

激光增材成形纯锌的微观组织及力学性能各向异性研究(特邀)

赵彦喆, 董志, 王迪, 宋长辉, 杨永强, 韩昌骏*

华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641

摘要 重点研究了激光选区熔化成形纯锌(Zn)的微观组织和力学性能的各向异性及产生机理。分别对垂直和平行两个构建方向的纯锌试样进行了试验研究,采用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)和电子背散射衍射仪(EBSD)对晶粒尺寸、形貌、取向和分布进行了表征。结果表明:纯 Zn 试样在垂直平面上存在粗柱状晶,平均晶粒尺寸约为 17.24 μm ,晶粒取向优先沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向生长;在水平平面上则表现为等轴晶粒,表现出较弱的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 与 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 纤维织构,等轴晶的平均晶粒尺寸为 10.21 μm ,相比垂直平面减小了约 40.8%。沿水平平面成形的试样的极限抗拉强度和延伸率分别为 123.5 MPa 和 11.7%,而沿垂直平面成形的试样的极限抗拉强度和延伸率分别为 108.0 MPa 和 14.1%。SLM 成形纯锌在微观结构与力学性能上均存在明显的各向异性:沿水平平面成形的试样的强度高,归因于更细小的晶粒尺寸和更大的初始位错密度;沿垂直平面成形的试样的延展性更好,则是因为更多的高角度晶界有效阻碍了裂纹偏转。研究结果揭示了激光选区熔化增材制造纯 Zn 的微宏观各向异性机理,为 Zn 在医用植入物中的应用提供了理论参考。

关键词 激光技术; 激光选区熔化; 纯锌; 各向异性; 力学性能; 微观组织

中图分类号 TN249; TF124

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231539

1 引言

生物可降解金属具有优异的力学性能,在骨植入体和血管支架等医疗植入物中具有广阔的应用前景^[1]。与不锈钢、钛合金、钴铬合金等永久性医用金属相比,可降解金属可在人体内降解,无需担心长期损伤和二次手术^[2-3]。理想的生物可降解金属应当具有良好的生物相容性、合适的降解速率以及良好的力学性能,典型材料包括镁(Mg)、锌(Zn)和铁(Fe)。Mg 降解时会释放氢气且降解速率快,使得骨骼的再生时间不足,进而影响愈合过程中骨的机械完整性^[4]。Fe 降解太慢,且降解产物可能导致代谢并发症^[5]。Zn 是人体必需的微量元素之一,电极电位(-0.762 V)处于 Mg(-2.037 V)和 Fe(-0.44 V)之间,表现出更适宜的降解速率^[6]。此外,已有研究通过体内和体外试验证明,锌具有良好的生物相容性,能通过增强成骨细胞基因与抑制破骨细胞分化来促进骨修复^[7]。

由于锌晶格属于密排六方(HCP)结构,常温加工性能较差,常用传统方法(如铸造)制备的锌的力学性

能通常较弱(极限抗拉强度为 20 MPa,延伸率为 0.3%)^[8]。另一方面,骨植入物需要个性化的定制形状与内部互通的多孔结构,为骨组织再生提供必要的空间^[9]。激光选区熔化(SLM)增材制造技术采用高能激光选择性地熔化粉末颗粒形成熔池,已被广泛用于制造尺寸精度高、力学性能优异的金属骨植入物^[10]。SLM 过程中极高的冷却速率($10^3 \sim 10^8 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$)可以抑制晶粒生长^[11-12],使成形的纯锌获得良好的力学性能(极限拉伸强度超过 100 MPa,延伸率超过 10%)^[13],SLM 技术在制造 Zn 植入体方面表现出独特优势。

近年来,SLM 成形纯 Zn 的研究主要集中在工艺参数对成形件致密化和力学性能的影响方面。例如,米兰理工大学 Montani 等^[14]首次利用 SLM 成形纯 Zn,采用的激光功率为 300 W、扫描间距为 100 μm 、扫描速度为 600~1900 mm/s,获得的成形试样的致密度最高达 88%,表现出比铸态 Zn 更高的机械强度。由于 Zn 的熔沸点低,在成形过程中易蒸发,蒸发烟雾将阻碍激光能量的有效传递,最终降低试样的致密度。暨南大学 Wang 等^[15]优化了 SLM 成形 Zn 的工艺参数,探

收稿日期: 2023-12-18; 修回日期: 2024-01-16; 录用日期: 2024-01-17; 网络首发日期: 2024-01-24

基金项目: 国家自然科学基金(52305358)、国家级大学生创新创业训练计划项目(202310561070)、中央高校基本科研业务费面上项目(2023ZYGXZR061)

通信作者: *cjhan@scut.edu.cn

讨论了工艺参数对其力学性能的影响。他们发现,随着激光能量密度的增加,Zn 试样的强度和延展性逐渐提高,最优参数下得到的 SLM 成形 Zn 试样的致密度为 93.04%,极限抗拉强度和延伸率分别为 95.93 MPa 和 11.73%。江西理工大学 Yang 等^[16]研究了 SLM 成形纯 Zn 工艺参数、成形质量和力学性能之间的关系,发现成形质量随着激光功率或扫描速度的增加而提高,高激光功率导致织构强度增大和晶粒粗化。当激光功率为 800 W、扫描速度为 800 mm/s 时,其相对密度达到 99.5% 以上,最优工艺参数下得到的纯 Zn 试样的平均硬度、机械强度和伸长率分别达到 50.2 HV、127.8 MPa 和 7.6%。

然而,关于 SLM 成形纯 Zn 的微观组织和力学性能的各向异性的系统研究较少。比利时鲁汶大学 Lietaert 等^[17]研究了不同扫描策略对 SLM 成形纯 Zn 微观织构和力学性能各向异性的影响,沿垂直和水平方向的抗拉强度分别为~100 MPa 和~79 MPa,延伸率分别为 10% 和 12%。清华大学 Qin 等^[18]也研究了不同加工参数与构建方向对成形纯 Zn 的力学性能和腐蚀行为的影响,发现在相同参数下,沿垂直平面成形的试样比沿水平平面成形的试样表现出更高的强度和延展性,表明纯锌的力学性能存在各向异性。然而,在 SLM 快速凝固条件下,成形纯锌各向异性的产生机理仍需进一步分析。

本文重点研究了 SLM 成形纯 Zn 的微观组织和力学性能的各向异性及形成机理。首先,通过 SLM 分别沿“水平平面”(垂直于激光方向)和“垂直平面”(平行于激光方向)成形纯 Zn 试样。采用扫描电子显微镜(SEM)和电子背散射衍射仪(EBSD)对两种试样进行微观表征,以揭示微观组织的各向异性特征。通过拉伸测试研究了晶体学特征对 SLM 成形纯 Zn 力学性能的各向异性的影响。最后,分别对拉伸件的断口形貌进行了 SEM 显微观察和分析,并结合微观组织讨论了产生各向异性的原因。研究旨在阐明 SLM 成形纯 Zn 的微观结构与力学性能各向异性间的内在联系,探索晶粒特征和织构对各向异性的影响规律。

2 材料与方 法

2.1 原料与工艺

本试验所用气雾化纯锌粉末的纯度(质量分数)为 99.9%。扫描电子显微镜显示粉末具有良好的球形度,如图 1(a)所示。采用激光粒度分析仪(LPSA)测量粉末的粒径分布,得到累计粒度分布数达到 10% 时对应的粒径 $D_{10}=7.2 \mu\text{m}$,累计粒度分布数达到 50% 时对应的粒径 $D_{50}=14.9 \mu\text{m}$,累计粒度分布数达到 90% 时对应的粒径 $D_{90}=29.7 \mu\text{m}$,如图 1(b)所示。试验前将粉末置于干燥箱中,在 120 °C 下干燥 6 h。

