensile properties of the additively manufactured and spark-plasma-sintered Ti-N alloys [J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(7): 2379-2389.
- [68] Issariyapat A, Visuttipitukul P, Umeda J, et al. Refined grain formation behavior and strengthening mechanism of α -titanium with nitrogen fabricated by selective laser melting [J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101537.
- [69] Issariyapat A, Visuttipitukul P, Song T T, et al. Tensile properties improvement by homogenized nitrogen solid solution strengthening of commercially pure titanium through powder metallurgy process [J]. Materials Characterization, 2020, 170: 110700.
- [70] Kondoh K, Ichikawa E, Issariyapat A, et al. Tensile property enhancement by oxygen solutes in selectively laser melted titanium materials fabricated from pre-mixed pure Ti and TiO₂ powder [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 795: 139983.
- [71] Kondoh K, Issariyapat A, Umeda J, et al. Selective laser-melted titanium materials with nitrogen solid solutions for balanced strength and ductility [J]. Materials Science and Engineering A, 2020, 790: 139641.
- [72] Gu R N, Chen P, Zhou Y H, et al. Intentional oxidation and laser remelting of highly reflective pure Cu for its high-quality

- additive manufacturing [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021: 2101138.
- [73] Tao Q Y, Wang Z W, Chen G, et al. Selective laser melting of CP-Ti to overcome the low cost and high performance trade-off [J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34: 101198.
- [74] Ding W W, Chen G, Qin M L, et al. Low-cost Ti powders for additive manufacturing treated by fluidized bed [J]. *Powder Technology*, 2019, 350: 117-122.
- [75] Dong Y P, Li Y L, Zhou S Y, et al. Cost-affordable Ti-6Al-4V for additive manufacturing: powder modification, compositional modulation and laser *in situ* alloying [J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101699.
- [76] Dong Y P, Tang J C, Wang D W, et al. Additive manufacturing of pure Ti with superior mechanical performance, low cost, and biocompatibility for potential replacement of Ti-6Al-4V [J]. *Materials & Design*, 2020, 196: 109142.
- [77] 贺元兴, 姜文汉, 李新阳. 聚焦高斯光束在湍流大气中的远场传输及相位补偿效果 [J]. *中国激光*, 2011, 38(3): 0312001.
He Y X, Jiang W H, Li X Y. Far-field propagation of focused Gaussian beam through atmospheric turbulence and effects of adaptive phase compensation [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(3): 0312001.
- [78] Michal G M, Ernst F, Heuer A H. Carbon paraequilibrium in austenitic stainless steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006, 37(6): 1819-1824.
- [79] Conrad H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium [J]. *Progress in Materials Science*, 1981, 26 (2/3/4): 123-403.
- [80] Eggeler Y M, Vamsi K V, Pollock T M. Precipitate shearing, fault energies, and solute segregation to planar faults in Ni-, Co-Ni-, and co-base superalloys [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2021, 51: 209-240.
- [81] Kwasniak P, Garbacz H, Kurzydowski K J. Solid solution strengthening of hexagonal titanium alloys: restoring forces and stacking faults calculated from first principles [J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 304-314.
- [82] Yu Q, Qi L, Tsuru T, et al. Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium [J]. *Science*, 2015, 347(6222): 635-639.
- [83] Luo S D, Song T, Lu S L, et al. High oxygen-content titanium and titanium alloys made from powder [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 836: 155526.
- [84] Jiang S H, Wang H, Wu Y, et al. Ultrastrong steel via minimal lattice misfit and high-density nanoprecipitation [J]. *Nature*, 2017, 544(7651): 460-464.
- [85] Traore S, Schneider M, Koutiri I, et al. Influence of gas atmosphere (Ar or He) on the laser powder bed fusion of a Ni-based alloy [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 288: 116851.
- [86] Zhao C, Parab N D, Li X X, et al. Critical instability at moving keyhole tip generates porosity in laser melting [J]. *Science*, 2020, 370(6520): 1080-1086.

