

稀土在金属增材制造中的应用

李一鸣^{1,2,3}, 计云萍^{1,3}, 康学良^{1,2}, 任慧平^{2,3}

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院(稀土学院), 内蒙古 包头 014010)

(2. 内蒙古科技大学 内蒙古自治区新金属材料重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

(3. 内蒙古科技大学 白云鄂博共生伴生矿资源高效综合利用省部共建协同创新中心, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 增材制造为复杂结构金属材料制备及其组织、性能调控提供了全新的可能。在原材料中添加稀土是改善金属增材制造显微组织和性能的可行方法。本文总结了近期关于稀土在金属增材制造的研究工作, 在简要介绍增材制造工艺及组织特征的基础上, 着重对稀土在其中的作用进行了综述。同时讨论了目前稀土在金属增材制造应用中需要明确的几个关键基础问题。合理的稀土添加及对应的工艺调整, 除了能够优化增材制造金属材料的显微组织和性能, 还可能进一步拓展增材制造可加工材料体系的范围。

关键词: 金属增材制造; 稀土; 冶金缺陷; 晶粒细化

中图分类号: TG669

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)09-3510-14

美国材料实验协会(ASTM 52900)对增材制造的定义十分宽泛, 相对传统的减材制造, 根据 3D 模型以某种方式使材料直接结合形成构件的制造方法统称为增材制造^[1]。对于金属增材制造, 通常选用金属丝或者粉末为原材料, 采用高能激光束或电子束为热源, 其中以金属粉末为原材料, 热源为激光的工艺居多^[2-7]。

目前应用最为广泛的粉末基金属增材制造技术主要有 2 种, 即粉末床熔化(powder bed fusion, PBF)和直接能量沉积(directed energy deposition, DED)^[2-7]。PBF 首先将粉末平整的铺开, 根据产品的形状设计, 利用激光加热熔化需要的部分, 然后层层铺叠、逐层加热, 最终获得所需要的构件, 该方法也被称为激光选区熔化(selected laser melting, SLM)。直接能量沉积(direct energy deposition, DED)是在材料沉积的同时加热, 使材料熔化, 而不是等材料堆好后再进行熔化。对于粉末基金属增材制造, DED 在送粉的同时加热, 喷头会按照 3D 模型的要求移动, 通过层叠的方式构建出所需形状的构件。DED 实际上是也多种增材制造工艺的统称, 包括: 激光近终形成型(LENS)、直接能量沉积(DMD)、3D 激光熔覆等。其中激光熔覆(laser cladding, LC)也称为激光熔敷, 是利用激光将基体表面的熔覆材料及部分基体同时熔化, 从而形成紧密冶金结合的一种表面处理方式^[8,9]。激光熔敷广泛用于工件表面处

理(防腐、耐磨等)和修复再制造。需要注意的是, 与通常理解的增材制造(也即 3D 打印)技术不同的是, 激光熔覆的熔覆层通常不要求形状复杂的三维形状。但是 DED 和 PBF 制备的增材部分是所需的工件, 而激光熔覆制备后的基体和熔覆层均为所需的服役件。因此激光熔覆件不仅需要考虑熔覆层, 还需要考虑熔覆层同基体的结合、两者之间的成分稀释等情况。

尽管上述几种增材制造技术在原材料、工艺上具有各自的特征, 但都有一些共性的特征: 快速加热、微熔池快速凝固、温度梯度极大^[10,11]。增材制造微熔池的冷却速度可达 $10^3 \sim 10^8$ K/s, 熔池内的温度梯度高达 10^6 K/m^[10,12]。对于多层立体制备的 DED 和 PBF, 部件还要经受临近或者上下层熔化造成的重熔和重新结晶, 经历十分复杂的热履历。此外, 在激光增材制造中, 由于高的热毛细管效应导致的马兰戈尼对流十分强烈, 导致熔池呈现典型的非稳定。

显然增材制造过程的凝固和相变同平衡条件下截然不同, 因此最终形成的相组成和组织也不同程度的偏离热力学平衡态^[7,10,12]。增材制造形成尺寸仅有微米尺度的微熔池, 冷却又极快, 因此组织通常较为细小。根据经典凝固理论, 较高的温度梯度 G 与长大速度 R 的比值 (G/R) 比有利于形成柱状晶, 反之有利于形成等轴晶^[13]。尽管增材制造的熔池较小, 但由于熔池不同区域 G 和 R 的差异较大, 加之复杂的对流, 金属

收稿日期: 2021-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(51761034); 内蒙古自然科学基金(2021MS05010)

作者简介: 李一鸣, 男, 1982 年生, 博士, 副教授, 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 内蒙古 包头 014010, E-mail: liyiming@imust.edu.cn

增材制造的显微组织虽然细小但并非完全均匀, 往往呈现柱状晶和等轴晶混合的情况^[4,10,12,14]。此外, 在多层熔化过程中前一层会发生部分重熔, 凝固组织可以直接在前一层金属上长大, 而不需要重新形核, 即发生外延生长。由于朝向前一层的温度梯度更大, 在一定工艺下外延生长甚至可以延续贯穿数层, 形成显著的柱状晶。尽管微熔池使柱状晶截面较为细小, 但轴向尺寸会显著大于截面尺寸, 甚至可达数百微米^[10,12]。由于凝固过程存在晶体学上优先生长的方向(对于立方晶系为 $\langle 001 \rangle$, 六方晶系为 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$)^[15], 方向性的温度梯度和外延生长会造成很强的晶体学织构, 各向异性显著^[16,17]。总体上, 与传统工艺相比, 金属增材制造部件的显微组织有如下特征: 非平衡、细小、多尺度、取向度高。

相对传统减材制造技术, 增材制造是一种颠覆式的制造方法, 其优点是: 省材、灵活、定制化; 可用于制造传统工艺无法生产的形状、结构复杂的构件; 大大节省零件的生产周期^[3-5]。增材制造, 特别是DED方法十分适用于材料修复、表面处理和功能梯度材料的制备, 这大大拓展了复合材料和梯度材料的开发和应用前景^[18]。由于微熔池和快的冷却速度, 增材制造也为非平衡组织材料(如超细晶合金和非晶合金)的制备, 提供了新的方法和思路^[7]。增材制造金属材料的组织相对传统工艺更加细小, 通常强度更高^[12,18], 为金属结构材料强韧化调控提供了更大的可能。

由于工艺特点, 增材制造同样面临一系列的挑战。主要包括: (1) 可打印材料体系的匮乏。目前能够适用于激光增材制造的金属材料体系十分有限, 主要集中在不锈钢(316/304 不锈钢)、工具钢(H13)、纯钛、Ti6Al4V、AlSi10Mg、Ni基高温合金等体系。很多传统金属材料体系在增材制造过程中极易开裂或者形成大量缺陷, 成形性不好, 并不适用于增材制造^[7,19]。(2) 目前增材制造技术还难以做到传统冶金工艺下杂质元素(例如O、S等)的控制水平, 加之金属粉末之间存在间隙和粉末本身的气孔、氧化等缺陷, 在增材制造极快的熔化和冷却过程中难以避免会存在孔隙、夹杂等冶金缺陷, 使增材制造产品的冶金质量和致密度不及传统工艺^[20-23]。(3) 由于采用方向性扫描方以及由于外延生长造成的晶体学织构, 增材制造的显微组织和性能往往存在较强的各向异性^[22,23]。(4) 由于增材制造材料显微组织的上述特点, 目前增材制造金属材料的强度可以达到甚至超过传统工艺的水平, 但韧性和疲劳性能却仍同传统工艺存在差距^[7,10,12,24]。

1 稀土在金属增材制造中的作用

为了改善金属增材制造产品冶金缺陷多、致密度差和容易开裂等问题, 进一步提高韧性和疲劳性等性能, 研究者尝试通过优化工艺、调整成分等手段进行改进, 并取得了显著的效果^[17,19,25,26]。尽管如此, 由于增材制造过程特殊的熔池和温度场特征, 一些问题诸如明显的柱状晶、熔池不同部位组织的不均匀性、冶金缺陷等问题仍难以避免。在钢铁、铝合金、钛合金等金属材料的传统凝固和焊接时添加稀土是改善其组织和性能的有效方法^[27-31]。通过在原料粉末中原位添加一些有益的合金或者化合物颗粒是潜在改善增材制造金属组织和性能的可行方法。例如Martin^[32]等研究报道在铝合金中添加 ZrH_2 可以有效促进凝固过程中的形核, 因此显著细化晶粒, 并抑制裂纹。近年来, 在金属增材制造过程中通过添加稀土化合物改善产品质量也受到了广泛关注^[33]。在传统冶金中, 稀土可能起到净化液相金属、改善夹杂、细化晶粒等作用^[34-36]。这些作用在增材制造过程中可能仍然存在, 以下围绕金属增材制造中添加稀土的作用进行综述。

