

选区激光熔化钴铬合金的性能研究

赵进炎 张永志 李东方 刘春春 刘富荣 袁艳萍

北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

摘要 利用自主开发的选区激光熔化设备以钴铬合金为成型材料,在进行了系统的工艺优化研究的基础上,对选区激光熔化(SLM)制件成型过程中表面粗糙度演化、微观形貌、致密度以及硬度之间的内在联系进行了研究。研究发现:成型过程中粉层的熔化收缩以及厚度的累积是造成成型质量变差的重要原因;较小的表面粗糙度累积效应,可大大减少成型件内部的孔隙数量从而提高致密度,粉层厚度的降低是减小表面粗糙度累积效应和提高致密度的关键;制件的宏观硬度比显微硬度对制件致密度存在更显著的依赖关系:致密度越大,宏观硬度越大。通过优化工艺制得的工件致密度达到 98.04%,宏观硬度为 40HRC,符合美国材料实验协会(ASTM)标准。

关键词 光学制造;选区激光熔化;表面粗糙度;致密度;硬度

中图分类号 TG665 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201542.1103006

Properties Study of Co-Cr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

Zhao Jinyan Zhang Yongzhi Li Dongfang Liu Chunchun Liu Furong Yuan Yanping

Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract A systematic study on the three dimensional (3D) prototyping of cobalt-chromium alloys are carried out by using a self-developed laser melting equipment. The optimizations of properties which involve the surface roughness, surface morphology, relative density, hardness of the workpieces are further discussed. Results show that melting shrinkage and thickness accumulation of the powder layer are two important factors to affect the forming quality; the smaller of the surface roughness cumulative effect, the less pore are observed, which lead to a high relative density; Furthermore, macro-hardness of the part has a significant dependence on relative density. The relative density of 98.04% and the macro-hardness of 40HRC under the optical process parameters are obtained, conforming to American society of testing materials (ASTM) standards.

Key words optical fabrication; selective laser melting; surface roughness; relative density; hardness

OCIS codes 140.3390; 140.3510; 160.3900

1 引 言

选区激光熔化(SLM)技术属于典型的金属三维(3D)打印技术,在航空零件制造、金属模具成型、个性化义齿或医学植入体定制等领域具有巨大的应用空间^[1],2014年该技术在医疗中的应用已占到 13.7%^[2],主要是源于其高度个性化、高精度、快速高效的制造特点,而 SLM 制件的屈服强度和抗拉强度等性能也被证明优于传统铸造合金^[3]。SLM 技术依靠激光逐行扫描熔化金属粉末实现单层成型、逐层搭接扫描实现体成型的原理^[4],技术本身的成型特点造成了制件的整体性能会受到当前层扫描时的成型质量以及后续扫描时产生的热积累^[5]的影响,同时成型质量还会受到机械因素、外界环境、材料以及激光等众多因素^[6]的影响,造成裂纹与翘曲变形、表面粗糙度很高、致密度低、硬度及拉伸性能差^[7]等现象。然而制件的某一单一性能并不是独立存在的,某一性能差往往会引起其他性能的降低。Murr 等^[8]发现合金的微观组织特点是影响其机械性能

收稿日期: 2015-06-03; 收到修改稿日期: 2015-07-01

基金项目: 北京市科委重大课题(Z141100002814011)

作者简介: 赵进炎(1988—),男,硕士研究生,主要从事医用植入体的选区激光熔化成型方面的研究。

E-mail: yzhao1218@126.com

导师简介: 刘富荣(1970—),女,博士,副教授,主要从事激光快速成型与光存储相变方面的研究。E-mail: liufr@bjut.edu.cn

的主导因素同样适用于SLM制件,Atsushi等^[4]采用SLM技术成型的Co-29Cr-6Mo合金,沿着生长方向在柱状晶中形成了细小的枝晶,其力学各向异性被证实与制件的微观结构密切相关,国内王迪等^[9]研究发现当SLM制件的表面形貌发生变化时,制件的致密度也会不同。

