

## 增材制造钢中氧化物形成及其控制的研究进展

李依阳, 张瑞杰, 张 聪, 姜 雪, 王永伟, 刘 赓, 苏 杰

## Research progress on oxide formation and control of high-performance steels by additive manufacturing

LI Yiyang, ZHANG Ruijie, ZHANG Cong, JIANG Xue, WANG Yongwei, LIU Geng, and SU Jie

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2022060008>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 金属钼-氧化物金属陶瓷高温导电性能

High-temperature conductivity of Mo-oxide cermet

粉末冶金技术. 2023, 41(6): 572-576

#### 增材制造NiTi合金研究进展

Research progress of NiTi alloys fabricated by additive manufacturing

粉末冶金技术. 2022, 40(2): 159-171

#### 增材制造用高温合金粉末制备技术及研究进展

Preparation technology and research progress of superalloy powders used for additive manufacturing

粉末冶金技术. 2022, 40(2): 131-138

#### FGH96镍基粉末高温合金氧化物夹杂的计算机断层扫描研究

Study on oxide inclusions of nickel-based P/M superalloy FGH96 by computed tomography technology

粉末冶金技术. 2019, 37(4): 264-272

#### 金属增材制造数值模拟研究进展

Research progress on numerical simulation of metal additive-manufacturing process

粉末冶金技术. 2022, 40(2): 179-192

#### 增材制造TiAl基合金的研究进展

Research progress of TiAl-based alloys fabricated by additive manufacturing

粉末冶金技术. 2022, 40(2): 110-117



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

# 增材制造钢中氧化物形成及其控制的研究进展

李依阳<sup>1,2)</sup>, 张瑞杰<sup>1,2)</sup>✉, 张聪<sup>1,2)</sup>, 姜雪<sup>1,2)</sup>, 王永伟<sup>1,2)</sup>, 刘赓<sup>3)</sup>,  
苏杰<sup>3)</sup>

1) 北京科技大学北京材料基因工程高精尖创新中心, 北京 100083 2) 北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083

3) 钢铁研究总院特殊钢研究所, 北京 100081

✉通信作者, E-mail: [zrj@ustb.edu.cn](mailto:zrj@ustb.edu.cn)

**摘要** 简述了增材制造高性能钢中氧化物的研究概况, 包括氧化物的特征和形成, 氧化物对熔池的影响, 氧化物的破坏和重构机制以及氧化物在熔池中的运动情况, 阐述了实现氧化物无害化的设计思路, 以期对未来金属增材制造过程中氧化物无害化的研究提供参考。

**关键词** 增材制造; 氧化物; 氧化物冶金; 控制优化

**分类号** TF122; TG142.71

## Research progress on oxide formation and control of high-performance steels by additive manufacturing

LI Yiyang<sup>1,2)</sup>, ZHANG Ruijie<sup>1,2)</sup>✉, ZHANG Cong<sup>1,2)</sup>, JIANG Xue<sup>1,2)</sup>, WANG Yongwei<sup>1,2)</sup>, LIU Geng<sup>3)</sup>, SU Jie<sup>3)</sup>

1) Beijing Advanced Innovation Center for Materials Genome Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

3) Institute of Special Steels, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

✉Corresponding author, E-mail: [zrj@ustb.edu.cn](mailto:zrj@ustb.edu.cn)

**ABSTRACT** The research progress of oxides in the high performance steels by additive manufacturing was reviewed in this paper, including the characteristics and formation of oxides, the influence of oxides on the molten pool, the mechanism of oxide destruction and reconstruction, and the movement of oxides in the molten pool. In addition, the design idea for the oxide harmlessness was also described to provide the reference for the research of the oxide harmlessness during the metal additive manufacturing process in the future.

**KEY WORDS** additive manufacturing; oxides; oxide metallurgy; control optimization

增材制造 (additive manufacturing, AM) 基于生成激光扫描路径, 将预合金粉末材料快速熔化-凝固逐层沉积, 最终近净成形制备高性能致密金属快速成形技术和激光熔覆技术, 根据零件三维模型

收稿日期: 2022-08-07

基金项目: 国家重点研发计划资助项目 (2020YFB0704504); 北京市自然科学基金资助项目 (2212042)

DOI: [10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2022060008](https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2022060008); <https://pmt.ustb.edu.cn>

零件。制备的零件具有结构复杂、组织细小均匀、合金成分偏析弱等特点<sup>[1]</sup>。金属增材制造技术具有材料利用率高、制造周期短和成本低等优势,特别适形成具有复杂精密结构和难加工特点的材料构件,在航空航天、生物医疗、能源动力等相关领域展现出广阔的应用前景<sup>[2-3]</sup>。但氧化物夹杂是影响金属材料尤其是高性能特殊钢断裂韧性和疲劳强度的重要因素。氧化粉末会使增材制造过程产生一系列的缺陷,例如降低粉末的流动性和润湿性,导致熔池球化,增加表面粗糙度,增加孔隙和裂纹。尽管氧化物对样品质量的影响已被广泛认同,但对其形成和影响机理以及解决方法的研究仍相对较少。因此需要了解增材制造过程中氧化物的形成、特征及其对高性能钢的影响,进而根据粉末中的氧含量对成分和工艺流程进行控制优化,以获得细小、弥散的氧化物,最终实现氧化物的无害化。

本文概述了国内对增材制造高性能钢过程中氧化物夹杂的研究进展,对增材制造高性能钢过程中的氧化物破坏、分散和重建机理进行了论述,阐述了基于氧化物冶金技术和工艺控制优化实现氧化物无害化的可能性。

## 1 增材制造中氧化物的特征和形成

随着增材制造技术的应用和发展,对增材制造高性能钢中氧化物的测试和表征也在不断进步和完善。增材制造钢中氧化物夹杂的存在位置主要可以分为三种,样品中的粗大夹杂物<sup>[4-6]</sup>、熔体轨道表面的氧化物层<sup>[4,7-9]</sup>和晶界处的纳米级夹杂物<sup>[3,10-11]</sup>。Sun 等<sup>[4]</sup>利用透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM) 和能量弥散 X 射线能谱仪 (energy dispersive X-ray spectrometry, EDXS), 结合选区电子衍射花样 (selected area diffraction patterns, SADP) 研究了 17-4PH 不锈钢选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 的氧化物夹杂情况。如图 1 所示,夹杂物主要包含 Cr、Mn、Al、Si、O 等元素,在样品内部和熔池轨道表面的粗大氧化物夹杂中还包含等轴金属间化合物。通过控制腔室内的氧气含量可以在晶界处形成纳米级氧化物。对于 316 不锈钢,控制腔体内的氧气分压为 0.1% 可以实现纳米级氧化物的原位形成并均匀分散,晶界处的氧化物尺寸在 10~200 nm 范围内。如图 2 所示,通过扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 分析表明,氧化物无定形,主

要包含 Si、O 元素及少量 Cr 元素<sup>[11]</sup>。由于吉布斯自由能的差异, Si 将优先于钢粉中的其他元素与腔室内的氧气发生反应<sup>[10]</sup>。

样品中的氧化物主要来源于金属粉末的氧化,粉末中的氧化物包括粉末表面的氧化物层以及粉末颗粒内的球形氧化物夹杂<sup>[4,12]</sup>。Neil 等<sup>[13]</sup>研究发现,在有氧环境中,不锈钢粉末的氧化无法避免,热力学计算表明,奥氏体相中的氧溶解度极低,粉末中的氧基本以氧化物形式存在。因此,控制粉末制备、存储、打印等过程中环境的氧含量是减少氧化物的关键。除了粉末氧化引入的氧,腔室内气氛中的氧会通过熔池表面的氧气吸收及回落到构件表面的含氧飞溅颗粒的固结被引入到样品中。在打印过程中,样品会持续吸氧,使熔池内的氧含量升高,导致样品中的氧浓度高于粉末中的氧浓度<sup>[14]</sup>。腔室内氧气随打印进行的消耗会使样品中上部氧化物数量明显低于下部<sup>[9]</sup>。这与腔室内的氧气分压和氧化物的平衡氧分压有关,当选区激光熔化腔室中的氧气分压高于平衡氧气分压时,发生氧化,而当氧气分压较低时,发生还原<sup>[15]</sup>。由于纳米级氧化物夹杂可以提高氧化物弥散钢的力学性能,所制备样品的顶部和底部会具有不同的显微硬度<sup>[9]</sup>。此外,激光与粉末床的相互作用产生飞溅颗粒以与激光相反的方向从熔池中喷出,飞溅颗粒的高氧含量证明其在形成过程中的严重氧化<sup>[16]</sup>。如图 3 所示,样品表面和飞溅颗粒表面观察到原始粉末中没有的氧化物斑点,表明部分飞溅颗粒回落到粉末床并被固结到样品中,这也是样品中氧化物的来源之一<sup>[17]</sup>。

