

激光与光电子学进展

激光熔化沉积 CoCr 合金微观组织及力学性能研究

冷笑颜*, 夏椰林, 徐思晨, 王超, 姜振海

南京秋辰光电技术有限公司, 江苏 南京 210037

摘要 为了分析采用激光熔化沉积方式制备的 CoCrMoW 合金显微组织演变特征和力学性能,研究了不同激光功率下 CoCrMoW 合金多道单层涂层的显微组织演化、物相组成和力学性能。选取较优的工艺参数制备了多道多层块体试样,进一步研究多层试样的显微组织,并加工拉伸试样,研究 CoCrMoW 合金的力学性能。结果表明,随着激光功率的升高,CoCrMoW 合金涂层的物相组成由不同取向的 γ -Co 和 ϵ -Co 组成,晶粒尺寸随激光功率增大逐渐粗化,导致显微硬度从 346.14 HV_{0.2}(400 W)降低至 309.62 HV_{0.2}(1000 W)。CoCrMoW 合金多层试样的显微组织主要由等轴晶和柱状晶结构组成,块体顶部硬度略高于底部。沉积态 CoCrMoW 合金的平均抗拉强度为 993.4 MPa、平均屈服强度为 492.987 MPa,呈脆性断裂,断口形貌由光滑断面和解理面构成,有明显河流花样,断裂机制为解理断裂。

关键词 材料; 激光熔化沉积; CoCr 合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号 TG665; TH146.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.2316001

Study on the Microstructure and Mechanical Properties of CoCr Alloy Using Laser Melting Deposition

Leng Xiaoyan*, Xia Yelin, Xu Sichen, Wang Chao, Jiang Zhenhai

Nanjing PRETech Photoelectric Co., Ltd., Nanjing 210037, Jiangsu, China

Abstract To study the microstructure characteristics and mechanical properties of the CoCrMoW alloy fabricated using laser melting deposition, we studied the microstructure evolution, phase composition, and mechanical property of CoCrMoW multi-track coatings at different laser powers. Multi-track and multi-layer samples were prepared by selecting better process parameters. Furthermore, we investigated the microstructure of multi-layer samples and processed the tensile samples to study the mechanical properties of CoCrMoW alloy. The results show that the phase composition of the CoCrMoW alloy coating consists of particles with different orientations, γ -Co and ϵ -Co compositions, and grain size coarsened gradually with the increase in laser power, decreasing the microhardness from 346.14 HV_{0.2} (400 W) to 309.62 HV_{0.2} (1000 W). The microstructure of the CoCrMoW alloy multi-layer sample is mainly composed of equiaxed crystal and columnar crystal structures, and the microhardness at the top of the block is slightly higher than that at the bottom. Both the average tensile and yield strengths of the deposited CoCrMoW alloy are 993.4 MPa and 492.987 MPa, respectively, showing brittle fracture. The fracture morphology is composed of a smooth section and cleavage surface, with an obvious river pattern and cleavage fracture mechanism.

Key words materials; laser melting deposition; CoCr alloy; microstructure; mechanical property

1 引言

CoCr 合金因其具有高温强度、高耐磨性、优异的耐腐蚀性和生物相容性,已广泛应用于航空发动机、涡轮叶片^[1]和生物植入物(如义齿和人工关节^[2])等方面。但传统制造方法(如铸造、切割和热压)通常具有高缺陷率、低材料利用率、长生产周期和高成本等劣势^[3]。

近年来,基于激光的增材制造方法,如选区激光熔化(SLM)和激光熔化沉积(LMD),能够克服传统制造方法的缺点,为复杂几何零件制造提供新的解决方案,逐渐成为修复和制造三维结构的最重要方法之一^[4]。

CoCr 合金的拉伸性能和显微硬度等力学性能由其微观结构决定。Qian 等^[5]认为 SLM 制备 CoCrMo 合金过程中形成的异质多尺度(从宏观到纳米)结构是