钴铬合金具有高耐腐蚀性、高强度以及良好的生物相容性,近年来已采用SLM技术用于制作外科植入体、牙齿修复体等。Bennett等^[10]采用SLM技术制作了钴铬合金基底冠、全冠以及桥体,成型件外形与边缘良好;Wimams等^[11]制作了钴铬合金局部开摘义齿支架;国内田甜等^[12]对激光成型的钴铬合金进行毒性实验和溶血实验,溶血率为0.8%,小于国家标准值,证明激光成型的钴铬合金具有生物安全性。宋长辉等^[13]对钴铬合金成型件的性能进行测试,发现制件的抗拉强度与成型方向有关,垂直激光束方向的延伸率比平行激光束方向的延伸率高出2.1%。

国外学者对于钴铬合金的SLM成型研究较早,目前国内对其研究还比较少,仍未能解决钴铬合金高致密度直接制造工艺。本文以钴铬合金选区激光熔化工艺优化为主要目的,在单层成型工艺优化的基础上研究体成型制件表面粗糙度、致密度、显微硬度以及宏观硬度等性能特点,及各性能之间可能存在的联系。

2 实验方案

2.1 实验材料

粉末的粒度与形貌对成型工艺以及零件性能均有影响,所用钴铬合金采用气雾化法制备,粉末流动性较好,选择成分相同具有两种粒径和粒度分布的粉末作为实验材料,分别称为A组分(平均粒径为30 μm)与B组分(平均粒径为65 μm)。粉末成分如表1所示,图1为两种粒径粉末的微观形貌,粉末颗粒绝大多数呈现球形,少数为不规则形貌。

表1 Co-Cr合金化学成分(质量分数,%)

Table 1 Compositions of the Co-Cr alloy (mass fraction, %)

Element	Co	Cr	W	Si	Fe	Ni	O	Mn	C
Content	Residual	25.7	6.5	0.82	1.53	10.91	0.04	0.30	0.52

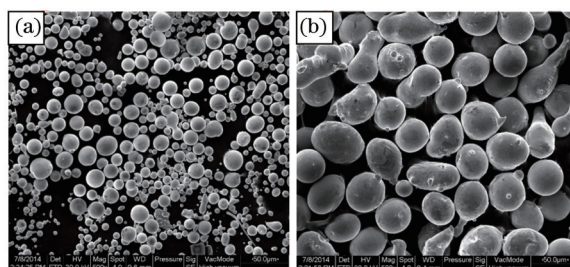


图1 钴铬合金粉末微观形貌。(a) 粒径30 μm; (b) 粒径65 μm

Fig.1 Microstructure of cobalt chromium alloy powder. (a) Particle size 30 μm; (b) particle size 65 μm

2.2 工艺方案

实验采用自主研发设计的金属粉末选区激光熔化系统,通过单层实验优化了激光功率、扫描速度及搭接率等工艺参数,在此基础上进行多层成型正交实验,实验参数如表2所示,图2为层间策略示意图。研究激光能量、粉层厚度、层间搭接方式以及粉末粒度在不同的组合条件下对零件性能造成的影响;最后通过数据与相应的理论分析,得出选区激光熔化零件在表面粗糙度、致密度、硬度等性能之间的内在联系。实验

表2 正交实验因素水平表

Table 2 Orthogonal factor level table

Level	Energy input /(J/mm)	Part A content /(%)	Powder layer thickness /mm	Scanning strategy between layers
Level 1	1.4	100	0.10	Along the x direction
Level 2	1.6	66.7	0.09	Along the x interlayer staggered
Level 3	1.8	33.3	0.08	Stacking fault orthogonal
Level 4	2.0	0	0.07	x/y orthogonal

采用304不锈钢基板,每组实验成型15层进行表面粗糙度的测试,成型7 mm×7 mm×7 mm的立方体进行致密度测试,每组参数制作三个样件。

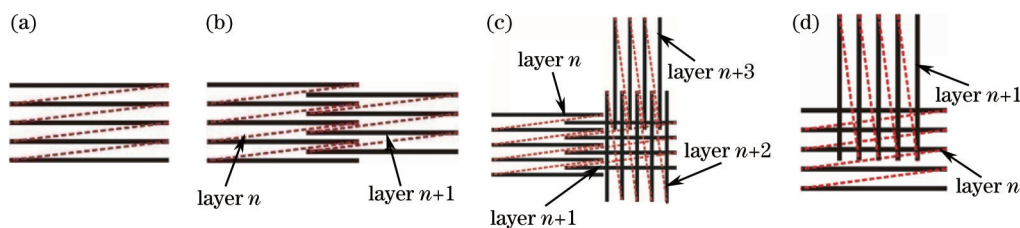


图2 层间策略示意图。(a)沿x方向;(b)沿x层间错开;(c)层错正交;(d)x/y正交
Fig.2 Scanning strategy between layers. (a) Along the x direction; (b) along the x interlayer staggered; (c) stacking fault orthogonal; (d) x/y orthogonal

