

## 304L 不锈钢的激光粉末床熔融原位合金化

张浩<sup>1,2,3</sup>, 侯雅青<sup>1,2</sup>, 王炫东<sup>1,2</sup>, 苏航<sup>2\*</sup><sup>1</sup>钢铁研究总院, 北京 100081;<sup>2</sup>中国钢研科技集团有限公司数字化研发中心, 北京 100081;<sup>3</sup>重庆安德瑞源科技有限公司, 重庆 400050

**摘要** 采用 Fe、Cr 和 Ni 单质元素混合粉末作为 LPBF 原材料, 以原位合金化的方式制备 304L 不锈钢, 研究了工艺参数对试样密度、微观组织、成分均匀性、相结构和显微硬度的影响, 并将其与预合金粉末 LPBF 试样进行了对比。结果表明: 原位合金化试样的致密度最高可达 99.05%; 随着激光能量密度增加, 试样的成分均匀性逐渐提高, 物相结构从面心立方+体心立方(FCC+BCC)转变为 FCC; 当激光能量密度为 242 J/mm<sup>3</sup>( $P=290$  W,  $v=500$  mm/s) 时, 能谱分析结果显示原位合金化试样成分均匀, 显微硬度为 224 HV, 微观形貌与预合金粉末 LPBF 试样一致; 当激光能量密度较低时, 原位合金化试样内部的多相结构以及异质形核产生的细晶结构能有效提高其硬度, 硬度最高可达 302 HV, 较预合金 LPBF 试样提高了 26.4%。

**关键词** 激光技术; 激光粉末床熔融; 原位合金化; 304L 不锈钢; 工艺窗口; 成分均匀性

中图分类号 TG142

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220642

## 1 引言

增材制造技术可以实现复杂结构金属构件的结构一体化成形, 为航空航天、汽车、医疗等领域高性能构件的制造提供了新的技术途径<sup>[1-2]</sup>。激光粉末床熔融(LPBF)和激光熔化沉积(LMD)是金属增材制造的主要加工工艺, 它们均将高能激光作为能量源, 以逐层堆积的形式制备零件<sup>[3-4]</sup>。LPBF 和 LMD 使用的粉末材料通常为球形预合金粉末, 原料粉末的制备需要从传统的合金冶炼开始, 经均匀化后再进行成形、制粉。繁杂的工序和高昂的成本制约了新型粉末材料的开发, 因此, 目前商用粉末材料牌号的种类十分有限<sup>[5-6]</sup>。

以不同的纯元素或合金混合粉末作为原材料, 利用增材制造过程中激光与混合粉末发生原位合金化反应可快速制备合金块体, 这是一种高效且低成本的材料制备方法<sup>[7-8]</sup>。近年来, 增材制造原位合金化方面的研究涵盖了钛合金<sup>[9-12]</sup>、铝合金<sup>[13-14]</sup>、镍基高温合金<sup>[15]</sup>、钢铁<sup>[16-18]</sup>和高熵合金<sup>[19-22]</sup>等材料。Polozov 等<sup>[9]</sup>以元素粉末为原料, 采用 LPBF 工艺制备了致密度可达 99.5% 的 Ti-22Al-25Nb 合金块体; 研究结果显示, 体积能量密度对合金的相结构、密度、Al 含量、未熔 Nb 含量和显微组织具有显著影响。Kang 等<sup>[13]</sup>以 Al 和 Si 元素的混合粉末为原料, 通过 LPBF 原位制备了致密

的共晶 Al-Si 合金; 与预合金粉末相比, 元素粉末需要更高的能量密度, 利用元素粉末制备的样品具有更好的延展性。Wang 等<sup>[15]</sup>以元素粉末为原料, 采用 LMD 工艺制备了 Inconel 625 原位合金化试样, 并研究了工艺参数对试样微观组织和力学性能的影响; 研究结果显示: 较低的扫描速度有利于成分均匀化, 采用最优工艺制备的试样的力学性能与传统预合金粉末试样相当。李宸庆等<sup>[16]</sup>从扩散动力学角度分析了 Fe-Ni 元素粉末在 LPBF 过程中的元素扩散行为, 计算结果表明: 通过提高 LPBF 脉冲峰值温度、延长熔融态时长、减小粉末粒径、增加后续高温热处理等方法可以大幅提高成形过程中的元素扩散效率, 实现成分均匀化。Hou 等<sup>[19]</sup>以元素粉末为原料, 通过 LPBF 制备了 FeCoCrNi 高熵合金, 实验结果表明: 原位合金化制备的试样的力学性能与预合金粉末制备的试样相当, 且远高于传统电弧熔炼制备的试样; 最优 LPBF 工艺结合 1200 °C/20 h 的均质化热处理可使试样获得成分均匀的微观结构。

300 系不锈钢具备优异的打印性能, 是最早的商用 LPBF 材料之一, 但采用元素粉末原位合金化技术制备该材料体系的研究却鲜有报道。本研究团队以元素混合粉末为原材料, 采用 LPBF 原位合金化制备多组块体 304L 不锈钢试样, 从致密度、微观组织形貌、成分均匀性、相结构和显微硬度等方面对块体试样进行

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-03-30; 录用日期: 2022-04-18; 网络首发日期: 2022-04-25

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3702502)

通信作者: \*hangsu@vip.sina.com

了表征和分析,并将其与预合金粉末 LPBF 试样进行了对比,以探究 LPBF 工艺参数对原位合金化试样微观组织和力学性能的影响规律,为增材制造不锈钢材料提供一种新的技术路径。

## 2 试验过程

采用气雾化制粉工艺制备的球形 Fe、Cr、Ni 元素混合粉末和 304L 预合金粉末作为实验原材料,元素粉

末的纯度均高于 99.5%。采用 Bettersize2000 激光粒度分布仪测试粉末粒径,各特征粒径的测试结果如表 1 所示。先将元素粉末置于真空干燥箱中,在 80 °C 下烘干 2 h,以提高粉末的流动性;然后将粉末放入旋转式混料机中进行混匀,混合时长为 3 h,转速为 50 r/min。元素混合粉末及 304L 预合金粉末的化学成分如表 2 所示。粉末的扫描电镜(SEM)形貌如图 1 所示,由图 1(d)可知混合后的粉末具有良好的球形度。

表 1 粉末粒径分布

Table 1 Powder particle size distribution

Material	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	Average powder size / $\mu\text{m}$
Fe	11.99	28.48	51.10	26.82
Cr	24.42	43.47	71.23	41.19
Ni	24.17	38.68	60.16	36.04
304L pre-alloyed powder	18.60	33.44	53.28	30.12

表 2 304L 预合金粉末和元素混合粉末的化学成分

Table 2 Chemical composition of 304L pre-alloyed powder and elemental mixed powder

Material	Mass fraction /%								
	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	C	O
304L pre-alloyed powder	Balance	19.46	9.59	0.59	0.92	0.007	0.012	0.018	0.028
Elemental mixed powder	Balance	18.89	10.91	0.02	0.017	0.003	0.005	0.003	0.120

