

# SLM成形钴铬合金试件硬度变化规律及其预测模型

刘婷婷 廖文和 张凯 刘威

南京理工大学高端装备数字化设计制造研究中心, 江苏 南京 210094

**摘要** 钴铬合金是常用的口腔修复体材料,采用选择性激光熔融(SLM)技术成形钴铬合金,研究其硬度变化规律对人工义齿在咀嚼过程中的摩擦磨损分析具有重要意义。探讨工艺参数对钴铬合金 SLM 成形件硬度的影响规律,并建立维氏硬度预测模型。实验结果表明,SLM 成形过程中,激光功率对钴铬合金试件维氏硬度的影响最显著,扫描速度次之,扫描间距最小。沿建造方向,晶粒呈柱状排列,生长方向一致,晶粒之间有明显的层状堆叠;沿垂直于建造方向,晶粒呈网格状且排列均匀紧密。随着激光能量密度增大,晶粒尺寸逐渐变大,成形件强度和硬度提高,微观纹理致密且孔洞缺陷明显减少。根据实验数据,建立了维氏硬度预测模型并验证了其有效性。

**关键词** 激光技术;选择性激光熔融;钴铬合金;维氏硬度;预测模型

**中图分类号** TN249; TF124

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201643.0303007

## Selective Laser Melting Forming Hardness Rule of Cobalt Chromium Alloy and Its Prediction Model

Liu Tingting Liao Wenhe Zhang Kai Liu Wei

*Advanced Equipment Digital Design and Manufacturing Research Center, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China*

**Abstract** Cobalt chromium alloy is a commonly used dental restorative material, the study of hardness variation trend is very important for the friction and wear analysis of artificial cobalt chromium alloy denture fabricated via selective laser melting (SLM). The influence rule of hardness of SLM formed cobalt chromium alloy from technological parameter is studied and a Vickers hardness model is established. Experimental results indicate that laser power is the mostly significant factor influencing the Vickers hardness of SLM cobalt-chromium alloy specimen, followed by scanning speed, and the minimal is scanning interval. The microstructure shows that along the building direction, grains grow in the shape of columnar with consistent direction and there is an obvious layer stack between the grains. The grain is grid-shaped and arranged uniformly and tightly in the perpendicular direction. As the laser energy density increases, the grain size and hardness of forming parts increase, but both of the microtexture density and hole-defect decrease significantly. Based on the experimental results, the rationality and validity of the Vickers hardness prediction model is verified.

**Key words** laser technique; selective laser melting; cobalt chromium alloy; Vickers hardness; predictive model

**OCIS codes** 350.3390; 350.3850; 350.2660

### 1 引言

随着应用需求的不断提升,选择性激光熔融(SLM)技术作为增材制造技术的重要发展方向之一,越来越受到重视。尤其在口腔修复领域,牙冠表面形态主要由窝、尖、脊等特征组成,壁薄且不均匀,形态复杂<sup>[1]</sup>。SLM技术基于快速成形逐层熔融的增量制造方式,根据三维CAD模型直接成形具有特定几何形状的零件,

收稿日期: 2015-08-31; 收到修改稿日期: 2015-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(51375242)

作者简介: 刘婷婷(1975—),女,博士,副教授,主要从事选区激光烧结/融化技术\高端装备数字化设计制造技术研究等方面的研究。E-mail: liutingting@mail.njust.edu.cn

特别适合于复杂单件小批量产品尤其是医学植入体的制造。

常用的口腔修复体材料中,钴铬合金因具有较强的金属稳定性和较高的耐磨性、耐腐蚀性,是最常用的口腔修复体材料之一。钴铬合金 SLM 能够获得细密网状和柱状晶粒微观组织,试件耐腐蚀性高且表面金属析出少<sup>[2]</sup>,与铸件对比 SLM 试件均匀致密<sup>[3]</sup>,而铸件中有树枝状结构且树枝间有析出物,同时其硬度明显高于铸件,机械强度也较高。王红梅等<sup>[4]</sup>采用铸造、切削和 SLM 方法加工钴铬合金试件,分析经三种方法加工的钴铬合金件的硬度及扫描电子显微镜(SEM)照片下的微观组织,认为采用 SLM 技术制作牙科修复体更具优势。口腔修复体表面硬度是衡量材料抵抗外物压入的能力,极大影响其摩擦磨损特性。Jabbari 等<sup>[5]</sup>研究认为采用铸造、切削、SLM 方法加工钴铬合金试件将会获得完全不同的微观结构和硬度,并进一步影响修复体的医学行为。文献[6]考察了天然牙以及牙科用高分子、金属和陶瓷修复材料与 GCr15 钢的摩擦磨损性能,说明太硬材质制成的牙科修复体将会导致天然牙的快速磨损。因此,有必要研究钴铬合金 SLM 的硬度特征,指导修复体的制造和摩擦副的合理匹配。然而,目前针对 SLM 方法成形钴铬合金试件,成形参数如何影响成形件的微观组织结构并进一步影响维氏硬度尚鲜见报道。文献[7]分析了工艺参数对钴铬合金成形件粗糙度、相对密度、维氏硬度等性能的影响,在此基础上,本文采用 SLM 方法成形钴铬合金,进一步探讨工艺参数对钴铬合金成形件硬度的影响规律,从微观组织结构分析硬度的变化,并建立维氏硬度预测模型以达到合理预测硬度的目的。

