

粉末粒径对激光选区熔化成形 S136 模具钢的磨损与抗腐蚀性能的影响

周燕^{1,2**}, 段隆臣¹, 吴雪良², 文世峰^{2*}, 魏青松²

¹中国地质大学工程学院, 湖北 武汉 430074;

²华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 采用激光选区熔化技术成形了不同粒径的 S136 模具钢, 研究了粉末粒径对成形件相组成、组织、磨损性能和抗腐蚀性能的影响。结果表明, 粉末平均粒径为 22.8 μm 的成形件基本无孔隙, 摩擦系数和磨损率较小, 耐腐蚀性能最佳, 腐蚀失重为 $31.51 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。粉末平均粒径过小时成形件易产生裂纹, 而过大时易产生孔隙。

关键词 激光技术; 激光选区熔化; 粒径; S136; 摩擦磨损; 腐蚀

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.101403

Effect of Powder Particle Size on Wear and Corrosion Resistance of S136 Mould Steels Fabricated by Selective Laser Melting

Zhou Yan^{1,2**}, Duan Longchen¹, Wu Xueliang², Wen Shifeng^{2*}, Wei Qingsong²

¹Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

²State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract The S136 mould steels with different particle sizes are fabricated by the selective laser melting (SLM) technique and the effects of particle size on phase compositions, microstructures, wear and corrosion resistance performances are studied. The results show that the forming parts with an average particle size of 22.8 μm have nearly no micro-pores, and their friction coefficient and wear rate are relatively small, but the corrosion resistance performance is the best and the corrosion weight-loss is $31.51 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$. If the average particle size is too small, there occur more cracks in the forming parts, however there occur more micro-pores when the average particle size is too large.

Key words laser technique; selective laser melting; particle size; S136; friction wear; corrosion

OCIS codes 140.3300; 160.3900

1 引言

激光选区熔化(SLM)技术是集计算机辅助设计、数控、制造于一体的增材制造(AM)技术^[1-2]。SLM采用的光纤激光器能量密度高,可把金属或合金粉末逐层选区熔化,堆积成一个冶金结合好、组织致密的实体零部件^[3-4]。SLM成形过程中,工艺参数的选择对零部件的致密性及性能影响十分明

显^[5]。因此,SLM成形的研究主要集中在工艺参数方面。然而,SLM成形粉末的特性同样影响零部件的最终性能,包括粉末粒径大小与分布、球形度、氧含量、流动性等。Li等^[5]研究发现,采用SLM成形316L不锈钢时,气雾化比水雾化粉末具有更好的成形性。Engeli等^[6]研究发现,SLM成形IN738LC粉末时,粉末的流动性影响零件的孔隙率。Spierings等^[7]研究发现,316不锈钢粒径分布影响

收稿日期: 2018-04-04; 修回日期: 2018-04-27; 录用日期: 2018-05-03

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2015AA042501)、国家自然科学基金(51605176)、佛山市重大科技项目(2016AG101253)

* E-mail: royal_wen@163.com; ** E-mail: yzhou-1987@163.com

SLM 成形件的表面质量,且通过优化粉末粒径可以提高成形件的力学性能。

S136 马氏体模具钢具有优异的耐腐蚀性和整体硬化性能,良好的延展性和韧性,优异的淬透性、耐磨性和镜面抛光性能,常用作塑料模具。然而实际生产中,注塑模具常应用于高温高压高应力环境下,一些塑料材料在高温下会产生酸性物质,腐蚀型腔表面;此外,熔融的塑料材料会冲蚀型腔。因此,为了延长模具的使用寿命,模具材料的耐磨性和耐腐蚀性显得尤为重要。Wen 等^[8]研究发现,SLM 成形 S136 模具钢水平面的耐磨和耐腐蚀性能优于侧面。在 SLM 成形工艺中,粉末粒径影响成形件表面的粗糙度,从而影响层间的结合,并最终影响到整个成形件的性能。目前,关于粉末粒径对 SLM 成形件的耐磨性和耐腐蚀性的研究鲜有报道。

