

选区激光熔化碳化钒颗粒强化 316L 不锈钢的 点阵结构及性能

付旺琪, 钱波*, 刘志远, 李博

华东理工大学机械与动力工程学院, 上海 200237

摘要 通过球磨混粉的方式在 316L 不锈钢 3D 打印专用粉体表面引入纳米 V_8C_7 颗粒, 利用选区激光熔化 (SLM) 技术制备了 $V_8C_7/316L$ 复合材料试样及点阵结构件。在优化的 SLM 工艺参数下获得的复合材料实体件的致密度高达 99.4%; 在激光熔化-凝固过程中, V_8C_7 通过分解-析出机制生成的 VC_x 增强相成为纳米级形核质点, 其在细化奥氏体相晶粒的同时沿奥氏体晶界分布, 可以阻止奥氏体晶粒在快速凝固过程中的长大; 纳米尺度的 VC_x 增强相及超细的近等轴晶金属基体均有助于大幅提升增材制造 $V_8C_7/316L$ 结构的比强度。

关键词 激光技术; 选区激光熔化; 工艺优化; 点阵结构; 性能强化机理

中图分类号 TG115.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.241401

Structure and Properties of 316L Stainless Steel Lattice Reinforced via Selective Laser Melting Using Vanadium Carbide Particles

Fu Wangqi, Qian Bo*, Liu Zhiyuan, Li Bo

School of Mechanical and Power Engineering, East China University of Science and Technology,
Shanghai 200237, China

Abstract Herein, V_8C_7 nanoparticles were mixed with 316L stainless steel powder via ball-milling for selective laser melting (SLM)-assisted three-dimensional (3D) printing. Then, a lattice structural $V_8C_7/316L$ composite was printed via SLM. Using optimized SLM process parameters, the density of composite solid parts as high as 99.4% was achieved. In addition, during the laser melting-solidification process, VC_x reinforcements were generated via the decomposition-precipitation mechanism of V_8C_7 as the nanoscale nucleation sites. Consequently, the dispersed VC_x nanoparticles were preferentially distributed along the austenite grain boundaries, thereby further inhibiting the grain-coarsening of austenite during rapid solidification. The nano- VC_x reinforcements and the ultrafine metal-matrix grains that were nearly equiaxed, contributed to a significant increase in the specific strength of $V_8C_7/316L$ lattice structures.

Key words laser technique; selective laser melting; process optimization; lattice structure; performance strengthening mechanism

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390

1 引言

选区激光熔化 (SLM) 作为金属增材制造 (又称“3D 打印”) 的重要技术之一, 已在航空航天、汽车、医疗等领域获得了成功应用^[1-4]。许多学者通过优化 3D 打印粉体材料的设计和 SLM 工艺来提升 3D

打印件的强度或韧性。例如: 张天驰等^[5]利用球磨混粉法在 3D 打印专用 AlSi10Mg 粉末中添加 SiC 颗粒, 然后进行 3D 打印, 打印件的强度和硬度均得以提高; Zhao 等^[6]利用球磨混粉法在 316L 不锈钢粉末中加入纳米 TiC 颗粒, 采用 SLM 工艺制备了具有较高致密度、显微硬度和抗拉强度的 TiC/316L

收稿日期: 2019-04-29; 修回日期: 2019-05-31; 录用日期: 2019-06-06

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFB1105301)、上海市“科技创新行动计划”政府间国际科技合作项目 (19110712500)

* E-mail: qianbo@ecust.edu.cn

复合材料;AlMangour 等^[7]通过添加纳米 TiB_2 颗粒提升了 316L 不锈钢 SLM 成形件的室温和高温屈服强度;章敏立等^[8]在 Al-Si 基复合材料中加入原位生成的 TiB_2 纳米陶瓷颗粒,采用 SLM 技术获得了具有超细晶结构的金属基陶瓷复合材料,其抗拉强度和屈服强度均得到明显提升;Read 等^[9]以成形件致密度为工艺优化导向,系统研究了 SLM 工艺参数及激光能量密度对打印件力学性能的影响;钱远宏等^[10]研究发现,SLM 铝合金塑性随着热处理退火温度的升高而显著提升。现有报道中涉及 SLM 打印件强化的研究多是针对块状实心零件的试验与理论研究,较少涉及点阵多孔三维结构的强化工艺。笔者认为,SLM 合金强化方法可以用于提升 3D 打印轻量化点阵结构的比强度,特别是通过在合金基体中添加少量纳米级陶瓷颗粒,通过粉末的成分设计和 SLM 过程中激光对熔池中陶瓷颗粒的弥散作用,形成陶瓷颗粒增强金属基复合材料,从而在 3D 打印轻量化结构件不产生明显增重的前提下,提升其弹性模量、韧性及强度等力学性能。