1.1 抑制裂纹

裂纹是金属增材制造产品中最主要的缺陷。裂纹产生的原因及其影响因素较为复杂, 通常认为增材制造过程中极快的加热和冷却速度会引起非常大的热应力, 这是造成裂纹产生的最主要原因^[23,37]。增材制造过程中的热裂纹同所用材料本身的热裂敏感特征密切相关。为了获得更好的增材制造成形性, 希望材料具有更窄的凝固温度区间, 较好的高温韧性等^[38]。对于激光熔覆, 裂纹与基体和熔覆层之间导热系数和膨胀率的差异越大, 越容易导致裂纹^[39]。此外, 材料的显微组织对裂纹的萌生和扩展也有重要影响。例如文献研究发现脆性较大的第二相是裂纹的萌生点和容易发生扩展的地方^[40,41]。因此, 裂纹的严重程度同组织的相组成、尺寸、分布和显微形貌均有密切关系。一些低熔点的第二相或者共晶组织在凝固过程中容易造成界面处开裂, 形成液化裂纹, 这在某些熔覆材料中被认为是最重要的开裂机制^[42]。诸多文献研究报道增材制造过程中由于外延生长形成贯穿数层的柱状晶具有更大的热应力, 晶间结合力不够; 柱状晶同时伴随凝固织构, 造成材料力学性能的各向异性加剧, 这些都会促使裂纹的产生和发展^[19,32,43,44]。同样不可忽视的是, 增材制造过程组织中的一些其他缺陷, 例如孔洞和尺寸较大的夹杂物割裂了组织之间的紧密结合, 是裂纹容易扩展的重要原因^[23]。

通常采用调整工艺参数、优化材料组分、基体预先加热以降低温度梯度等方式来抑制裂纹产生^[23]。此

外，研究发现在增材制造铝合金^[45,46]、钛合金^[47,48]、镍基合金^[49-51]、铁基合金^[52-54]等不同材料体系中添加一定量的稀土化合物也能够有效减少裂纹。Liu 等^[55]在激光熔覆钛合金中添加了 CeO₂，通过添加前后裂纹的对比可见添加 CeO₂ 降低裂纹的效果非常显著，如图 1 所示。有关稀土化合物添加抑制金属增材制造部件裂纹的作用机制，主要包括：

(1) 提高熔池的流动性来改善润湿性

Wang 等^[56]在铝合金表面激光熔覆的 Ni60 合金中添加 La₂O₃、Y₂O₃、CeO₂ 后可以观察到熔覆道明显更加平滑，裂纹显著降低；作者认为添加稀土提高了熔池的流动性，改善了熔覆层和基体的润湿性，使金属熔体中的气体更容易逸出，从而减少了气泡和裂纹等缺陷。Wang 等^[57]通过流体熔铸试验研究发现，在镁

合金中加入适量稀土能够提高流动性。Wang 等^[58]通过润湿性实验也证明，加入不足 1wt% 的稀土后，能够较为明显提高 Al-Mg-Si 合金在铝合金基体上的润湿性，并认为稀土主要起到表面活性剂的作用，降低了表面张力。Wang 等^[59]研究报道在激光熔覆铁基合金中添加稀土后熔道变宽、变浅，并认为是由于稀土降低了熔体黏度，从而提高了流动性。Ding 等^[60]在激光熔覆 Co 基合金中添加 CeO₂ 后可以观察到熔道更加平滑、缺陷更少的表面形貌，如图 2 所示。流动性的提高除了降低气孔等缺陷，还能够提高不同熔化层之间的润湿性，这对于既需要熔覆层也关注基体的激光熔覆更为重要。熔覆层与基体之间润湿性的提高，有利于基体和熔覆层之间的冶金结合。这是在激光熔覆层中添加稀土化合物后裂纹有效降低的重要原因。

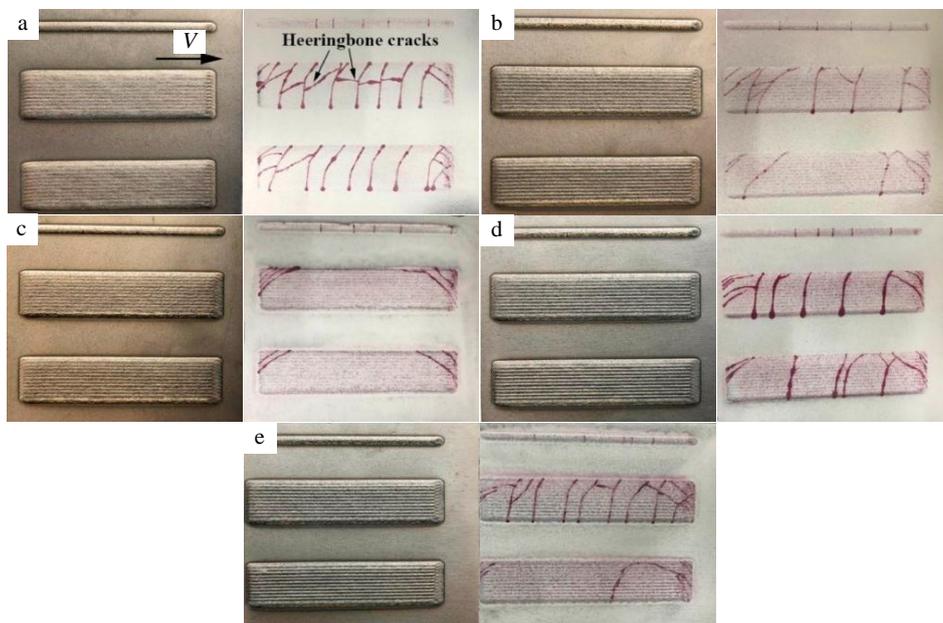


图 1 钛基熔覆层中添加不同含量 CeO₂ 后的表面形貌和裂纹分布情况

Fig.1 Surface morphologies and distributions of cracks of Ti-based laser cladding coatings with different CeO₂ contents^[55]: (a) 0wt%, (b) 1wt%, (c) 2wt%, (d) 3wt%, and (e) 4 wt%

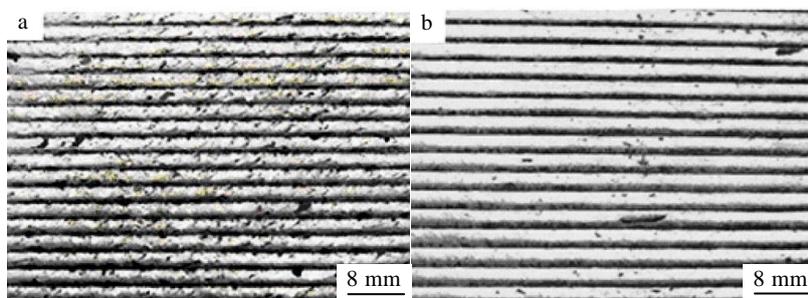


图 2 钴基复合熔覆层中添加不同含量的纳米 CeO₂ 后的表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Co-based composite laser cladding coatings with different nano-CeO₂ contents^[60]: (a) 0wt% and (b) 1.5wt%

(2) 改善显微组织来提高冶金质量

有研究者认为稀土添加后可以促进柱状晶向等轴晶转化(CET)并细化晶粒,这同样对抑制裂纹起到积极作用。文献研究发现激光熔覆钛基^[61]和铁基合金^[62]中添加稀土化合物能够使裂纹降低,原因是组织得到细化,起到了阻碍裂纹扩展的作用。Tan 等^[63]利用EBSD 研究发现选区激光熔化 AlSi10Mg 形成柱状晶内部的取向梯度显著、应力集中较大;添加 LaB₆后使组织由柱状晶向等轴晶转化,有利于抑制裂纹,如图3所示。除此之外,一些研究报道稀土添加还具有均匀和优化组织的作用。例如 Farahmand 等^[64]研究发现添加 La₂O₃可以提高 Ni 基熔覆层中 WC 颗粒分布的均匀性,避免了硬相 WC 的聚集,有利于降低裂纹敏感性。Liu 等^[55]在激光熔覆 Ni60 复合碳氮化物中添加 CeO₂不仅可以细化组织,同时使 TiC 由树枝状变为颗粒状,降低了应力集中,有利于降低裂纹敏感性。Yin 等^[65]在铁基激光熔覆层中添加 Y₂O₃降低了晶界处的第二相含量,抑制了晶界处薄弱的结合,从而减少了裂纹形成。

稀土元素与液态金属中 O、S 的亲合力很强。虽然增材制造中通常加入高熔点的稀土氧化物,但研究表明在高能激光辐照下稀土氧化物会发生分解,稀土元素会进入到液态金属中。这些稀土元素会同 O、S 及其他有害元素重新结合,净化基体金属、变质夹杂。Feng 等^[66]在 Ti6Al4V 基体上熔覆 Ti-Al-B 基复合涂层中添加 LaB₆,发现 LaB₆分解并与 O 反应形成了 La₂O₃,对比未添加样本,发现添加 LaB₆使熔覆层氧含量降低。Wang 等^[67]研究表明在镍基熔覆层中加入 CeO₂和

La₂O₃可以降低夹杂物的含量。Weng^[68]等发现在 Ni/WC 复合熔覆层中添加 La 能够脱氧、净化组织,可以有效减少孔洞,有利于预防裂纹出现。稀土在传统工艺中变质夹杂物的作用已有大量报道,在增材制造中也普遍认为应存在相同的作用,但有针对性、确切的实验或者理论研究还很少。

(3) 其他作用

Fayaz 等^[69]通过数值模拟,结合材料的热物性参数(热容、密度、熔点、有效吸收系数等),计算了添加 CeO₂对钢基体上熔覆镍基合金热应力分布的影响,发现添加 CeO₂有利于热应力降低,并认为这将有利于抑制裂纹。考虑到该研究并未涉及显微组织或者冶金质量的因素,说明很可能 CeO₂本身的热物性特征即可起到降低残余应力的作用,但其中蕴含的材料学机制还不清楚。Liu 等^[55]在激光熔覆钛基复合材料中添加 CeO₂后,发现熔池宽深比降低,有利于熔覆层同基体的冶金结合,并认为这是因为 CeO₂有利于激光能量的吸收。类似的,Zhang 等^[70]发现在 CrTi 复合激光熔覆层中加入 CeO₂后能够提高熔覆层熔池深度,由于熔化深度增加提高了基体同熔覆层的冶金结合,从而有利于减少裂纹。Shuai 等^[71]在激光选区熔化 Zn 合金中添加 Nd 能有效地提高表面质量,减少孔洞,其原因在于 Nd 添加后促进激光能量吸收,降低了熔池温度,减少了熔融 Zn 的沸腾和挥发。除此之外,有研究者认为添加稀土化合物后,能够提高结晶潜热,缩短凝固温度区间,从而减少裂纹敏感性^[62,64]。