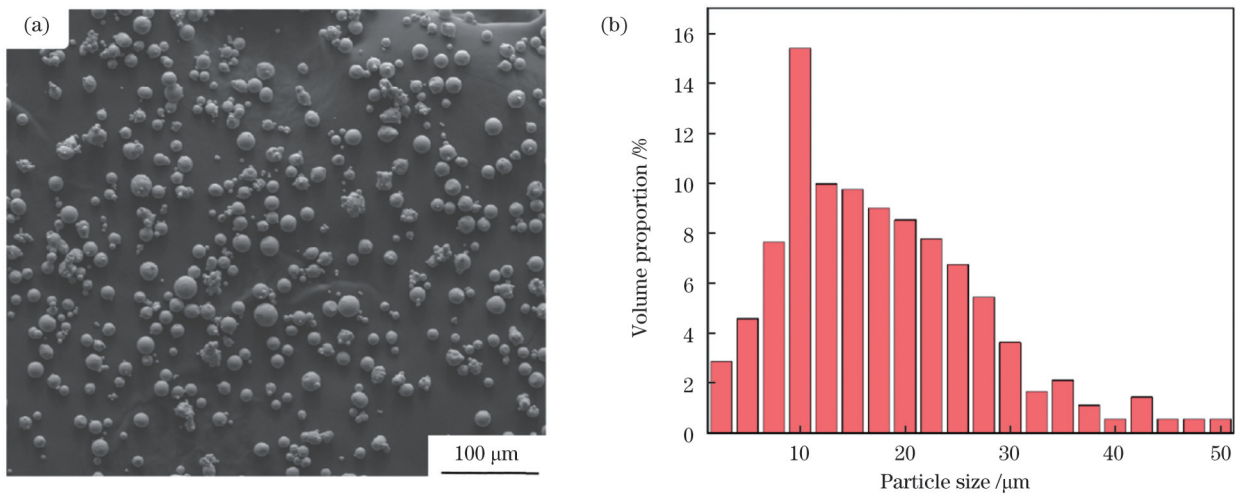


图1 纯锌粉末特征。(a)SEM形貌;(b)粒径分布

Fig. 1 Characteristics of pure Zn powder. (a) SEM morphology; (b) particle size distribution

2.2 制备方法

采用商用 SLM 成形设备成形纯锌试样。该设备配备功率为 200 W 的光纤激光器,光斑直径为 70 μm。采用 45 号钢作为成形基板,经打磨和清洁处理后开展试验。关键工艺参数包括激光功率(P)、扫描速度(V_s)、扫描间距(H_s)和层厚(D_s)。激光能量密度(E_v)的计算公式为

$$E_v = \frac{P}{V_s \cdot H_s \cdot D_s} \quad (1)$$

优化成形工艺参数,使试样致密度大于 99.5%。优化参数为 $P=80 \text{ W}$, $V_s=900 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, $H_s=55 \mu\text{m}$, $D_s=30 \mu\text{m}$ 。在垂直和水平平面上成形了尺寸为 8 mm × 8 mm × 8 mm 的方块试样用于微观表征,同时成形了标距长度为 22.0 mm、宽度为 3.0 mm、厚度为 2.8 mm 的拉伸试样用于机械拉伸测试,尺寸如图 2(a)所示。采用相邻层间旋转角度为 45° 和 135° 的扫描轨迹,沿水平平面和垂直平面成形的试样分别如图 2(b)、(c)所示。

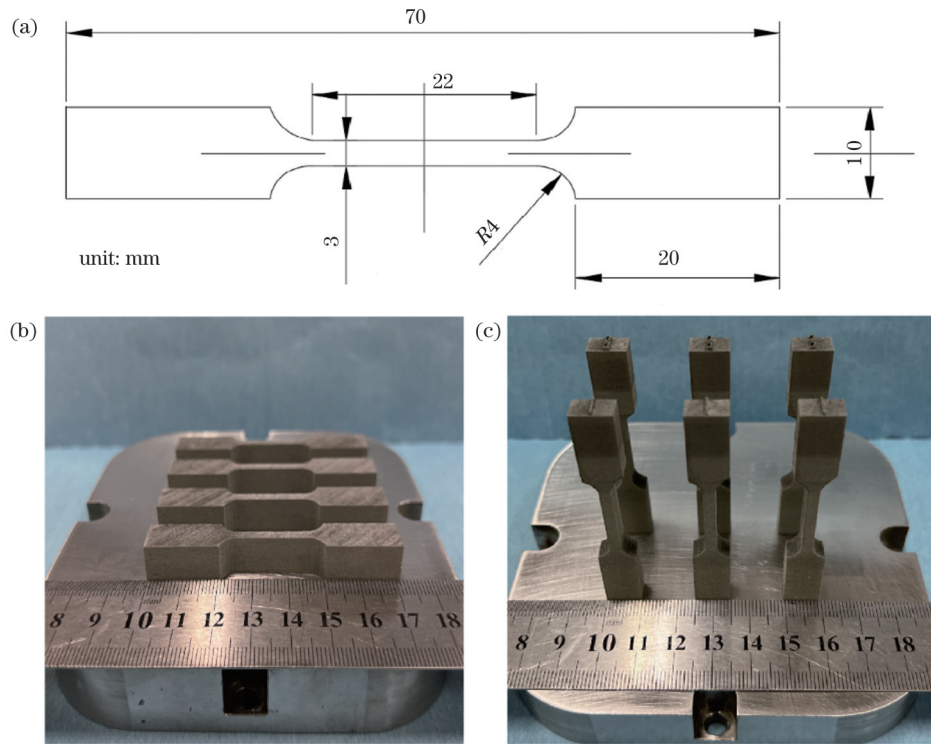


图 2 SLM 成形纯锌试样。(a) 拉伸试样的尺寸示意图；(b) 沿水平平面成形的 Zn 试样；(c) 沿垂直平面成形的 Zn 试样
Fig. 2 Pure Zn samples formed by SLM. (a) Dimensional diagram of tensile specimen; (b) Zn sample formed along horizontal plane; (c) Zn sample formed along vertical plane

2.3 表征和测试方法

首先使用碳化硅砂纸研磨试样,然后用二氧化硅悬浊液进行抛光,最后用体积分数为 4% 的硝酸乙醇溶液腐蚀 2 s 左右。通过光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜观察成形方块试样的形貌。在得到高质量电子背散射图案前,使用宽束氩离子抛光系统进行氩离子抛光。氩离子研磨的参数包括:喷枪与试样表面成 2° 角度放置,并在 6 keV 下粗抛光 2 h,然后在 1 keV 下抛光 1 h。试样准备完成后采用电子背散射衍射仪表征晶粒的微观结构特征,扫描在电压 20 kV 下进行,扫描步长为 $0.5 \mu\text{m}$ 。晶界是根据其取向差角定义的:取向差角在 $2^\circ \sim 15^\circ$ 区间的晶界被定义为低角度晶界(LAGBs),而取向差角大于 15° 的晶界被定义为高角度晶界(HAGBs)。纹理强度由极图(PF)和反极图中最大均匀密度(d)的倍数表示。通过 EBSD 生成核平均取向错位角(KAM)分布图,量化每个像素与其最邻近像素的平均取向误差(即局部取向误差分布),并排除超过 5° 的误差。使用万能材料试验机在室温下以 0.5 mm/min 的恒定速度进行拉伸试验。测试前对试样表面进行清洁和干燥处理。每组参数下测试 5 个试样,得到平均值和标准差。拉伸测试后,使用 SEM 观察其断面形貌。

3 分析与讨论

3.1 微观组织

图 3 为 SLM 沿不同平面成形的纯锌的形貌特征。

图 3(a)、(d) 为沿垂直平面成形的纯锌试样的光学显微图,尽管致密度已超过 99.5%,但仍观察到少量孔隙与微裂纹。SLM 成形纯 Zn 的冶金缺陷的形成原因如下:一方面,Zn 的低熔沸点导致熔池中的材料过度蒸发,Zn 蒸气容易被熔池捕获,形成随机分布的孔隙;另一方面,高扫描速度缩短了熔体的凝固时间,熔体与相邻固体难以发生充分冶金结合,形成不规则孔洞。图 3(b)、(e) 所示为沿水平平面构建的 Zn 试样的垂直截面的光学显微形貌。在此截面上可观察到鱼鳞状熔池及成形缺陷,熔池边界清晰可见[图 3(e)]。熔池深度为 $30 \sim 50 \mu\text{m}$,平均宽度为 $100 \sim 150 \mu\text{m}$,相邻熔池部分重叠,且沿垂直方向排列。未观察到层间缺陷,表明凝固层间具有良好的冶金结合。为进一步研究晶粒组织,对试样进行 SEM 高倍观察,水平平面与垂直平面分别如图 3(c)、(f) 所示。在图 3(c) 中观察到典型的 Zn 晶粒结构,在水平平面上晶粒呈现出等轴状,且晶粒沿沉积方向呈向上生长趋势,晶粒边界具有起伏的表面。图 3(f) 显示了垂直平面的 SEM 图像,箭头显示了柱状晶粒的方向,虚线标明熔池边界的位置。