Influencing Mechanisms of Reactive Atmospheres in Laser Additive Manufacturing of Metallic Materials

Wang Dawei¹, Dong Yangping¹, Tian Yanhong², Bi Yunjie³, Yan Ming^{1*}

¹ *Department of Materials Science and Engineering, College of Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China;*

² *State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China;*

³ *Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, Guangdong, China*

Abstract

Significance Laser additive manufacturing (LAM) technology is not only a representative technology of intelligent manufacturing but also the most popular technology used for the additive processing of metallic materials at the moment. The metal products fabricated using LAM have many advantages, including high geometric freedom, good dimensional accuracy, and excellent performance and quality. They have been widely used in the aerospace, biomedical, and defense industries. Because LAM processing includes a high-temperature laser-heating process, the processing area is often shielded with inert atmospheres to avoid the air contamination of the metallic materials. Recently, LAM technologies utilizing reactive atmospheres, such as N₂, Ar-O₂, Ar-N₂, and Ar-CH₄, have rapidly emerged with remarkable achievements in improving the mechanical properties of various metals. It solves a long-lasting problem: the difficulty of modifying the properties of internal materials through atmospheric modification, which might be considered a historic breakthrough. Simultaneously, a new technological path has emerged: modifying feedstock materials before LAM processing utilizing active atmospheres. This study covers recent local and international research advances in the technology of reactive atmospheric LAM, which is a promising developing technology. The achievements are the result of two major technical directions: reactive atmospheric protected LAM processing and reactive atmospheric modified LAM feedstock materials. This review is concluded by analyzing the impacts of this new technology on representative metals such as steel, titanium alloy, aluminum alloy, and high-entropy alloy. In addition, it analyzes and compares material advancements in terms of mechanical properties, microstructural changes, and forming quality, as well as underlying mechanisms. At the same time, this paper discusses the current challenges and opportunities of the reactive atmospheric LAM technology.

Progress In Section 2, this review critically examines the literature involving LAM processing shielded via reactive

atmospheres. Figs. 2–11 summarizes and illustrates the effects of reactive shielding gases. Powder-bed-based LAM has received the most research interest due to its success in processing atmospheric-reinforced Ti, Ti alloys, and high-entropy alloys. The abundant and stable gas supply in the sealed processing chamber has been identified as a key advantage for achieving successful and homogeneous metal-gas *in-situ* reactions. The homogeneous distribution of solute atoms as well as compound precipitates can significantly improve the strength of metals and even boost. A number of attempts at direct-deposition LAM using reactive shielding atmospheres have also been made. However, the results are generally inferior to those achieved via powder-bed-based LAM, owing to insufficient gas-metal reactions during direct-deposition LAM processing. Section 3 introduces feedstock material modification using reactive atmospheres. This atmospheric feedstock modification technology can exert a significant influence before LAM processing, such as drastically increasing N concentration in austenitic stainless steels and improving Cu's laser absorptivity via surface nitridation/oxidation of feedstock powders (Figs. 12 and 13). The method is particularly applicable to less-reactive metals and can avoid the unfavorable disturbance caused by metal-gas *in-situ* reactions during LAM processing. Finally, Table 2 summarizes representative achievements of reactive atmospheric LAM fabricated metals. Section 4 delves deeply into and elucidates the mechanisms of atmospheric modification, such as solute element diffusion, compound precipitate formation, influence on solid-state phase transformations, and strengthening mechanisms.

Conclusions and Prospects Recently, the application of reactive atmospheres in the LAM of metallic materials has emerged and developed rapidly. This technology has shown great potential in modifying the properties of metals during the fabrication of products. N, O, C, and other alloying elements from atmospheres have been successfully added to a variety of metals, including Ti alloys, steels, Al alloys, and high-entropy alloys. Remarkable strengthening (up to 40%–100% increment) has been achieved in Ti, Ti alloys, and austenitic stainless steels. Furthermore, the effects of reactive atmospheres may be accurately regulated by altering the contents of the atmosphere as well as laser parameters. This review has also proposed several prospects for further clarifying the mechanisms of atmospheric alteration and extending the applications of this technology. It is possible to learn more about the mechanisms at the subnano/atomic scale using *in-situ* microscopy and X-ray diffraction analysis. Additionally, the reactive atmospheric LAM has the ability to fabricate gradient materials by adjusting atmosphere or laser during processing. As a result, materials with different properties can be deposited at designated positions.

Key words laser technique; high-performance metals; additive manufacturing; 3D printing; reactive atmosphere; shielding gas