

激光增材制造金属功能材料及其原位同步辐射研究

李冠奇¹, 张东升², 郑嘉兴¹, 吕超¹, 刘伟³, 赵新青¹, 张兵兵^{2**}, 侯慧龙^{1,4*}¹北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;²中国科学院高能物理研究所北京同步辐射装置, 北京 100049;³中国航发北京航空材料研究院 3D 打印研究与工程技术中心, 北京 100095;⁴天目山实验室(航空浙江省实验室), 浙江 杭州 311115

摘要 近年来,基于激光增材制造技术的先进结构材料和构件制备及应用取得了重要进展,并由此带动了该技术在金属功能材料制备与调控方面的发展。作为金属功能材料典型代表的形状记忆合金兼具形状记忆、超弹性和弹热效应等新奇特特性,这些特性与合金的微观组织、微结构演化高度相关,但难以通过传统制备和表征手段实现精细化调控和实时相变测量,因而通过激光增材制造技术调控微结构并进行原位同步辐射观测成为形状记忆合金性能提升的重要手段。本文综述了基于激光增材制造的形状记忆合金设计、微结构调控、工艺-结构-性能关系以及国内外研究现状,并从技术原理、材料特性、工艺优化、结构调控和原位表征等方面对形状记忆合金激光增材制造研究进展进行了介绍,归纳整理了现阶段激光增材制造形状记忆合金的主要性能。另外,本文介绍了激光增材制造过程的原位 X 射线衍射表征方法以及该表征方法的典型应用,对增材制造过程中合金的相变动力学测量及单晶原位表征方法进行了梳理,并对该技术的未来发展趋势进行了展望。

关键词 激光增材制造; 金属功能材料; 形状记忆合金; 同步辐射; 原位 X 射线衍射

中图分类号 TG139.6

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL240440

1 引言

金属功能材料,如形状记忆合金、光电功能材料、磁性金属材料等,以其优良的功能特性和力学性能得到了广泛应用。作为一类重要的金属功能材料^[1-3],形状记忆合金展现出了形状记忆效应、超弹性和弹热效应,能够快速响应外界温度和外加应力等外界激励的变化^[4],在航空航天、机械电子、能源化工、交通运输等领域具有重要应用^[5]。形状记忆合金的功能特性来源于其在外界激励(温度变化、外加应力、外加磁场等)作用下发生的可逆热弹性马氏体转变与逆转变^[6]。目前,相关领域的学者们已经发现并深入研究了 NiTi 基^[7]、铜基^[8]、铁基^[9]等多种合金体系的形状记忆合金,其中 NiTi 形状记忆合金因具有良好的形状记忆效应、生物相容性^[10]和耐蚀性等而应用得最为广泛。

通常,形状记忆合金因受限于其加工成形性^[11],难以用传统的加工制造方式成形形状复杂的工件。目前市面上仅可提供管材、板材等结构简单的形状记忆合金构件。形状记忆合金的成形已成为拓展金属功能材料应用范围的重要研究方向。激光增材制造技术是利

用高能激光束根据三维模型逐层熔化金属粉体并使之堆叠的一种成形技术^[12-19],成形过程逐层堆叠和非平衡快速凝固的特点为制备形状复杂、性能优异的金属材料提供了新的技术途径。近年来,激光增材制造成形金属功能材料的报道不断涌现,同时,借助原位同步辐射等技术,研究人员对激光增材制造过程的表征和控制能力逐渐提高。与传统的减材制造相比,增材制造技术避免了后续的切削、焊接等加工流程,为金属功能材料复杂构件的成形提供了新的技术手段。此外,增材制造成形的快速非平衡凝固过程能够在材料中构建一些特殊的微结构,实现对材料功能、特性的调控和改善,使增材构件表现出相比传统工艺制备的构件更加优异的功能特性^[20]。优化激光增材制造成形工艺实现高质量形状记忆合金的制备,同时通过调整工艺参数实现对合金微结构的调控是近年来的研究热点,具有重要的研究价值。

激光增材制造过程中聚焦激光热源的不均匀性以及反复快速熔凝循环的复杂过程对增材制造材料的微观组织调控提出了重大挑战^[21-22]。增材制造复杂的工艺过程以及由此产生的复杂微观结构使实验数据的分

收稿日期: 2024-01-02; 修回日期: 2024-03-06; 录用日期: 2024-03-13; 网络首发日期: 2024-03-24

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3808700、2021YFB3703400)、国家自然科学基金(51971009, 12002013, 52175369, 52101058)、浙江省自然科学基金(LZ23E010004)、天目山实验室科研基金(TK-2024-C-004)

通信作者: *huilong_hou@buaa.edu.cn; **zhangbb@ihep.ac.cn

析和后续的理论模型验证极具挑战性,对打印样品进行表征不足以完全理解微观结构演变的潜在机制,需要发展实时在线的监测手段。同步辐射技术是研究材料结构的最有效方法之一^[23-32]。同步辐射 X 射线具有强穿透性和高通量等特性,可以实现增材制造过程中材料内部的原位检测。通过 X 射线成像可以观察熔池^[33-34]以及熔池内部匙孔^[35-36]、气孔^[37-38]、裂纹^[39]的产生和演化过程。同步辐射原位 X 射线衍射(XRD)可以表征多晶材料体系增材制造过程中的相变动力学^[40-53]以及应力-应变^[54]和织构^[55]的演化过程,有助于优化激光增材制造成形工艺,实现高质量形状记忆合金的制备和合金微结构的调控。

本文首先介绍了增材制造高性能形状记忆合金的研究进展,分别对提高弹热制冷性能和调控形状记忆工作温度窗口这两个侧重点进行了介绍,随后回顾了增材制造工艺参数与策略在微缺陷和组织调控方面的研究进展,最后总结了国际上的同步辐射原位增材制造表征平台,并介绍了增材制造过程中原位 XRD 表征的研究进展。

2 增材制造高性能形状记忆合金的研究进展

2.1 激光增材制造技术简介

增材制造技术是根据三维模型对材料进行逐层成

形的一种近净成形技术,根据工艺原理可分为熔融沉积成形、激光粉末床熔融(L-PBF)、喷墨打印、立体光刻、定向能量沉积和层压物体制造等。激光选区熔化(SLM,是 L-PBF 的一种)和激光定向能量沉积(L-DED)在金属材料的制备中得到了较多应用。在 SLM 过程中,激光按规划好的路径逐层扫描金属粉末床完成成形过程。SLM 制件具有较高的尺寸精度^[56]。L-DED 利用高能激光束熔化、沉积同步输送的合金粉末(或丝材),具有打印速度快、微观结构可调控等优点。除了 SLM 和 L-DED 这两种主要的增材制造工艺之外,针对不同的材料体系也有一些其他增材制造技术被应用于形状记忆合金的制备,如电子束自由成形制造技术^[57]、双送丝电子束增材制造^[58]、电弧熔融沉积^[59]等。与传统的制备工艺相比,增材制造工艺在成形薄膜材料、多孔构件及其他复杂形状构件方面更具优势。对于热管理材料、磁致伸缩材料和弹热制冷材料等金属功能材料来说,薄膜或多孔等特殊形状能够提升其应用性能。因此,利用增材制造工艺成形金属功能材料得到了广泛研究与关注。换热器在航空航天、能源化工等领域被广泛应用,它通过将高温流体的热量传递给低温流体来实现对构件温度的控制。利用增材制造技术制备的类蜂窝状多孔结构换热器^[60]具有生产效率高、轻质等优点,在航空发动机上具有广阔的应用前景^[61-63]。SLM 和 L-DED 的工艺原理^[64-67]如图 1 所示。

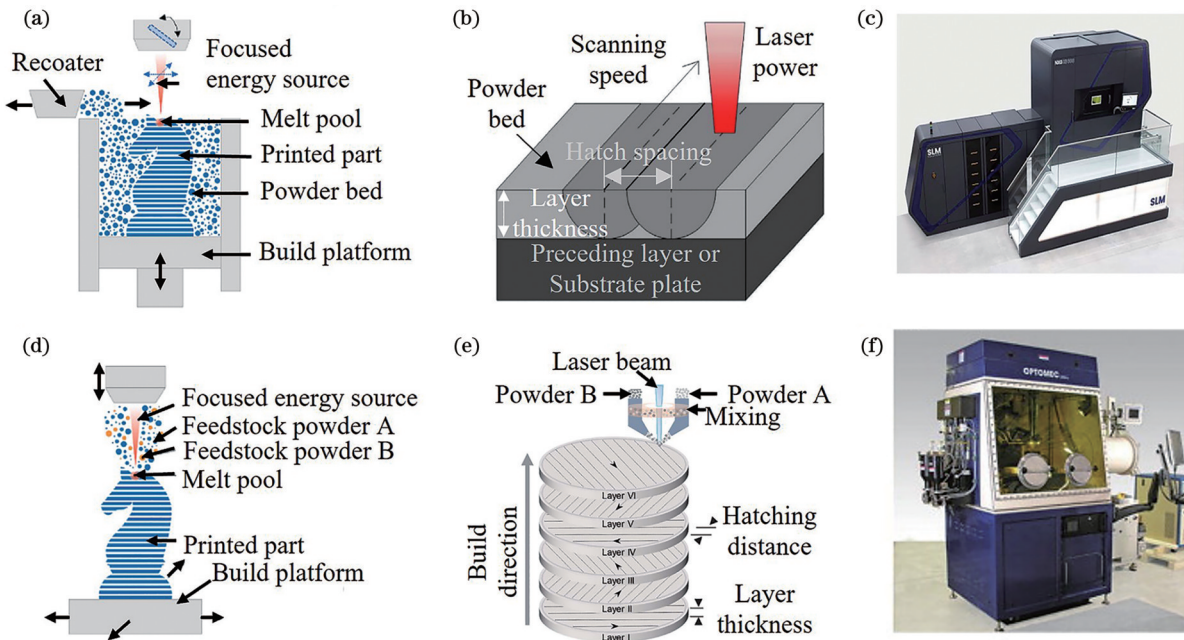


图 1 形状记忆合金制备过程中使用较多的两种增材制造工艺。(a) L-PBF 工艺原理^[64]; (b) L-PBF 工艺参数^[65]; (c) L-PBF 系统^[65]; (d) L-DED 工艺原理^[64]; (e) L-DED 工艺参数^[66]; (f) L-DED 系统^[67]

Fig. 1 Two types of additive manufacturing processes mostly used in shape memory alloys (SMAs) forming. (a) L-PBF process principle^[64]; (b) L-PBF process parameters^[65]; (c) L-PBF system^[65]; (d) L-DED process principle^[64]; (e) L-DED process parameters^[66]; (f) L-DED system^[67]

2.2 激光增材制造形状记忆合金的弹热效应

为解决传统气-液压缩制冷系统存在的高能耗、

温室气体排放等问题,以弹热材料、磁热材料、电热材料为主的固态制冷材料近年来引起了人们的关注。

如图 2 所示,形状记忆合金能在外加应力作用下发生应力诱导马氏体转变,在应力卸载时发生逆转变,并且在相变过程中伴随着吸/放热现象,该现象被称为弹热

效应^[68-71]。基于弹热效应的弹热制冷材料具有储能密度大、热导率高等优点,美国能源部已将弹热制冷列为最具发展潜力的一种固态制冷技术^[70]。

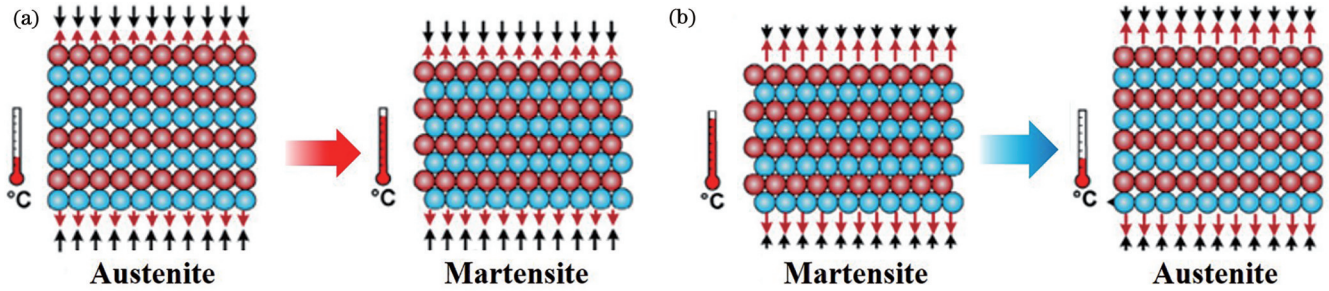


图 2 形状记忆合金弹热效应的基本原理^[71]。(a)应力加载,温度升高;(b)应力卸载,温度降低

Fig. 2 Mechanism of elastocaloric effect of SMAs^[71]. (a) Stress loading accompanies temperature increasing; (b) stress unloading accompanies temperature decreasing

包含 NiTi、NiTiCu 和 NiTiFe 在内的部分形状记忆合金体系具有良好的弹热性能,其中 NiTi 合金是应用最为广泛的形状记忆合金,具有优异的弹热制冷能力,2012 年 Cui 等^[72]报道了绝热温降可达 17 K 的 NiTi 弹热制冷材料。但是,传统的成形工艺限制了形状记忆合金作为高性能弹热材料的应用。一方面,形状记忆合金具有较差的加工成形性,传统的加工制备工艺难以成形形状复杂的形状记忆合金构件并且加工成本高昂;另一方面,对于制冷材料来说,多孔结构等具有较大比表面积的结构能够有效提高材料的热传导能力,进而提高制冷性能,而传统的加工方式难以成形复杂的多孔结构。增材制造技术利用高能热源熔化并逐层堆叠粉体(或线材),在复杂几何结构构件的制备方面具有独特优势,避免了形状记忆合金难以加工成形的缺点。因此,近年来利用增材制造技术制备具有优异弹热性能的形状记忆合金成为了研究热点。形状记忆合金的弹热制冷性能通常使用绝热温降(ΔT_{ad})和制冷系数^[73](COP_{mat} ,在公式中记为 $\xi_{COP_{mat}}$)进行评估,其中:绝热温降是指在满足绝热条件时材料所能表现出的最大温降,可用热电偶、热像仪等测试仪器进行测量;制冷系数的计算公式为 $\xi_{COP_{mat}} = \frac{Q}{\Delta W}$, Q 为卸载时奥氏体转变过程吸收的潜热, ΔW 为循环过程中应力应变滞后导致的耗散能量。大的绝热温降和制冷系数是形状记忆合金优异弹热制冷性能的体现。

近年来,多位学者在增材制造高性能弹热材料方面取得了重要突破。2017 年, Hou 等^[74]通过研究发现 L-DED 成形的 NiTi 形状记忆合金在绝热条件下表现出了一 7.5 K 的较大温降,如图 3(b)所示。在绝热和等温测试条件下, NiTi 合金均表现出了图 3(a)所示的异于传统 NiTi 合金的准线性超弹性,显著减少了可逆相变过程中的能量耗散,提高了制冷系数 COP_{mat} 。多铁性材料同时具有铁磁性、铁电性和铁弹性中的至少两种^[75],能够同时对多种外场激励进行响应。基于多铁

性材料的这种性质, Hou 等^[76]提出了磁热-弹热复合制冷的概念,并制备了一种磁热-弹热复合材料。该材料能够在超低外场作用和紧凑的体积下实现高达 4 K 的绝热温降。近年来出现了通过多场耦合作用增强增材制造形状记忆合金制冷能力的报道。2022 年, Sun 等^[77]利用 L-PBF 制备了 Ni-Mn-Sn 变磁性形状记忆合金,该材料具有强的自旋-晶格耦合作用。将外加磁场施加于该材料,能够稳定铁磁奥氏体相进而减少卸载后的残余马氏体。因此,在磁场和应力场的协同作用下, Ni-Mn-Sn 弹热材料表现出了比单一应力场作用下更高的绝热温降,如图 3(c)所示。2023 年, Kordizadeh 等^[78]利用 L-PBF 制备了多孔结构 NiTi 合金,如图 3(d)所示。他们设计并成功制备了 3 种不同的多孔结构 NiTi 合金,这三种合金均成形良好。增材制造多孔结构的 NiTi 合金表现出了与相同尺寸块体材料相比更小的工作驱动应力,并且多孔结构具有更大的比表面积,有利于制冷过程中热量的传导。