收稿日期: 2021-08-23; 修回日期: 2021-10-29; 录用日期: 2021-11-22

基金项目: 南钢 JIT+C2M 智能配送工厂平刀板在线 3D 尺寸检测项目(QC20210915001)

通信作者: lengxiaosui@163.com

其维氏硬度和抗拉强度优于铸造件的主要原因。Lee 等^[6]发现晶体取向决定了选区激光熔化 CoCrW 合金样品的各向异性力学性能。Hedberg 等^[7]研究表明,由于 SLM 快速冷却和精细的胞状结构,CoCrMo 样品与铸造样品相比,具有更好的耐腐蚀性。Ram 等^[8]研究发现,激光熔覆 CoCrMo 合金的耐磨性受微观结构中硬质合金颗粒数量和形貌的影响。

目前,针对 CoCr 合金的研究主要集中在 SLM 方法,而 LMD 技术的制造柔性更高,且能够实现损伤零件的快速修复,研究 LMD 技术沉积的 CoCr 合金显微组织演化和力学性能,对 CoCr 合金零件的制备和修复具有重要意义。基于此,本文采用激光熔化沉积技术制备了 CoCr 合金涂层,研究了激光功率对 CoCr 显微组织、显微硬度的影响。然后,选用较优的工艺参数制备 CoCr 合金拉伸试样,研究其力学性能和断裂机制。

2 试验

2.1 材料及试验过程

本文采用旋转电极法制备 CoCrMoW 合金粉末,粉末粒径为 45~106 μm ,图 1 为 CoCrMoW 合金粉末的扫描电子显微镜(SEM)照片,主要元素成分为 Co、Cr、Mo、W 和 Si,如表 1 所示。基板为铸造 Q235 钢。在试验前采用 F202-O 型电热干燥箱将粉末在 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h。采用 RC-PGF-D 送粉器通过四路同轴粉嘴将粉末送入熔池。载粉气体和保护气为氩气。在激光

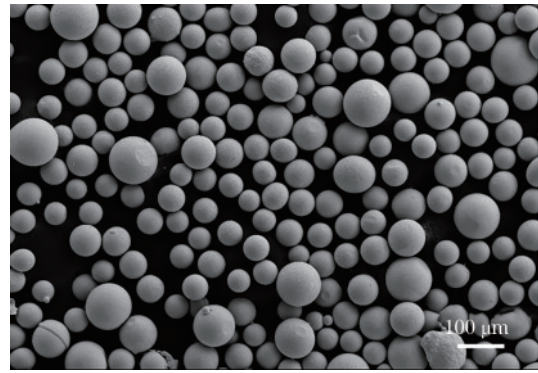


图 1 CoCrMoW 合金粉末的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of CoCrMoW alloy powder

表 1 CoCrMoW 合金粉末元素成分

Table 1 Element composition of CoCrMoW alloy powder

Element	Cr	Mo	Si	W	Co
Mass fraction /%	24.52	4.82	0.61	5.12	Bal.

扫描速度为 8 mm/s、激光功率为 400~1000 W (功率间隔为 200 W)、激光光斑直径为 2 mm、搭接率为 50%、送粉量为 25 g/min 的条件下,制备了多道单层涂层,研究了不同激光功率下 CoCrMoW 合金的显微组织演化和显微硬度。优选了工艺参数,采用激光功率 1000 W、扫描速度 8 mm/s 的工艺参数制备了多层块体,并参考中国国家标准 GB/T 228.1—2010 加工拉伸试样,并进行拉伸试验,尺寸如图 2 所示。