本文采用 SLM 成形了不同粒径的 S136 模具钢粉末,对成形件的相组成、显微硬度、摩擦磨损和

抗腐蚀性能进行了研究,获得了合适的 SLM 成形 S136 模具钢粉末的粒径大小,为 SLM 成形高质量模具的工艺提供了实验依据。

2 实验材料及方法

采用气雾化法制备了 S136 粉末,其化学组成见表 1。不同粒径 S136 粉末的扫描电镜(SEM)形貌和粒径分布分别如图 1、2 所示。可以看出,粉末呈球形或近球形,从小到大的中位粒径分别为 16.4, 22.8, 44.8 μm ,将粉末及其成形件分别命名为 type 1, type 2, type 3。三种粉末粒径整体均呈正态分布,其中 type 2 的粒径分布范围最大, type 3 的粒径分布范围最小。采用德国 SLM Solutions 公司生产的 SLM 125 进行 SLM 成形,该设备装备了 400 W 高功率光纤激光器。SLM 成形工艺参数范围为:激光功率 160~300 W,扫描速度 600~900 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,层厚 0.05 mm,扫描间距 0.07 mm,预热温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

表 1 S136 粉末的化学组成(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of S136 powder (mass fraction, %)

Element	C	Cr	Si	Mn	V	S	Fe
Content	0.38	13.6	0.80	0.50	0.03	<0.03	Bal.

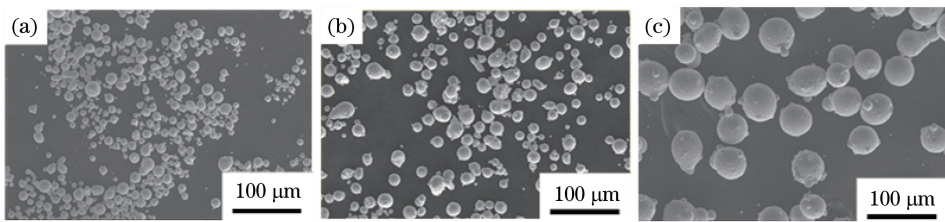


图 1 不同粒径 S136 粉末的 SEM 形貌。(a) type 1;(b) type 2;(c) type 3

Fig. 1 SEM images of S136 powders with different particle sizes. (a) type 1; (b) type 2; (c) type 3

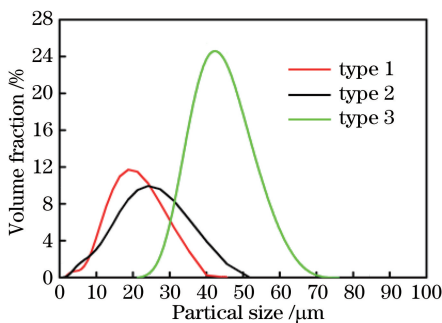


图 2 S136 粉末的粒径分布

Fig. 2 Particle size distributions of S136 powders

采用英国 Malvern Panalytical 公司生产的 Mastersizer 3000 激光粒度仪测试粉末粒径大小。采用日本 Shimadzu 公司生产的 XRD-7000S 型 X 射线衍射仪(XRD)分析粉末及其 SLM 成形件的物相,扫描速度为 10 ($^{\circ}$) $\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 100 mL 无水乙

醇、100 mL 盐酸和 5 g 氯化铜混合溶液对试样进行腐蚀,腐蚀时间为 15 s。采用日本 Keyence 公司生产的 VHX-1000C 型光学显微镜观察试样的金相组织。采用荷兰 FEI 公司的 Quanta 200 扫描电子显微镜观察试样的形貌与组织。采用美国 Wilson Hardness 公司生产的 430SVD 维氏硬度计测试试样的显微硬度,载荷为 29.4 N,压载时间为 15 s,在试样对角线上测量 10 个不同点硬度值取平均值。采用美国 Bruker 公司生产的 UMT TriboLab RT-1000 试验机在室温下进行摩擦磨损实验,载荷为 10 N,摩擦速度为 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$,摩擦时间为 30 min;摩擦副为 Si_3N_4 ,其直径为 6.35 mm。腐蚀实验采用质量分数为 6% 的 FeCl_3 溶液,将试样在 50 $^{\circ}\text{C}$ 溶液里浸泡腐蚀 36 h,腐蚀前后用乙醇清洗并吹干,采用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 AL 204 电子

