

---

# “少即是多”！3D打印新型高性能Ti-O-Fe合金

作者：writer 来源：科学网

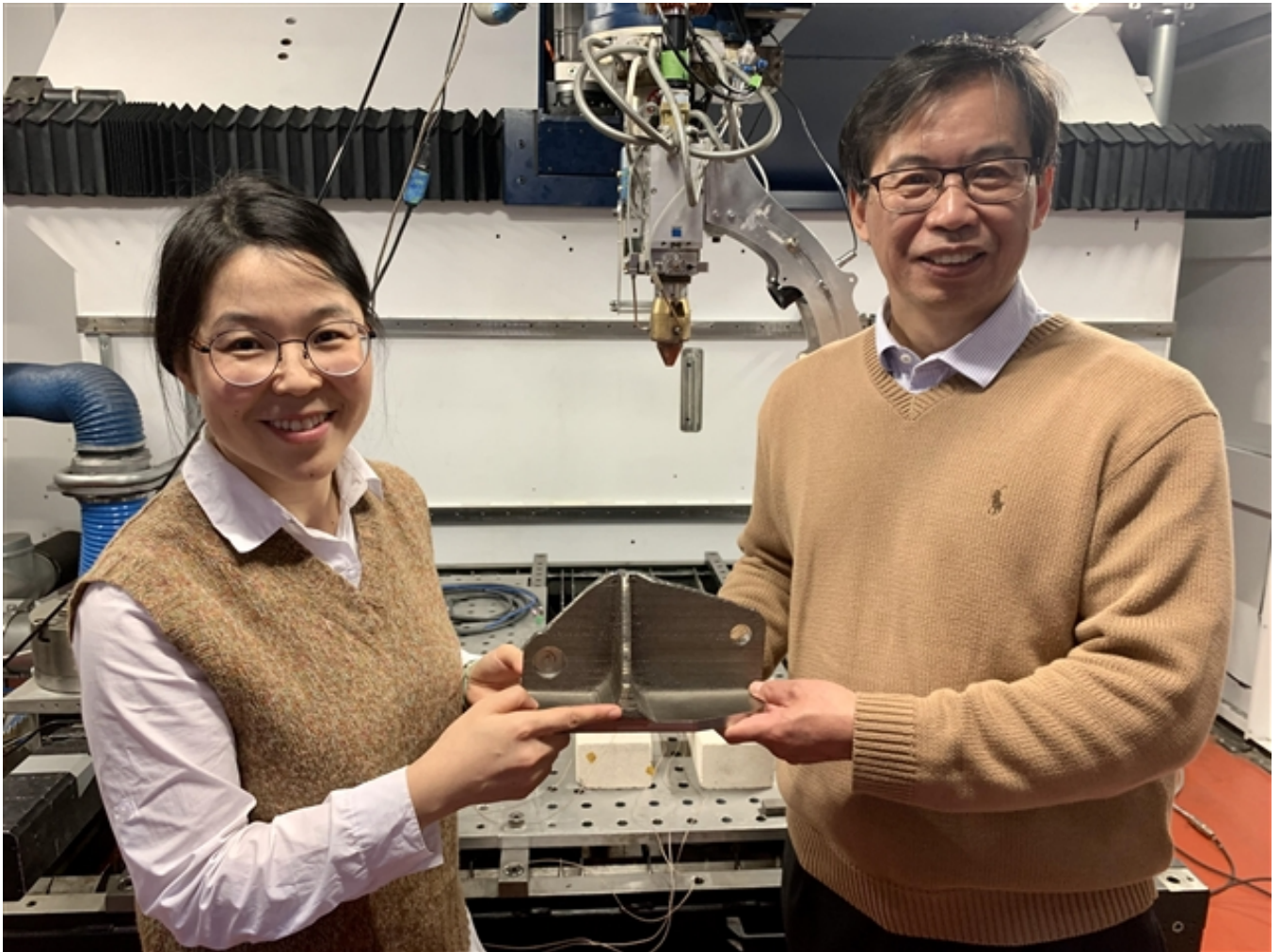
本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/23360.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

