

激光选区熔化工艺对钴基合金 显微结构及熔池的影响

Effect of Selective Laser Melting Process on Microstructure and Molten Pool of Cobalt Based Alloy

供稿|肖从越, 王滨, 张亮, 吴文恒 / XIAO Congyue, WANG Bin, ZHANG Liang, WU Wenheng

内 容 导 读

以真空气雾化制备的钴基合金粉末为原料, 利用激光选区熔化 3D 打印机制备不同工艺参数的钴基合金, 并通过光学显微镜、扫描电子显微镜、能谱仪完成了试样的显微组织表征。实验结果表明激光选区熔化过程中, 致密度和熔池尺寸与体能量密度正相关, 相同体能量密度下, 熔池形态受激光功率和扫描速度 2 者的综合影响。激光选区熔化钴基合金受温度梯度和冷却速度的影响, 显微组织中存在大量平行于最大温度梯度的柱状晶和细小的胞状晶, 胞状亚晶界上有碳和钼元素的富集, 即可能有一次碳化物碳化钼析出。

钴基合金因其具有耐磨损、耐腐蚀、优秀高温性能等优势^[1-2], 自 1907 年 Elwood 申请第一批钴基组分的专利后, 钴基合金就获得了大量关注。如今 K640^[3]、Mar-M509^[4] 等牌号的钴基合金, 仍广泛地应用于航空航天领域^[5]。然而由于我国钴资源储量有限, 镍基高温合金目前是我国主流的航空航天高温结构材料^[6], 但镍基高温合金难以承担极端高温条件下 ($>1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) 的工作, 并且耐腐蚀性不如钴基合金。相比之下更高的熔点以及更优秀的抗腐蚀性能, 使得钴基高温合金在载荷范围内, 表现出更加良好的性能和较长的使用寿命。

激光选区熔化 (SLM) 技术是一种基于增材制造的金属构件直接成形方法^[7-8], 通过高能激光束将金属粉末快速熔化冷却并产生极高的温度梯度和冷

却速率, 可产生精细的微观结构^[9]。与铸造等传统加工方式相比, 激光选区熔化技术能够实现复杂构件的一体化成型, 减小产品质量, 缩短产品的研发周期, 扩展材料的应用范围, 使其在高性能复杂部件中有广阔的应用前景^[10]。

得益于钴基合金优秀的耐磨性、耐蚀性和生物相容性, 激光选区熔化技术成形钴基合金已在人造牙、人造髋关节等医疗植入领域获得了广泛的应用^[11-12]。近年来, 对于激光选区熔化技术成形钴基结构材料的研究也逐渐引起人们的重视。Kim 等^[13]发现构筑方向对织构方向和力学性能有显著影响, 横向成形试样中含有 1.3% 的 ϵ 相, 断后伸长率仅为 3.5%; 而纵向成形试样中为完全的 γ 相, 且织构方向与拉伸方向相同, 断后伸长率达到了 12.6%; 宋

作者单位: 上海材料研究所 3D 打印材料工程技术研究中心, 上海 200437

长辉等^[14]发现在激光功率为 170 W, 扫描间距为 0.08 mm, 扫描速度为 500 mm/s 时获得致密度为 99.02% 的样品, 此时强度、硬度高于铸造样品, 塑性则略低于铸造样品。

本文通过扫描电子显微镜和能谱仪, 分析了激光选区熔化钴基合金特殊的显微组织, 并结合工艺对其致密度和熔池形态进行了分析, 阐明了熔池与激光功率和扫描速度的关系, 得到了最优工艺区间。

实验材料及方法

实验粉末

激光选区熔化实验用粉末为由真空气雾化法制备钴基钼合金粉末, 采用 GB/T 1482—2022/ISO 4490: 2018 标准对金属粉末的流动性进行测试, 粉末性能如表 1 所示。