天平进行称重,精确度为0.0001 g,记录腐蚀失重,每组测试三个试样取平均值。

3 结果及分析

3.1 物相分析

S136 原始粉末和 SLM 成形件的 XRD 图谱如图 3 所示。可以看出,原始粉末和成形件都由 α -Fe 和残余奥氏体 γ' ($\text{CrFe}_7\text{C}_{0.45}$) 两相组成。相较于原始粉末,SLM 成形件的 α -Fe 相显著增大, γ' 相明显减小。SLM 成形时,熔池冷却速率高达 $10^3 \sim 10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ [9],从而促进了淬火效应并发生马氏体相变,因此,SLM 成形件中 α -Fe 相大幅增大。同时可以看出, α -Fe 相衍射峰向小衍射角方向微弱偏移,且其偏移量随着粉末粒径的减小而增大。晶体衍射的布拉格方程为

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (1)$$

式中 d 为晶格间距; θ 为衍射角; λ 为波长。从(1)式可以看出,衍射角的减小表明晶格间距的增大,即 SLM 成形件的晶格间距增大,且其晶面间距随着粉末粒径的减小而增大。较细的粉末具有较大的比表面积,可吸收更多的能量,在冷却凝固过程中产生更大的冷却速率[10]。而马氏体是碳在 α -Fe 中的过饱

和固溶体,马氏体的产生通常伴随着体积膨胀,产生晶格畸变。较大的冷却速率有利于 α -Fe 的过饱和固溶,因此,粉末粒径越小,产生的晶格畸变越大, α -Fe 峰偏移越大。

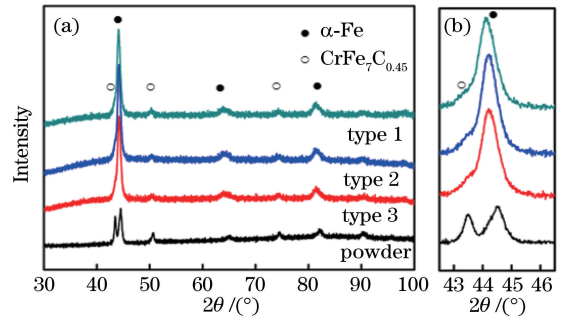


图 3 S136 粉末和 SLM 成形件的 XRD 图谱。

(a)原图;(b)局部放大

Fig. 3 XRD patterns of S136 powder and SLM-processed forming parts. (a) Original; (b) local enlargement

3.2 组织结构分析

SLM 成形件的金相图如图 4 所示。可以看出,不同粒径粉未经 SLM 成形后具有不同的金相特点。type 1 具有较小的孔隙和长度约 $200 \mu\text{m}$ 的微裂纹,type 2 基本无孔隙,type 3 具有较明显的球形孔和不规则孔。

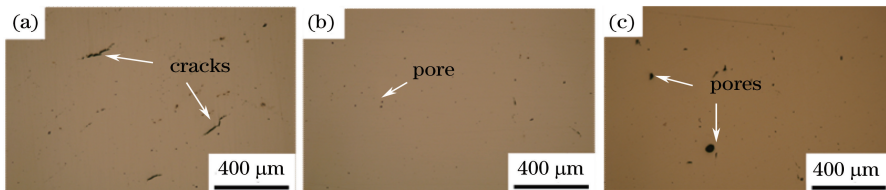


图 4 SLM 成形件的金相图。(a) type 1;(b) type 2;(c) type 3

Fig. 4 Metallographs of SLM-processed forming parts. (a) type 1; (b) type 2; (c) type 3

type 1 成形件的 SEM 形貌如图 5 所示。由图 5(a)可知,type 1 表面有明显的显微裂纹。高能激光束在快速移动过程中,粉末熔化和熔池的凝固速度极大。在熔池凝固冷却收缩时产生的拉应力极易促使裂纹的产生。随着粉末粒径的减小,对流冷却