2.3 测试方法

实验采用激光共聚焦显微镜对同一工艺参数下不同层数的零件分别进行扫描分析,计算表面粗糙度,通过算术平均偏差 R_a 以及三维水平测量图谱研究零件粗糙度的变化趋势。

根据阿基米德原理进行制件致密度计算,计算公式为

$$\rho_r = \frac{m_0 \rho_1}{(m_0 - m_1) \rho_0} \times 100\% , \quad (1)$$

式中 m_0 为制件干重, m_1 为封蜡处理称量浮重, ρ_1 为标准大气压下蒸馏水的密度,取值 0.9982 g/cm^3 , ρ_0 为合金理论密度,取值 8.12 g/cm^3 。

制件经200~2000目(0.0065~0.075 mm)的砂纸抛光后使用光学显微镜观察表面形貌并测量硬度,采用HXD-1000数字式显微硬度计进行零件试样的显微硬度测试,采用HR-150A洛氏硬度计进行宏观硬度测量。

3 实验结果与讨论分析

3.1 表面粗糙度与致密度分析

为研究选区激光熔化过程中表面粗糙度与制件致密度之间可能存在的联系,将各因素对结果的影响效应曲线进行对比分析,如图3、图4所示。从图中可知,各因素对表面粗糙度与致密度显示出完全相反的影响趋势,表明两者之间存在内在联系。选区激光熔化体成型是由多个表面叠加的结果,表面粗糙度对于制件致密度的影响,表现为每层成型质量的累加,即表面粗糙度的累积效应。若每一层的熔池无法完全浸润铺展,表面起伏较大,表面产生波峰与波谷的累积,在成型件中留下了孔隙,就会造成致密度降低,表面越粗

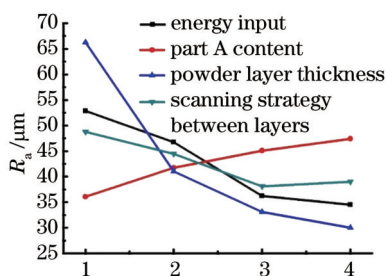


图3 表面粗糙度效应曲线

Fig.3 Effect curve of surface roughness

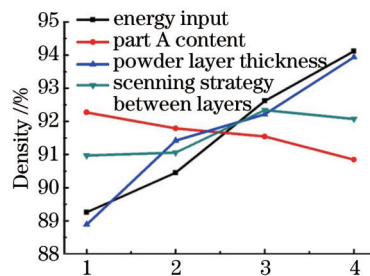


图4 致密度效应曲线

Fig.4 Effect curve of relative density

糙,对致密度的影响越强烈。

为验证表面粗糙度累积的效应,设计了4组实验,均采用粒径为 $30 \mu\text{m}$ 的粉末,功率为 160 W ,扫描速度为 100 mm/s ,扫描间距为 0.1 mm ,沿x方向扫描策略,粉层厚度为 0.08 mm ,分别进行1、5、10和15层工件制作,试样尺寸为 $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$,分别观察试样表面的宏观形貌与微观三维形貌。

图5分别为不同层数时制件的宏观表面形貌,从图中可以看出随着层数的增加,制件表面显示出不同的特点。只有1层时,可以观察到光滑平整的表面,其表面微观三维形貌如图6(a)所示,表层几乎没有任何大的