“少即是多”！3D打印新型高性能Ti-O-Fe合金。2023年5月31日，澳大利亚皇家墨尔本理工大学增材制造中心的马前杰出教授团队、悉尼大学的Simon Ringer教授和廖晓舟教授团队，联合香港理工大学的陈子斌助理教授以及墨尔本的Hexagon Manufacturing Intelligence公司，共同在Nature期刊上发表了题为Strong and ductile titanium-oxygen-iron alloys by additive manufacturing的新研究。

这项研究通过契合钛合金设计和3D打印工艺设计，成功制备了一类新型的高性能钛-氧-铁(Ti-O-Fe)合金。合金设计的初衷充分考虑了少即是多(即低合金化)和循环经济的思想，即考虑到了以后利用铁、氧超标的等级外的海绵钛、来自打印循环过程中高氧含量的剩余钛粉或其它途径的高氧含量的钛粉，以及用氧量高的加工废料为原材料，来制备这类新型钛合金。这些新型高性能Ti-O-Fe合金有望获得多方面的应用，包括在航空航天、生物医学、化学工程、空间和能源技术等领域。此外，该研究在基础创新方面的发现有望推动类似的其它钛合金、锆合金和相关合金的研发。

论文通讯作者是马前杰出教授(皇家墨尔本理工大学)和Simon Ringer教授(悉尼大学)，第一作者是宋廷廷博士(皇家墨尔本理工大学)，共同一作陈子斌助理教授(原悉尼大学，现香港理工大学)。



左：宋廷廷博士;右：马前杰出教授。

## 研究背景

钛合金是一种先进的轻质高强金属结构材料，应用于诸多关键领域。 - 双相钛合金是钛工业的主干材料，占钛合金应用市场的半壁江山以上( 相钛和 相钛都是钛作为金属晶体存在的一种方式，各自对应着特定的原子排列方式)。自1954年以来，该类钛合金的生产主要是通过向钛金属中添加铝(Al)和钒(V)来实现的。其中，铝用来稳定和强化 相钛，而钒则用来稳定和强化 相钛。

氧(O)和铁(Fe)是两个储量丰富、价廉且可以分别强有力地稳定和强化 相钛和 相钛的元素。氧稳定 相钛的能力约是铝的10倍，而铁稳定 相钛的能力大概是钒的4倍。然而，氧被广泛称为钛的克星，这是因为超过一个低的阈值后它会显著增加钛合金的脆性。铁虽然是最强的 相钛稳定化元素，但当把多于2%左右的铁作为主要的 相钛稳定化元素加入到钛合金后，在通常的凝固条件下，往往会形成难以消除的块状 斑，从而严重影响组织的均匀性，进而对钛合金的性能造成多方面不利的影响。以上这两个因素严重制约了利用传统制造工艺开发制备高性能 - 双相Ti-O-Fe合金的工作。

从原材料角度看，自钛工业于1948年在美国创立以来，海绵钛金属(钛材、钛粉及其他钛结构件的基本原料)的生产基本上是使用高能耗的克劳尔(Kroll)工艺。其中约有5-10%的海绵钛因含有超

---

标的铁或氧，属于低等级或等级外海绵钛产品，一般不用来生产高性能钛合金。若能将这些低等级或等级外海绵钛转化为高性能的钛合金，将具有重要的经济价值和减排效应。

此外，氧和钛具有非常强的结合能力。低氧钛粉在3D打印循环过程中，随着循环次数的增加，最后剩余钛粉的氧含量会逐渐增加，进而可能超标。而且，在非球形钛粉的生产工艺中，一部分钛粉不可避免地含有较高的氧含量。目前对这些高氧钛粉的有效再利用一直是一个难题。本研究也为解决这一难题提供了一个新的途径。

## 研究工作

研究团队成功地将合金设计概念与3D打印工艺设计相结合，实现了一系列强度高、塑性好、易于打印的Ti-O-Fe合金的制备。团队利用Simufact软件的金属3D打印DED(定向能量沉积)模块，在经过多次实验验证后，通过详细的模拟，得到了激光粉末定向能量沉积钛合金3D打印过程中各点的温度和冷却速度信息。以此为基础，结合该类合金相变过程的特点，以及其显微组织随热循环过程的演化规律，确定了适合该类合金宽广的打印窗口，并分别在该打印窗口内外验证了研究团队的合金设计思想。在打印窗口内制备的系列Ti-O-Fe合金完全符合设计目标(参见图1)。