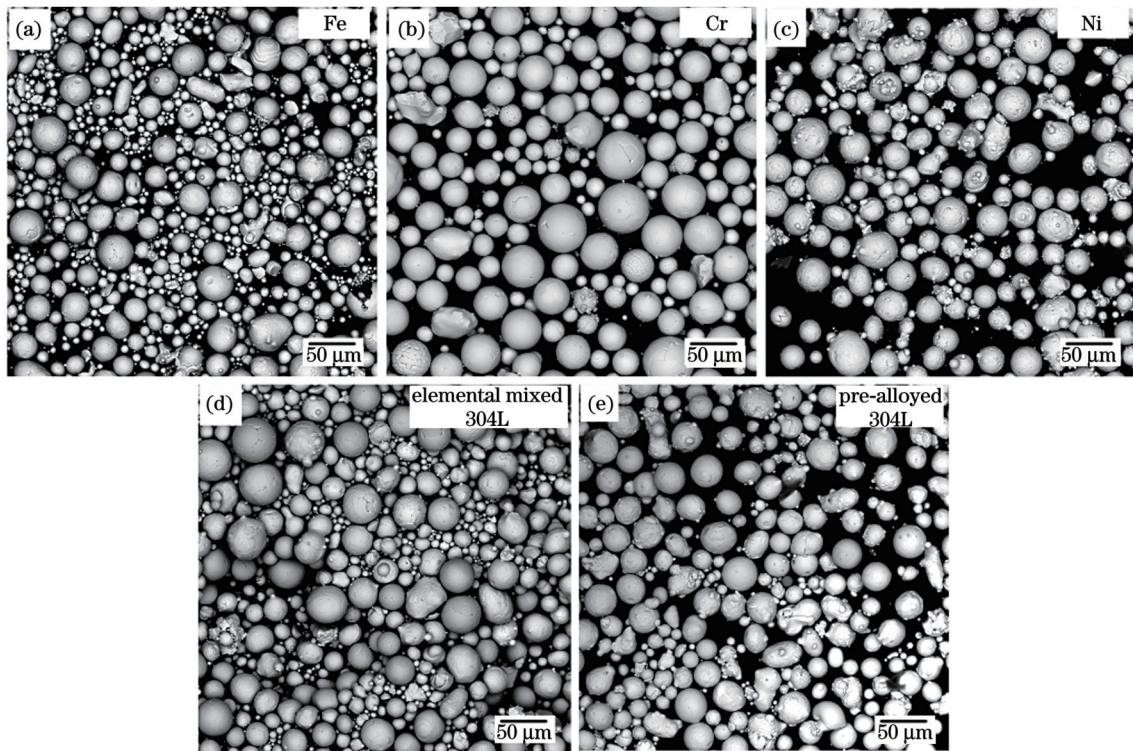


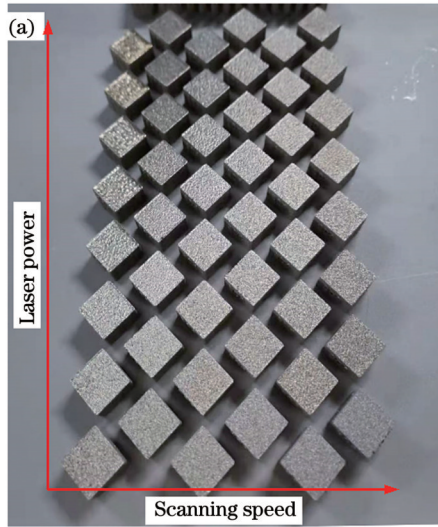
图 1 粉末的 SEM 形貌。(a)Fe 粉;(b)Cr 粉;(c)Ni 粉;(d)元素混合粉末;(e)304L 预合金粉末

Fig. 1 SEM morphologies of powders. (a) Fe powder; (b) Cr powder; (c) Ni powder; (d) elemental mixed powder; (e) 304L pre-alloyed powder

使用杭州德迪智能科技有限公司生产的 DLM-280 金属 3D 打印机制备试样,该设备配备了 500 W 光

纤固体激光器和动态变焦系统。本研究以激光功率和扫描速度为变量,其余参数均为固定值:光斑直径

80  $\mu\text{m}$ , 层厚 30  $\mu\text{m}$ , 填充间距 80  $\mu\text{m}$ , 层间旋转角  $90^\circ$ 。对于元素混合粉末, 激光功率选择 80、110、140、170、200、230、260、290 W, 扫描速度选择 500、650、800、950、1100、1250 mm/s, 共 48 组参数; 对于 304L 预合金粉末, 激光功率为 230 W, 扫描速度为 650 mm/s。试验前将设备的成形舱抽真空, 随后通入高纯氩气作为保护气体。打印基板为 316L 不锈钢, 制备的试样尺寸为 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  7 mm。



基于元素粉末采用 LPBF 制备的原位合金化 304L 试样的宏观照片如图 2(a) 所示。用能量密度  $E(\text{J}/\text{mm}^3)$  表征单位体积内输入的激光能量, 其表达式为

$$E = \frac{P}{vhn}, \quad (1)$$

式中:  $P$  为激光功率 (W);  $v$  为扫描速度 (mm/s);  $n$  为铺粉层厚 (mm);  $h$  为填充间距 (mm)。图 2(b) 为每个试样对应的能量密度值。

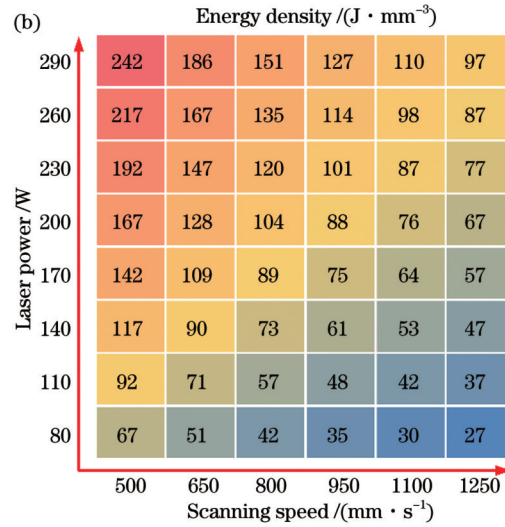


图 2 试样的宏观形貌与激光能量密度值。(a) 基于元素粉末采用 LPBF 制备的原位合金化 304L 试样的宏观形貌; (b) 激光能量密度值  
Fig. 2 Macro appearance of samples and laser energy density value. (a) Macro appearance of 304L *in-situ* alloyed samples prepared by LPBF using elemental mixed powder; (b) laser energy density value

使用 ST-100E 电子密度计 (设备精度: 0.0001 g) 基于阿基米德排水法测量试样的密度  $\rho$ 。密度的计算公式为

$$\rho = m_{\text{air}} \frac{\rho_{\text{liquid}}}{m_{\text{air}} - m_{\text{liquid}}}, \quad (2)$$

式中:  $m_{\text{air}}$  为试样在空气中的质量;  $m_{\text{liquid}}$  为试样在液体中的质量,  $\rho_{\text{liquid}}$  为液体的密度。用去离子水作为浸泡液体, 去离子水的密度取 1 g/cm<sup>3</sup>。

试样致密度  $\rho_{\text{relative}}$  的计算公式为

$$\rho_{\text{relative}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{theoretical}}} \times 100\%, \quad (3)$$

式中:  $\rho$  为试样的密度;  $\rho_{\text{theoretical}}$  为试样的理论密度。对于 304L 不锈钢, 其理论密度取 7.93 g/cm<sup>3</sup>。

试样经预磨和抛光后用王水腐蚀, 测试面为纵截面 (平行于增材制造方向)。使用 Olympus BX53 光学显微镜 (OM) 和 FEI Quanta650 场发射扫描电镜 (SEM) 表征试样的微观组织, 使用 FEI Quanta650 扫描电镜配备的能谱仪 (EDS) 和电子背散射衍射 (EBSD) 探头分析微区的元素含量和微观结构。使用 EM500-2A 硬度计测试试样的显微硬度, 测试面为纵截面, 测试状态为抛光态, 每个试样测试 16 个点, 加载载荷为 4.9 N, 加载时间为 15 s。

## 3 结果与讨论

### 3.1 密度与致密度

图 3 是基于原位合金化试样实测密度绘制的 LPBF 工艺窗口, 图中的虚线是通过式 (1) 计算的激光能量密度  $E$ 。从图 3 可以看出: 当激光能量密度在 79 J/mm<sup>3</sup> 以下时, 试样密度与激光能量密度正相关,