形状记忆合金的超弹性和弹热效应均起源于外界激励下发生的可逆马氏体转变,但在经历一定次数的相变循环后,材料会发生结构失效和功能失效^[79],不仅带来经济上的损失还可能产生安全隐患。为了提高形状记忆合金作为高性能固态制冷材料的应用能力,研究人员重点关注了形状记忆合金的疲劳失效行为和疲劳性能优化方法^[80]。如图 4 所示, Hou 等^[66]于 2019 年报道了 L-DED 技术制备的具有特殊纳米复合微结构的 NiTi 合金,该合金可经受 100 万次循环加载/卸载。在数据分析的基础上, Hou 等提出了 $\Delta E/E$ (耗散能量与输入能量的比值)与疲劳寿命之间的关系。L-DED 熔池快速冷却且存在温度梯度,因而合金中形成了一种由 Ni_3Ti 析出相和 NiTi 基体相构成的纳米复合结构。这种特殊的纳米复合结构使得合金的超弹性应力应变曲线呈准线性,而不是传统的形状记忆合金所表现出的大滞后面积的旗帜形。该弹热材料小的能量耗散使试样具有更高的疲劳寿命,如图 4 所示该材料可

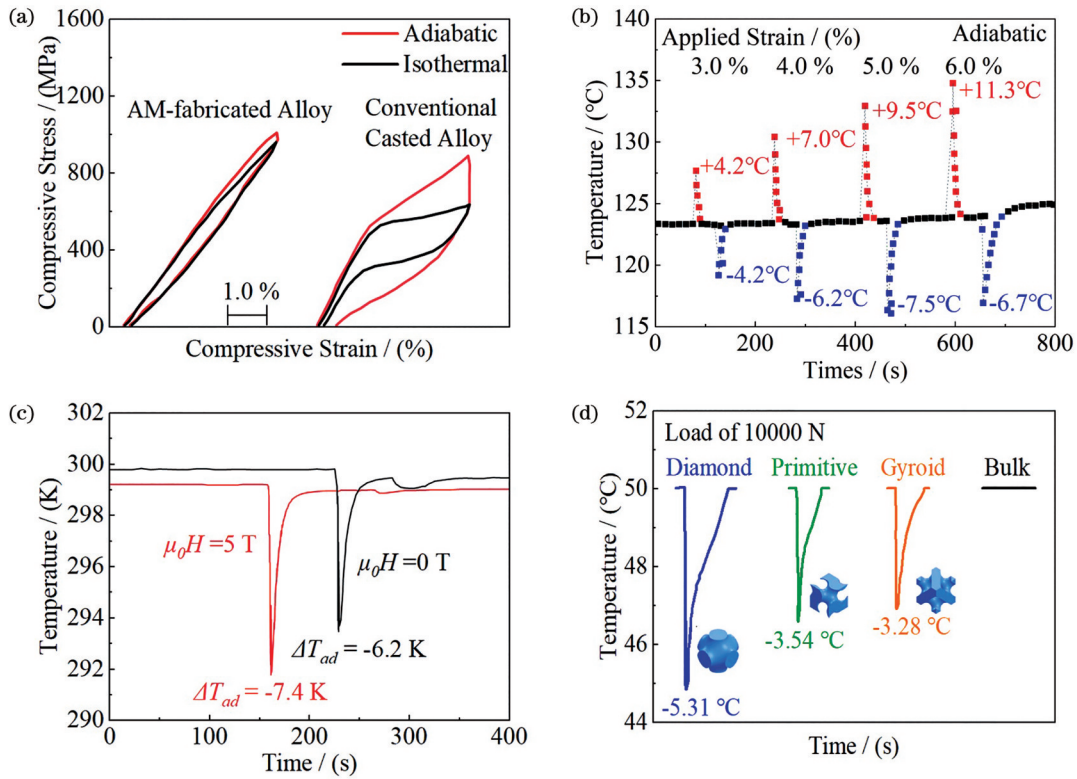


图 3 增材制造的高制冷弹热材料的弹热性能。(a)~(b) L-DED NiTi 合金表现出更小能量耗散的准线性超弹性和 $-7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的绝热温降^[74]；(c)外加磁场可以稳定奥氏体相同时减少应力卸载后的残余马氏体，使得 NiMnSn 材料表现出比单一应力场作用下更大的绝热温降^[77]；(d) L-PBF 制备的三种多孔结构 NiTi 合金表现出比同尺寸块体 NiTi 合金更小的工作驱动力^[78]

Fig. 3 Elastocaloric performance of additive manufactured elastocaloric materials with excellent refrigeration capacity. (a)–(b) Laser-directed energy deposited NiTi alloys exhibit quasi-linear superelasticity with less energy dissipation and a large adiabatic temperature drop of $-7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[74]; (c) adiabatic temperature drop of NiMnSn materials under an additional applied magnetic field is greater than that under a single stress field because the applied magnetic field stabilizes the austenitic phase and reduces the residual martensite phase after stress unloading^[77]; (d) NiTi alloys with three porous structures fabricated by L-PBF exhibit smaller working driving forces than bulk NiTi alloys of the same size^[78]

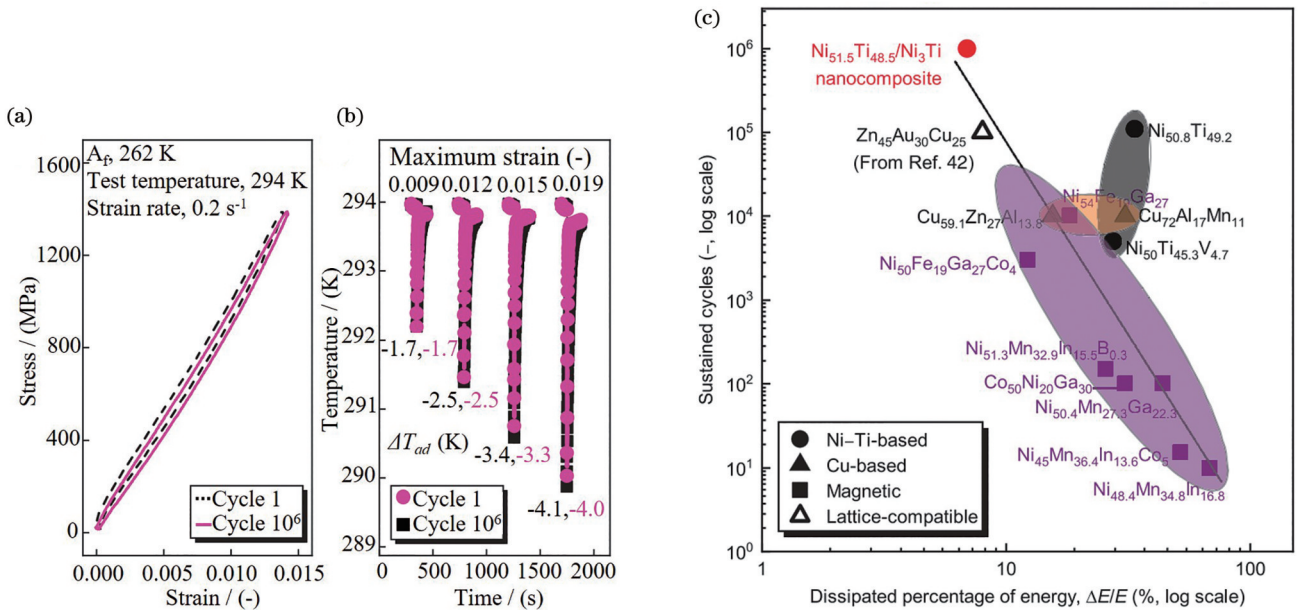


图 4 高疲劳寿命弹热材料^[66]。(a)~(b) L-DED 制备的 $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}/\text{Ni}_3\text{Ti}$ 纳米复合材料时效处理后的压缩应力应变曲线和弹热制冷效应；(c) $\Delta E/E$ 与疲劳寿命之间的关系

Fig. 4 Elastocaloric materials with long fatigue life^[66]. (a)–(b) Compressive stress–strain curves and elastocaloric effect of $\text{Ni}_{51.5}\text{Ti}_{48.5}/\text{Ni}_3\text{Ti}$ nanocomposites prepared by L-DED after aging treatment; (c) relationship between $\Delta E/E$ and fatigue life

工作 100 万次而不发生明显的性能变化。

综上所述,形状记忆合金因具有弹热效应而得到了广泛的关注。激光增材制造技术在微结构调控、复杂构件近净成形等方面具有独特优势。通过优化成分设计并选取适宜的加工工艺参数,增材制造技术实现了多种高性能弹热材料的制备。增材制造技术是高性能弹热材料开发中重要的成形手段。

2.3 激光增材制造调控形状记忆效应和超弹性

形状记忆合金在马氏体转变结束温度下发生塑性形变后经加热能够自动恢复原形状的能力被称为形状记忆效应,同时,这种合金还具有超弹性,即在奥氏体转变结束温度以上能够发生大的非弹性可恢复形变^[81]。形状记忆效应和超弹性使得形状记忆合金在航空航天、微电子系统和能源化工等领域具有重要应用。形状记忆合金的最大可恢复应变和工作温度窗口是选取材料时需要重点关注的内容,最大可恢复应变决定了材料变形后自动恢复的限度,而工作温度窗口则限制了材料能够正常发挥性能的温度区间。更大的可恢复应变和更可控的工作温度窗口能进一步提高形状记忆合金的应用价值。激光增材制造过程由激光功率、激光扫描速度、激光扫描间距和层间转角等主要工艺参数控制,这些加工工艺参数决定了熔池特征和沉积层的热历史,影响着构件中微结构的形成。通过调控

加工工艺参数,能够有效控制增材制造形状记忆合金的微结构和相变特征,进而能够调控其工作温度窗口、提高其最大可恢复应变。

转变相的化学成分是影响相变温度的主要因素,如:在二元 NiTi 合金中,将 Ni 的原子分数从 50% 提高到 50.5% 时,奥氏体转变结束温度将从 89 °C 降低至 53 °C^[82-83];向 NiTi 合金中掺杂第三种元素也能改变合金的相变温度,如掺杂 Hf、Zr 元素可使相变温度升高,掺杂 Fe 元素可使相变温度降低。纯镍在高温下易蒸发,因此,激光增材制造成形 NiTi 基形状记忆合金通常会造成一定程度的 Ni 损失,从而改变合金的化学成分。前文所述的功率、扫描速度和扫描间距等主要工艺参数决定了激光作用下熔池的物理特征,影响成形过程中 Ni 元素损失的程度。大量文献表明,输入能量密度与熔池特征之间有重要关联,通过调控工艺参数来改变输入能量密度能够对打印态合金的相变特征起到调控作用^[84-85]。然而,在相同的输入能量密度下,不同的参数组合仍会导致打印态合金具备不同的相变特征,各个加工参数分别对熔池特征具有独立的影响。在此基础上,Wang 等^[86]结合实验数据分析结果得到了 SLM 工艺的功率、扫描速度和扫描间距这三个关键参数与所成形的 NiTi 合金的相变温度之间分别具有线性关系的结论,如图 5 所示。分别改变各加工参数

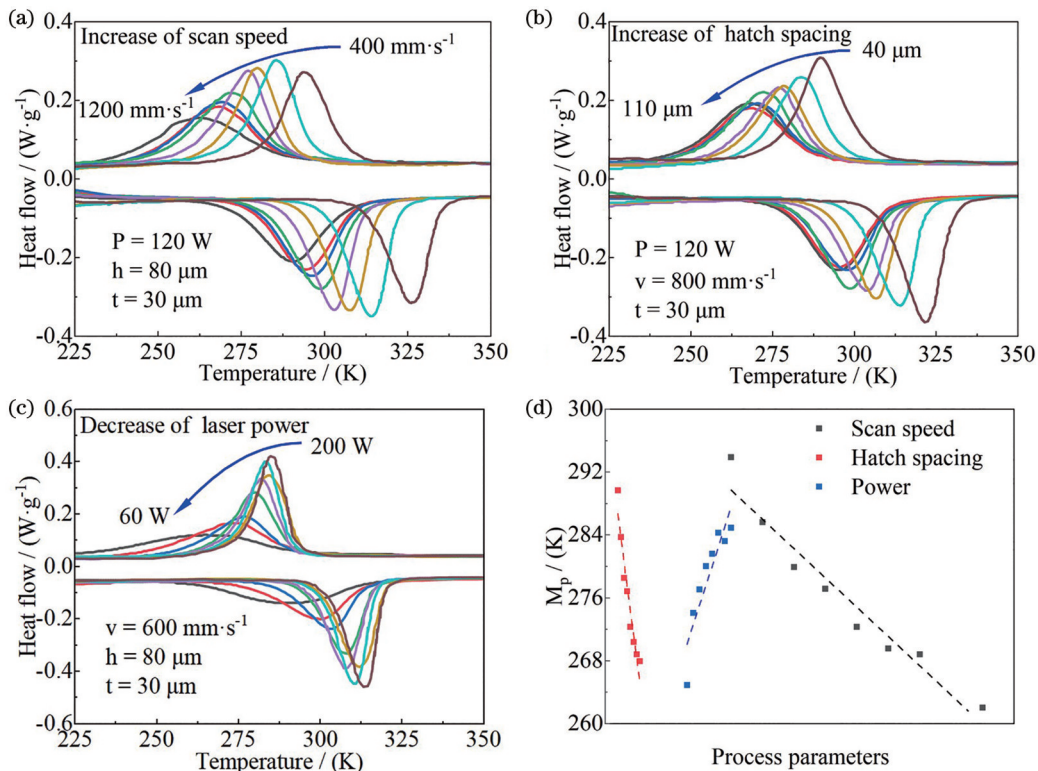


图 5 扫描速度、扫描间距和激光功率分别对相变行为的影响^[86]。(a)~(c)改变扫描速度、扫描间距、激光功率时 DSC 曲线(差式扫描量热曲线)的变化;(d)各参数与马氏体转变峰值温度之间的线性关系

Fig. 5 Effects of scanning speeds, scanning spacing, and laser power on phase transition behavior, respectively^[86]. (a)~(c) Variations in the DSC curves when the scanning speed, scanning spacing, and laser power are changed; (d) linear relationship between each parameter and the peak temperature of martensitic transformation

均能够对成形过程中的 Ni 损失产生影响,并在一定范围内能对合金的相变温度进行线性调控。相变温度与加工参数之间的线性关系对于增材制造形状记忆合金工作温度窗口的调控起到了指导作用,但激光功率、扫描速度和扫描间距对熔池特征产生的影响仍需要通过进一步的实验验证与模拟仿真来深入研究。

过饱和固溶体在加热到一定温度并进行保温处理时能够析出其他中间相,如富 Ni 的 NiTi 合金中的 Ni_4Ti_3 相以及 NiTiHf 合金中的 H 相^[87]等。在人工时效处理过程中,保温温度和保温时间是影响析出相数量和尺寸的主要因素。中间相的析出一方面能够对

材料起到析出强化的作用,另一方面会对基体相的化学成分产生影响。以富 Ni 的 NiTi 合金为例, Ni_4Ti_3 相的析出会降低 B2 相中 Ni 与 Ti 的原子数比,进而对相变温度产生影响。将退火处理作为后续处理工艺加入到制备流程中能够对增材制造形状记忆合金的相变温度起到辅助调控作用。如图 6 所示,单一改变时效温度或时效时间都能对 SLM $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金的相变温度起到明显的调控作用,并且该合金在 350 °C 时效处理 1 h 后在 37 °C 下表现出了良好的超弹性^[88]。然而,对于一些合金,如富 Ti 的 TiNi 合金,升高温度对其中过量原子溶解度的影响较小,因此时效处理的作用也较小。

