

# 高熵合金粉末 3D 打印简述

盘星新金属技术白皮书

HEA 所具有的新颖的性能，如超强比强度，高温下优异的机械性能，优异的韧性和在低温下的断裂强度，超级磁性和超导性，为不同系列类别的 HEA 产品在航空航天，交通运输，能源，电子，生物医疗，模具，精密剪切工具等领域的应用铺平了道路。HEA 产品可以作为储氢材料，防辐射材料，电子的扩散阻挡层，精密剪切，电磁屏蔽材料，热喷涂材料，硬的低摩擦系数和生物涂层，粘结剂，软磁以及热点材料等。

## 高熵合金粉末打印研究现状

典型的高熵合金（HEA）的 3D 打印产品，即直接能量沉积（DED）和选择性粉末熔化（SLM，EBM），均基于相组成，晶体结构特征，机械性能，功能以及潜在的应用，尤其是在航空，能源，模具和工具行业中的应用。

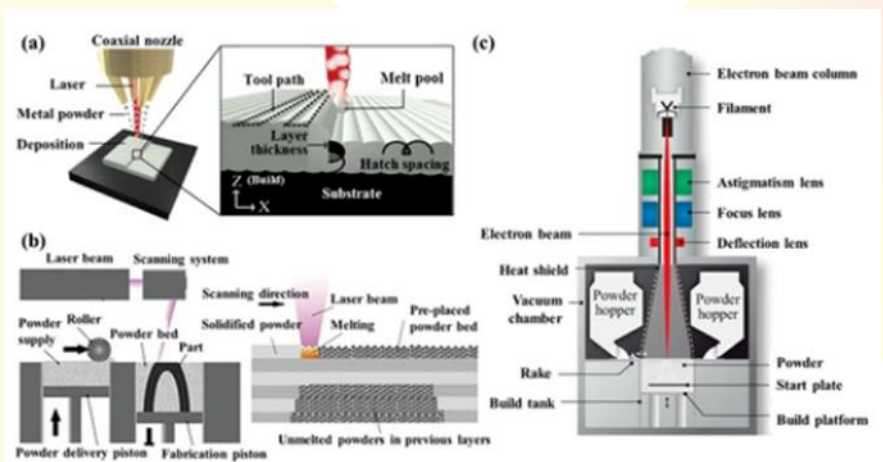
与传统的制造工艺相比，DED 和电子束粉末床熔化（PBF）对于开发高熵合金 HEA 产品具有更大的希望。DED 和 PBF 中聚焦的高能束将粉末熔化成几乎密实的产品。同时，DED 和 PBF 的超快冷却速度有助于防止形成不需要的金属间化合物和构成元素的扩散，并导致 HEA 产品的微观结构细化。然而，快速固化会导致大的温度梯度，从而在打印产品中产生残余应力和裂纹。因此，对裂纹不敏感且足够强以抵消残余应力的组成元素，可以主要考虑用于 HEA 粉末的成分设计，以改善其打印适性。DED 和 PBF 都可以利用通过气体雾化、水雾化或机械合金化开发的 HEA 预合金粉末来实现印刷产品的均匀性。此外，DED 能够通过原位合金化使用元素粉末印刷 HEA 产品，从而绕过了开发 HEA 粉末的漫长过程。

近年来，雾化已被确定为开发用于 DED 和 PBF 的预合金粉末的技术。它利用来自气体，水，等离子或旋转力的高压将一股熔化的熔融金属分解成液滴，这些液滴随后凝固形成球形粉末颗粒。据报道，已经

使用气体雾化和水雾化来开发可打印的 HEA 粉末。气体雾化是目前生产用于 3D 打印的精细金属球形粉末中最广泛接受的方法。

由于 3D 打印技术在打印具有设计自由度和几何复杂性的产品方面的独特优势，HEA 的 3D 打印越来越受到学术界和工业界的关注。DED 和 PBF 工艺已被广泛用于印刷 HEA 产品，如下图所示。在这些过程中，聚焦的高能束与粉末相互作用，形成熔池，在熔池中发生快速熔化和固化。快速固化有利于避免通常在线性缺陷（更准确地说是位错）或表面缺陷（堆垛层错，晶界，相界等）处发生的元素偏析，并防止形成脆性金属间化合物，从而改善了产品的机械性能。

强度和延伸率之间的宽广范围取决于 HEA 的成分，而不是每一产品的打印参数。HEA 呈现出不同的屈服强度，自 FCC 为基础的 194MPa 向 BCC 为基础的产品的 773 MPa 进行变化。SLM 打印的 HEA 产品呈现出的屈服强度比 EBM 打印的要高，这是因为