大量研究结果无疑证实了稀土对金属增材制造过程中的裂纹形成能够起到有效的抑制作用。但其中作用机制较为复杂,同材料体系、稀土添加形式和添加量以及所用增材制造方法均有密切关系。

1.2 细化和均匀化组织

细化晶粒是很多金属材料制造过程中所期望的。尽管金属增材制造过程中的熔池较小,但由于层间重熔造成的外延生长,其组织甚至可以长大至毫米级^[72]。此外,由于熔池不同部分冷却条件和对流的差异,组织尺寸在熔池不同部位存在较大差异^[12]。几乎所有涉及稀土复合的增材制造研究工作都表明稀土添加后会产生或多或少的组织细化和/或等轴化的作用,使组织更加均匀。总结文献中关于稀土细化、均匀化组织的作用机制包括:

(1) 稀土元素的溶质作用

凝固过程中溶质在固-液界面前液相中富集/贫化会造成成分过冷,在该过冷区形成新的晶核,一方面会增加形核率,另一方面也会阻碍原先形成晶核的长大,从而细化晶粒,称为溶质的生长抑制作用,简

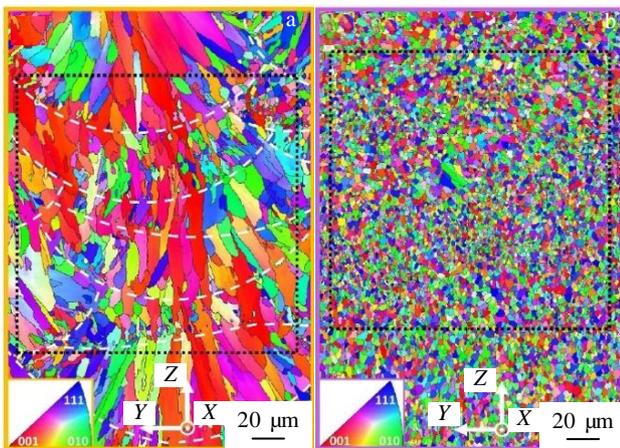


图3 AlSi10Mg 中添加 LaB₆后的 EBSD 照片

Fig.3 EBSD orientation images of the AlSi10Mg without (a) and with LaB₆ addition(b)^[63]

称溶质作用。生长抑制因子(growth restriction factor, GRF 或称 Q 值)是评判溶质作用最重要的因素^[73]。在二元合金系中, $Q = mC_0(k-1)$ ^[73], 其中, m 为二元相图中液相线的斜率, $K/(wt\%)$; C_0 为溶质元素的浓度, $wt\%$; k 为溶质元素平衡分配系数; Q 值的物理意义是溶质富集/贫化造成的成分过冷的形成速率, 其值越大, 意味着晶粒会越细小, Q 的单位为 K 。通过成分设计引入高生长抑制溶质以获得细小的等轴晶在增材制造中受到了研究者的重视。例如 Zhang^[25]等在增材制造纯钛中添加适量 Cu, 利用 Cu 的高生长抑制作用实现了柱状晶向等轴晶的转化并显著细化了组织, 使强韧性显著提高。Zhang 等^[74]通过计算并选择生长抑制因子较大的 Ti 元素, 在 SLM 成形 Al-Cu-Mg 合金中实现了粗大柱状晶向细等轴晶的转化并显著降低了裂纹的产生。

稀土元素原子半径较大, 加之稀土在很多金属中的固溶度都非常低, 因此凝固过程中稀土原子会富集于凝/固界面前沿的液相中, 这在传统熔铸工艺下已有大量研究^[75]。Zhang 等^[76]总结了稀土元素(La、Ce、Y)在激光增材制造 Ti 基二元合金中的生长抑制因子 Q 值的计算结果, 认为 La、Ce、Y 的 Q 值较大, 有利于 β -Ti 由柱状晶向等轴晶转变, 均匀组织并细化晶粒^[76]。Tian 等^[77]对于 Fe 基合金, 研究也表明 Ce、La 在其中的 Q 值仅次于 Ti、Zr 且大于 Nb、V。目前金属增材制造中通过添加稀土(La、Y、Ce)化合物使组织细化已有大量相关报道, 诸多研究者将其中的原因归咎于稀土化合物分解后液态金属中溶入稀土原子的溶质作用^[47,49,53,56,61,77-81]。但需要注意的是, 计云萍等^[82]研究发现稀土的溶质作用与合金熔液中溶质的含量成正比, 若以溶质形式存在的稀土含量极少, 其溶质作用很难发挥作用。此外, 在增材制造过程中, 因其自身工艺特点造成的热过冷很大, 因此, 只有 Q 值相对较大的溶质才可能在此条件下发挥溶质作用, 相关研究尚需深入开展。

(2) 稀土化合物的异质形核作用

异质形核质点可以促进形核, 从而起到等轴化组织并细化晶粒的作用, 这在传统冶金过程中已有很多有效、可行的工程应用。其根本原因在于形核质点同晶核之间界面能的降低, 减少了形核的阻力。作为有效的形核质点需要在晶核形成之前能够在液相中稳定存在, 同时与晶核之间有良好的润湿性或者有良好的晶体学原子匹配, 以获得尽可能低的界面能^[83,84]。

对于金属增材制造, 有诸多研究者认为添加稀土后组织细化的原因是形成稀土化合物的异质形核作用。通常认为增材制造过程中稀土化合物加入后可能

发生分解, 但由于稀土元素同 O、S 等元素很强的结合力, 在凝固开始前, 这些重新形成的热力学稳定的稀土化合物已经存在于液态金属中^[55,85]。Lu 等^[86,87]采用 DED 方法制备添加了 La_2O_3 的 NiTi 合金, 发现添加 La_2O_3 显著促进柱状晶向转变为等轴晶, 且在制备合金中发现了大量的 La_2O_3 颗粒。通过二维错配度理论计算 La_2O_3 和主相 NiTi 之间的错配度值小于 10%, 加之凝固过程中 La_2O_3 远早于 NiTi 形成, 因此 La_2O_3 是可行的异质形核核心, 两者之间具有特定的晶体学位向关系, 能够起到柱状晶向等轴晶的转化和细化晶粒的作用^[87]。Birmingham 等^[88]在电弧增材制造 Ti6Al4V 中添加溶质 Zr 以及 La_2O_3 颗粒, 发现添加 Zr 可以有效细化组织, 但无法消除柱状晶; 但 Zr 和 La_2O_3 联合添加后可以获得等轴晶并有效细化晶粒。利用边-边匹配晶体学模型计算二者的晶体学匹配并预测了二者的位向关系, 认为 La_2O_3 是有效的异质形核核心。Tan 等^[63]在 SLM 成形 AlSi10Mg 中添加了纳米级 LaB_6 颗粒后可以实现柱状晶向等轴晶的转化并细化了晶粒。通过晶体学计算表明 LaB_6 同 Al 之间有较好的晶体学匹配, 可以作为有效的异质形核核心, 并得到了实验证实(如图 4 所示)。研究还发现由于大量 LaB_6 第二相随机的分布, 使依附其上形成的晶核取向也呈现随机状态, 降低了激光熔化后构件的各向异性^[63]。类似的结果还见于诸多报道, 例如 Liu 等^[81]报道 CeO_2 可以细化激光熔覆铁基合金中 NbC 的尺寸, Feng 等^[66]报道 La_2O_3 可以有效细化激光熔覆钛基复合材料中的 TiB 相, 张天刚等^[89]报道 Y_2O_3 可以作为激光熔覆钛合金中 Ti_2Ni 、TiC 和 TiB 的有效形核质点。

(3) 钉扎阻碍长大

钉扎晶粒长大是材料学中细化晶粒的重要手段。其中稀土化合物的钉扎作用在传统冶金和粉末冶金工艺下也已有较多的验证和报道^[90]。在增材制造过程中, 诸多研究发现稀土化合物同样可以起到相同作用, 特别是稀土化合物可以在增材制造的热循环中稳定保持, 起到钉扎晶粒长大、细化组织的作用。Kim 等^[91]在激光熔覆 Zircaloy-4 合金中添加 Y_2O_3 , 并在随后的高温性能测试中发现 Y_2O_3 可以在 1000 °C 下稳定保持尺寸不变, 有利于高温下组织和性能的稳定。Zhang 等^[70]在激光熔覆钛基复合材料中添加 CeO_2 后, CeO_2 分解重新形成的 CeO_2 和 Ce_2O_3 主要分布在晶界和相界面处, 认为其能够起到钉扎晶粒长大的作用。张志强等^[92]在同轴送粉激光熔覆钛基熔覆层中添加 CeO_2 后其主要分布在晶界面处, 钉扎晶界迁移使组织细化。Lu 等^[86,87]研究报道在 DED 制备的 NiTi 合金中添加 La_2O_3 后部分 La 形成 LaNi 相, 分布在主相晶界面处, 阻碍了