## 2 试验材料和方法

选用德国登特伦(remanium®star CL)牙科钴铬合金,其中各种材料质量百分比为 Co: 60.5%, Cr: 28%, W: 9%, Si: 1.5%。考虑激光功率  $P$ 、扫描速度  $v$ 、扫描间距  $s$ ,设计  $L_{16}(4^3)$  正交试验如表 1 所示,加工 16 个直径为 10 mm、高为 10 mm 的圆柱体,获得如图 1 所示试件。经砂纸研磨、抛光、腐蚀处理后,在扫描电子显微镜 JEOLJSM-6380LV 下观察试样截面的微观组织。

表 1 试验因素

Table 1 Experimental factors

Factor	Value			
	A	B	C	D
Laser power /W	50	70	90	100
Scan speed /(mm/s)	80	100	200	400
Scan space / $\mu\text{m}$	80	100	120	150



图 1 钴铬合金 SLM 成形试件

Fig.1 SLM specimens of cobalt chromium alloy

## 3 试验结果及数据分析

### 3.1 试验结果

采用显微维氏硬度仪 HV-50 测量试件硬度,试验力为 1 kg,每个试件测试 6 次,根据(1)式计算并求平均值记为每个试件的最终维氏硬度,获得如表 2 所示数据,其中  $R$  表示极差。

$$H_V = 0.102 \frac{2F \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2}, \quad (1)$$

式中  $F$  为试验力(N),  $d$  为压痕对角线长(mm)。

表 2  $L_{16}(4^3)$  正交试验参数及结果

Table 2 Parameters and results of  $L_{16}(4^3)$  orthogonal experiment

No.	Parameter			Vickers hardness
	$P/W$	$v/(mm/s)$	$s/\mu m$	
1	50	80	80	376
2	50	100	100	388
3	50	200	120	382
4	50	400	150	338
5	70	80	100	424
6	70	100	80	392
7	70	200	150	386
8	70	400	120	393
9	90	80	120	425
10	90	100	150	409
11	90	200	80	387
12	90	400	100	405
13	100	80	150	399
14	100	100	120	400
15	100	200	100	390
16	100	400	80	378
$K_{1j}$	1484	1624	1533	
$K_{2j}$	1595	1589	1607	
$K_{3j}$	1626	1545	1600	
$K_{4j}$	1567	1514	1532	
$k_{1j}$	371	406	383.25	
$k_{2j}$	398.75	397.25	401.75	
$k_{3j}$	406.5	386.25	400	
$k_{4j}$	391.75	378.5	383	
$R$	35.5	27.5	18.75	

由表 2 可知,激光功率的极差最大,达到了 35.5,激光扫描速度次之,扫描间距极差最小。表明 SLM 成形钴铬合金件时激光功率对成形件的影响作用最为显著,扫描速度次之,扫描间距的影响作用最小。当激光功率为 90 W,扫描速度为 80 mm/s,扫描间距为 120  $\mu m$  时,成形件维氏硬度达到最大值。相比于钴铬合金牙标准的 335 HV,采用 SLM 成形的钴铬合金件维氏硬度均高于标准值。人的牙齿最外层为牙釉质,是人体最坚硬、钙化程度最高的组织,其维氏硬度最大约为 367.8 HV<sup>[8]</sup>。钴铬合金作为牙齿修复体材料,硬度在达到标准值的同时不能过大,否则会对天然牙齿造成较大的磨损。