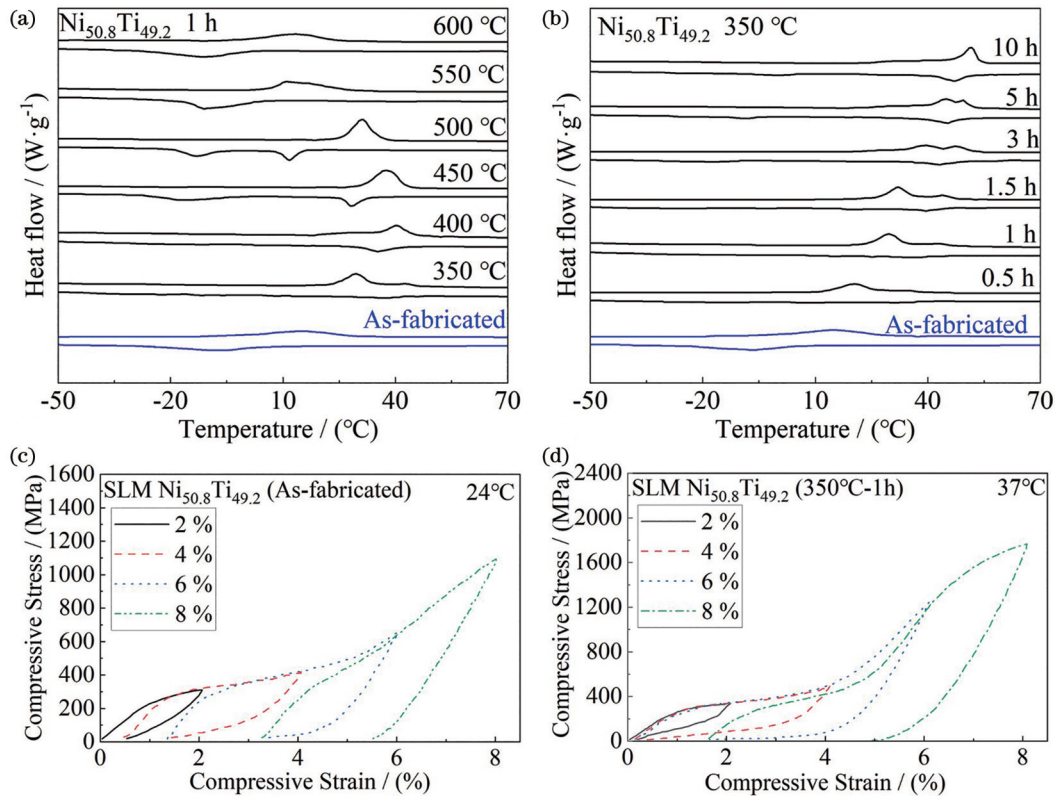


图 6 时效处理调控 SLM $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金的相变温度^[88]。(a) 不同温度下保温 1 h 后的 DSC 曲线变化;(b) 350 °C 下延长保温时间后的 DSC 曲线变化;(c) 打印态 SLM $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金的超弹性;(d) 350 °C 下保温 1 h 后能获得良好的超弹性(37 °C)
 Fig. 6 Phase transformation temperature of SLM $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ alloy regulated by aging treatment^[88]. (a) Changes in DSC curves after aging treatment for 1 h at different temperatures; (b) evolution in DSC curve after extended aging treatment time at 350 °C; (c) superelasticity of as-fabricated SLM $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ alloy; (d) good superelasticity at body temperature (37 °C) obtained after aging treatment at 350 °C for 1 h

后续热处理工艺延长了材料的制备周期并增加了加工制备过程的复杂性,避免额外的后续热处理步骤能够进一步发挥增材制造技术短周期、快速制备的优势。激光束作为高能热源,在构件表面的热处理方面已有大量应用。在增材制造流程中,利用高能热源逐层对沉积表面进行重复扫描能够起到原位热处理的作用,避免了额外的后续热处理步骤,这种方法在不锈钢、Ti-6Al-4V 等结构材料以及 NiTi 形状记忆合金、Cu-Al-Ni-Mn 形状记忆合金等金属功能材料中均

有应用。对于一些金属功能材料来说,晶粒尺寸是影响其功能特性的重要因素。以铜基形状记忆合金为例,其相变温度对晶粒尺寸有明显的依赖性^[89]。利用激光原位热处理对成形构件的晶粒尺寸进行调控,能够在保障成形质量的同时实现对铜基形状记忆合金相变温度的调整,如图 7 (a)~(b) 所示^[90]。激光原位热处理对基体中的析出相也有调控作用,如在 L-DED 工艺成形 NiTi 形状记忆合金时,第二道激光的原位扫描会促使基体中分散的 Ti_2Ni 相发生反向包晶

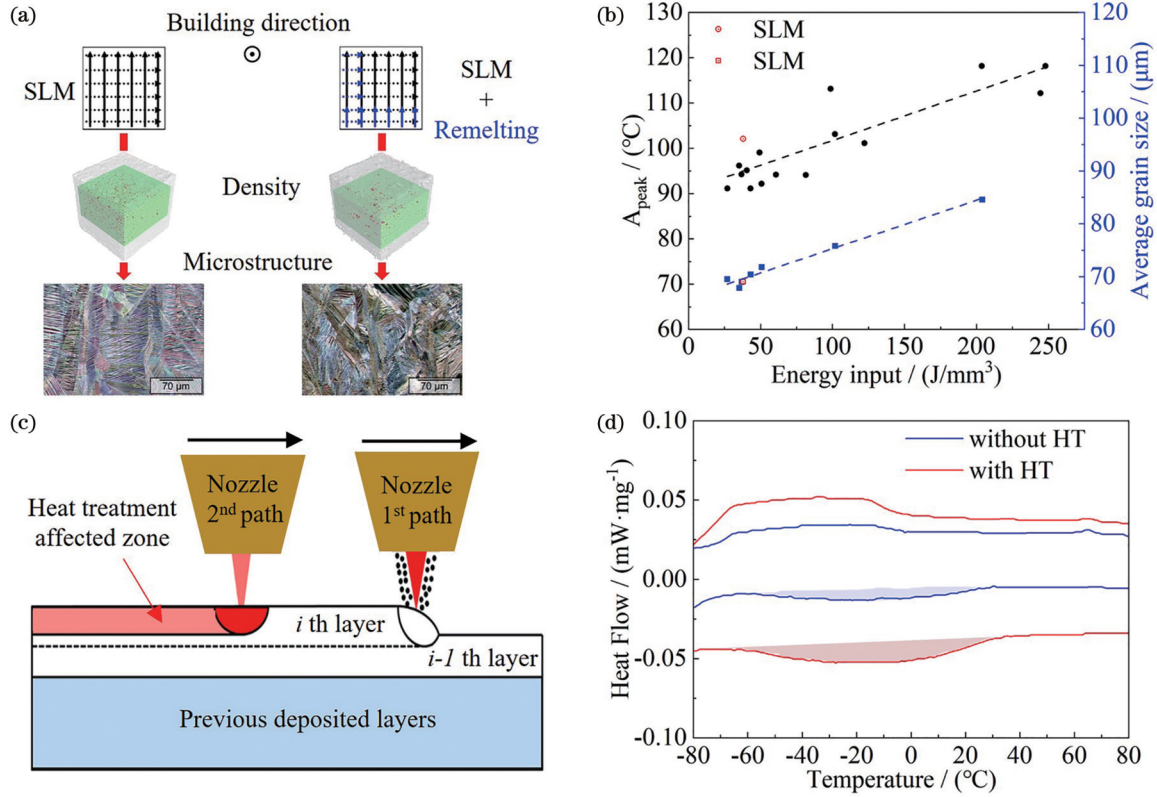


图 7 重熔工艺对增材制造金属功能材料性能的影响。(a)~(b) SLM Cu-Al-Ni-Mn 合金中层间重熔对微结构、奥氏体相变峰值温度的影响^[90]; (c) L-DED 过程中激光原位热处理的原理^[91]; (d) 激光原位热处理的 NiTi 合金具有更大的相变焓值^[91]

Fig. 7 Effect of remelting process on the properties of additively manufactured metal functional materials. (a)~(b) Effect of remelting of SLM Cu-Al-Ni-Mn alloy interlayers on the microstructure and austenite phase transformation peak temperature^[90]; (c) principle of laser *in-situ* heat treatment in L-DED^[91]; (d) NiTi alloy with *in-situ* laser heat treatment behaves larger enthalpy of phase transition^[91]

反应,从而溶回 NiTi 基体^[91],如图 7(c)所示。转变相的增多有利于提高合金的记忆效应及弹热效应。如图 7(d)所示,激光原位处理后的合金具有更大的相变焓值。

综上所述,化学成分、中间相析出和晶粒尺寸等因素是影响形状记忆合金相变特性的主要因素,并且相变特性能够通过加工参数设计、后续热处理和原位激光处理等方式进行有效调控。凭借优化的加工制备工艺,人们能够实现对形状记忆合金工作温度窗口的拓宽以及记忆效应的强化。需要注意的是,在保持合金成分不变的情况下,工艺优化只能在一定程度上实现对相变温度的控制。为了获得在更极端温度下仍然能够发挥其功能特性的形状记忆合金,需要进一步研究更多合金体系经增材制造技术成形后的表现,比如以 NiTiHf、NiTiZr 为例的高温形状记忆合金^[92-93]等。此外,应变玻璃记忆合金在结构和性能上表现出了异于传统形状记忆合金的特点^[94-97]。近年来,关于应变玻璃记忆合金优异性能的报道不断涌现,这些性能包括 Elinvar 效应^[98]、宽温域超弹性和大弹热效应等。增材制造技术在应变玻璃记忆合金中的应用仍有待进一步探索。

3 形状记忆合金增材制造工艺优化的研究进展

3.1 激光增材制造工艺优化实现高致密度合金

形状记忆合金在发挥超弹性和弹热制冷功能时须经历高周次的应力循环。为保证构件的应用稳定性,材料自身需要具有良好的力学性能。利用激光增材制造工艺成形形状记忆合金时,匙孔、球化和熔化不足是典型的成形缺陷^[99](如图 8 所示),这些缺陷使构件在外加载荷下易于出现内部应力集中等问题,进而导致材料失效。为了提高增材制造技术对高质量金属功能材料的成形能力,通过优化工艺参数来避免缺陷形成的策略得到了广泛研究。

高能量密度的激光是这些典型缺陷形成的主要原因,如,激光作用在沉积层表面时引发的匙孔效应^[100]以及不适宜的激光参数都会导致熔池不能充分渗透到基板等。优化激光加工参数能够对减少成形缺陷起到重要作用。首先,材料在不同工艺参数下有不同的表现,不同的加工目的对应着一定的激光参数范围^[101],如图 9(a)所示。2014 年,Haberland 等^[102]研究了输入能量密度与 L-PBF NiTi 合金致密度的关系,但他未分别针对扫描速度、扫描间隔和激光功率进行讨

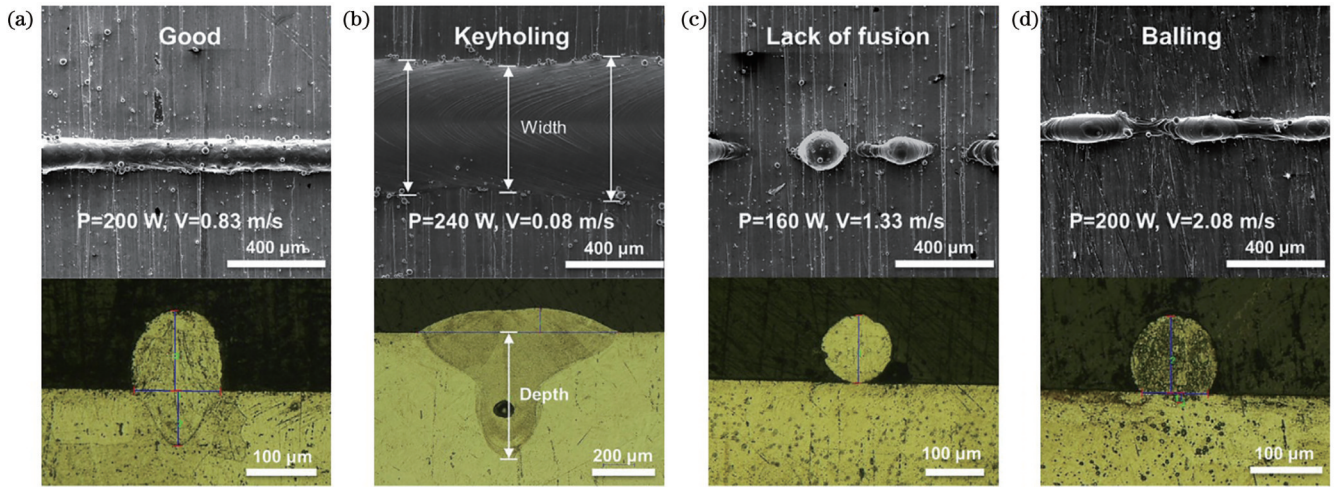


图 8 L-PBF 制备 NiTi 合金时产生的微缺陷^[99]。(a)成形良好；(b)匙孔；(c)熔化不足；(d)球化

Fig. 8 Micro-defects formed during the preparation of NiTi alloys by L-PBF^[99]. (a) Good formation; (b) keyholing; (c) lack of fusion; (d) balling

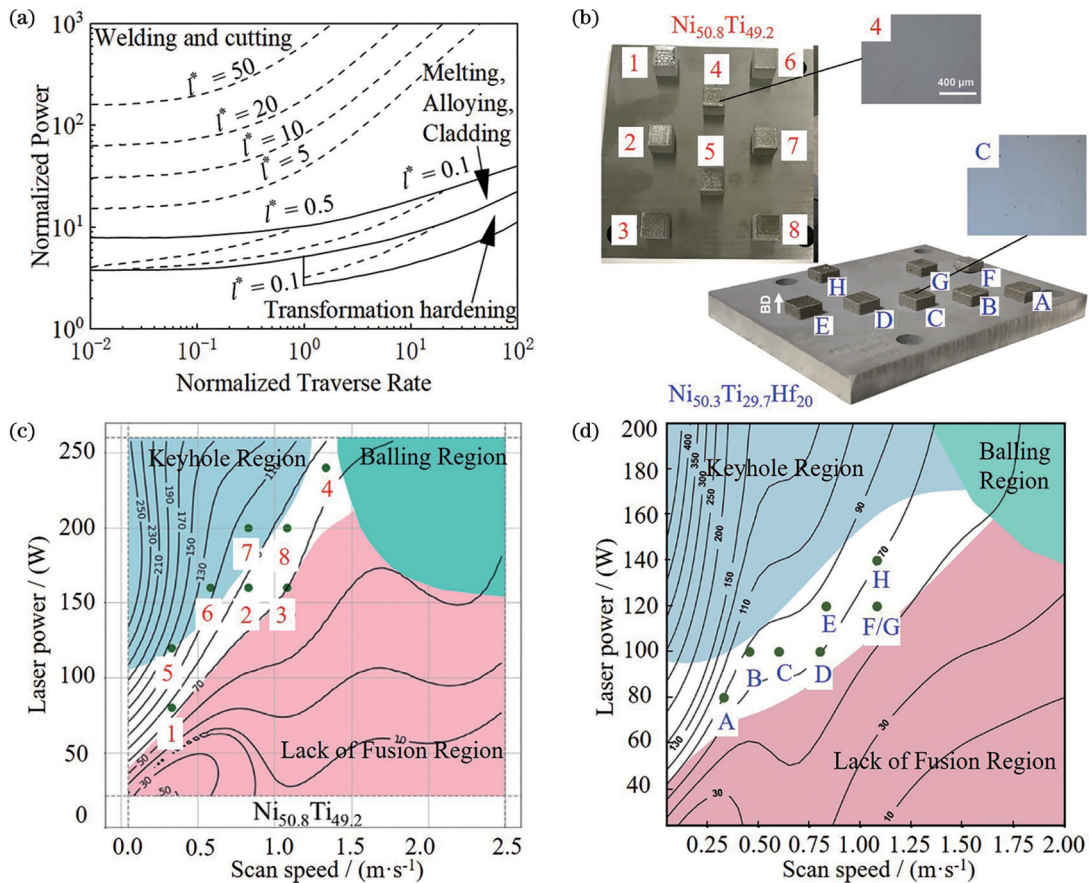


图 9 激光增材制造形状记忆合金的工艺参数优化。(a)激光加工图^[101],实线表示适用于不同工艺类别的参数区域,虚线表示处理深度。(b)~(d) Eager-Tsai 模型预测成形质量分布^[99,103]:(b)依据成形质量分布图制备的高密度 NiTi 合金与 NiTiHf 合金;(c)~(d) $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ 合金和 $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf_{20}$ 合金的成形质量分布图,图中等高线表示最大扫描间距,单位为 μm

