粉末特征对激光粉末床熔融制备可降解Zn-Mn-Mg合金组织与力学性能的影响

黄成聪[1,2] 李亚庚[1,2] 王鲁宁[1,2]

1 北京科技大学 材料科学与工程学院 北京材料基因组高精尖创新中心 北京 100083
2 辽宁材料实验室 材料智能技术研究所 沈阳 110004

摘 要 低熔点锌基合金在激光粉末床熔融(LPBF)过程中蒸发飞溅严重，导致成形质量下降，优化粉末形貌和粒径是改善这一问题的有效措施。本工作通过电极感应气体雾化(EIGA)和等离子旋转电极(PREP)方法制备了两种具有不同形貌和粒径的Zn-Mn-Mg合金粉末，并采用LPBF技术制备合金块体，比较了两种粉末的成形工艺窗口，研究了粉末形貌和粒径对LPBF制备锌合金微观组织和力学性能的影响。结果表明，由PREP方法制备的粉末具有更优的球形度和较大的粒径，相较于EIGA方法制备的粉末，其在LPBF过程中表现出更宽的优质成形工艺窗口。在LPBF成形工艺参数为激光功率P = 50 W、扫描速率V = 600 mm/s时，PREP方法制备粉末所得的成形锌合金块体具有更致密的微观组织和更小的晶粒尺寸。成形的两种块体试样的拉伸屈服强度(约210 MPa)和抗拉强度(约285 MPa)无显著差异，但EIGA + LPBF方法制备的块体试样的压缩屈服强度((288.2 ± 4.3) MPa)略高于PREP + LPBF方法制备的块体试样((258.5 ± 3.5) MPa)。PREP + LPBF方法制备的块体试样的拉伸延伸率(21.8% ± 2.3%)显著高于EIGA + LPBF方法制备的块体试样(3.3% ± 0.7%)，塑性差异可能归因于PREP方法制备粉末在LPBF过程中具有更均匀的热传导和应变分布。

关键词 增材制造，锌合金，粉末特征，力学性能

中图分类号 TG 146.1 **文章编号** 0412-1961(2026)10-1702-11

Effects of Powder Morphology on Microstructure Evolution and Mechanical Properties of Laser Powder Bed Fusion Degradable Zn−Mn−Mg Alloy

HUANG Chengcong [1,2], LI Yageng [1,2], WANG Luning [1,2]

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

2 Institute of Materials Intelligent Technology, Liaoning Academy of Materials, Shenyang 110004, China

Correspondent: LI Yageng, associate professor, Tel: (010)62332609, E-mail: yagengli@ustb.edu.cn

WANG Luning, professor, Tel: (010)62332609, E-mail: luning.wang@ustb.edu.cn

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2023YFB3813000) and National Natural Science Foundation of China (Nos.52471260 and 52201294)

资助项目 国家重点研发计划项目No.2023YFB3813000及国家自然科学基金项目Nos.52471260和52201294

收稿日期 2024-12-28 **定稿日期** 2025-03-18

作者简介 黄成聪，男，1995年生，博士生

通讯作者 李亚庚，yagengli@ustb.edu.cn，主要从事增材制造及生物医用材料研究
王鲁宁，luning.wang@ustb.edu.cn，主要从事生物医用材料研究

引用格式 黄成聪, 李亚庚, 王鲁宁. 粉末特征对激光粉末床熔融制备可降解Zn-Mn-Mg合金组织与力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2026, 62: 1702−1712.

Huang C C, Li Y G, Wang L N. Effects of powder morphology on microstructure evolution and mechanical properties of laser powder bed fusion degradable Zn−Mn−Mg alloy [J]. Acta Metall. Sin., 2026, 62: 1702−1712.

DOI: 10.11900/0412.1961.2024.00445

Manuscript received 2024−12−28, in revised form 2025−03−18

ABSTRACT Zinc-based alloys are emerging as the next generation of degradable metals due to their favorable degradation rates. Additive manufacturing offers the capability to produce personalized structures, making it a promising method for generating biomedical metal components. However, during laser powder bed fusion (LPBF), zinc-based alloys can experience significant evaporation because of their low melting point, which often results in poor surface quality. Optimizing powder morphology and particle size present a potential strategy to enhance forming quality. In this study, two Zn−1Mn−0.4Mg (mass fraction, %) alloy powders with particle sizes of 15−53 μm and 30−75 μm were produced using electrode induction gas atomization (EIGA) and the plasma rotating electrode process (PREP), respectively. Bulk alloys were fabricated using LPBF, and the processing windows for both powders were compared to investigate the effects of powder morphology and particle size on the microstructural and mechanical properties. The results indicated that PREP powders, which exhibited better sphericity and larger particle size, had a broader and more stable LPBF processing window. This led to bulk samples with higher density and smaller grain sizes compared to those prepared with EIGA powders. Under the processing parameters of laser power P = 50 W and scanning rate V = 600 mm/s, both bulk sample types displayed similar tensile yield strength (~210 MPa) and ultimate tensile strength (~285 MPa). However, the compressive yield strength of the EIGA + LPBF samples ((288.2 ± 4.3) MPa) was slightly higher than that of the PREP + LPBF samples ((258.5 ± 3.5) MPa). By contrast, the PREP + LPBF samples demonstrated significantly greater tensile elongation (21.8% ± 2.3%) compared to the EIGA + LPBF samples (3.3% ± 0.7%). This enhanced ductility was primarily attributed to the more homogeneous thermal conductivity and strain distribution in PREP powders during the LPBF process.

KEYWORDS additive manufacturing, zinc alloy, powder characteristics, mechanical property

锌合金是2010年前后发展起来的新一代医用可降解金属材料，相较于镁基和铁基合金在降解方面更具优势，能满足大部分体内植入物对降解速率的要求，在制造骨支架、血管支架等植入物方面具有很大的潜力[1~3]。到目前为止，锌合金作为可降解生物医用材料的研究时间比较短，很多临床研究还处于起步探索阶段。激光粉末床熔融(laser powder bed fusion，LPBF)作为一种新的金属材料增材制造技术，具有快速凝固的特点，成形过程中快速推进的固/液界面能够通过捕获效应抑制成分偏析，同时限制晶粒生长，获得细小、均匀的微观组织，从而实现部件力学性能的进一步提升[4,5]。此外，利用LPBF技术还可以制造出更为复杂且集成度更高的零部件，降低装配的需求，减少零部件之间的连接点，实现复杂微观结构的个性化制备，有助于模拟人体骨骼结构，在生物医疗领域具有广阔的应用前景[6~8]。

LPBF技术以粉末为原料进行逐层扫描和堆叠，最终形成一个完整的部件，部件的微观组织和力学性能与粉末粒径和形貌关系紧密。目前，电极感应气体雾化(EIGA)、等离子旋转电极(PREP)、等离子球化(PS)、真空感应熔炼气体雾化(VIGA)及水雾化等是金属粉末常用的制备方法[9]。特别是EIGA法和PREP法目前已广泛应用于镍基[10]、钛基[11]和铁基[12]合金等金属材料的制备，相较于PREP法，EIGA法更容易出现空心粉、卫星粉和不规则粉末，这往往是引起打印态部件孔隙和微裂纹等缺陷的主要原因[13,14]。例如，毕中南等[15]对比了VIGA、EIGA和PREP三种方法制备的GH3230合金粉末的质量和成形质量，发现相较于VIGA和EIGA法，PREP法制备的粉末表面光滑、平均球形度好，无明显的空心粉和卫星粉，打印过程中有着优异的流动性，相应地，成形后的部件缺陷更少、致密度更高。此外，还有一些研究[12,13,16]发现，粉末的形貌和粒径也会影响打印的工艺窗口和部件的力学性能，如Spierings等[12]在316L不锈钢的增材制造过程中发现，更宽的粒径分布显著影响合金的缺陷、致密度和拉伸断裂伸长率。因此，粉末特性和打印工艺与合金的微观组织及力学性能关系复杂，厘清三者的影响关系有助于后续开展更高效的打印工作和获得力学性能更优异的部件。