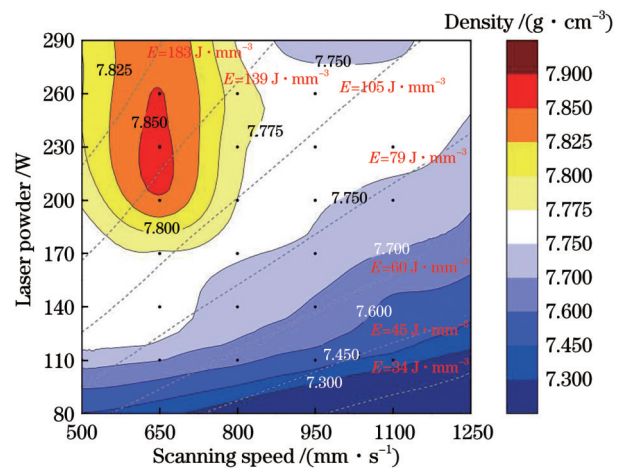


图 3 LPBF 工艺窗口, 虚线为激光能量密度  
Fig. 3 LPBF process window, where dotted lines represent laser energy density

即试样密度随着激光能量密度的增加而增大;当激光能量密度超过  $79 \text{ J/mm}^3$  后,试样密度增大的趋势趋缓,在激光能量密度为  $147 \text{ J/mm}^3$  ( $P=230 \text{ W}$ ,  $v=650 \text{ mm/s}$ ) 时试样密度到达最高值  $7.855 \text{ g/cm}^3$ , 此时致密度为  $99.05\%$ 。

工艺窗口中密度变化的原因主要是未熔合缺陷、匙孔和球化等导致试样内部产生了气孔,降低了试样的实际密度。在图 3 所示工艺窗口的右下部分,较低的激光功率和较快的扫描速度导致粉末床的热输入不足,熔池体积较小,层间与层内相邻熔池之间的搭接不够充分,从而产生了未熔合缺陷,降低了试样的密度;工艺窗口的左上部分由于激光能量密度太高而导致熔池内部的局部温度超过了材料的沸点,金属熔体汽化产生的反冲压力使熔池内部产生小孔效应,熔池凝固时,在蒸气压力、熔体重力、表面张力的作用下小孔内部的部分气体被截留而无法逸出,形成气孔缺陷<sup>[23-24]</sup>;工艺窗口的右上部分由于激光功率和扫描速度均过高,熔池发生 Plateau-

Rayleigh 毛细管失稳,根据表面能最小原理,熔融液滴在表面张力作用下会收缩成球形,试样表面在球化效应作用下产生凸起,相邻层之间无法形成紧密的冶金结合,进而使得试样的密度降低<sup>[25]</sup>。上述规律在单一成分粉末的 LPBF 试样中较为普遍。本研究采用的是 Fe、Cr 和 Ni 元素混合粉末,LPBF 过程涉及多相流体流动、多组分扩散和相变,比单一成分粉末更加复杂<sup>[26]</sup>,但密度的变化规律与单一成分粉末相似,试样的密度会在合适的工艺范围内逐渐收敛升高。

表 3 为部分试样的编号、工艺参数及致密度。后续针对这些试样进行了微观组织观察、成分和显微硬度测试。S1~S6 试样对应的激光能量密度逐渐升高,S3 试样的致密度是所有原位合金化试样中最高的,S6 试样对应的激光能量密度是所有试样中最高的,A1 试样是采用预合金粉末打印的对照试样。由表 3 所示数据可见,S3 试样的致密度与 A1 试样相当,均达到了  $99\%$  以上。

表 3 试样编号、工艺参数及致密度

Table 3 Sample number, process parameters, and relative density

Sample No.	$P/W$	$v/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$E/(\text{J}\cdot\text{mm}^{-3})$	Density $/(g\cdot\text{cm}^{-3})$	Relative density $/\%$
S1	110	650	71	7.703	97.14
S2	170	650	109	7.772	98.01
S3	230	650	147	7.855	99.05
S4	290	650	186	7.846	98.94
S5	230	500	217	7.798	98.34
S6	290	500	242	7.802	98.39
A1	230	650	147	7.856	99.07

### 3.2 显微组织结构

图 4 为原位合金化试样和预合金粉末 LPBF 试样的 OM 形貌,图 4(a)~(d) 分别为 S1、S3、S6 和 A1 试样。S1 试样对应的激光能量密度仅为  $71 \text{ J/mm}^3$ , 试样内存在较多的未熔合孔洞和未熔颗粒,腐蚀后出现鱼鳞状熔池特征;当激光能量密度提高到  $147 \text{ J/mm}^3$  后,试样(S3)的致密度明显提高,但仍存在少量未熔颗粒;随着激光能量密度继续提高到  $242 \text{ J/mm}^3$ , 试样(S6)中的未熔颗粒消失,但由于激光能量密度太高,试样内出现了一些圆形匙孔;图 4(d) 为对照试样 A1 的 OM 形貌,其对应的激光能量密度为  $147 \text{ J/mm}^3$ , 该试样具有均匀、致密的微观组织。

为了进一步分析试样的微观凝固组织,对比了 S1、S3、S6 和 A1 试样熔池的 SEM 形貌,如图 5 所示。S1 和 S3 试样的熔池内可观察到一些环状凹坑和未熔颗粒。环状凹坑反映了熔池内部马兰戈尼对流等复杂的熔体流动现象。环状凹坑形成的原因如下:耐蚀性较差的元素(如 Fe 元素)在该区域未充分扩

散,导致该区域的耐蚀性下降,在金相腐蚀过程中发生区域性腐蚀。未熔颗粒处于熔池边界处,经 EDS 测试知其为 Cr 元素。在图 5 中,S6 试样和 A1 试样的熔池形貌较为相似,未发现凹坑和未熔颗粒,具有明显的熔池边界,并且由于极快的冷却速度(可达到  $10^8 \text{ }^\circ\text{C/s}$ ) 和反复重熔机制<sup>[27-28]</sup>,这两种试样中均可观察到明显的胞状结构和贯穿熔池边界的外延生长柱状晶。

采用 EDS 分析原位合金化试样中未熔颗粒的成分以及元素扩散情况时,为避免金相腐蚀过程中某些耐蚀性较差的区域发生成分损失,用抛光状态试样进行测试。图 6 为 S3 试样和 S6 试样的 EDS 面扫描结果。图 6(a) 显示 S3 试样内部有明显的成分不均匀分布现象,存在大量 Fe、Cr 和 Ni 元素富集区,未熔颗粒主要为 Cr 元素颗粒;图 6(b) 显示 S6 试样内部成分分布均匀,未发现明显的元素偏聚现象。