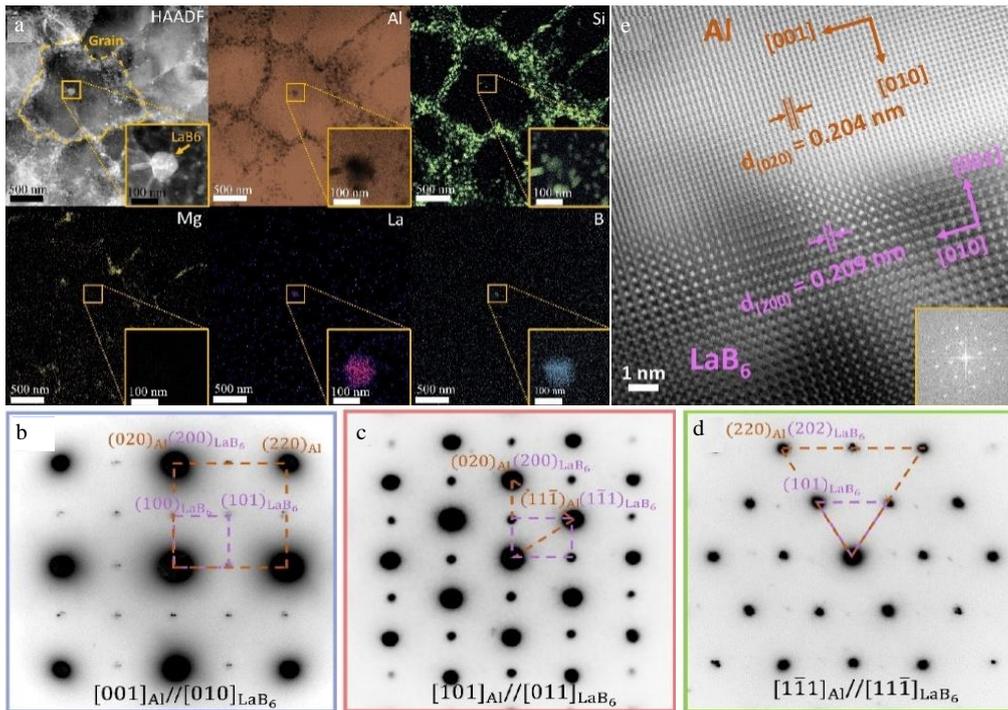


图 4 AlSi10Mg 中 Al 和 LaB₆ 的 TEM 高角环形暗场(THAADF)像和元素面分布以及对应的不同晶带轴下 Al 和 LaB₆ 的选区电子衍射花样和高分辨 TEM 像

Fig.4 TEM high angle annular dark field (THAADF) image and element mappings of Al and LaB₆ (a) for AlSi10Mg alloy; corresponding SAED patterns of Al and LaB₆ under various crystallographic axis (b-d); HTEM image (e)^[63]

凝固组织的长大，起到钉扎晶粒长大的作用，并认为是组织细化的重要原因。

毫无疑问，在增材制造中添加稀土实现柱状晶向等轴晶转化并细化晶粒是稀土的重要作用。需要注意的是，其作用效果及机制在不同研究报道中存在差异。甚至一些研究工作报道添加稀土化合物前后组织尺寸没有改变，说明稀土并不能起到细化组织的作用^[68]。此外，很多研究者提到上述几种作用机制可能共同存在，但不同机制的效果大小还不清楚，这可能同材料体系、增材制造工艺和稀土的加入形式及加入量等因素都密切相关。

1.3 性能优化

添加稀土因降低了裂纹并改善了组织因此对于材料服役性，例如力学性能、耐腐蚀性、抗氧化性、生物相容性等均可能起到不同程度的改善。增材制造部件性能的影响因素较为复杂：通常认为稀土化合物添加后硬度、耐磨性提高的主要原因在于组织的细化和夹杂、气孔等缺陷的降低^[56,61,64]；耐腐蚀性的改善在于组织均匀性的提高^[52]。此外，也有研究者推测稀土起到净化晶界的作用^[59]，并使氧化膜更加致密^[93]，因而会改善力学性能和耐腐蚀性能。一些研究报道性

能改善也可能由于添加稀土起到优化相组成的作用。例如 Shuai 等^[71]在选区激光熔化 Zn 中添加 Nd，结果表明由于形成 Zn-Nd 第二相的强化作用，强度提高了接近 1 倍。蒋海兵等^[94]在激光熔覆生物陶瓷涂层中添加 Y₂O₃-CeO₂ 能够促进生物相容性好的羟基磷灰石相的含量，从而具有更好的生物活性。在一些研究工作中，稀土添加后的性能提升的效果十分显著。例如王成磊等^[95]在激光熔覆 Ni60 中添加 Y₂O₃，由于组织细化和缺陷降低，其在 H₂SO₄ 和 NaCl 中的耐腐蚀性均提高超过 4 倍。张光耀等^[96]在激光熔覆 Ni60 中添加 CeO₂，降低缺陷并细化组织，使耐磨性能提高了 1.6 倍。

尽管经过工艺优化后增材制造金属部件的组织较传统工艺更加细小，但由于不可避免的冶金缺陷，其力学性能仍有待于改善^[20-24]。Kenel 等^[97]研究对比了直接能量沉积和放电等离子烧结制备的 Y₂O₃ 强化 TiAl 合金的力学性能，结果表明 Y₂O₃ 添加后提高了强度和抗氧化性；但由于孔隙的存在，直接能量沉积相较放电等离子烧结后的材料更容易发生断裂。此外值得关注的是，诸多研究报道添加过量的稀土化合物反而会恶化力学性能，具体讨论见 2.3 节。

2 稀土在金属增材制造应用中的几个基础问题

有效、经济地通过添加稀土提高增材制造产品质量的前提是对其中作用机制的深入认识。大量研究工作都表明稀土的添加形式、添加量对增材制造产品质量有重要影响。此外，添加稀土后的工艺参数可能不同于原工艺参数，需要探索相应的工艺参数。以下从科学和工程角度出发，讨论了增材制造中添加稀土过程中还需解答的几个关键基础问题。

2.1 稀土对熔池特征的影响

增材制造过程中材料对光源(通常为激光)的吸收决定其能量输入，是影响产品质量的关键因素。即使不涉及稀土化合物添加，该问题也被认为是增材制造面临的关键基础问题之一^[2,7,10]。尽管没有直接的实验验证，一些研究者认为添加稀土后能够促进材料对激光的吸收，有利于熔池温度的提高^[71,98]。这一看法的间接证明是添加稀土化合物后熔池深度会变深^[59,70,80,99]，如图 5 所示^[70]。Li 等^[98]研究认为加入纳米级 CeO₂ 能提高激光熔覆过程中熔覆层的激光吸光率的原因是增加了颗粒之间的接触，减少空隙对热输入的隔绝，从而使热导率提高^[98]。但也有一些不同的论点，例如 Salman 等^[100]研究发现在相同工艺条件下加入 CeO₂ 的 SLM 成形 316 不锈钢中未熔现象显著增多，并认为是由于 CeO₂ 吸收了激光能量，使 316 不锈钢粉末吸

收的能量降低。上述研究结果关于稀土化合物本身更容易吸收激光辐照能量的结果是一致的，但对于熔池温度的影响却是相悖的。其原因可能同稀土氧化物的加入量和分布均匀性有关，但确切原因还不清楚。除此之外，一些研究认为添加稀土化合物能够提高熔化潜热，导致熔池温度降低，并认为这是激光熔覆过程中添加稀土化合物后稀释率降低的重要原因^[62,64,67]。Bermingham 等^[88]通过电弧增材制造过程中冷却曲线的监控，发现 Ti6Al4V 中添加 La₂O₃ 后未出现再辉现象。这些现象说明稀土化合物对激光能量输入及熔池特征存在不容忽视的影响。掌握稀土化合物对熔池温度的影响规律对于优化增材制造产品质量有实际意义。但是由于直接测量激光吸收以及熔化温度变化十分困难，目前还未见直接实验验证。

除了熔池温度，液态熔池的形状、流动性、表面张力、传质对流等因素对增材制造的冶金结合、显微组织、内部缺陷和尺寸精度均有重要影响。前述已经提及，诸多研究认为稀土化合物添加能够改善液态金属的流动性，提高润湿性。添加稀土能够提高液态金属流动性和润湿能力的结果在传统冶金流程中也被报道，其原因被认为是稀土降低了熔池的表面张力^[57,58]。Wang 等^[59]统计了激光熔覆工艺下添加 CeO₂ 前后的熔池尺寸特征，发现添加后熔池变宽变浅。但 Bermingham 等^[101]在电弧增材制造 Ti6Al4V 合金的研究中发现，