表 1 粉末性能

流动性*/s	松装密度/(g/cm ³)	振实密度/(g/cm ³)
19.74	4.03	5.00

注: *采用 50 g 金属粉末流过标准尺寸漏斗孔测得数值

激光选区熔化成形工艺

实验使用 EOS M290 进行 3D 打印, 往粉料缸中加入烘干的金属粉末, 并将预处理好的不锈钢基板通过螺栓固定在位于成形缸内的工件托盘上, 调整基板、刮刀至水平。测试铺粉均匀无遗漏后, 关闭工作舱舱门冲入氩气, 使氧气体积分数维持在 8×10^{-7} 以下, 将已经生成的二维切片模型导入设备, 再抬升粉末仓高度始终为 0.02 mm。设定 2 层成形层间的激光偏转 67° , 使成形件晶界结构更加复杂以降低成形件内部的温度梯度和残余应力^[15-16], 准备开始打印。期间使用体积能量密度 E 评估工艺参数对样品性能的影响, 其计算公式如下:

$$E = \frac{P}{d \cdot h \cdot v}$$

式中: E 为体能量密度, J/mm³; P 为激光功率, W; d 为扫描间距, mm; h 为层间厚度, mm; v 为扫描速度, mm/s。本文激光选区熔化扫描间距为 0.11 mm, 粉末层厚为 20 μ m, 并分别设置了如表 2

所示的三组激光功率和扫描速度, 制备 10 mm×10 mm×10 mm 的块状试样, 用于后续测试。

表 2 激光选区熔化成形工艺参数

试样	激光功率/W	扫描速度/(mm/s)	体能量密度/(J/mm ³)
S ₁	240	950	57.42
S ₂	290	720	91.54
S ₃	340	1170	66.05

致密度测试

依次使用 120、300、600、1000、1500、2000 目金相砂纸对 3 种金相样品的截面分别进行打磨, 然后依次使用粒度为 3 和 1 μ m 的金刚石悬浊液抛光, 逐步去除金相样品表面氧化层和粘粉层。使用光学显微镜 (OM, 型号为 DM2700M) 对每个金相样品随机抓拍 5 个区域, 进行孔隙率统计并计算致密度平均值作为样品致密度参考。

微观组织成分与形貌表征

使用光学显微镜表征钴基合金金相组织。金相样品依次经过 120、240、600、1000、1500、2000 目砂纸打磨, 直至表面光滑平整。然后再依次使用粒度为 3 和 1 μ m 的金刚石抛光液和 0.25 μ m 的二氧化硅抛光液对打磨好的样品表面进行机械抛光, 直至样品表面呈现镜像。腐蚀液使用王水溶液, 腐蚀过程中把整个试样浸没在腐蚀液中, 左右晃动, 腐蚀 60 s, 之后立即用大量无水乙醇冲洗试样, 烘干后进行金相组织观察。

通过能谱仪 (EDS, 型号为 Horiba 7021-H) 和场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, 型号为 Zeiss GeminiSEM 500) 观察了钴基试样沉积态和热处理试样的微观结构。所有用于扫描电子显微镜分析的试样依次经过 120、240、600、1000、1500、2000 目金相砂纸打磨后, 再依次使用粒度为 3 和 1 μ m 金刚石抛光液初步抛光, 最后使用 0.25 μ m 二氧化硅悬浮液抛光 10 min, 以消除表面残留加工层。抛光好的样品同样采用王水腐蚀液腐蚀 60 s 后进行金相观察。

结果与讨论

致密度及熔池结果对比分析

各样品的致密度数值如图 1 所示, 所有样品致

密度均超过 99%，不同工艺参数间略有差别。

如图 2 所示，各工艺制备的样品致密度良好，仅能观察到少量孔洞，无明显裂纹。值得注意的是， S_1 与 S_3 样品虽然体能量密度接近，但是 S_3 样品中明显存在更多气孔，可能是因为激光功率过高导致粉末飞溅、杂质气化、熔池不稳定等问题^[17]。

图 3 为王水腐蚀后的金相组织，可观察到多道熔池，每层熔池的一部分被下一层激光重熔，形成熔池重叠构成的鱼鳞纹结构；不同层熔池形状略有差异，主要是因为激光选区熔化成形过程中，层与层间的激光扫描路径旋转了 67° ，使得截面上显示的熔池方向不唯一。