金属熔体凝固过程的形核几乎都是异质形核,而钢液中的氧化物以均质形核为主。氧化物形成初期,氧化物的形核主要取决于过饱和度 ( $S$ )、氧化物与基体之间的界面能 ( $\gamma$ ) 以及脱氧平衡的浓度积。例如,凝固时, Mg 和 O 之间的浓度积随温度的降低而增加,当达到临界过饱和度 ( $CS$ ) 时,氧化物开始形核。随后,过饱和度将随着脱氧反应的进行而逐渐降低,当再次达到临界过饱和度时,形核结束。在过饱和度达到 1 的平衡之前,元素扩散将停止并且发生 Ostwald 熟化,在快速凝固过程中氧化物主要以此种方式长大。如果过饱和度的值较低而界面能较高,则氧化物难以成核,面密度降低。若过饱和度在高温下足够高,快速凝固可以形成细小且分散的氧化物。

研究发现,钢液中的铝脱氧反应常常很难将钢液中的氧含量脱至与  $Al_2O_3$  相平衡的氧含量,即钢

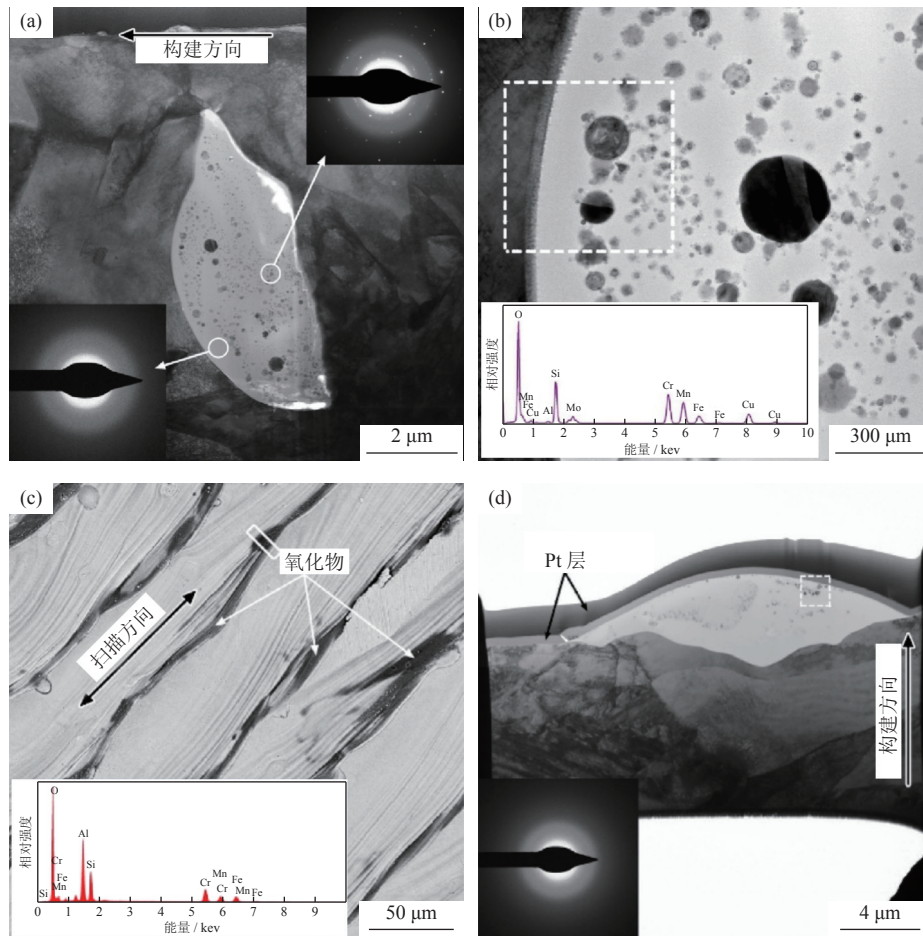


图 1 选区激光熔化 17-4PH 不锈钢中氧化物的形态<sup>[4]</sup>: (a) 样品中夹杂物的透射电子显微形貌, 插图所示区域的选区电子衍射花样; (b) 夹杂物中金属基体附近的弯曲界面, 插图虚线区域的能谱分析; (c) 样品顶面熔体轨道处的氧化物, 插图是熔体轨道边界处第二相的能谱分析; (d) 图 1 (c) 中方框区域样品的透射电子显微形貌, 插图是顶部表面上第二相的选区电子衍射花样

Fig.1 Morphologies of the oxidized inclusions in SLM 17-4PH stainless steels<sup>[4]</sup>: (a) TEM image of the inclusions, the insets are the SADPs taken from the areas indicated; (b) TEM image showing the curved interface near the alloy matrix in the inclusions, the inset is an EDXS spectrum taken from the dashed area; (c) oxides on the top surface of the as-built samples, the inset is the EDXS spectrum taken from the secondary phases at the melt track boundary; (d) TEM image of the samples produced from the boxed area in Fig. 1(c), the inset is the SADP of the secondary phases on the top surface

液中的氧含量和铝含量处于过饱和状态。超过平衡值的氧含量, 被称为过剩氧<sup>[18]</sup>。Wasai 和 Mukai<sup>[19]</sup>依据经典形核理论和 Ostwald 熟化规则讨论了 Fe-O-Al 体系熔体中 Al 脱氧过程, 认为亚稳态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以及液态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会在脱氧的初始阶段生成。在 Fe-O-Al 体系中, 钢液中的 Al 和 O 反应首先形成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 团簇, 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 团簇作为亚稳态的反应中间产物存在, 一部分将在脱氧过程中形核, 另一部分将在冷却过程中作为二次氧化物结晶。Yang 等<sup>[20]</sup>采用分子动力学方法证明了形核前 Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 团簇的形成。Zhao 等<sup>[21]</sup>研究了 Fe-Ti 快速凝固合金中钛氧化物的两步形核过程。钢液中的 Ti 和 O 首先聚集

并形成的“TiO”基本单元 (TiO)<sub>n</sub> 团簇, 氧原子在团簇内和团簇周围被逐渐吸收, 团簇根据钢水中 Ti 和 O 的浓度演变成不同的氧化钛核。由于增材制造过程中的快速凝固, 氧化物的演变将与热力学平衡态存在差异。Yang 等<sup>[22]</sup>对增材制造 316L 不锈钢进行非平衡热力学计算, 结果表明氧化物的演变明显偏离平衡态, 且氧化物的凝固趋势随着粉末中氧含量的变化而变化。若氧质量分数高于 0.039%, 高温下易形成液态氧化物并发生团聚; 而氧含量较低时则可形成固态氧化物均匀沉淀在基体中。Yang 等<sup>[23]</sup>对 316L 不锈钢粉末快速凝固过程进行原位实验, 结果如图 4 所示。由图可知, 低氧粉末

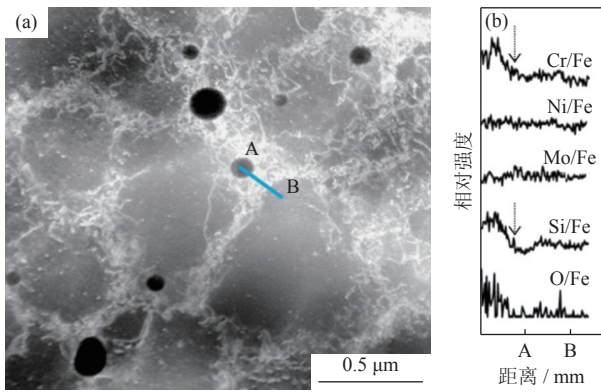


图 2 选区激光熔化 316 不锈钢亚晶界处纳米夹杂物形态<sup>[11]</sup>: (a) 扫描电子显微形貌; (b) A 点到 B 点能谱分析线扫描  
**Fig.2** Morphology of the nano-inclusions at sub-grain boundary in SLM 316 stainless steels<sup>[11]</sup>: (a) SEM image; (b) EDS line scan from A to B

的熔化过程会保持干净的熔池表面,而在中、高氧粉末中,多孔网状氧化物会随着粉末的熔化出现在熔池表面,并在界面能和对流的作用下聚集,氧含量越高,氧化层越厚。

与传统焊接技术相似,激光增材制造具有高热

通量,热影响区内的晶粒尺寸偏大且含氧量显著增高。与热源相对距离越小,未熔融粉末中的氧含量越多<sup>[14]</sup>。这将成为钢件裂纹萌生和脆性破坏的多发部位,影响样品的性能和寿命,也往往是研究重点。但不同的是在增材制造过程中,基体组织经过热循环,发生多次相变,这种相变由于存在温度场、应力场、溶质扩散等多物理场耦合作用,机理复杂。同时,氧化物也将在热循环过程中进行生长、破裂、运动等一系列复杂的演变。