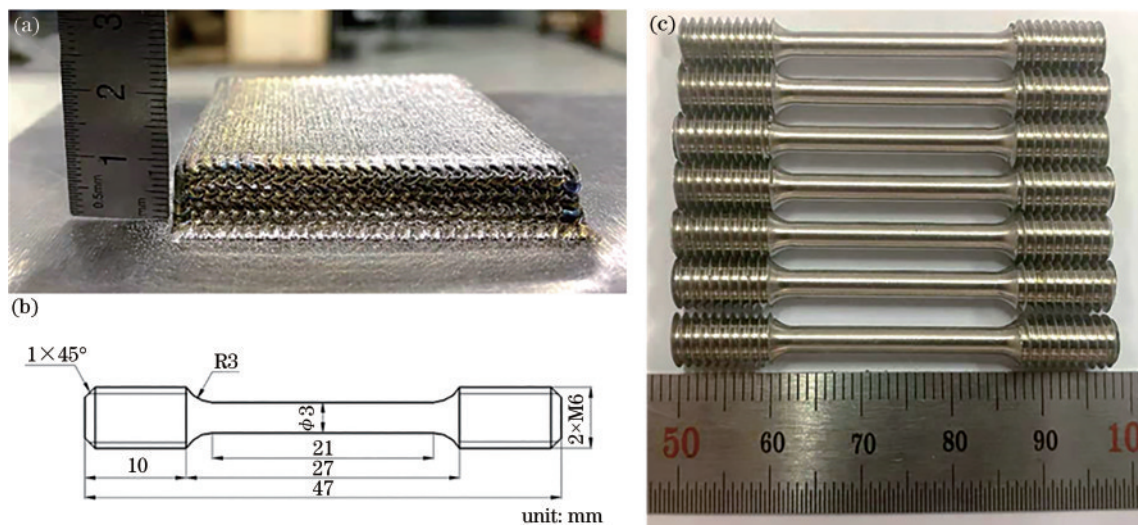


图 2 多层块体及拉伸试样尺寸。(a) CoCrMoW 合金多层试样;(b)拉伸试样尺寸;(c)加工后的拉伸试样

Fig. 2 Multi-layer sample and tensile sample size. (a) CoCrMoW alloy multi-layer sample; (b) tensile specimen size;

(c) processed tensile specimens

2.2 显微组织表征及性能测试

采用扫描电子显微镜(ZEISS-sigma300)、光学显微镜(OM, Sunny-CX40M)和 D/MAX-2500 X 射线衍射(XRD, Cu 靶,电压为 40 kV,电流为 140 mA)分析了多道涂层的显微组织和物相组成。采用 HV-1000 显微维氏硬度计测定了单层涂层的显微硬度,载荷为

0.2 kg,保荷时间为 15 s。

采用 MTS E45.105 拉伸试验机进行室温拉伸试验,应变速率为 0.001 s^{-1} ,获得了试样的抗拉强度、屈服强度和断裂应变。为确保结果的可重复性,共测试了三组拉伸试样,观察其断口形貌,研究其断裂机理。

3 结果与讨论

3.1 多道单层涂层显微组织演化、物相及硬度分析

本节首先研究了恒定扫描速度(8 mm/s)下不同激光功率制备的 CoCrMoW 涂层的显微组织、物相和硬度,目的是选定最佳工艺参数,实现 CoCr 合金块体的

的增材制造,进而研究其力学性能。不同工艺参数下涂层的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3(a1)和(b1)也可以看出,在功率为 400 W 和 600 W 时,涂层内部出现裂纹,这可能是由于激光功率较低时温度梯度较高,导致涂层残余应力较高,进而产生裂纹。

