

激光增材制造镁合金的研究现状及展望

朱兆雨, 陈长军*, 张敏

苏州大学机电工程学院激光加工中心, 江苏 苏州 215021

摘要 镁合金材料作为轻型结构材料, 在汽车、航天、电子、医学领域的需求日益增大。激光增材制造技术的发展使得制备复杂结构和高性能的镁合金零件成为可能。本文详细介绍了国内外学者在激光增材制造镁合金领域的研究方向和现状, 介绍了激光工艺参数和粉末材料参数对表面形貌、球化、缺陷、孔隙率的影响, 以及激光增材制造在元素烧损、显微组织、力学性能和数值模拟方面的研究成果。最后, 总结了当前镁合金研究中存在的问题和空白, 并对未来的镁合金研究和应用进行展望。

关键词 材料; 激光增材制造; 镁合金; 3D 打印

中图分类号 V261.8; TB31

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.190006

Research Progress and Prospect of Laser Additive Manufacturing Technique for Magnesium Alloy

Zhu Zhaoyu, Chen Changjun*, Zhang Min

*Laser Processing Research Center, School of Mechanical and Electric Engineering,
Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China*

Abstract Magnesium alloys are the lightest structural material; thus, their demand in the automotive, aerospace, electronics, and medical fields has increased remarkably. The development of laser additive manufacturing technique allows for the production of high-performance magnesium alloy parts with complex structures. In this paper, we review the local and international manufacturing of magnesium alloys via laser additive manufacturing. The effects of laser process parameters and powder material on surface morphology, spheroidization, defect, porosity, loss of alloying elements, microstructure characteristics, mechanical properties, and numerical modeling are introduced. The limitations and gaps in the researches on magnesium alloys are summarized herein. In addition, an overview of future research prospects and the applications of magnesium alloys are discussed.

Key words materials; laser additive manufacturing; magnesium alloy; three-dimensional printing

OCIS codes 140.3380; 140.3390; 160.3900

1 引言

合金作为目前最轻的结构材料, 密度仅为 1.74 g/cm^3 , 在地壳中的储量丰富^[1-2]。镁合金拥有优良的铸造性能、切削加工性、阻尼性和热稳定性, 抗电磁辐射性能良好, 但耐腐蚀性和力学性能相对较差^[3-4]。当前, 镁合金已经广泛应用于汽车、航空

航天等领域^[5]。此外, 镁合金还具有优越的生物相容性、可降解性以及接近人体骨骼的弹性模量和力学性能, 在骨科材料应用方面潜力巨大^[6-8], 但其较差的耐腐蚀性、力学性能以及易于氧化等问题, 使其在应用领域受到了极大限制。

目前, 镁合金主要采用铸造、粉末冶金和成型加工等传统方式制备。铸造镁合金是目前镁合金最常

收稿日期: 2019-03-12; **修回日期:** 2019-04-05; **录用日期:** 2019-04-17

基金项目: 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室重点基金(SKLAB02014006)、苏州市科技局重点产业技术创新项目(SYG201231, SYG201462)、江苏省 333 人才工程科研项目(BRA2017098)、江苏省先进制造技术重点实验室开放基金(HGAMTL-170)

* **E-mail:** 503047820@qq.com

用和主要的合成方法,铸造镁合金的比强度较高,但屈服极限远小于铸铝,难以承受较大载荷,在铸造过程中易产生热裂、缩松等缺陷。此外,镁元素的晶体为密排六方结构,室温下的可加工性较差,加工效率低^[8],难以制造复杂形状以及具有复杂内部结构的零件。因此,研究人员正在探索其他的工艺方法,用以制备高质量、高性能的镁合金零件。

随着镁合金材料向轻量化和医疗植入物领域的发展,对镁合金材料和零件的制造工艺提出了更高层次的要求。激光增材制造技术^[9-10]是一种基于离散-堆积成形概念的先进增材制造技术,该技术通过建立三维模型,采用逐层制造的方式,利用激光束烧结金属粉末来实现复杂零件的净成形。相比于传统铸造工艺的高成本、长周期,激光增材制造技术可以快速加工出复杂的零件,且零件的尺寸精度高。目前,该技术已被广泛应用于钛合金、镍基合金、钴基合金等材料,受到了研究人员的关注^[11-16]。

激光增材制造镁合金作为材料研究领域的热点方向,正在受到研究人员和工程人员的广泛关注,且取得了一定进展。本文将综述激光增材制造镁合金的研究现状,展望其未来研究和发展的趋势。

2 激光工艺及参数

2.1 激光工艺

在激光增材制造镁合金过程中,高能量的激光束使金属粉末迅速升温,达到熔点后熔化形成熔池,当激光束能量消失后,熔池中的金属液快速冷却凝固,与周围的固体金属形成冶金结合。在扫描轨迹控制下,形成单层的金属形状,然后通过层层叠加,最终形成复杂的镁合金零件。如图1所示,大部分的激光增材制造系统由激光器、工作平台、计算机控制系统、保护气体四大模块组成。整个制备工艺可以分为以下几个步骤:1)构建激光增材制造平台,在计算机辅助设计软件上设计零件分层后每一层的扫描轨迹;2)固定基板,充入保护气,防止镁合金在增材制造过程中发生氧化和烧结;3)将镁合金粉末平铺在基板上,保证粉末平面的高度相同,进行激光扫描增材制造;4)单层扫描完毕后降低基板平台,保证每一层制备时激光的离焦量相同,重复步骤3),进行下一层的增材制造,最终完成零件的增材制造。

根据激光束的类型不同,可以分为两种制造工艺:脉冲型激光增材制造和连续型激光增材制造。脉冲型激光器通过脉冲激光来形成连续相邻的熔池,相邻熔池间存在部分重熔的金属材料,形成冶金

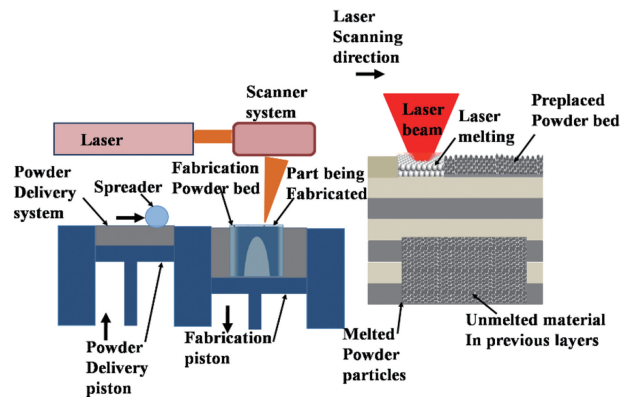


图1 激光增材制造系统示意图^[17]

Fig. 1 Schematic of laser additive manufacturing system^[17]

结合。连续型激光器则是连续出光,形成连续的激光熔道,通过相邻熔道间的搭接形成冶金结合。在激光增材制造过程中,熔池中的金属粉末熔化后,表现出了与焊接过程类似的现象。熔池在表面张力作用下呈圆形,时间约为0.2~0.25 ms。激光束离开后,冷却速率高达 $10^6 \sim 10^8$ °C/s^[18],导致微观组织细化、固溶强化和第二相形成等冶金现象出现,从而提高了镁合金材料的性能。