## 2 熔池中氧化物的行为研究

### 2.1 氧化物对熔池的影响

在选区激光熔化工工艺中,材料的熔化-固结机理取决于快速温度变化、引力效应和熔体对流。激光源产生的能量通过本体耦合和粉末耦合被暴露的粉末颗粒迅速吸收,随后熔化并形成半段熔融金属池<sup>[24-25]</sup>。熔池的表面张力梯度驱动热毛细管运动产生 Marangoni 对流,而表面活性元素 O 的存在会显著影响熔池的表面张力温度系数,进而影响熔池的对流方向<sup>[5]</sup>。研究表明,在不锈钢材料形成的熔池

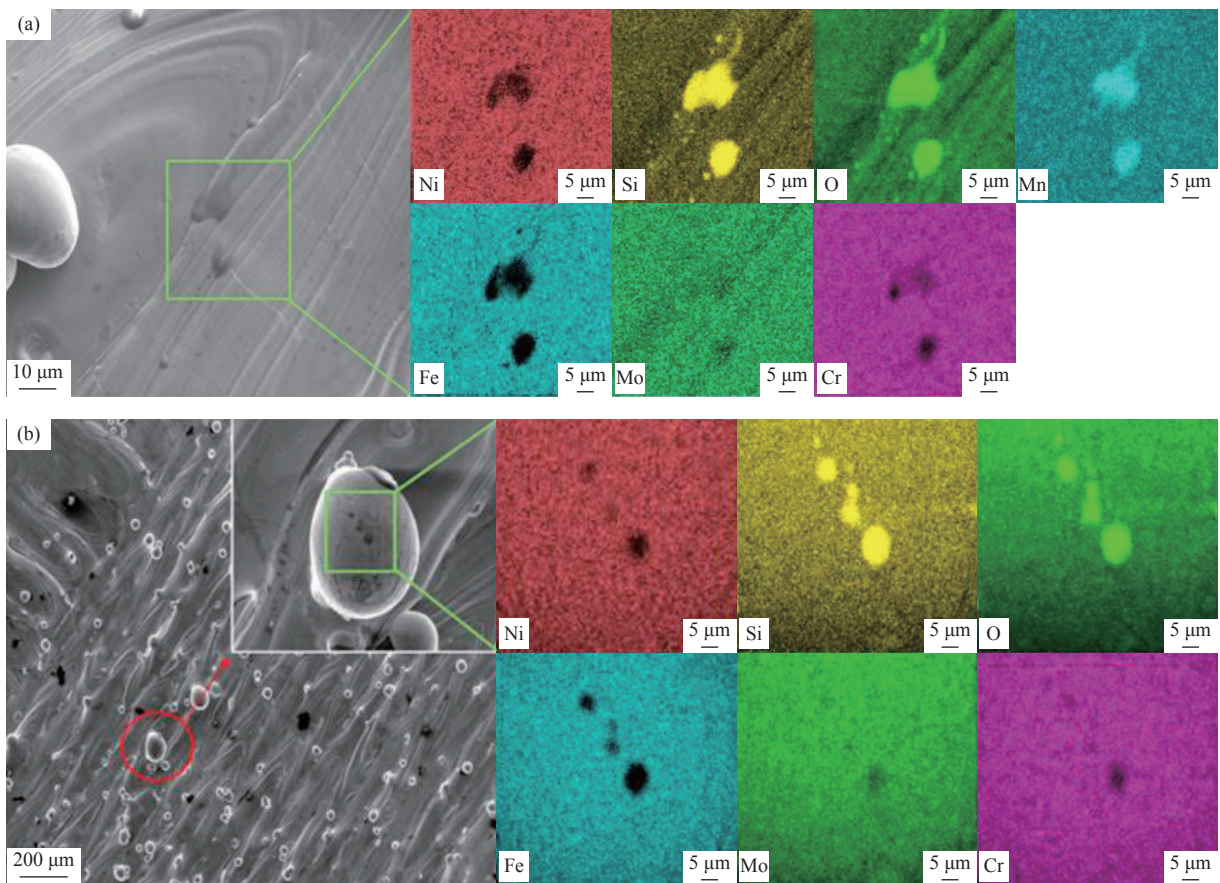


图 3 氧化夹杂物的电子显微形貌和元素分布<sup>[17]</sup>: (a) 样品表面; (b) 飞溅颗粒

**Fig.3** SEM images and EDS analysis of the oxide inclusions<sup>[17]</sup>: (a) sample surface; (b) spatter particle

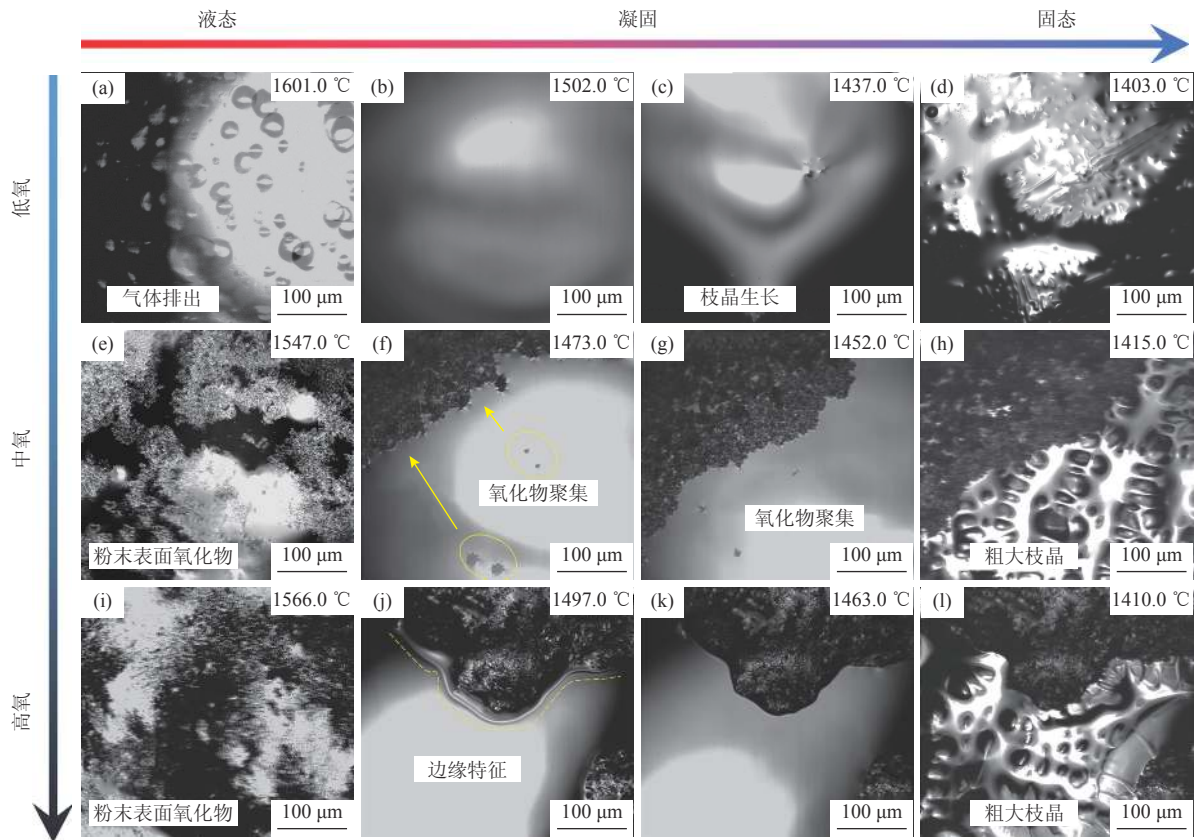


图4 316L 不锈钢粉末凝固过程中氧化物演变的原位观察<sup>[23]</sup>: (a) ~ (d) 低氧粉末; (e) ~ (h) 中氧粉末; (i) ~ (l) 高氧粉末

Fig.4 *In situ* observation of the oxide evolution during the solidification of 316L stainless steels<sup>[23]</sup>: (a)~(d) powders in low O content; (e)~(h) powders in medium O content ; (i)~(l) powders in high O content

中，当氧质量分数达到 0.035% 时，Marangoni 的方向将反转为从内向外<sup>[26]</sup>。同时，氧元素会促进液体收缩和球形化，如图 5 所示<sup>[6]</sup>。氧含量对熔池的形状有很大的影响，这种形状决定了生长的枝晶和熔池形成晶粒之间的取向关系，影响了样品的凝固结构<sup>[27-28]</sup>。