基于此,本文采用球磨混粉法制备 3D 打印用的 V_8C_7 /316L 复合材料粉末,借助 SLM 装备在优化的工艺参数下打印实体试样及点阵结构件,重点研究 3D 打印 V_8C_7 /316L 复合材料组织结构的演化

机理及其对点阵结构性能的影响。

2 试验材料与方法

2.1 设备与材料

采用 YIBO RP SLM80 小型 SLM 打印机进行试验,该打印机配备了单模光纤激光器,激光器的最大功率为 250 W,激光束波长为 1080 nm,光斑直径为 75 μm 。3D 打印成形的最大尺寸为 80 mm \times 80 mm \times 100 mm,SLM 打印过程在高纯氩气保护下进行。采用万能试验机对打印件的力学性能进行测试。

3D 打印用的原始粉末包含采用雾化方法制备的 316L 球形粉体(平均粒径约 43 μm , $D_{50} = 37.8 \mu\text{m}$, $D_{90} = 57.7 \mu\text{m}$)、 V_8C_7 粉末(平均粒径约 800 nm)。316L 不锈钢粉末的化学成分以及 V_8C_7 粉末的物理特性分别如表 1、表 2 所示。316L 不锈钢粉末和 V_8C_7 粉末按质量比为 97 : 3 的配比,在氩气保护气氛中以 6 : 1 的球料比采用高能球磨的方式进行混合。为保证球磨后粉体的球形度不发生明显改变,采用较低的球磨转速(150 r/m)和较短的混粉时间(1.5 h)制备 V_8C_7 /316L 复合材料粉末。球磨混粉前后粉末的 SEM 形貌如图 1 所示, V_8C_7 /316L 粉末中纳米 V_8C_7 颗粒均匀地附着在 316L 粉末颗粒表面,且 316L 粉末颗粒的球形度无明显变化。

表 1 316L 不锈钢粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of 316L stainless steel powder

Component	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	P	O	S
Mass fraction /%	Bal.	16.79	10.66	2.42	0.2	1.0	0.025	0.0247	0.011

表 2 V_8C_7 粉末的物理特性

Table 2 Physical characteristics of V_8C_7 powders

Characteristic	Purity /%	Particle size /nm	Density /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Shape
Value	>99.9	800	5.77	Irregular

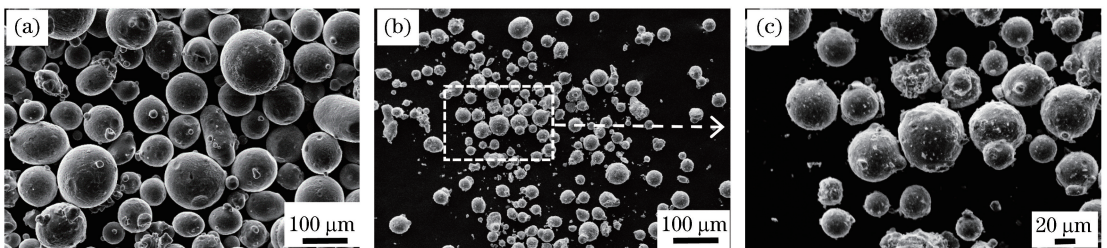


图 1 球磨前后粉末的形貌。(a) 316L 不锈钢粉末;(b) V_8C_7 /316L 复合粉末;(c)复合粉末的局部放大图
Fig. 1 Powder morphologies before and after ball milling. (a) 316L stainless steel powder; (b) V_8C_7 /316L composite powder; (c) partial enlargement of composite powder