LPBF制备锌合金的研究目前仍处于起步阶段，所使用的金属粉末多用EIGA和VIGA法制备而较少使用PREP，这主要是基于成本的考虑。但锌合金作为新一代的医用可降解金属，在降解和生物相容性方面所展现出来的巨大潜力不断推动着制备技术的革新。围绕上述问题，本工作选取现有报道中对锌合金塑性提升最明显的Mn元素[17,18]和具有良好晶粒细化作用的Mg元素[19]作为微合金化元素，分别使用EIGA和PREP法制备两种Zn-Mn-Mg合金粉

末，系统对比了两种粉末的特性及其对打印工艺的影响，研究了粉末特征对合金微观组织和力学性能的影响规律，以期厘清粉末特征和打印工艺与合金块体微观组织、力学性能的关系。

1 实验方法

本工作设计成分为Zn-1Mn-0.4Mg (质量分数，%)的锌合金，使用真空熔炼的方法制备锌合金棒材，并使用EIGA和PREP技术制备了合金粉末，尺寸分别为15~53和30~75 μm，两种粉末的化学成分如表1所示。使用SLM 125 HL金属打印机对两种粉末进行成形打印，打印前对粉末进行烘干处理，打印过程中使用Ar气作为保护性气氛，舱室内O_2含量控制在0.04% (质量分数)以下。两种粉末采用相同的成形工艺参数，扫描间距为0.06 mm，层厚为30 μm，激光功率(P)为40、50、60、70和80 W，扫描速率(V)为500、600、700、800和900 mm/s。采用以上工艺参数制备尺寸为10 mm × 10 mm × 10 mm的金相试样，通过统计试样的孔隙率进一步优化两种粉末的打印工艺参数。在致密度超过99.50%的成形工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s，力学测试和微观组织表征试样均基于该工艺制备)基础上，制备标距段尺寸为20 mm × 5 mm × 2 mm的拉伸试样和直径10 mm、长15 mm的压缩试样。

采用MS2000激光粒度仪对粉末的粒度进行表征。使用G500场发射扫描电镜(SEM)观察粉末形貌和微观组织。制备完成的金相试样经过研磨和抛光后，使用CX23光学显微镜(OM)观察试样的成形效果，使用Image-J软件对各打印参数下的光学照片进行致密度统计。使用4% (体积分数)硝酸酒精试剂对成形效果好(即孔隙率较低)的试样进行侵蚀，并使用OM和EPMA-8050G电子探针(EPMA)进一步观察和分析试样的微观组织和元素分布。使用SmartLab X射线衍射仪(XRD)对两种粉末成形效果好的试样进行物相分析，采用配备Symmetry S2探测器的G500场发射SEM进行电子背散射衍射(EBSD)分析。EBSD分析之前，对抛光后的样品进行电解处理，电解液为50% (体积分数)磷酸酒精溶液，电解电压约为5 V，电解时间约为15 s。使用Titan Cube 80-300透射电镜(TEM)表征试样的微观特征，包括明场像、选区电子衍射(SAED)和能谱(EDS)分析。TEM分析之前，使用线切割机切下待观测的薄片(厚度约0.5 mm)，再机械研磨至厚度15 μm左右，最后用离子减薄仪将样品减薄得到TEM试样。

表1 使用电极感应气体雾化(EIGA)和等离子旋转电极(PREP)方法制备的Zn-Mn-Mg合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical compositions of Zn–Mn–Mg alloy powders prepared by electrode induction gas atomization (EIGA) and plasma rotating electrode process (PREP) methods

(mass fraction / %)

Method	Zn	Mn	Mg	O
EIGA	98.56	0.92	0.43	< 0.1
PREP	98.56	0.97	0.38	< 0.1

室温准静态拉伸和压缩测试在SHT4205电子万能材料试验机上进行，拉伸和压缩速率均为1 mm/min，拉伸直至断裂，压缩至应变60%即停止实验，拉伸和压缩各进行三次平行实验。抗拉强度和屈服强度根据应力-应变曲线获得，延伸率通过断裂前后的标距变化获得，拉伸后的断口组织使用G500场发射SEM进行观察和分析。

2 实验结果

2.1 粉末形貌

图1为EIGA和PREP方法制备的Zn-Mn-Mg合金粉末形貌和粒度分布统计。EIGA法制备的粉末大部分呈球形或近球形，少量为卫星状粉末和长条形粉末(图1a)，90%的粉末粒径分布在55.2 μm以下，约21%的粉末粒径分布在15 μm以下或53 μm以上(图1c)。相较而言，PREP法制备的粉末球形度高，所有粉末都呈球形或近球形，未观察到明显的卫星粉末或空心粉末(图1b)，大部分的粉末粒径分布在30~50 μm，粒径小于30 μm的粉末占比不足5%，粒径超过53 μm的粉末占比超过26%，粒径大于65.9 μm的粉末占比10%左右(图1d)。

2.2 LPBF成形工艺窗口

图2为EIGA方法制备的合金粉末经不同LPBF工艺成形后的块体试样的致密度等高线图和OM像。由致密度的统计结果可知，EIGA + LPBF制备的合金块体在所设计的工艺窗口中相对致密度有较大的变化，最低为78.37% (P = 80 W、V = 600 mm/s)，最高则超过99.50% (如P = 50 W、V = 600 mm/s)。低致密度工艺区间主要处在中高功率(P = 60~80 W)、中低扫描速率(V = 500~700 mm/s)，该工艺区域内的OM像存在明显尺寸不一的圆形孔隙，如P = 60 W、V = 600 mm/s (图2j)，P = 70 W、V = 700 mm/s (图2k)和P = 80 W、V = 600 mm/s (图2g)等。成形较好、致密度相对较高的工艺主要为低功率(P = 40~50 W)、低扫描速率(V = 500~700 mm/s)，在这一工艺区间内的OM像有少量的圆形孔隙或不规则的未熔合缺陷