速度增大,会产生较大的过冷度[11],因此,在大的温度梯度和应力的作用下,成形件更易产生微裂纹以释放更多的热应力;粉末粒径越小,SLM 成形时更易产生裂纹。由图 5(b)可以看到,type 1 表面存在较细的一次枝晶、等轴晶和因激光加工快速冷却而

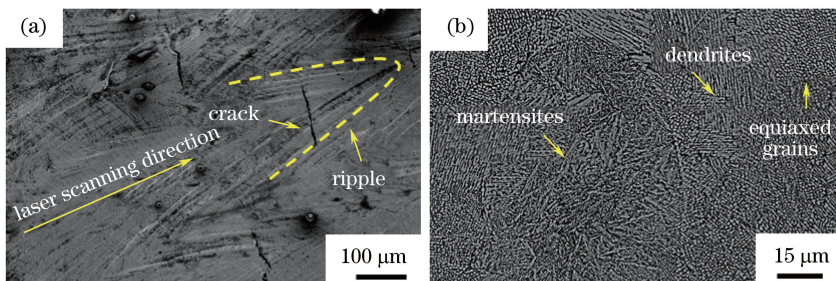


图 5 type 1 表面的 SEM 形貌。(a)腐蚀前;(b)腐蚀后

Fig. 5 SEM images of type 1 surface. (a) Before corrosion; (b) after corrosion

产生的马氏体组织。

SLM成形件的孔隙形成示意图如图6所示。type 3的粉末粒径大、分布范围窄,类似于单一球体粉末。由球体堆积密度理论^[12]可知,单一粒径球体堆积密度最小,因此,type 3的粉末具有最小的预铺粉层密度,颗粒间有较大的孔隙。在SLM成形时,激光快速扫描,颗粒间的气体难以完全溢出,从而形成了较大的气孔。此外,粉末熔化后熔体不能及时填充颗粒间较大的空隙,从而在成形件中产生不规则孔。type 2的粉末粒径分布范围较大,包含了大量较小粒径的粉末,小粒径粉末可均匀分布在大颗粒粉末之间,在激光扫描时小颗粒粉末率先熔化并及时排走粉末间气体,从而减小了孔隙的数量和

大小。

3.3 磨损性能分析

SLM成形件摩擦曲线如图7所示。可以看出,type 1、type 2和type 3的平均摩擦系数(COF)分别为0.704,0.671和0.692,三种成形件的COF随时间变化的总体趋势一致。摩擦时间小于100 s时,COF较小,小于0.2且变化平稳。这是因为新鲜金属表面在空气中易被氧化,会形成一层较薄的氧化薄膜,在摩擦过程中起到薄膜润滑作用;摩擦时间为100~200 s时,COF呈指数级增长,这是因为氧化薄膜被磨损脱落,COF急剧增大至0.6;摩擦时间为200~1200 s时,COF缓慢增大;摩擦时间大于1200 s后,COF趋于平稳。

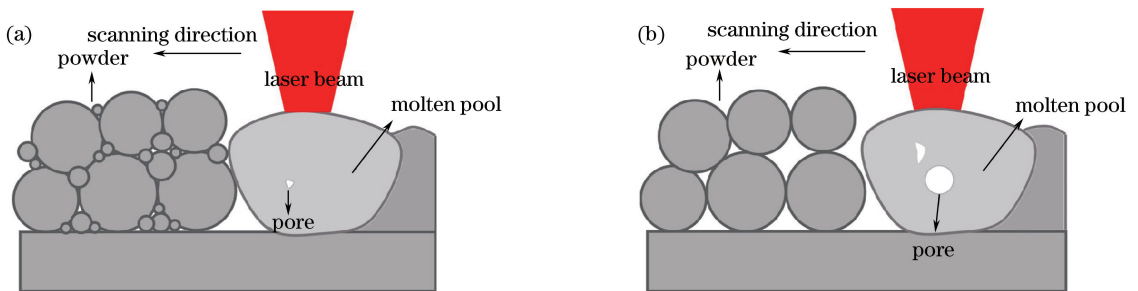


图6 SLM成形件的孔隙形成示意图。(a) type 3;(b) type 2

Fig. 6 Schematic of micro-pores formation in SLM-processed forming parts. (a) type 3; (b) type 2