氧和铁的引入会直接影响凝固后原始相钛晶体(称之为晶粒)的形貌与大小。低氧含量的Ti-0.14O-3.23Fe合金凝固后，形成短柱状和近球形(称之为等轴形)混杂的较为粗大的原始相晶粒，但随着O含量的增加，原始相钛晶粒均趋于变成均匀的等轴形晶粒。另一个特点是，在打印窗口内，所设计的Ti-O-Fe合金的打印态室温组织是 - 双相超细的板条形貌。其中，相的体积分数约为70%(相约占30%)，其板条的厚度一般小于400 nm。所打印的系列Ti-O-Fe合金组织均匀，没有发现任何的斑缺陷。其中含氧量为0.3-0.5%的Ti-O-3Fe合金与Ti-6Al-4V合金相比，具有类似的延展性，然而其强度更高(参见图2)。这些合金均具有细小原始相等轴晶粒且其内部为超细双相 - 板条组织。

为了进一步解释这些Ti-O-Fe合金在打印态所表现出的优异的拉伸性能，研究团队利用三维原子探针(参见图3)和第一性原理计算(参见图4)探究了氧原子和铁原子在相和相超细双相板条中的分布。研究发现氧含量在相中近于零，铁含量在相中近于零;而氧在相和铁在相中均呈现出纳米尺度的梯度分布特征。相超细板条中氧的分布将相板条划分为低氧和高氧区域。相板条内部为低氧区，具有良好的塑性或延展性，而高氧部位则毗邻 / 相界面，具备较高的强度。这种氧原子的分布或相超细板条中的低氧-高氧组合有利于减轻氧脆化的风险。对拉伸变形后相相内部位错情况的观察证实了上述假设。