颗粒和起伏,表面粗糙度测试仅为 $4.656\ \mu\text{m}$;当增加到5层时,通过与仅1层时的宏观表面形貌比较可发现,此时表面沿扫描线方向有凸起出现,微观形貌中颜色的变化也显示出其表面的平整度开始发生变化,表现为局部有颗粒状起伏产生,但起伏程度非常小,表面粗糙度增加到 $14.488\ \mu\text{m}$;继续增加实验层数至10层,制件表面出现明显沿扫描线方向的连续条纹,相邻条纹间距较小,对工件表面进行扫描得到图6(c)中的微观三维形貌,可发现其表面具有非常明显的波浪状起伏,而且局部有尖锐颗粒的存在,测量其表面粗糙度达到了 $39.080\ \mu\text{m}$;继续加工至15层时,表面形貌恶化严重,已经失去波浪状条纹分布,变成没有规律、局部严重起伏的翘曲,表面存在粗大的球形颗粒,如图5(d)所示。而对比第10层和第15层的宏观形貌也可发现在成型恶化最严重的区域,实际上上几层就已经出现累积。

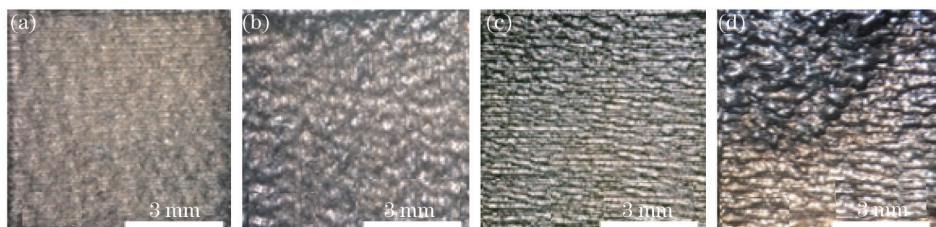


图5 成型试样宏观形貌

Fig.5 Macro morphology of the forming parts

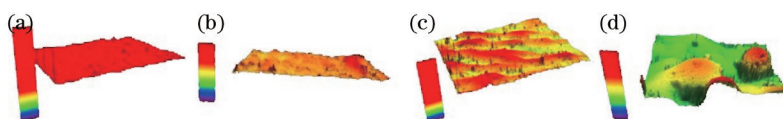


图6 成型件表面三维形貌。(a) 1层; (b) 5层; (c) 10层; (d) 15层

Fig.6 3D surface morphology of the forming parts. (a) 1 layer; (b) 5 layers; (c) 10 layers; (d) 15 layers

通过对不同成型层数制件的表面质量对比可发现,成型质量会随着成型层数的增加出现变差的现象。SLM成型是由线搭接成面,再由面搭接成体的过程,成型恶化的累积便是由最基础的搭接产生的。激光扫描单道的过程中会吸收熔道两侧的粉末,为成型连续的表面需要激光重复扫描上一条熔道的部分区域实现搭接^[14],而搭接处会形成高度差,在单层形貌图中虽未清楚的显示,但却已形成了最初的凹谷。当进行下一层扫描时,激光直接搭接在上一层激光扫描的熔道,即上一层的波峰处,熔池从一侧的凹谷处吸收粉末实现成型;而当扫描到下一道熔道,即上一层的搭接凹谷处时,由于待成型一侧波峰的阻挡,新形成的熔道无法将粉末吸收进入熔池,造成此处形成的凹谷进一步加深。导致的结果是激光直接扫描的位置与搭接处形成高度差,且随着层数的增加高度差越来越大,加工几层之后可在工件表面看到清晰的条纹分布。此外,因为条纹的出现,铺粉的厚度变得不再均匀,在凹谷处会出现粉末过量,而且随着层数增多凹谷处累积的粉末增加到激光无法完全熔化的程度,直接导致了下层粉末的球形形成大的颗粒,使得工件表面隆起,成型进一步恶化。因此,成型质量的恶化是在每一层成型过程中逐渐累积的过程,具体的表现为粗糙度越来越大,工件内部孔隙增多导致致密度下降。

为改善成型质量,避免翘曲变形,需要分解成型过程中的应力,采用层间正交搭接可使单一方向的应力得到分解,有利于铺粉的平整性,改善成型质量;而采用层间错开,可在上一层搭接形成处形成新的熔道,降低因搭接产生的高度差,因此优化实验中采用了正交层错的方式解决翘曲变形问题。