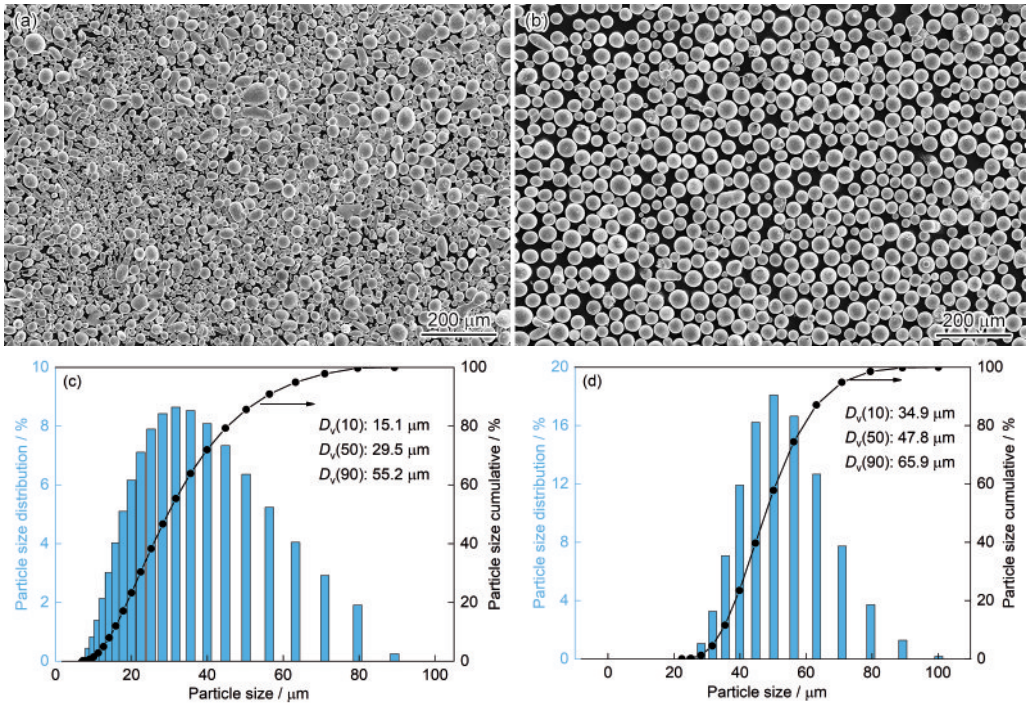
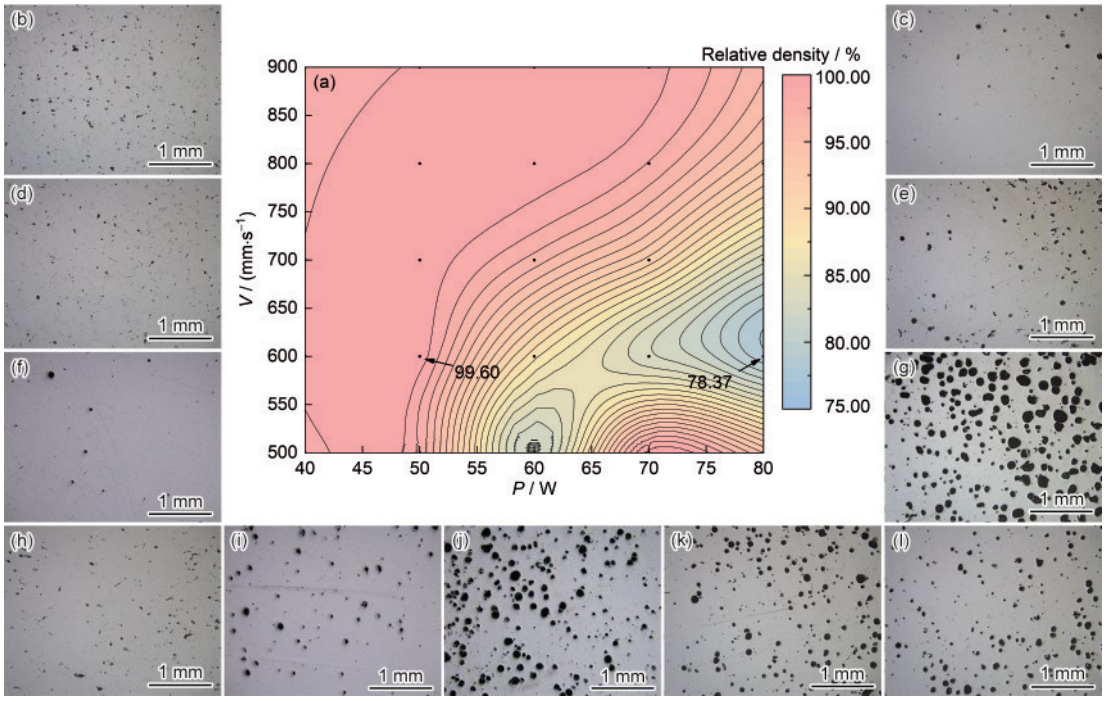


图 1 EIGA 和 PREP 方法制备的 Zn-Mn-Mg 合金粉末的 SEM 像和尺寸分布

Fig.1 SEM images (a, b) and particle size distributions (c, d) of Zn−Mn−Mg alloy powders prepared by EIGA (a, c) and PREP (b, d) methods (D_v(10), D_v(50), and D_v(90) indicate 10%, 50%, and 90% cumulative particle sizes, respectively)



Color online

图 2 EIGA 方法制备的合金粉末经不同激光粉末床熔融(LPBF)工艺成形后的块体试样的致密度等高线图和 OM 像

Fig.2 Contour diagram of relative density (a) and OM images of laser powder bed fusion (LPBF) bulk samples prepared via EIGAed powders at P = 40 W, V = 900 mm/s (b), P = 70 W, V = 900 mm/s (c), P = 40 W, V = 800 mm/s (d), P = 80 W, V = 900 mm/s (e), P = 50 W, V = 600 mm/s (f), P = 80 W, V = 600 mm/s (g), P = 40 W, V = 500 mm/s (h), P = 50 W, V = 500 mm/s (i), P = 60 W, V = 600 mm/s (j), P = 70 W, V = 700 mm/s (k), and P = 80 W, V = 800 mm/s (l) (P—laser power, V—scanning rate)

(图 2f)，但整体成形效果较其他成形工艺好。在其他工艺区间内，所统计的相对致密度在 92.74%~98.76% 不等，OM 像主要呈不规则的未熔合缺陷(图 2b)、圆形孔隙(图 2c)或两者并存(图 2d)的特征。基

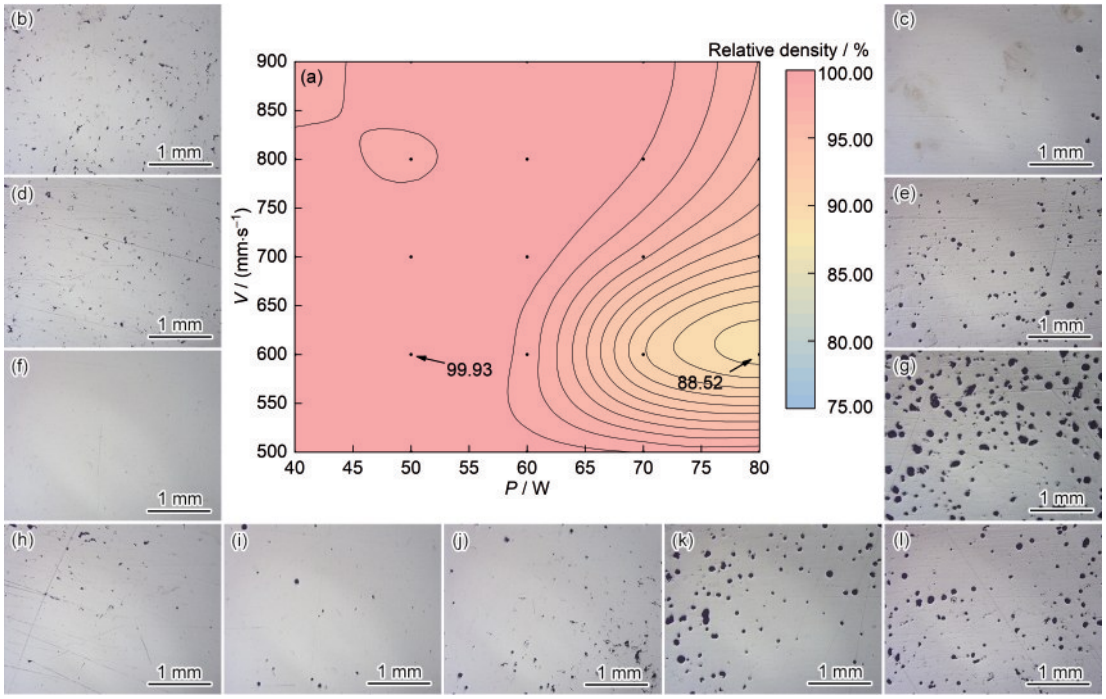
于相对致密度的统计结果和OM像特征，选取成形性相对较好，致密度超过99.50%的P = 50 W、V = 600 mm/s作为后续微观组织表征和力学测试所用试样的打印工艺。