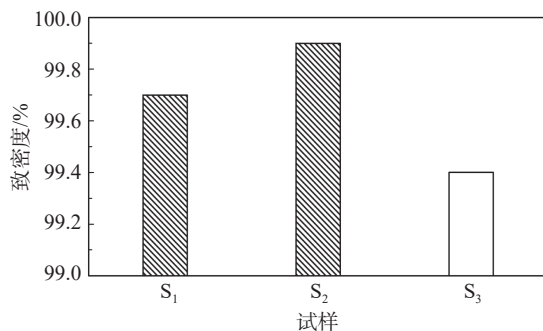


图 1 致密度分布图

在图 3(a) 中可观察到熔池间存在裂纹，即熔池间未完全熔合，主要是因为 S_1 样品的激光功率低且扫描速度较大，使得体能量密度较低，部分粉末未充分熔化，从而造成了熔池间熔合不完全。

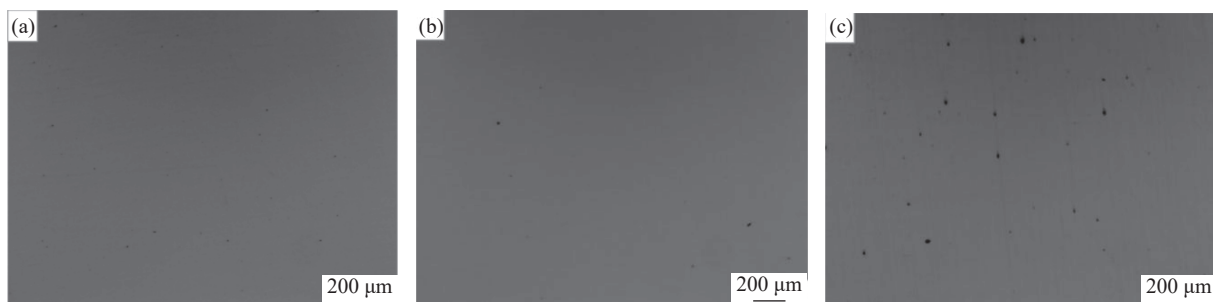


图 2 激光选区熔化钴基合金抛光态金相: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3

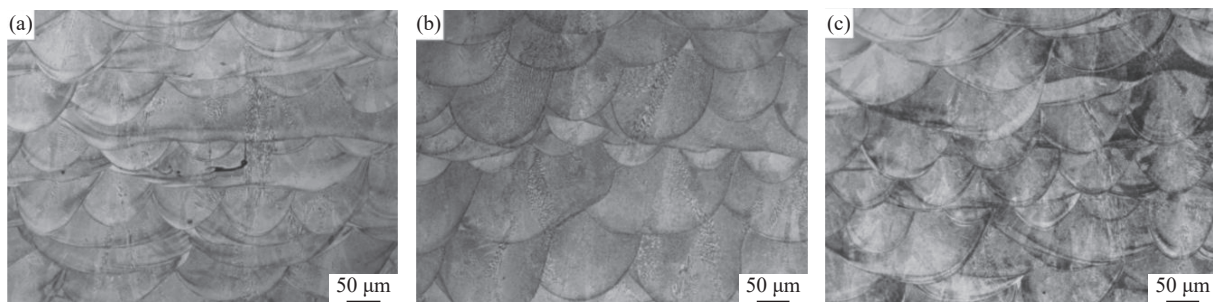


图 3 激光选区熔化钴基合金腐蚀态金相: (a) S_1 ; (b) S_2 ; (c) S_3

因工艺参数的不同，3 种样品的熔池形状也有明显差异，图 3(b) 所示样品中的熔池大小明显大于图 3(a) 和 3(c) 所示样品，可能由于 S_2 样品扫描速度低，激光功率较大，其体能量密度远高于另 2 种样品，即熔池大小与体能量密度正相关。而 S_1 和 S_3 因为体能量密度接近，故熔池大小相近，但是 S_3 样品的熔池深度较 S_1 更深，主要是因为 S_3 激光功率最高，可熔化粉末更多，所以熔池最深；而 S_1 样品因