对表面粗糙度与致密度的极差进行计算,发现影响两者大小的最显著因素均是粉层厚度。通过以上分析可知,粉层厚度通过影响表面粗糙度进而影响致密度,而粉层熔化凝固之后的收缩会导致铺粉厚度的增加。图7中,观察在相同功率、不同粉层厚度的成型试样的内部形貌,可发现当层厚较大时内部含有明显的孔洞,是因为粉层厚度对成型质量的影响主要在于激光能量无法充分熔化过厚的粉层。

粉末熔化凝固的过程会发生如图8所示的体积收缩, d_1 为设定的实际粉层厚度,该层粉末成型高度为 d_2 ,小于粉层厚度 d_1 ,即实际成型高度小于粉层厚度;当进行下一层铺粉时,成型缸下降距离仍为 d_1 ,此时粉层厚度为 d_3 ,超过预设粉厚,粉末凝固时发生成型收缩,使得高度差不断累积,并且所设定的粉层厚度越大,累积越严重。如图4中粉末层厚在 $0.1\sim 0.09\ \text{mm}$ 以及 $0.08\sim 0.07\ \text{mm}$ 时变化速率均很大,粉层厚度的增加使熔

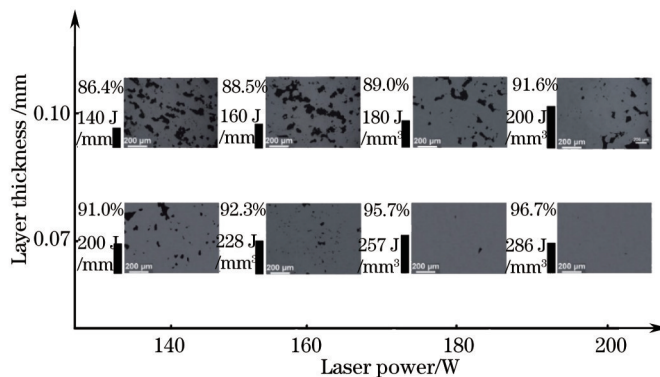


图7 试样致密度及表面孔隙

Fig.7 Relative density and surface porosity of the samples

化变得不均匀,具体在致密度上表现为随着粉层厚度的增加致密度降低。此外,粉末厚度越大导热效果越差,熔池体积增大而且变得不稳定,有限的激光能量无法使粉末完全熔化,造成成型体中孔隙的增多。为解决粉层熔化收缩导致的粉层厚度累积问题,优化实验中采用了较低的粉层厚度以及提高激光能量的方式改善成型质量,减小熔化收缩造成的影响。



图8 熔化收缩与粉层厚度累积示意图

Fig.8 Schematic diagram of melting shrinkage and layer thickness accumulation

3.2 致密度与硬度分析

硬度是材料局部抵抗硬物压入其表面的能力,是材料机械性能的一种整体综合指标。显微硬度表征材料的微观性能,测试灵敏度较高,压痕极小,便于测定微小区域,如某个晶粒的硬度;洛氏硬度用于表征材料宏观的硬度,压痕小,对材料组织的不均匀性很敏感。因此采用微观硬度与宏观硬度来表征SLM成型的钴铬合金微观成型特点与宏观机械性能。选择正交实验中不同体能量密度下制得的样品经过200~2000目(0.0065~0.075 mm)的砂纸依次进行磨抛,分别进行显微硬度和宏观硬度测试。显微硬度测试时加载力为500 gf,保压时间为10 s,每个试样测试6个点并计算平均硬度值;宏观硬度测试时采用金刚石圆锥压头,加载力为150 kgf,测试3个点的硬度计算平均值。

测试结果如图9所示,显微硬度与宏观硬度均随体能量密度的增加而增加,增加趋势逐渐变缓。显微硬度分布范围为455~470 HV之间,当能量密度较小时,显微硬度较小,表现出对孔隙的依赖性;试样致密度超过95%时,显微硬度的波动变化极小且硬度值较大,这是由于试样内部组织更加致密,显微硬度的测量区域极小,容易选在无空隙的区域,硬度值并不会表现出明显的变化。宏观硬度分布范围在30~45 HRC之间,从图中可看出宏观硬度值波动范围比显微硬度大,而且通过硬度之间的单位换算可得宏观硬度要比显微硬度值小,这是由于宏观硬度测量试样整体的硬度,试样内部的孔隙对整体硬度的影响更加明显,表现出比显微硬度值更依