### 3.2 SLM 成形参数对微观组织的影响规律

激光能量密度是指作用在粉末层的热量,由激光功率、扫描速度和扫描间距共同作用决定,其关系如下:

$$q = \frac{P}{H \cdot v}, \quad (2)$$

式中  $q$  为激光能量密度( $J/mm^2$ ),  $H$  为扫描间距( $\mu m$ )。粉末层吸收热量的多少是能否获得较好成形质量的关键,当激光能量密度过大时,粉末易发生飞溅,成形过程易发生球化现象及变形;而激光能量密度过低,将导致粉末材料熔融不充分,无法成形<sup>[9]</sup>。通过对试件进行微观组织分析,发现激光能量密度通过改变晶粒尺寸及形态,影响成形件微观组织结构,进而影响最终成形件的维氏硬度。

选择第 7、11、13 组试件,对应的激光能量密度分别为 2.33、5.62、8.33  $J/mm^2$ ,获得如图 2 所示的试件纵切面和横切面 SEM 图。在平行建造方向上如图 2(a)、(c)、(e)所示,晶粒呈柱状排布或有柱状生长的趋势,生长方向较为一致。在两个不同扫描方向的连接处,即扫描线交错处晶粒生长有明显的界限,晶粒生长方向沿着

冷却速率最快即温度梯度最大的方向,如图2(c)和2(e)中箭头标注的方向。研究认为,柱状晶的形成主要由于SLM成形过程中急冷急热,每两道扫描线间温度变化较大,冷却速率较快,使得温度梯度变大,从而在一个方向上散热比较快,柱状晶择优生长,主干晶粒沿着冷却速率最快的方向生长,逐渐淘汰掉取向不利的晶体生长成为柱状晶组织。对比图2(a)和图2(e)可以发现,随着激光能量密度的增加,平行于建造方向上的柱状晶择优生长趋势愈加明显,且图2(e)中柱状晶形态更完整,表明SLM成形中较高能量密度、相对较慢的扫描速度使得温度梯度较小,有利于形成形态均匀的柱状晶。

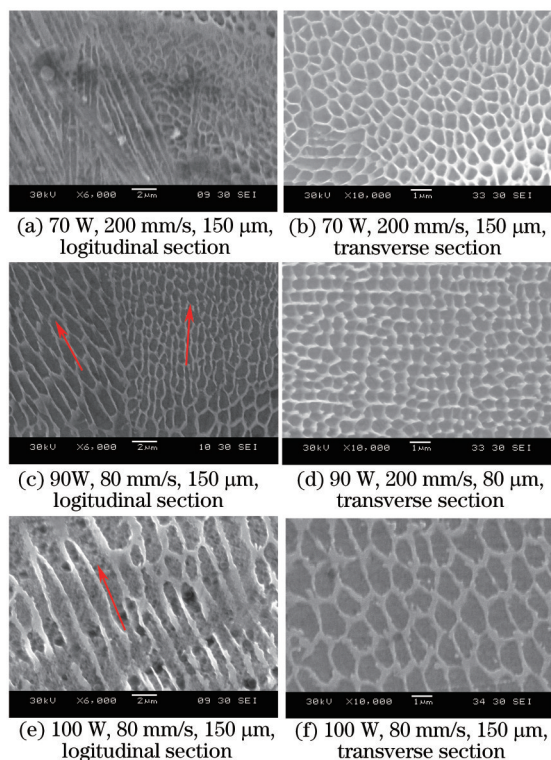


图2 钴铬合金件纵切面和横切面

Fig.2 Longitudinal and transverse section of cobalt chromium alloy specimens

图2(b)、(d)、(f)为钴铬合金试样横切面的微观组织,晶粒呈网格状且排列紧密,尺寸均匀。随着激光能量密度的增加,晶粒逐渐生长且排列更为致密。研究认为,SLM成形过程中激光能量密度增大,熔融温度升高,钴铬合金粉末吸收的热量增加,晶粒生长速度也越快,与文献[10]的结论一致。当激光能量密度较小时[图2(b)],形成的熔池较浅,周围基体散热条件较好,凝固过程较快,晶核在长度和宽度方向没有充足时间长大,形成的晶粒细小;而随激光能量密度增大[图2(f)],形成的熔池变深,晶粒生长空间增大,使得晶粒的生长更易进行,晶粒尺寸随之增大。图2(f)试样硬度明显高于图2(b)和图2(d)试样,表明激光能量密度较高时,热输入量增大会使粉末充分熔化,晶粒沿着温度冷却速度较快的方向生长并形成细密枝晶,此时其硬度也比图2(b)和图2(d)试件高。