Fig. 9 Process parameters optimization of laser additive manufactured SMAs. (a) Laser processing diagram^[101], with solid lines indicating parameter areas applicable to different class processes and dashed lines indicating treatment depths. (b)~(d) Eager-Tsai model predicts the forming quality^[99,103]: (b) high-density NiTi alloy and NiTiHf alloy fabricated according to the quality distribution map; (c)~(d) quality distribution maps of $Ni_{50.8}Ti_{49.2}$ and $Ni_{50.3}Ti_{29.7}Hf_{20}$ alloys, where the contour line means the maximum hatch spacing with unit of μm

论(同一输入能量密度可以对应不同的参数组合)。由于成形工艺和设备的复杂性,对熔池特征进行实时表

征具有一定难度。模拟仿真技术能够为参数工艺优化提供参考。基于 Eager-Tsai 模型建立的 L-PBF NiTi

合金成形质量分布图可以成功预测激光功率和扫描速度对成形质量的影响^[99],为高致密度合金的打印参数选取提供了借鉴,如图 9(c)所示。在此基础上,同样基于 Eager-Tsai 模型建立的 NiTiHf 合金成形质量分布图经验证同样与实验结果相符合,如图 9(d)所示^[103]。数字仿真技术为激光加工参数的选取与优化提供了参考,在选取适宜的功率与扫描速度时能够大幅度避免成形缺陷的产生。

3.2 激光增材制造强织构柱状晶形状记忆合金

对于磁致伸缩材料^[104]、形状记忆合金^[105]等金属材料来说,晶粒取向会对材料的功能特性产生显著影响。比如,在形状记忆合金中,位错滑移导致的塑性变形与可逆马氏体相变引发的记忆效应之间存在着竞争关系。当位错滑移的临界应力低于应力诱导马氏体转变的临界应力时,形状记忆合金在外加载荷下发生塑性变形,无法发挥其超弹性。B2 相在 [100] 方向上具有较小的施密特因子,在此滑移方向上位错开动需要更大的外加应力,因此沿外加应力方向上的 [100] 强织构能够对 NiTi 形状记忆合金的超弹性起到强化作用。Sehitoglu 等^[105]对 NiTi 单晶合金的研究验证了

NiTi 单晶合金沿其 [100] 取向具有接近理论值的大可恢复应变。但由于制备工艺复杂、制备成本高昂,单晶合金难以推广至形状记忆合金的实际应用中。具有强织构的柱状晶组织通常在 L-PBF 制备的金属材料中出现,同时晶粒的取向度与激光加工参数、扫描策略之间有强关联性。近年来,人们对激光加工参数影响合金组织的微观机理进行了深入研究,并据此成功制备了性能优异的强织构 NiTi 合金。

在激光作用下,粉末床熔化形成的熔池表面积大且深度小,这种宽且浅的熔池在垂直打印平面上具有较大的温度梯度,因此熔池凝固时易于形成在垂直方向上具有强 [100] 织构的柱状晶。并且,沉积层在激光作用下的熔化与先前沉积层的部分重熔会导致新沉积层在凝固过程中发生“外沿生长”现象,新凝固的合金更倾向于沿原取向方向长大。扫描间距和扫描策略等对增材制造合金的组织形成具有重要影响。2019 年, Moghaddam 等^[106]通过调整 L-PBF 工艺参数中的扫描间距制备了具有图 10(a)所示沿加载方向具有强 [100] 织构的 NiTi 柱状晶合金,打印态 NiTi 合金表现出了良好的超弹性,可恢复应变高达 5.62% 且回复率可达 98%。

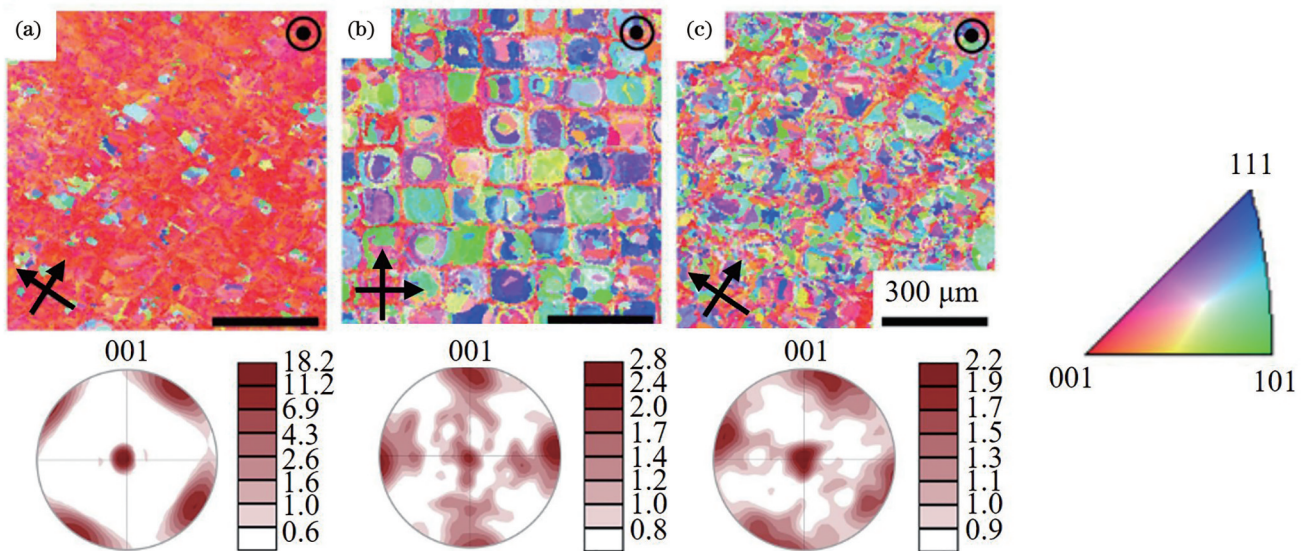


图 10 NiTi 柱状晶合金的反极图(上)以及对应的织构极图(下)^[106]。(a)扫描间距为 80 μm ; (b)扫描间距为 120 μm ; (c)扫描间距为 180 μm

Fig. 10 Inverse pole figure (up) and respective pole figure texture (down) of columnar-grained NiTi alloy^[106]. (a) Hatch spacing of 80 μm ; (b) hatch spacing of 120 μm ; (c) hatch spacing of 180 μm

4 金属激光增材制造原位 XRD 表征

外场激励下的合金相变赋予了金属材料许多功能特性,如形状记忆合金中的热弹性马氏体转变是形状记忆效应、超弹性和弹热效应的来源。因此,针对形状记忆合金在外加应力、磁场等情况下的相变过程开展原位、动态表征是研究材料功能特性的重要方式。同步辐射 XRD 具有测试速度快、精度高、信息量大等优点^[107],是表征合金相组成的有力手段。同步辐射

XRD 可原位表征形状记忆合金在加载-卸载过程中应力诱导相变的动态过程,图 11 所示为 NiTi 形状记忆合金应力诱导马氏体相变过程的相组成演变。该图充分展示了原位 XRD 在表征动态过程中微观组织演化的能力。

原位 XRD 是表征“内部结构、中间过程”的有力手段,将其与增材制造设备相结合,可以表征真实增材制造过程中相变动力学、晶粒尺寸和织构演化的动态过程,揭示工艺参数影响微观组织的内在机理,为增材制

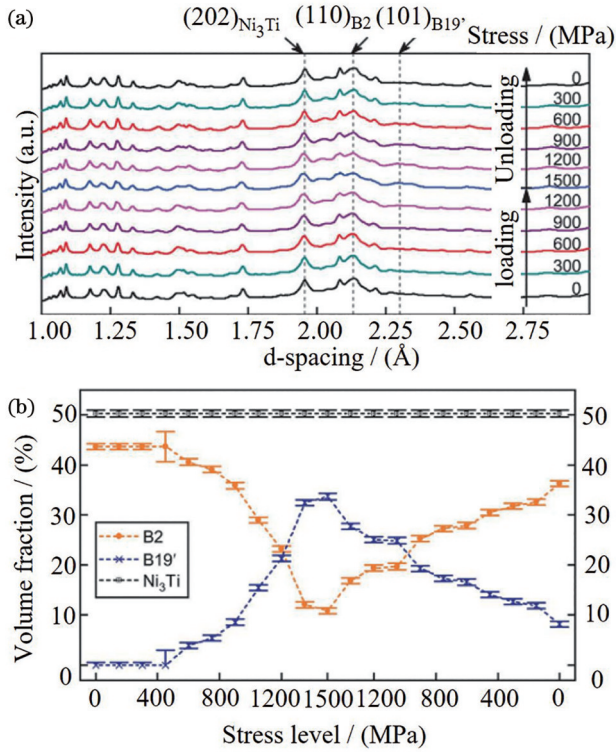


图 11 利用同步辐射 XRD 原位表征 NiTi 形状记忆合金应力诱导马氏体相变过程^[66]。(a) 应力加载-卸载过程中 XRD 衍射谱的变化; (b) 合金中主要相的体积分数随应力演变的变化

Fig. 11 *In-situ* synchrotron XRD was used to characterize the stress-induced martensitic phase transformation of NiTi SMAs^[66]. (a) Changes in XRD diffraction patterns during stress loading-unloading; (b) volume fraction of the primary phases in the alloy changes with the evolution of stress

造金属功能材料的工艺参数调控提供理论指导, 最终实现材料功能特性的提高和构件质量的优化。对于金

属零件性能、特征的形成而言, 最关键的就是凝固质量, 因为凝固过程决定微观结构, 微观结构决定材料特性。对于一些合金来说, 其微观结构比较复杂, 具有跨越不同长度尺度的特征, 在不同的温度下可能会形成多种不同的相, 而各相的数量、尺寸和分布对其功能特性具有明显影响, 如 NiTi 形状记忆合金中 Ni₄Ti₃ 相、Ni₃Ti 相等中间相的析出会对合金的相转变温度产生影响, 从而对形状记忆效应和超弹性的工作温度窗口产生影响。此外, 熔池的几何形状和温度梯度也会影响晶粒的生长行为。通过调控打印方向的织构, 能够对增材制造形状记忆合金的形状记忆效应、超弹性进行改善^[106]。接下来将进一步介绍基于同步辐射的激光金属增材制造原位 XRD 表征平台的具体配置以及基于这些表征平台对相变动力学与织构演化过程开展的研究, 进而展示原位 XRD 表征技术在增材制造金属功能材料领域的应用前景。

4.1 金属激光增材制造原位 XRD 表征平台

近年来, 随着同步辐射光源的快速发展, 特别是 X 射线单色性和通量的改善, 金属材料“中间过程、内部结构”表征的困难得以解决, 从而使得人们能够在激光金属增材制造过程中实现高时间分辨的原位 X 射线监测。基于 X 射线衍射动力学理论, 通过使用单色光, 原位 XRD 可以表征多晶材料体系在增材制造过程中的相变动力学、应力应变演化以及织构和晶粒尺寸的演化过程。目前, 国际上各大主流光源已经开发了许多增材制造原位动态表征平台。通过装配更加真实、复杂、多功能的原位小型化增材制造设备, 这些表征平台可以在真实增材制造场景下检测构件内部微观组织的演化行为。表 1 列举了目前 L-PBF 过程原位 XRD 表征平台, 其示意图或实物图如图 12 所示。

表 1 L-PBF 过程原位 XRD 表征平台

Table 1 *In-situ* synchrotron XRD characterization platforms for L-PBF process

Location	Light source	Beamline	X-ray energy
United States	Advanced Photon Source (APS)	Beamline 32-ID-B/1-ID-E	24 keV ^[40-41] /61.3 keV ^[49-50]
Germany	Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) PETRA III	P07 beamline	79 keV ^[48] , 98.02 keV ^[55,108] , 103.43 keV ^[54]
United States	Stanford Synchrotron Radiation Lightsource (SSRL)	Beamline 10-2	20 keV ^[42-43]
Europe	European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)	Beamline ID-31	68.4 keV ^[47]
Switzerland	Swiss Light Source (SLS)	MicroXAS/ MS beamline	9.3 keV ^[45] , 12 keV ^[44] , 17.2 keV ^[49]

接下来介绍三个典型的 L-PBF 过程原位 XRD 表征平台。国际上第一个为 L-PBF 过程开发的原位 X 射线表征平台在美国 APS 的 32-ID-B 线站上实现, 如图 12(a) 所示, 该平台可以同时进行 X 射线成像和衍射测量^[40]。L-PBF 装置由不锈钢真空室、粉末床系统和激光系统组成。真空室顶部的激光入射窗由熔融二氧化硅材料制成。激光束穿过这个窗口进入真空室,

作用于粉末床。X 射线束通过一个 Kapton 窗口进入真空室并通过另一个 Kapton 窗口离开真空室。真空室中可以填充氩气, 以防止试件在打印过程中被氧化。由于 X 射线的穿透深度有限, 粉末床系统由两块相同的玻璃碳板及其中间夹着的基板和粉末组成, 呈“三明治”结构。玻璃碳板的厚度为 1.0 mm, 高度为 6.0 mm。两块玻璃碳板之间的宽度由基板的厚度决定。激光系