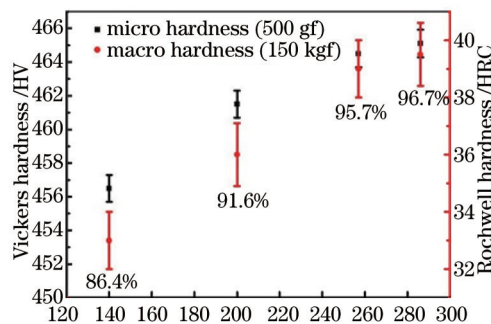


图9 钴铬合金硬度分析结果

Fig.9 Results of hardness analysis for Co-Cr alloy

赖于激光能量密度和孔隙度的特点,当试样致密度超过95%时,宏观硬度值达到40 HRC左右(约为400 HV)。

查阅 ASTM 标准得到钴铬合金的宏观硬度值要求为 25 HRC,且通常钴铬合金铸造制件的宏观硬度为 33 HRC,由此可知 SLM 成型钴铬合金的硬度值明显高于 ASTM 标准以及铸造制件硬度。这主要是因为激光与粉末的作用过程是一快速熔化和快速凝固的过程,该过程可产生较大的过冷度,促进自发形核,形成细小的金属晶粒;根据 Hall-Petch 理论,在一定晶粒尺寸范围内晶粒越细小,单位体积内的晶粒数量越多,且晶粒内部的位错越少,当受到外力作用时,变形会在较多的晶粒间进行,位错的滑移由于受到晶粒间晶界的阻挡而无法继续扩展,从而实现细晶强化^[15]。SLM 过程所形成的细晶组织不仅可以提高试样的硬度,对于制件的塑形、韧性和强度都有显著的提高作用。

通过以上分析可知,SLM 成型的钴铬合金的宏观硬度比显微硬度更加依赖致密度,且快速成型过程得到的细晶组织使其宏观硬度符合医用标准。

3.3 工艺优化

通过正交实验对工艺进行优化,可以得到优化工艺的激光能量密度为 2.0 J/mm,粉末粒径选择 30 μm 的 A 组分,粉层厚度为 0.07 mm,层间策略采用层错正交。在该工艺条件下制备了 7 mm \times 7 mm \times 7 mm 的立方体,对其致密度以及硬度进行测试,并观察内部组织形貌。

图 10 为优化实验试样,经 200~2000 目(0.0065~0.075 mm)砂纸磨抛后在显微镜下观察其表面形貌,几乎没有任何孔隙,对其致密度测试结果为 98.04%;对试样进行硬度测试,显微硬度平均值为 465 HV,宏观硬度为 40 HRC。对比优化前的试样测试结果可知,采用优化的实验参数可以使试样的性能得到提高。

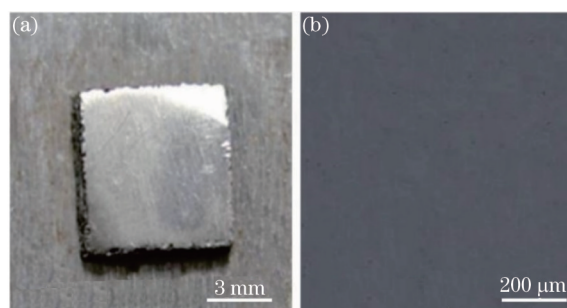


图 10 优化工艺试样及内部形貌。(a) 三维实体;(b) 内部形貌

Fig.10 Sample of optimization process and its internal morphology. (a) 3D sample; (b) internal morphology

4 结 论

在单层实验的基础上对选区激光熔体成型钴铬合金制件的性能进行了研究,分析了表面粗糙度、致密度、硬度等性能之间的内在联系,得到如下结论:

- 1) 各工艺参数对于表面粗糙度与致密度呈现完全相反的影响规律,表面粗糙度的累积造成材料内部孔隙的出现,对于致密度具有显著的影响,为提高致密度应当改善每一层的成型质量,减少粗糙度的累积;
- 2) 粉层的熔化收缩及层厚的累积不利于成型,在保证成型速度的前提下,应尽量减少粉层厚度;
- 3) 试样显微硬度与宏观硬度随致密度的增加而增加,试样内部孔隙的数量是影响试样硬度的重要因素;
- 4) 优化的工艺参数为线能量密度为 2.0 J/mm,粉末粒径选择 30 μm ,粉层厚度为 0.07 mm,层间策略采用层错正交,试样的致密度与硬度明显提高,符合美国材料实验协会(ASTM)标准对于材料硬度的要求。