图 7 为 S1~S6 试样的 EDS 点扫描分析结果及其与混合粉末的成分偏差,每个试样随机测试了 12 个点

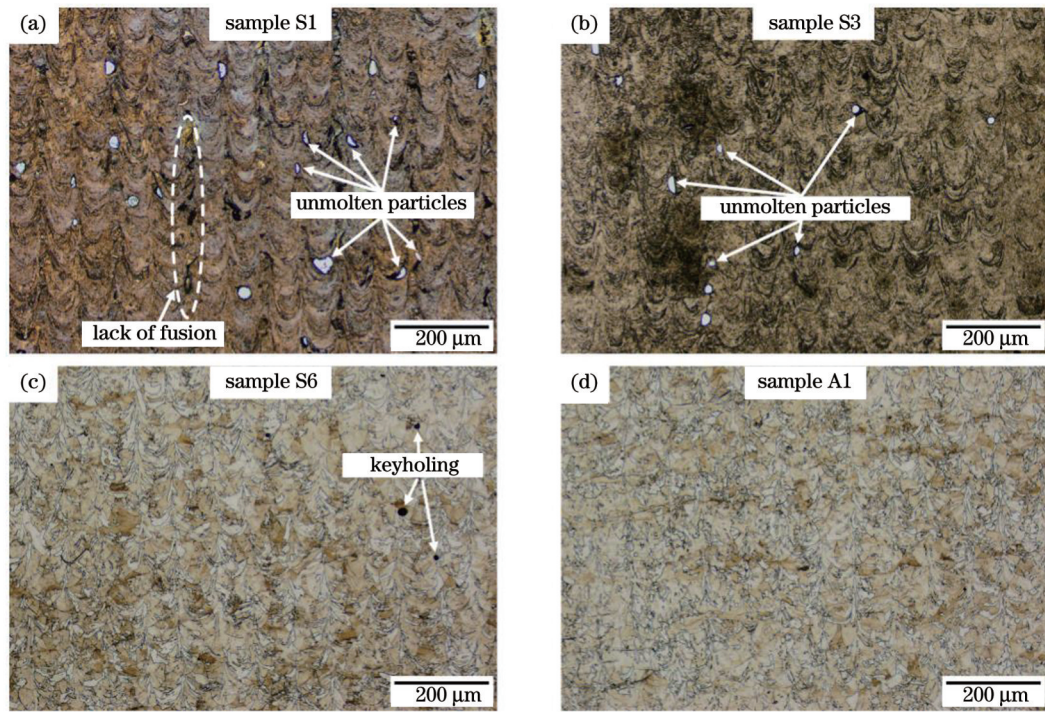


图 4 304L 原位合金化试样和预合金粉末 LPBF 试样的 OM 形貌。(a)S1 试样；(b)S3 试样；(c)S6 试样；(d)A1 试样

Fig. 4 OM morphologies of 304L *in-situ* alloyed samples and pre-alloyed powder LPBF sample. (a) Sample A1; (b) sample S3; (c) sample S6; (d) sample A1

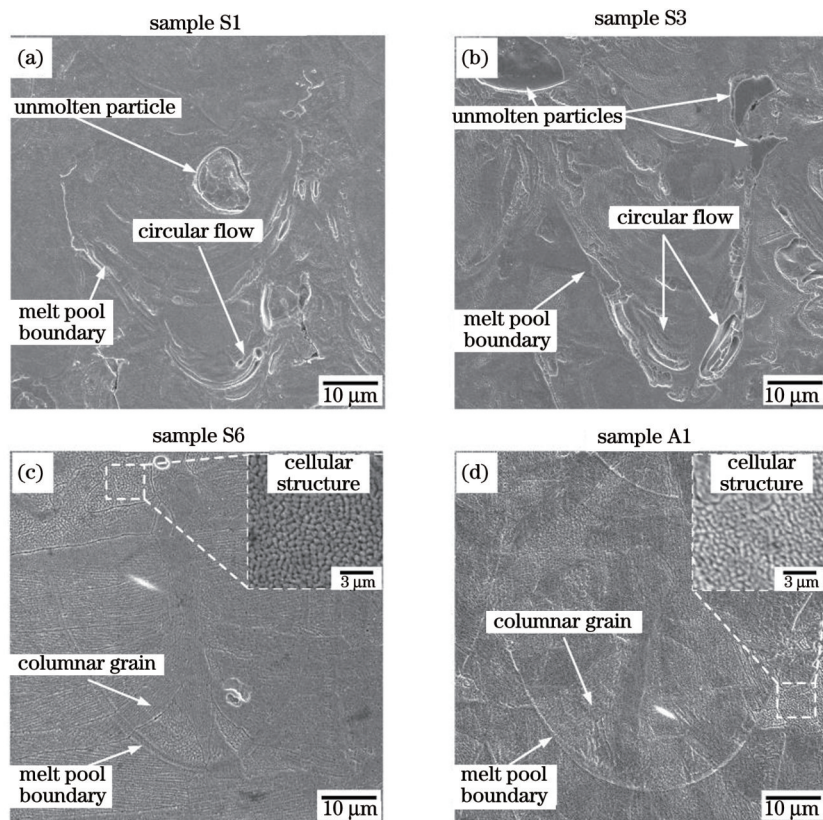


图 5 304L 原位合金化试样和预合金粉末 LPBF 试样熔池的 SEM 形貌。(a)S1 试样；(b)S3 试样；(c)S6 试样；(d)A1 试样

Fig. 5 Melt pool SEM morphologies of 304L *in-situ* alloyed samples and pre-alloyed powder LPBF sample. (a) Sample A1; (b) sample S3; (c) sample S6; (d) sample A1