激光增材制造镁合金的目的就是生产高性能和高质量的镁合金零件,问题主要集中在金属零件的致密度与熔池之间的冶金结合上。激光能量服从高斯分布,激光束中心的能量较高,导致凝固的单道熔池呈中间高两边低的形状。研究发现,激光增材制造钛合金时,采用每层扫描方向旋转 67° 的扫描策略可以弥补上一层扫描时导致的单道熔池的中心与两边的高低差,提高试样的表面质量,减弱应力集中效应^[19]。目前,激光增材制造镁合金主要采用蛇形扫描策略,相邻层扫描方向旋转 90° ,而采用他激光扫描策略对镁合金进行增材制造的文献尚未见公开报道。激光增材制造技术主要通过控制激光工艺参数来实现对冷却速率、熔池冶金结合的影响,不恰当的加工条件会产生表面不规则、热裂、球化等不良影响。在关注激光工艺参数的同时,加工粉末的种类、颗粒形状等差异也会对成形质量产生巨大影响。

2.2 激光工艺参数

激光工艺参数主要分为两类:1)包括激光类型、功率、脉宽、频率、扫描长度、扫描间距、扫描速率、层厚在内的激光器工艺参数;2)包括温湿度控制、气流量、基板温度在内的环境工艺参数。在现有的激光增材制造镁合金的研究中,对于激光工艺参数的研究主要集中在激光器工艺参数上,通过控制变量法,确定几种工艺参数,改变一种或多种其他工艺参

数,通过观察加工过程中的现象以及研究成形试样的性能,达到研究这几种工艺参数的目的。

在激光增材制造过程中,激光的能量输入对粉末层的成形质量具有决定性作用。对工艺参数的表示可分为两种:一种是直接采用具体的各个参数值,另一种则是采用激光能量密度 E_d ^[20]。激光能量密度的表达式为

$$E_d = \frac{P}{v \times s \times t}, \quad (1)$$

式中: P 为激光功率; v 为扫描速率; s 为扫描间距; t 为层厚。与第一种表示方式相比,能量密度将孤立的各个工艺参数关联起来,可以更好地表达工艺参数对成形质量的影响。此外,对于多孔结构,特别是在相邻熔道不搭接的情况下,能量密度公式表示方法不能准确表达工艺参数对镁合金零件性能的影响。

Ng等^[21]通过大量的单道扫描实验,研究了激光功率和扫描速率对建立纯镁熔道的影响,证明了激光增材制造镁合金的可行性。已有的研究侧重于将激光功率、扫描速率、扫描间距作为变量进行对比研究,如文献^[20,22-24]。图2为激光增材制造镁合金工艺参数窗口的研究过程图,通过观察制备过程中的现象,将工艺参数分为多个窗口,研究激光工艺参数以及对应的能量密度对激光增材制造镁合金的影响。层厚作为一个重要的工艺参数,会影响层与层之间的黏结,从而影响成形结构和成形性能。较高的粉末层厚会导致粉末不完全熔化,形成较多的孔洞,冶金结合质量下降。减小层厚有助于增加熔池的渗透深度,提高成形质量,但也会导致加工时间延长。Savalani等^[25]发现,较低的层厚有助于熔

	10W	15W	20W	30W	60W	90W	110W	
0.01 m/s	A	VII. Coarse		II. Much smoke appear and a little of metal remnant		I. Much powder was evaporated		
0.02 m/s	VI. Brittle	B	C					
0.04 m/s		D						
0.08 m/s	V. Loose							
0.16 m/s	IV. Not mechanical strength							
0.3 m/s								
0.5 m/s	III. A little of metal remnant							
1 m/s								

图2 激光功率和扫描速度对 Mg-9%Al 合金影响的研究过程图^[22]

Fig. 2 Research process map of effects of laser power and scanning speed on Mg-9%Al alloy^[22]

道表面质量的提高,当层厚增加时,Marangoni 对流效应增强,表面质量下降。目前,环境工艺参数对于镁合金激光增材制造影响的研究还比较少。改变基板温度后观察镁熔道的表面质量,可以发现,基板预热有助于提高成形质量。

2.3 粉末材料参数

粉末材料参数主要包括颗粒的形状、粒度分布、熔点、沸点、热导率、吸收率、反射率、比热容、黏度、表面张力等。粉末材料参数对激光增材制造工艺有很大影响,在相同的条件下,采用不同材料参数的粉末制备的合金差异极大。按照合金元素的种类,通常可将镁合金材料分为 Mg-Mn、Mg-Al、Mg-Zn 等二元系合金以及 Mg-Al-Mn、Mg-Al-Zn、Mg-Re-Zr 等三元系合金。不同的合金元素及不同的元素含量对镁合金性能的影响不同:锌元素在合金中可起到固溶强化和时效强化作用,还可以提高耐腐蚀性能;钙元素可以有效细化镁铝合金的微观组织,提高抗蠕变性能。目前,实验研究中使用的镁合金粉末主要由制造商提供,很难根据研究所需进行定制,这在一定程度上制约了激光增材制造镁合金的发展。镁合金粉末的制备方法主要有气体雾化法、电解法、高压水雾化法、机械破碎法^[26-27]。

目前,研究中使用的激光增材制造镁合金粉末多为球状粉末,粉末粒度集中在 30~100 μm 范围^[22-24]。在激光增材制造高速钢粉末过程中,颗粒形状直接影响着粉末的流动性。与不规则颗粒相比,采用球形颗粒会使得粉末缺失区域减小,获得更高的零件致密度和成形精度^[28]。此外,粒度分布也会影响粉末的流动性。与粒度分布较宽的粉末相比,粒度分布较窄的粉末成形的零件更加致密,制备过程中更加稳定。大粒度粉末比小粒度粉末熔化得慢,需要更加注意工艺参数的优化^[29]。在 316 不锈钢粉末的增材制造过程中,在相同的能量密度下,较细颗粒制备的零件易出现严重的氧化和球化现象^[30]。粉末对激光束的吸收效率会直接影响激光能量输入密度,从而影响工艺参数的范围。与固体合金相比,镁合金粉末的导热性相对较差,不同的热导率导致熔池的冷却速率不同。当扫描轨迹重叠时,已经熔化凝固的镁合金与相邻粉末对激光束的吸收效率不同,它们的热导率也不同,会形成一定的温度梯度,产生激烈的对流效应,从而影响镁合金的成形质量。目前,粉末材料参数的测定难度较大,粉末制备工艺还不规范,而且研究人员对粉末参数的研究还处于初级阶段,因此,需要对镁合金粉末的特

性进行系统研究,规范镁合金材料的制备。

在已有的激光增材制造镁合金的研究中,对粉末材料的研究较少,研究人员主要参考钛、铁等金属的激光增材制造进行研究。对于激光工艺参数的研究,目前研究人员主要是通过进行大量的实验来寻找合适的工艺参数,但由于粉末、环境以及实验系统的差异性,实验的可重复性较低,最优工艺参数的实用价值不明显。激光增材制造过程中通常会涉及大量的工艺参数和材料参数,在已有的实验报告中难以获得,缺乏详细的数据,这对建立理论模型来研究镁合金造成了较大阻力。相比于大量的实验研究,在目前阶段的激光增材制造镁合金的研究中,建立镁合金工艺参数和材料参数的理论模型意义更为重大。