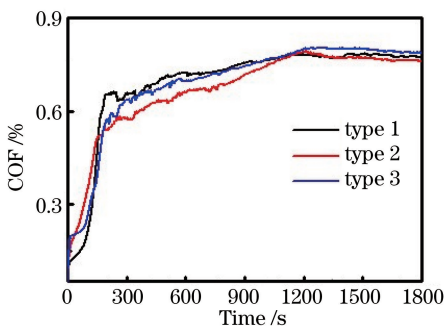


图7 SLM成形件的摩擦系数曲线

Fig. 7 COF curves of SLM-processed forming parts

对摩擦后成形件的磨损率进行了测量,type 1、type 2和type 3的磨损量分别为 8.90×10^{-6} 、 5.59×10^{-6} 、 $10.50 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。type 2的磨损率最小,表现出最佳的耐磨性。通过维氏显微硬度的测试发现,所有成形件的硬度均为660~680 HV₃,这表明粉末粒径对SLM成形件的显微硬度影响不明显。因此,三种成形件磨损率的差异不是硬度引起的。

SLM成形件的磨损表面形貌如图8所示。磨痕的深度反映了成形件磨损表面的粗糙程度和磨损率的大小;磨痕深度越小,磨损率越小,成形件的耐

磨损性能越好。type 1磨损表面出现了严重的破裂;type 1中存在的微裂纹使得晶粒之间的作用力减小,在滑动摩擦过程中接近裂纹尖端处会产生分层。随着摩擦的进行,裂纹将向摩擦轨迹中心扩展,在接触应力作用下促使材料发生破裂,从而降低了材料的耐磨性。因此,type 1的磨损机理主要是裂纹产生后扩展导致的破裂。type 2表面存在大量的粘附层,没有表现出明显的分层裂纹。type 2的磨损轨迹较窄,摩擦时磨粒不能及时排出,在接触应力作用下形成粘附层。粘附层能够润滑被磨表面^[13],从而减小了磨损率。因此,type 2的磨损机理为黏着磨损。type 3表面存在大量的分层裂纹,且存在着较多的孔隙,在滑动摩擦时,孔隙边缘给摩擦副提供了一个台阶,加剧了材料的破裂,因此轮廓曲线变化幅度较大。此外,内部孔隙处会产生应力集中,在接触点应力的作用下将会产生微裂纹^[14],进一步加速材料的磨损,因此,type 3的磨损率最大,磨损机理为分层和破裂。