因为晶粒细化，成分分布均匀，且没有金属间化合物析出所造成的。额外的延伸且伴随着提高的打印的 AlCoCrFeNi 和 CoCrFeMnNi 的 HEA 产品显示出强度-韧性之间的协同，这一性能比传统的制造工艺要高。同铸造工艺相比较，DED 和 PBF 工艺呈现出一个显著的溶质捕集效应和最大程度减少了元素的偏析，这是因为他们的熔池尺寸比较小以及冷却速率比较快，从而提高了其机械性能。HEA 产品的强化策略归因于晶界强化，析出强化，固溶强化以及应变强化等。

额外的元素添加到现有的 HEA 中，也许会细化其显微组织和促进析出相的形成并实现强化效应；至于工艺状态，优化能量密度会导致相对密度的增加，晶粒学方向的改变，晶粒尺寸的减小和打印的 HEA 产品的机械性能的提高。此外，热处理也经常用来提高 HEA 产品的机械性能，其提高的手段是移除了不同的缺陷和释放了 DED 和 SLM 打印 HEA 产品过程中的残余应力。退火也可以有效促进再结晶和减少残余应力。

热处理也会带来打印的 HEA 产品的晶粒粗大问题。晶粒粗大和拉伸残余应力的释放对 HEA 产品的拉伸应力的影响是相互作用的，相对来说，比较复杂。热等静压（HIP）技术可以用来致密化 HEA 产品和粗大化晶粒和析出相。在 HIP 处理 HEA 打印的产品的时候晶界处晶粒形成的粗大颗粒，会造成其塑性的损失。

据报道 HEA 产品会呈现出比传统合金更为优异的腐蚀性能。耐腐蚀元素的浓度和分布，相变，元素的偏析决定着 HEA 产品的腐蚀性能。

含 Co, Fe 和 Ni 元素的 HEA 产品一般来说具有电磁波吸收和磁性性能。3D 打印的 HEA 产品成分和显微组织的耦合可以显著的影响其磁行为和磁性能。HEA 产品的磁饱和强烈的依赖于组成成分，而不是显微组织。

HEA 产品也可以用来作为储氢材料，这是因为它具有较高的储氢能力，高的吸收和释放能力以及较低的使用成本。但进一步的研究还是必须的，需要揭示其形成和作用的机理。

## 高熵合金粉末打印存在的问题

DED 是最为流行的打印 HEA 产品的技术，利用 HEA 粉末为未开发的元素粉末进行混合来实现。DED 工艺中较低的扫描速率造成了冷却速率低，从而导致晶粒尺寸比较大。强度相比较低。

打印工艺过程中巨大的温度梯度在于较高的局部热输入和较短的相互作用时间。产品的快速加热和快速冷却会导致较高的残余应力在 DED 和 SLM 工艺中存在，诱发裂纹的产生。不同的缺陷和内部的残余应力，这会影响到显微组织，从而控制着宏观的产品性能。

3D 打印产品的显微组织强烈的依赖于其成分和工艺参数。尽管 3D 打印工艺的超快冷却速率，仍然在固溶后的基材中观察到了不理想的脆性金属间化合物的存在。因此，热处理，如退火，固溶处理和热等静压等经常被用来实施，以避免不利析出相的形成，但会造成晶粒粗大。用于 3D 打印的 HEA 粉末可以通过优化粉末的工艺来实现，除了常见的元素之外，贵金属元素 (Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Ru 等)，低密度元素 (Be, Li, Mg, Sc, Si, Sn, Zn 等)和镧系元素 (Dy, Gd, Lu, Tb, Tm 等)，均可以用来考虑进行新颖的 HEA 粉末的成分设计。尤其是，成分的元素应该满足足够的强度来在打印过程中的抵抗残余应力和裂纹。

因高熵合金的性能特点，打印件表面形状粗糙，给后续机械加工带来难度。

参考文献：

- 1、 顶刊 AM 综述：3D 打印高熵合金的研究进展（三），江苏省激光产业技术创新战略联盟。据悉，本文为《Advanced Materials》顶刊综述的第三部分，主要介绍 3D 打印的 HEA 产品的性能和展望。
- 2、 顶刊 AM 综述：3D 打印高熵合金的研究进展（一），江苏激光联盟。
- 3、 3D 打印高熵合金--铁基非晶合金复合材料，石杰，华中科技大学。
- 4、 顶刊 AM 综述：3D 打印高熵合金的研究进展（2），江苏激光产业创新联盟。

PSNMM