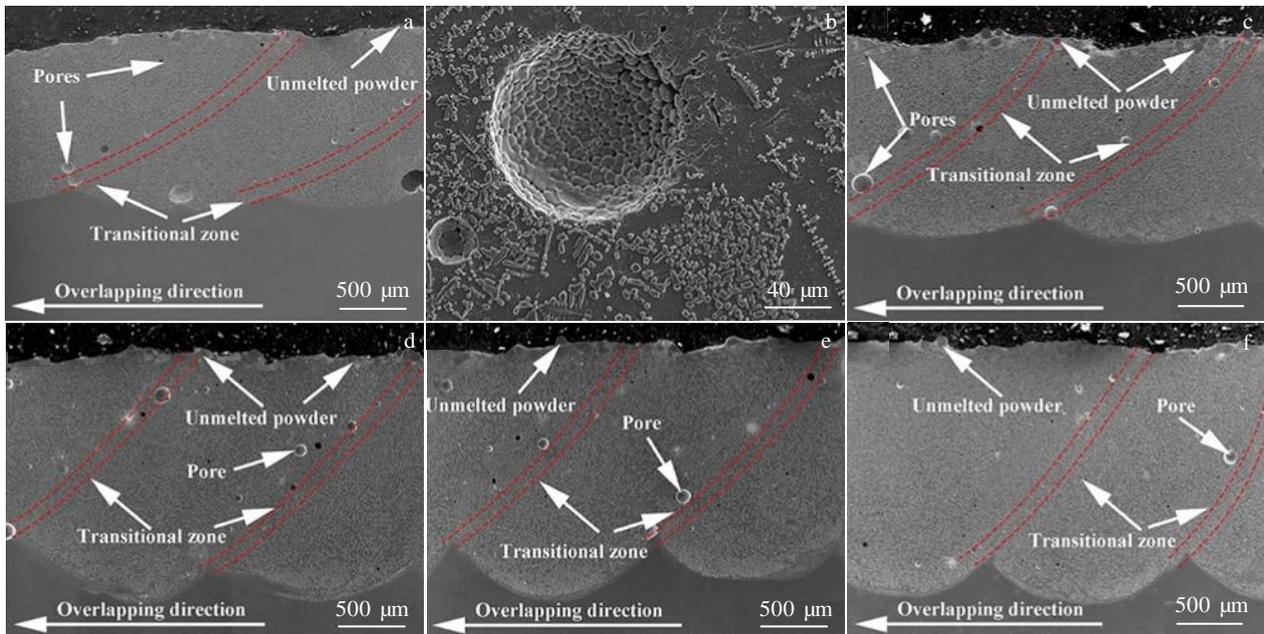


图 5 钛基复合熔覆层中添加不同含量 CeO₂ 后的熔池形貌

Fig.5 Morphologies of melting pools of Ti-based laser cladding coatings with different CeO₂ contents^[70]: (a, b) 0wt%, (c) 1wt%, (d) 2wt%, (e) 3wt%, and (f) 4wt%

添加 LaB_6 后熔池宽/深显著降低, 表面起伏增大, 如图 6c 所示。类似的现象在添加 La_2O_3 的电弧增材制造 Ti6Al4V 合金^[88](图 4c)和其他钛合金^[102]中也有报道(图 1a)。熔池形状的起伏和宽/深降低说明表面张力提高了, 这同以往的观点截然不同。增材制造工艺由于高的热毛细管效应导致熔池中马兰戈尼对流十分强烈, 熔池呈现非稳定特征^[10]。对流和表面会造成相互的影响效应。Bermingham 等^[101]借鉴了之前在钢中的一些研究结果, 认为表面活性元素反而会导致表面张力随温度升高而升高, 其热表面张力梯度 $d\gamma/dT$ 反而变为正值(通常金属熔体的表面张力均随温度升高而降低, $d\gamma/dT$ 为负值), 这造成马兰戈尼对流发生从底部先开始冷却区域向顶部温度较高区域的流动, 从而造成熔池变深、变窄。目前的报道^[88,101,102]基本都是通过间接的实验观察来支持添加稀土会导致熔池表面张力的升高。但这是否同添加稀土促进金属熔体流动性的观点矛盾, 还有待于深入研究。一些基础的试验工作, 例如黏度测试、流动性试验、导热率和熔池温度的准确监测及模拟计算等, 将有助于进一步澄清稀土对熔池的作用机制。

2.2 稀土化合物在增材制造过程中的存在状态及演变规律

稀土化合物添加改善裂纹、净化组织、细化晶粒的作用都同其添加量及存在状态密切相关。研究认为

稀土化合物(包括高熔点的稀土氧化物)在激光的辐照下会发生全部或部分分解。对于稀土氧化物, 其分解过程为: $\text{REO}_x \rightarrow \text{RE}(\text{liquid}) + \text{O}_2$ ^[55,85,103]。稀土氧化物分解后可以形成不同的金属间化合物; 也可能与液态金属中的氧结合重新形成稀土氧化物。一些研究工作认为稀土氧化物可能有部分未分解的残留^[60,100,104]。除此之外, 也有稀土化合物在增材制造中没有发生分解的案例。例如 Tan 等^[63]报道添加 LaB_6 在激光选区熔化前后仍保持一致。一些研究发现稀土化合物在增材制造过程中有尺寸和形貌的变化^[88,100]。此外, 在激光增材制造中, 由于熔池中的对流十分强烈, 加之稀土氧化物通常密度较小, 因此有研究者认为这些氧化物会以类似浮渣的形式浮于熔液表面并被吹走(增材制造中通常设置有不同形式的风墙用于吹走打印过程中的烟气)^[68]。同时, 对流还会受到重力、浮力和表面张力影响, 因而稀土化合物的分布形态同熔池对流情况密切相关。这可能是一些研究中稀土化合物在部件中特定区域发生团聚或者偏聚的原因^[66,105]。除了形成氧化物, 稀土还可能形成多种金属间化合物, 例如文献报道中形成的 Al_4La 、 CeNi_5 ^[56], Ce_2Ni_7 ^[60], CeFe_2 、 CeNi_2 ^[99], YB_{12} ^[25], YAl_3 ^[95]等。李亚敏等^[106]在激光熔覆 Inconel718 中添加 La_2O_3 , 发现存在 La_2Ti 、 LaNi_3 等多种稀土化合物相。Yue 等^[107]在等离子熔覆 17Cr2NiSiMo 中添加 Y_2O_3 , 并发现 Y 倾向于同 SiO_2

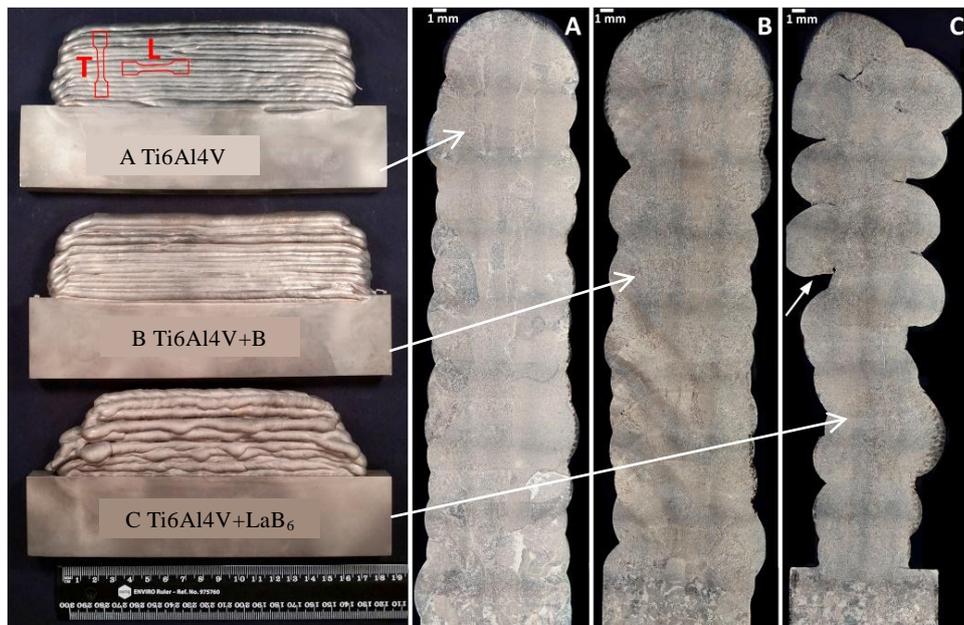


图 6 电弧增材制造 Ti6Al4V 中添加 B 和 LaB_6 后的构件侧面形状

Fig.6 Cross sections of the wire arc additive manufactured Ti6Al4V components with B and LaB_6 (Fig.6c is an irregular morphology of the melting pool)^[101]

复合形成。Liu 等^[108]在激光直接能量沉积 17Cr2NiSi 合金中添加 Y_2O_3 ，发现 Y 倾向于形成 Si-O-Y 相。这些研究表明实际上稀土化合物在增材制造过程的存在形式及演变规律十分复杂。

对于稀土元素改善熔池流动性以及细化组织的溶质作用，其效果同熔液中溶入稀土元素的含量及存在时间的长度密切相关。对于稀土净化组织的作用，其效果也同稀土化合物是否分解、分解比例、分解后的重新化合有必然的关联。对于添加稀土的细化组织作用，根据目前的研究工作结果，异质形核是有效的细化组织机制，细化效果显著的工作可以观察到相当数量的有效形核质点存在于基体中^[48,63,86]，如图 7 所示^[86]。稀土第二相颗粒的异质形核作用除了同晶体学匹配情况有关，还同异质形核粒子的数量、尺寸、分布和形貌等因素密切相关。很显然，为了获得高的异质形核作用，需要对异质形核粒子进行必要的控制，而这同稀土化合物在增材制造过程中的演变密不可分。必然的，上述问题需要增材制造工艺上有针对性的进行调整，例如保留足够形核质点的工艺能否适合增材制造部件的成形性和致密性要求，重新化合形成的粒子是否满足晶体学匹配、尺寸和数量的要求等。除此之外，理论上异质形核能够降低形核阻力(界面能)，但仍需要一定的过冷作为驱动力。固液界面前沿存在足够的成分过冷对于促进异质形核，抑制柱状晶的持续长大有重要影响^[88]。但在增材制造过程极大温

度梯度的情况下，成分过冷的作用容易被掩盖。这可以通过成分设计中加入 Q 值较大的元素，并保证有效的异质形核核心稳定存在，同时配合工艺参数调整来实现柱状晶向等轴晶转化并细化晶粒。很显然，掌握增材制造中稀土化合物的演变行为对于设计和控制这些有益作用至关重要。同时，稀土化合物能否发挥作用以及效用如何也与增材制造的工艺特点密不可分。