3 宏观结构

3.1 表面形貌和球化现象

在增材制造过程中,镁合金粉末在激光束的作用下形成熔融状态的熔池,多个熔池相互搭接即可构成零件的整体。若部分熔池未能搭接,就会部分或者全部形成独立的金属球,这种情况称之为球化

现象^[30],球化现象会导致成形件的力学性能恶化。此外,表面球化会对铺粉造成阻碍,增大铺粉滚筒与试样之间的摩擦力。研究人员主要通过观察试样的表面形貌来研究工艺参数对成形质量和球化现象的影响。

球化现象是激光增材制造中出现的典型组织现象,如图3所示,球化现象主要出现在低功率、高扫描速率和较大层厚条件下,即较低激光能量密度时,球化现象较为明显。Liu等^[23]研究了激光能量密度对Mg-Ca合金表面形貌的影响,结果发现,随着激光能量密度增加,球化效应明显减弱,但样品表面也变得粗糙不平,这是因为高能量的激光输入使得镁元素的蒸发变得激烈,熔池稳定性受到干扰。此外,熔融状态的熔池易吸附周围的粉末,这些未完全熔化的粉末在熔池冷却后附着在熔道上,增大了熔池的宽度。Zhang等^[22]发现在未熔化的粉末表面存在体积更小的球体,这主要由激光束作用于熔池时液态镁合金的飞溅现象产生的,这种小球体在激光束扫描相邻轨道时就会重新熔化,对零件性能的影响较小。

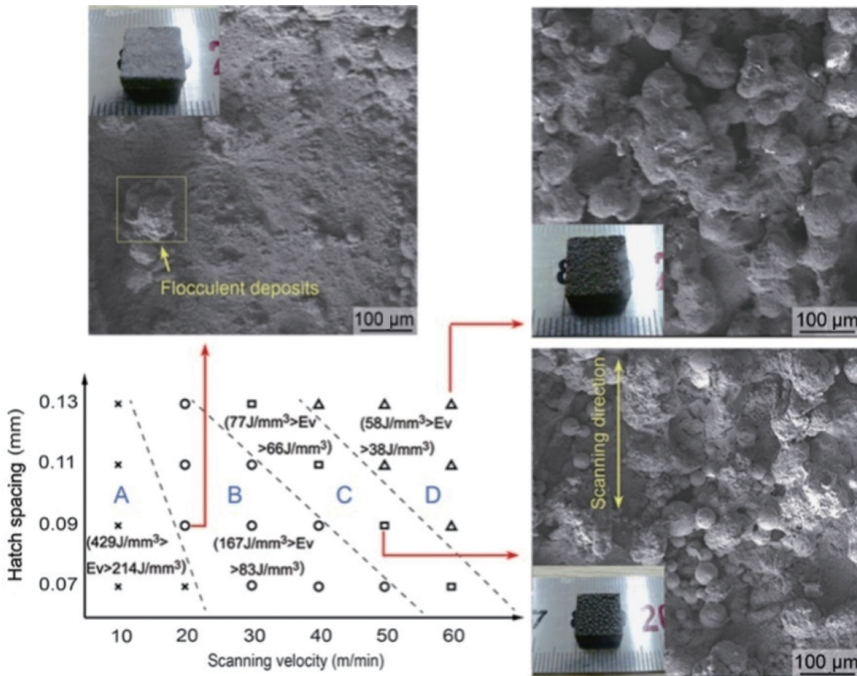


图3 基于不同激光能量密度的AZ91D合金的表面形貌^[20]

Fig. 3 Surface morphologies of AZ91D alloys with different laser energy densities^[20]

3.2 孔隙及致密度

孔隙作为激光增材制造的重要特征,直接影响着成形件的致密度和力学性能^[31]。与多孔金属中预留的孔隙不同,激光增材制造过程中产生的孔隙多为缺陷,而制备实体零件,主要就是通

过优化工艺参数来实现对零件致密度的提升。根据形成的原因,镁合金中的孔隙可以分为析出型气孔和反应型气孔两种。在激光增材制造过程中,粉末缝隙间以及保护气等气体会溶解在熔池中,由于熔池具有快速凝固的特点,这些气体来不及逸

出,残留在熔池内部,形成析出型气孔。反应型气孔主要是由于高温导致镁元素烧结,来不及逸出的镁蒸气在熔池中冷却形成的。

如表 1 所示,不同合金元素对镁合金致密度(相对密度)的影响存在差异。Wei 等^[20]通过改变激光的扫描速率和扫描间距,制备了不同致密度的 AZ91D 镁合金零件,对这些零件进行研究后发现:随着能量密度增大,试样的相对密度从 73% 提高到了 99.5%。当激光能量密度较低时,粉末未能完全熔化导致存在大量的析出型气孔;随着激光能量密度增大,Marangoni 效应增强,即熔池的运动更为激烈,析出型气孔减少^[32]。此外,过高的激光能量输入会导致镁元素蒸发,并会导致熔池发生激烈对流运动,从而限制了致密度的提升。激光增材制造试样的致密度受镁合金球化现象的影响较大,在球化现象严重的试样表面,金属球之间区域产生孔隙,下一层金属粉末无法渗入,在多层粉末增材制造后会产生孔洞,影响试样的成形质量^[33-34]。随着零件尺寸和致密度的增大,零件在成形过程中由于热应力造成的裂纹也会随之增多。对于钛合金,主要通过热处理来消除应力对零件的影响^[35]。

表 1 激光增材制造镁合金的激光能量密度和相对密度

Table 1 Laser energy density and relative density of magnesium alloy fabricated by laser additive manufacturing technique

Magnesium alloy	Laser energy density / (J · mm ⁻³)	Relative density / %
Mg-9%Al ^[22]	93.75-250	74.5-82
Mg-2%Ca ^[23]	625-1250	75.40-81.52
AZ91 ^[20]	83-167	73-99.5
ZK60 ^[24]	420-750	72.8-97.4
ZK60 ^[36]	750-1400	55-78

4 显微结构

4.1 物相分析

在增材制造镁合金过程中,主要通过向镁中添加其他合金元素,使其达到需要的性能。根据合金化的作用不同,可将合金元素可以分为三类^[37]:

1) 包晶反应元素。产生包晶反应的元素主要是锰、锆元素,它们可以细化镁合金的晶粒,同时也会提高其耐腐蚀性和耐热性。锰元素在镁合金中的含量较少,在镁铝合金中易形成 Al₃Mn₅ 相,细化晶粒,提高材料的耐腐蚀性。锆元素的晶格常数与镁元素相近,在镁合金中起形核的作用。

2) 共晶反应元素。产生共晶反应的元素主要是铝、锌元素,它们在镁合金中具有固溶强化和沉淀强化的作用,使镁合金具有优良的性能。铝元素是镁合金中应用最为广泛的合金元素,镁、铝元素的熔点类似,可以形成强化相 Mg₁₇Al₁₂ 相。锌元素可以提高镁合金的耐腐蚀性,在不同含量的锌元素形成的 Mg-Zn 第二相存在差异,过多的锌元素会降低合金的拉伸性能。