图 4 显示了 SLM 成形 Zn 试样的垂直平面和水平平面的 EBSD 反极图(IPF)和晶粒尺寸分布统计图,可以发现微观组织具有明显的各向异性。在试样垂直截面上的 IPF 图中可以观察到沿垂直平面分布的柱状晶粒[图 4(a)],大多数晶粒取向沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向,表明该合金中存在 $\langle 0001 \rangle$ 纤维织构。SLM 是一个自下而上逐层成形的工艺,存在向上的热梯度,因此柱状晶粒

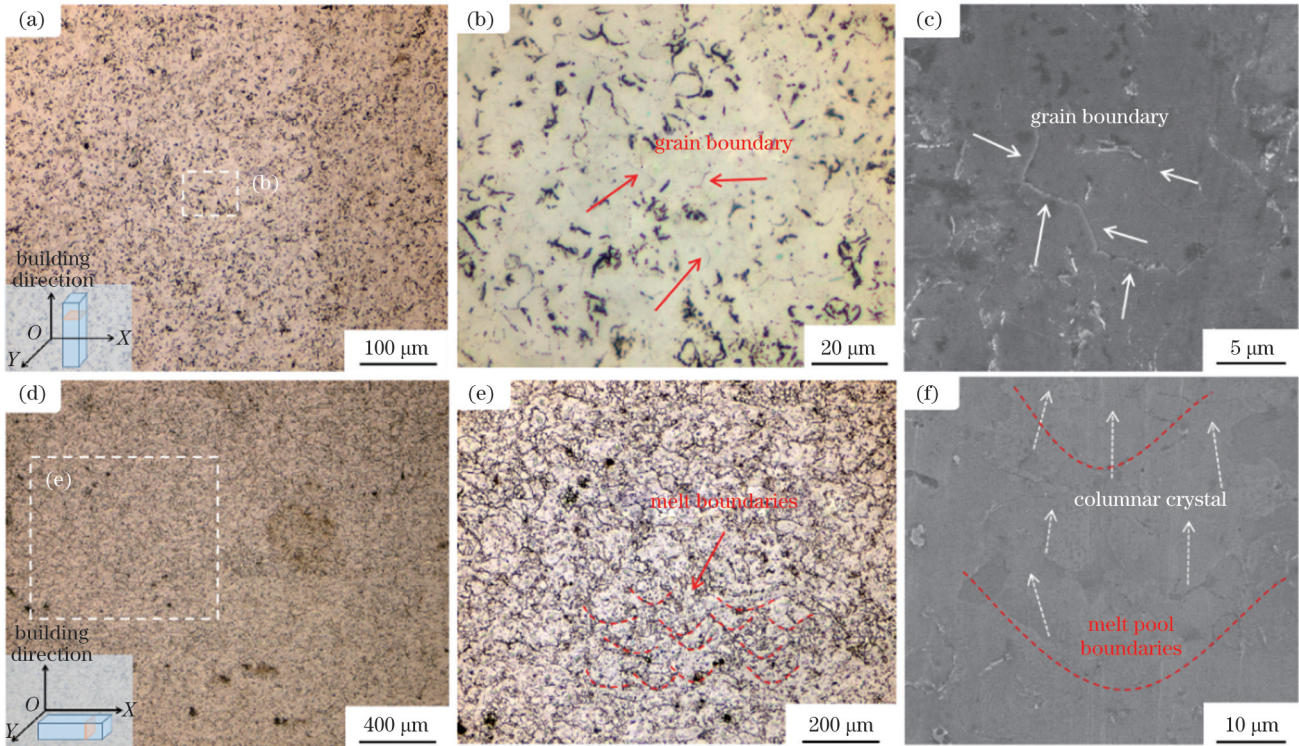


图 3 SLM 成形 Zn 试样在不同平面上的微观结构。水平平面上的 (a)(b)OM 图和 (c)SEM 图；垂直平面上的 (d)(e)OM 图和 (f)SEM 图

Fig. 3 Microstructures of Zn samples formed by SLM on different planes. (a)(b) OM images and (c) SEM image on horizontal plane; (d)(e) OM images and (f) SEM image on vertical plane

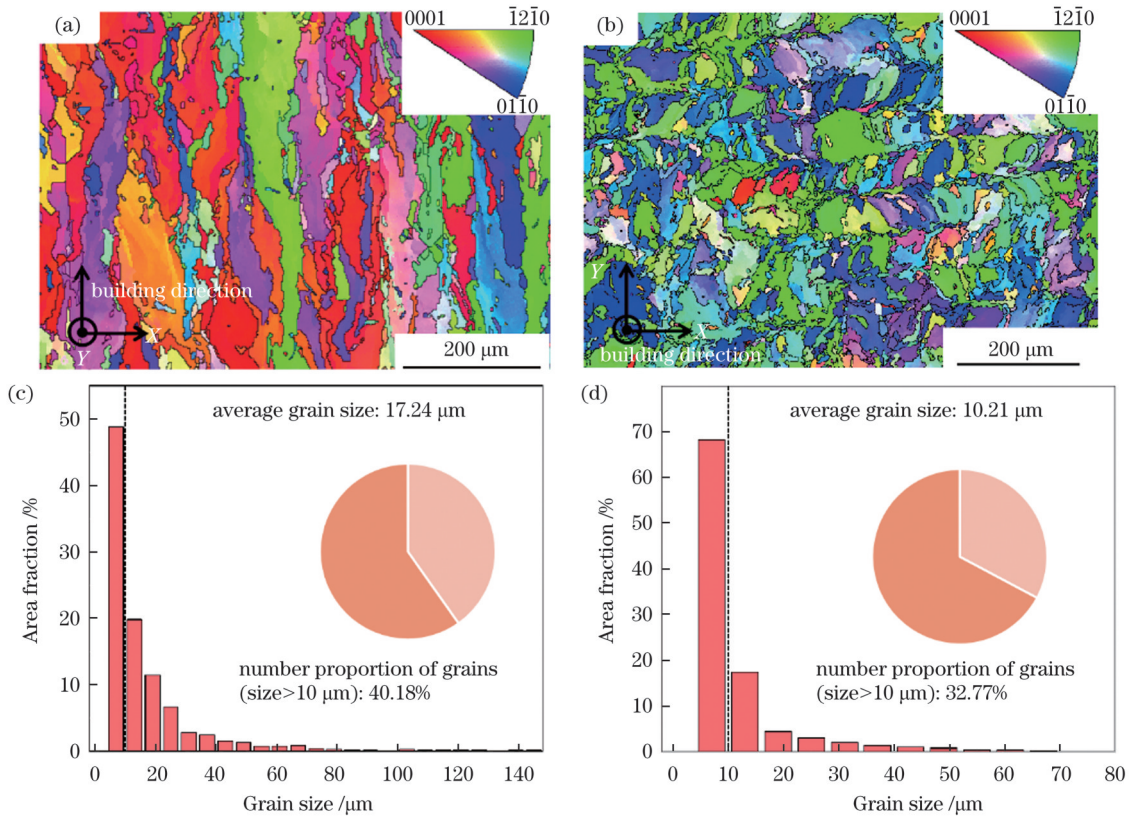


图 4 SLM 成形 Zn 试样在不同平面上的 EBSD 结果。垂直平面上的 EBSD 晶粒 (a) 取向图与 (c) 尺寸分布图；水平平面的 EBSD 晶粒 (b) 取向图与 (d) 尺寸分布图

Fig. 4 EBSD results of Zn samples formed by SLM on different planes. (a) Orientation map and (c) grain size distribution map of EBSD grains on vertical plane; (b) orientation map and (d) grain size distribution map of EBSD grains on horizontal plane