进一步观测300倍纵切面的SEM图(图3),沿着成形件建造方向,晶粒之间有明显层状堆叠,成明显的片层

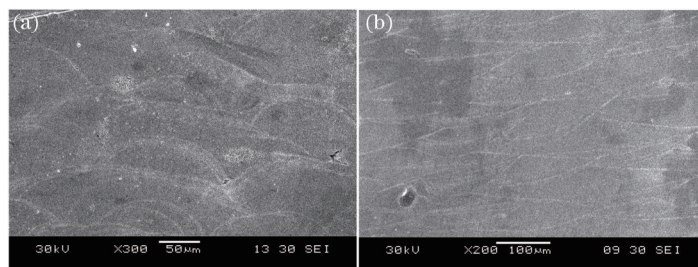


图3 钴铬合金件纵截面微观形貌。(a) 2.33 J/mm<sup>2</sup>; (b) 8.33 J/mm<sup>2</sup>

Fig.3 Longitudinal section microstructure of cobalt chromium alloy specimens. (a) 2.33 J/mm<sup>2</sup>; (b) 8.33 J/mm<sup>2</sup>



状分布,层边界之间的间距与粉层厚度基本保持一致,晶粒边界与扫描轨迹线相对应。激光能量密度越高,层状堆叠越紧密,微观纹理越致密且孔洞缺陷越少,熔融层之间结合强度越高,从而成形件强度及硬度越高。

### 3.3 工艺参数对试件维氏硬度的影响规律

根据表2所测硬度值数据绘制SLM成形参数对硬度的影响曲线,如图4(a)所示,随着激光功率增加,试件维氏硬度呈现先增后减趋势。由正交试验极差分析得,在SLM成形过程中,激光功率对钴铬合金维氏硬度的影响作用最显著,SLM成形钴铬合金最佳激光功率在80~100 W之间,而过高或者过低的激光功率都会导致成形件硬度下降。

试件维氏硬度随着激光扫描速度的增大而减小,如图4(b)所示。扫描速度的变化影响熔融潜热和流体流动,导致在激光运动方向上的温度梯度发生改变,影响热应力的分布。扫描速度较低时,熔池温度冷却速率较低,温度梯度变小,有利于形成均匀致密的微观组织,晶粒逐渐细化,在形成均匀平整熔融层的同时使其显微硬度提高。随着扫描速度的进一步增大,能量输入强度减小,层间熔融不充分,形成不均匀的粗大晶粒,导致钴铬合金维氏硬度降低。

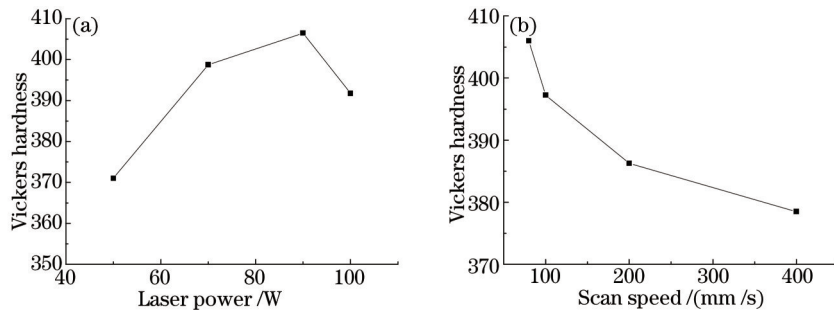


图4 (a)激光功率及(b)扫描速度对钴铬合金件维氏硬度的影响规律

Fig.4 Influence of (a) laser power and (b) scan speed on the Vickers hardness of CoCr SLM part

扫描间距的大小决定着两道扫描线间的重叠率,相邻激光束的能量叠加,使得在进行后一条扫描线的熔融时,前一条扫描线将有一部分发生重熔。扫描间距通过与激光功率、扫描速度共同作用决定辐照在粉末表面的热量的多少,进而影响熔池大小及微观结构。但与激光功率和扫描速度对制件组织结构的影响相比,扫描间距对其影响程度要小得多。