3.4 腐蚀性能分析

SLM成形件的腐蚀失重曲线如图9所示。可以看出,type 1、type 2和type 3的腐蚀失重量分别

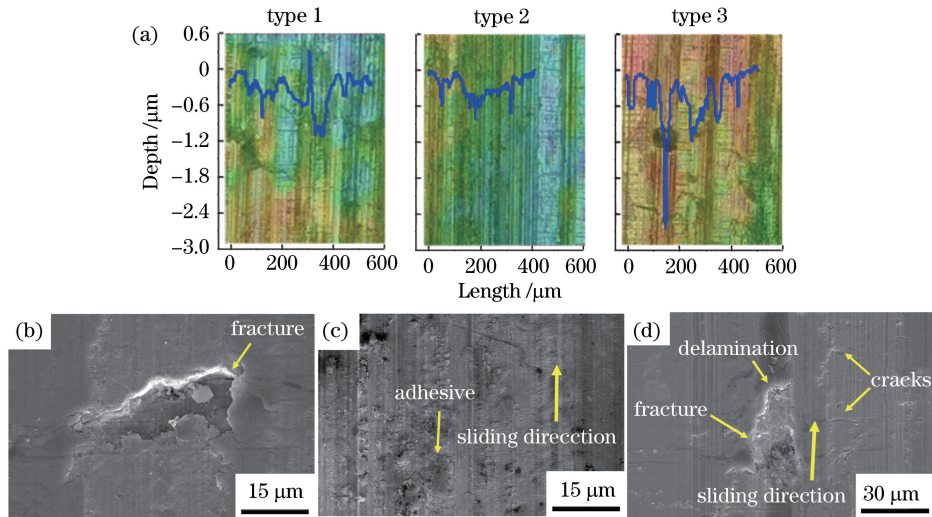


图 8 SLM 成形件的磨痕深度和磨损表面形貌。

(a) 磨痕深度; (b) type 1, 表面形貌; (c) type 2, 表面形貌; (d) type 3, 表面形貌

Fig. 8 Wear depths and wear surface morphologies of SLM-processed forming parts. (a) Wear depths; (b) type 1, surface morphology; (c) type 2, surface morphology; (d) type 3, surface morphology

为 37.01×10^{-4} , 31.51×10^{-4} , $37.20 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$; type 2 的腐蚀失重量最小, 表明其耐腐蚀性最好。同时可观察到, 三种成形件的腐蚀失重曲线趋势相似。前 2 h 腐蚀速率较小, 随着浸泡时间的延长腐蚀速率增大。由于阴极面积比阳极面积大且阳极电流密度很大, 因此, 成形件表面很快出现大量腐蚀小孔, 加速了腐蚀进程^[15]; 24 h 后腐蚀速率有所减小, 这是因为模具钢在酸性溶液中浸泡时间足够长后能够产生一层阻碍内部金属与氯离子接触的钝化膜, 从而减小了腐蚀速率。随着腐蚀进行, 由腐蚀行为生成的较厚氧化物又减缓了基体与氯离子接触, 从而进一步减小了腐蚀速率。

SLM 成形件的腐蚀形貌如图 10 所示。可以看出, type 1 和 type 3 的腐蚀表面呈山峰状, 腐蚀较为严重, type 2 的腐蚀表面相对平整, 显示出了较好的抗腐蚀效果。SLM 成形件腐蚀表面的 SEM 图如图

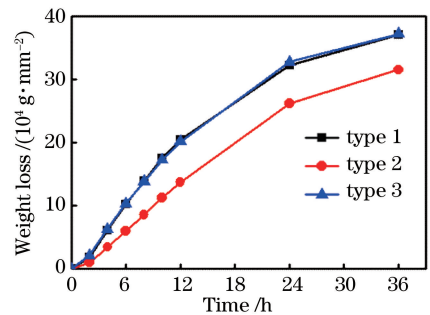


图 9 SLM 成形件的腐蚀失重曲线

Fig. 9 Corrosion weight-loss of SLM-processed forming parts

11 所示。由图 11(a) 可知, type 1 的腐蚀坑最小, 但在表面产生了较宽较深的腐蚀裂纹, 并与激光扫描方向垂直。这可能与 type 1 中存在微裂纹有关, 在氯离子溶液中裂纹不能被钝化膜有效覆盖, 狭小缝隙限制了与腐蚀有关的物质的扩散, 便形成了以缝隙为阳极的氧浓差电池^[16], 促使缝隙内金属加速溶