由于氧化物的比热容不同于金属，熔点也显著高于非难熔金属，这将导致金属中的温度远远超过液相线温度，并且由于饱和蒸气压与温度呈指数关系，导致元素挥发，使合金成分发生变化<sup>[24-25]</sup>。氧化物的高熔点会导致熔池的不完全熔化，并会因热膨胀系数不同导致残余应力和开裂<sup>[29]</sup>。氧化物与金属的润湿性通常较差，较高的氧浓度会导致熔池聚集，增加孔隙率，降低零件的力学性能<sup>[30]</sup>。氧化物的分布也存在影响，如果氧化物没有均匀分散，在富集颗粒和缺乏颗粒的区域，凝固和传热速率会发生变化。Reinhart 等<sup>[31]</sup> 研究认为纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 会导致熔池的不均匀冷却，因为它的热导率低且易于团聚。熔池内的不均匀冷却会增强熔池内的 Marangoni 力

和对流流动，这会转化为熔池飞溅，从而增加孔隙率，降低力学性能<sup>[32]</sup>。

### 2.2 熔池中氧化物的破裂和运动

由于熔池中的对流和氧化物的低密度，熔池中的氧化物易于向上漂浮并聚结。Bellot 等<sup>[33]</sup> 通过对轨迹的深入计算研究了熔池中夹杂物的行为，图 6 给出了不同尺寸粒子运动的差异，大于 100 μm 的夹杂物主要在浮力的影响下移动，而几微米或更小的夹杂物主要跟随湍流液体流动。尽管存在这种差异，但大多数夹杂物运动轨迹都会穿过熔池的自由表面。Sun<sup>[4]</sup> 和 Kies 等<sup>[8]</sup> 的研究也证明增材制造样品的熔池表面会形成氧化层，并会在重熔过程中被破坏和分散。

在增材制造过程中，激光束会对氧化层造成破坏并使氧化物分散到熔池中。Louvis 等<sup>[34]</sup> 及 Gu 和 Dai<sup>[35]</sup> 研究了选区激光熔化过程中铝合金熔池内氧化层破坏动力学，如图 7 所示。如图 7 (b) 和图 7 (c) 所示，在激光束的作用下，温度梯度导致局部表面张力的差异产生 Marangoni 对流，破坏

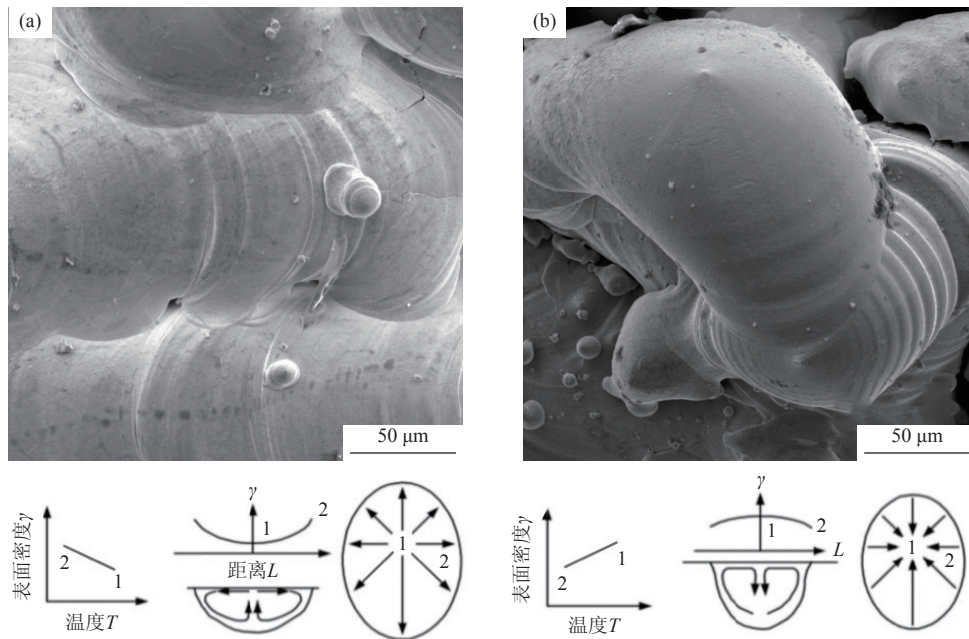


图 5 选区激光熔化样品中的熔体形态及形成机理<sup>[6]</sup>: (a) 良好的 Marangoni 对流; (b) 氧元素促进液体收缩和球化  
**Fig.5** Melt morphology and formation mechanism of the SLM samples<sup>[6]</sup>: (a) Marangoni convection with good spreading and overlapping; (b) liquid contraction and balling are promoted by oxidation

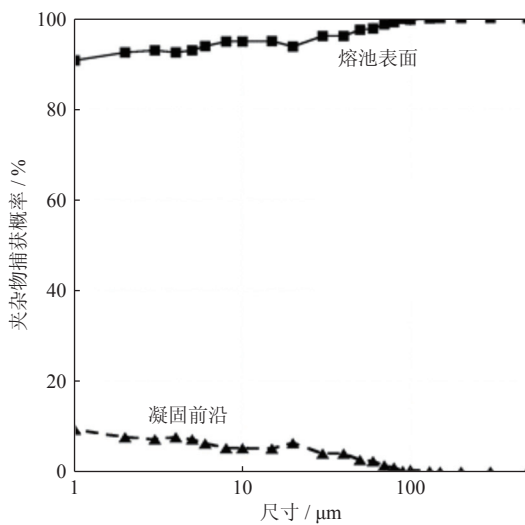


图 6 熔池表面和凝固前沿的夹杂物捕获概率与夹杂物尺寸的关系<sup>[33]</sup>

**Fig.6** Relationship between the probability of inclusion capture and the inclusion size at the pool surface and in front of solidification<sup>[33]</sup>

了表面和基底的氧化膜,并在热毛细管力的作用下均匀分布,可以作为复合材料中的增强相。但在距激光束间距较大的位置,熔池的实际温度低于氧化物熔点,无法破坏并分散氧化膜,残留的氧化物夹杂未熔化的粉末和气孔保留在基体中,如图 7 (d) 所示。对侧壁氧化膜的破坏方法还需进一步的探究。

在选区激光熔化过程中,氧化夹杂物会在熔体中迁移、分散。氧化物随循环流体运输,流体的再循环量显著影响氧化物的分散状态。在激光熔池中,流体流动与粒子的耦合运动主要受表面张力支配。熔体的移动距离与凝固速度和平均熔体速度有关。较高的再循环时间会导致氧化物快速重排并在最终固化基体中均匀分散。Yuan 等<sup>[36]</sup>研究表明,随着选区激光熔化单位长度激光能量 (laser energy per unit length, LEPUL) 的增加,熔体的最大流速增加,增强颗粒的分散均匀性受到单位长度激光能量的显著影响;较低的单位长度激光能量会削弱 Marangoni 对流和伴随的热毛细管力,从而减缓熔体流动和颗粒迁移速度。如图 8 所示,随着单位长度激光能量从  $250 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}$  增加到  $667 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}$ ,颗粒的分布状态变得细小均匀;然而在高达  $1000 \text{ J}\cdot\text{m}^{-1}$  的单位长度激光能量下,由于过多激光能量的输入,颗粒将变得粗大,这会对最终的微观组织和力学性能产生不利影响。

### 2.3 工艺参数的影响

增材制造过程中的氧化是一种气液金属反应,高温气氛中的氧气溶解在熔池中。有许多因素会影响气相-液相反应的动力学,例如温度、分压、液体湍流、反应时间等。熔池的这些特性取决于增材制造过程中的工艺参数。选区激光熔化工艺中可以调控的工艺参数包括激光功率、扫描速率、扫描间