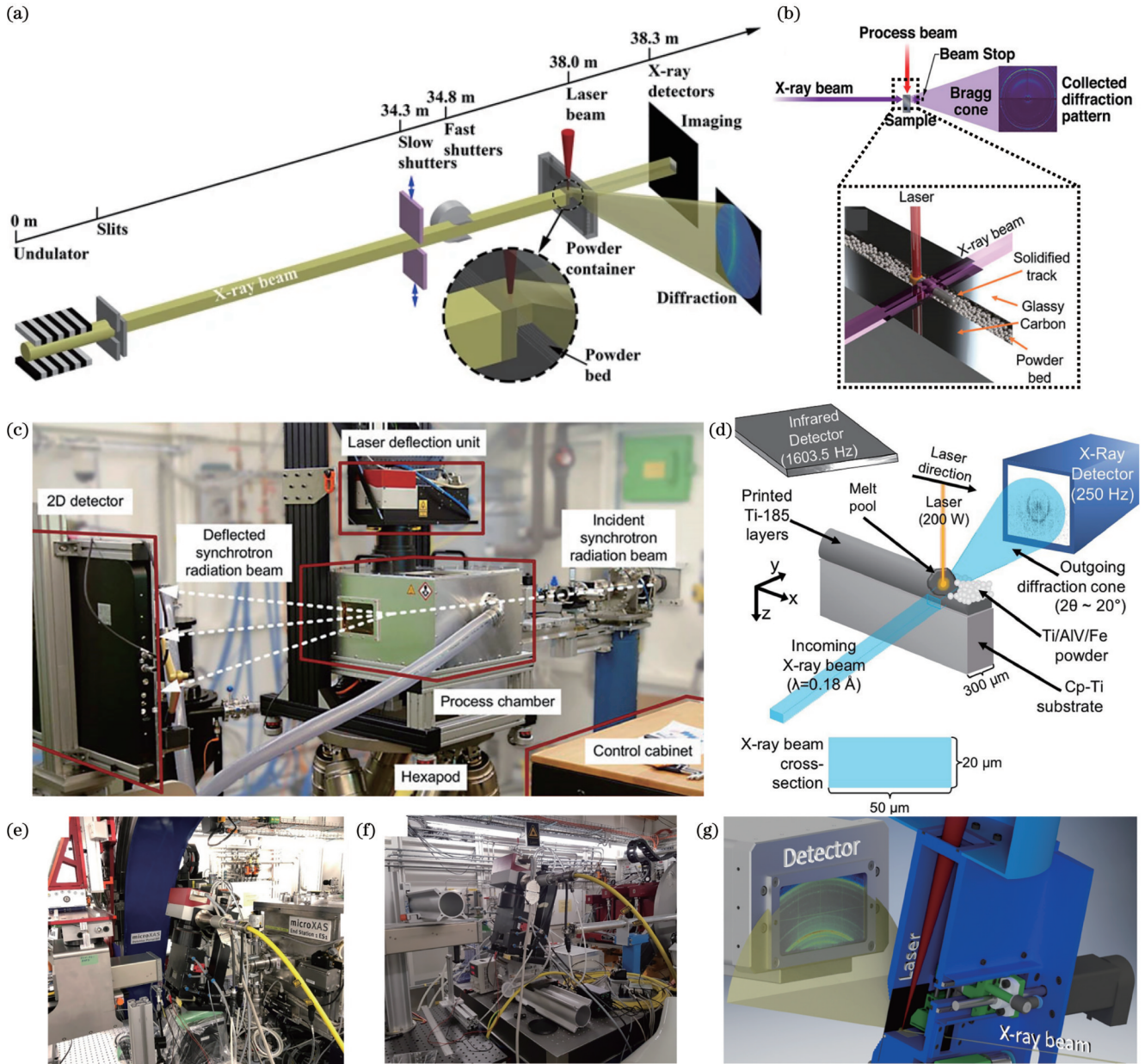


图 12 L-PBF 过程原位 XRD 表征平台。(a) APS 光源 32-ID-B 线站原位高速 X 射线成像和衍射表征平台示意图；(b) SSRL 光源 10-2 线站原位 XRD 表征平台示意图；(c) DESY 的 PETRA III 光源 P07 线站原位 XRD 表征平台示意图；(d) ESRF 光源 ID-31 线站原位 XRD 表征平台示意图；(e)~(g) SLS 光源 MicroXAS 和 MS 线站原位 XRD 表征平台，其中 (e) 是安装于 MicroXAS 线站的原位 L-PBF 装置，(f) 是安装于 MS 线站的原位 L-PBF 装置，(g) 是原位 L-PBF 装置和衍射几何示意图

Fig. 12 *In-situ* synchrotron XRD characterization platforms for L-PBF process. (a) Schematic of the *in-situ* high-speed X-ray imaging and diffraction characterization platform at the 32-ID-B beamline of the APS; (b) schematic of *in-situ* XRD characterization platform for SSRL 10-2 beamline; (c) schematic of *in-situ* XRD characterization platform for DESY PETRA III P07 beamline; (d) schematic of *in-situ* XRD characterization platform for ESRF ID-31 beamline; (e)–(g) *in-situ* XRD characterization platforms for SLS MicroXAS and MS beamlines, where (e) is the *in-situ* L-PBF device mounted at MicroXAS beamline, (f) is the *in-situ* L-PBF device mounted at MS beamline, and (g) is schematic of the *in-situ* L-PBF device and diffraction geometry

统配备有掺镱光纤激光器 (IPG YLR-500-AC, 美国) 和激光头 (IPG FLC 30, 美国)。光纤激光器为单模, 可提供纯高斯光束。该光束的波长为 1070 nm, 最大功率为 520 W。在焦点处, 激光光斑直径为 50 μm ($1/\text{e}^2$)。光纤激光器可以在连续波 (CW) 模式和调制模式下工作 (速率高达 50 kHz)。高速 XRD 表征系统采用间接探测方式, 该系统包含一个 LYSO 闪烁体、一个

Quantum Leap 图像增强器和一台高速相机。基于此 L-PBF 系统, 研究人员在多个线站开展了原位 XRD 表征, 如表 1 所示的 32-ID^[40-41] 和 1-ID^[49-50, 109]。32-ID 光束线使用波荡器“粉光”X 射线 (一次谐波能量约为 24 keV) 结合间接探测器进行衍射实验, 因此可以实现更高的时间分辨率 (帧频为 100 kHz, 曝光时间为 5 μs), 但其在倒空间分辨率上作出了妥协。研究人员已经基

于 32-ID 光束线对 Ti-6Al-4V 的快速相变过程进行了高时间分辨研究。1-ID 光束线是能量为 61.3 keV 的高能单色 X 射线衍射束线,探测器采用的是直接探测器 (PILATUS3X 2M CdTe 像素阵列探测器),可以实现 250 Hz 的帧频和 2 ms 的曝光时间。1-ID 光束线的能量更高,可以实现大密度材料的 L-PBF 过程的实时表征,比如马氏体热加工工具钢^[49]和 17-4 PH 不锈钢^[50]。

位于德国汉堡的 DESY 的 PETRA III P07 HEMS 光束线应用了一个 L-PBF 系统,该系统可在薄板部件的多层打印过程中对薄板部件进行实时 XRD 测试^[110],如图 12(c)所示。该 L-PBF 系统包含加工室、粉末床系统和激光系统。加工室可以实现惰性气体(如氩气)的密封和吹扫,同时可以记录氧气值、过压和惰性气体流量数据。粉末床系统包含样品夹持装置与粉末装填装置。样品加持装置采用“三明治”结构——玻璃碳板-样品基板-玻璃碳板。粉末装填装置是基于漏斗原理设计的,其沿薄板方向从一端运动至另一端,然后返回初始位置;在其运动过程中,粉末通过重力自动流入空隙,在其返回过程中,粉末装填装置上的弹性刮刀将粉末层刮平,并将多余的粉末刮到样品支架的侧面,以此实现 100 层打印^[55]。激光系统采用的单模连续波掺镱光纤激光器 YLR-400AC 可以输出波长为 1070 nm、标称功率为 400 W 的高斯光束。光斑焦点直径在 60 μm 和 500 μm ($1/e^2$) 之间可调。在原位 XRD 表征方面,P07 HEMS 光束线拥有更高的 X 射线能量,比如 79 keV^[48]、98.02 keV^[108] 和 103.43 keV^[54],但其时间分辨率较低,探测器采集帧频最高只有 10 Hz,曝光时间最短为 100 ms。基于高能单色 X 射线可研究密度较大合金(从 γ -TiAl 基合金^[46]到 CMSX-4 镍基

单晶高温合金^[48]和 Inconel 625 合金^[55,108]等)。该 L-PBF 系统可以在透射 XRD 模式下观察样品中的任意位置,比如:观察固定位置所受后续沉积过程的影响或者新沉积层成形的动态过程,同时收集完整的衍射环;可以捕捉 L-PBF 过程中的应变应力^[108]、相变^[46,48]和织构^[55]的动态演变。

上述两种 L-PBF 过程原位表征平台都是采用透射几何的 XRD,考虑到 X 射线的穿透深度有限,因此样品都是薄板结构。Hocine 等^[111]基于反射几何的 XRD 设计了一种平板结构的小型化 L-PBF 装置,如图 12(e)~(g)所示,并将其应用于瑞士 DLS 光源的 MicroXAS 和 MS 光束线上。此 L-PBF 装置的样品室与上述两个装置最大的区别在于,基于平板结构可以研究不同大小的方形激光扫描策略下样品微观组织的演化过程^[44-45]。同时,此装置也具有粉末输送系统,可以实现多层打印过程的原位监控。激光器是波长为 1070 nm、最大功率为 500 W 的连续波光纤激光器 (redPOWER, SPI Lasers Ltd, UK),高斯光束的最小聚焦光斑尺寸为 25 μm 。在原位 XRD 表征方面, MicroXAS 光束线的能量可以选用 9.3 keV^[45]、12 keV^[44] 和 17.2 keV^[49],可以实现最高 40 kHz 的帧频和最短 20 μs 的曝光时间。此 L-PBF 过程原位表征平台可用于 Ti-6Al-4V 合金^[44]、Al-Sc-Zr 元素混合物^[45]以及马氏体热加工工具钢^[49]打印过程中的相变过程研究。除了 L-PBF 过程原位 XRD 表征平台外,国际上还有针对 L-DED 过程的原位 XRD 表征平台,如表 2 所示。目前,德国 DESY、英国 DLS 以及中国 BSRF 都已经搭建了原位 L-DED 装置,并开展了原位 XRD 应用研究,装置实物图与示意图如图 13 所示。

表 2 L-DED 过程原位 XRD 表征平台

Table 2 *In-situ* synchrotron XRD characterization platforms for L-DED process

Location	Light source	Beamline	X-ray energy
Germany	DESY PETRA III	P07-EH3 beamline	97.6 keV ^[52-53]
United Kingdom	Diamond Light Source (DLS)	Joint Engineering, Environmental, and Processing (JEEP) beamline	70 keV ^[51]
China	Beijing Synchrotron Radiation Facility (BSRF)	3W1 beamline	High-energy white/monochromatic light ^[112]

德国 DESY 的 P07-EH3 线站上的 L-DED 装置配备着固态 YAG 激光器 (IPG Photonics),其波长为 1400 nm,功率为 300 W^[52-53]。在粉末输送喷嘴下方约 5 cm 工作距离处的焦斑尺寸为 0.3 mm。粉末被加压的氩气流通过激光口两侧的两个喷嘴输送到打印区,如图 13(a)~(c)所示。一个 6 轴机械臂用来确保加工头的精确运动。在原位 XRD 表征方面,线站采用透射几何的 XRD,X 射线能量为 97.6 keV,探测器曝光时间最短为 0.1 s。研究人员已基于此原位表征平台开展了 X40CrMoV5-1 (AISI H13) 钢不同部位相变

和晶格缺陷演变的实时表征^[52-53]。

如图 13(d)~(e)所示,位于英国的 DLS 光源的 JEEP 线站原位 L-DED 装置封装在一级激光器外壳内,包括惰性环境室、高精度三轴平台、同轴 DED 喷嘴和激光系统^[51]。工业粉末给料机 (Oerlikon Metco TWIN-10-C) 以氩气作为载气将粉末输送至系统。所用激光器是 1070 nm 掺镱光纤激光器 (连续波模式),可控激光功率 (P) 在 0~200 W 范围内。该激光器与可调谐光学器件 (Optogama, 立陶宛) 耦合,可以实现 200~700 μm 的可控焦斑尺寸。在原位 XRD 表征方

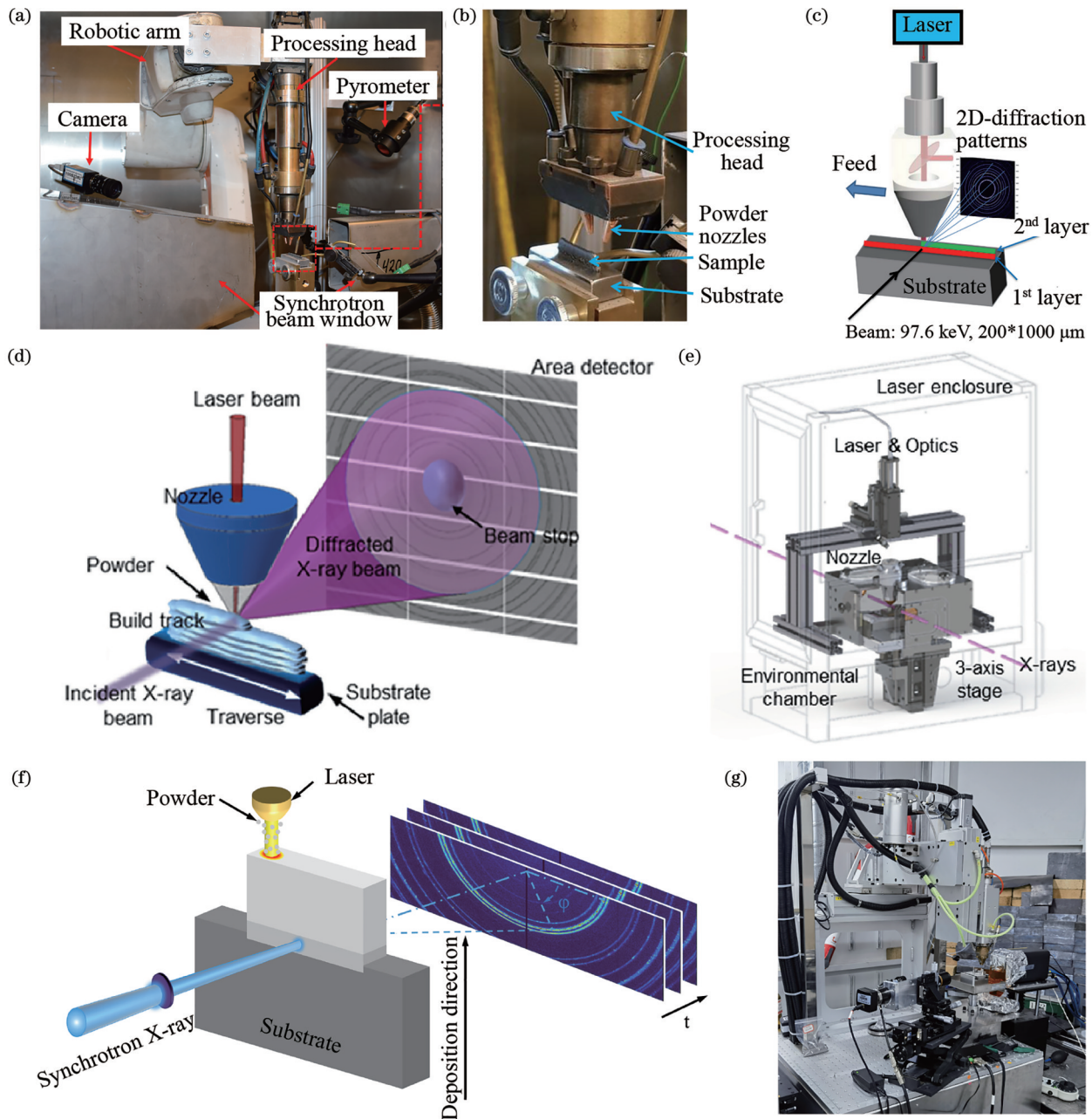


图 13 L-DED 过程原位 XRD 表征平台示意图或实物图。(a)~(c) DESY 的 PETRA III 光源 P07 线站原位 XRD 表征平台示意图：(a)原位 L-DED 装置实物图；(b)加工头和打印样品实物图；(c)原位 L-DED 装置示意图。(d)~(e) DLS 光源 JEEP 线站原位 XRD 表征平台示意图：(d) L-DED 过程的原位 XRD 示意图；(e)设计用于再现商业 L-DED 系统操作的送粉增材制造过程复制器。(f)~(g) BSRF 光源 3W1 线站原位 XRD 表征平台示意图：(f) L-DED 过程的原位 XRD 示意图；(g) L-DED 装置实物图

Fig. 13 Schematics or pictures of *in-situ* synchrotron XRD characterization platforms for L-DED process. (a)~(c) Schematics of *in-situ* XRD characterization platform for DESY PETRA III P07 beamline: (a) *in-situ* L-DED device picture; (b) picture of the processing head and a build sample; (c) sketch of *in-situ* L-DED. (d)~(e) Schematics of *in-situ* XRD characterization platform for DLS JEEP beamline: (d) schematic of *in-situ* XRD of the L-DED process; (e) blown powder additive manufacturing process replicator designed to reproduce the operation of a commercial L-DED system. (f)~(g) schematics of *in-situ* XRD characterization platform for BSRF 3W1 beamline: (f) schematic of *in-situ* XRD of the L-DED process; (g) picture of the L-DED device