2.2 试验方法

采用如下工艺参数设计试验:铺粉层厚 d 为 35 μm ;扫描间距 h 为 85 μm ;激光功率 P 分别为

60,100,140,180,220 W;扫描速度 v 分别为 300, 500 mm/s。采用倾斜分区扫描方式,打印尺寸为 10 mm \times 10 mm \times 10 mm 的试样。根据公式 $\eta =$

$P/(v\delta h)$ 计算 SLM 激光能量密度 η ^[11]。

基于阿基米德原理计算获得试样的致密度。用 Kalling's 2 号腐蚀剂 (100 mL 乙醇 + 100 mL HCl + 5 g CuCl₂) 腐蚀金相试样后, 采用光学显微镜 (OM)、场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样的微观组织及物相组成。

选致密度较高的试样的 3D 打印工艺参数打印拉伸件 (尺寸符合 ASTM E8/E8M-16a 标准) 及压缩测试件 (尺寸为 $\phi 6$ mm \times 15 mm) 进行常温力学性能测试, 拉伸压缩速率为 0.5 mm/min。以最优化的参数打印点阵结构 (如图 2 所示), 0.1 mm/min 的速率对其进行压缩试验。

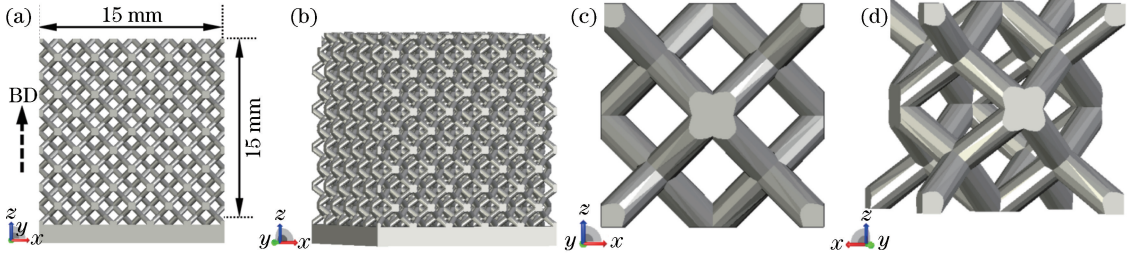


图 2 点阵结构示意图。(a) 点阵结构主视图; (b) 点阵结构斜视图; (c) 单元晶胞主视图; (d) 单元晶胞斜视图
Fig. 2 Diagrams of lattice structure. (a) Front view of lattice structure; (b) oblique view of lattice structure; (c) front view of unit cell; (d) oblique view of unit cell

3 结果与讨论

SLM 成型的 V₈C₇/316L 金属基复合材料 (MMCs) 试块的致密度与工艺参数的关系如图 3 所示。当激光能量密度 η 分别为 112, 121, 157, 201 J/mm³ 时, 试块的致密度分别为 99.4%、98.9%、98.6%、97.5%, 将试块依次编号为 S1、S2、S3、S4。致密度最高 (99.4%) 的试块的打印工艺参数如下: $P=180$ W, $v=300$ mm/s, $\eta=121$ J/mm³。

的实线箭头所示。图 6 所示的 XRD 衍射图谱说明 V₈C₇/316L 复合材料试样微观组织中除了主要存在 316L 奥氏体基体外, 还存在以 V₈C₇、V₄C_{2.67}、V₂C 等形式存在的 VC_x 相, 虽然也存在 M₂₃C₆ 亚稳相 (M 表示 Cr 元素或其他取代原子, 如 Ni、Fe、Mo 等) 的衍射峰, 但其峰强相对较弱, 说明其含量较低。

图 7 为 316L 不锈钢和 V₈C₇/316L 复合材料微观结构特征的 SLM 形成机理示意图。在熔化-凝固过程中, 当激光扫描时材料在高温下熔化形成熔池, V₈C₇ 颗粒由于尺寸小、表面能大, 易在熔池中分解成 V 原子和 C 原子。当激光束离开后, 熔池开始快速凝固, 根据固体二元金属碳化物的 Ellingham 图^[12-13], 在 0~2000 °C 范围内, 1 mol C 原子形成 VC₂ 和 V₈C₇ 相的 Gibbs 自由能低于 Ni₃C、Fe₃C、Mo₃C₂、Mo₂C、Cr₃C₂、Cr₂₃C₆ 等相, 因此 VC₂ 和 V₈C₇ 相更容易形成。同时, SLM 典型的“非平衡快速熔化-凝固”特性还可能形成 V₄C_{2.67} 等亚稳相或非平衡相。