PREP方法制备的合金粉末经不同LPBF工艺成形后的块体试样的致密度等高线图和OM像如图3所示。结果表明，使用PREP方法制备的合金粉末与EIGA制备的合金粉末成形工艺窗口高度一致，且成形质量相对较好，最高致密度的成形工艺为P = 50 W、V = 600 mm/s，致密度为99.93%，最低致密度(88.52%)的工艺为P = 80 W、V = 600 mm/s，且仅在该工艺下致密度低于90.00%。与图2相似，PREP + LPBF方法制备的合金块体在低功率(P = 40~50 W)的工艺区间内，致密度相对较高，但OM像呈现出不规则的未熔合缺陷(图3b和d)；在中高功率(P = 60~80 W)、中低扫描速率(V = 500~700 mm/s)工艺区间内的致密度相对较低，OM像主要显示圆形孔隙(图3g、k和l)；在其他工艺参数下，OM像主要呈不规则的未熔合缺陷(图3h)、圆形孔隙(图3i)或两者并存(图3j)的特征。相较而言，PREP方法制备的合金粉末，其高致密度成形工艺窗口更大，低致密度成形工艺窗口较小，且在相同的成形工艺下，OM像更致密(如P = 50 W、V = 600 mm/s)或孔隙更少(如P = 80 W、V = 600 mm/s)。选取成形性相对较好，致密度最高的P = 50 W、V = 600 mm/s打印工艺作为最佳工艺，后续的试样均基于该工艺制备。

2.3 物相及显微组织

利用XRD对两种粉末经LPBF工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)制备的块体试样进行物相表征，结果如图4所示。结果表明，打印成形后的块体试样由Zn基体、Mg_2Zn_{11}和$MnZn_{13}$相组成。两种粉末在相同成形工艺下的物相种类无明显差别。微观组织(图5a和b)观察结果表明，两种粉末制备的块体试样微观组织形貌特征相似，晶粒尺寸细小，多为长条状或针状，晶界处有析出相富集。EPMA观察表明，晶界处有Mn (图5d)和Mg (图5e)元素的富集，其中Mn元素主要分布在晶界处，但晶内也有少量的均匀分布，Mg元素则集中分布于晶界处。结合图4的XRD谱可知，晶界处富集的第二相主要为$MnZn_{13}$和Mg_2Zn_{11}，这些第二相均匀、断续地分布于Zn基体晶界处。

通过EBSD进一步表征两种粉末经LPBF工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)制备的块体试样的晶粒尺寸和晶体取向特征，结果如图6所示。从图6a和b可见，在相同的成形工艺下，两种合金粉末成形后的



Color online

图3 PREP方法制备的合金粉末经不同LPBF工艺成形后的块体试样的致密度等高线图和OM像

Fig.3 Contour diagram of relative density (a) and OM images of LPBF bulk samples prepared via PREPed powders at P = 40 W, V = 900 mm/s (b), P = 70 W, V = 900 mm/s (c), P = 40 W, V = 800 mm/s (d), P = 80 W, V = 900 mm/s (e), P = 50 W, V = 600 mm/s (f), P = 80 W, V = 600 mm/s (g), P = 40 W, V = 500 mm/s (h), P = 50 W, V = 500 mm/s (i), P = 60 W, V = 600 mm/s (j), P = 70 W, V = 700 mm/s (k), and P = 80 W, V = 800 mm/s (l)

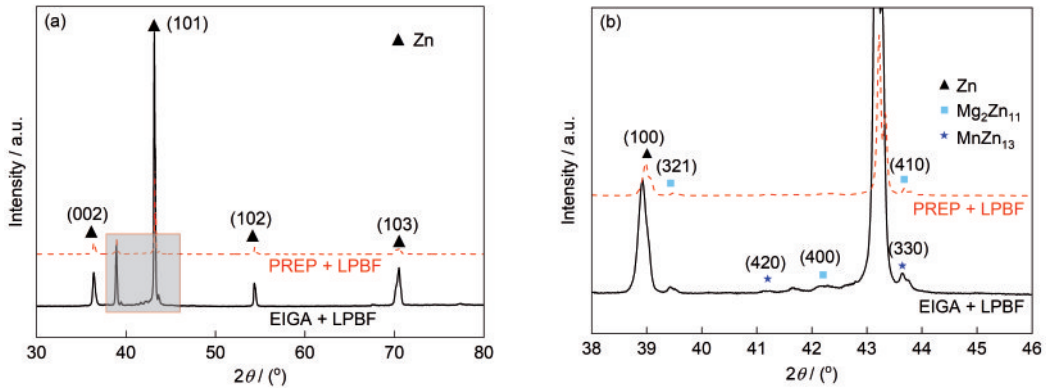
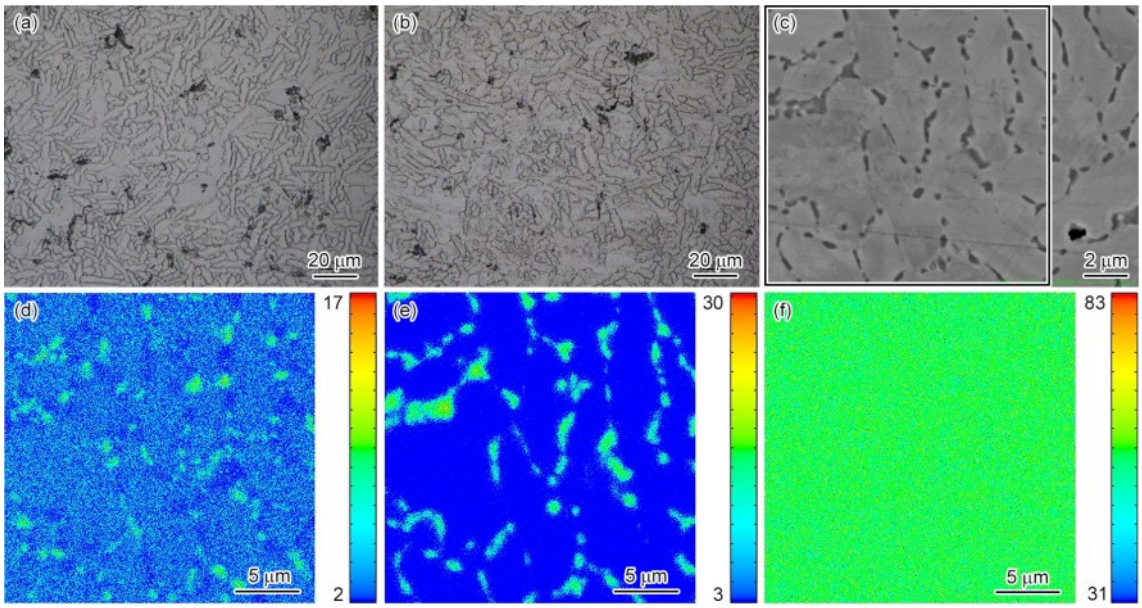


图 4 EIGA 和 PREP 方法制备的合金粉末经 LPBF 工艺(扫描功率 P = 50 W、扫描速率 V = 600 mm/s)成形后块体试样的 XRD 谱

Fig.4 Low (a) and locally high (b) magnified XRD patterns of bulk samples prepared via EIGA + LPBF and PREP + LPBF at P = 50 W, V = 600 mm/s