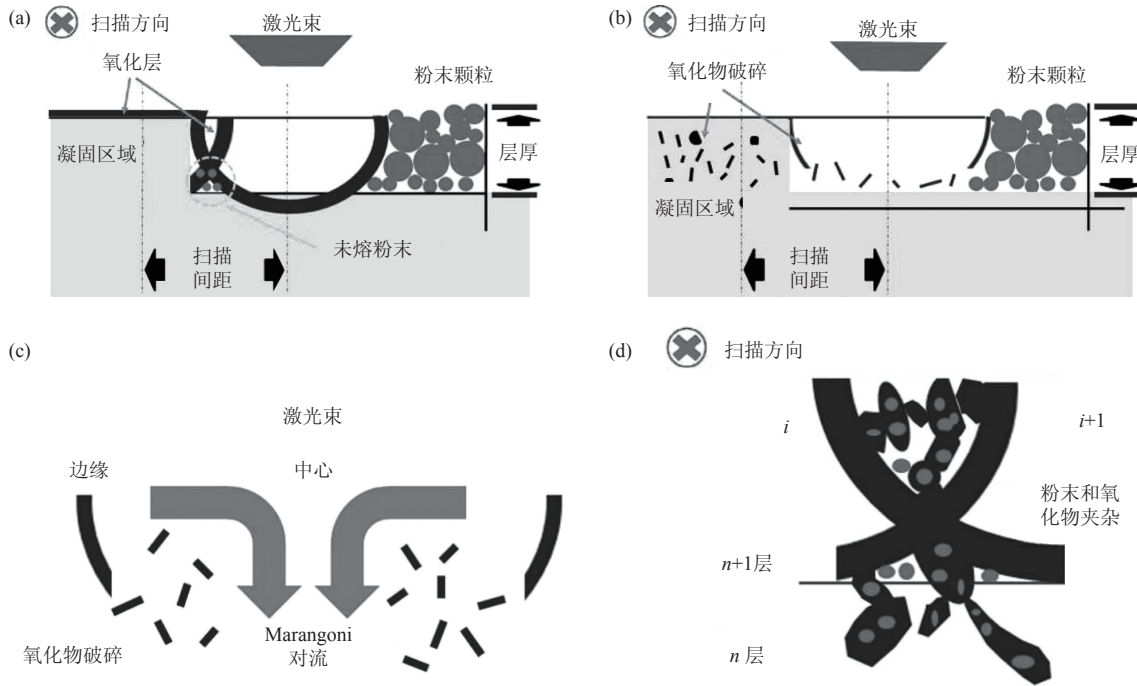


图7 不同工艺参数下氧化膜的分布和形态变化示意图<sup>[35]</sup>: (a) 氧化膜的形成; (b) 氧化膜的破坏和分散; (c) 对流对氧化膜形态和分布的影响; (d) 距激光束 50 μm 处的氧化物情况

Fig.7 Schematic of the oxidation film distribution and morphology variation in different processing parameters<sup>[35]</sup>: (a) the formation of oxidation films; (b) the destruction and dispersion of oxidation films; (c) the influence of thermo-capillary convection on the morphology and distribution of oxidation films; (d) the oxidation diffusion behavior at the hatch spacing of 50 μm

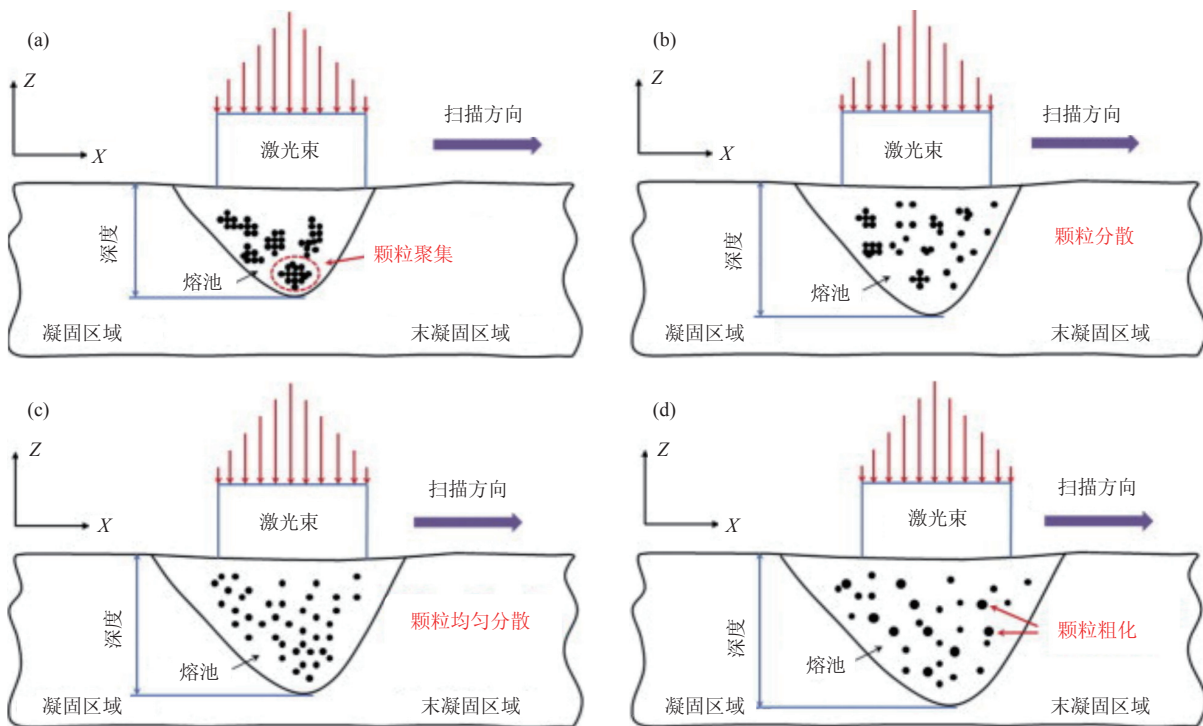


图8 不同单位长度激光能量下熔池内增强颗粒分布<sup>[36]</sup>: (a) 250 J·m<sup>-1</sup>; (b) 500 J·m<sup>-1</sup>; (c) 667 J·m<sup>-1</sup>; (d) 1000 J·m<sup>-1</sup>

Fig.8 Distribution of the reinforcement particles in the melt pool at various LEPUL<sup>[36]</sup>: (a) 250 J·m<sup>-1</sup>; (b) 500 J·m<sup>-1</sup>; (c) 667 J·m<sup>-1</sup>; (d) 1000 J·m<sup>-1</sup>



距、腔室内的气氛等。当激光束通过一个点并且熔池的温度开始降低时, 氧化物只有在熔池的氧含量达到氧溶解度极限后才开始形核生长。表 1 为 316 不锈钢粉末试样的激光熔化沉积 (laser metal deposition, LMD) 参数, 图 9 为对应工艺参数下氧化物尺寸和分布的实验结果<sup>[37]</sup>。由图可知, 适宜的激光功率和较快的扫描速率可以控制氧化物细小、弥散, 较高的载气流速会增加氧化物数量, 减小氧

化物尺寸。扫描速度增加和激光功率降低可以导致更快的冷却速度和更短的熔池停留时间, 使氧化物的平均尺寸减小<sup>[38-39]</sup>, 也可以避免熔体的球化。但对于一些含有较为稳定氧化物的粉末, 如铝合金或含氧量较高的金属粉末, 较低的激光能量输入无法破坏粉末表面的氧化膜, 导致样品的相对密度降低<sup>[34,40]</sup>。因此, 针对粉末的氧含量及熔点选择适当的工艺参数是控制氧化物的重要一环。

表 1 316 不锈钢粉末试样的激光熔化沉积参数<sup>[37]</sup>

Table 1 LMD process parameters for the 316 stainless steel powder sample<sup>[37]</sup>

试样	激光功率 / W	扫描速度 / (mm·s <sup>-1</sup> )	光束尺寸 / (mm×mm)	粉末	保护气流量 / (L·min <sup>-1</sup> )	载气流量 / (L·min <sup>-1</sup> )
A	2700	3	12×4	粉末1	15	5
B	2700	4	12×4	粉末1	15	5
C	3500	4	12×4	粉末1	15	5
D	3500	4	12×4	粉末1	25	15
E	2900	10	4×1	粉末1	15	5
F	3500	4	12×4	粉末2	15	5

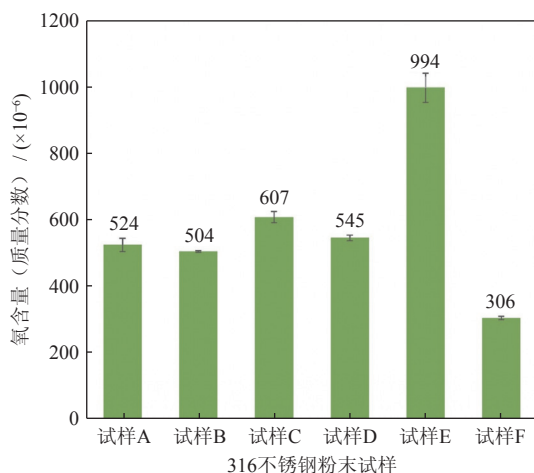


图 9 不同激光熔化沉积工艺参数下 316 不锈钢粉末试样氧含量变化<sup>[37]</sup>

Fig.9 Variation of oxygen content for the 316 stainless steel powder samples with the different LMD process parameter<sup>[37]</sup>

由于样品中的氧化物一部分来源于高温气氛中的氧分压, 因此在增材制造过程中, 腔室内的气氛会对样品中氧化物的尺寸、分布和相组成产生一定的影响。对 AISI 420 不锈钢中氧化物相图的计算表明<sup>[41]</sup>, 随着氧气分压的降低 (低于 1616 Pa), 氧化夹杂物主要是球状硅酸盐, 尺寸小于 0.8 μm。样品中氧含量的增加导致氧化物形核过饱和度的增加, 氧化物的数量增加, 尺寸变化很小。当氧含量