## 4 基于多元线性回归的指数预测模型

通过SLM工艺参数对试件维氏硬度的影响规律分析显示,激光功率和扫描速度对维氏硬度的影响近似成指数规律。采用多元线性回归分析方法,建立SLM成形钴铬合金维氏硬度的指数预测模型:

$$H_v = cp^{a_1} v^{a_2} s^{a_3}, \quad (3)$$

式中  $c$  表示由于材料性能、加工件几何形状及成形设备本身的工艺及精度等对维氏硬度的影响,  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$  为待定系数,代表各因素对维氏硬度的影响程度。

对(3)式两边取对数得,

$$\lg H_v = \lg c + a_1 \lg p + a_2 \lg v + a_3 \lg s, \quad (4)$$

令

$$y = \lg H_v, a_0 = \lg c, x_1 = \lg p, x_2 = \lg v, x_3 = \lg s, \quad (5)$$

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3, \quad (6)$$

建立多元线性回归方程为

$$\begin{cases} y_1 = a_0 + a_1 x_{11} + a_2 x_{12} + a_3 x_{13} + \varepsilon_1 \\ y_2 = a_0 + a_1 x_{21} + a_2 x_{22} + a_3 x_{23} + \varepsilon_2 \\ y_3 = a_0 + a_1 x_{31} + a_2 x_{32} + a_3 x_{33} + \varepsilon_3 \\ \vdots \\ y_{12} = a_0 + a_1 x_{121} + a_2 x_{122} + a_3 x_{123} + \varepsilon_{12} \end{cases} \quad (7)$$

将表2中前12组数据作为预测数据,进行硬度指数模型预测,由(5)式可得,

$$X = \begin{bmatrix} 1.0000 & 1.6990 & 1.9031 & 1.9031 \\ 1.0000 & 1.6990 & 2.0000 & 2.0000 \\ 1.0000 & 1.6990 & 2.3010 & 2.0792 \\ 1.0000 & 1.6990 & 2.6021 & 2.1761 \\ 1.0000 & 1.8451 & 1.9031 & 2.0000 \\ 1.0000 & 1.8451 & 2.0000 & 1.9031 \\ 1.0000 & 1.8451 & 2.3010 & 2.1761 \\ 1.0000 & 1.8451 & 2.6021 & 2.0792 \\ 1.0000 & 1.9542 & 1.9031 & 2.0792 \\ 1.0000 & 1.9542 & 2.0000 & 2.1761 \\ 1.0000 & 1.9542 & 2.3010 & 1.9031 \\ 1.0000 & 1.9542 & 2.6021 & 2.0000 \end{bmatrix}, Y = \begin{bmatrix} 2.5752 \\ 2.5888 \\ 2.5821 \\ 2.5289 \\ 2.6274 \\ 2.5933 \\ 2.5866 \\ 2.5944 \\ 2.6284 \\ 2.6117 \\ 2.5877 \\ 2.6075 \end{bmatrix}, \quad (8)$$

通过最小二乘法的矩阵运算可知,  $A = (X^T X)^{-1} X^T Y$ , 将(8)式代入线性回归方程组(7)式可得各激光成形工艺参数的指数为

$$A = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2.3957 \\ 0.1602 \\ -0.0446 \\ 0.0007 \end{bmatrix}. \quad (9)$$

将所得指数(9)式代入线性回归方程,建立SLM成形钴铬合金维氏硬度预测公式为

$$H_v = 248.7139p^{0.1602}v^{-0.0446}s^{0.0007}. \quad (10)$$

将表2中第13、14、15、16组数据作为验证数据,验证该指数预测模型的准确性,维氏硬度实验值和预测值的对比分析曲线如图5所示。

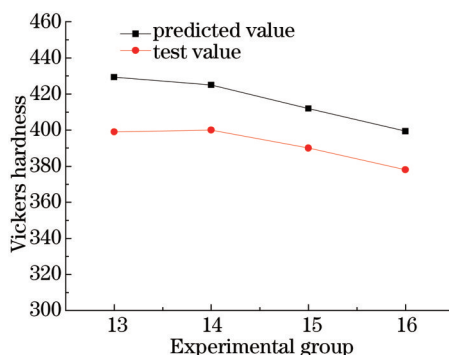


图5 维氏硬度预测值与试验值

Fig.5 Predicted value and test curve of Vickers hardness

对比作为验证数据的4组钴铬合金成形件硬度实验值和预测值,发现拟合曲线趋势相同,预测值和实验值的相对误差整体较低,在8%以下,表明该模型可以有效地预测钴铬合金SLM成形件的维氏硬度值。