(为便于反映基体材料中的元素扩散程度,所有测试点均避开了明显的未熔颗粒)。由图 7(a)、(b)、(c)可以

看出,当激光能量密度较低时,Fe、Cr 和 Ni 元素含量的离散程度均较大,随着激光能量密度逐渐增大,离

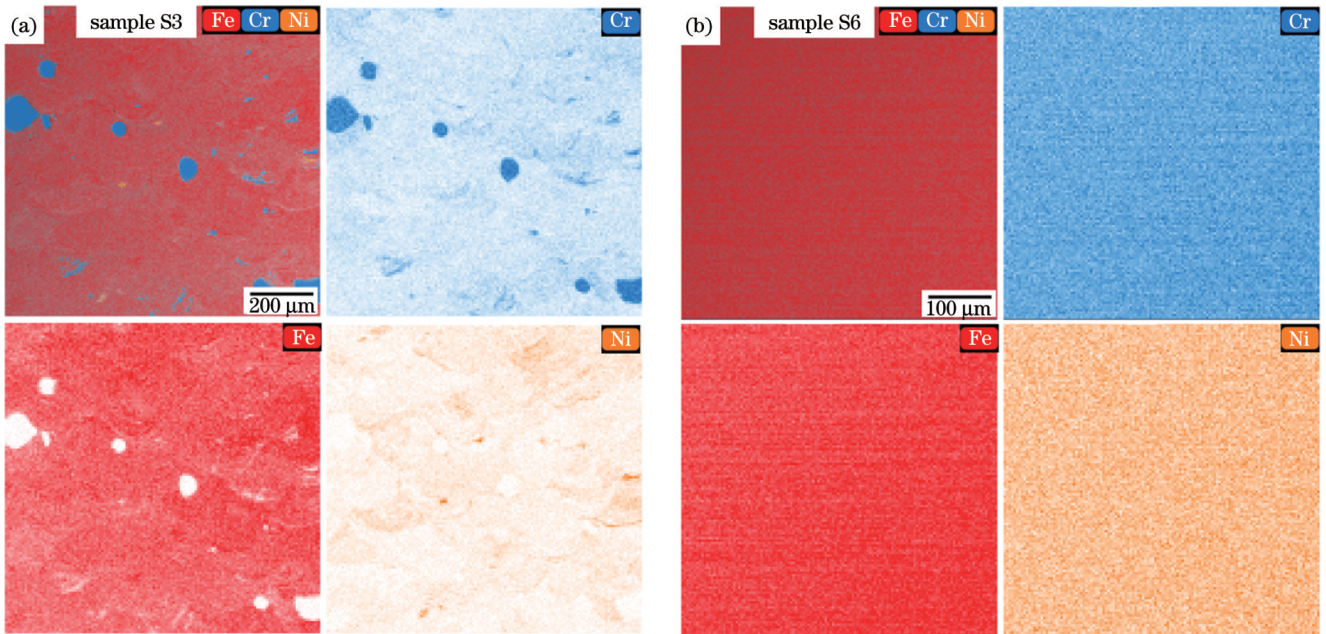


图 6 304L原位合金化试样的EDS分析。(a)S3试样;(b)S6试样

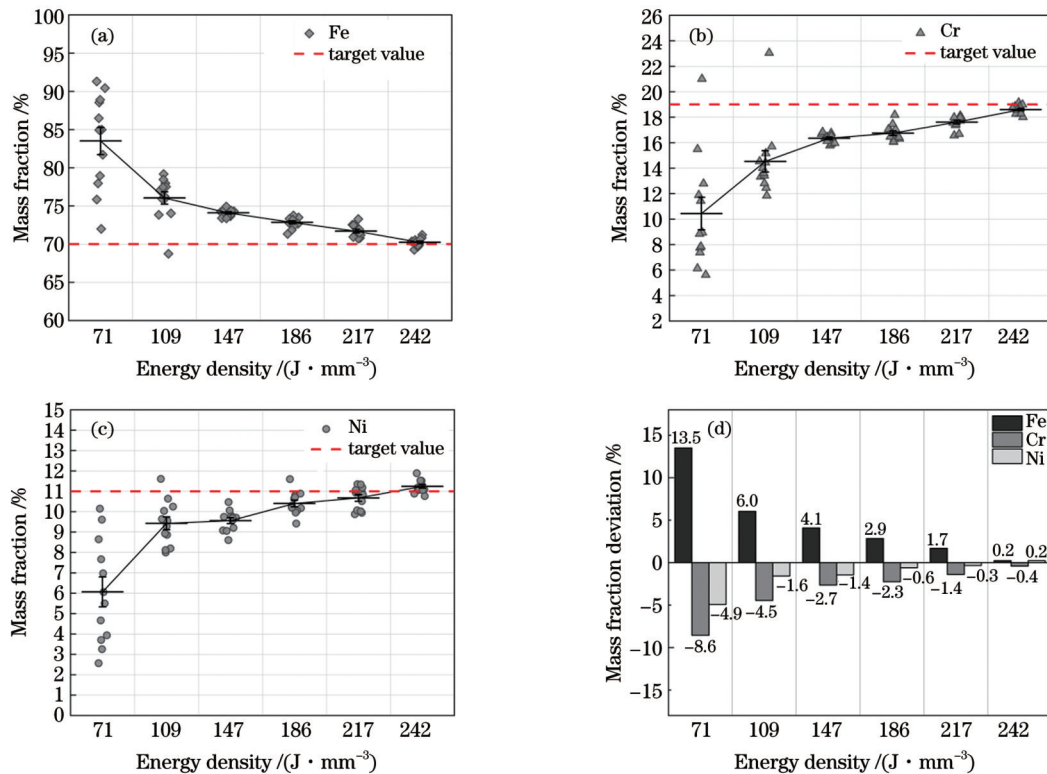
Fig. 6 EDS analysis of 304L *in-situ* alloyed samples. (a) S3 sample; (b) S6 sample

图 7 304L原位合金化试样的EDS分析结果。(a)Fe质量分数;(b)Cr质量分数;(c)Ni质量分数;(d)质量分数偏差

Fig. 7 EDS analysis of 304L *in-situ* alloyed sample. (a) Mass fraction of Fe; (b) mass fraction of Cr; (c) mass fraction of Ni; (d) mass fraction deviation

散程度明显减小。以Fe元素为例,当激光能量密度为  $71 J/mm^3$  时,其质量分数在  $72.01\% \sim 91.29\%$  之间波动,最大偏差为 19.28 个百分点;当能量密度提高到  $242 J/mm^3$  时,其质量分数在  $69.26\% \sim 71.22\%$  之间波动,最大偏差为 1.96 个百分点。图 7(d) 为各元素的平均质量分数与混合粉末中该元素质量分数的偏差,

可以看出:当能量密度较低时,由于元素扩散不均匀,各元素的平均值均与目标质量分数有较大偏差;随着激光能量密度增加,试样的成分均匀性逐渐提高,成分偏差逐渐减小,当激光能量密度为  $242 J/mm^3$  时,Fe、Cr 和 Ni 的质量分数偏差分别为  $0.2\%$ 、 $-0.4\%$  和  $0.2\%$ ,说明元素扩散较为均匀。

Fe、Cr 和 Ni 元素混合粉末在 LPBF 过程中的均质化驱动力主要包括两个方面:一是宏观尺度上熔池内部的流体运动使各元素颗粒转变成多组分异质混合熔体;二是微观尺度上各个元素富集区之间产生的原子级别互扩散<sup>[29]</sup>。此外,由于元素粉末之间存在熔点、激光吸收率、动力黏度等物理性能差异,如 Cr 元素的熔点为 1857 °C,远高于 Fe 元素(1535 °C)和 Ni 元素(1453 °C),在受到激光照射时所发生的形变和相变不同,从而增大了均质化过程的复杂性。当能量密度较低时,宏观尺度上熔池较短的液态停留时间、较弱的小孔效应和高黏度阻碍了异质熔体混合,在某些热输入较低的熔池搭接部位,高熔点的 Cr 元素会以单质颗粒的形式被低熔点基体包裹,如图 5(a)所示;在微观尺度上,较低的熔池温度和较短的液态停留时间均不利于各元素之间的充分互扩散。另外,根据文献[16],异质金属粉末在固相中的扩散速率较液相中的扩散速率慢 2~4 个数量级,而熔池中的高熔点金属比低熔点金属熔化得更慢、凝固得更快,整体处于液态的停留时间短,因此凝固后更加难以扩散均匀。当激光能量密度增加后,熔池体积扩大,元素粉末在熔化过程中的液态温度和液态停留时间增加,反冲压力和马兰戈尼对流等引起的物理混合效果也会得到加强<sup>[16,24]</sup>,各元素在宏观和微观尺度上的混合程度均得到提高,因此元素粉末可以实现均匀化。

但需要注意的是,在 LPBF 原位合金化工艺窗口中成分均匀性最高的样品可能致密度不是最高的,例如本研究中成分均匀性最高的试样 S6 的致密度为 98.39%,低于 S3 试样的致密度(99.05%)。这是因为一旦为了促进元素扩散而提高能量密度,随之产生的匙孔会降低试样的致密度,这种情况在混合粉末之间的熔点差异较大时尤为明显<sup>[9,30-31]</sup>。因此,LPBF 原位合金化的难点在于如何制备出高均匀性、高致密度的试样,这对相关的工艺优化工作提出了更高要求。

### 3.3 物相结构

图 8 为试样的 EBSD 检测结果。由图 8(a)、(b)、(c)可知,S3、S6 和 A1 试样的晶粒取向主要呈随机分布,但 S3 试样内部存在许多细小晶粒。图 8(g)、(h)、(i)所示的晶粒尺寸分布直方图显示,S3 试样的晶粒尺寸明显小于 S6 和 A1 试样。经统计,S3 试样的平均晶粒直径为 3.4 μm,小于 S6 试样的 5.4 μm 和 A1 试样的 6.9 μm。S3 试样中细晶的形成原因如下:在 LPBF 凝固过程中,熔池内部存在未完全熔化的高熔点 Cr 颗粒以及 Cr 元素富集区,这些区域作为异质形核点有利于非均匀形核,促进了细晶粒形成。S6 和 A1 试样由于熔池内组分扩散均匀、凝固过程为定向凝固且微观组织以外延生长的柱状晶为主,因此晶粒

尺寸相对较大。

图 8(d)、(e)、(f)显示:S3 试样由体心立方(BCC)和面心立方(FCC)双相组成,其中 BCC 相的面积分数为 67.8%,FCC 相的面积分数为 32.2%;S6 和 A1 试样均为 FCC 单相。在 304L 预合金粉末的 LPBF 凝固过程中,液相首先凝固析出 α(BCC)铁素体,随后发生胞晶转变(L+α)→γ(FCC),因此 A1 在室温下为单相 FCC 奥氏体组织<sup>[32]</sup>。S6 试样由于成分较为均匀,基体同样为 FCC 单相。S3 试样采用的工艺参数与 A1 试样的工艺参数相同,但却由 FCC 和 BCC 双相组成,这主要是由其内部存在 Fe、Cr 和 Ni 元素富集区导致的。根据文献[33]的报道,在 LPBF 打印态下,当 Fe-Ni 二元合金体系中 Fe 的质量分数在 80.14%~98.87% 之间时,基体为 BCC 和 FCC 双相结构,并且 BCC 的面积分数均在 80% 以上。这一结果说明 Fe 元素的富集会促进 BCC 相形成。在不锈钢体系中,Ni 元素为奥氏体稳定元素,会促进 FCC 相的形成,而 Cr 元素为铁素体稳定元素。图 9 是使用 Thermo-Calc 软件计算的 304L 不锈钢的相图。由图 9(a)可知,在 800 °C 到 1240 °C 之间为 FCC 单相区。图 9(b)显示,在 1200 °C 下的 FCC 单相区内,当 Cr 的质量分数超过 19.5% 后,BCC 相含量开始逐渐升高。这说明 Cr 元素的富集会促进 BCC 相的形成。