2.3 稀土添加形式和添加量的优化

目前增材制造中添加的稀土化合物绝大部分为稀土氧化物。这一方面因为稀土氧化物制取较为容易，其尺寸和形貌可控技术也较为成熟。另一方面在于稀土氧化物熔点较高(以 La_2O_3 为例，熔点为 $2313\text{ }^\circ\text{C}$ ^[109])，在液态钢、钛、铝等中可以稳定存在，以便发挥作用。原则上，稀土的作用必然同其存在形式有关。例如对于异质形核作用，不同类型稀土氧化物的晶体学特征会影响其异质形核作用。但目前关于不同类型稀土化合物添加及其作用差异的研究较少。Wang 等^[56]对比了 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 CeO_2 在激光熔覆 Ni60 中的效果，认为稀土氧化物类型的变化对熔覆层组织和性能的影响不大。类似的差别较小结果还见于激光熔覆钛合金中添加 Ce_2O_3 和 Y_2O_3 的报导^[77]。但也存在不同的研究结果。Wang 等^[67,110]比较了 La_2O_3 和 CeO_2 在镍基熔覆层中枝晶的细化作用，发现 CeO_2 的作用优于 La_2O_3 ，但其原因未见报道。Zhang 等^[78]在镍基熔覆层中添加了纳米 CeO_2 和 Sm_2O_3 ，发现添加 CeO_2 后的细化效果更

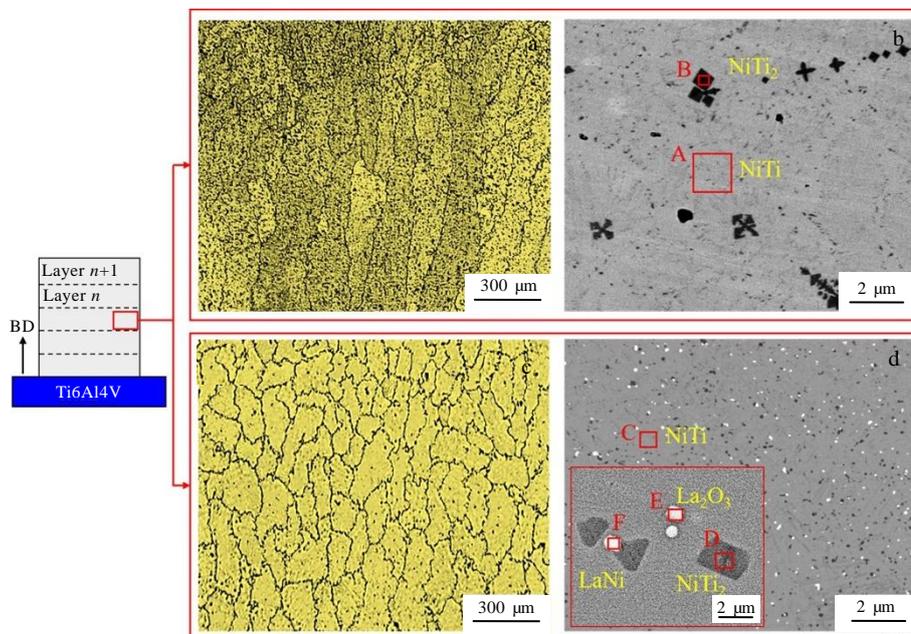


图 7 直接能量沉积增材制造 NiTi 合金中添加 La_2O_3 后的显微组织

Fig.7 OM images (a, c) and SEM images (b, d) of DMDed NiTi alloy without (a, b) and with La_2O_3 addition (c, d)^[86]

显著; 并认为原因在于 CeO_2 的吉布斯自由能更高, 提高了凝固界面的温度, 增加了凝固速度。Li 等^[111]在 Ti6Al4V 基体上激光熔覆了 CaO-SiO₂ 涂层, 对比了其中添加 Y_2O_3 和 CeO_2 的作用, 发现 Y_2O_3 的细化作用更好, 认为差异可能在于不同稀土元素对熔池流动性的作用差异。稀土化合物类型的影响理应同其作用机制密切相关, 但目前针对稀土化合物添加类型作用差异的研究还不充分, 其内在原因也尚需搞清。

除了稀土氧化物, 添加其他类型稀土化合物(例如 LaB_6 ^[63,105]), 特别是添加稀土金属的报道较少。在已有添加稀土金属的报道中, 有研究中直接添加稀土金属颗粒^[61,69,112]。通常稀土金属颗粒很容易氧化, 尽管研究中没有报道添加纯稀土金属的工艺细节, 但众所周知直接添加稀土金属颗粒对于前期粉末的准备要求非常苛刻。也有研究中在母合金中添加稀土, 随后制成合金颗粒进行打印^[113-115]。Kang 等^[115]发现添加 0.2% Y(质量分数)后合金颗粒的球形度明显优于不加和含量较低的合金, 但稀土容易形成较大尺寸的夹杂, 反而使打印后裂纹更加严重。在母合金中添加稀土后制粉可以避免直接添加稀土金属极易氧化的问题, 但增加了工艺的复杂性和可控性。理论上, 添加稀土合金也是一种可能的选择。但加入稀土合金除了考虑加入量和工艺的优化, 必须要考虑的是会引入其他合金元素, 其作用需要仔细考察, 目前还未见相关报道。

尽管稀土对于增材制造可能存在上述有益作用, 但诸多研究都发现稀土化合物的加入量存在某一最佳值, 性能优化并非随加入量的增加而单调增加。Farahmand 等^[64]报道当 La_2O_3 加入量超过 2%(质量分数)后, 激光熔覆 Ni-WC 复合熔覆层的润湿性降低, 其中的条片状碳化物数量增加, 不利于硬度和耐磨性, 并认为是因为引入了过多氧所致。Liu 等^[55]研究发现钛基复合熔覆层的裂纹随 CeO_2 含量的进一步提高反而出现恶化, 其原因在于过量 CeO_2 使材料中的夹杂物数量增加, 同时降低了熔池的流动性。类似的结果可见于文献^[65,116], 研究发现 CeO_2 加入量太少不足以抑制裂纹, 加入量过多后流动性降低导致熔覆层的裂纹增加。Ding 等^[60]研究认为过多的 CeO_2 在 Co 基熔覆层中会发生团聚、粗化, 使弥散强化效果降低, 降低了硬度; 同时过量的未熔 CeO_2 反而成为磨粒加速磨损。Savinov 等^[117]报道 DED 制备的 CoCrFeMnNi 高熵合金中添加 CeO_2 的组织中发现有尺寸高达几百微米的含 Ce 复合夹杂(如图 8 所示), 并认为其形成在于混料时部分 CeO_2 发生团聚造成的。 CeO_2 在激光辐射作用下分解为 Ce 和 O_2 , O_2 会同其他合金元素发生反应形成氧化物夹杂, 因此在 CeO_2 团聚周围形成尺

寸较大的复合夹杂^[118]。Wang 等^[67]报道加入 CeO_2 和 La_2O_3 能够始终降低激光熔覆镍基合金中的夹杂物数量, 但加入量过多反而却导致组织发生粗化。Singla 等^[118]研究发现当铁基熔覆层中添加 CeO_2 达到 6%(质量分数)后晶粒尺寸反而发生粗化, 并认为可能是 CeO_2 晶体学匹配度降低导致。类似添加过量稀土氧化物反而使组织粗化的结果还见于^[83,84,102]。Zhang 等^[104,119]发现过量 Y_2O_3 会导致熔覆层裂纹增加, 并认为是因为其中脆性第二相含量增加所致。崔朋贺等^[120]认为 Y_2O_3 本身也是脆性相, 过量 Y_2O_3 导致力学性能降低。Kang 等^[115]发现过量 CeO_2 反而使硬度降低, 认为分别是其中气孔增多、流动性变差所致; 研究还发现过量 CeO_2 加剧了熔覆层的稀释率, 认为是吸收了更多激光能量, 熔池温度过高所致。Sun 等^[103]也报道过量 CeO_2 加入导致激光熔覆层中气孔和夹杂物增多, 并在断口中发现残留的 CeO_2 。类似的结果可以见于文献^[121-123]。Tan 等^[105]报道选区激光熔化中 LaB_6 会在熔池边界富集, 降低了延伸率, 并提出需要仔细控制其加入量。Gu 等^[112]发现激光熔覆高熵合金中 Y 加多后耐腐蚀性变差, 认为可能是晶格畸变增大所致。

由于增材制造中添加的稀土化合物多数为氧化物, 因此加入量过多势必会引入过量的氧含量, 从而失去了原本的净化作用, 使夹杂物数量增加。Wang 等^[57]关于稀土对镁合金流动性影响的研究也表明, 当加入量不大 1%(质量分数)以前时会促进流动性; 但加入量更大后, 变化是复杂, 其原因可能是稀土同氧形成氧化物降低了流动性。需要注意的是, 在诸多报道中关于性能出现拐点的稀土化合物加入量有较大差