面,线站透射几何的 XRD 的 X 射线能量为 70 keV。之前的原位表征平台都是固定 X 射线和样品的空间位置不变,激光运动,进而得到材料在整个熔融、冷却过程中的微观组织演化。而 JEEP 线站在单次采集过程中固定 X 射线和激光的空间位置不变,样品运动,从而改

变其与激光的相对空间位置(相当于 X 射线在空间上进行扫描),得到打印过程中整个空间上的样品微观组织信息。由于单次采集的是固定、不变的物理过程,因此,通过这个方法可以延长探测器的曝光时间,例如可以实现 6.67 s 的超长曝光,进而可以提高数据的信噪

比。通过这个方法,Chen等^[51]研究了IN718在L-DED过程中相成分与应力的空间分布。

位于中国BSRF光源3W1线站的L-DED系统为商业定制产品,如图13(f)~(g)所示,该系统由激光器、样品运动台、送粉系统和激光加工头等构成。激光器通过光纤输出半导体激光,激光波长为915 nm,最大功率为2000 W。激光聚焦光斑的尺寸为100 μm ,激光与粉材同轴。激光加工头可以吹送惰性气体,如氩气,以防止打印过程中材料的氧化以及气孔等缺陷的产生。样品运动操作台用于夹持样品,可以进行高精度三维运动,可以实现上述两种数据采集模式(固定X射线和样品的空间位置不变,激光运动;固定X射线和激光的空间位置不变,样品运动)。XRD采用的是单色光,因此只能用于表征多晶材料体系。3W1线站不仅拥有高能单色光模式,还拥有高能白光模式,可以进行原位Laue衍射,表征单晶材料体系增材制造过程中的微观组织演化^[112]。

综上所述,随着原位增材制造场景的需求不断贴近实际,原位表征平台所装配的小型化增材制造设备的功能更加复杂,从最初的单道重熔发展到了后来的多层铺粉/送粉,这使得平台能在真实的增材制造场景下检测构件内部微观组织的演化行为。每个光源线站的能量不同,因此所能表征的样品体系也不相同。APS的1-ID-E、DESY的P07、ESRF的ID-31、DLS的JEEP以及BSRF的3W1线站由于X射线能量更高,能够实现更大密度材料体系的原位表征,例如镍基高温合金。

4.2 金属激光增材制造原位研究进展

4.2.1 金属激光增材制造相变动力学原位研究

热输入的不均匀性以及多次快速熔凝热循环导致的非平衡热力学过程对获取打印过程中材料的相变路径提出了重大挑战。形状记忆效应与超弹性来源于形状记忆合金中发生的热弹性马氏体相变,因此,掌握增材制造过程中形状记忆合金的微结构形成过程对性能调控具有指导意义。目前已有针对Ti-6Al-4V^[40-44]、Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr^[42]、 γ -Ti铝基合金^[46]、Ti-185混合元素^[47]、Al-Sc-Zr混合元素^[45]、CMSX-4^[48]、马氏体热加工工具钢^[49]、17-4沉淀硬化(PH)马氏体不锈钢^[50]、IN718^[51]和X40CrMoV5-1(AISI H13)钢^[52-53]等材料增材制造过程中相变动力学的研究。接下来,本文将以前文中马氏体相变动力学的原位研究为例,介绍同步辐射原位XRD对打印性能优异的形状记忆合金的潜在益处。

Guo等^[50]在APS的1-ID-E线站上通过高能原位XRD研究了激光熔化过程中商用增材制造17-4不锈钢的相变过程,通过了解其相变动力学过程指导设计了增材制造全马氏体相的17-4 PH马氏体不锈钢。17-4 PH马氏体不锈钢的优异性能主要源于马氏体 α' 相,但增材制造的17-4 PH不锈钢中残留着更多的奥

氏体 γ 相与 δ 相。基于250 Hz采集帧频以及1 ms曝光时间的原位XRD捕捉到了熔凝过程的相变路径,如图14(a)~(c)所示。凝固过程中 δ 相先凝固,然后产生 γ 相,最后才发生 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 相变。最终,凝固冷却结束后依然残留着大量的 γ 和 δ 相,这会影响到材料的性能。由原位XRD相变路径可知,要想得到更多的 α' 相,除了尽可能促进固-固相变(即 $\delta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha'$)外,还需要进一步关注液-固相变,即液态凝固产生少量的 δ 相和更多的 γ 相。此外,还可以通过提高马氏体相变温度来维持更长时间的相变过程,尽可能完成 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 相变。根据上述分析,Guo等^[50]通过改变成分设计了UW_17-4,并通过原位激光熔化XRD实验研究了不同冷却速率下的相变过程。他们结合离线实验发现在 $10^2 \sim 10^7$ $^\circ\text{C}/\text{s}$ 的冷却速率下最终得到了全马氏体相的UW_17-4。

König等^[49]基于APS的1-ID-E线站的薄板熔凝模式[如图12(a)所示]以及SLS的MicroXAS线站的平板熔凝模式[如图12(e)所示]分析了凝固速度和热梯度对马氏体热加工工具钢凝固相变路径的影响,并验证了基于Kurz-Giovanola-Trivedi的凝固模型的正确性。他们通过原位XRD监控凝固初始的晶格常数,结合热膨胀系数计算得到了凝固初始温度。通过温度的变化可以进一步计算得到凝固初始温度梯度和冷却速率。基于实验得到的冷却速率,结合相变路径,可以得到 2.12×10^4 K/s低冷却速率下初生 δ -铁素体的凝固模式[如图14(d)所示];在 1.5×10^6 K/s的较高冷却速率下, δ -铁素体被抑制,并观察到了初生奥氏体[如图14(d)所示]。

除了凝固过程会发生相变外,增材制造本征的原位热循环过程也会引起固态相变。Silveira等^[52]通过原位XRD发现AISI H13钢激光直接能量沉积过程中有凝固以及原位热循环导致的5种不同类型的相变循环。除此之外,他们还分析了马氏体碳含量和位错密度的演变,结果显示:在相变循环过程中,由于更强的自回火效应和沉淀物的形成,熔体中残留的碳更少;由于自回火效应,马氏体中的位错密度随着时间推移而降低,但奥氏体中的位错密度却随着时间延长而增加。

基于研究结果可以发现,原位XRD在捕捉相变路径的同时,可以进一步获取冷却速率以及位错密度等信息,进而有助于揭示微观组织的形成机制,为组织调控和优化提供新思路。

4.2.2 金属激光增材制造组织演化的原位研究

在增材制造过程中,聚焦的高功率激光束提供的高温梯度($\approx 10^7$ K/m)和高冷却速率($\approx 10^7$ K/s)为单向凝固提供了条件,因此打印的零件具有织构^[106]。NiTi合金在[001]取向上具有良好的超弹性,因此,了解增材制造过程中的组织演化过程对制备在加载方向上有强[001]织构的NiTi柱状晶合金具有重要的指导

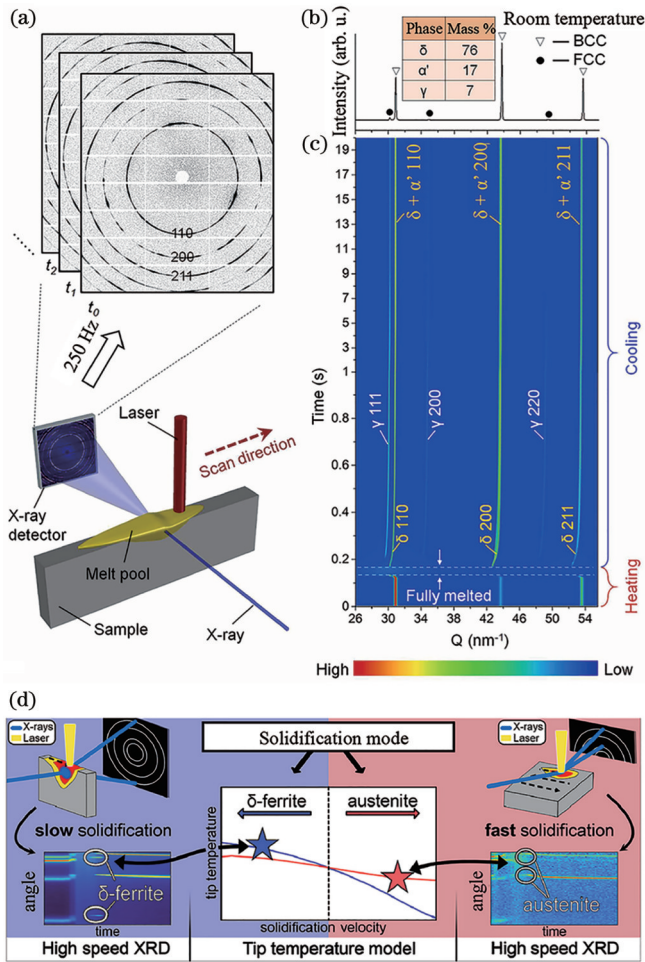


图 14 增材制造过程中原位 XRD 相变动力学研究。(a)~(c)商用增材制造 17-4 不锈钢(C_17-4)在激光熔化过程中的相变动力学表征^[50]: (a)原位激光熔化 XRD 实验示意图; (b)激光熔化后凝固态 C_17-4 的室温 XRD 图谱; (c)激光熔化 C_17-4 过程中 0~20 s 的 XRD 强度图(XRD 峰值强度随时间的变化)。(d)马氏体热加工工具钢在不同模式的激光熔化过程中的 XRD 表征^[49]: 左图为薄板熔凝模式下凝固的 XRD 强度图(采集帧频为 250 Hz), 右图为平板熔凝模式下凝固的 XRD 强度图(采集帧频为 20000 Hz)

Fig. 14 *In-situ* XRD studies on phase transition dynamics during additive manufacturing process. (a)–(c) Characterization of phase transition dynamics of commercial additively manufactured 17-4 stainless steel (C_17-4) during laser melting^[50]: (a) schematic illustration of *in-situ* laser-melting XRD experiment; (b) room temperature XRD pattern of as-solidified C_17-4 after laser melting; (c) XRD intensity map (XRD peak intensity evolution as a function of time) during laser melting of C_17-4 from 0 s to 20 s. (d) *In-situ* XRD characterization on martensitic hot working tool steel during different modes of laser melting process^[49]: the left image shows XRD intensity map of solidification in thin plate melting mode (frame rate: 250 Hz) and the right image shows XRD intensity map of solidification in flat plate melting mode (frame rate: 20000 Hz)

意义。同时,增材制造本征的原位热处理可能会导致已沉积层晶粒发生动态再结晶,导致织构进一步变化。由于缺乏动态再结晶过程的表征,零件织构的调控受到了阻碍。通过对原位 XRD 采集到的完整衍射环进行单张衍射图的织构分析^[21,113],可以表征增材制造过程中零件的织构演化。

Schmeiser 等^[55]通过德国 DESY P07 线站上的 L-PBF 装置研究了 Inconel 625 合金在 L-PBF 成形过程中的织构、缺陷和再结晶过程。他们基于原位 XRD 发现,在高激光功率和扫描速度的参数组合下会生长出与高度和层数无关的沿着增材方向的(200)纤维织构,而在低激光功率和低扫描速度参数组合下则生长不出清晰的织构。如图 15 所示,固定 X 射线观察区域不变,在不重熔的情况下,在工作平面下第 10 层的激光扫描过程中发现了显著的纹理变化,沿着增材方向的(200)纤维织构随着打印层数的增加逐渐减弱直至消失。这种织构变化归因于再结晶,因为材料在这一观察期内保持着固态。大缺陷密度和热循环是再结晶的原因,再结晶后缺陷减少,导致衍射峰的半峰全宽(FWHM)降低。

单晶有利于材料性能的提升,比如镍基单晶高温合金^[114]、NiTi 形状记忆合金^[115]和 NiTiHf 高温形状记忆合金^[116]等。增材制造过程中利用外延生长的特性可以获得定向合金。目前,通过增材制造工艺来获得单晶的阻碍主要包括沿生长方向的晶体旋转以及杂质。尽管目前通过特定的工艺方法可以打印单晶零件^[117-119],但对于单晶形成机理的研究主要是基于回收试样的表征和数值模拟开展的^[120],缺乏对熔池动态行为的直接表征,从而阻碍了对晶体旋转和杂晶产生过程的深入理解以及对微观组织的调控。通过原位 Laue 衍射可以表征单晶材料体系增材制造过程中微观组织的演化过程,进而指导工艺优化,获得直接打印态单晶产品。Zhang 等^[112]采用 BSRF 3W1 线站高能白光模式下的采集模式,进行了镍基单晶高温合金增材制造过程的原位 Laue 衍射表征,并结合多物理耦合有限元和分子动力学模拟分析了晶体旋转行为和杂晶的形成。图 16 展示了原位 Laue 衍射采集的激光重熔过程中具有代表性的 Laue 衍射图的时间序列,从中可以发现杂散衍射斑点的出现以及衍射峰的峰移(它们分别代表着杂晶和晶面旋转)。原位 Laue 衍射捕捉到了晶体旋转和杂晶形成过程,结合多物理耦合有限元和分子动力学模拟分析发现:局部加热不均匀引起的材料变形梯度场是晶体旋转的关键驱动力;由快速位错运动和复杂应力场引起的亚晶粒旋转可能是熔池底部产生粒状杂晶的主要机制。

上述研究工作证明了原位 XRD 和 Laue 衍射表征可以实现对增材制造过程中强织构材料体系甚至是单晶材料体系晶粒生长行为的捕捉,为微观组织的形成机理与调控提供了新的研究方法。

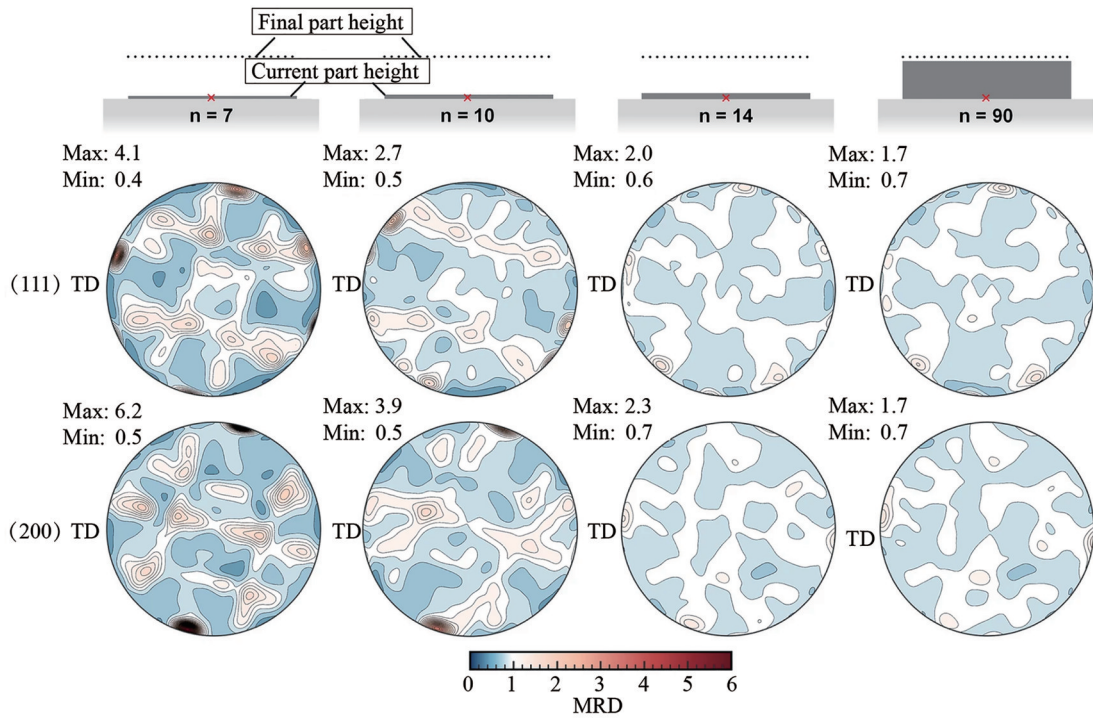


图 15 55 W 激光功率下激光重复打印过程中第 7 层结构的演变^[55]