足够高时, 碰撞凝聚作用将占主导地位, 这会减少氧化物颗粒的数量, 增加尺寸。从腐蚀角度来看, 夹杂物的有害影响随夹杂物尺寸的增加而增加, 大约 1 μm 被视为临界直径, 在此之上, 夹杂物会加速点蚀。另一方面, 从异质形核的观点来看, 对于有效形核潜力, 应考虑较低和较高的临界尺寸<sup>[42]</sup>, 通常下限为 0.3~0.5 μm。这是因为随着夹杂物尺寸的减小, 弯曲表面形核的能垒增加<sup>[43]</sup>。此外, 熔池顶部形成的氧化层的覆盖能力也会对氧化过程产生影响。在增材制造过程中, 熔池表面的氧化层会被连续撕裂并立即重新形成。由于氧化物的粘度和液相线成正比, 在激光增材制造过程中, 粘度较低的氧化物会导致较低的熔池温度, 可以保护熔池, 减少氧污染。

### 3 传统制造技术中氧化物无害化方法研究

降低夹杂物危害的方式主要有夹杂物去除技术、夹杂物改性技术和夹杂物利用技术等三种<sup>[44]</sup>。日本新日铁最早提出氧化物冶金技术概念。首先, 控制钢中的氧化物分布和性质 (化学含量、熔点、尺寸和尺寸分布); 其次, 利用氧化物作为非均质形核的核心细化晶粒, 同时, 作为硫、氮、碳化物的非均质形核的核心分别控制硫、氮和碳的偏析分布; 第三, 在高温下借助氧、硫、氮、碳化物钉扎奥氏

体晶界来抑制晶粒长大, 利用溶解在奥氏体中的夹杂物影响从奥氏体到铁素体的转变并诱发晶内铁素体, 通过在钢中形成碳化物来改善钢的加工性能, 见图 10<sup>[45-46]</sup>。

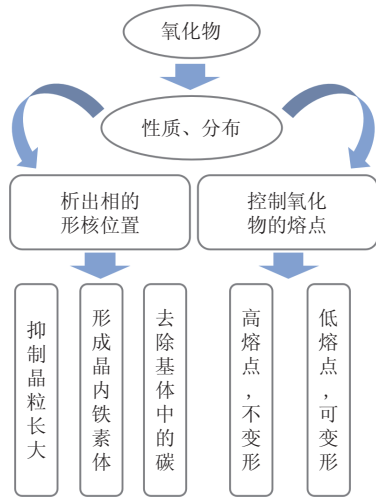


图 10 氧化物冶金技术的概念<sup>[45]</sup>

Fig.10 Concept of the oxide metallurgy<sup>[45]</sup>

对于基体中弥散分布的稳定难溶氧化物颗粒, 在高温环境中能够阻碍位错和晶界的运动以及点缺陷的重组。氧化物弥散强化合金利用此种强化方式显著提高了产品的性能。氧化物弥散强化方式包括第二相弥散强化、细晶强化、位错强化等。其中弥散强化是最主要的强化方式, 纳米尺度的难溶氧化物颗粒细小均匀的分布于基体中, 成为了阻碍位错运动的钉扎点, 使屈服强度增加; 析出相颗粒与基体之间的晶格错配会产生一个弹性应力场, 这个弹性应力场亦会对位错的运动起到阻碍作用<sup>[47]</sup>。Xu 等<sup>[48]</sup>和 Li 等<sup>[49-50]</sup>研究表明, MgO 具有热稳定性, 在晶粒生长温度下不易溶解和生长; 添加 Mg 会显著抑制 Ti 脱氧钢高温下奥氏体晶粒的长大<sup>[51]</sup>。安正源等<sup>[52]</sup>研究表明, 具有高温稳定性的 Zr-Ti 复合氧化物粒子通过钉扎焊接热影响区奥氏体晶界来抑制晶粒长大并促进针状铁素体形成。

利用氧化物作为异质形核核心细化晶粒的方法已被广泛应用于传统制造技术中。晶体形核时伴随着新的界面形成, 这个过程需要很大的过冷度作为驱动力。而异质相的存在可以为形核提供表面, 从而促进形核。Wang 等<sup>[53]</sup>比较了 Ti-Ca 脱氧钢和 Al-Ca 脱氧钢, Ti-Ca 脱氧钢中夹杂物的数密度远高于 Al-Ca 脱氧钢, 且夹杂物尺寸较低 (0.2~1.6 μm 和 1.8~2.1 μm)。同时, Ti-Ca 脱氧钢中典型夹杂物周围有针状铁素体形核, 降低了无效夹杂物作为

裂纹引发剂的可能性。梅志等<sup>[54]</sup>在超低碳铸钢中加入质量分数为 0.05% 稀土变质剂, 形成了大量高熔点氧化物  $Ce_2O_3$ , 可以作为基体异质形核的核心, 增加液固相变形核位置, 使晶粒尺寸明显减小, 材料的屈服强度显著提高。对异质相促进形核的效率可以从熔体形核过冷度和异质相与初生相之间的错配度及凝固组织细化程度来解释。一种有效形核剂应满足以下要求: 固态金属与形核剂颗粒之间的接触角要低, 液体与形核剂之间的表面能要高, 形核剂的分布要细小分散且表面粗糙, 形核剂与固相之间的点阵错配度要小<sup>[55]</sup>。目前, 广泛适用的异质形核有效性的晶体学判据包括二维点阵错配度、经验电子理论以及边-边匹配模型等。杨庆祥等<sup>[56]</sup>利用二维点阵错配度计算中高碳钢中氧化物作为初生相  $\gamma$ -Fe 非均质形核核心的有效性。结果表明,  $Ce_2O_3$ 、 $La_2O_3$  和  $Ce_2O_2S$  作为初生奥氏体非均质形核核心是有效的。潘宁等<sup>[57]</sup>利用经验电子理论评估对钢液非均质形核具有较强作用的氧化物, 包括 CaO、 $Ce_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  等。计云萍等<sup>[58]</sup>利用边-边匹配模型研究表明  $Ce_2O_3$  和  $La_2O_3$  均可作为初生相  $\delta$ -Fe 及  $\gamma$ -Fe 异质形核的核心。

#### 4 金属增材制造过程中氧化物无害化方法展望

氧化夹杂物严重降低金属材料塑性, 尤其是尺寸较大的氧化物, 细化氧化物尺寸并使其均匀分布是降低其危害的有效途径。在增材制造过程中, 可以通过外加和内生两种方法形成增材制造氧化物弥散强化 (oxide dispersion-strengthened, ODS) 合金来提高材料的力学性能。随着增材制造工艺的研究发展, 通过控制腔室内的氧含量可以在晶界处原位形成纳米级氧化物并均匀分散, 有效钉扎晶界细化晶粒<sup>[10-11]</sup>。Hsu 等<sup>[59]</sup>在 0.05% 氧气气氛中加工 17-4PH 不锈钢以获得 Mn-Si-O 分散体。Chen 等<sup>[60]</sup>利用 Mn 元素原位合成氧化物提高高熵合金的拉伸强度。通过外加法在增材制造过程中引入氧化物的研究相对较多, 并包含多种合金体系, 例如, 添加纳米级  $Al_2O_3$  或  $Ta_2O_5$  制备 Ti64 复合材料<sup>[31]</sup>, 添加  $Y_2O_3$  的氧化物弥散强化钢<sup>[61-62]</sup>, 添加体积分数 5% 的  $Al_2O_3$  氧化物弥散强化铜<sup>[63]</sup>, 添加纳米级  $Al_2O_3$  的铝基复合材料<sup>[64]</sup>, 添加纳米级  $Y_2O_3$  制备高性能钨基合金<sup>[65]</sup>, 添加纳米级  $Y_2O_3$  的氧化物弥散强化高温合金<sup>[66]</sup>。胞壁处氧化物的存在可以提高材料的屈服强度, 并通过高温下的钉扎效应获得高

晶粒粗化阻力, 提高材料的热稳定性<sup>[67]</sup>。在传统制造工艺中, 这种强度的增加往往会显著降低大块材料的延展性, 而增材制造样品中存在特殊的位错网络, 可以在不牺牲甚至提高延展性的条件下提高金属材料的强度<sup>[68-69]</sup>。

氧化物冶金技术为氧化物无害化提供了新思路, 氧化物可以成为基体有效的异质形核核心, 促进形核细化晶粒, 提高材料的力学性能。Liu 等<sup>[61]</sup>在 17Cr2NiSi 钢中添加纳米级  $Y_2O_3$ , 在增材制造过程中, Y 元素偏析成 Si-Y-O 颗粒, 减少热影响区, 形成了等轴晶的低能异质形核位点。虽然利用氧化物作为异质形核核心实现氧化物无害化的方法已经广泛应用于传统钢铁冶金中, 但在增材制造中的研究较少, 是未来金属增材制造中氧化物无害化的研究方向之一。除此之外, 通过控制工艺参数优化熔池氧化过程, 控制氧化物的性质、尺寸和分布, 可以使其对样品产生有利影响, 实现氧化物的无害化。因此, 通过氧化物冶金技术以及过程控制优化, 能够实现增材制造钢中氧化物的无害化, 也对其他增材制造金属材料的氧化物无害化有借鉴意义, 有望进一步提高高性能金属材料的强度和塑韧性。