在 SLM 成形试样中很常见^[19]。由于激光重熔和传导引起的多次热循环,柱状晶粒在刚凝固的水平平面上生长,故沿垂直平面形成了相当大的晶粒,平均截距可达数百微米。此外,晶粒生长方向由热通量方向(HFD)和首选晶体取向($\langle 0001 \rangle$ 密排面)决定,熔池的 HFD 通常平行于垂直边界切线方向并指向熔池中心。因此,晶粒跨越多个熔池生长并达到几层的高度,最终形成 $\langle 0001 \rangle$ 纹理。图 4(b)是试样水平截面的 EBSD 晶体取向图,该平面上出现的是排列规则的等轴晶粒,且相比于垂直平面上的柱状晶,等轴晶粒中 $\langle 0001 \rangle$ 取向的晶粒数量减少,而 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ 与 $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ 取向的晶粒数量增加。在反极图中还可以看到明显的激光扫描轨迹,轨迹的相邻边界有很多更细的晶粒。纯锌粉末熔融时,合金晶粒尺寸会受到多个因素的共同作用。冷却速度越高,晶粒尺寸越小,扫描边界处的冷却速度较大,所以边界处的晶粒相对熔池内的晶粒会更细小,这种精细的微观结构归因于 SLM 过程中的高冷却速率和晶粒凝固的成核效应。图 4(c)、(d)分别显示了对应的两个界面的晶粒尺寸分布图。根据晶粒尺寸分布统计,成形纯锌试样垂直平面上的平均晶粒尺寸约为 17.24 μm ,其中晶粒尺寸大于 10 μm 的粗大柱状晶粒的数量占比为 40.19%。相比之下,水平平面上的平均晶粒尺寸仅为 10.21 μm ,其中 32.77%(数量占比)的晶

粒大于 10 μm ,平均晶粒尺寸减小了 40.8%。

为进一步研究微观组织的各向异性,分析了 Zn 试样垂直平面和水平平面的极图与反极图,结果如图 5 所示。在垂直平面上,大多数柱状晶粒有着较强的 $\langle 0001 \rangle$ 织构[图 5(a)],成形时垂直方向的高温梯度导致 SLM 成形 Zn 在垂直平面上出现 $\langle 0001 \rangle$ 纤维织构;在水平平面的水平方向上,织构强度较低,呈现出相对较弱的 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 与 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 取向强度[图 5(c)]。同时,极图也显示出 $\langle 0001 \rangle$ 晶体织构与横截面的垂直方向存在轻微的错位,其中大多数 $\langle 0001 \rangle$ 取向分布在中心偏离垂直方向的圆形区域内。为了量化晶粒取向以更直观地显示结果,这里引入织构指数与织构强度来表示晶粒的择优取向。织构指数(T_i)可由取向分布函数计算得到:

$$T_i = \int [f(g)]^2 dg, \quad (2)$$

式中: f 为织构取向分布; g 为欧拉坐标系; $f(g)$ 为取向分布函数。据此可得垂直平面上的织构指数因 $\langle 0001 \rangle$ 强织构的存在而高达 12.72,而水平平面上的织构指数仅为 6.55。织构强度是织构指数的平方根,用来表征晶粒取向,根据取向反极图可得二者的织构强度分别为 3.57 和 3.36,不难发现两个截面的织构指数与织构强度均大于 1^[20],这说明纯锌的微观组织有明显的各向异性。

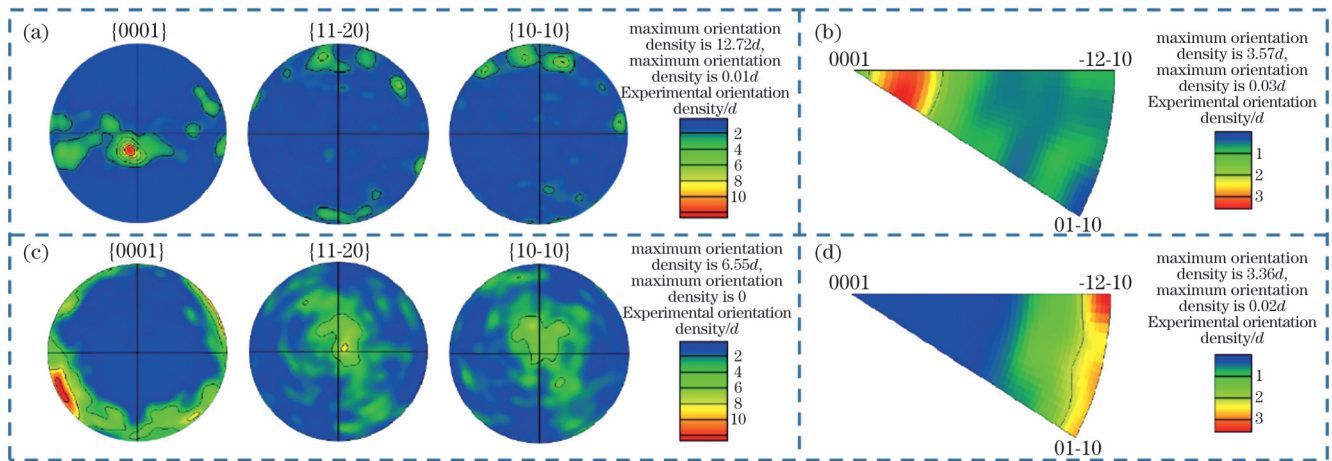


图 5 SLM 成形 Zn 试样在不同平面上的极图与反极图。垂直平面上的(a)反极图和(b)极图;水平平面上的(c)反极图和(d)极图
Fig. 5 Pole and inverse pole figures of Zn samples formed by SLM on different planes. (a) Inverse polar figures and (b) polar figure on vertical plane; (c) inverse polar figures and (d) polar figure on horizontal plane

图 6 分析了纯锌试样水平平面与垂直平面上的晶界错位角分布情况,其中 LAGBs 用浅色线条表示, HAGBs 用深色线条表示。如图 6(a)、(c)所示,在试样的两个截面中都发现了最大比例的 LAGBs,且在两个截面中,在柱状晶和等轴晶内部均观察到大量的 HAGBs。这是由于激光熔化粉末时,已熔融凝固的表面再次熔化,该表面上的晶粒会重新结晶,LAGBs 向 HAGBs 转变^[21]。由图 6(b)、(d)可得水平平面上的

LAGBs 体积分数为 69.4%,而垂直平面上的 LAGBs 体积分数为 61.6%。

图 7 进一步分析了 SLM 成形 Zn 在不同平面上的核平均取向错位角。KAM 与几何必需位错密度有关,代表了局部晶格应变水平^[22]。也就是说,高的位错密度代表了高的存储应变能,表明高的局部晶粒取向。SLM 由快速加热和冷却的非稳态过程主导,导致 Zn 基体中产生了不同的位错密度。如图 7(a)、(c)所示,

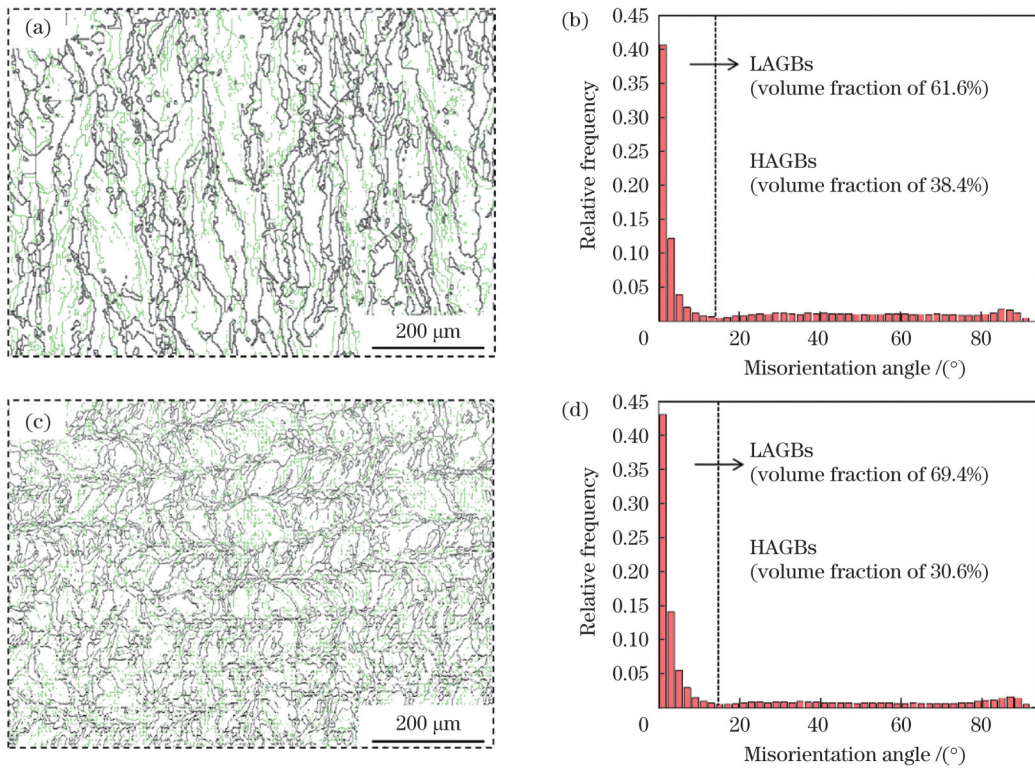


图 6 SLM 成形 Zn 试样在不同平面上的晶界错位角。垂直平面上晶界错位角的 (a) 分布及 (b) 统计图; 水平平面上晶界错位角的 (c) 分布及 (d) 统计图