如图 7(a) 所示, 在 SLM 成形过程中, 由于激光束极高的扫描速度, 316L 不锈钢粉末在很短的时间内熔化、凝固, 晶粒的生长时间很短, 容易形成较细的枝晶。如图 7(b) 所示, 在 V₈C₇/316L 复合材料的 SLM 过程, 由于 V₈C₇ 颗粒的加入, 凝固过程中生成的 VC_x 增强相可以作为异质形核点, 增大奥氏体的形核率, 促进等轴晶生长的同时抑制枝晶生长; 同时, 均匀分布的 VC_x 相又能在金属基体中起到弥散强化的作用, 对晶界形成钉扎效应^[14], 阻碍奥氏体晶粒的迁移和长大。

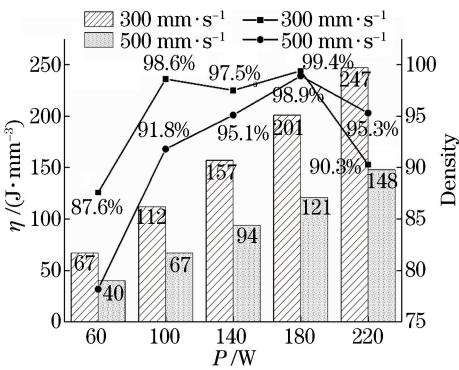


图 3 不同工艺参数下制备的 V₈C₇/316L 金属基复合材料样件的致密度
Fig. 3 Comparison of density of V₈C₇/316L MMCs under different process parameters

3.1 微观组织及形成机理

图 4 为最优参数下 SLM 成形 316L 及 V₈C₇/316L 复合材料样件在建造方向 (BD) 上的微观结构, 前者多为粗化的柱状晶, 后者则表现为超细的近等轴晶。图 5 为 V₈C₇/316L 复合材料微观结构的 SEM 图像, 晶界附近存在纳米尺度的强化相, 如图 5(c) 中

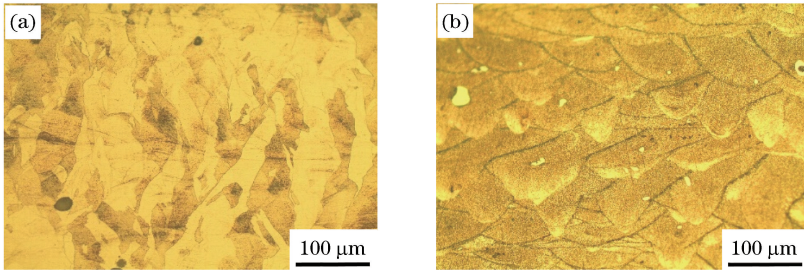


图 4 样件在建造方向上的微观结构。(a) 316L 不锈钢样件;(b) $V_8C_7/316L$ 复合材料样件

Fig. 4 Microstructures of samples in building direction. (a) Sample of 316L stainless steel; (b) sample of $V_8C_7/316L$ composite

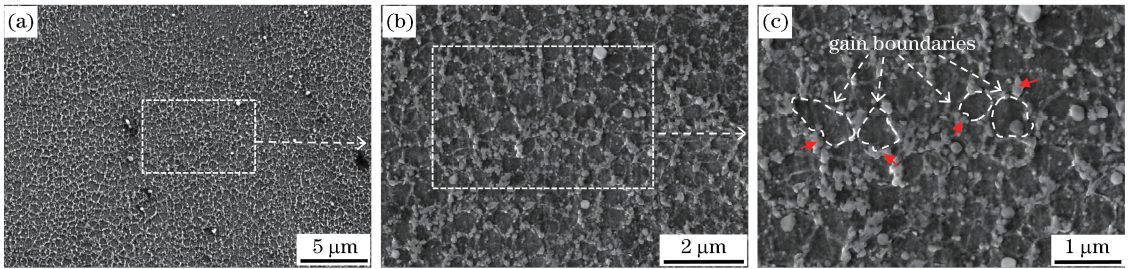


图 5 $V_8C_7/316L$ 复合材料的 SEM 图。(a) 微观结构;(b) 图 5(a) 的局部放大图;(c) 晶界和强化相

Fig. 5 SEM image of $V_8C_7/316L$ composite. (a) Microstructure; (b) partial enlargement of Fig. 5(a); (c) grain boundaries and reinforcements