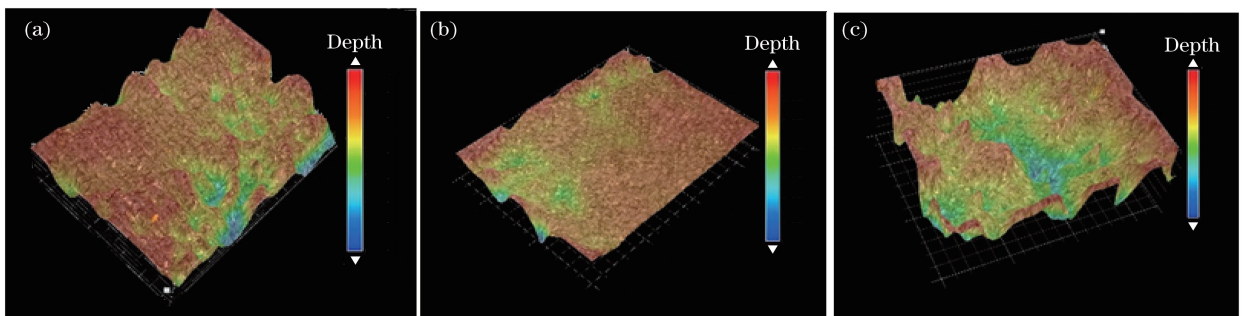


图 10 SLM 成形件的腐蚀形貌。(a) type 1; (b) type 2; (c) type 3

Fig. 10 Corrosion morphologies of SLM-processed forming parts. (a) type 1; (b) type 2; (c) type 3

解,产生严重的局部腐蚀。此外,缝隙腐蚀的临界电位比点蚀电位低,导致缝隙腐蚀比点蚀更易发生^[17],因此,type 1 的腐蚀机理主要是缝隙腐蚀并伴随轻微的点蚀。

在酸性氯离子溶液中,孔隙周围的金属会被优先腐蚀^[14]。并且受到孔隙提供的扩散阻挡层影响,孔内的阳极电解液变得越来越具有侵蚀性,导致钝

化膜的破坏且金属溶解加速^[18]。type 2 预先存在的孔相对较小,表面能够被钝化膜有效覆盖,减小腐蚀率,且腐蚀较为均匀,因此,type 2 以均匀腐蚀为主伴随轻微点蚀。type 3 中产生的孔隙较大,在酸性氯离子溶液中腐蚀时导致金属大量溶解,产生大量较大较深的腐蚀深孔,因此,type 3 主要是严重的点腐蚀。

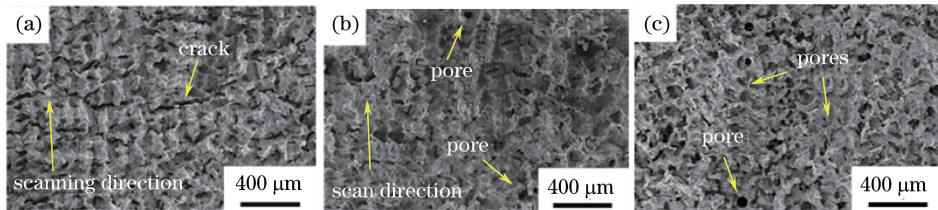


图 11 SLM 成形件腐蚀表面的 SEM 图。(a) type 1;(b) type 2;(c) type 3

Fig. 11 SEM images of corroded surfaces of SLM-processed forming parts. (a) type 1; (b) type 2; (c) type 3

4 结 论

采用 SLM 成形了不同粒径的 S136 模具钢,研究了成形件的相组成、显微硬度、摩擦磨损和抗腐蚀性能,得到以下结论。

1) 不同粒径的 S136 成形件的组织均为马氏体和奥氏体,且成形件的晶面间距随着粉末粒径的减小而增大。

2) 粉末平均粒径为 $16.4 \mu\text{m}$ 的成形件中产生了微裂纹,粉末平均粒径为 $44.8 \mu\text{m}$ 的成形件中产生了较大孔隙。

3) 粉末平均粒径为 $22.8 \mu\text{m}$ 的成形件的孔隙较小,具有较小的摩擦系数和磨损率,耐腐蚀性能较好。

参 考 文 献

[1] Wen S F, Ji X T, Zhou Y, *et al.* Development status and prospect of selective laser melting of mould steels [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 011404.

文世峰, 季宪泰, 周燕, 等. 激光选区熔化成形模具钢的发展现状及前景 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 011404.