参 考 文 献

- 1 Ciocca L, Fantini M, Crescenzo F D, *et al.*. Direct metal laser sintering (DMLS) of a customized titanium mesh for prosthetically guided bone regeneration of atrophic maxillary arches[J]. Medical and Biological Engineering and Computing, 2011, 49(11): 1347-1352.
- 2 Wohlers T T, Wohlers Report 2014: 3D Print and Additive Manufacturing State of the Industry[M]. Wohler's Associates, 2014: 17-20.
- 3 Jevremovic D, Puskar T, Kosec B, *et al.*. The analysis of the mechanical properties of F75 Co-Cr alloy for use in selective laser melting (SLM) manufacturing of removable partial dentures(rpD)[J]. Metalurgija, 2012, 51(2): 171-174.
- 4 Takaichi A, Nakamoto T, Joko N, *et al.*. Microstructures and mechanical properties of Co-29Cr-6Mo alloy fabricated by selective laser

- melting process for dental applications[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2013, 21: 67-76.
- 5 Pupo Y, Delgado J, Sereno L, *et al.*. Scanning space analysis in selective laser melting for CoCrMo powder[J]. Procedia Engineering, 2013, 63: 370-378.
- 6 Rehme O, Emmelmann C. Reproducibility for properties of selective laser melting products[C]. Proceedings of the Third International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing, Munich, 2005: 1-6.
- 7 Kruth J P, Froyen L, Van V J, *et al.*. Selective laser melting of iron-based powder[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 149(1-3): 616-622.
- 8 Murr L, Gaytan S, Ramirez D, *et al.*. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2012, 28(1): 1 - 14.
- 9 Wang Di, Yang Yongqiang, He Xingrong, *et al.*. Fiber laser selective melting of 316L stainless steel powder[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2010, 22(8): 1881-1886.
王 迪, 杨永强, 何兴容, 等. 316L 不锈钢粉末光纤激光选区熔化特性[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22(8): 1881-1886.
- 10 Bennett R C, Sutcliffe C. Selective laser melting-applications and developments using MCP Realizer SLM[C]. Proceedings of the Fourth Laser Assisted Net Shape Engineering, LANE, 2004, 1: 545.
- 11 Williams R J, Bibb R, Eggbeer D, *et al.*. Use of CAD/CAM technology to fabricate a removable partial denture framework[J]. J Prosthet Dent, 2006, 96(2): 96-99.
- 12 Tian Tian, Yu Zhanhai, Gao Bo. Biological safety of Co-Cr alloy fabricated by laser rapid forming method[J]. J Pract Stomatol, 2012, 28(2): 151-155.
田 甜, 余占海, 高 勃. 激光快速成形钴铬合金的生物安全性评价[J]. 实用口腔医学杂志, 2012, 28(2): 151-155.
- 13 Song Changhui, Yang Yongqiang, Wang Yunda, *et al.*. Research on process and property of CoCrMo alloy directly manufactured by selective laser melting[J]. Chinese J lasers, 2014, 41(6): 0603001.
宋长辉, 杨永强, 王贇达, 等. CoCrMo 合金激光选区熔化成型工艺及其性能研究[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0603001.
- 14 Beal V E, Erasenthiran P, Hopkinson N, *et al.*. The effect of scanning strategy on laser fusion of functionally graded H13/Cu materials [J]. The International Journal of Advanced Manuturing Technology, 2006, 30(9-10): 844-852.
- 15 Zou Zhangxiong, Xiang Jinzhong, Xu Siyong. Theoretical derivation of Hall-Petch relationship and discussion of its applicable range[J]. Physics Examination and Testing, 2012, 30(6): 13-17.
邹章雄, 项金钟, 许思勇. Hall-Petch关系的理论推导及其适用范围讨论[J]. 物理测试, 2012, 30(6): 13-17.

栏目编辑: 张浩佳