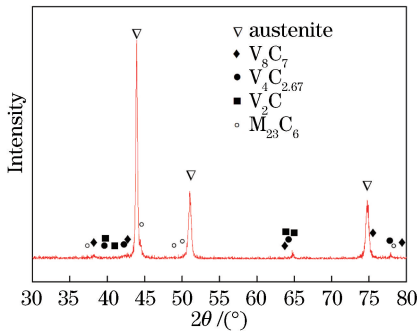


图 6 $V_8C_7/316L$ 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of $V_8C_7/316L$ composite

3.2 力学性能

以致密度较高的 4 组参数(对应试样编号为 S1、S2、S3、S4)制备 $V_8C_7/316L$ 复合材料拉伸试样;以致密度最高的试样(编号为 S1)的打印工艺参数制备 316L 不锈钢拉伸、压缩试样以及 $V_8C_7/316L$ 复合材料压缩试样。

图 8(a)为 316L 不锈钢和 $V_8C_7/316L$ 复合材料试样的拉伸应力-应变曲线。 $V_8C_7/316L$ 试样的抗拉强度最高可达 1422.13 MPa, 相比于 316L 的 634.17 MPa, 增幅约为 124%, 但此时的延伸率仅为 18.62%, 这主要是因为强化颗粒阻碍了 316L 基体的塑性变形。

图 8(b)所示的压缩试验结果表明:无论加载方向与试样垂直(TD)还是平行(BD), $V_8C_7/316L$ 试样的压缩强度均明显高于 316L 试样, 体现出了 VC_x 增强相对金属基体的强化效果;沿 BD 加载时, 316L 及 $V_8C_7/316L$ 试样的压缩强度均高于沿 TD 加载时的压缩强度, 这一点在没有 VC_x 增强的 316L 中表现得尤为明显。原因是 316L 基体中的柱状奥氏体晶粒沿 BD 取向, 因此沿 BD 加载时具有更高的压缩强度;而 VC_x 相阻碍了奥氏体晶粒的生长, 导致 $V_8C_7/316L$ 试样中晶粒为近等轴晶, 且晶粒无明显取向, 因此建造方向对其压缩性能的影响不明显。

3.3 点阵结构件的性能及强化机理

图 9 所示以 $P=180\text{ W}$ 和 $v=500\text{ mm/s}$ 制备的 316L 和 $V_8C_7/316L$ 点阵结构件, 它们的压缩试验结果如图 10 所示。相比于 316L, $V_8C_7/316L$ 点阵结构件的抗压性能明显提高。316L 不锈钢和 $V_8C_7/316L$ 复合材料点阵结构件的质量分别为 9.0 g 和 9.2 g, 根据比强度计算公式 $\sigma_{sp} = \sigma_y / \rho$ (其中比强度 σ_{sp} 定义为样品屈服强度 σ_y 与表观密度 ρ 的比值), 计算出二者的比强度分别为 $12 \times 10^3\text{ N} \cdot \text{m/kg}$ 和 $15.4 \times 10^3\text{ N} \cdot \text{m/kg}$ 。相比于 316L 不锈钢, $V_8C_7/316L$ 复合材料在质量增幅仅为 2.2% 的情况下, 比强度增幅达到了 28.3%, 性能提升明显。