3) 稀土元素。常用的稀土元素有钇元素和混合稀土。稀土元素易被氧化,在激光增材制造过程中,稀土元素主要通过化合物的形式进行添加。稀土元素可以与镁合金形成耐热系镁合金,细化晶粒,改善组织疏松。

不同的合金元素会在镁合金试样中形成不一样的第二相,需要对试样进行物相分析,目前主要通过 X 射线衍射(XRD)实验来获得激光增材制造镁合金的 XRD 图谱,判断有无新的相生成。如图 4 所示,不同激光能量密度下制备的 Mg-Ca 合金的物相成分没有变化,但 α-Mg 相衍射峰随着激光能量密度增大而逐渐转向低角度。这是因为随着能量密度增加,熔池温度小幅上升,对镁元素的针对性烧损更为突出;根据固溶理论,钙的原子半径(0.197 nm)是镁原子半径(0.160 nm)的 123.1%,钙作为大的置换固溶体溶于 α-Mg 基体中,随着钙元素在 α-Mg 基体中置换总量的增多,α-Mg 相的晶格参数变大,α-Mg 衍射峰逐渐转向低角度。

4.2 元素烧损及氧化反应

激光增材制造镁合金熔池的温度远高于镁、锌等元素的沸点,因此激光增材制造过程中存在元素烧损现象。气化元素从熔池中扩散到熔池表面,再蒸发到保护气环境中,由于熔池快速冷却,未逃逸的镁蒸气冷却后形成反应型气孔,而蒸发元素在蒸发过程中造成熔池飞溅,形成了微小的球化现象。随着镁元素的烧损蒸发,合金元素的质量分数都有着不同程度的增大^[20,38]。镁元素的蒸发使得合金元素作为置换固溶体溶于 α-Mg 基体中,形成固溶强化。

魏恺文等^[39]采用 Langmuir 方程^[40]针对激光增材制造 AZ91D 合金中镁元素的烧损速率进行了计算,结果发现烧损速率随着熔池温度升高而显著增大。在 AZ91D 合金液相线温度范围(870 ~ 2000 K)内,镁元素的烧损速率为铝、锌元素的 $4.2 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^{10}$ 、54 ~ 160 倍。有研究人员发现,在激光增材制造 AZ91D 合金中出现了镁元素

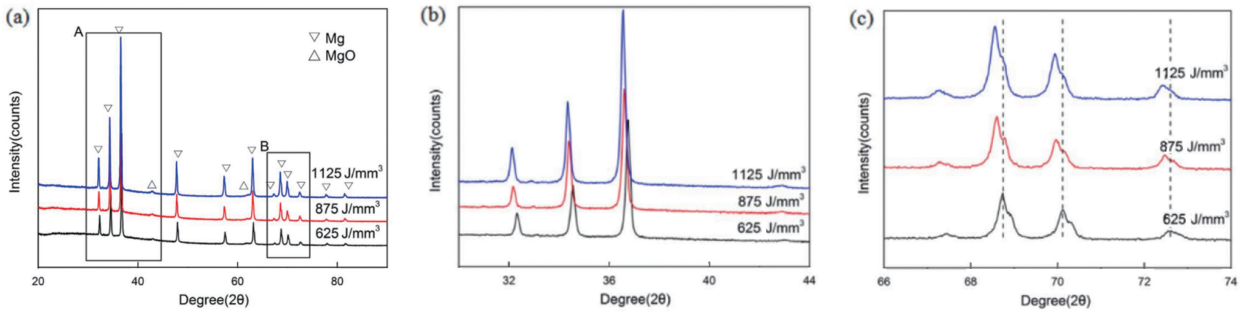


图4 Mg-Ca合金的XRD图谱^[23]。(a)不同激光能量密度下制得的Mg-Ca合金的XRD图谱；
(b) A区的放大图；(c) B区的放大图

Fig. 4 XRD patterns of Mg-Ca alloy^[23]. (a) XRD patterns of Mg-Ca alloy obtained at different energy densities;
(b) details about regions marked as A; (c) details about regions marked as B

的选择性烧损现象,元素的选择性烧损现象会导致孔隙率增大,制约了激光增材制造可达到的最大致密度^[41]。严重的元素烧损会引起熔池剧烈运动,将粉末和熔液推离熔池,形成孔隙。因此,对于镁合金熔池中的元素烧损需要进行进一步的研究,从而确定元素烧损与激光工艺参数之间的定量关系。

尽管有保护气存在,但由于镁元素易被氧化,激光增材制造镁合金过程中会生成大量氧化物,这些氧化物集中在扫描轨迹间和熔池顶部形成^[42],导致试样出现微裂纹,损害镁合金的力学性能。目前,这些氧化物对成形零件致密度、耐腐蚀性能等的影响尚未明确。Savalani等^[25]观察到,不同的层厚会直接影响零件中的氧含量,从而影响显微组织。合金的氧化程度与层厚成反比,当层厚从150 μm 增加到300 μm 时,氧化程度从11.7%下降到9.1%。

4.3 显微组织

激光增材制造镁合金的激光束作用时间短,仅有2~4 ms,同时有加热温度高、冷却速率快等特点^[43],这种特性会细化镁合金的显微组织。根据

Hall-Petch公式,晶粒细化将显著提高试样的显微硬度。晶粒的生长方向与散热方向一致,在零件的底部区域,由于热传导的各个方向中,指向基体方向的传热速率最大,晶粒呈现由底部向上延伸的趋势。激光增材制造镁合金的显微组织受工艺参数的影响较大:当扫描速率较低和激光功率较高时,激光束长时间作用于金属粉末上,阻碍了熔池温度的降低,为晶粒的生长提供了条件;随着激光能量密度增大,镁合金晶粒从细枝晶逐渐向等轴晶转变。根据熔池凝固理论^[40],熔池冷却速率和显微组织类型主要由形核因子^[32]决定,形核因子即为温度梯度(G)与凝固速率(R)的比值 G/R 。不同的 G/R 会形成三种激光增材制造的晶粒形状:柱状晶、各向等大的柱状晶、等轴晶。 G/R 的增大有利于柱状晶的形成, G/R 的减小有利于等轴晶的形成。如图5所示,激光增材制造和铸造AZ91D镁合金都是由 $\alpha\text{-Mg}$ 相和 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相构成的^[20]。由于铸造镁合金的冷却速率较低,形成的 $\beta\text{-Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的晶粒尺寸明显小于激光增材制造镁合金。

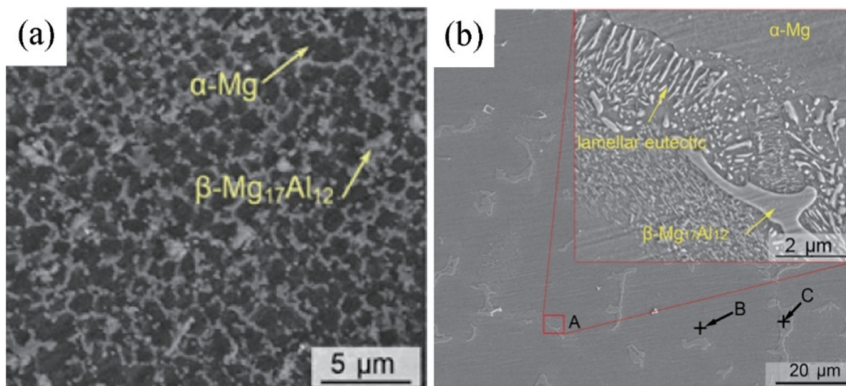


图5 AZ91D镁合金的显微组织^[20]。(a)激光增材制造；(b)铸造

Fig. 5 Microstructures of AZ91D magnesium alloy^[20]. (a) Laser additive manufacturing; (b) casting