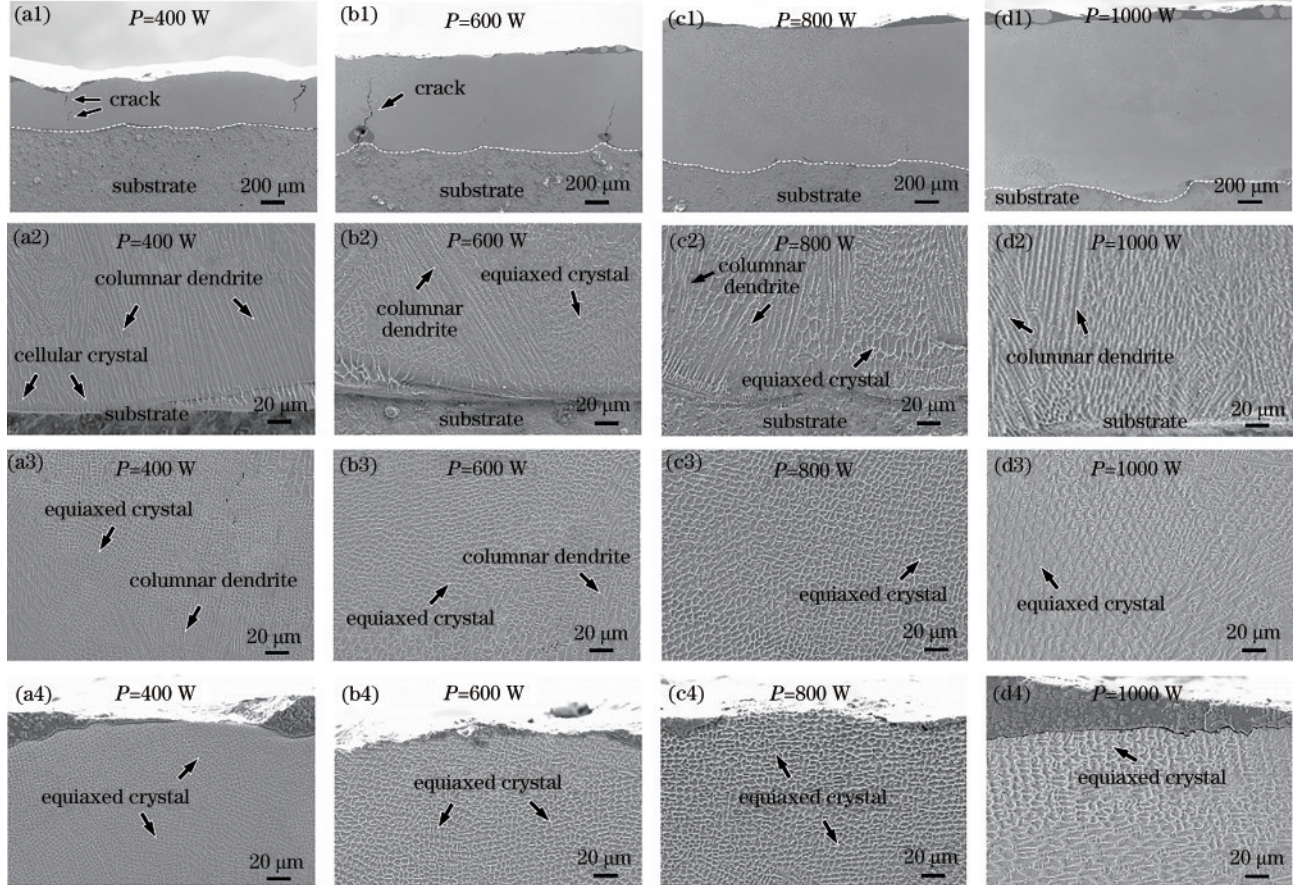


图 3 不同功率的涂层显微组织。(a1)~(d1)涂层的宏观形貌;(b1)~(b4)涂层底部;(c1)~(c4)涂层中部;(d1)~(d4)涂层顶部
Fig. 3 Microstructure of coatings at different powers. (a1)~(d1) Macro morphology of the coatings; (b1)~(b4) bottom part of the coatings; (c1)~(c4) middle part of the coatings; (d1)~(d4) top part of the coatings

随着激光功率从 400 W 增加到 1000 W,平均涂层厚度依次为 0.37、0.72、1.07、1.23 mm,晶粒尺寸也随激光功率的升高而增大。根据快速凝固理论,显微组织主要由温度梯度 G 和凝固速率 R 决定^[9],

$$G = \frac{2K(T - T_0)^2}{\epsilon P}, \quad (1)$$

$$R = V_s \cos \alpha, \quad (2)$$

式中: K 为合金的导热系数; T 为合金的液相温度; T_0 为基体的初始温度; ϵ 为激光的吸收效率; P 为激光功率; V_s 为激光扫描速度; α 为 V_s 与 R 的夹角。冷却速率 $G \times R$ 越大,枝晶尺寸越小。而 G/R 决定了凝固组织的形貌, G/R 减小,枝晶从平面晶向胞状晶、柱状晶再到等轴晶转变。因此,由于扫描速度不变,随着激光功率增大, $G \times R$ 减小,可以测得涂层的平均晶粒尺寸分别为 3.426 μm 、4.896 μm 、5.462 μm 、7.420 μm 。在涂