### 3.4 显微硬度

图 10 为试样的显微硬度。随着激光能量密度增加,原位合金化试样的显微硬度从 302 HV 逐渐下降到 224 HV,其中 S1 试样的显微硬度(302 HV)相较于预合金粉末 LPBF 试样 A1(239 HV)提高了 26.4%。在较低的激光能量密度下,原位合金化试样具有高硬度的原因可归结为:1)高熔点颗粒和元素富集区促进凝固过程中的晶粒细化,产生细晶强化效果;2)成分扩散不均匀导致凝固组织为 FCC+BCC 双相结构,这种复配结构在形变过程中可以起到阻碍位错运动的作用,有利于硬度的提高;3)元素富集区之间的热膨胀系数不匹配,使得基体在凝固后产生高密度的位错和残余应力<sup>[10,33]</sup>。在上述因素的共同作用下,试样的抗变形能力得到提高,体现为硬度值较高。随着激光能量密度增加,原位合金化试样成分不均匀带来的强化效果减弱,因此试样的硬度值逐渐降低。

## 4 结 论

以 Fe、Cr 和 Ni 元素混合粉末为原材料,采用 LPBF 技术制备了原位合金化 304L 不锈钢试样,研究了工艺参数对试样密度、微观组织形貌、成分均匀性、相结构和显微硬度的影响,并将原位合金化试样与预合金粉末 LPBF 试样进行了对比,得到的主要研究结

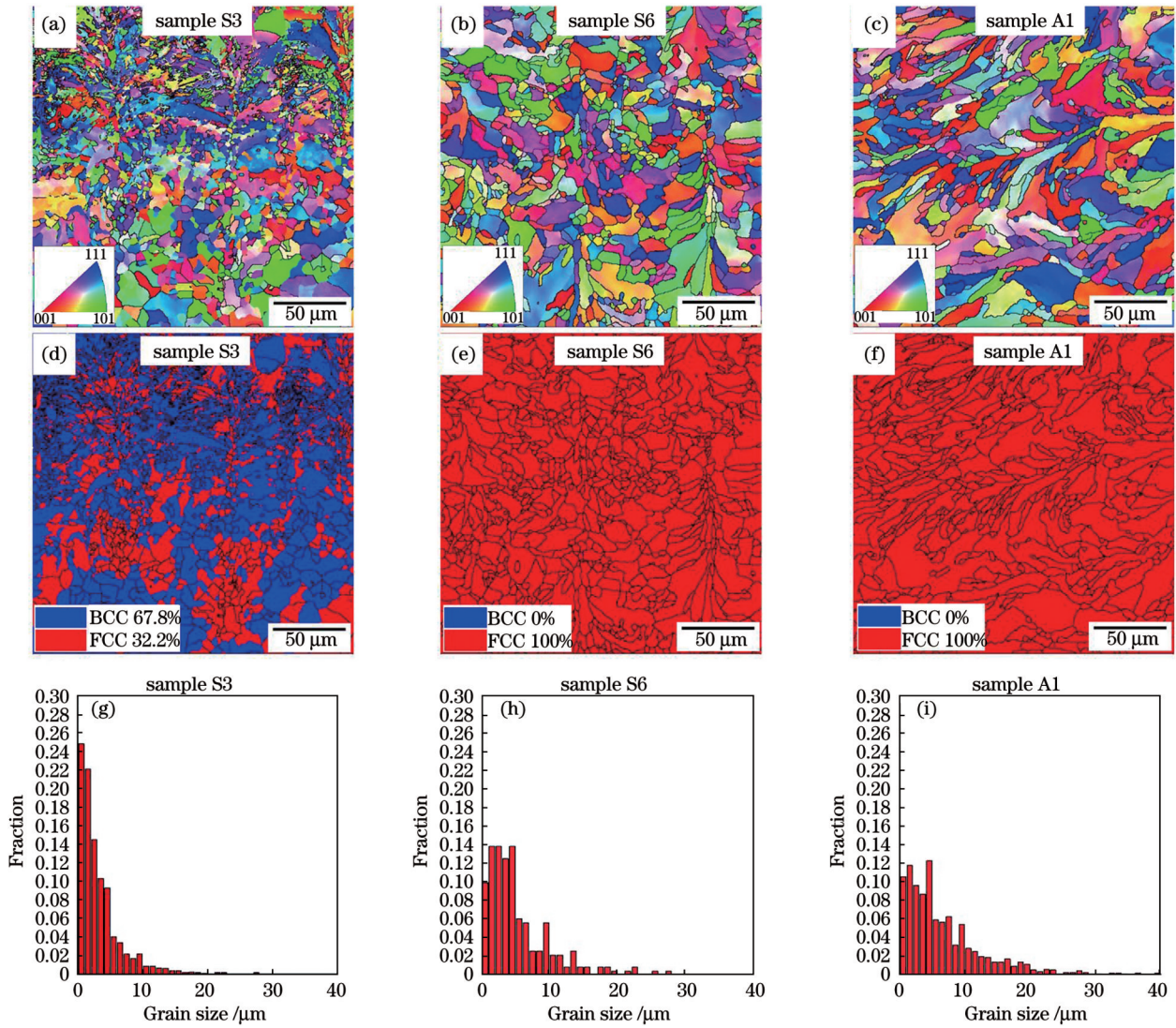


图 8 304L 原位合金化 LPBF 试样和预合金粉末 LPBF 试样的 EBSD 晶粒取向及相分布。(a)~(c) S3、S6、A1 试样的晶粒取向图；(d)~(f) S3、S6、A1 试样的相分布图；(g)~(i) S3、S6、A1 试样的晶粒尺寸分布直方图

Fig. 8 EBSD grain orientation and phase distribution of 304L *in-situ* alloyed LPBF samples and pre-alloyed powder LPBF sample. (a)~(c) Grain orientation maps of S3, S6, and A1 samples; (d)~(f) phase distribution maps of S3, S6, and A1 samples; (g)~(i) histograms of grain size distribution of S3, S6, and A1 samples

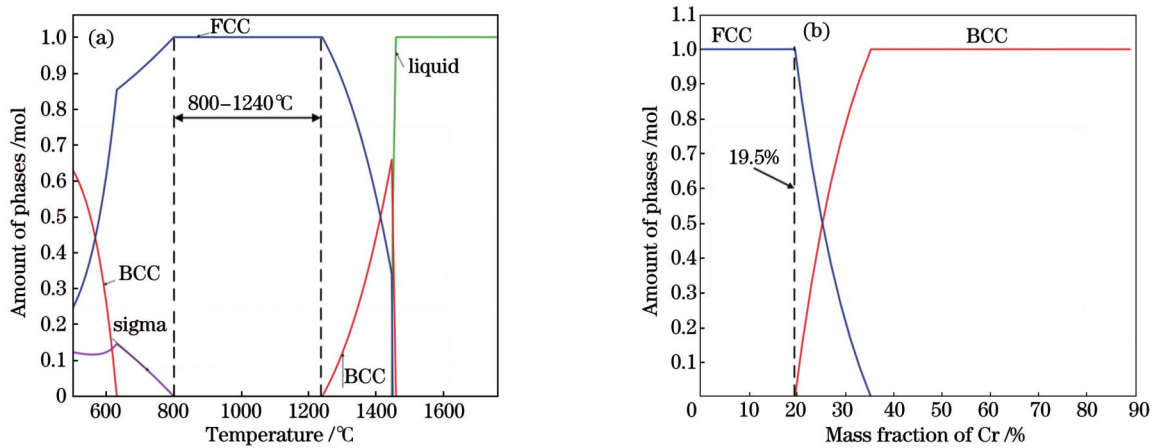


图 9 304L 奥氏体不锈钢的热力学相图。(a) 变温相图；(b) 以 Cr 含量为变量的 1200 °C 等温相图

Fig. 9 Thermodynamic phase diagrams of 304L austenitic stainless steel. (a) Temperature changing phase diagram; (b) 1200 °C isothermal phase diagram with Cr content increasing