## 参 考 文 献

- [1] Wang X L. Application of topology optimization design and embedded technology in 3D printing. *Powder Metall Technol*, 2023, 41(3): 241  
(王晓璐. 拓扑优化设计及嵌入式技术在 3D 打印中的应用. 粉末冶金技术, 2023, 41(3): 241)
- [2] Gu D D, Zhang H M, Chen H Y, et al. Laser additive manufacturing of high-performance metallic aerospace components. *China J Laser*, 2020, 47(5): 0500002  
(顾东东, 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. 中国激光, 2020, 47(5): 0500002)
- [3] Ma Q Y, Du P N, Peng Y B, et al. Application and development of metal additive manufacturing technology in the field of nuclear industry. *Powder Metall Technol*, 2022, 40(1): 86  
(马青原, 杜沛南, 彭英博, 等. 金属增材制造技术在核工业领域的应用与发展. 粉末冶金技术, 2022, 40(1): 86)
- [4] Sun Y, Hebert R J, Aindow M. Non-metallic inclusions in 17-4PH stainless steel parts produced by selective laser melting. *Mater Des*, 2018, 140: 153
- [5] Eo D R, Park S H, Cho J W. Controlling inclusion evolution behavior by adjusting flow rate of shielding gas during direct energy deposition of AISI 316 L. *Addit Manuf*, 2020, 33: 101119
- [6] Zhou X, Liu X H, Zhang D D, et al. Balling phenomena in selective laser melted tungsten. *J Mater Process Technol*, 2015, 222: 33
- [7] Zhong Y, Liu L F, Zou J, et al. Oxide dispersion strengthened stainless steel 316L with superior strength and ductility by selective laser melting. *J Mater Sci Technol*, 2020, 42(7): 97
- [8] Kies F, Wilms M B, Pirch N, et al. Defect formation and prevention in directed energy deposition of high-manganese steels and the effect on mechanical properties. *Mater Sci Eng A*, 2020, 772: 138688
- [9] Zhong Y, Liu L, Wikman S, et al. Intragranular cellular segregation network structure strengthening 316L stainless steel prepared by selective laser melting. *J Nucl Mater*, 2016, 470: 170
- [10] Saeidi K, Kvetkova L, Lofaj F, et al. Austenitic stainless steel strengthened by the *in situ* formation of oxide nano-inclusions. *RSC Adv*, 2015, 5(27): 20747
- [11] Saeidi K, Gao X, Zhong Y, et al. Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting. *Mater Sci Eng A*, 2015, 625: 221
- [12] Hou W Q, Meng J, Liang J J, et al. Preparation technology and research progress of superalloy powders used for additive manufacturing. *Powder Metall Technol*, 2022, 40(2): 131  
(侯维强, 孟杰, 梁静静, 等. 增材制造用高温合金粉末制备技术及研究进展. 粉末冶金技术, 2022, 40(2): 131)
- [13] Neil B, Gerald H M, Frederick S P. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. London: Cambridge University Press, 2006
- [14] Galicki D, List F, Babu S S, et al. Localized changes of stainless steel powder characteristics during selective laser melting additive manufacturing. *Metall Mater Trans A*, 2019, 50(3): 1582
- [15] Lee W H, Na T W, Yi K W, et al. Thermodynamic analysis of oxidation during selective laser melting of pure titanium. *Rapid Prototyp J*, 2020, 26(8): 1401
- [16] Gasper A N D, Szost B, Wang X, et al. Spatter and oxide formation in laser powder bed fusion Inconel 718. *Addit Manuf*, 2018, 24: 446
- [17] Deng P, Karadge M, Rebak B R, et al. The origin and formation of oxygen inclusions in austenitic stainless steels manufactured by laser powder bed fusion. *Addit Manuf*, 2020, 35: 101334
- [18] Duan H J. *Fundamental on Interfacial Phenomena of Non-Metallic Inclusions in Molten Steel* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018  
(段豪剑. 钢铁中非金属夹杂物相关界面现象的基础研究 [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2018)
- [19] Wasai K, Mukai K. Thermodynamic analysis on metastable alumina formation in aluminum deoxidized iron based on ostwald's step rule and classical homogeneous nucleation theories. *ISIJ Int*, 2002, 42(5): 467
- [20] Yang L, Zhang W, He L, et al. Study on the growth and morphology evolution of titanium oxide clusters in molten iron with molecular dynamics simulation. *RSC Adv*, 2019, 9(56): 32620
- [21] Zhao D, Bao W, Li H, et al. Cluster-assisted nucleation mechanism of titanium oxides in Fe-Ti supercooled alloys. *J Alloys Compd*, 2018, 744: 797
- [22] Yang X L, Gao F, Tang F Z, et al. Effect of surface oxides on the melting and solidification of 316L stainless steel powder for additive manufacturing. *Metall Mater Trans A*, 2021, 52(10): 1
- [23] Yang X L, Tang F Z, Hao X J, et al. Oxide evolution during the solidification of 316L stainless steel from additive manufacturing powders with different oxygen contents. *Metall Mater Trans B*, 2021, 52(4): 1
- [24] Tan J H, Wong W L E, Dalgarno K W. An overview of powder granulometry on feedstock and part performance in the selective laser melting process. *Addit Manuf*, 2017, 18: 228
- [25] Hebert R J. Viewpoint: metallurgical aspects of powder bed metal additive manufacturing. *J Mater Sci*, 2016, 51(3): 1165
- [26] Lu S, Fujii H, Sugiyama H, et al. Weld penetration and marangoni convection with oxide fluxes in GTA welding. *Mater Trans*, 2002, 43(11): 2926
- [27] Sun Z, Tan X, Tor S B, et al. Simultaneously enhanced strength and ductility for 3D-printed stainless steel 316L by selective laser melting. *NPG Asia Mater*, 2018, 10(4): 127
- [28] Williams R, Matthew B, Neil H, et al. The impact of oxidised powder particles on the microstructure and mechanical properties of