Coloe online

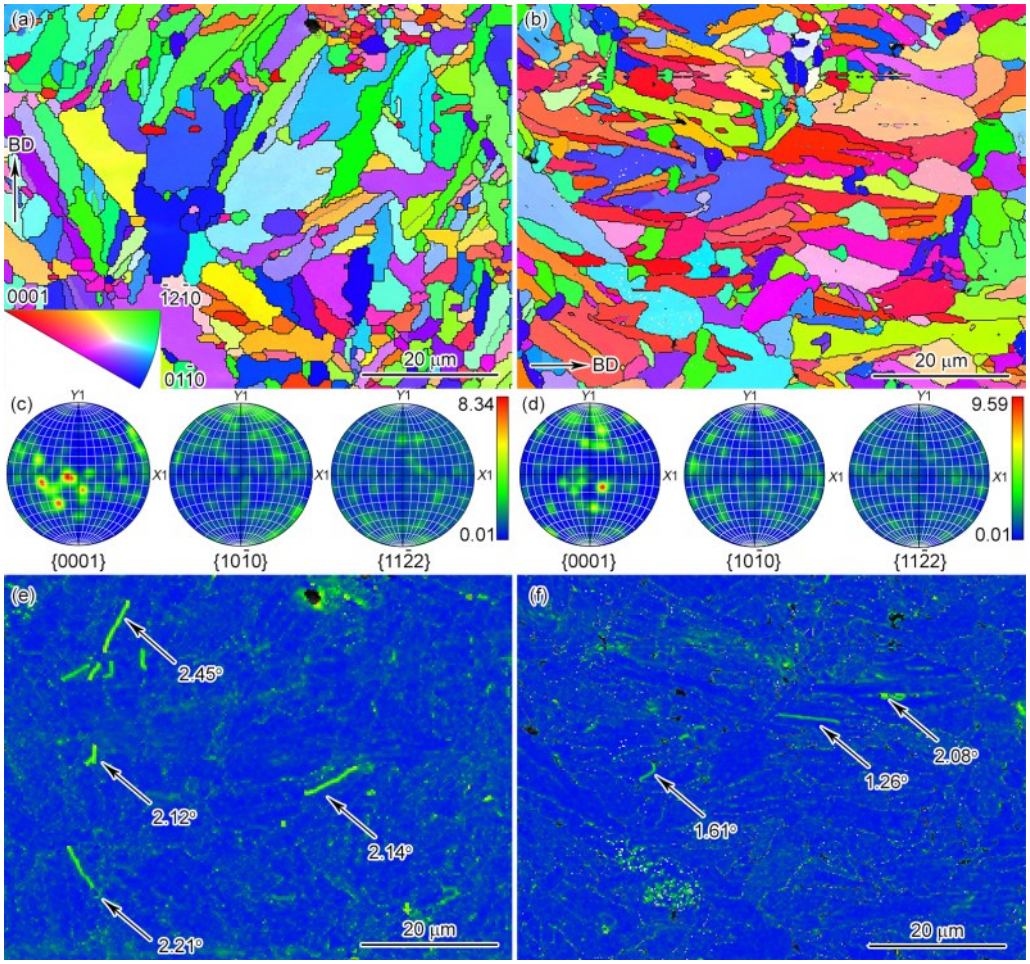
图 5 EIGA 和 PREP 方法制备的合金粉末经 LPBF 工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)成形后块体试样的 OM 像、EPMA 像及 Mn、Mg 和 O 元素分布

Fig.5 OM images of bulk samples prepared via EIGA + LPBF (a) and PREP + LPBF (b) at P = 50 W, V = 600 mm/s; EPMA image (c) and corresponding element mappings of Mn (d), Mg (e), and O (f) of bulk sample prepared via PREP + LPBF of rectangle area in Fig.5c

块体试样在建造方向(BD)表现出相似的晶体学特征，晶粒形貌与图 5 中的 OM 和 EPMA 像相似。EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的平均晶粒尺寸为(5.6 ± 2.2) μm，PREP + LPBF 方法制备的块体试样的平均晶粒尺寸相对更小，为(4.6 ± 2.2) μm。从图 6c 和 d 可见，两种试样均在{0001}面上相较于$\{10\bar{1}0\}$和$\{11\bar{2}2\}$面表现出明显的择优取向，且 PREP + LPBF 制备的块体试样的{0001}面的极密度(9.59)要强于 EIGA + LPBF 制备的试样(8.34)。此外，从图 6e 和 f 的局部取向差(KAM)分布图可见，两种试样的应变分布不均匀，晶内应变显著小于晶界处的应变；EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的 KAM 平均值(0.32°)大于 PREP + LPBF 方法制备的块体试样(0.27°)。特别地，EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的部分晶界表现出强应变水平(KAM 值普遍大于 2°，最大为 2.45°，图 6e)，而 PREP + LPBF 方法制备的块体试样中，较少晶界表现出强应变水平，且强应变区域的 KAM 值(最大为 2.08°)远小于 EIGA + LPBF 方法制备的块体试样。相应地，根据 KAM 值，可以通过下式[20]计算几何必需位错密度(ρ_{GND})：

$$\rho_{GND} = \frac{2\theta'}{\mu b} \tag{1}$$

式中，θ'为局部取向差平均值，μ为扫描步长，b为 Burg-



Color online

图 6 EIGA 和 PREP 方法制备的合金粉末经 LPBF 工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)成形后块体试样的反极图、极图和局部取向差分布图

Fig.6 Inverse pole figures (a, b), pole figures (c, d), and kernel average misorientation figures (e, f) of LPBF bulk samples prepared via EIGA + LPBF (a, c, e) and PREP + LPBF (b, d, f) at P = 50 W, V = 600 mm/s (BD—building direction)

ers 矢量模(0.266 nm[21])。EIGA + LPBF 和 PREP + LPBF 方法制备的块体试样的 ρ_{GND} 分别 8.0×10^{15} 和 6.8×10^{15} m^{-2}。

2.4 拉伸和压缩性能

两种合金粉末经 LPBF 工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)制备的块体试样的拉伸和压缩应力-应变曲线如图 7 所示。从图 7a 可见，两种试样的拉伸应力-应变曲线在弹性阶段高度重合，屈服强度和抗拉强度差异不大，但拉伸断裂应变差异显著。EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的拉伸屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为(217.2 ± 5.3) MPa、(289.5 ± 10.5) MPa 和 3.3% ± 0.7%，PREP + LPBF 方法制备的块体试样的拉伸屈服强度、抗拉强度和延伸率分别为(208.6 ± 7.8) MPa、(283.4 ± 7.1) MPa 和 21.8% ± 2.3%。压缩应力-应变曲线(图 7b)与拉伸曲线变化趋势不同，随着应变的增加，压缩应力先急剧上升至 300 MPa 左右，之后随应变的增加应力缓慢持续地上升，当应变为 60% 时，两种试样的压缩应力都超过了 750 MPa，且未发生断裂。两种试样的压缩应力-应变曲线变化趋势相似且重合度较高，EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的压缩屈服强度((288.2 ± 4.3) MPa)略高于 PREP + LPBF 方法制备的块体试样((258.5 ± 3.5) MPa)，但两种试样的压缩屈服强度均明显大于拉伸时的屈服强度。

两种合金粉末经 LPBF 工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)制备的块体试样的拉伸断口组织的 SEM 像如图 8 所示。从 EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的断口组织(图 8a 和 c)可观察到大量解理平台和少量河流花样，这是典型的解理特征，表明试样未发生剧烈的塑性变形便发生了断裂。PREP + LPBF 方法制备的块体试样的断口由少量解理平台(平面)、少量韧窝和大量撕裂棱组成，这是一种准解理断口特征，反映出试样在断裂前经历了较长时间的塑性变形。

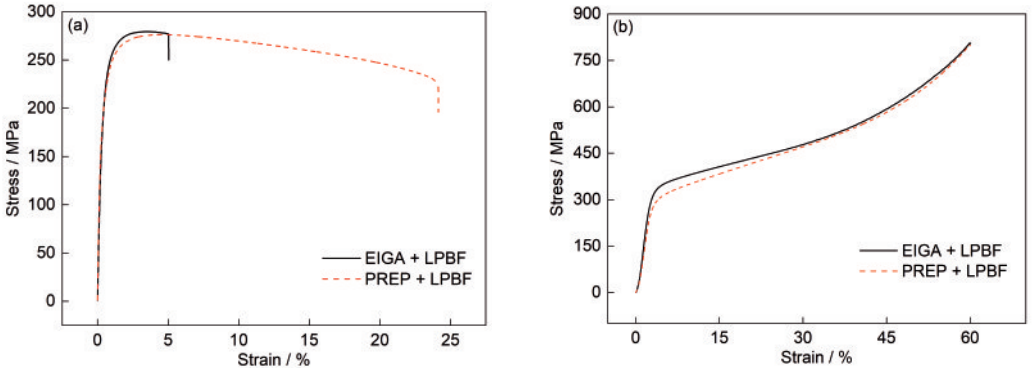


图 7 EIGA 和 PREP 方法制备的合金粉末经 LPBF 工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)成形后块体试样的拉伸和压缩应力-应变曲线