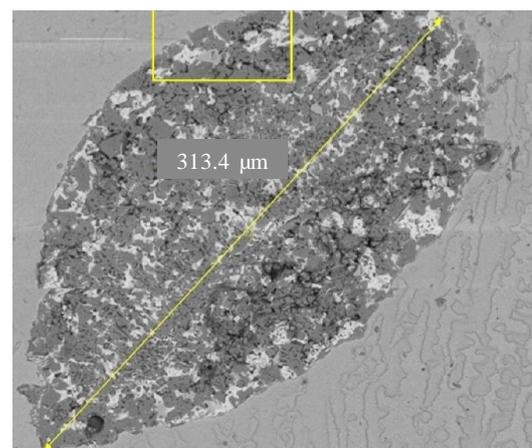


图 8 直接能量沉积增材制造 CoCrFeMnNi 合金中添加 CeO_2 后粗大的团聚 CeO_2

Fig.8 Coarse CeO_2 particles of directed energy deposited CoCrFeMnNi alloy with CeO_2 addition^[117]

异。例如张光耀等^[124]研究发现 Ni60 熔覆层中加入 5%CeO₂(质量分数)仍起到性能优化的作用。此外,稀土化合物通常需要在增材制造之前即通过球磨等方式进行混合,过量的添加也很容易造成颗粒的团聚,不利于稀土化合物的均匀分散,并在制造后形成粗大稀土化合物颗粒。这些因素使稀土化合物添加的有益作用降低甚至消失。因此,精准控制加入量并控制其分布均匀性是金属增材制造中添加稀土化合物面临的难题之一。

2.4 稀土添加的对应工艺调整

鉴于前述金属增材制造中添加稀土后可能存在以下现象,包括:对激光吸收能力、熔池大小的改变,在激光作用下分解-重新化合的过程,凝固过程中的析出、数量、分布对组织的影响,很容易理解添加稀土后的最优工艺参数需要进行相应地调整。He 等^[125]研究了激光熔覆速度对 Ni/TiC/La₂O₃ 复合材料组织和性能的影响,发现随着扫描速度的提高组织由棒状转变为粒状,同时孔隙降低。Salman 等^[100]在选区激光熔化 316L 粉末中添加了 CeO₂,发现原来的最优工艺参数已不再适用于添加 CeO₂后的情况,添加 CeO₂后原工艺下样品含有大量孔隙。认为原因可能在于 CeO₂会吸收部分激光能量,导致熔化金属粉末需要的能量密度不足。研究还发现尽管降低扫描速度可以提高更深层的激光能量吸收,但过慢的扫描速度会使熔池中心向边缘的对流加剧,导致 CeO₂分布不均匀。当采用适中扫描速度后,可以避免上述问题,从而得到了致密的部件 Zhang 等^[126]研究了选区激光熔化 Al-Mg-Sc-Zr 的工艺和组织,发现当扫描速度较慢时会在熔池底部存在纳米级别的 Al₃(Sc,Zr)第二相。而提高扫描速度则无法形成 Al₃(Sc,Zr)粒子,这是因为对流加强以及凝固时间变短导致的。在一些其他研究中也提到了添加稀土化合物后进行了相应工艺参数的调整和优化^[79,80,115]。从已报道的研究工作来看,添加稀土后应进行必要的工艺参数调整。添加稀土后工艺参数的优化需要考虑稀土对激光吸收、熔池流动性等因素的影响,同时也需要考虑到稀土化合物相的形成、保留以及含量控制。这对于有效、精准利用稀土元素的有益作用不容忽视。

3 结束语

1) 金属增材制造作为全新的金属制造方法为复杂形状、结构金属构件的制备和修复提供了更广阔的可能,也为复合材料、梯度材料和非平衡组织材料的制备提供了新的方法和思路。但金属增材制造同样面临包括材料体系匮乏、冶金质量不高、综合性能欠佳等问题。

2) 在增材制造原材料中原位添加稀土化合物是潜在改善增材制造金属组织和性能的可行方法。添加稀土能起到抑制裂纹、细化和均匀组织的积极作用,同时改善了增材制造材料的性能,特别是力学性能。这得益于稀土在增材制造过程中促进激光能量吸收、改善流动性、净化液态金属、促进形核等作用。稀土添加形式、添加量和工艺参数调整对最终增材制造材料的显微组织和性能至关重要。而这也同材料体系和增材制造方法密切相关。

3) 金属增材制造中有效利用稀土的前提是搞清楚这些作用以及它们之间的相互影响。特别是需要明确:稀土添加对激光-材料相互作用、熔池特征的影响;稀土化合物在微熔池中的存在形式及演变规律;稀土化合物对显微组织的确切影响机制;以及这些问题同材料体系、工艺参数的相互关联。在掌握这些基础问题的前提下,通过稀土添加,一方面能够优化增材制造金属的显微组织、提高性能,还可能进一步拓展增材制造可加工材料体系的范围。

参考文献 References

- [1] ASTM 52900[S]. 2015
- [2] Wang Huaming(王华明). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*(航空学报)[J], 2014, 35(10): 2690
- [3] Yap C Y, Chua C K, Dong Z L *et al.* *Applied Physics Reviews*[J], 2015, 2(4): 041 101
- [4] Herzog D, Seyda V, Wycisk E *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 117: 371
- [5] Lee J Y, An J, Chua C K. *Applied Materials Today*[J], 2017, 7: 120
- [6] Tang Haibo(汤海波), Wu Yu(吴宇), Zhang Shuquan(张述泉) *et al.* *Journal of Netshape Forming Engineering*(精密成形工程)[J], 2019, 11(4): 58
- [7] Liu G, Zhang X F, Chen X L *et al.* *Materials Science and Engineering R*[J], 2021, 145: 100 596
- [8] Zhang Yongzhong(张永忠), Shi Likai(石力开). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(6): 361
- [9] Weng F, Chen C Z, Yu H J. *Materials and Design*[J], 2014, 58: 412
- [10] Körner C, Markl M, Koepf J A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2020, 51: 4970
- [11] Li Shichun(李时春), Mo Bin(莫彬), Xiao Gang(肖罡) *et al.* *Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2021, 58(1): 0 100 007
- [12] Bajaj P, Hariharan A, Kini A *et al.* *Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2020, 772: 138 633
- [13] Yu Yongning (余永宁). *Principles of Metallurgy (Middle)* (金属学原理(中))[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2020: 382
- [14] Bertoli U S, MacDonald B E, Schoenung J M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 739: 109
- [15] Liu Zhien(刘智恩). *Fundamental of Materials*(材料科学基础)[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2000: 95
- [16] Wei H L, Mazumder J, DebRoy T. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 16 446
- [17] Khodabakhshi F, Farshidianfar M H, Gerlich A P *et al.* *Additive Manufacturing*[J], 2020, 31: 100 915
- [18] Dass A, Moridi A. *Coatings*[J], 2019, 9(7): 418
- [19] Zhang J L, Song B, Wei Q S *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2019, 35(2): 270
- [20] Simonelli M, Tuck C, Aboulkhair N T *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46: 3842
- [21] Sun Y, Hebert R J, Aindow M. *Materials and Design*[J], 2018, 140: 153
- [22] Choo H, Sham K L, Bohling J *et al.* *Materials and Design*[J], 2019, 164: 107 534
- [23] Sanaei N, Fatemi A. *Progress in Materials Science*[J], 2021, 117: 100 724
- [24] Nguejio J, Szmytka F, Hallais *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 7 S 64: 138 214
- [25] Zhang D Y, Qiu D, Gibson M A *et al.* *Nature*[J], 2019, 576: 91
- [26] Xiong Z H, Pang X T, Liu S L *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2021, 195: 113 727
- [27] Ji Y P, Li Y M, Zhang M X *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50(4): 1787
- [28] Ji Y P, Zhang M X, Ren H P. *Metals*[J], 2018, 8(11): 884
- [29] Qiu D, Zhang M X, Kelly P M. *Scripta Materialia*[J], 2009, 61(3): 312
- [30] Easton M, StJohn D. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30(6): 1613
- [31] Liu Z L. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48(10): 4755
- [32] Martin H J, Brennan D Y, Jacob B H *et al.* *Nature*[J], 2017, 549: 365
- [33] Quazi M M, Fazal M A, Haseeb A S M A *et al.* *Journal of Rare Earths*[J], 2016, 34(6): 549
- [34] Torkamani H, Raygan S, Garcia M C *et al.* *Metals*[J], 2017, 7(9): 377
- [35] Jeon S H, Hur D H, Kim H J *et al.* *Corrosion Science*[J], 2015, 90(5): 313
- [36] Hamidzadeh M A, Meratian M, Saatchi A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 571: 193
- [37] Fu F X, Zhang Y L, Chang G R *et al.* *Optik*[J], 2016, 127: 200
- [38] Tang Y B, Panwisawas C, Ghousoub J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2021, 202: 417
- [39] Lee C M, Park H, Yoo J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2015, 345: 286
- [40] Wang A H, Xie C S, Wang W Y. *Materials Characterization*[J], 2003, 49: 247
- [41] Zhou S F, Zeng X Y, Hu Q W *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2008, 255(5): 1646
- [42] Chen Y, Lu F G, Zhang K *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 670: 312
- [43] Tan Q Y, Zhang J Q, Sun Q *et al.* *Acta Materialia*[J], 2020, 196: 1
- [44] Tan Q Y, Liu Y G, Fan Z Q *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2020, 58: 34
- [45] Wang C L, Gao Y, Wang R *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 740: 1099
- [46] Wang Chenglei(王成磊), Zhang Guangyao(张光耀), Gao Yuan (高原) *et al.* *Rare Metals*(稀有金属)[J], 2016, 40(3): 201
- [47] Liu X B, Yu R L. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2007, 101: 448
- [48] Liu Di(刘 頔), Li Min(李 敏), Huang Jian(黄 坚) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(激光技术)[J], 2017, 44(12): 123
- [49] Zhao N, Tao H L, Guo M Q. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2017, 46(8): 2092
- [50] Chen Shungao(陈顺高), Zhang Xiaoming(张晓明), Zheng Qichi(郑启池) *et al.* *Laser Technology*(激光技术)[J], 2017, 41(6): 904
- [51] Wang Chenglei(王成磊), Gao Yuan (高原), Zhang Guangyao(张光耀). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(8): 2306
- [52] Zhao G M, Wang K L. *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 190(2-3): 249
- [53] Zhao Y H, Sun J, Li J F. *Applied Surface Science*[J], 2014, 321: 387
- [54] Luo Junming(罗军明), Zhang Jianping(张剑平), Wen Zhenhong(温桢洪). *Applied Laser*(应用激光)[J], 2009, 29(5): 402
- [55] Liu Y N, Sun R L, Niu W *et al.* *Optics and Lasers in Engineering*[J], 2019, 120: 84
- [56] Wang C L, Gao Y, Zeng Z C *et al.* *Journal of Alloys and*