激光束的类型会影响激光增材制造中镁合金的微观结构,脉冲激光束下镁合金的冷却速率要高于连续激光束^[42],晶粒没有足够的时间进行生长,晶粒尺寸小于连续脉冲激光束下的晶粒尺寸^[44]。如图 6(a)所示,在光学显微镜下,腐蚀后 AZ91D 合金试样纵截面的熔池形貌呈现出明显的层层堆叠的特点,单个熔道的弧状底部是由激光束能量的高斯分布造成的。随着沉积层高度上升,熔道的热传导现象和对流现象同时发生,试样的微观结构沿高度方向也会发生变化^[45]。如图 6(b)所示,上、下相邻两层熔池发生嵌套,上一层熔池底部的晶粒尺寸小于下一层熔池

顶部的晶粒,进一步观察同一个熔池不同区域的晶粒的变化将会是一个较为新颖的研究方向。如图 6(c)、(d)所示,从横截面来看,为了形成致密的零件,连续型激光束的扫描间距要小于熔道的宽度,使相邻熔道可以发生搭接,形成良好的冶金结合。熔道边缘的搭接区域(OLR)组织发生多次重熔,与扫描轨迹中心的显微组织存在明显差异。除了观察晶粒类型外,科研人员还通过比较镁合金的晶粒大小来判断合金元素对镁基体的影响,但由于第二相晶界较为复杂,单个熔池的冷却速率不同,所生成的晶粒也存在区别,目前在此方面的研究还不够全面和具有说服力。

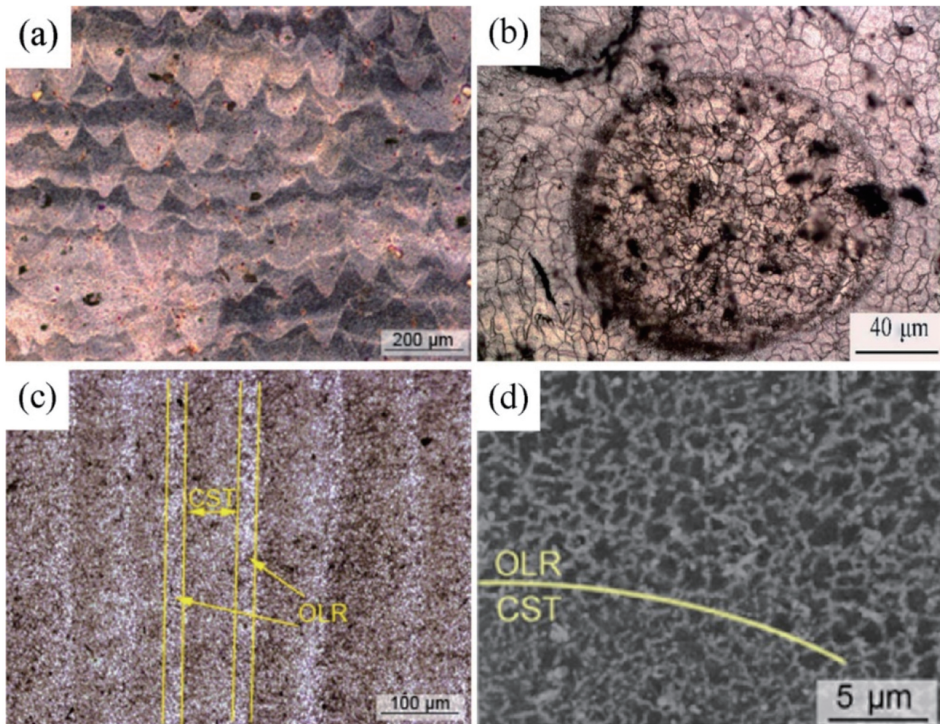


图 6 激光增材制造镁合金的显微组织和金相图。(a) AZ91D 合金纵截面的金相图^[20]; (b) Mg-Ga 合金横截面的金相图^[23]; (c) AZ91D 合金横截面的金相图^[20]; (d) AZ91D 合金横截面的显微组织^[20]

Fig. 6 Microstructure and metallographic microscopes of magnesium alloy fabricated by laser additive manufacturing technique. (a) Metallographic microscope of longitudinal section of AZ91D alloy^[20]; (b) metallographic microscope of cross section of Mg-Ga alloy^[23]; (c) metallographic microscope of cross section of AZ91D alloy^[20]; (d) microstructure of cross section of AZ91D alloy^[20]

Zhang 等^[36]通过改变粉末中合金元素的质量分数实现了对镁合金显微组织的优化。如图 7 所示,随着锌含量增加,显微组织表现出明显的细化趋势。Zhang 等还对比了试样横截面和纵截面显微组织的区别,这在其他研究中是罕见的。由于增材制造的成形方式,镁合金零件在不同方向上的显微组织存在差别,这一点在压缩性能上表现得更加明显。

4.4 激光增材制造数值模拟

激光增材制造熔池的形成是一个动态的物理冶金

过程,其中存在着热传导、对流效应、气-液冶金反应和固-液界面扩散等复杂的变化。近年来,一些学者逐步建立了激光增材制造过程的有限元模型,通过分析初步确定激光增材制造的工艺参数,从而减少试验次数并提高成形质量。已有的研究主要集中在增材制造过程中熔池瞬间变化的热场、合金元素分布以及熔池形貌和凝固形态等。到目前为止,没有关于激光增材制造镁合金熔池数值模拟的研究,但数值模拟方法以及激光增材制造的熔池特性具有一定的通用性。