Fig. 6 Grain boundary misorientation angles of Zn samples formed by SLM on different planes. (a) Distribution and (b) statistical diagram of grain boundary misorientation angle on vertical plane; (c) distribution and (d) statistical diagram of grain boundary misorientation angle on horizontal plane

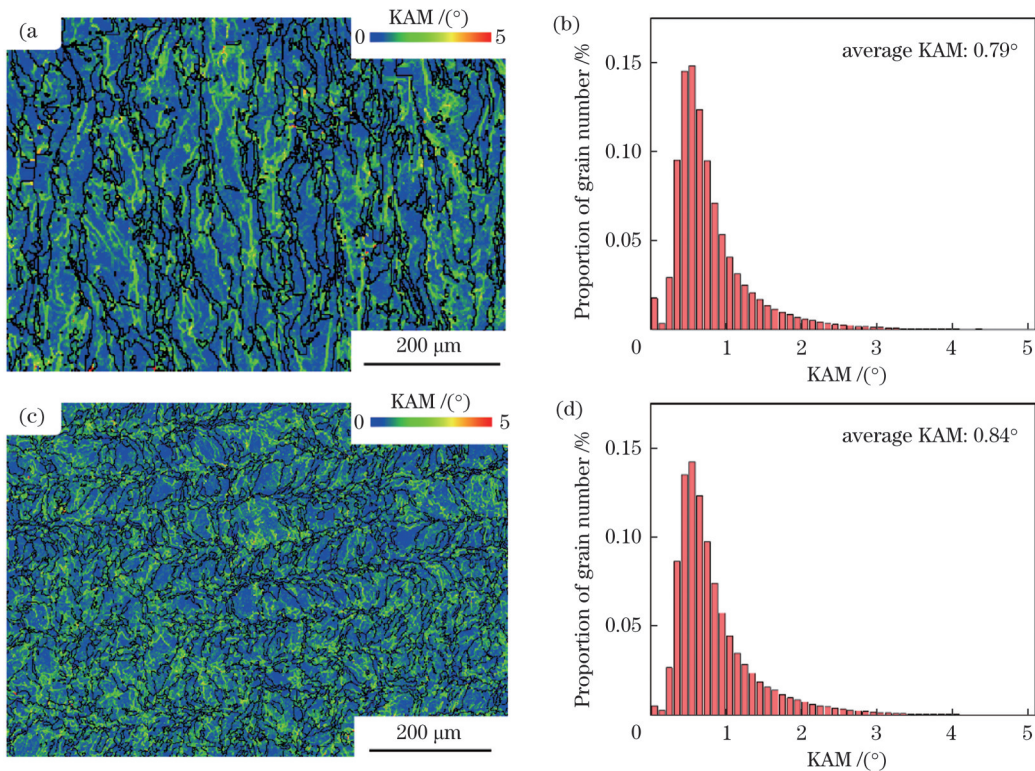


图 7 SLM 成形 Zn 试样在不同平面上的 KAM 分析结果。垂直平面上 KAM 的 (a) 分布图及 (b) 相应的直方图; 水平平面上 KAM 的 (c) 分布图及 (d) 相应的直方图

Fig. 7 KAM analysis results of Zn samples formed by SLM on different planes. (a) Distribution and (b) corresponding histogram of KAM on vertical direction; (c) distribution and (d) corresponding histogram of KAM on horizontal plane

浅色对应于高位错密度区域,而深色代表低位错密度区域。在水平平面与垂直平面上,浅色区域主要集中在晶粒内部和亚结构边界处,说明细晶区的位错密度更高;而在垂直平面上,深色区域的占比更大,说明此面上的位错密度更低。进一步定量计算了两个截面的平均KAM值[图7(b)、(d)],沿水平平面成形的试样的平均KAM值为 0.84° ,略高于沿垂直平面成形的试样(0.79°),因此水平平面上的位错密度更高,与KAM分布图中显示的结果一致。这种差异归因于水平平面的晶粒尺寸更小,通常细晶粒具有较大的KAM值^[23]。因此,水平平面上的KAM值相比垂直平面更大,位错密度更高。一般来说,较高的KAM表明材料中积累了较大应力,晶界作为一种屏障,可以有效地阻碍位错的运动^[24],从而导致晶界处的高应力积累。随着应变的增加,沿水平平面成形的试件的KAM增量会大于沿垂直平面成形的试件。高位错密度区域的变形抗力更大,位错运动得到抑制,最终合金的强度显著增加。

3.2 力学性能

进一步测试了SLM沿水平与垂直平面成形的Zn试样的拉伸性能,如图8所示。其中,图8(a)、(b)所示为试样的应力-应变曲线与加工硬化率曲线。加工硬化率(θ)作为一个重要的考虑因素,描述了真实应力随真实应变增加的速率,常被用来分析应变硬化行为:

$$\theta = \frac{d\sigma_T}{d\varepsilon_T}, \quad (3)$$

式中: σ_T 为真实应力; ε_T 为真实应变。加工硬化率曲线也表现出各向异性,沿水平方向成形的试样(SLM-H)的应变硬化率高于沿垂直方向成形的试样(SLM-V)。此外,沿垂直平面成形的试样的应变硬化率在低应变处急剧下降,然后随着应变的增加而缓慢下降,相比之下,沿水平平面成形的试样的应变硬化率在真实应变达到1.5%左右时缓慢下降。应变硬化速率的差异表明沿水平和垂直平面成形的试样的变形机制存在一定差异。

通过量化拉伸性能,可得到沿水平平面成形的试样的屈服强度、极限抗拉强度和延伸率分别为(108.0 ± 0.9) MPa、(123.5 ± 2.1) MPa和(11.7 ± 0.9)%,而沿垂直平面成形的试样的屈服强度、极限抗拉强度和延伸率则分别为(90.2 ± 1.2) MPa、(108.0 ± 2.4) MPa和(14.1 ± 0.7)%[图8(c)]。尽管沿水平平面成形的试样的屈服强度和极限抗拉强度比沿垂直平面成形的试样高出16.5%和12.5%,但延伸率低了17%。以上结果均表明SLM成形Zn的力学性能存在各向异性。这种力学性能的各向异性有多种影响因素:一方面,在拉伸变形时,沿水平平面成形的试样的拉伸轴平行于细小等轴晶的较短晶界,沿垂直平面成形的试样的拉