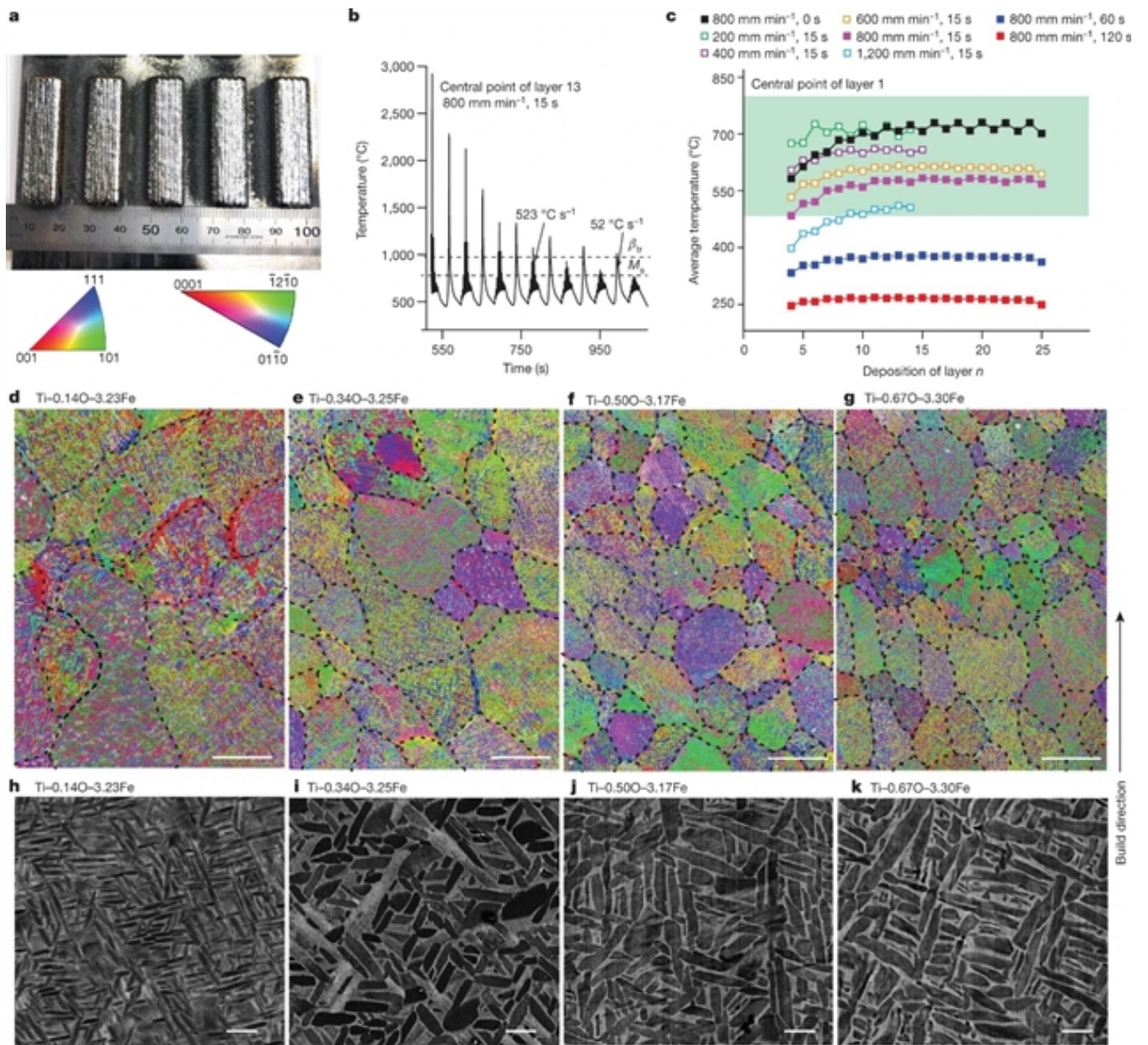


图1：激光粉末沉积钛合金打印窗口(c中绿区)和激光粉末沉积打印态Ti-O-Fe合金的微观结构。d - g 的比例尺是一百微米，h - k 的比例尺是一微米。

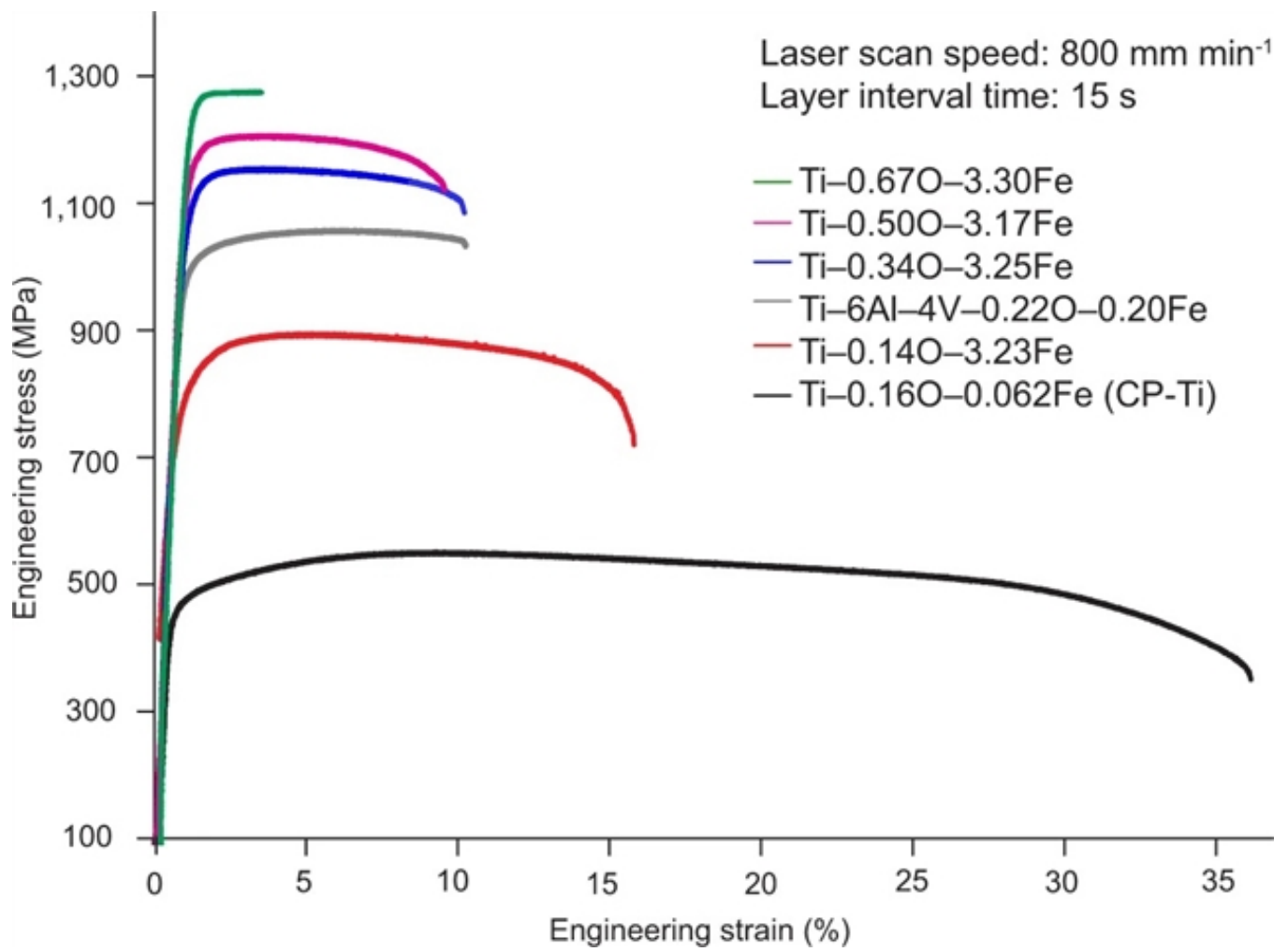


图2：激光粉末沉积3D打印态Ti-O-Fe合金室温下的拉伸力学性能(合金成分改变，3D打印工艺不变)。



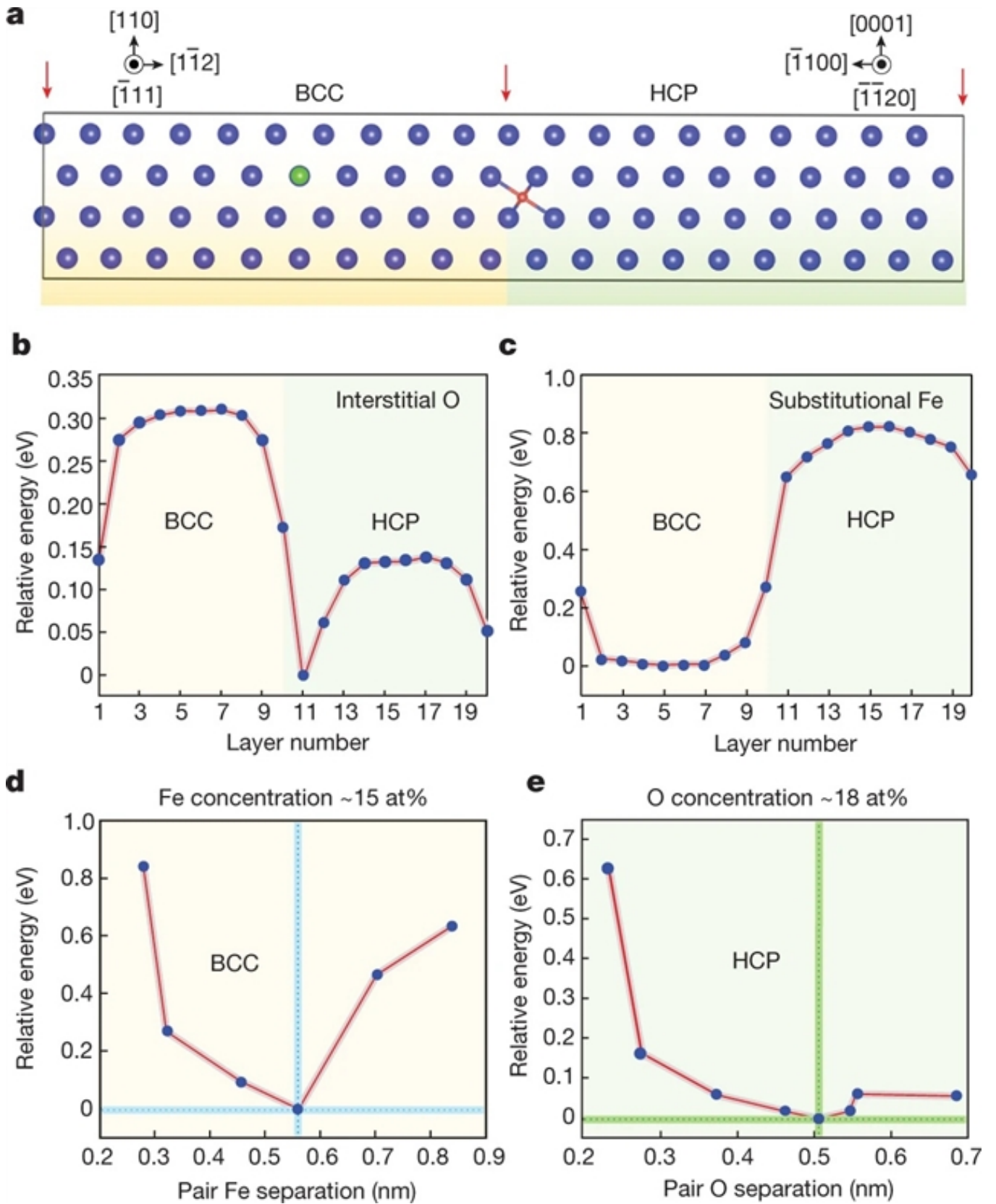


图4： - Ti-O-Fe合金的BCC( )和HCP( )相中Fe原子和O原子分布的DFT模拟。

意义及影响

---

该工作表明，通过充分契合合金设计和3D打印工艺过程设计(基于详细的过程模拟)可以开发出迥异于传统设计思想的新型高性能合金。例如，可以探索使用一些被传统制造工艺冷落而又富有潜力的合金元素，类似于本工作所展示的利用氧和铁对钛进行Ti-O-Fe的合金设计。