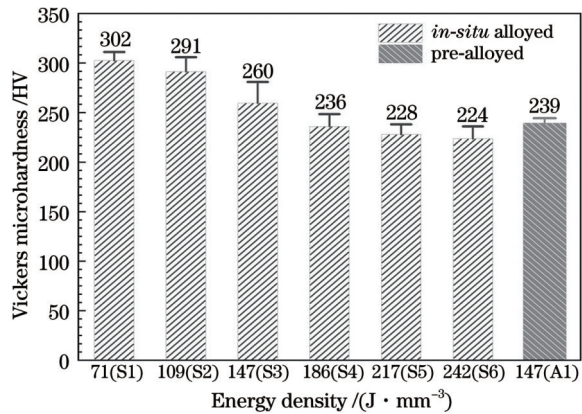


图 10 304L 原位合金化试样和预合金粉末 LPBF 试样的显微硬度

Fig. 10 Microhardness of 304L *in-situ* alloyed samples and pre-alloyed powder LPBF sample

果如下:

1) 随着激光能量密度的增加,原位合金化试样的密度逐渐收敛,在激光能量密度为 147 J/mm<sup>3</sup> ( $P=230$  W,  $v=650$  mm/s) 时密度达到最高值 7.855 g/cm<sup>3</sup>; 该试样与采用相同工艺制备的预合金粉末 LPBF 试样的致密度相当,均可达到 99% 以上,说明元素混合粉末具备良好的 LPBF 成形性能。

2) 在激光能量密度较低的情况下,原位合金化试样内部存在未熔颗粒和扩散不均匀的情况;随着激光能量密度增加,微区成分均匀性逐渐提高,当激光能量密度为 242 J/mm<sup>3</sup> 时,各元素质量分数的平均值基本达到了粉末混合时的比例,在微观组织中可以观察到熔池边界、晶粒和胞状结构等典型 304L 不锈钢在 LPBF 状态下的形貌特征,说明组织成分均匀。

3) 在激光能量密度较低的情况下,原位合金化试样的 FCC+BCC 双相结构以及异质形核产生的细晶结构能有效提高其硬度,硬度最高可达 302 HV,较预合金粉末 LPBF 试样提高了 26.4%。这表明可以通过 LPBF 工艺参数改变微观结构,进而影响其力学性能。

### 参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] 邹田春, 祝贺, 陈敏英, 等. 激光选区熔化碳化硅增强铝基复合材料的微观组织及拉伸性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002123.  
Zou T C, Zhu H, Chen M Y, et al. Microstructure and tensile properties of SiC reinforced aluminum matrix composite prepared by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002123.
- [3] 郝云波, 赵凯, 黄叶玲, 等. 激光熔化沉积 TC11 钛合金双重退火后的组织和力学性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 2202001.  
Hao Y B, Zhao K, Huang Y L, et al. Microstructures and mechanical properties of doubled annealed laser melting deposited TC11 titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(22):

- 2202001.
- [4] 胡泽华, 宋长辉, 刘林青, 等. 镍钛合金激光选区熔化成形技术研究进展[J]. 中国激光, 2020, 47(12): 1202005.  
Hu Z H, Song C H, Liu L Q, et al. Research progress of selective laser melting of nitinol[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(12): 1202005.
- [5] 陈莹莹, 肖志瑜, 李上奎, 等. 3D 打印用金属粉末的制备技术及其研究进展[J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(4): 56-61.  
Chen Y Y, Xiao Z Y, Li S K, et al. Research progress on the preparation methods of metal powder for 3D printing[J]. Powder Metallurgy Industry, 2018, 28(4): 56-61.
- [6] Chen Y Y, Xiao Z Y, Zou H P, et al. Preparation and characterization of fine 316L stainless steel powders prepared by gas atomization[M] // Han Y F. High performance structural materials. Singapore: Springer, 2018: 25-34.
- [7] Chen P, Yang C, Li S, et al. *In-situ* alloyed, oxide-dispersion-strengthened CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated via laser powder bed fusion[J]. Materials & Design, 2020, 194: 108966.
- [8] Ewald S, Kies F, Hermsen S, et al. Rapid alloy development of extremely high-alloyed metals using powder blends in laser powder bed fusion[J]. Materials, 2019, 12(10): 1706.
- [9] Polozov I, Sufiiarov V, Popovich A, et al. Synthesis of Ti-5Al, Ti-6Al-7Nb, and Ti-22Al-25Nb alloys from elemental powders using powder-bed fusion additive manufacturing[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 763: 436-445.
- [10] Wang J C, Liu Y J, Liang S X, et al. Comparison of microstructure and mechanical behavior of Ti-35Nb manufactured by laser powder bed fusion from elemental powder mixture and prealloyed powder[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 105: 1-16.
- [11] Wang H, Luo H L, Chen J Q, et al. Cost-affordable, biomedical Ti-5Fe alloy developed using elemental powders and laser *in situ* alloying additive manufacturing[J]. Materials Characterization, 2021, 182: 111526.
- [12] Xu J Q, Zhou Q, Kong J, et al. Solidification behavior and microstructure of Ti-(37-52) at% Al alloys synthesized *in situ* via dual-wire electron beam freeform fabrication[J]. Additive Manufacturing, 2021, 46: 102113.
- [13] Kang N, Coddet P, Dembinski L, et al. Microstructure and strength analysis of eutectic Al-Si alloy *in situ* manufactured using selective laser melting from elemental powder mixture[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 316-322.
- [14] Bosio F, Fino P, Manfredi D, et al. Strengthening strategies for an Al alloy processed by *in situ* alloying during laser powder bed fusion[J]. Materials & Design, 2021, 212: 110247.
- [15] Wang J, Wang Y C, Su Y T, et al. Evaluation of *in situ* alloyed Inconel 625 from elemental powders by laser directed energy deposition[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 830: 142296.
- [16] 李宸庆, 侯雅青, 苏航, 等. 铁/镍元素粉末的选区激光熔化过程扩散动力学研究[J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 370-374.  
Li C Q, Hou Y Q, Su H, et al. Diffusion dynamic analysis on selective laser melting process of Fe/Ni powder[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 370-374.
- [17] Zafari A, Xia K. Laser powder bed fusion of ultrahigh strength Fe-Cu alloys using elemental powders[J]. Additive Manufacturing, 2021, 47: 102270.
- [18] Zafari A, Xia K. Nano/ultrafine grained immiscible Fe-Cu alloy with ultrahigh strength produced by selective laser melting[J]. Materials Research Letters, 2021, 9(6): 247-254.
- [19] Hou Y Q, Su H, Zhang H, et al. Fabricating homogeneous FeCoCrNi high-entropy alloys via SLM *in situ* alloying[J]. Metals, 2021, 11(6): 942.
- [20] Chen P, Li S, Zhou Y H, et al. Fabricating CoCrFeMnNi high entropy alloy via selective laser melting *in situ* alloying[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 43: 40-43.
- [21] Kim Y K, Yu J H, Kim H S, et al. *In-situ* carbide-reinforced