层底部,涂层直接通过基体传热,温度梯度较高,因而生长出较多的柱状晶。而涂层顶部则通过与空气的热交换散热,温度梯度较低,显微组织以等轴晶为主。

随后,本文研究了不同激光功率下 CoCrMoW 涂层的物相组成。激光功率对物相组成的影响如图 4(a)所示。XRD 图谱显示,样品存在不同晶粒取向的 γ -Co 和 ϵ -Co 相^[10-11],激光功率的变化对主要物相的类型影响不大。图 4(b)是 2θ 在 $42^\circ \sim 44.5^\circ$ 范围内的局部放大图,通过对衍射峰进行拟合可知,当功率继续增加时,强度最高的衍射峰的半峰全宽(FWHM)分别为 1.11° 、 1.09° 、 0.89° 、 0.84° ,其值逐渐减小。根据 Scherrer 公式^[12]可知,

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3)$$

式中: L 是平均晶粒尺寸; k 是与晶粒形状相关的常数;

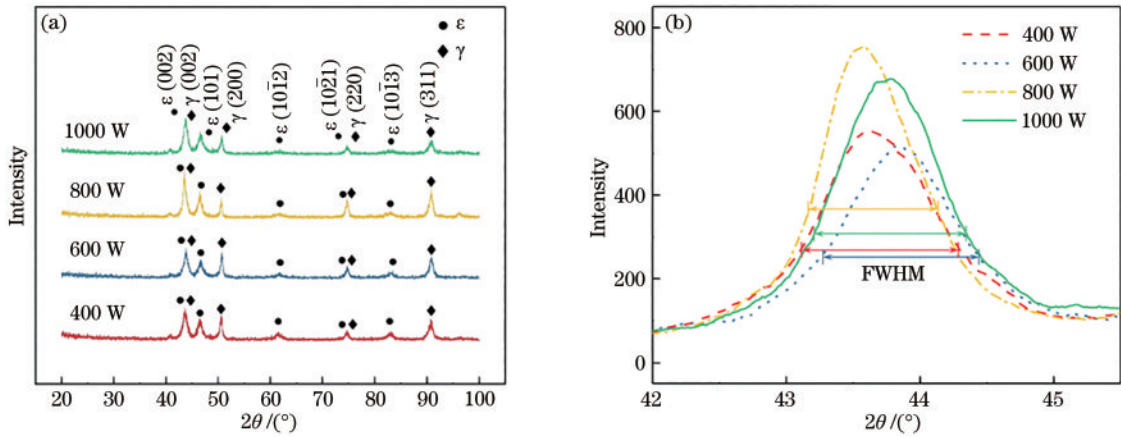


图 4 XRD 图谱。(a)不同激光功率的涂层 XRD 图谱;(b) 42°~45.5°范围内的局部放大图

Fig. 4 XRD patterns. (a) XRD patterns of coatings at different laser powers; (b) magnified view in the range of 42°-45.5°

λ 是 X 射线波长; β 是 FWHM。因此,半峰全宽与平均晶粒尺寸成反比,平均晶粒尺寸随激光功率的增加而减小,这与前文的结论一致。

然后,测试了不同功率下涂层的显微硬度,如图 5 所示。激光功率为 400 W 时的平均显微硬度为 346.14 HV_{0.2},激光功率为 1000 W 时为 309.52 HV_{0.2}。根据 Hall-Petch 关系^[13]可知,当激光功率从 1000 W 降低到 400 W 时,晶粒尺寸随着凝固速度的增大而减小,晶界数量增多,阻碍了位错,形成了细晶强化效果,因而显微硬度逐渐升高。此外,由于激光热源能量呈高斯分布,熔池中心能量高于边缘,冷却速度不一致,导致凝固时显微组织形成不均匀,因此熔覆层顶部至底部的显微硬度会产生波动^[14]。