Fig.7 Tensile (a) and compression (b) stress–strain curves of bulk samples prepared via EIGA + LPBF and PREP + LPBF at P = 50 W, V = 600 mm/s

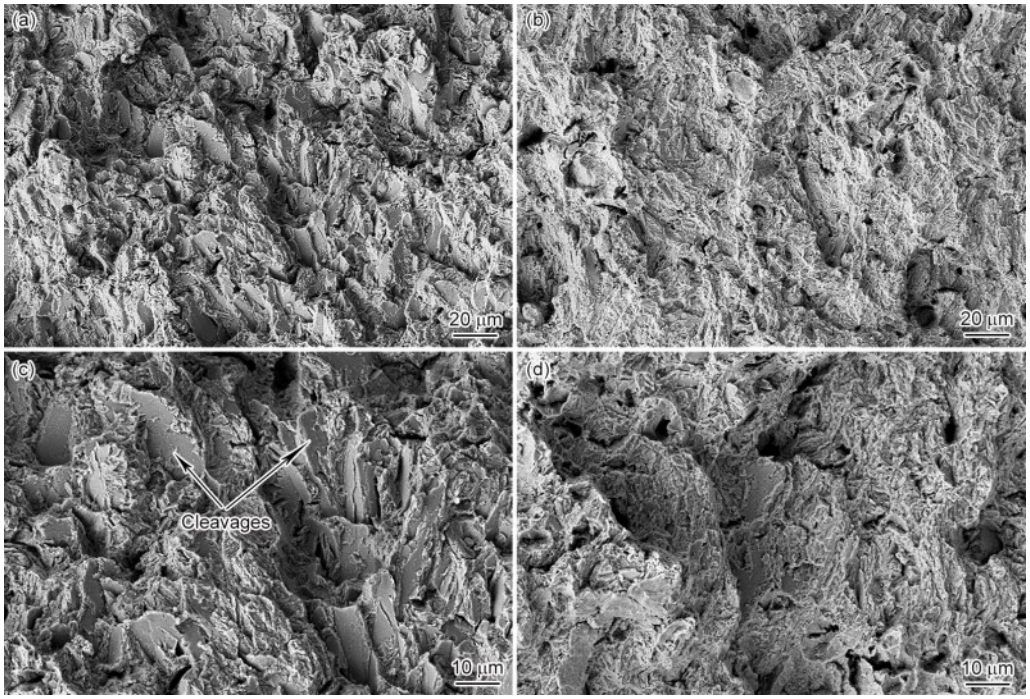


图 8 EIGA 和 PREP 方法制备的合金粉末经 LPBF 工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)成形后块体试样拉伸断口的 SEM 像

Fig.8 Low (a, b) and high (c, d) magnified SEM images showing the tensile fracture surfaces of bulk samples prepared via EIGA + LPBF (a, c) and PREP + LPBF (b, d) at P = 50 W, V = 600 mm/s

3 分析与讨论

3.1 粉末熔融与凝固行为演化

在激光粉末床融合过程中，粉末的球形度、粒度和铺粉后的堆积情况显著影响后续的熔融和凝固的演化行为，最终出现不同的成形质量[22]。在每一层的铺粉过程中，粉末形貌球形度越好，其流动性也越好，粉末分布更加均匀，粉末床的整体堆积密度更高，这些都有助于粉末的均匀导热和均匀凝固[23–25]。EIGA 方法制备的合金粉末形貌各异，球形度远不如 PREP 方法制备的合金粉末。在铺粉过程中，长条形等非球形粉末由于比表面积更大，在重力作用下，这些粉末之间黏附和相互摩擦的概率增大[26]，这不仅影响周围其他粉末的流动，而且在激光熔融过程中由于存在较大堆垛孔隙，增加了气体进入熔池的概率[27]，最终导致成形后的试样孔隙率较高。此外，更宽泛的粉末粒度范围有助于实现更高的堆积密度，更细粒度的粉末在铺粉过程中倾向于填充粗粉或中等粒度粉末之间的孔隙，从而实现更高的成形致密度[12,15]。相较而言，EIGA 方法制备的合金粉末存在更多的细粉，尺寸小于 15 μm 的粉末占比约 5%，PREP 方法制备的合金粉末中尺寸小于 30 μm 的粉末占比不足 5%。尽管理论上 EIGA 方法制备的粉末在铺粉过程中更容易实现高堆积度，但这是假设所有粉末为理想刚性球体的情况，实际上 EIGA 方

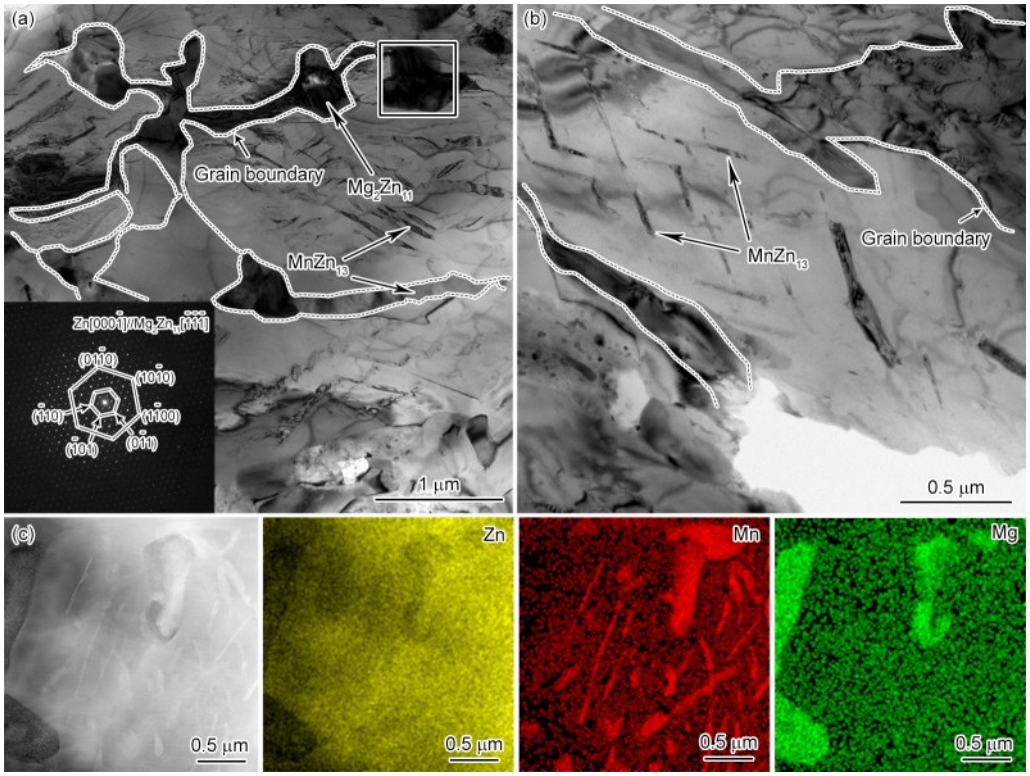
法制备的粉末中存在许多长条形等不规则的粉末。另一方面，根据 Coe 和 Pasebani[28]对 316L 不锈钢的研究结果可知，在采用更高功率的打印参数时，过细的粉末在熔融过程中发生汽化的可能性更高，而锌合金作为低熔点金属(汽化温度 907 ℃左右[29])，在激光打印过程中汽化现象严重早已是行业共识。因此，在本工作中，在相同的打印参数工艺窗口中，球形度高、粉末粒度偏大的 PREP 方法制备的粉末具有更好的成形质量、更高的致密度和更宽泛的优质成形工艺窗口。在其他合金体系中，例如镍基高温合金，同样发现 PREP 方法制备的粉末相较于气体雾化(GA)方法制备的粉末具有更优的松装密度、更好的致密度、更稳定的成形质量和更宽泛的成形工艺窗口范围[15,30]；此外，在钛合金中也发现当铺粉层厚度为 30 或 60 μm 时，球形度更好的粉末，其流动性、堆积密度和成形稳定性均要好于气雾化所制备的粉末[31]。