熔池深度浅，所以各层熔池重熔区域大。加之 S_3 样品扫描速度较大，避免了 S_3 样品热源分散，减小了熔道宽度，在激光功率和扫描速度的综合影响下， S_3 具有比 S_1 更窄更深的熔池结构。

显微组织成分与形貌表征

由上文可知，与大部分激光选区熔化工工艺制造的合金类似，激光选区熔化制备的钴基合金随着构筑方向改变，其金相也有明显的差异。如图 4 所

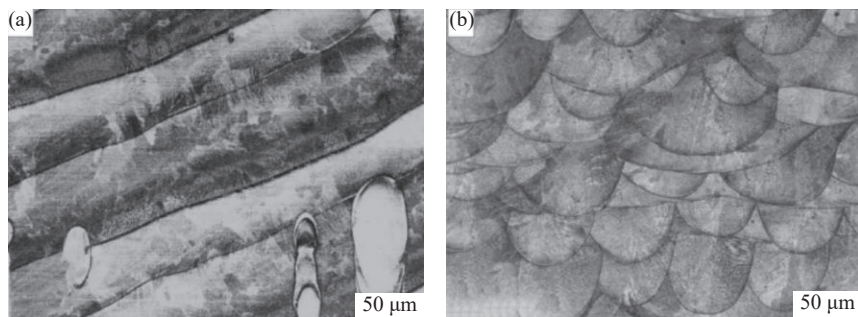


图4 激光选区熔化钴基合金腐蚀态组织: (a) XY面; (b) XZ面

示, XY面可以观察到明显的熔道结构, 即加工过程中激光的扫描轨迹。XZ面可观察到深度约 80~100 μm 的半圆形熔池, 形成鱼鳞纹。

为进一步观察激光选区熔化钴基合金显微组织, 对致密度最高的 S₂ 样品进行了扫描电子显微镜和能谱仪分析, 结果如图 5 所示。可发现明显的柱状晶和细小晶胞结构, 柱状亚晶粒产生的原因主要是因为激光选区熔化加工过程中, Z轴方向为最大温度梯度, 促使晶粒沿该方向生长, 诱使柱状晶的产生。同时, 位于熔池边界相同取向的柱状亚晶具有不同的晶粒尺寸, 由图 5(c) 可以观察到, 下一层柱状亚晶的晶粒尺寸出现了明显的细化, 主要归因于激光选区熔化工艺中熔池反复熔化凝固, 使得晶粒重熔再结晶, 而熔池边界的温度梯度大于熔池中心, 故这些在熔池边界重熔再结晶的晶粒来不及长大, 出现了晶粒细化的现象。值得注意的是, 部分

柱状晶的生长方向是由熔池边界向熔池中心生长, 而不是沿着整体的最大温度梯度生长的。这是因为熔池边界局部温度梯度可能大于整体温度梯度, 所以存在部分不平行于最大温度梯度的柱状晶。

胞状亚晶的形成位置主要位于熔池中心, 这些区域温度梯度相较边界处有明显降低, 为胞状组织创造了生长环境。然而, 熔池中心的冷却速度仍远快于传统工艺, 故所形成的晶胞尺寸较小, 普遍在 1 μm 左右。并且由图 6 所示能谱仪面扫结果可知, 碳元素在晶界处存在明显富集, 但其他元素则分布相对均匀, 无明显富集现象, 即亚晶界上有可能存在金属碳化物的析出。

为进一步确认可能的析出碳化物, 对激光选区熔化钴基合金样品进行了点扫描, 如图 7 和表 3 所示。亚晶胞晶界处有钼元素与碳元素的富集, 即可能存在碳化钼析出情况, 而富钼的金属碳化物