- CoCrFeMnNi high-entropy alloy matrix nanocomposites manufactured by selective laser melting: carbon content effects on microstructure, mechanical properties, and deformation mechanism [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 210: 108638.
- [22] Gao J B, Jin Y T, Fan Y Q, et al. Fabricating antibacterial CoCrCuFeNi high-entropy alloy via selective laser melting and *in situ* alloying[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 102: 159-165.
- [23] Guo Q L, Zhao C, Qu M L, et al. *In-situ* full-field mapping of melt flow dynamics in laser metal additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 31: 100939.
- [24] Ly S, Rubenchik A M, Khairallah S A, et al. Metal vapor micro-jet controls material redistribution in laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 4085.
- [25] Martin A A, Calta N P, Khairallah S A, et al. Dynamics of pore formation during laser powder bed fusion additive manufacturing[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 1987.
- [26] Yao L M, Huang S, Ramamurty U, et al. On the formation of “Fish-scale” morphology with curved grain interfacial microstructures during selective laser melting of dissimilar alloys [J]. *Acta Materialia*, 2021, 220: 117331.
- [27] Li Y L, Gu D D. Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder[J]. *Materials & Design*, 2014, 63: 856-867.
- [28] Montero-Sistiaga M L, Godino-Martinez M, Boschmans K, et al. Microstructure evolution of 316L produced by HP-SLM (high power selective laser melting)[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 23: 402-410.
- [29] Zhang T L, Huang Z H, Yang T, et al. *In situ* design of advanced titanium alloy with concentration modulations by additive manufacturing[J]. *Science*, 2021, 374(6566): 478-482.
- [30] Xie M, Zhou S F, Zhao S Z, et al. *In-situ* Fe<sub>2</sub>P reinforced bulk Cu-Fe immiscible alloy with nanotwinned Cu produced by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 838: 155592.
- [31] Wei C, Gu H, Li Q, et al. Understanding of process and material behaviours in additive manufacturing of Invar36/Cu10Sn multiple material components via laser-based powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2021, 37: 101683.
- [32] Hou J, Chen W, Chen Z E, et al. Microstructure, tensile properties and mechanical anisotropy of selective laser melted 304L stainless steel[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 48: 63-71.
- [33] 侯雅青, 苏航, 张浩, 等. 基于激光选区熔融的高通量制备系统设计及样品制备[J]. *金属功能材料*, 2021, 28(4): 50-58.
- Hou Y Q, Su H, Zhang H, et al. Design of high throughput preparation system and sample preparation based on selective laser melting[J]. *Metallic Functional Materials*, 2021, 28(4): 50-58.

## *In-Situ* Alloying of 304L Stainless Steel by Laser Powder Bed Fusion

Zhang Hao<sup>1,2,3</sup>, Hou Yaqing<sup>1,2</sup>, Wang Xuandong<sup>1,2</sup>, Su Hang<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

<sup>2</sup>Material Digital R and D Center, China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China;

<sup>3</sup>ADRAYN Technology Co., Ltd., Chongqing 400050, China

### Abstract

**Objective** Laser powder bed fusion (LPBF) and laser melting deposition (LMD) are the main processes of metal additive manufacturing. The powder materials used for LPBF or LMD are normally spherical pre-alloyed powders. The high difficulty and cost have limited the number of powder brands available commercially. *In-situ* alloying, which utilizes different pure elements or alloy powders as raw materials to produce synthesis block alloys, is an efficient and low-cost research method that utilizes the interaction between high-energy laser and powder during the additive manufacturing process. Recently, *in-situ* alloying of titanium alloys, aluminum alloys, nickel-based superalloys, steel, and high entropy alloys has been explored. 300 series stainless steel is one of the earliest commercial LPBF materials with excellent printing properties. Nevertheless, there are few reports on preparing this material system by elemental powder *in-situ* alloying. This study examined 304L stainless steel and fabricated multiple groups of block samples with different processes by LPBF *in-situ* alloying using the elemental mixed powder to explore the effects of the LPBF process parameters on the microstructure and properties of the *in-situ* alloying samples.

**Methods** Spherical Fe, Cr, Ni elemental blended powder, and 304L pre-alloyed powder prepared by gas atomization were used as the raw materials. The elemental powder was >99.5% purity and was mixed using a rotary mixer. The samples were prepared using a DLM-280 metal 3D printer produced by Hangzhou DediBot. The laser power and scanning speed were used as variables. For the elemental blended powder, laser powers (W) of 80, 110, 140, 170, 200, 230, 260, and 290, and the scanning speeds (mm/s) of 500, 650, 800, 950, 1100, and 1250, and 48 groups of parameters were selected. For the 304L pre-alloyed powder, the laser power and scanning speed were 230 W and 650 mm/s, respectively. The other parameters were constant: spot diameter of 80 μm, layer thickness of 30 μm, hatching space of 80 μm, and rotation angle of 90° between layers. The sample density was calculated using the Archimedes drainage method. An Olympus BX53 optical microscope and FEI Quanta650 field emission scanning electron microscope were used to characterize the microstructure of the sample. Energy dispersive spectrometry and electron backscatter diffraction were conducted to investigate the elemental content and microstructure. An EM500-2A hardness tester was used to test the microhardness of the samples, and each sample was tested at 16 points with a load of 4.9 N and a loading time of 15 s.

**Results and Discussions** The process window was plotted according to the measured density of the *in-situ* alloyed sample (Fig. 3). The density of the sample showed a converging trend. The maximum density of the sample was 7.855 g/cm<sup>3</sup> at an energy density of 147 J/mm<sup>3</sup> (P=230 W, v=650 mm/s), and the corresponding relative density was 99.05%, which was

comparable to the sample prepared from the 304L pre-alloyed powder. When the energy density was  $71 \text{ J/mm}^3$ , many lack-of-fusion holes and unmelted particles were observed in the *in-situ* alloyed sample (Fig. 4). With increasing energy density, the lack-of-fusion holes and unmelted particles gradually disappeared. A typical cellular structure and columnar grains could be observed in the sample when the energy density was  $242 \text{ J/mm}^3$  (Fig. 5). In terms of composition uniformity, with increasing energy density, the macroscopic and microscopic homogenization driving force of the *in-situ* alloyed samples during the LPBF process was strengthened, so the composition uniformity was improved. The composition was uniform when the energy density was  $242 \text{ J/mm}^3$  (Fig. 6). Owing to Fe, Cr, and Ni enrichment zones, the *in-situ* alloying samples consisted of a face-centered cubic (FCC) and body-centered cubic (BCC) duplex when the energy density was  $147 \text{ J/mm}^3$ . By contrast, the sample consisted of an FCC single phase when the energy density was increased to  $242 \text{ J/mm}^3$ , which is the same as the sample prepared from the 304L pre-alloyed powder (Fig. 8). With increasing energy density, the strengthening effect of fine-grains, duplex structure, dislocations, and residual stress caused by composition inhomogeneity was weakened, and the microhardness of the *in-situ* alloyed samples decreased gradually from 302 HV to 224 HV (Fig. 10).

**Conclusions** The *in-situ* alloyed 304L stainless steel sample with a uniform microstructure was prepared by LPBF technology using Fe, Cr, and Ni mixed powder. The effects of the process parameters on the density, microstructure morphology, composition uniformity, phase structure, and microhardness of the sample were studied and compared with the LPBF sample fabricated using pre-alloyed 304L powder. The results showed that the density of the *in-situ* alloyed sample converged gradually in the process window and reached the highest value of  $7.855 \text{ g/cm}^3$  when the energy density was  $147 \text{ J/mm}^3$  ( $P=230 \text{ W}$ ,  $v=650 \text{ mm/s}$ ). The corresponding relative density was 99.05%, indicating that the elemental mixed powder has excellent LPBF printing properties. With increasing energy density, the uniformity of composition was improved; the phase structure changed from FCC + BCC to FCC, and the microhardness gradually decreased from 302 to 224 HV. When the energy density was  $242 \text{ J/mm}^3$ , the average value of each element in the sample reached the proportion of powder mixing, indicating a uniform composition of the structure. The process parameters of LPBF significantly affect the microstructure of the sample. The multiphase structure and fine grain structure generated by hyperinflation in the *in-situ* alloying samples at a low energy density can improve the hardness of the sample by up to 26.4% compared to the pre-alloyed LPBF sample.

**Key words** laser technique; laser powder bed fusion; *in-situ* alloying; 304L stainless steel; process window; compositional uniformity