3.2 力学性能及强韧化分析

微观组织是影响材料力学性能的关键因素，微观组织的形成又与激光扫描过程中粉末的状态密切相关。图 7 的结果表明，粉末形貌对拉伸性能的影响更显著，具体体现在塑性(延伸率)方面，PREP 方法制备粉末所打印的拉伸件具有超过 20% 的延伸率，而 EIGA + LPBF 方法制备的块体拉伸试样仅表现出 3% 左右的延伸率。另外，EIGA + LPBF 方法制备的块体试样，除了压缩屈服强度较 PREP + LPBF 方法制备的块体试样高以外，其他指标差异并不显著。

两种粉末经 LPBF 工艺(P = 50 W、V = 600 mm/s)制备的块体试样表现出相似的拉伸屈服强度和抗拉强度，分别超过了 200 和 280 MPa，特别地，PREP + LPBF 方法制备的块体试样的延伸率超过了 20%，表现出高强塑性匹配，出色的力学性能在目前报道的增材制造可降解锌基合金的力学性能中独树一帜，已逐渐逼近临床上人体植入医用器械(骨板、骨钉等)的力学性能标准[32] (屈服强度超过 230 MPa，抗拉强度超过 300 MPa，延伸率超过 15%~18%)。这源于 Mn 和 Mg 元素的添加，形成了大量 $MnZn_{13}$ 和 Mg_2Zn_{11} 等第二相，这些第二相一方面由于异质形核对 Zn 晶粒产生良好的细化作用[17,19]，EIGA + LPBF 和 PREP + LPBF 方法制备的块体试样的平均晶粒尺寸分别为(5.6 ± 2.2)和(4.6 ± 2.2) μm，这与本课题组之前报道的 LPBF 制备纯 Zn 相比[19]，细化效果接近 10 倍；另一方面，大量第二相在晶界和晶内形成，带来强烈的钉扎作用，如 PREP + LPBF 方法制备的块体试样的 TEM 表征结果(图 9)所示，大量第二相颗粒($MnZn_{13}$ 和 Mg_2Zn_{11})断续、交替分布在晶界，晶内则主要为长条状、具有一定位相排布的 $MnZn_{13}$ 相，这些第二相在晶界和晶内起着双重强化作用[33,34]，最终使得 Zn-Mn-Mg 合金获得接近 300 MPa 的高强度力学性能。此外，两种试样的压缩屈服强度均大于拉伸屈服强度。实际上，在 hcp 晶体结构的金属材料中，拉压不对称性现象[35~37]是客观存在的，且这种现象随着 c / a 比值 (c 和 a 为晶格常数)的变化而有所差异。纯 Zn 的 c / a 比值约为 1.856，显著大于理想 hcp 结构的 c / a 比值(1.633)，因此在纯 Zn 中往往出现压缩屈服强度大于拉伸屈服强度的现象[37]。这主要是因为拉伸和压缩变形过程中所激活的滑移方式不同[37]，拉伸时 $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$ 孪晶占据主导，而在压缩时，$\langle c + a\rangle$ 变成了主要的滑移系统，故而滑移方式的差异是导致拉伸与压缩屈服强度不对称现象的主要因素。

PREP + LPBF 方法制备的块体拉伸试样的延伸率显著高于 EIGA + LPBF 方法制备的块体试样，这也与两种试样的微观组织密切相关。一般而言，激光快速凝固的微观组织易形成热裂纹和孔洞等缺陷，这些缺陷是影响材料力学性能的重要因素。然而，通过图 2 和 3 中的 OM 像可知，两种块体试样中均未观察到明显的裂纹，但存在明显的孔洞等缺陷。统计不同成形工艺下块体试样的致密度(图 2a 和 3a)，结果表明，当打印工艺参数为 P = 50W、V = 600 mm/s 时，PREP + LPBF 和 EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的致密度分别为 99.93% 和 99.60%，表明这两种块体试样的孔隙率均小于 0.5%，因此孔隙不是影响块体拉伸试样延伸率的主要因素。结合图 1 和 6 的结果可以看出，相较于球形度较低、粒径较小的 EIGA 制备粉末，经 LPBF 打印后，其对应块体试样的 Zn 晶粒平均尺寸为(5.6 ± 2.2) μm；而采用球形度更高、粒径更大的 PREP 制备粉末打印的块体试样，其 Zn 晶粒平均尺寸更小，为(4.6 ± 2.2) μm。这一结果与 Chandra 等[38]在 316L 不锈钢中发现的结果一致，这归因于即使在相同的能量密度下，球形度差的细粉对激光熔融过程中的热传导的阻碍作用相较于球形度好的粗粉要更大，从而在熔池边缘积聚大量热量，导致细粉打印试样的晶粒更粗。此外，不规则的粉末(如长条状的粉末)在打印过程中容易导致不均匀的热传导和更强烈的非平衡凝固[22,38]，这极易在熔池边界或某些晶界处形成高度应变集中。如图 6e 所示，EIGA + LPBF 方法制备的块体试样在某些晶界处的 KAM 值较高，平均几何必需位错密度



Color online

图 9 PREP + LPBF 方法制备的块体试样的 TEM 分析

Fig.9 Bright-field TEM images (a, b) and STEM image and corresponding EDS element mappings (c) of LPBF bulk samples prepared via PREPed powder (Inset in Fig.9a shows the SAED pattern of the rectangle area)

也显著高于 PREP + LPBF 方法制备的块体试样。因此，在更大晶粒尺寸与更不均匀分布的应变分布的综合影响下，EIGA + LPBF 方法制备的块体试样的塑性显著低于 PREP + LPBF 方法制备的块体试样。

4 结论

(1) 在低熔点可降解 Zn-Mn-Mg 合金的激光粉末床熔融制备过程中，球形度更好、粒度更大的 PREP 方法制备的粉末成形质量更高，优质成形工艺窗口大于 EIGA 方法制备的粉末。

(2) 两种合金粉末在致密度超过 99.50% 的成形工艺下制备的块体试样微观组织相似，EIGA + LPBF 方法制备的块体试样部分晶界存在高应变区域，两种试样的第二相种类和分布无明显差异，但粒径更大的 PREP 方法制备的粉末所制备的块体试样的晶粒尺寸更小。

(3) 两种块体试样的强度无显著差异，但 PREP + LPBF 方法制备的块体试样的塑性明显高于 EIGA + LPBF 方法制备的块体试样，这源于 PREP + LPBF 方法制备的块体试样中更均匀的热传导和应变分布。

(4) PREP + LPBF 方法制备的块体试样获得屈服强度超过 200 MPa，抗拉强度超过 280 MPa 与延伸率超过 20% 的强塑性匹配组合，达到了目前临床人体植入医用器械的标准，展现出巨大的应用前景。

参 考 文 献

[1] Kabir H, Munir K, Wen C E, et al. Recent research and progress of biodegradable zinc alloys and composites for biomedical applications: Biomechanical and biocorrosion perspectives [J]. Bioact. Mater., 2021, 6: 836