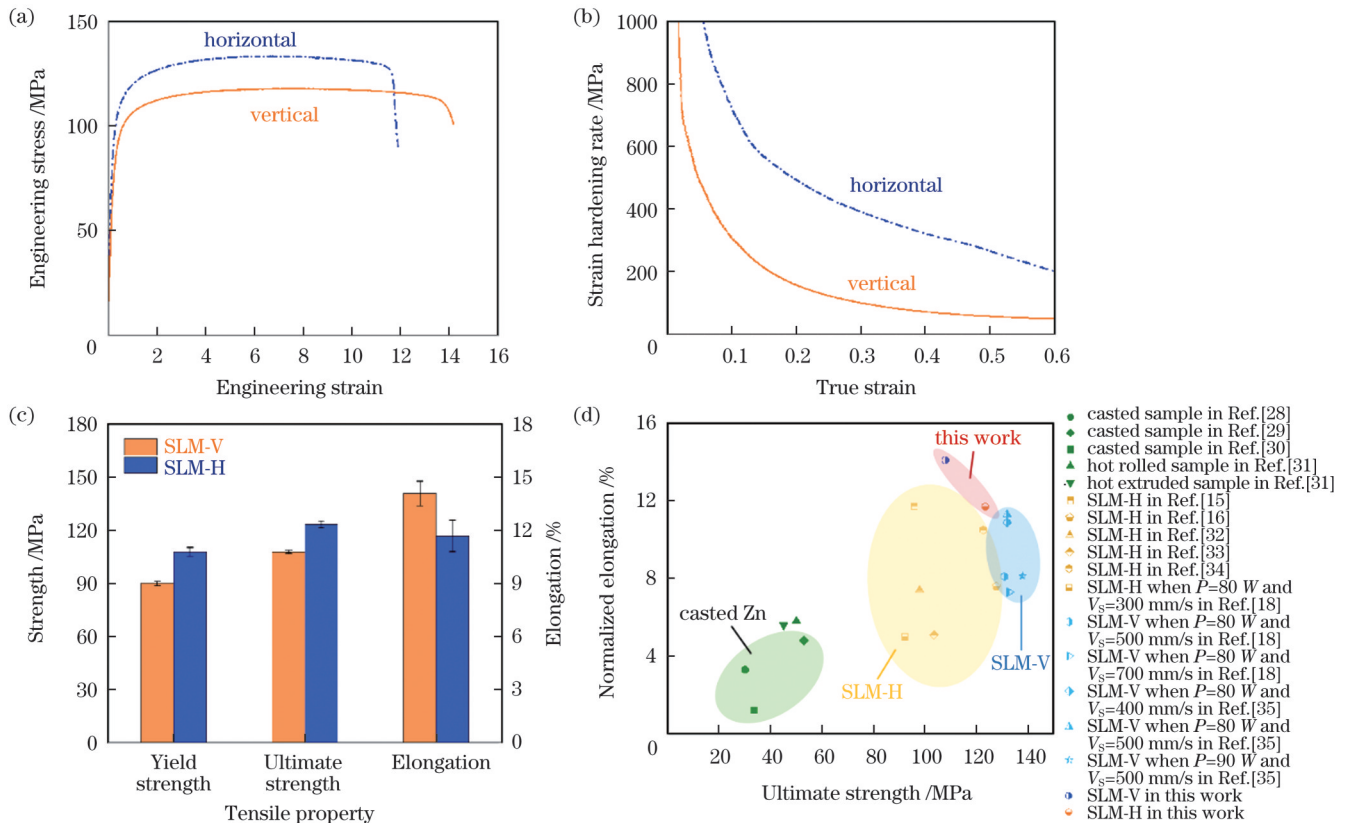


图8 SLM成形Zn试样的拉伸性能。(a)应力-应变曲线;(b)应变加工硬化率曲线;(c)极限强度、屈服强度和延伸率;(d)不同Zn试样的力学性能对比

Fig. 8 Tensile properties of Zn samples formed by SLM. (a) Stress-strain curves; (b) strain hardening rate curves; (c) ultimate strength, yield strength, and elongation; (d) comparison of mechanical properties of different Zn samples

伸轴平行于柱状晶粒较长晶界,因此,沿水平平面成形的试样的有效晶粒尺寸明显小于沿垂直平面成形的试样。根据霍尔-佩奇效应^[25],晶界强化效果通常与材料的晶粒尺寸成反比,故沿水平平面成形的试样的晶界强化程度高于沿垂直平面成形的试样。分析EBSD结果可知,由于沿水平平面成形的试样的等轴晶晶粒尺寸是沿垂直平面成形的试样的柱状晶晶粒尺寸的2/3,故强度显著增加,但延展性降低。晶体结构为HCP类型,故滑移系统减少,进一步解释了延展性的降低。另一方面,晶界显著影响多晶材料的力学性能,可以有效地抑制变形过程中的位错滑移,高角度晶界使裂纹扩展更加困难,阻止位错通过,从而提高韧性^[26-27]。对于低角度晶界而言,裂纹只需偏转很小的角度就能沿着下一个晶界继续扩展,所以裂纹易扩展,导致材料的延伸率降低。因此,低角度晶界越多,位错密度越高,储存畸变能越多,晶粒的强度越高,塑形韧性越低。沿水平平面成形的试样的有效晶粒尺寸远大于沿垂直平面成形的试样的有效晶粒尺寸,容易引起位错堵塞,所以与沿垂直平面成形的试样相比,沿水平平面成形的试样具有更大的拉伸强度和更高的应变硬化率。

图 8(d) 比较了本文 SLM 成形试样、铸造试样^[28-30]、热轧与热挤压试样^[31]和已报道的其他 SLM 成形纯 Zn 试样^[15-18, 32-35]的力学性能,发现 SLM 成形纯 Zn

的拉伸性能明显优于大多数其他制造方法加工的纯 Zn, SLM 成形纯 Zn 成为生物医学中基于 Zn 的植入物的候选材料。与传统制造方法加工的锌相比, SLM 打印的纯 Zn 的微观结构有显著差异。与铸造 Zn(晶粒尺寸为 600 μm ^[30])相比, SLM 打印的 Zn 的晶粒明显更细;并且, SLM 打印的纯 Zn 的平均晶粒尺寸甚至小于挤压和热轧锌(晶粒尺寸分别为 20 μm ^[36]和 40 μm ^[37]),如此细小的晶粒尺寸归因于 SLM 工艺的快速凝固。一般来说,晶粒越小,则金属材料的强度越高。这是由于晶粒变小,晶界面积变大,在相同体积下晶粒数目增多,材料在受力形变时,位错能够分散在更多的晶粒中,故材料不容易破碎,从而材料的力学性能得到增强,这解释了本文沿水平平面成形的试样的拉伸强度最高的原因。而高角度晶界使得沿垂直平面成形的试样具有更强的变形能力,这导致其获得更高的延展性。对比结果表明, SLM 沿垂直平面成形的纯 Zn 试样的延伸率更高。值得注意的是,与之前报道的 SLM 沿不同平面成形的纯 Zn 的力学性能相比,本文 SLM 成形纯 Zn 试样也展现出优异的极限抗拉强度和延伸率。

SLM 沿水平与垂直平面成形的 Zn 试样的拉伸断口形貌如图 9 所示。可以看出, SLM 沿垂直平面成形的 Zn 试样的断裂形态由小而深的韧窝组成,韧窝的平均尺寸约为 5 μm ,表现出典型的韧性断裂模式,如图 9(a)、(b)所示。而对于 SLM 沿水平平面成形的 Zn

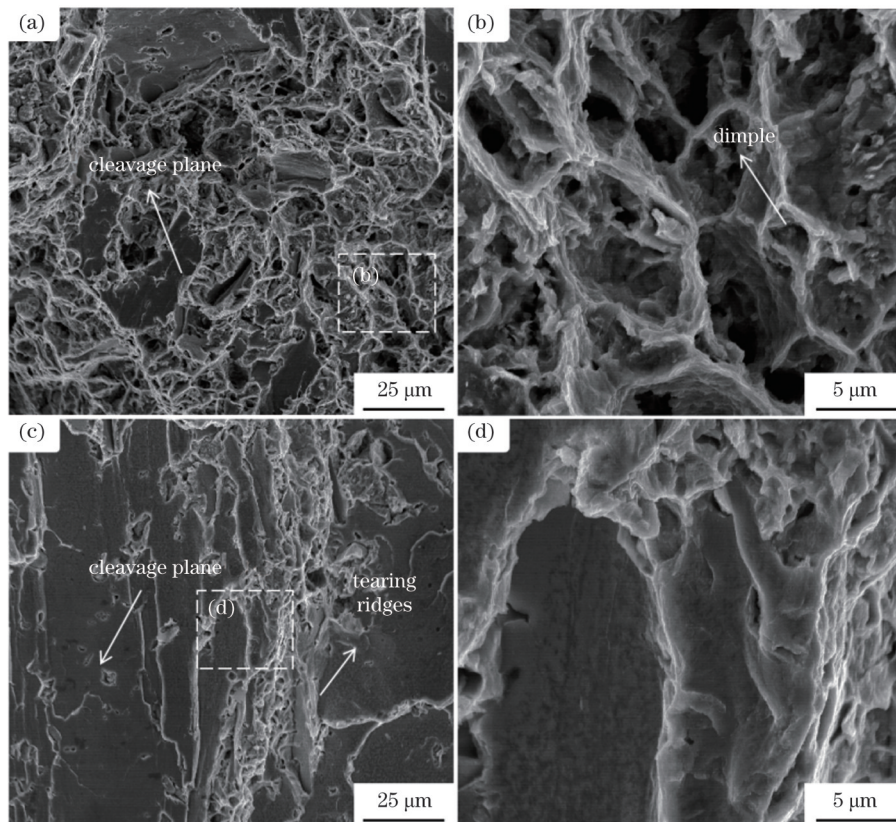


图 9 SLM 沿水平与垂直平面成形的 Zn 试样的拉伸断口形貌。(a)(b)垂直方向;(c)(d)水平方向
Fig. 9 Tensile fracture morphologies of Zn samples formed by SLM on horizontal and vertical planes. (a)(b) Vertical plane; (c)(d) horizontal plane