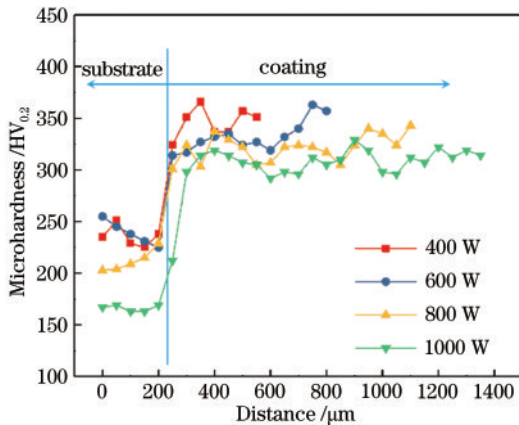


图 5 CoCrMoW 合金显微硬度

Fig. 5 Microhardness of CoCrMoW alloy

3.2 多道多层块体显微组织及拉伸性能

考虑到沉积质量和效率,选用激光功率 1000 W、扫描速度 8 mm/s 的工艺参数制备 CoCrMoW 合金多道多层块体,沿激光扫描方向取三个拉伸试样研究其拉伸力学性能。首先,研究了多道多层块体试样的显微组织,如图 6 所示。块体顶部以等轴晶组织为主,中部由等轴晶和柱状晶结构共同组成,而底部以柱状晶

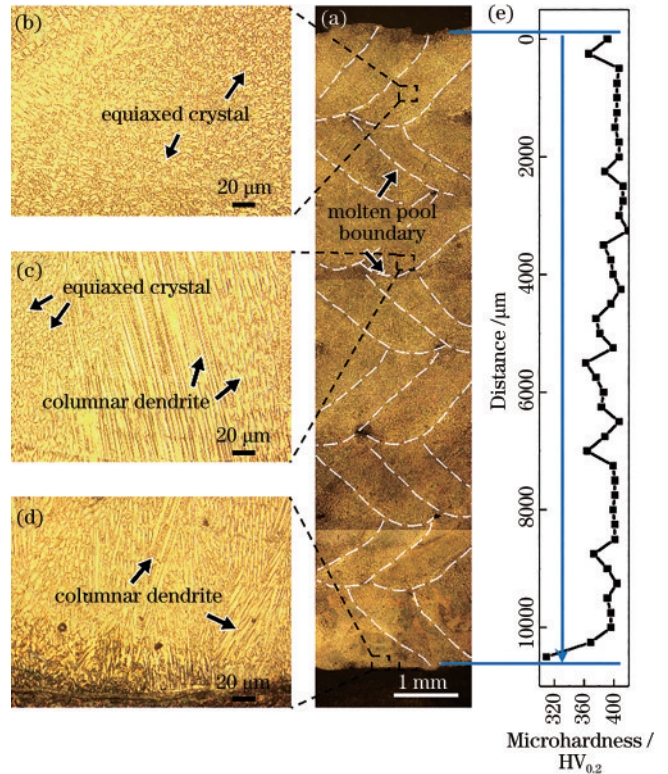


图 6 CoCrMoW 合金块体显微组织。(a)宏观形貌;(b)~(d)块体顶部、中部和底部的放大图;(e)块体的显微硬度

Fig. 6 Microstructure of CoCrMoW alloy block. (a) Macro morphology; (b)-(d) enlarged views of the top, middle, and bottom of the block; (e) microhardness of the block

为主。中部和底部由于较高的温度梯度,柱状晶出现沿熔池垂直边缘方向逐层外延生长趋势^[15]。然后,测试了块体顶部至底部的硬度,如图 6(e)所示。块体顶部的显微硬度值较高,约为 410 HV_{0.2};底部区域略低于顶部,约为 383 HV_{0.2},这是顶部等轴晶粒尺寸小于中部和底部的粗大柱状晶导致的。此外,CoCrMoW 合金块体的平均硬度为 394.31 HV_{0.2},高于单层涂层的平均硬度。这可能是由于在连续沉积多层试样时,上一层尚未完全冷却,降低了层间的温度差和温度梯