Fig. 15 Texture evolution with repeated laser passes over the seventh layer within a sample manufactured with a laser power of 55 W^[55]

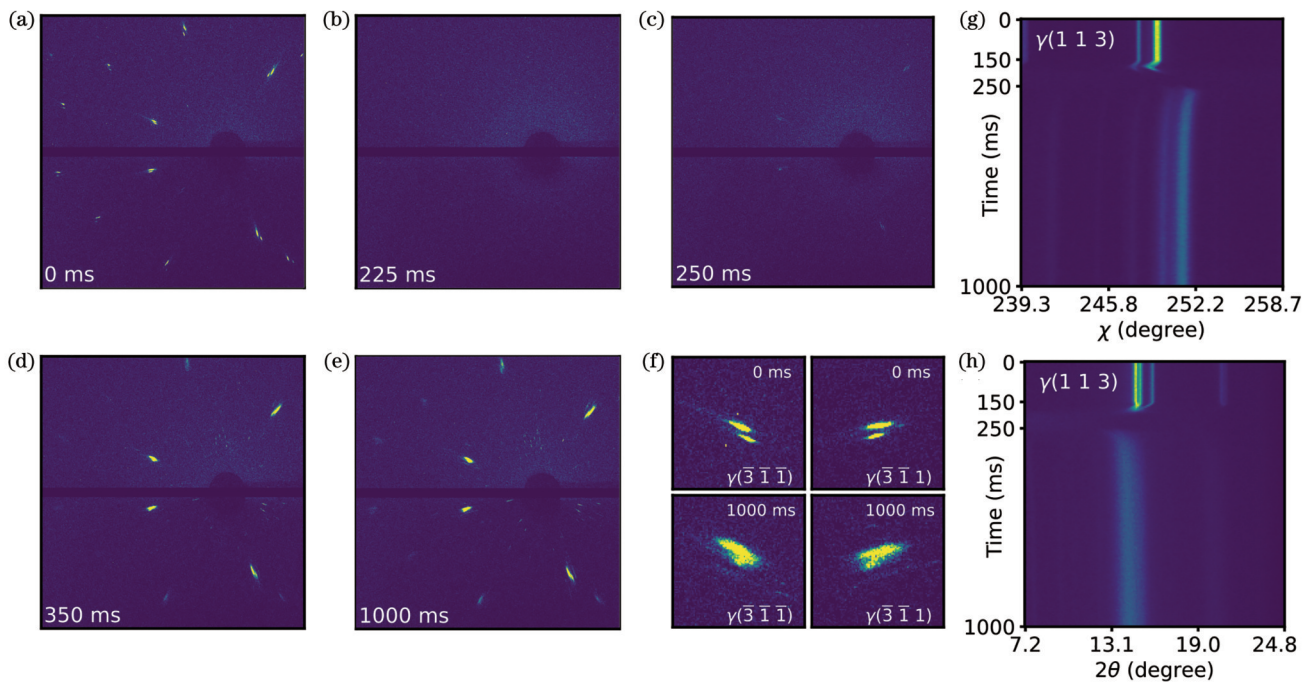


图 16 激光重熔过程中具有代表性的 Laue 衍射图的时间序列^[112]。(a)~(e) 在 0、225、250、350、1000 ms 时采集的 Laue 衍射图像；(f) 0 ms 和 1000 ms 时 $\gamma(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ 和 $\gamma(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ 晶格平面衍射斑的局部放大图；(g)~(h) $\gamma(113)$ 晶格平面在 χ 方向 (g) 和 2θ 方向 (h) 上随时间的变化图。激光器在 150 ms 开启，在 250 ms 关闭

Fig. 16 Time series of the representative Laue diffraction patterns during laser remelting processes^[112]. (a)~(e) Laue diffraction images collected at 0, 225, 250, 350, and 1000 ms; (f) Local enlarged drawings of the diffraction spots of $\gamma(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ and $\gamma(\bar{3}\bar{1}\bar{1})$ lattice planes at 0 and 1000 ms; (g)~(h) variation diagrams of $\gamma(113)$ crystal plane with time in the χ direction (g) and 2θ direction (h). The laser was switched on at 150 ms and off at 250 ms

5 结束语

本文系统地概述了激光增材制造金属功能材料及

增材制造过程原位同步辐射的研究，重点介绍了激光增材制造高性能形状记忆合金的研究进展以及原位同步辐射 XRD 技术在金属 L-PBF 和 L-DED 研究方面的

最新进展。简要总结如下:

1) L-PBF 和 L-DED 金属增材制造熔池具有非平衡快速凝固的特点,通过调整增材制造工艺参数能够实现金属功能材料微结构的调控。通过对激光功率、扫描速度、扫描间距和扫描策略等参数进行调控,能够制备出具有长寿命、大弹热、可控相变温度的形状记忆合金。增材制造高性能形状记忆合金的研究结果为其他对微结构敏感的金属功能材料的开发提供了借鉴。

2) L-PBF 和 L-DED 金属增材制造工艺具有大温度梯度、高冷却速率、快速熔凝和反复热循环等特点,这使得成形过程中可能会产生匙孔、球化、熔化不足等微缺陷,在逐层打印时趋向于形成具有一定结构的柱状晶组织,从而对合金的力学性能产生影响。Eager-Tsai 模型能够对以打印参数为坐标的成形质量分布图进行预测,通过成形质量分布图能够简单、快速地找到成形质量良好的优化工艺参数区间。在此基础上,对打印策略进行调控,能够获得具有高取向度的柱状晶合金,从而进一步优化合金的性能。

3) 同步辐射原位 XRD 技术能够有效表征增材制造过程中的相变行为、织构演化以及晶粒尺寸的变化过程,为增材制造金属功能材料的工艺参数调控提供了重要依据。在实现功能特性提升和构件质量优化方面,同步辐射原位 XRD 可以为增材制造提供关键的参考依据。深入研究增材制造过程中微观组织的演化,研究人员能够更好地理解金属功能材料微观组织的形成机理,进而通过精确调控工艺参数,实现对金属功能材料的精准制造。

随着激光增材制造技术的不断成熟和金属功能材料体系的不断完善,增材制造技术在金属功能材料的加工成形与性能优化方面展现出了广阔的应用前景。当前,增材制造形状记忆合金的研发取得了较为显著的进展,形状记忆合金的形状记忆效应、超弹性和弹热效应与增材制造工艺带来的特殊的外形与微结构取得了良好的结合,但仍然需要进一步发掘增材制造形状记忆合金在各行业、各领域的应用场景。未来,结合原位表征技术探索激光加工参数影响熔池特征的机理与规律的研究还有待进一步深入。此外,应变玻璃记忆合金近年来表现出了异于传统形状记忆合金的优异功能特性,它的激光增材制造也有待进一步研究。

未来几年内,第四代同步加速器将为极端 XRD 原位实验提供更高亮度、更好相干性和更高空间/时间分辨率的 X 射线。正在北京怀柔建设的高能同步辐射光源具有高能、低发射度的特点,建成后将是世界上最亮的高能光源之一,将兼具高时间分辨率、高空间分辨率、强穿透能力等诸多特点,非常适合开展非平衡态、动力学领域的研究。结构动力学线站作为高能同步辐射光源一期 14 条束线中唯一的一条聚焦

动力学探测的线站,将充分发挥光源高能、高亮度及高相干性的优势,发展多时空尺度分辨的超快成像及散射衍射技术手段,实现多物理场、多时空尺度非可逆过程的实时探测。届时,相比在现有 BSRF 上开展的实验,空间分辨率将提高 10 倍以上 ($<1 \mu\text{m}$),时间分辨率更是将从 $10 \mu\text{s}$ 提高至 400ps ,实现超过 4 个量级的跨越性提升,在增材制造缺陷及微观组织动力学表征方面发挥更大作用。

参 考 文 献

- [1] Lai Y Z, Wang K, Lü C, et al. Strain glass transition in $\text{Ni}_{47.5+x}\text{Ti}_{50-x}\text{Fe}_{2.5}$ alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 929: 167387.
- [2] Lü C, Wang K, Wang B, et al. Coexistence of strain glass transition and martensitic transformation in highly nickel-rich ferroelastic alloy with large elastocaloric effect[J]. *Acta Materialia*, 2024, 264: 119598.
- [3] Zhang K C, Wang K, Wang B, et al. Observing strain glass transition in $\text{Ti}_{33}\text{Nb}_{15}\text{Zr}_{25}\text{Hf}_{25}\text{O}_2$ high entropy alloy with Elinvar effect[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2024, 168: 16-23.
- [4] Lagoudas D C. *Shape memory alloys*[M]. New York: Springer Verlag, 2008.
- [5] Jani J M, Leary M, Subic A, et al. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities[J]. *Materials & Design*, 2014, 56: 1078-1113.
- [6] Otsuka K, Wayman C M. *Shape memory materials*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [7] Huang X Y, Ackland G J, Rabe K M. Crystal structures and shape-memory behaviour of NiTi[J]. *Nature Materials*, 2003, 2(5): 307-311.
- [8] Wang H, Huang H Y, Su Y J. Tuning the operation temperature window of the elastocaloric effect in Cu-Al-Mn shape memory alloys by composition design[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 828: 154265.
- [9] Xia J, Noguchi Y, Xu X, et al. Iron-based superelastic alloys with near-constant critical stress temperature dependence[J]. *Science*, 2020, 369(6505): 855-858.
- [10] Auricchio F, Boatti E, Conti M, et al. SMA biomedical applications[M]//Concilio A, Antonucci V, Auricchio F, et al. *Shape memory alloy engineering*. Amsterdam: Elsevier, 2021: 627-658.
- [11] Kaynak Y, Karaca H E, Noebe R D, et al. Tool-wear analysis in cryogenic machining of NiTi shape memory alloys: a comparison of tool-wear performance with dry and MQL machining[J]. *Wear*, 2013, 306(1/2): 51-63.
- [12] Thijs L, Verhaeghe F, Craeghs T, et al. A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(9): 3303-3312.
- [13] 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.
- [14] Frazier W E. Metal additive manufacturing: a review[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(6): 1917-1928.
- [15] Herzog D, Seyda V, Wycisk E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 371-392.
- [16] Ligon S C, Liska R, Stampfl J, et al. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10212-10290.
- [17] Martin J H, Yahata B D, Hundley J M, et al. 3D printing of high-strength aluminium alloys[J]. *Nature*, 2017, 549(7672): 365-369.

- [18] 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.
- [19] 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: Engineering*, 2018, 143: 172-196.
- [20] Sames W J, List F A, Pannala S, et al. The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing[J]. *International Materials Reviews*, 2016, 61(5): 315-360.
- [21] Wang Z Y, Daniels J E. Quantitative analysis of domain textures in ferroelectric ceramics from single high-energy synchrotron X-ray diffraction images[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(16): 164102.
- [22] Mayi Y A, Dal M, Peyre P, et al. Physical mechanisms of conduction-to-keyhole transition in laser welding and additive manufacturing processes[J]. *Optics & Laser Technology*, 2023, 158: 108811.
- [23] Himpel F J, McFeely F R, Taleb-Ibrahimi A, et al. Microscopic structure of the SiO₂/Si interface[J]. *Physical Review B*, 1988, 38(9): 6084-6096.
- [24] Turner M J L, Abbey A, Arnaud M, et al. The European photon imaging camera on XMM-newton: the MOS cameras[J]. *Astronomy & Astrophysics*, 2001, 365(1): L27-L35.
- [25] Whitmore L, Wallace B A. DICHROWEB, an online server for protein secondary structure analyses from circular dichroism spectroscopic data[J]. *Nucleic Acids Research*, 2004, 32(Web Server Issue): W668-W673.
- [26] Kelly S M, Jess T J, Price N C. How to study proteins by circular dichroism[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)- Proteins and Proteomics*, 2005, 1751(2): 119-139.
- [27] Cañado L G, Takai K, Enoki T, et al. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(16): 163106.
- [28] Whitmore L, Wallace B A. Protein secondary structure analyses from circular dichroism spectroscopy: methods and reference databases[J]. *Biopolymers*, 2008, 89(5): 392-400.
- [29] Boussein M L, Boyd S K, Christiansen B A, et al. Guidelines for assessment of bone microstructure in rodents using micro-computed tomography[J]. *Journal of Bone and Mineral Research*, 2010, 25(7): 1468-1486.
- [30] Emma P, Akre R, Arthur J, et al. First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4: 641-647.
- [31] Toby B H, Von Dreele R B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2013, 46: 544-549.
- [32] French A D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs[J]. *Cellulose*, 2014, 21(2): 885-896.
- [33] Guo Q L, Zhao C, Qu M L, et al. *In-situ* characterization and quantification of melt pool variation under constant input energy density in laser powder bed fusion additive manufacturing process [J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 28: 600-609.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] Cunningham R, Zhao C, Parab N, et al. Keyhole threshold and morphology in laser melting revealed by ultrahigh-speed X-ray imaging[J]. *Science*, 2019, 363(6429): 849-852.
- [37] Hojjatzadeh S M H, Parab N D, Yan W T, et al. Pore elimination mechanisms during 3D printing of metals[J]. *Nature Communications*, 2019, 10: 3088.
- [38] Ren Z S, Gao L, Clark S J, et al. Machine learning-aided real-time detection of keyhole pore generation in laser powder bed fusion [J]. *Science*, 2023, 379(6627): 89-94.
- [39] Fleming T G, Rees D T, Marussi S, et al. *In situ* correlative observation of humping-induced cracking in directed energy deposition of nickel-based superalloys[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 71: 103579.
- [40] Zhao C, Fezzaa K, Cunningham R W, et al. Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 3602.
- [41] Sun T, Tan W D, Chen L Y, et al. *In situ/operando* synchrotron X-ray studies of metal additive manufacturing[J]. *MRS Bulletin*, 2020, 45(11): 927-933.
- [42] Calta N P, Thampy V, Lee D R C, et al. Cooling dynamics of two titanium alloys during laser powder bed fusion probed with *in situ* X-ray imaging and diffraction[J]. *Materials & Design*, 2020, 195: 108987.
- [43] Thampy V, Fong A Y, Calta N P, et al. Subsurface cooling rates and microstructural response during laser based metal additive manufacturing[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 1981.
- [44] Hocine S, van Swygenhoven H, van Petegem S, et al. *Operando* X-ray diffraction during laser 3D printing[J]. *Materials Today*, 2020, 34: 30-40.
- [45] Glerum J A, Hocine S, Chang C S T, et al. Operando X-ray diffraction study of thermal and phase evolution during laser powder bed fusion of Al-Sc-Zr elemental powder blends[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 55: 102806.
- [46] Graf G, Rosigkeit J, Krohmer E, et al. *In situ* investigation of the rapid solidification behavior of intermetallic γ -TiAl-based alloys using high-energy X-ray diffraction[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(11): 2100557.
- [47] Ahmed F F, Clark S J, Alex Leung C L, et al. Achieving homogeneity in a high-Fe β -Ti alloy laser-printed from blended elemental powders[J]. *Materials & Design*, 2021, 210: 110072.
- [48] Wahlmann B, Krohmer E, Breuning C, et al. *In situ* observation of γ' phase transformation dynamics during selective laser melting of CMSX-4[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(11): 2100112.
- [49] König H H, Pettersson N H, Durga A, et al. Solidification modes during additive manufacturing of steel revealed by high-speed X-ray diffraction[J]. *Acta Materialia*, 2023, 246: 118713.
- [50] Guo Q L, Qu M L, Chuang C A, et al. Phase transformation dynamics guided alloy development for additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103068.
- [51] Chen Y H, Clark S J, Collins D M, et al. Correlative synchrotron X-ray imaging and diffraction of directed energy deposition additive manufacturing[J]. *Acta Materialia*, 2021, 209: 116777.
- [52] Silveira A C F, Fechte-Heinen R, Epp J. Microstructure evolution during laser-directed energy deposition of tool steel by *in situ* synchrotron X-ray diffraction[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 63: 103408.
- [53] Epp J, Dong J, Meyer H, et al. Analysis of cyclic phase transformations during additive manufacturing of hardenable tool steel by *in situ* X-ray diffraction experiments[J]. *Scripta Materialia*, 2020, 177: 27-31.
- [54] Schmeiser F, Krohmer E, Schell N, et al. Internal stress evolution and subsurface phase transformation in titanium parts manufactured by laser powder bed fusion: an *in situ* X-ray diffraction study[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2021, 23(11): 2001502.
- [55] Schmeiser F, Krohmer E, Wagner C, et al. *In situ* microstructure analysis of Inconel 625 during laser powder bed fusion[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(21): 9663-9677.
- [56] Khairallah S A, Anderson A T, Rubenchik A M, et al. Laser powder-bed fusion additive manufacturing physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones[M]//*Additive manufacturing handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2017: 613-625.
- [57] Li B Q, Wang L, Wang B B, et al. Electron beam freeform