## 5 结 论

采用SLM方法成形钴铬合金试件,分析工艺参数与试件微观结构、维氏硬度之间的内在关系,并建立维氏硬度预测模型,得出以下结论:

1) 钴铬合金SLM成形过程中,激光功率对维氏硬度的影响作用最显著,扫描速度次之,扫描间距最小。激光功率、扫描速度、扫描间距共同决定激光能量密度,影响SLM成形件的性能。当激光能量密度为9.38 J/mm<sup>2</sup>时,钴铬合金SLM成形件维氏硬度值达到最大425 HV。

2) 沿着建造方向,晶粒成柱状排列,生长方向一致,晶粒之间有明显的层状堆叠。在垂直于建造方向上,晶粒成网格状且排列均匀紧密。随着激光能量密度增大,晶粒尺寸逐渐变大,微观纹理致密且孔洞缺陷明显减少,晶粒沿着温度冷却速度较快的方向生长并形成细密的枝晶,成形件强度和硬度提高。

3) 通过对比钴铬合金SLM成形件维氏硬度实验值和预测值,验证了所构建的钴铬合金SLM维氏硬度预测模型的有效性。

- 1 Shi Lianshui, Zhu Hongshui, Liao Lan. Determination of linear sintering shrinkage rate of PFM crown[J]. Chinese Journal of Prosthodontics, 2000, 1(3): 147-148.  
石连水, 朱洪水, 廖 岚. 前牙烤瓷冠烧结前后收缩变化的测定[J]. 口腔颌面修复学杂志, 2000, 1(3): 147-148.
- 2 Hedberg Y S, Qian B, Shen H J, *et al.*. In vitro biocompatibility of CoCrMo dental alloys fabricated by selective laser melting[J]. Dental Material, 2014, 30(5): 525-534.
- 3 Li Yong, Zhang Biao, Huang Qirong, *et al.*. Basic study on selective laser melting technique formed to dental Co-Cr alloy[J]. Journal of Oral Science Research, 2012, 28(8): 815-817.  
李 勇, 张 彪, 黄奇荣, 等. 选择性激光熔融技术成形牙科钴铬合金性能的初步研究[J]. 口腔医学研究, 2012, 28(8): 815-817.
- 4 Wang Hongmei, Feng Qing. Research on Co-Cr dental alloys fabricated via three kinds of fabricated methods[J]. Journal of Guangxi Medical University, 2015, 32(2): 317-319.  
王红梅, 冯 青. 3种不同技术制作牙科钴铬合金的初步研究[J]. 广西医科大学学报, 2015, 32(2): 317-319.
- 5 Jabbari Y S, Koutsoukis T, Barmpagadaki X, *et al.*. Metallurgical and interfacial characterization of PFM Co-Cr dental alloys fabricated via casting, milling or selective laser melting[J]. Dental Materials, 2014, 30(4): 79-88.
- 6 Li Hong, Zhou Zhongrong, Zhang Jie, *et al.*. Comparative study of the friction and wear behavior of natural tooth and several dental prosthetic materials[J]. Tribology, 2001, 21(3): 172-175.  
黎 红, 周仲荣, 张 杰, 等. 天然牙及几种牙科修复材料的摩擦磨损性能比较研究[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(3): 172-175.
- 7 Liu Wei, Liu Tingting, Liao Wenhe, *et al.*. Study on selective laser melting forming process of cobalt chromium alloy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 42(5): 0503001.  
刘 威, 刘婷婷, 廖文和, 等. 选择性激光熔融钴铬合金成形工艺研究[J]. 中国激光, 2014, 42(5): 0503001.
- 8 Zhang Jie, Li Hong, Zhou Zhongrong, *et al.*. Study on micro-hardness and wear resistance of human tooth at different depth[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2002, 19(4): 621-623.  
张 杰, 黎 红, 周仲荣, 等. 人体天然牙不同深度层次的显微硬度与耐磨性的研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2002, 19(4): 621-623.
- 9 Ciurana J, Hernandez L, Delgado J. Energy density analysis on single tracks formed by selective laser melting with CoCrMo powder material [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2013, 68(5): 1103-1110.
- 10 Gao Yali. Influence of the laser powers on microstructure and property of the Mg alloy[J]. Journal of Northeast Dianli University, 2013, 33(3): 31-34.  
高亚丽. 激光功率对镁合金组织和性能的影响[J]. 东北电力大学学报, 2013, 33(3): 31-34.

栏目编辑: 张浩佳