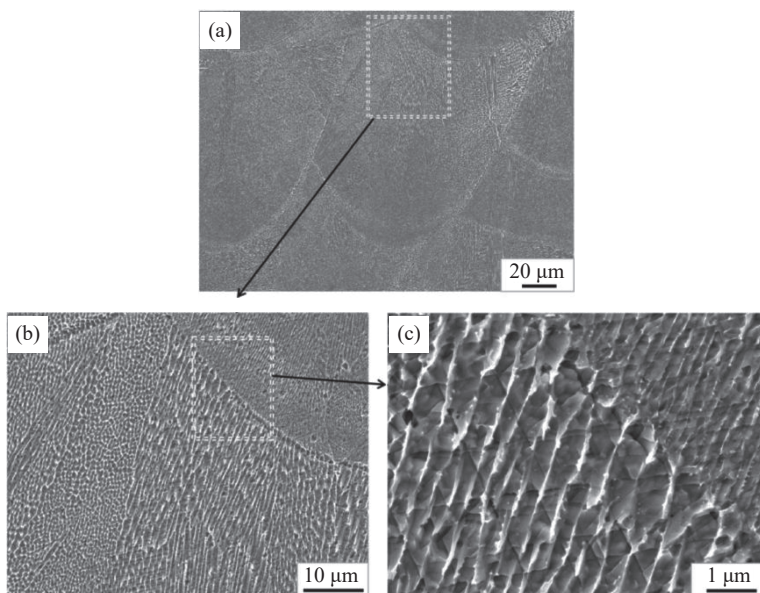


图5 激光选区熔化钴基合金扫描电子显微镜图像

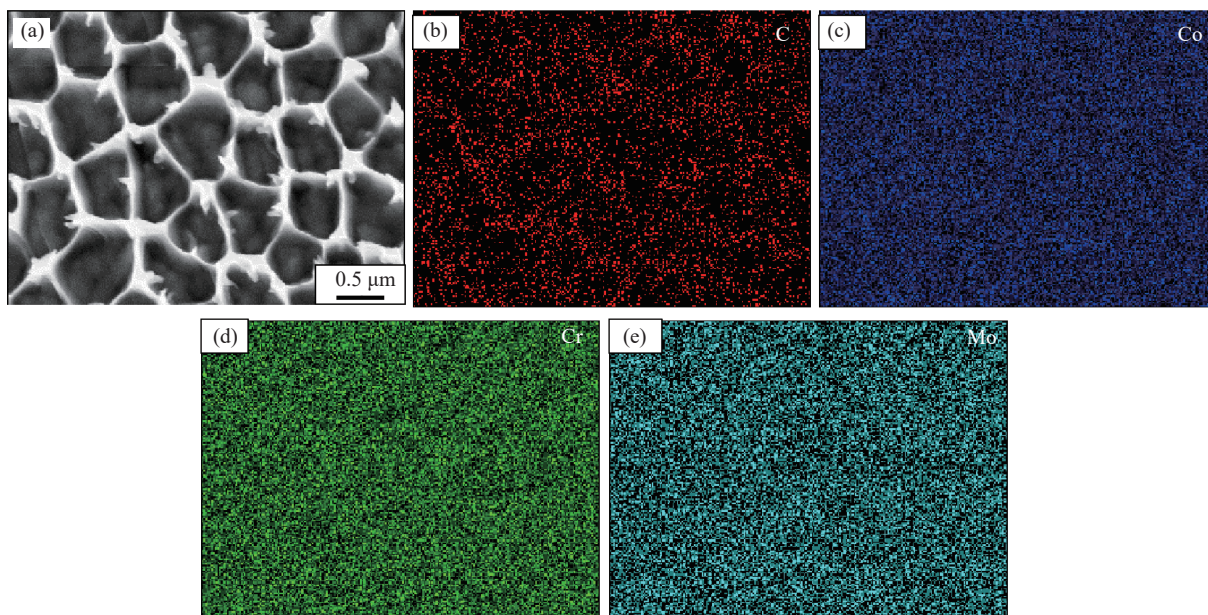


图6 激光选区熔化钴基合金能谱仪面扫描图像: (a) 微观形貌; (b) C; (c) Co; (d) Cr; (e) Mo

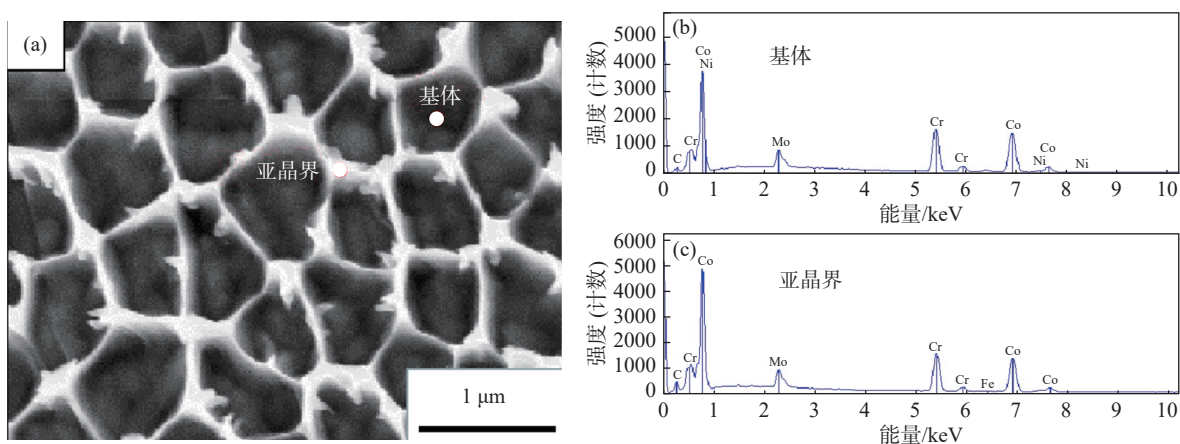


图7 激光选区熔化钴基合金能谱仪结果: (a) 点扫描位置; (b) 基体能谱图; (c) 亚晶界能谱图

表3 基体与亚晶界的合金元素成分 (质量分数)

区域	C	Cr	Co	Mo	%
基体	1.61±0.03	28.30±0.31	59.67±0.71	7.09±0.22	
亚晶界	3.64±0.11	28.82±0.32	57.15±0.71	9.48±0.24	

(Metal Carbide, M_xC_y) 主要是 M_2C , 意味着在冷却过程中, M_2C 来不及分解进入基体。