- fabrication of NiTi shape memory alloys: crystallography, martensitic transformation, and functional response[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 843: 143135.
- [58] Pu Z, Du D, Wang K M, et al. Study on the NiTi shape memory alloys *in situ* synthesized by dual-wire-feed electron beam additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 56: 102886.
- [59] Xu D, Wang H Y, Yuan X M, et al. Comparison of shape memory properties between Cu-12.5Al-3Mn and Cu-12.5Al-3Mn-1Ni produced by additive manufacturing technology[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 4070-4077.
- [60] Saltzman D, Bichnevicius M, Lynch S, et al. Design and evaluation of an additively manufactured aircraft heat exchanger[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 138: 254-263.
- [61] Careri F, Khan R H U, Todd C, et al. Additive manufacturing of heat exchangers in aerospace applications: a review[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 235: 121387.
- [62] Jafari D, Wits W W. The utilization of selective laser melting technology on heat transfer devices for thermal energy conversion applications: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 420-442.
- [63] Nadimpalli V K, Pedersen D B. Additive manufacturing of functional metals[M]//Tarançon A, Esposito V. 3D printing for energy applications. Weinheim: Wiley-VCH GmbH, 2021: 1-32.
- [64] Svetlizky D, Zheng B L, Vyatskikh A, et al. Laser-based directed energy deposition (DED-LB) of advanced materials[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 840: 142967.
- [65] Chowdhury S, Yadaiah N, Prakash C, et al. Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 20: 2109-2172.
- [66] Hou H L, Simsek E, Ma T, et al. Fatigue-resistant high-performance elastocaloric materials made by additive manufacturing [J]. *Science*, 2019, 366(6469): 1116-1121.
- [67] Chang K H. Rapid prototyping[M]//Chang K H. e-Design. Amsterdam: Elsevier, 2015: 743-786.
- [68] Bonnot E, Romero R, Mañosa L, et al. Elastocaloric effect associated with the martensitic transition in shape-memory alloys [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(12): 125901.
- [69] Hou H L, Qian S X, Takeuchi I. Materials, physics and systems for multicaloric cooling[J]. *Nature Reviews Materials*, 2022, 7: 633-652.
- [70] Energy savings potential and RD & D opportunities for non-vapor-compression HVAC technologies[R]. New York: USDOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), Energy Efficiency Office, 2014.
- [71] Qian S X, Geng Y L, Wang Y, et al. A review of elastocaloric cooling: materials, cycles and system integrations[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2016, 64: 1-19.
- [72] Cui J, Wu Y M, Muehlbauer J, et al. Demonstration of high efficiency elastocaloric cooling with large ΔT using NiTi wires[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(7): 073904.
- [73] Chen J Y, Lei L P, Fang G. Elastocaloric cooling of shape memory alloys: a review[J]. *Materials Today Communications*, 2021, 28: 102706.
- [74] Hou H L, Simsek E, Stasak D, et al. Elastocaloric cooling of additively manufactured shape memory alloys with large latent heat [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(40): 404001.
- [75] Achary S N, Jayakumar O D, Tyagi A K. Multiferric materials [M]//Banerjee S, Tyagi A K. Functional materials. Amsterdam: Elsevier, 2012: 155-191.
- [76] Hou H L, Finkel P, Staruch M, et al. Ultra-low-field magneto-elastocaloric cooling in a multiferric composite device[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 4075.
- [77] Sun W, Lu X, Wei Z Y, et al. Multicaloric effect in Ni-Mn-Sn metamagnetic shape memory alloys by laser powder bed fusion[J]. *Additive Manufacturing*, 2022, 59: 103125.
- [78] Kordizadeh F, Safaei K, Mohajerani S, et al. Investigation of the elastocaloric effect in laser powder bed fusion NiTi porous structures[J]. *Additive Manufacturing Letters*, 2023, 6: 100131.
- [79] Chluba C, Ge W W, de Miranda R L, et al. Ultralow-fatigue shape memory alloy films[J]. *Science*, 2015, 348(6238): 1004-1007.
- [80] Hou H L, Cui J, Qian S X, et al. Overcoming fatigue through compression for advanced elastocaloric cooling[J]. *MRS Bulletin*, 2018, 43(4): 285-290.
- [81] Otsuka K, Ren X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(5): 511-678.
- [82] Lindquist P G, Wayman C M. Shape memory and transformation behavior of martensitic Ti-Pd-Ni and Ti-Pt-Ni alloys[M]//Duerig T W, Melton K N, Stockel D, et al. Engineering aspects of shape memory alloys. Amsterdam: Elsevier, 1990: 58-68.
- [83] Strnadel B, Ohashi S, Ohtsuka H, et al. Cyclic stress-strain characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu shape memory alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, 202(1/2): 148-156.
- [84] Shiva S, Palani I A, Mishra S K, et al. Investigations on the influence of composition in the development of Ni-Ti shape memory alloy using laser based additive manufacturing[J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 69: 44-51.
- [85] Shiva S, Palani I A, Paul C P, et al. Investigations on phase transformation and mechanical characteristics of laser additive manufactured TiNiCu shape memory alloy structures[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 238: 142-151.
- [86] Wang X B, Yu J Y, Liu J W, et al. Effect of process parameters on the phase transformation behavior and tensile properties of NiTi shape memory alloys fabricated by selective laser melting[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 36: 101545.
- [87] Yu T W, Gao Y P, Casalena L, et al. H-phase precipitation and its effects on martensitic transformation in NiTi-Hf high-temperature shape memory alloys[J]. *Acta Materialia*, 2021, 208: 116651.
- [88] Saedi S, Turabi A S, Andani M T, et al. Texture, aging, and superelasticity of selective laser melting fabricated Ni-rich NiTi alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 686: 1-10.
- [89] Adnyana D N. Effect of grain size on transformation temperatures in a grain-refined, copper-based, shape-memory alloy[J]. *Metallography*, 1986, 19(2): 187-196.
- [90] Gustmann T, Schwab H, Kühn U, et al. Selective laser remelting of an additively manufactured Cu-Al-Ni-Mn shape-memory alloy [J]. *Materials & Design*, 2018, 153: 129-138.
- [91] Gao S M, Bodunde O P, Qin M, et al. Microstructure and phase transformation of nickel-titanium shape memory alloy fabricated by directed energy deposition with *in situ* heat treatment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 898: 162896.
- [92] Ma J, Karaman I, Noebe R D. High temperature shape memory alloys[J]. *International Materials Reviews*, 2010, 55(5): 257-315.
- [93] Elahinia M, Moghaddam N S, Amerinatanzi A, et al. Additive manufacturing of NiTiHf high temperature shape memory alloy[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 145: 90-94.
- [94] Sarkar S, Ren X B, Otsuka K. Evidence for strain glass in the ferroelastic-martensitic system $Ti_{50-x}Ni_{50+x}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(20): 205702.
- [95] Wang Y, Ren X B, Otsuka K. Shape memory effect and superelasticity in a strain glass alloy[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(22): 225703.
- [96] Wang D, Ji Y C, Ren X B, et al. Strain glass state, strain glass transition, and controlled strain release[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2022, 52: 159-187.
- [97] Ren X B. Strain glass and ferroic glass-unusual properties from glassy nano-domains[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2014, 251(10): 1982-1992.
- [98] Wang Y, Gao J H, Wu H J, et al. Strain glass transition in a multifunctional β -type Ti alloy[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 3995.

- [99] Xue L, Atli K C, Picak S, et al. Controlling martensitic transformation characteristics in defect-free NiTi shape memory alloys fabricated using laser powder bed fusion and a process optimization framework[J]. *Acta Materialia*, 2021, 215: 117017.
- [100] King W E, Barth H D, Castillo V M, et al. Observation of keyhole-mode laser melting in laser powder-bed fusion additive manufacturing[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(12): 2915-2925.
- [101] Ion J C, Shercliff H R, Ashby M F. Diagrams for laser materials processing[J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, 40(7): 1539-1551.
- [102] Haberland C, Elahinia M, Walker J M, et al. On the development of high quality NiTi shape memory and pseudoelastic parts by additive manufacturing[J]. *Smart Material Structures*, 2014, 23(10): 104002.
- [103] Zhang C, Xue L, Pestka S A, et al. Processing parameters and martensitic phase transformation relationships in near defect-free additively manufactured NiTiHf high temperature shape memory alloys[J]. *Materials & Design*, 2022, 222: 110988.
- [104] Ma T Y, Zhang C S, Qi R L, et al. Magnetostriction of a (110) oriented Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_{1.95} polycrystals annealed under a noncoaxial magnetic field[J]. *Journal of Materials Research*, 2011, 26(1): 31-35.
- [105] Sehitoglu H, Karaman I, Anderson R, et al. Compressive response of NiTi single crystals[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(13): 3311-3326.
- [106] Moghaddam N S, Saedi S, Amerinatanzi A, et al. Achieving superelasticity in additively manufactured NiTi in compression without post-process heat treatment[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 41.
- [107] Peng Y H, Miao K S, Sun W, et al. Recent progress of synchrotron X-ray imaging and diffraction on the solidification and deformation behavior of metallic materials[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2022, 35(1): 3-24.
- [108] Schmeiser F, Krohmer E, Schell N, et al. Experimental observation of stress formation during selective laser melting using *in situ* X-ray diffraction[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 32: 101028.
- [109] Oh S A, Lim R E, Aroh J W, et al. Microscale observation via high-speed X-ray diffraction of alloy 718 during *in situ* laser melting[J]. *JOM*, 2021, 73(1): 212-222.
- [110] Uhlmann E, Krohmer E, Schmeiser F, et al. A laser powder bed fusion system for *in situ* X-ray diffraction with high-energy synchrotron radiation[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2020, 91(7): 075104.
- [111] Hocine S, van Petegem S, Frommherz U, et al. A miniaturized selective laser melting device for operando X-ray diffraction studies[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 34: 101194.
- [112] Zhang D S, Liu W, Li Y X, et al. *In situ* observation of crystal rotation in Ni-based superalloy during additive manufacturing process[J]. *Nature Communications*, 2023, 14(1): 2961.
- [113] Wenk H R, Grigull S. Synchrotron texture analysis with area detectors[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2003, 36(4): 1040-1049.
- [114] Versnyder F I, Shank M E. The development of columnar grain and single crystal high temperature materials through directional solidification[J]. *Materials Science and Engineering*, 1970, 6(4): 213-247.
- [115] Gall K, Sehitoglu H, Anderson R, et al. On the mechanical behavior of single crystal NiTi shape memory alloys and related polycrystalline phenomenon[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 317(1/2): 85-92.
- [116] Patriarca L, Sehitoglu H, Panchenko E Y, et al. High-temperature functional behavior of single crystal Ni_{51.2}Ti_{23.4}Hf_{25.4} shape memory alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 106: 333-343.
- [117] Chauvet E, Tassin C, Blandin J J, et al. Producing Ni-base superalloys single crystal by selective electron beam melting[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 152: 15-19.
- [118] Li Y, Yu Y F, Wang Z B, et al. Additive manufacturing of nickel-based superalloy single crystals with IN-738 alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2022, 35(3): 369-374.
- [119] Jodi D E, Kitashima T, Koizumi Y, et al. Manufacturing single crystals of pure nickel via selective laser melting with a flat-top laser beam[J]. *Additive Manufacturing Letters*, 2022, 3: 100066.
- [120] Liu Z Y, Qi H. Effects of processing parameters on crystal growth and microstructure formation in laser powder deposition of single-crystal superalloy[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 216: 19-27.

Laser Additive Manufacturing of Metallic Functional Materials and *In-Situ* Synchrotron Radiation Research

Li Guanqi¹, Zhang Dongsheng², Zheng Jiaying¹, Lü Chao¹, Liu Wei³, Zhao Xinqing¹, Zhang Bingbing^{2**}, Hou Huilong^{1,4*}

¹*School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;*

²*Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

³*Printing Research & Engineering Technology Center, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China;*

⁴*Tianmushan Laboratory (Zhejiang Provincial Laboratory for Aviation), Hangzhou 311115, Zhejiang, China*

Abstract

Significance Laser additive manufacturing is a technology that utilizes a laser beam to melt and mold powders layer by layer based on a 3D model. It has made outstanding progress in the molding of metallic structural materials such as large and complex structural

parts in the aerospace industry. Laser additive manufacturing has also achieved remarkable progress in the fabrication of metallic functional materials. Shape memory alloys are a type of metallic functional materials that exhibit shape memory, superelasticity, and elastocaloric effects. Through design and optimization of the process strategy, shape memory alloys with excellent functional properties and complex shapes could be fabricated by laser additive manufacturing. Laser additive manufacturing offers an effective method to research metallic functional materials with outstanding performance that can meet the application requirements.

Progress In this paper, we systematically summarize the research on laser additive manufacturing of metallic functional materials and their characterization by *in-situ* synchrotron radiation. We further introduce the research progress on laser additive manufacturing of high-performance shape memory alloys as well as the latest progress of metal L-PBF and L-DED technologies for synchrotron radiation-based *in-situ* X-ray diffraction (XRD) research. In the first part of this paper, the dominant types of laser additive manufacturing and their basic principles are introduced. On this basis, the relationship between the functional properties of shape memory alloys and the parameters of the process strategy is revealed. This relationship offers a guideline for how to fabricate a shape memory alloy with targeted properties. In the next part, the research progress on high-density shape memory alloys fabricated through laser additive manufacturing is introduced. The guidance of results predicted by computer is convenient for selecting the combinations of parameters that could be used to fabricate shape memory alloys with high density. The final part presents the research progress on synchrotron radiation-based *in-situ* X-ray characterization in the laser additive manufacturing process. This part introduces the characterization platform and typical applications of *in-situ* XRD in the laser additive manufacturing process of metallic materials. We describe some scenarios involving the phase transition dynamics measurement and *in-situ* characterization methods of single crystals in additive manufacturing. We also present the future development trends.

Conclusions and Prospects The molten pool in L-PBF and L-DED metal additive manufacturing processes has the characteristics of non-equilibrium and rapid solidification, and the microstructure of metallic functional materials can be controlled by adjusting the parameters of these processes. The additive manufacturing process may produce micro-defects such as keyholes and lack of melting, and it also tends to form columnar crystals with a certain orientation. Based on the Eager-Tsai model, a fabrication-quality distribution map can be predicted, with the parameters as the coordinates. On this basis, the process strategy can be adjusted to obtain a columnar crystal alloy with high orientation and high quality, and the mechanical properties can be further optimized. Synchrotron radiation-based *in-situ* XRD can effectively characterize the phase transition dynamics, texture evolution, and grain size changes in the additive manufacturing process, which provides insights into the control of the process parameters in additive manufacturing of metallic functional materials. The application of synchrotron radiation-based *in-situ* XRD can provide a key reference for additive manufacturing in terms of improving the functional characteristics and optimizing the component quality. By delving deeper into the microscopic evolution of the additive manufacturing process, researchers can better understand the properties of metallic materials, so that they can precisely manipulate the process parameters to achieve precise controlling of metal functional materials.

Key words laser additive manufacturing; metallic functional materials; shape memory alloys; synchrotron radiation; *in-situ* X-ray diffraction