- Ti-6Al-4V processed by laser powder bed fusion. *Addit Manuf*, 2021, 46: 102181
- [29] Attar H, Ehtemam H S, Kent D, et al. Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites: A review. *Int J Mach Tools Manuf*, 2018, 133: 85
- [30] Leung C L A, Marussi S, Towrie M, et al. The effect of powder oxidation on defect formation in laser additive manufacturing. *Acta Mater*, 2019, 166: 294
- [31] Reinhart A, Ansell T, Smith W, et al. Oxide reinforced Ti64 composites processed by selective laser melting. *J Mater Eng Perform*, 2021, 30: 6949
- [32] Qiu C, Panwisawas C, Ward M, et al. On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting. *Acta Mater*, 2015, 96: 72
- [33] Bellot J P, Defay B, Jourdan J, et al. Inclusion behavior during the electron beam button melting test. *J Mater Eng Perform*, 2012, 21(10): 2140
- [34] Louvis E, Fox P, Sutcliffe C J. Selective laser melting of aluminum components. *J Mater Process Technol*, 2011, 211(2): 275
- [35] Gu D, Dai D. Role of melt behavior in modifying oxidation distribution using an interface incorporated model in selective laser melting of aluminum-based material. *J Appl Phys*, 2016, 120(8): 083104
- [36] Yuan P, Gu D, Dai D. Particulate migration behavior and its mechanism during selective laser melting of TiC reinforced Al matrix nanocomposites. *Mater Des*, 2015, 82: 46
- [37] Eo D R, Park S H, Cho J W. Inclusion evolution in additive manufactured 316L stainless steel by laser metal deposition process. *Mater Des*, 2018, 155: 212
- [38] Cherry J A, Davies H M, Mehmood S, et al. Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting. *Int J Adv Manuf Technol*, 2015, 76(5-8): 869
- [39] Doñte B C, Kürnsteiner P, Stern F, et al. Microstructure formation and mechanical properties of ODS steels built by laser additive manufacturing of nanoparticle coated iron-chromium powders. *Acta Mater*, 2021, 206: 116566
- [40] Ghasemi A, Fereiduni E, Balbaa M, et al. Influence of alloying elements on laser powder bed fusion processability of aluminum: A new insight into the oxidation tendency. *Addit Manuf*, 2021, 46: 102145
- [41] Song M, Lin X, Liu F, et al. Effect of environmental oxygen content on the oxide inclusion in laser solid formed AISI 420 stainless steel. *Mater Des*, 2016, 90: 459
- [42] Lee T K, Kim H J, Kang B Y, et al. Effect of inclusion size on the nucleation of acicular ferrite in welds. *ISIJ Int*, 2000, 40(12): 1260
- [43] Sarma D S, Karasev A V, Jönsson P G. On the role of non-metallic inclusions in the nucleation of acicular ferrite in steels. *ISIJ Int*, 2009, 49(7): 1063
- [44] Wang D Y, Qu T P. Development and prospect of Mg clean steel technology. *Steelmaking*, 2020, 36(5): 1  
(王德永, 屈天鹏. 镁洁净钢新技术发展与展望. 炼钢, 2020, 36(5): 1)
- [45] Pan K, Zhang J, Chen H L, et al. Effects of rare earth metals on steel microstructures. *Materials*, 2016, 9(6): 417
- [46] Liang W, Geng R M, Zhi J G, et al. Oxide metallurgy technology in high strength steel: A review. *Materials*, 2022, 15(4): 1350
- [47] Yan F Z. *Novel Fabrication Technology and Microstructure Study of Oxide Dispersion Strengthened Ferrite Alloy* [Dissertation]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2021  
(闫福朝. 氧化物弥散强化铁素体合金新型制备技术及微观结构研究 [学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2021)
- [48] Xu L Y, Yang J, Wang R Z, et al. Effect of Mg content on the microstructure and toughness of heat-affected zone of steel plate after high heat input welding. *Metall Mater Trans A*, 2016, 47(7): 3354
- [49] Li X, Zhang T, Min Y, et al. Effect of magnesium addition in low-carbon steel part 1: behavior of austenite grain growth. *Ironmak Steelmak*, 2019, 46(3): 292
- [50] Li X, Zhang T, Min Y, et al. Effect of magnesium addition in low-carbon steel part 2: behavior of austenite grain growth. *Ironmak Steelmak*, 2019, 46(3): 301
- [51] Tian B, Sun L G, Zhu L G. The behavior of pinned particles for Mg treated shipbuilding steel under high temperature. *Steelmaking*, 2020, 36(6): 72  
(田博, 孙立根, 朱立光, 等. 高温条件下 Mg 处理船体钢钉扎粒子的作用行为. 炼钢, 2020, 36(6): 72)
- [52] An Z Y, Wu K M, Lu B W, et al. Effect of Zr-Ti combined deoxidation on toughness of coarse-grained heat-affected zone with high heat input welding of low carbon high strength steels. *Trans Mater Heat Treat*, 2013, 34(7): 106  
(安正源, 吴开明, 卢伟煜, 等. Zr-Ti 复合脱氧对低碳高强度大线能量焊接粗晶区韧性的影响. 材料热处理学报, 2013, 34(7): 106)
- [53] Wang X, Wang C, Kang J, et al. Improved toughness of double-pass welding heat affected zone by fine Ti-Ca oxide inclusions for high-strength low-alloy steel. *Mater Sci Eng A*, 2020, 780: 139198
- [54] Mei Z, Wan T M, Lou D C. Effect of rare earth modifier on grain refinement of ultra-low carbon steel as cast. *Spec Cast Nonferrous Alloy*, 2002(2): 3  
(梅志, 万天敏, 娄德春. 稀土变质剂对超低碳钢铸态晶粒细化的研究. 特种铸造及有色金属, 2002(2): 3)
- [55] Xu M Q. *Heterogeneous Nucleation Behavior of Pure Iron and Its Atomic Level Structure Origin* [Dissertation]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018  
(徐明沁. 纯铁的异质形核行为及原子尺度结构起源的探究 [学位论文]. 上海: 上海交通大学, 2018)
- [56] Yang Q X, Gao Y W, Liao B, et al. Discussion of inclusion as heterogeneous nuclei of primary austenite of medium-high carbon steel during hard facing. *J Chin Soc Rare Earths*, 2000, 18(2): 138  
(杨庆祥, 高聿为, 廖波, 等. 夹杂物在中高碳钢堆焊金属中成为初生奥氏体非均质形核核心的探讨. 中国稀土学报, 2000, 18(2): 138)
- [57] Pan N, Song B, Zhai Q J. Catalysis on heterogeneous nucleation of solid compounds liquid steel. *Acta Metall Sci*, 2009, 45(12): 1441  
(潘宁, 宋波, 翟启杰. 固态化合物对钢液非均质形核的触媒作用. 金属学报, 2009, 45(12): 1441)
- [58] Ji Y P, Kang L, Song Y Q, et al. Crystallographic calculation about heterogeneous nucleation potency of RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in liquid steel. *Rare Met Mater Eng*, 2017, 46(10): 2889  
(计云萍, 亢磊, 宋艳青, 等. RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对钢液凝固时异质形核促进效用的晶体学计算. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(10): 2889)
- [59] Hsu T H, Chang Y J, Huang C Y, et al. Microstructure and property of a selective laser melting process induced oxide dispersion strengthened 17-4PH stainless steel. *J Alloys Compd*, 2019, 803: 30
- [60] Chen P, Yang C, Li S, et al. *In-situ* alloyed, oxide-dispersion-strengthened CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated via laser powder bed fusion. *Mater Des*, 2020, 194: 108966
- [61] Liu X Y, Sui Y, Li J B, et al. Laser metal deposited steel alloys with uniform microstructures and improved properties prepared by addition of small amounts of dispersed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Mater Sci Eng A*, 2021, 86: 140827
- [62] Ghayoor M, Lee K, He Y J, et al. Selective laser melting of austenitic oxide dispersion strengthened steel: Processing, microstructural evolution and strengthening mechanisms. *Mater Sci Eng A*, 2020, 788: 139532

- (于洋, 王尔德, 胡连喜, 等. 形变强化对 93W-4.9Ni-2.1Fe 合金组织及性能的影响. *材料科学与工艺*, 2005, 13(4): 442)
- [13] Zhou S H. *Research on Mechanical Alloying and Strengthened Sintering Technologies of Tungsten Heavy Alloy* [Dissertation]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016  
(周少华. 高密度钨合金机械合金化及强化烧结工艺研究 [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016)
- [14] Chen W G, Ye H. Structure and properties of WCu alloy wire by swaging process. *Powder Metall Technol*, 2011, 29(1): 13  
(陈文革, 叶恒. 旋锻法制备 WCu25 合金线材的组织与性能研究. *粉末冶金技术*, 2011, 29(1): 13)
- [15] Wang G D, Yang H B, Liu G R, et al. Research progress in deformation processing of tungsten heavy alloys. *Powder Metall Technol*, 2014, 32(3): 221  
(王广达, 杨海兵, 刘桂荣, 等. 高比重合金变形加工研究进展. *粉末冶金技术*, 2014, 32(3): 221)
- [16] Fan J L. *Tungsten Alloy and New Preparation Technology*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006  
(范景莲. 钨合金及其制备新技术. 北京: 冶金工业出版社, 2006)
- [17] Alam M E, Odette G R. Improving the fracture toughness and ductility of liquid-phase sintered WNiFe tungsten heavy alloys by high-temperature annealing. *Materials*, 2023, 16(3): 916
- [18] Yu Y, Zhang W C, Chen Y, et al. Effect of swaging on microstructure and mechanical properties of liquid-phase sintered 93W-4.9(Ni, Co)-2.1Fe alloy. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2014, 44: 103

### (上接第 274 页)

- [63] Pobel C R, Lodes M A, Körner C. Selective electron beam melting of oxide dispersion strengthened copper. *Adv Eng Mater*, 2018, 20: 1800068
- [64] Han Q Q, Setchi R, Lacan F, et al. Selective laser melting of advanced Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: Simulation, microstructure and mechanical properties. *Mater Sci Eng A*, 2017, 698: 162
- [65] Hu Z P, Zhao Y N, Guan K, et al. Pure tungsten and oxide dispersion strengthened tungsten manufactured by selective laser melting: Microstructure and cracking mechanism. *Addit Manuf*, 2020, 36: 101579
- [66] Kenel C, Luca A D, Joglekar S S, et al. Evolution of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersoids during laser powder bed fusion of oxide dispersion strengthened Ni-Cr-Al-Ti  $\gamma/\gamma'$  superalloy. *Addit Manuf*, 2021, 47: 102224
- [67] Zhang X, Cao H B, Yang X Y, et al. Enhanced thermal stability of the cellular structure through nano-scale oxide precipitation in 3D printed 316L stainless steel. *Fusion Eng Des*, 2021, 164: 112213
- [68] Liu L, Ding Q, Zhong Y, et al. Dislocation network in additive manufactured steel breaks strength-ductility trade-off. *Mater Today*, 2018, 21(4): 354
- [69] Voisin T, Forien J B, Perron A, et al. New insights on cellular structures strengthening mechanisms and thermal stability of an austenitic stainless steel fabricated by laser powder-bed-fusion. *Acta Mater*, 2021, 203: 116476