[2] Li Y G, Shi Y X, Lu Y C, et al. Additive manufacturing of vascular stents [J]. Acta Biomater., 2023, 167: 16

[3] Mostaed E, Sikora-Jasinska M, Drelich J W, et al. Zinc-based alloys for degradable vascular stent applications [J]. Acta Biomater., 2018, 71: 1

[4] Qi X H, Liang X K, Wang J H, et al. Microstructure tailoring in laser powder bed fusion (L-PBF): Strategies, challenges, and future outlooks [J]. J. Alloys Compd., 2024, 970: 172564

[5] Clare A T, Mishra R S, Merklein M, et al. Alloy design and adaptation for additive manufacture [J]. J. Mater. Process. Technol., 2022, 299: 117358

[6] Bose S, Ke D X, Sahasrabudhe H, et al. Additive manufacturing of biomaterials [J]. Prog. Mater. Sci., 2018, 93: 45

[7] Zheng Y F, Xia D D, Shen Y N, et al. Additively manufactured biodegradable metal implants [J]. Acta Metall. Sin., 2021, 57: 1499
(郑玉峰, 夏丹丹, 谌雨农等. 增材制造可降解金属医用植入物 [J]. 金属学报, 2021, 57: 1499)

[8] Li Y G, Jahr H, Zhou J, et al. Additively manufactured biodegradable porous metals [J]. Acta Biomater., 2020, 115: 29

[9] Kassym K, Perveen A. Atomization processes of metal powders for 3D printing [J]. Mater. Today: Proc., 2020, 26: 1727

[10] Zhao X M, Chen J, Lin X, et al. Study on microstructure and mechanical properties of laser rapid forming Inconel 718 [J]. Mater. Sci. Eng., 2008, A478: 119

[11] Tammas-Williams S, Withers P J, Todd I, et al. Porosity regrowth during heat treatment of hot isostatically pressed additively manufactured titanium components [J]. Scr. Mater., 2016, 122: 72

[12] Spierings A B, Herres N, Levy G. Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts [J]. Rapid Prototyping J., 2011, 17: 195

[13] Abd-Elghany K, Bourell D L. Property evaluation of 304L stainless steel fabricated by selective laser melting [J]. Rapid Prototyping J., 2012, 18: 420

[14] Baitimerov R, Lykov P, Zherebtsov D, et al. Influence of powder characteristics on processability of AlSi12 alloy fabricated by selective laser melting [J]. Materials, 2018, 11: 742

[15] Bi Z N, Zhang P, Zhang H P. Effect of metal powder characteristics on metallurgical quality of laser powder bed fusion additive manufacturing [J]. Powder Metall. Ind., 2024, 34(6): 1
(毕中南, 张 鹏, 张浩鹏. 金属粉末特征对激光粉末床熔融成形质量的影响 [J]. 粉末冶金工业, 2024, 34(6): 1)

[16] Qin F, Shi Q, Zhou G, et al. Influence of powder particle size distribution on microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel fabricated by selective laser melting [J]. J. Mater. Res. Technol., 2023, 25: 231

[17] Shi Z Z, Yu J, Liu X F. Microalloyed Zn–Mn alloys: From extremely brittle to extraordinarily ductile at room temperature [J]. Mater. Des., 2018, 144: 343

[18] Zhu X L, Ren T T, Guo P S, et al. Strengthening mechanism and biocompatibility of degradable Zn–Mn alloy with different Mn content [J]. Mater. Today Commun., 2022, 31: 103639

[19] Zheng Y Z, Huang C C, Li Y G, et al. Mimicking the mechanical properties of cortical bone with an additively manufactured biodegradable Zn–3Mg alloy [J]. Acta Biomater., 2024, 182: 139

[20] Li Z L, Zhang X L, Tian D K. Effect of multi-pass compression deformation on microstructure evolution of AZ80 magnesium alloy [J]. Acta Metall. Sin., 2024, 60: 311
(李振亮, 张欣磊, 田董扩. 多道次压缩变形对AZ80镁合金微观组织演化的影响 [J]. 金属学报, 2024, 60: 311)

[21] Sangid M D, Ezaz T, Sehitoglu H. Energetics of residual dislocations associated with slip–twin and slip–GBs interactions [J]. Mater. Sci. Eng., 2012, A542: 21

[22] Chu F Z, Shen H P, Liu J W, et al. Improved ductility by reducing powder size in laser powder bed fusion of AlSi10Mg [J]. Addit. Manuf. Front., 2024, 3: 200122

[23] Zhang S S, Lane B, Whiting J, et al. On thermal properties of metallic powder in laser powder bed fusion additive manufacturing [J]. J. Manuf. Process., 2019, 47: 382

[24] Gusarov A V, Yadroitsev I, Bertrand P, et al. Model of radiation and heat transfer in laser-powder interaction zone at selective laser melting [J]. J. Heat Transfer., 2009, 131: 072101

[25] Körner C, Attar E, Heinl P. Mesoscopic simulation of selective beam melting processes [J]. J. Mater. Process. Technol., 2011, 211: 978

[26] Hosseini E, Popovich V A. A review of mechanical properties of additively manufactured Inconel 718 [J]. Addit. Manuf., 2019, 30: 100877

[27] Farzadfar S A, Murtagh M J, Venugopal N. Impact of IN718 bimodal powder size distribution on the performance and productivity of laser powder bed fusion additive manufacturing process [J]. Powder Technol., 2020, 375: 60

[28] Coe H G, Pasebani S. Use of bimodal particle size distribution in selective laser melting of 316L stainless steel [J]. J. Manuf. Mater. Process., 2020, 4: 8

[29] Qin Y, Liu J G, Chen Y Z, et al. Influence of laser energy input and shielding gas flow on evaporation fume during laser powder bed fusion of Zn metal [J]. Materials, 2021, 14: 2677

[30] Ruan G, Liu C, Qu H Q, et al. A comparative study on laser powder bed fusion of IN718 powders produced by gas atomization and plasma rotating electrode process [J]. Mater. Sci. Eng., 2022, A850: 143589

[31] Brika S E, Letenneur M, Dion C A, et al. Influence of particle morphology and size distribution on the powder flowability and laser powder bed fusion manufacturability of Ti–6Al–4V alloy [J]. Addit. Manuf., 2020, 31: 100929

[32] Venezuela J, Dargusch M S. The influence of alloying and fabrication techniques on the mechanical properties, biodegradability and biocompatibility of zinc: A comprehensive review [J]. Acta Biomater., 2019, 87: 1

[33] Wu Y, Fu Q Y, Guo B S, et al. Revealing the mechanical and degradation properties of the Zn–Cu–Ti alloy with ununiform heterostructure [J]. Mater. Sci. Eng., 2022, A853: 143775

[34] Shi Z Z, Li X M, Yao S L, et al. 300 MPa grade biodegradable high-strength ductile low-alloy (BHSDLA) Zn–Mn–Mg alloys: An *in vitro* study [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2023, 138: 233

[35] Yin D D, Boehlert C J, Long L J, et al. Tension-compression asymmetry and the underlying slip/twinning activity in extruded Mg–Y sheets [J]. Int. J. Plast., 2021, 136: 102878

[36] Long F, Kacher J, Yao Z W, et al. A tomographic TEM study of tension–compression asymmetry response of pyramidal dislocations in a deformed Zr–2.5Nb alloy [J]. Scr. Mater., 2018, 153: 94

[37] Chen C, Huang H, Niu J L, et al. Origin of high tension-compression yield asymmetry in as-extruded pure zinc [J]. Scr. Mater., 2021, 200: 113922

[38] Chandra S, Wang C C, Tor S B, et al. Powder-size driven facile microstructure control in powder-fusion metal additive manufacturing processes [J]. Nat. Commun., 2024, 15: 3094

(责任编辑:肖素红)