而在传统工艺中常见的 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 等碳化物为富 Cr 碳化物, 根据能谱仪结果可知, Cr 并没有在亚晶界上富集, 即 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 等^[18] 碳化物没有足够的时间析出。这也证明了熔池中心仍存在比较大的冷却速度。

结束语

(1) 激光选区熔化技术制备钴基合金的工艺参数应保持在合理区间, 体能量密度过低会导致熔池熔合不完全, 在熔池边界存在裂纹; 体能量密度过高会导致熔池不稳定, 粉末飞溅, 影响合金致密度。

(2) 熔池结构受到激光功率、扫描速度、体能

量密度等多种因素影响,体能量密度越大熔池越大;体能量密度相同时,激光功率越大,熔池深度越深,重熔区域越少。当激光功率为 290 W,扫描速度为 720 mm/s,合金致密度最高。

(3) 激光选区熔化钴基合金组织中含有大量柱状晶组织和细小亚晶胞结构。柱状晶主要沿最大温度梯度生长,部分柱状晶由熔池边界向熔池中心生长;亚晶胞分布于熔池内部,尺寸约 1 μm 。

(4) 亚晶界上有钼、碳元素的富集,猜测碳化钼可能作为一次金属碳化物 M_2C 析出。但金属碳化物的析出形式仍需进一步探索,并不能完全排除其他金属碳化物析出的可能。