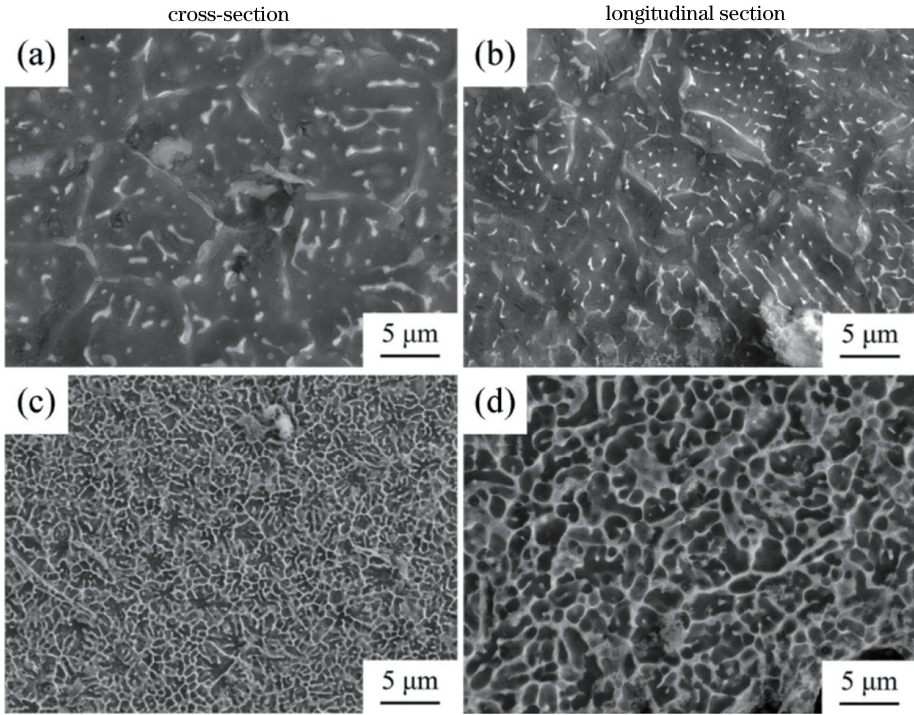


图7 激光增材制造 Mg-Zn-Zr 合金的显微组织^[36]。(a)(b) 锌的质量分数为 5.2%；(c)(d) 锌的质量分数为 30%
 Fig. 7 Microstructures of Mg-Zn-Zr alloys fabricated by laser additive manufacturing technique^[36].
 (a)(b) Mass fraction of Zn is 5.2%；(c)(d) mass fraction of Zn is 30%

陈德宁等^[46]通过建立三维有限元仿真,对比岛式和蛇形扫描策略发现,激光增材制造的熔池呈现水滴状,前端温度等值线比后端密。岛式扫描方式易形成较粗的 β 相柱状晶,试件温度场分布更为均匀,有利于减小应力集中效应。Hussein 等^[47]研究了在粉床上无支撑的 316L 不锈钢粉末增材制造的温度场和应力场,发现扫描轨迹的循环熔化以及熔池的快速凝固会导致熔道产生较高的 von Mises 应力。Parry 等^[48]通过建立热力学模型研究了不同激光扫描策略下的热输入与残余应力之间的相互作用,结果表明,熔道中的最大应力分量平行于激光扫描方向,较短的扫描路径可以降低残余应力。

5 力学性能

与铸造镁合金相比,由于晶粒细化、固溶强化等因素的影响,激光增材制造的镁合金的力学性能在各方面均有不同程度的提高。Ng 等^[49]研究了脉冲激光束和连续激光束制备的镁合金的硬度与晶粒尺寸之间的关系结果如图 8 所示。可以看出:控制激光能量密度可以有效控制镁合金的硬度,硬度与晶粒尺寸间呈线性关系;对于相同的晶粒尺寸,连续激光束制备的镁合金的硬度要小于脉冲激光束制备的镁合金。Merzelis 等^[50]认为,在残余应力不造成裂

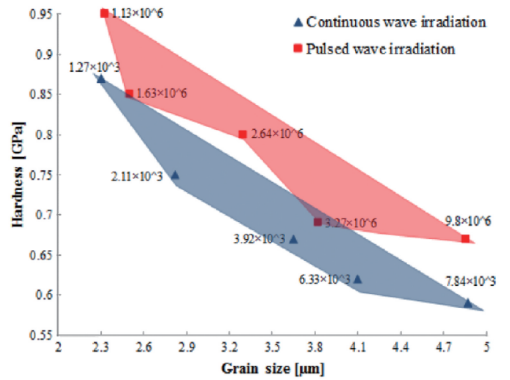


图8 激光增材制造的镁合金的显微硬度与晶粒尺寸的关系^[49]

Fig. 8 Relationship between microhardness and grain size for magnesium alloy fabricated by laser additive manufacturing technique^[49]

纹和气孔增多的情况下,在激光增材制造过程中产生的残余应力可使得零件的硬度得到提高,同时也会提高其致密度。此外,由于冷却速率不同,熔池中心和边缘的显微组织不同,不同区域的显微硬度也发生变化,表现出各向异性^[20]。Hitzler 等^[45]发现,随着 $AlSi_{10}Mg$ 试样堆积高度变化,其显微硬度发生明显变化,这个规律在镁合金增材制造中是否成立还有待进一步研究。

图9为激光增材制造与传统的铸造、锻造镁合

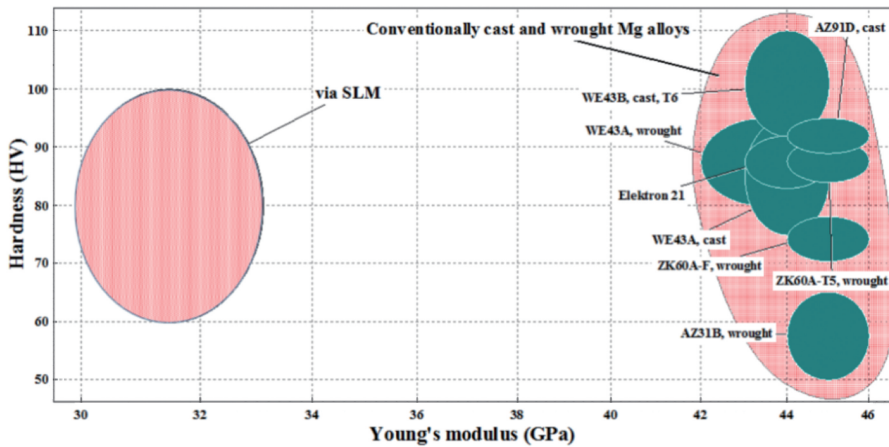


图9 激光增材制造与传统的铸造、锻造镁合金显微硬度、杨氏模量的对比^[40]

Fig. 9 Comparison of microhardness and Young's modulus of magnesium alloys fabricated by laser additive manufacturing technique and conventional casting and forging^[40]

金显微硬度、杨氏模量的对比图,根据已有的各种报道,各种激光增材制造的镁合金的杨氏模量在20~35 GPa范围内,这与人体骨骼的杨氏模量相近,可见,镁合金材料作为医用植入物具有一定的潜力^[6,41]。当试样尺寸较小时,也可以进行压缩试验^[23]。除杨氏模量外,屈服强度、断后伸长率等也是评价试样拉伸性能的试验数据。拉伸、压缩试验后,根据断口形貌可以判断试样的断裂模式。Wei等^[20]观察了AZ91D镁合金的断口形貌,发现随着激光能量密度增大,试样断口均呈混合断裂模式,激光能量密度对镁合金试样的断口形貌没有显著影响。

6 镁合金的应用

镁合金材料是最轻的工程金属材料,其良好的性能使镁合金的应用领域十分广泛。在航空航天领域,镁合金能够改善飞行器的气体动力学性能,并能减轻结构的质量,已被广泛应用于飞机、发动机、导弹等关键结构件上。WE43、WE54系列镁合金目前已被广泛应用于新型航空发动机齿轮箱和直升机变速系统中^[51]。在交通领域,汽车和高铁的壳体类和支架类零部件中也大量运用了镁合金材料,用于减轻车重,节约能源。此外,镁合金材料具有良好的薄壁铸造性能,壁厚在1 mm时仍具有一定的强度、刚度,也被用于相机、计算机、手机的零部件和骨架上。

在临床应用方面,目前的医用金属主要是不锈钢、钛合金等惰性材料。镁合金材料结合了惰性材料和可降解材料的优点,成为医用材料领域的研究热点^[52-53]。镁作为人体必需的宏量金属元素,镁合