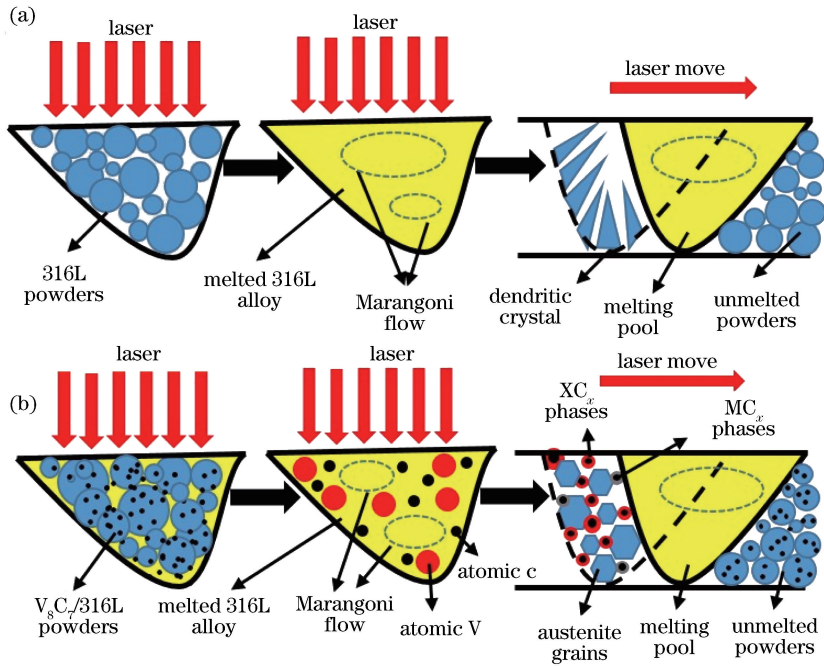


图 7 微观结构特征形成机理示意。(a) 316 L 不锈钢;(b) $V_8C_7/316L$ 复合材料

Fig. 7 Schematics of formation mechanism of microstructural characteristics. (a) 316L stainless steel; (b) $V_8C_7/316L$ composite

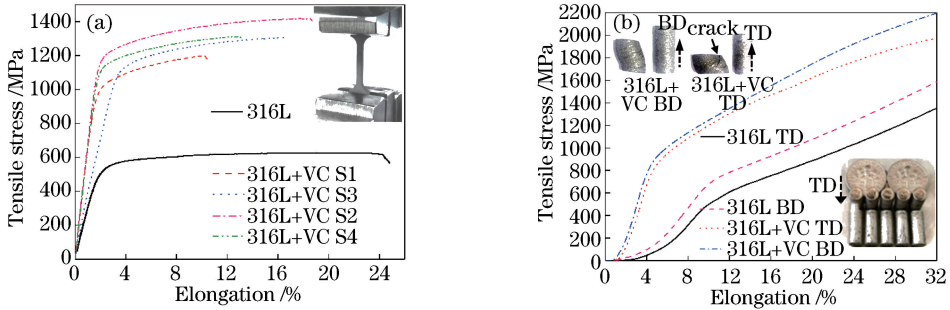


图 8 316L 与 $V_8C_7/316L$ 试样的应力-应变曲线。(a) 拉伸时的应力-应变曲线;(b) 压缩时的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of 316L and $V_8C_7/316L$ samples. (a) Stress-strain curves under tension, (b) stress-strain curves under compression

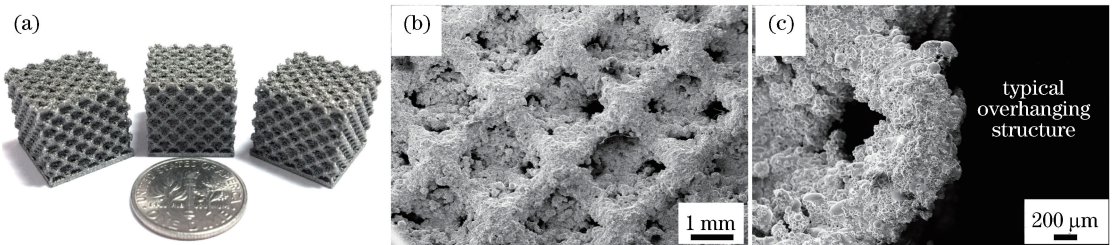


图 9 $V_8C_7/316L$ 点阵结构件的形貌。(a) 宏观形貌;(b) 上表面 SEM 图;(c) 晶格悬垂结构的 SEM 图

Fig. 9 Morphologies of $V_8C_7/316L$ lattice structure. (a) Macroscopic morphology; (b) SEM image of upper surface; (c) SEM image of overhanging structure in lattice