其次，这种新的合金设计更有利于实现低合金化或素化(节省资源，少即是多)的思想。例如该工作所设计的Ti-O-Fe合金中合金元素的总量不超过3.5 wt% (0.3-0.5%O + 3%Fe)，而目前主流的Ti-6Al-4V则需要10%的合金元素总量(6%Al + 4%V)。其中钒属于价高且毒性较大的金属(临床上钒中毒多为急性中毒)。低合金化或素化对实现可持续发展大有裨益。

具体到该研究所开发的3D打印Ti-O-Fe合金，如前所述，预期可以有效地使用海绵钛生产过程中所产生的铁和氧超标的等级外海绵钛作为制粉原料来实现这些合金的打印。此外，球形或非球形高氧钛粉以及钛材加工过程中产生的氧含量高的废料也可以有效地用来作为生产这类Ti-O-Fe合金的原料。这对实现以降耗减排、降低成本为目标的可持续发展的循环经济模式有积极的助推作用。

仍以钛合金为例，氮(N)稳定和强化 相钛晶体的能力比氧还要出色，而且氮也很容易使钛变脆，因而钛合金中的氮含量受到严格的控制(< 0.05%)。借助本研究所展示的思路，应该有望开发出基于3D打印的高性能Ti-N-Fe合金。

海绵锆的生产与海绵钛的生产如出一辙。以上对钛合金适用的概念在原理上也有望应用到锆合金上。

最后，由氧引发的脆性问题，不仅发生在钛合金身上，也见诸于其他金属及合金，如铌和钼以及前面提到的锆。如何解决或降低由此类间隙元素造成的脆性问题是物理冶金上一个不小的挑战。该项工作所设计的3D打印Ti-O-Fe合金具有一定的启发性，即可考虑通过合金设计引入一个能够容纳氧或其它间隙元素的第二组成相，并结合第一性原理计算预测该间隙元素的分布，同时施以量身裁体的3D打印工艺，有可能为解决或减轻由氧或类似间隙元素引起的脆性问题提供一个有效的方案。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41586-023-05952-6>

作者：马前等 来源：《自然》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发