(5) 由于激光选区熔化工艺特殊性,需要进一步完善成分—工艺—组织—性能系统化的研究及数据库建立,实现研发—应用—研发的良好性循环。

参考文献

- [1] Gong X J, Li Y P, Nie Y, et al. Corrosion behaviour of CoCrMo alloy fabricated by electron beam melting. *Corros Sci*, 2018, 139: 68
- [2] Hong J H, Yeoh F Y. Mechanical properties and corrosion resistance of cobalt-chrome alloy fabricated using additive manufacturing. *Mater Today Proc*, 2020, 29: 196
- [3] 杨恬恬, 闫岸如, 王燕灵, 等. K640 高温合金选区激光熔化成形工艺及性能研究. *应用激光*, 2016, 36(1): 1
- [4] Cloots M, Kunze K, Uggowitzer P J, et al. Microstructural characteristics of the nickel-based alloy IN738LC and the cobalt-based alloy Mar-M509 produced by selective laser melting. *Mater Sci and Eng A*, 2016, 658: 68
- [5] 干梦迪, 种晓宇, 冯晶. 航空航天高温结构材料研究现状及展望. *昆明理工大学学报(自然科学版)*, 2021, 46(6): 24
- [6] Montero-Sistiaga M L, Liu Z Z, Bautmans L, et al. Effect of temperature on the microstructure and tensile properties of micro-crack free hastelloy X produced by selective laser melting. *Addit Manuf*, 2020, 31: Art No. 100995
- [7] Vayssette B, Saintier N, Brugger C, et al. Surface roughness of Ti-6Al-4V parts obtained by SLM and EBM: Effect on the High Cycle Fatigue life. *Procedia Eng*, 2018, 213: 89
- [8] Song C H, Zhang M K, Yang Y Q, et al. Morphology and properties of CoCrMo parts fabricated by selective laser melting. *Mater Sci Eng A*, 2018, 713: 206
- [9] Tonelli L, Fortunato A, Ceschini L. CoCr alloy processed by selective laser melting (SLM): effect of laser energy density on microstructure, surface morphology, and hardness. *J Manuf Processes*, 2020, 52: 106
- [10] 常坤, 梁恩泉, 张韧, 等. 金属材料增材制造及其在民用航空领域的应用研究现状. *材料导报*, 2021, 35(3): 3176
- [11] Che Ghani S A, Mohamed S R, Sha'ban M, et al. Experimental investigation of biological and mechanical properties of CoCrMo based selective laser melted metamaterials for bone implant manufacturing. *Procedia CIRP*, 2020, 89: 79
- [12] Namus R, Rainforth W M, Huang Y, et al. Effect of grain size and crystallographic structure on the corrosion and tribocorrosion behaviour of a CoCrMo biomedical grade alloy in simulated body fluid. *Wear*, 2021, 478/479: Art No. 203884
- [13] Kim K S, Hwang J W, Lee K A. Effect of building direction on the mechanical anisotropy of biocompatible Co-Cr-Mo alloy manufactured by selective laser melting process. *J Alloys Compd*, 2020, 834: Art No. 155055
- [14] 宋长辉, 杨永强, 王赟达, 等. CoCrMo 合金激光选区熔化成型工艺及其性能研究. *中国激光*, 2014, 41(6): 58
- [15] Ali H, Ghadbeigi H, Mumtaz K. Effect of scanning strategies on residual stress and mechanical properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V. *Mater Sci Eng A*, 2018, 712: 175
- [16] Song J, Wu W H, Zhang L, et al. Role of scanning strategy on residual stress distribution in Ti-6Al-4V alloy prepared by selective laser melting. *Optik*, 2018, 170: 342
- [17] Wang J H, Ren J, Liu W, et al. Effect of selective laser melting process parameters on microstructure and properties of Co-Cr Alloy. *Materials*, 2018, 11(9): 1546
- [18] Gui W M, Zhang H Y, Yang M, et al. The investigation of carbides evolution in a cobalt-base superalloy at elevated temperature. *J Alloys Compd*, 2017, 695: 1271

作者简介: 肖从越(1997—), 男, 湖北省武汉市人, 研究生, 2016年毕业于合肥工业大学金属材料工程专业, 主要研究方向: 激光选区熔化钴基合金成分及工艺研究。通信地址: 上海市虹口区邯郸路99号, E-mail: xiaocyl019@163.com。