如图 10(c)所示,在 $V_8C_7/316L$ 点阵结构的塑性变形阶段,晶格内各晶胞的变形几乎同步,表现出均匀的结构周期性。因此,在压缩加载过程中,晶格中晶

胞结构对弹塑性压缩行为表现出快速的集体反应。点阵结构的强化机理主要有:1) 细晶强化。熔池的快速凝固以及 VC_x 相作为异质形核质点对等

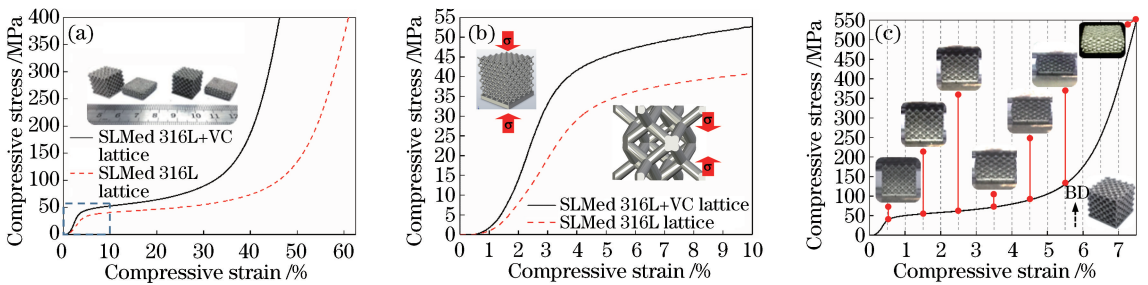


图 10 316L 及 $V_8C_7/316L$ 点阵结构构件的压缩性能。(a) 应力-应变曲线; (b) 应力-应变曲线的局部放大; (c) 压缩变形行为
Fig. 10 Compressive properties of 316L and $V_8C_7/316L$ lattice structures. (a) Stress-strain curves; (b) partial enlarged view of stress-strain curves; (c) compression deformation behavior

轴晶生长的促进作用使奥氏体晶粒形成超细的近等轴晶, 据 Hall-Petch 关系^[15-16]可知, 晶粒越细小, 材料的强度越高。2) 第二相强化。Marangoni 流使细小弥散的 VC_x 相均匀分布在 $V_8C_7/316L$ 基体相中, 且与位错交互作用, 阻碍位错运动, 产生显著的强化作用。3) 固溶强化。部分陶瓷颗粒分解且在熔池快速凝固过程中无法及时析出而保留原子形态, 形成其在奥氏体中的过饱和固溶体, 严重的晶格畸变使位错运动变得非常困难, 从而提高了复合材料的强度。

4 结 论

采用 SLM 技术在优化的工艺参数下成形了 $V_8C_7/316L$ 实体件及点阵结构件, 研究了 3D 打印复合材料组织结构的演化机理及其对点阵结构性能的影响, 得到的结论如下。

1) $V_8C_7/316L$ 复合材料较佳的 SLM 成形工艺参数为 $P=180\text{ W}$, $v=500\text{ mm/s}$, $d=35\text{ }\mu\text{m}$, $h=85\text{ }\mu\text{m}$ 。在此工艺参数下得到的试样的致密度为 99.4%, 抗拉强度为 1422.13 MPa。

2) 相比于 316L 不锈钢, $V_8C_7/316L$ 复合材料在质量增幅仅为 2.2% 的情况下, 比强度增幅达到 28.3%, 性能提升明显。

3) $VC_x/316L$ 复合材料的强化机理包括: 超细近等轴奥氏体晶粒的细晶强化; 细小弥散的 VC_x 相在基体相中均匀分布引起的第二相强化; 部分无法及时析出的原子形成了其在奥氏体中的过饱和固溶体而导致的固溶强化。

参 考 文 献

[1] Liu J C. Analysis of the state of the art and problems of metal additive manufacturing [J]. Electromachining & Mould, 2018(2): 1-7.
刘继常. 金属增材制造研究现状与问题分析[J]. 电

加工与模具, 2018(2): 1-7.