试样, 断面形貌相对平坦, 可同时观察到韧窝、撕裂脊和解理面, 说明断裂模型混合了韧性断裂和解理断裂两种, 如图 9(c)、(d) 所示。对比发现, SLM 沿垂直平面成形的 Zn 试样的断裂形貌显示出更多的韧窝、更少的解理面和更粗糙的断面表面, 表明该试样具有更好的塑性变形能力, 这也是沿垂直平面成形的试样在构建方向上表现出更高的延展性的原因。结合微观层面分析原因可知, 由于 SLM 沿垂直平面成形的 Zn 试样的柱状晶粒会沿最大热梯度方向外延生长, 故当试样垂直于构建方向加载时, 一旦微裂纹沿着柱状晶间界面萌生并生长, 它们将沿着晶界扩展, 从而在较低塑性下引起断裂。因此, 在 SLM 沿水平平面成形的 Zn 试样中, 可以发现脆性裂纹的扩张。

4 结 论

从晶粒形貌和取向等方面研究了 SLM 沿水平与垂直平面成形的 Zn 试样的微观结构和力学性能, 并讨论了微观结构和各向异性力学性能之间的关系, 主要结论如下:

1) 在 SLM 沿垂直平面成形的 Zn 试样中, 可观察到 $\langle 0001 \rangle$ 方向的强织构柱状晶粒, 而在 SLM 沿水平平面成形的 Zn 试样中, 可观察到 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 与 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向的弱织构等轴晶粒。SLM 沿垂直平面成形的 Zn 试样的平均晶粒尺寸约为 $17.24 \mu\text{m}$, SLM 沿水平平面成形的 Zn 试样的平均晶粒尺寸为 $10.21 \mu\text{m}$, 平均晶粒尺寸减小了 40.8%。

2) 量化了高低晶界角和初始位错密度分布, 其中 SLM 沿水平平面成形的 Zn 试样的低角度晶界的体积分数 (69.4%) 高于 SLM 沿垂直平面成形的 Zn 试样 (61.6%), 前者的平均 KAM 值 (0.84°) 大于后者 (0.79°), 说明 SLM 沿水平平面成形的 Zn 试样具有更高的初始位错密度。

3) SLM 沿水平与垂直平面成形的试样的力学性能表现出明显的各向异性。SLM 沿水平平面成形的试样的屈服强度和极限抗拉强度分别比 SLM 沿垂直平面成形的试样高 7.2% 和 12.5%, 延伸率低 17%, SLM 沿水平平面成形的试样具有高强度, 主要归因于其具有更细的晶粒尺寸和更高的初始位错密度, 能够阻碍后期位错运动, 而 SLM 沿垂直平面成形的试样具有强延伸性, 主要归因于其具有更多的高角度晶界, 能够有效地阻碍裂纹偏转, 试样不易过早断裂。

参 考 文 献

- Zhao D L, Yu K D, Sun T F, et al. Material-structure-function integrated additive manufacturing of degradable metallic bone implants for load-bearing applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(16): 2213128.
- Gao C D, Yao X, Deng Y W, et al. Laser-beam powder bed fusion followed by annealing with stress: a promising route for magnetostrictive improvement of polycrystalline $\text{Fe}_{81}\text{Ga}_{19}$ alloys[J]. *Additive Manufacturing*, 2023, 68: 103516.
- Chen X H, Chang R, Liu H T, et al. Moving research direction in the field of metallic bioresorbable stents—a mini-review[J]. *Bioactive Materials*, 2023, 24: 20-25.
- Ling C R, Li Q, Zhang Z, et al. Influence of heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion behavior of WE43 alloy fabricated by laser-beam powder bed fusion[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2024, 6(1): 015001.
- Shuai C J, Zhong S W, Shuai Y, et al. Accelerated anode and cathode reaction due to direct electron uptake and consumption by manganese dioxide and titanium dioxide composite cathode in degradation of iron composite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 632: 95-107.
- Zhao D L, Han C J, Peng B, et al. Corrosion fatigue behavior and anti-fatigue mechanisms of an additively manufactured biodegradable zinc-magnesium gyroid scaffold[J]. *Acta Biomaterialia*, 2022, 153: 614-629.
- 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]. *Bioactive Materials*, 2021, 6(3): 836-879.
- Vojtěch D, Kubásek J, Šerák J, et al. Mechanical and corrosion properties of newly developed biodegradable Zn-based alloys for bone fixation[J]. *Acta Biomaterialia*, 2011, 7(9): 3515-3522.
- 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(11): 1499-1520.
- Zheng Y F, Xia D D, Shen Y N, et al. Additively manufactured biodegradable metal implants[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(11): 1499-1520.
- 尹滨兆, 秦瑜, 温鹏, 等. 激光粉末床熔融制备金属骨植入物[J]. *中国激光*, 2020, 47(11): 1100001.
- Yin B Z, Qin Y, Wen P, et al. Laser powder bed fusion for fabrication of metal orthopedic implants[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(11): 1100001.
- Zhang Y, Lei J Z, Dan Z H, et al. Combinatorial effects of the recipes of the initial gas-atomized powder sizes on microstructure and passivation characteristics of the SLM-ed Ti-6Al-4V bulk alloys[J]. *Materials Science*, 2023, 29(2): 176-185.
- 周润森, 魏恺文, 梁静静, 等. LPBF 成形新型定向凝固镍基高温合金基础工艺研究[J]. *中国激光*, 2023, 50(24): 2402304.
- Zhou R S, Wei K W, Liang J J, et al. Basic process of new directional solidification nickel-based superalloy fabricated by laser powder bed fusion[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(24): 2402304.
- Shuai C J, Dong Z, He C X, et al. A peritectic phase refines the microstructure and enhances Zn implants[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(3): 2623-2634.
- Montani M, Demir A G, Mostaed E, et al. Processability of pure Zn and pure Fe by SLM for biodegradable metallic implant manufacturing[J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2017, 23(3): 514-523.
- Wang C Z, Hu Y L, Zhong C, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of pure Zn fabricated by selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 846: 143276.
- Yang M L, Yang L, Peng S P, et al. Laser additive manufacturing of zinc: formation quality, texture, and cell behavior[J]. *Bio-Design and Manufacturing*, 2023, 6(2): 103-120.
- Lietaert K, Zadpoor A A, Sonnaert M, et al. Mechanical properties and cytocompatibility of dense and porous Zn produced by laser powder bed fusion for biodegradable implant applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2020, 110: 289-302.
- Qin Y, Wen P, Xia D D, et al. Effect of grain structure on the mechanical properties and *in vitro* corrosion behavior of additively manufactured pure Zn[J]. *Additive Manufacturing*, 2020, 33: 101134.
- 李惠, 张建勋, 卢秉恒. 激光粉末床熔融 TiC 颗粒增强 Inconel 718 复合材料的成形质量及力学性能研究[J]. *中国激光*, 2023,