金的弹性模量也接近于人体骨骼。镁离子也可以促进骨细胞的增殖分化,促进骨骼生长愈合,因此被应用于组织工程支架、骨植入材料和血管支架等。2013年以来,德国Syntellix公司生产的Mg-Y-RE-Zr合金螺钉已被大规模应用于临床,用于治疗骨折,并取得良好反馈^[54]。2015年,大连中山医院采用高纯镁螺钉开展人体临床预试验,术后患者反映良好^[53],这表明可降解的镁合金材料具有良好的生物安全性和良好的临床应用前景。

现有的镁合金应用多采用传统的铸造技术制备,但制备的镁合金材料强韧性不足,降解速率快,难以制造复杂的结构。激光增材制造技术可以制备复杂的多孔结构镁合金,该种结构为人体营养物质的运输和组织细胞生长提供了良好空间^[55],同时,激光增材制造技术为金属支架和植入物的制备提供了新型制造工艺。目前,激光增材制造技术已经成功应用于不锈钢、钛合金等多孔结构工程材料的生产中^[56-57],而激光增材制造镁合金领域的研究主要集中在制备实体构件,研究结构工艺参数和合金元素及其含量对镁合金组织、性能的影响方面。2017年以来,Liu等^[23]和Zhang等^[36]成功制备出具有贯通孔结构的ZK60镁合金试样,并初步尝试制备结构复杂的镁合金构件。目前,激光增材制造镁合金工艺还处于发展之中,其应用潜力还远远没有得到充分发掘。

7 结束语

本文综述了激光增材制造镁合金领域的研究进展,主要介绍了当前的研究内容,包括激光工艺及参

数、显微组织以及力学性能等。铸造镁合金由于力学性能较差,化学性质活泼,在汽车、航天和电子行业的应用受到了一定制约。激光增材制造镁合金具有良好的力学性能和较为复杂的结构,可以生成具有孔结构的植入物,在医用材料领域表现出了极大的应用潜力。植入镁合金在满足力学性能的前提下,其耐腐蚀性能和更为细小的多孔或网状结构将成为重要的研究内容。

相比于已经较为成熟的铁、铝、钛合金的激光增材制造,镁基材料的研究在近几年得到了广泛关注,但需要大量的前期研究才能将其广泛应用于生产制造领域。目前对于激光增材制造镁合金的研究主要集中在工艺参数对镁合金成形质量、显微组织和力学性能的影响上。大多数研究通过大量试验寻找合适的工艺参数,试验的可重复性较低,最优工艺参数的实用价值不明显,对于粉末材料参数的研究和不同质量分数的合金元素对镁合金性能影响的研究还比较少。由于激光增材制造过程中涉及大量的工艺参数和材料参数,已有的试验缺乏详细数据,难以建立理论模型,加深建模和仿真方面的研究将有助于激光增材制造镁合金的广泛应用。在显微组织方面,已有的研究集中在熔池形貌、晶粒种类和晶粒尺寸上,对于镁合金微观结构的研究现已较为成熟。对于单个熔池的尺寸和晶粒变化及其影响参数的研究较少,研究如何通过控制工艺参数来控制熔池形成及相邻熔池间的冶金结合质量对于提高镁合金的成形质量具有重要意义。随着成形工艺的成熟和研究的不断深入,激光增材制造镁合金未来将会在更多领域内得到广泛应用。

参 考 文 献

- [1] Gupta M, Sharon N M L. Magnesium, magnesium alloys, and magnesium composites [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2010: 4-21.
- [2] Mordike B L, Ebert T. Magnesium: properties-applications-potential [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 302(1): 37-45.
- [3] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. The science, technology, and applications of magnesium [J]. *JOM*, 1998, 50(9): 30-34.
- [4] Song G L, Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys [J]. *Advanced Engineering Materials*, 1999, 1(1): 11-33.
- [5] Shi W F, Zhou K. The application and outlook of magnesium alloy development in China [J]. *Automobile Technology & Material*, 2004(6): 32-37.
- [6] Zheng Y F, Wu Y H. Revolutionizing metallic biomaterials[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(3): 257-297.
- [7] Taltavull C, Shi Z, Torres B, *et al.* Influence of the chloride ion concentration on the corrosion of high-purity Mg, ZE41 and AZ91 in buffered Hank's solution[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2014, 25(2): 329-345.
- [8] Gehrman R, Frommert M M, Gottstein G. Texture effects on plastic deformation of magnesium [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, 395(1/2): 338-349.
- [9] Singh S, Ramakrishna S, Singh R. Material issues in additive manufacturing: a review [J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2017, 25: 185-200.
- [10] Lee H, Lim C H J, Low M J, *et al.* Lasers in additive manufacturing: a review [J]. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2017, 4(3): 307-322.
- [11] Zhang L C, Attar H. Selective laser melting of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: a review [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2016, 18(4): 463-475.
- [12] Lu Z L, Cao J W, Jing H, *et al.* Review of main manufacturing processes of complex hollow turbine blades[J]. *Virtual and Physical Prototyping*, 2013, 8(2): 87-95.
- [13] Oyagüe R C, Sánchez-Turrión A, López-Lozano J F, *et al.* Evaluation of fit of cement-retained implant-supported 3-unit structures fabricated with direct metal laser sintering and vacuum casting techniques [J]. *Odontology*, 2012, 100(2): 249-253.
- [14] Wen S F, Ji X T, Zhou Y, *et al.* Development status and prospect of selective laser melting of mould steels [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 011404.
- [15] Liu J, Wang W X, Cheng X, *et al.* Oxidation behaviors of Ti60A titanium alloy processed by laser additive manufacturing [J]. *Chinese Journal of*

文世峰, 季宪泰, 周燕, 等. 激光选区熔化成形模具钢的发展现状及前景[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 011404.