- [2] Liu Z Y, Qian B, Li P, *et al.* Research on a new SLM process of pre-melting and re-melting [J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2019, 38(4): 566-570.
刘志远, 钱波, 李培, 等. SLM 实时预熔/重熔的新型成型工艺研究[J]. 机械科学与技术, 2019, 38(4): 566-570.
- [3] Herzog D, Seyda V, Wycisk E, *et al.* Additive manufacturing of metals [J]. Acta Materialia, 2016, 117: 371-392.
- [4] Yang Y Q, Chen J, Song C H, *et al.* Current status and progress on technology of selective laser melting of metal parts [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011401.
杨永强, 陈杰, 宋长辉, 等. 金属零件激光选区熔化技术的现状及进展[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011401.
- [5] Zhang T C, Zhang M, Qi J F, *et al.* Mechanical properties and structure analysis of SLM forming of 3% SiC/AlSi10Mg composite material [J]. New Technology & New Process, 2018(7): 1-3.
张天驰, 张明, 祁俊峰, 等. 3% SiC/AlSi10Mg 复合材料 SLM 成形力学性能与组织分析[J]. 新技术新工艺, 2018(7): 1-3.
- [6] Zhao S M, Shen X F, Yang J L, *et al.* Densification behavior and mechanical properties of nanocrystalline TiC reinforced 316L stainless steel composite parts fabricated by selective laser melting [J]. Optics & Laser Technology, 2018, 103: 239-250.
- [7] AlMangour B, Kim Y K, Grzesiak D, *et al.* Novel TiB_2 -reinforced 316L stainless steel nanocomposites with excellent room- and high-temperature yield strength developed by additive manufacturing [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 156: 51-63.
- [8] Zhang M L, Wu Y, Lian Q, *et al.* Microstructures and mechanical properties of *in situ* $TiB_2/Al-Si$

- composite fabricated by selective laser melting [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35 (11): 3114-3121.
- 章敏立, 吴一, 廉清, 等. 激光选区熔化成形原位自生 $TiB_2/Al-Si$ 复合材料的微观组织和力学性能 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(11): 3114-3121.
- [9] Read N, Wang W, Essa K, *et al.* Selective laser melting of AlSi10Mg alloy: process optimisation and mechanical properties development [J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2015, 65: 417-424.
- [10] Qian Y H, Li M L, Liu Y Y, *et al.* Effect of heat treatment on microstructure and properties of AlSi10Mg alloy formed by laser selective melting [J]. *China Chemical Trade*, 2017, 9(16): 100, 102.
- 钱远宏, 李明亮, 刘莹莹, 等. 热处理对激光选区熔化成形 AlSi10Mg 合金组织及性能影响 [J]. *中国化工贸易*, 2017, 9(16): 100, 102.
- [11] DebRoy T, Wei H L, Zuback J S, *et al.* Additive manufacturing of metallic components-process, structure and properties [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 92: 112-224.
- [12] Coltters R G. Thermodynamics of binary metallic carbides: a review [J]. *Materials Science and Engineering*, 1985, 76: 1-50.
- [13] Shatynski S R. The thermochemistry of transition metal carbides [J]. *Oxidation of Metals*, 1979, 13 (2): 105-118.
- [14] Sanaty-Zadeh A, Rohatgi P K. Corrigendum to: comparison between current models for the strength of particulate-reinforced metal matrix nanocomposites with emphasis on consideration of Hall-Petch effect [Mater. Sci. Eng. A 531 (2012) 112-118] [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 551: 302.
- [15] Qian D Y, Chen C J, Zhang M, *et al.* Study on microstructure and micro-mechanical properties of porous aluminum alloy fabricated by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(4): 040300.
- 钱德宇, 陈长军, 张敏, 等. 选区激光熔化成形多孔铝合金的显微组织及微观力学性能研究 [J]. *中国激光*, 2016, 43(4): 040300.
- [16] AlMangour B, Baek M S, Grzesiak D, *et al.* Strengthening of stainless steel by titanium carbide addition and grain refinement during selective laser melting [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 712: 812-818.