- 50(8): 0802307.
- Li H, Zhang J X, Lu B H. Forming quality and mechanical properties of TiC-particle-reinforced Inconel 718 composites produced by laser powder bed fusion[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(8): 0802307.
- [20] Thijs L, Sistiaga M L M, Wauthle R, et al. Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum[J]. Acta Materialia, 2013, 61(12): 4657-4668.
- [21] Gao C, Wu W, Shi J, et al. Simultaneous enhancement of strength, ductility, and hardness of TiN/AlSi10Mg nanocomposites via selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101378.
- [22] Shuai C J, Zhong S W, Dong Z, et al. Peritectic-eutectic transformation of intermetallic in Zn alloy: effects of Mn on the microstructure, strength and ductility[J]. Materials Characterization, 2022, 190: 112054.
- [23] Bang G B, Kim W R, Kim H K, et al. Effect of process parameters for selective laser melting with SUS316L on mechanical and microstructural properties with variation in chemical composition[J]. Materials & Design, 2021, 197: 109221.
- [24] 沈沐宇, 谢寅, 李继康, 等. 激光功率对双激光粉末床熔融 GH3536 合金搭接区组织和性能的影响[J]. 中国激光, 2023, 50(24): 2402301.
- Shen M Y, Xie Y, Li J K, et al. Influence of laser power on microstructure and properties of overlap region in dual-laser powder bed fusion of GH3536 superalloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(24): 2402301.
- [25] Wei F X, Cheng B S, Chew L T, et al. Grain distribution characteristics and effect of diverse size distribution on the Hall-Petch relationship for additively manufactured metal alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 20: 4130-4136.
- [26] 任家宽, 阎冬, 陈俊, 等. QT 工艺对一种 B-Nb 低碳贝氏体钢组织及强韧性的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2019, 40(11): 1561-1567.
- Ren J K, Yan D, Chen J, et al. Effect of QT treatment on microstructure and obdurability of a B-Nb low carbon bainite steel [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2019, 40(11): 1561-1567.
- [27] Wen S F, Chen K Y, Li W, et al. Selective laser melting of reduced graphene oxide/S136 metal matrix composites with tailored microstructures and mechanical properties[J]. Materials & Design, 2019, 175: 107811.
- [28] Liu X W, Sun J K, Zhou F Y, et al. Micro-alloying with Mn in Zn-Mg alloy for future biodegradable metals application[J]. Materials & Design, 2016, 94: 95-104.
- [29] Kafri A, Ovadia S, Goldman J, et al. The suitability of Zn-1.3%Fe alloy as a biodegradable implant material[J]. Metals, 2018, 8(3): 153.
- [30] Tong X, Zhang D C, Zhang X T, et al. Microstructure, mechanical properties, biocompatibility, and in vitro corrosion and degradation behavior of a new Zn-5Ge alloy for biodegradable implant materials[J]. Acta Biomaterialia, 2018, 82: 197-204.
- [31] Li H F, Xie X H, Zheng Y F, et al. Development of biodegradable Zn-IX binary alloys with nutrient alloying elements Mg, Ca and Sr[J]. Scientific Reports, 2015, 5: 10719.
- [32] Shuai C J, Dong Z, Yang W J, et al. Rivet-inspired modification of carbon nanotubes by in situ-reduced Ag nanoparticles to enhance the strength and ductility of Zn implants[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2021, 7(12): 5484-5496.
- [33] Yang Y W, Yang M L, He C X, et al. Rare earth improves strength and creep resistance of additively manufactured Zn implants[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 216: 108882.
- [34] Yang Y, Cheng Y, Yang M, et al. Semicohere strengthens graphene/zinc scaffolds[J]. Materials Today Nano, 2022, 17: 100163.
- [35] Wen P, Voshage M, Jauer L, et al. Laser additive manufacturing of Zn metal parts for biodegradable applications: processing, formation quality and mechanical properties[J]. Materials & Design, 2018, 155: 36-45.
- [36] Kubásek J, Vojtěch D, Jablonská E, et al. Structure, mechanical characteristics and *in vitro* degradation, cytotoxicity, genotoxicity and mutagenicity of novel biodegradable Zn-Mg alloys[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 58: 24-35.
- [37] Li G N, Yang H T, Zheng Y F, et al. Challenges in the use of zinc and its alloys as biodegradable metals: perspective from biomechanical compatibility[J]. Acta Biomaterialia, 2019, 97: 23-45.

Anisotropy in Microstructure and Mechanical Properties of Pure Zinc Fabricated by Laser Additive Manufacturing (Invited)

Zhao Yanzhe, Dong Zhi, Wang Di, Song Changhui, Yang Yongqiang, Han Changjun*
School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641,
Guangdong, China

Abstract

Objective Selective laser melting (SLM) is a widely popular metal additive manufacturing technique that offers distinct advantages in fabricating bone implants with customized shapes and internal bionic porous structures. In particular, using a very high cooling rate ($10^3-10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$) during the SLM process can inhibit the grain growth of pure Zn and confer good mechanical properties. This study reveals the internal relationship between the microstructure and mechanical anisotropy of SLM-fabricated pure Zn. We also report the influences of the grain characteristics and texture on the anisotropy.

Methods The purity (mass fraction) of Zn powder used in this experiment is 99.9% and the sizes of particles are 7.2–29.7 μm . Pure Zn samples are fabricated using a commercial SLM printing device equipped with a 200 W fiber laser. The density of a pure Zn sample is greater than 99.5% when using optimized forming parameters (laser power $P=80 \text{ W}$, and scanning speed $V_s=900 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). To investigate the mechanical anisotropy, the fabricated Zn samples with dimensions of 8 mm \times 8 mm \times 8 mm are microscopically characterized in the horizontal and vertical directions. After etching with the 4% (volume fraction) nitric acid solution for 5 s, the microstructures on both the horizontal and vertical planes of the Zn samples are characterized using a metallographic optical

microscope (OM) and scanning electron microscope (SEM). The grain orientation, grain size, and texture information are analyzed using electronic backscattered diffractometer (EBSD). Moreover, tensile samples with a gauge length of 22.0 mm, width of 3.0 mm, and thickness of 2.8 mm are fabricated for tensile tests.

Results and Discussions Significant differences are observed in the microstructures of Zn samples formed by SLM on horizontal and vertical planes. A large number of equiaxed grains are observed on the horizontal plane in the OM and SEM images. In contrast, fish-scale molten pools with depth of 30–50 μm and width of 100–150 μm are found on the vertical plane. Furthermore, most of the grains exhibit preferred orientations along $\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle$ and $\langle 01\bar{1}0\rangle$ perpendicular to the building direction (BD) on the horizontal plane. In contrast, on the vertical plane, a majority of the grains display preferred orientations along $\langle 0001\rangle$ (red region) parallel to the BD. Notably, the average grain size (10.21 μm) on the horizontal plane is 40.8% smaller than that (17.24 μm) on the vertical plane. The statistical distribution of grain boundary misorientation angles (Fig. 6) and analysis results of the Kernel average misorientation (KAM) (Fig. 7) indicate that low-angle grain boundaries (LAGBs) are more prevalent on the horizontal plane and these areas also exhibit a higher dislocation density. The KAM value on the horizontal plane is 0.84° , which is marginally higher than the value of 0.79° observed on the vertical plane. Finally, we report the examination results of the tensile properties of the SLM-fabricated Zn in both the horizontal and vertical orientations (Fig. 8). The strain hardening rate of the specimens in the horizontal direction exceeds that of the specimens in the vertical direction. A quantitative analysis of the tensile properties reveals distinct mechanical characteristics for Zn specimens fabricated on different planes. The yield strength, ultimate tensile strength, and elongation of the specimens fabricated on the horizontal plane are 108.0 MPa, 123.5 MPa, and 11.7%, respectively. However, Zn specimens fabricated on the vertical plane exhibit a yield strength of 90.2 MPa, an ultimate tensile strength of 108.0 MPa, and an elongation of 14.1%. Although specimens fabricated on the horizontal plane demonstrate yield and ultimate tensile strengths that are 16.5% and 12.5% greater than their vertical counterparts, respectively, their elongation rate is 17% lower than that of the vertical specimens. The aforementioned results collectively indicate the presence of anisotropy in the mechanical properties of SLM-fabricated Zn.

Conclusions This study reports the investigation results on the microstructure and mechanical properties of SLM-fabricated Zn in both the horizontal and vertical directions, with a particular focus on the grain morphology and orientation. Furthermore, the relationships between these microstructural aspects and mechanical properties are discussed. The SLM-fabricated Zn exhibits pronounced anisotropy in its tensile strength and ductility. Specimens fabricated on the horizontal plane exhibit a higher yield strength and ultimate tensile strength but a lower elongation rate compared to those fabricated in the vertical direction. The greater strength of horizontally fabricated specimens is primarily attributed to their finer grain size and higher initial dislocation density, which hinder dislocation movement. Conversely, specimens fabricated on the vertical plane demonstrate enhanced ductility because they contain a higher proportion of high-angle grain boundaries, which effectively impede crack propagation and thereby prevent premature fracturing.

Key words laser technique; selective laser melting; pure zinc; anisotropy; mechanical properties; microstructure