- Compounds*[J], 2017, 727: 278
- [57] Wang Q D, Lu Y Z, Zeng X Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 271: 109
- [58] Wang S H, Zhou H P, Kang Y P. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 352: 79
- [59] Wang Y, Su M, Liu W *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 1996, 78(1-3): 274
- [60] Ding L, Hu S S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 276: 565
- [61] Li J, Wang H P, Li M P *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2011, 29: 477
- [62] Wu C F, Ma M X, Liu W J *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2009, 27: 997
- [63] Tan Q Y, Zhang J Q, Mo N *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 32: 101 034
- [64] Farahmand P, Liu S, Zhang Z *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40: 15 421
- [65] Yin G L, Chen S Y, Liu Y Y *et al. Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27: 1154
- [66] Feng Y Q, Feng K, Yao C W *et al. Materials and Design*[J], 2019, 181: 107 959
- [67] Wang K L, Zhang Q B, Sun M L *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 139: 448
- [68] Weng Z K, Wang A H, Wu X H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 304: 283
- [69] Fayaz G, Kazemzadeh S. *Additive Manufacturing*[J], 2018, 20: 182
- [70] Zhang Z Q, Yang F, Zhang H W *et al. Materials Characterization*[J], 2021, 171: 110 732
- [71] Shuai C J, Yang M L, Deng F *et al. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*[J], 2020, 21: 876
- [72] Garibaldi M, Ashcroft I, Simonelli M *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 110: 207
- [73] Easton M A, StJohn D H. *Acta Materialia*[J], 2001, 49: 1867
- [74] Zhang J L, Gao J B, Song B *et al. Additive Manufacturing*[J], 2021, 38: 101 829
- [75] Li Q, Yang Z D, Xia C Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 748: 236
- [76] Zhang D, Prasad A, Bermingham M J *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2020, 51: 4341
- [77] Tian Y S, Chen C Z, Chen L X *et al. Scripta Materialia*[J], 2006, 54: 847
- [78] Zhang S H H, Li M X, Yoon J H *et al. Applied Surface Science*[J], 2008, 254(22): 7446
- [79] Zhang H, Zou Y, Zou Z D *et al. Optics and Laser Technology*[J], 2015, 65: 119
- [80] Wang H Y, Zhao Q, Wang H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 319: 88
- [81] Liu H, Yuan X M, Rao L X *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 770: 1016
- [82] Ji Yunping(计云萍), Kang Lei(亢磊), Li Chao(李超) *et al. Rare Metals(稀有金属)*[J], 2018, 42(4): 362
- [83] Kelly P M, Zhang M X. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2006, 37: 833
- [84] StJohn D H, Qian M, Easton M A *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59: 4907
- [85] Yang L Q, Li Z Y, Zhang Y Q *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 383: 125 249
- [86] Lu B W, Cui X F, Jin G *et al. Optics and Laser Technology*[J], 2020, 129: 106 290
- [87] Lu B W, Cui X F, Ma W Y *et al. Additive Manufacturing*[J], 2020, 33: 101 150
- [88] Bermingham M J, StJohn D H, Krynyn J *et al. Acta Materialia*[J], 2019, 168: 261
- [89] Zhang Tiangang(张天刚), Zhuang Huaifeng(庄怀风), Xue Peng(薛鹏) *et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica(航空学报)*[J], 2020, 41(9): 334
- [90] Yang F, Luo S D, Schaffer G B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 573: 166
- [91] Kim H G, Kim I H, Jung Y I *et al. Additive Manufacturing*[J], 2018, 22: 75
- [92] Zhang Zhiqiang(张志强), Yang Fan(杨凡), Zhang Hongwei(张宏伟) *et al. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica(航空学报)*[J], 2021, 42(7): 624 115
- [93] Zhao G M, Wang K L. *Corrosion Science*[J], 2006, 48: 273
- [94] Jiang Haibing(蒋海兵), Liu Qibin(刘其斌), Zhang Lingyan(张玲琰). *China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2014, 27(3): 38
- [95] Wang Chenglei(王成磊), Gao Yuan(高原), Zhang Guangyao(张光耀). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(3): 81
- [96] Zhang Guangyao(张光耀), Wang Chenglei(王成磊), Gao Yuan(高原) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(5): 1229
- [97] Kenel C, Lis A, Dawson K *et al. Intermetallics*[J], 2017, 91: 169
- [98] Li M X, Zhang S H, Li H S *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2008, 202: 107
- [99] Shu D, Cui X X, Li Z G *et al. Metals*[J], 2020, 10: 383
- [100] Salman O O, Funk A, Waske A *et al. Technologies*[J], 2018, 6: 25

- [101] Bermingham M J, McDonald S D, Dargusch M S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 719: 1
- [102] Chen Y H, Yang C L, Fan C L *et al. Materials Letters*[J], 2020, 275: 128 170
- [103] Sun S T, Fu H G, Ping X L *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 359: 300
- [104] Zhang M, Wang X H, Qu K L *et al. Optics and Laser Technology*[J], 2019, 119: 105 597
- [105] Tan Q Y, Yin Y, Fan Z Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 800: 140 365
- [106] Li Yamin(李亚敏), Han Jinwei(韩锦玮), Fan Fujie(范福杰). *Hot Working Technology*(热加工技术)[J], 2019, 48(10): 167
- [107] Yue J Y, Liu X Y, Sui Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 403: 126 348
- [108] Liu X Y, Sui Y, Li J B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 806: 140 827
- [109] Grundy A N, Hallstedt B, Gauckler L J. *Journal of Phase Equilibria*[J], 2001, 22: 105
- [110] Wang K L, Zhang Q B, Sun M L *et al. Applied Surface Science*[J], 2001, 174: 191
- [111] Li H C, Wang D G, Chen C Z *et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2015, 127: 15
- [112] Gu Z, Mao P, Gou Y F *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2020, 402: 126 303
- [113] Li X L, He S M, Zhou X T *et al. Materials Characterization*[J], 2014, 95: 171
- [114] Chen Hong(陈宏), Li Zhuguo(李铸国), Yao Chengwei(姚成武) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2015, 42(3): 0 306 002
- [115] Kang X L, Dong S Y, Wang H B *et al. Materials and Design*[J], 2020, 188: 108 434
- [116] Wang H Y, Zuo D W, Li X F *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2010, 28: 246
- [117] Savinov R, Wang Y C, Shi J. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2020, 56: 1245
- [118] Singla Y K, Arora N, Dwivedi D K. *Tribology International*[J], 2017, 105: 229
- [119] Zhang M, Wang X H, Liu S H *et al. Journal of Rare Earths*[J], 2020, 38: 683
- [120] Cui Penghe(崔朋贺), Du Zhuangzhuang(杜壮壮), Zhang Hao(张浩) *et al. Applied Laser*(应用激光)[J], 2016, 36(3): 239
- [121] Zhang S H, Li M X, Choetal T Y. *Optics and Laser Technology*[J], 2008, 40(5): 716
- [122] Zhao T, Cai X, Wang S X *et al. Thin Solid Films*[J], 2000, 379(1-2): 128
- [123] Li M Y, Zhang Q, Han B *et al. Optics and Laser Technology*[J], 2020, 125: 105 848
- [124] Zhang Guangyao(张光耀), Wang Chenglei(王成磊), Gao Yuan(高原). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(4): 1003
- [125] He X, Song R G, Kong D J. *Optics and Laser Technology*[J], 2019, 117: 18
- [126] Zhang H, Gu D D, Yang J K *et al. Additive Manufacturing* [J], 2018, 23: 1

Research Progress of Effects of Rare Earth Elements on Metal Additive Manufacturing

Li Yiming^{1,2,3}, Ji Yunping^{1,3}, Kang Xueliang^{1,2}, Ren Huiping^{2,3}

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Metals and Materials of Inner Mongolia, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

(3. Collaborative Innovation Center of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Additive manufacturing (AM) has been widely used for processing of metallic components with complex structure by vast alternations in microstructure and performances. Addition of rare earth elements (RE) is a potential route for improvement of the microstructure and properties in AM. Recent development of applications of RE in metal AM was reviewed in this paper. Based on a brief introduction of AM and basic understanding of the related microstructure, this review emphasizes the fundamentals of RE in the formation of melting pool and microstructure of the AM samples. Several key issues of application of RE in AM were also discussed. It is concluded that proper RE addition and related processing parameter optimization can improve the microstructure and properties of AM metals and expand the metallic system available for AM as well.

Key words: metal additive manufacturing; rare earth; metallurgical defects; grain refinement

Corresponding author: Ji Yunping, Ph. D., Professor, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, P. R. China, E-mail: jiyunpingpp@163.com