- Lasers, 2018, 45(7): 0702007.
- 刘金, 王薇茜, 程序, 等. 激光增材制造 Ti60A 钛合金的氧化行为 [J]. 中国激光, 2018, 45(7): 0702007.
- [16] Wang H F, Tian X J, Cheng X, *et al.* Effects of thermal deformation conditions on microstructures and deformation behaviors of laser additive manufactured TC18 titanium alloys [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(3): 0302008.
- 王宏芳, 田象军, 程序, 等. 热变形条件对激光增材制造 TC18 钛合金组织及变形行为的影响 [J]. 中国激光, 2018, 45(3): 0302008.
- [17] Zhang M, Chen C J, Huang Y. Laser additive manufacturing foam aluminium-12 wt-% silicon with different addition TiH₂ foaming agent [J]. Materials Science and Technology, 2018, 34(8): 968-981.
- [18] 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.
- [19] Xie Y J, Yang H C, Wang X B, *et al.* Effects of laser parameters and scanning strategy on the forming properties of selective laser melting TC11 alloy [J]. Powder Metallurgy Industry, 2018, 28(2): 18-24.
- 谢琰军, 杨怀超, 王学兵, 等. 激光参数和扫描策略对选择性激光熔化 TC11 合金成形性能的影响 [J]. 粉末冶金工业, 2018, 28(2): 18-24.
- [20] Wei K W, Gao M, Wang Z M, *et al.* Effect of energy input on formability, microstructure and mechanical properties of selective laser melted AZ91D magnesium alloy [J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 611: 212-222.
- [21] Ng C C, Savalani M M, Lau M L, *et al.* Microstructure and mechanical properties of selective laser melted magnesium [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(17): 7447-7454.
- [22] Zhang B C, Liao H L, Coddet C. Effects of processing parameters on properties of selective laser melting Mg-9%Al powder mixture [J]. Materials & Design, 2012, 34: 753-758.
- [23] Liu C, Zhang M, Chen C J. Effect of laser processing parameters on porosity, microstructure and mechanical properties of porous Mg-Ca alloys produced by laser additive manufacturing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 703: 359-371.
- [24] Shuai C J, Yang Y W, Wu P, *et al.* Laser rapid solidification improves corrosion behavior of Mg-Zn-Zr alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 691: 961-969.
- [25] Savalani M M, Pizarro J M. Effect of preheat and layer thickness on selective laser melting (SLM) of magnesium [J]. Rapid Prototyping Journal, 2016, 22(1): 115-122.
- [26] Gai G S, Yang Y F, Jin L, *et al.* Particle shape modification and related property improvements [J]. Powder Technology, 2008, 183(1): 115-121.
- [27] Froes F H, Mashl S J, Hebeisen J C, *et al.* The technologies of titanium powder metallurgy [J]. JOM, 2004, 56(11): 46-48.
- [28] Niu H J, Chang I T H. Selective laser sintering of gas and water atomized high speed steel powders [J]. Scripta Materialia, 1999, 41(1): 25-30.
- [29] Kumar S. Selective laser sintering/melting [M]// Hashmi S, Batalha G F, van Tyne C J, *et al.* Comprehensive materials processing: advances in additive manufacturing and tooling. Amsterdam: Elsevier, 2014: 93-134.
- [30] Gu D D, Shen Y F. Balling phenomena during direct laser sintering of multi-component Cu-based metal powder [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 432(1/2): 163-166.
- [31] Tian J, Huang Z H, Qi W J, *et al.* Research progress on selective laser melting of metal [J]. Materials Review, 2017, 31(S1): 90-94, 101.
- 田杰, 黄正华, 戚文军, 等. 金属选区激光熔化的研究现状 [J]. 材料导报, 2017, 31(S1): 90-94, 101.
- [32] Gu 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.
- [33] Attar H, Prashanth K G, Zhang L C, *et al.* Effect of powder particle shape on the properties of *in situ* Ti-TiB composite materials produced by selective laser melting [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2015, 31(10): 1001-1005.
- [34] Hu D, Wang Y, Zhang D F, *et al.* Experimental investigation on selective laser melting of bulk net-shape pure magnesium [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015, 30(11): 1298-1304.
- [35] 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.
- [36] Zhang M, Chen C J, Liu C, *et al.* Study on porous

- Mg-Zn-Zr ZK61 alloys produced by laser additive manufacturing[J]. *Metals*, 2018, 8(8): 635.
- [37] Liu X Y. Research of AZ91 magnesium alloy strengthening technology[D]. Jinan: University of Jinan, 2015.
刘晓英. AZ91 镁合金强化技术的研究[D]. 济南: 济南大学, 2015.
- [38] Wei K W, Wang Z M, Zeng X Y. Influence of element vaporization on formability, composition, microstructure, and mechanical performance of the selective laser melted Mg-Zn-Zr components [J]. *Materials Letters*, 2015, 156: 187-190.
- [39] Wei K W, Wang Z M, Zeng X Y. Element loss of AZ91D magnesium alloy during selective laser melting process[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2016, 52(2): 184-190.
魏恺文, 王泽敏, 曾晓雁. AZ91D 镁合金在激光选区熔化成形中的元素烧损[J]. *金属学报*, 2016, 52(2): 184-190.
- [40] Block-Bolten A, Eagar T W. Metal vaporization from weld pools [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1984, 15(3): 461-469.
- [41] Parande G, Manakari V, Meenashisundaram G K, *et al.* Enhancing the hardness/compression/damping response of magnesium by reinforcing with biocompatible silica nanoparticles [J]. *International Journal of Materials Research*, 2016, 107(12): 1091-1099.
- [42] Ng C C, Savalani M M, Lau M L, *et al.* Microstructure and mechanical properties of selective laser melted magnesium [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(17): 7447-7454.
- [43] Steen W M. Laser material processing: an overview [J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2003, 5(4): S3-S7.
- [44] Wang X Q, Gong X B, Chou K. Review on powder-bed laser additive manufacturing of Inconel 718 parts [J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 2017, 231(11): 1890-1903.
- [45] Hitzler L, Janousch C, Schanz J, *et al.* Direction and location dependency of selective laser melted AlSi10Mg specimens [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, 243: 48-61.
- [46] Chen D N, Liu T T, Liao W H, *et al.* Temperature field during selective laser melting of metal powder under different scanning strategies [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(4): 0403003.
陈德宁, 刘婷婷, 廖文和, 等. 扫描策略对金属粉末选区激光熔化温度场的影响 [J]. *中国激光*, 2016, 43(4): 0403003.
- [47] Hussein A, Hao L, Yan C Z, *et al.* Finite element simulation of the temperature and stress fields in single layers built without-support in selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2013, 52: 638-647.
- [48] Parry L, Ashcroft I A, Wildman R D. Understanding the effect of laser scan strategy on residual stress in selective laser melting through thermo-mechanical simulation [J]. *Additive Manufacturing*, 2016, 12(Part A): 1-15.
- [49] Ng C C, Savalani M, Man H C. Fabrication of magnesium using selective laser melting technique [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2011, 17(6): 479-490.
- [50] Mercelis P, Kruth J P. Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2006, 12(5): 254-265.
- [51] Wu G H, Chen Y S, Ding W J. Current research, application and future prospect of magnesium alloys in aerospace industry [J]. *Manned Spaceflight*, 2016, 22(3): 281-292.
吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望 [J]. *载人航天*, 2016, 22(3): 281-292.
- [52] Kamrani S, Fleck C. Biodegradable magnesium alloys as temporary orthopaedic implants: a review [J]. *BioMetals*, 2019, 32(2): 185-193.
- [53] Yin L, Huang H, Yuan G Y, *et al.* Latest research progress of biodegradable magnesium alloys in clinical applications [J]. *Materials China*, 2019, 38(2): 126-137.
尹林, 黄华, 袁广银, 等. 可降解镁合金临床应用的最新研究进展 [J]. *中国材料进展*, 2019, 38(2): 126-137.
- [54] Windhagen H, Radtke K, Weizbauer A, *et al.* Biodegradable magnesium-based screw clinically equivalent to titanium screw in hallux valgus surgery: short term results of the first prospective, randomized, controlled clinical pilot study [J]. *BioMedical Engineering OnLine*, 2013, 12: 62.
- [55] Zardiackas L D, Parsell D E, Dillon L D, *et al.* Structure, metallurgy, and mechanical properties of a porous tantalum foam [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2001, 58(2): 180-187.
- [56] Yan C Z, Hao L, Hussein A, *et al.* Advanced

lightweight 316L stainless steel cellular lattice structures fabricated via selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2014, 55: 533-541.

[57] Attar H, Löber L, Funk A, *et al.* Mechanical

behavior of porous commercially pure Ti and Ti-TiB composite materials manufactured by selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 625: 350-356.