[2] Zhang H, Nie X J, Zhu H H, *et al.* Study on high strength Al-Cu-Mg alloy fabricated by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(5): 0503007.

张虎, 聂小佳, 朱海红, 等. 激光选区熔化成形高强 Al-Cu-Mg 合金研究 [J]. *中国激光*, 2016, 43(5): 0503007.

[3] Chen H Y, Gu D D, Gu R H, *et al.* Microstructure evolution and mechanical properties of 5CrNi4Mo die steel parts by selective laser melting additive manufacturing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(2): 0203003.

陈洪宇, 顾冬冬, 顾荣海, 等. 5CrNi4Mo 模具钢选区激光熔化增材制造组织演变及力学性能研究 [J]. *中国激光*, 2016, 43(2): 0203003.

[4] Wen S F, Li S, Wei Q S, *et al.* Effect of molten pool boundaries on the mechanical properties of selective laser melting parts [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(11): 2660-2667.

[5] Li R D, Shi Y S, Wang Z G, *et al.* Densification behavior of gas and water atomized 316L stainless steel powder during selective laser melting [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(13): 4350-4356.

[6] Engeli R, Etter T, Hövel S, *et al.* Processability of different IN738LC powder batches by selective laser melting [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, 229: 484-491.

[7] 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 Journal*, 2011, 17(3): 195-202.

[8] Wen S F, Wu X L, Zhou Y, *et al.* Microstructure and property of S136 mould steel fabricated by selective laser melting [J]. *Journal of Huazhong University of Science and Technology (Nature Science Edition)*, 2018, 46(2): 51-55.

文世峰, 吴雪良, 周燕, 等. 激光选区熔化成形 S136 模具钢的成形性能研究 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2018, 46(2): 51-55.

- [9] Krakhmalev P, Yadroitsava I, Fredriksson G, *et al.* *In situ* heat treatment in selective laser melted martensitic AISI 420 stainless steels[J]. *Materials & Design*, 2015, 87: 380-385.
- [10] Simchi A. Direct laser sintering of metal powders: Mechanism, kinetics and microstructural features [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 428(1/2): 148-158.
- [11] Hao L, Dadbakhsh S. Materials and process aspects of selective laser melting of metals and metal matrix composites: A review (invited paper) [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(12): 3192-3203.
- [12] Ye D N, Zhang J M. Haphazard packing of spheres [J]. *Chinese Journal of Geology*, 1990, 25(2): 127-136.
叶大年, 张金民. 非等大球体的任意堆积[J]. *地质科学*, 1990(2): 127-136.
- [13] Jain A, Basu B, Kumar B V M, *et al.* Grain size-wear rate relationship for titanium in liquid nitrogen environment [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(7): 2313-2323.
- [14] Sun Y, Moroz A, Alrbaey K. Sliding wear characteristics and corrosion behaviour of selective laser melted 316L stainless steel [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(2): 518-526.
- [15] Fang Z, Zhang L, Wu Y S, *et al.* Mechanism of SCC of austenitic 304SS in HCl-NaCl solutions at ambient temperature [J]. *Corrosion Science and Protection Technique*, 1995, 7(1): 42-46.
方智, 张琳, 吴荫顺, 等. 304 不锈钢在室温 HCl+NaCl 溶液中的应力腐蚀机理[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 1995, 7(1): 42-46.
- [16] Lu Y Y, Liu J H, Gong B, *et al.* Corrosion properties of 308L stainless steel in chloride solution [J]. *Dongfang Turbine*, 2012(3): 45-50.
卢媛媛, 刘金华, 龚宾, 等. 308L 不锈钢堆焊层在含氯介质中的腐蚀行为研究[J]. *东方汽轮机*, 2012(3): 45-50.
- [17] Bai X D. *Corrosion and control of materials* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2005: 122-125.
白新德. *材料腐蚀与控制* [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 122-125.
- [18] Sasaki K, Burstein G T. The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential [J]. *Corrosion Science*, 1996, 38(12): 2111-2120.