度,形成了更均匀的晶粒^[16]。

将多层块体试样按照图 2 尺寸机加工出拉伸试样,研究激光熔化沉积 CoCrMoW 合金的拉伸性能,参数如表 2 所示。三组沉积态试样的平均抗拉强度为 993.4 MPa,平均屈服强度为 492.987 MPa,平均延伸率为 2.300%,平均断面收缩率为 14.349%。可以看出,沉积态试样强度较高,但塑性较差。应力应变曲线如图 7 所示,没有明显屈服阶段,在应变达到 0.2% 之

前,CoCrMoW 合金处在弹性变形阶段,此时应力与应变呈线性正相关,随着应变继续增加,应力-应变曲线的斜率不断减小,合金进入屈服阶段。三组试样曲线均在应变 0.2% 左右时出现斜率突然升高现象,之后随应变继续增加,应力先增加后突然减少直至断裂,没有出现明显的颈缩现象,由此可以初步看出,CoCrMoW 合金的断裂方式为脆性断裂。

表 2 CoCr 合金拉伸试验数据
Table 2 Tensile test data of CoCr alloy

Number	Reduction of area /%	Elongation /%	Tensile strength /MPa	Yield strength /MPa
1	16.452	3.004	1034.541	495.421
2	13.524	1.961	997.300	492.019
3	13.071	1.936	948.353	491.521
Average	14.349±1.835	2.300±0.610	993.398±43.226	492.987±2.123

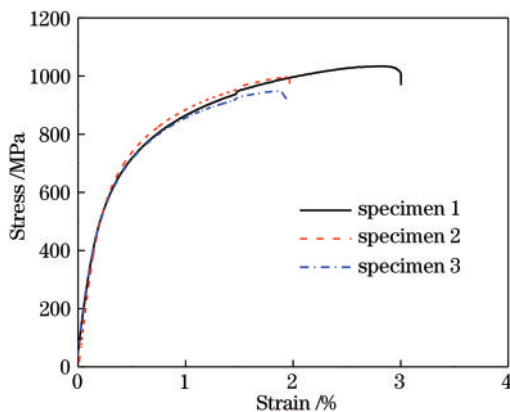


图 7 CoCrMoW 合金应力应变曲线
Fig. 7 Stress-strain curves of CoCrMoW alloy

图 8 为 CoCrMoW 合金拉伸试样断口宏观及微观形貌图,从图 8(a)可以看出,拉伸试样失效前没有出

现明显的塑性变形,断口呈亮灰色,断面平整与正应力垂直,是脆性断裂的典型形貌。从微观形貌图可以看出,断裂处出现未熔化的粉末颗粒,且周围存在尺寸较大的内部缺陷,脆性断裂往往以内部缺陷或微裂纹为源^[17],因此在应力的作用下,裂纹在周围不断扩展。断口表面主要是由较大尺寸的光滑断面和许多小解理面构成,没有出现典型的韧窝或撕裂棱,解理面之间高低不平使得轮廓呈现出明显的“河流花样”,因此可以判断 CoCrMoW 合金的断裂机制为解理断裂。

4 结 论

本文采用激光熔化沉积技术制备了 CoCrMoW 合金涂层和拉伸试样,研究了激光功率对显微组织演化、显微硬度的影响和 CoCrMoW 合金的拉伸性能。受冷却速率的影响,CoCrMoW 涂层的显微组织随激光功率的增加而增大,平均晶粒尺寸从 3.426 μm (400 W) 增大至 7.420 μm (1000 W)。且由于显微组织的粗化,CoCrMoW 涂层的显微硬度逐渐降低。物相主要由不同生长方向的 $\gamma\text{-Co}$ 和 $\epsilon\text{-Co}$ 组成,激光功率对物相类型影响不大。CoCrMoW 合金块体顶部晶粒尺寸小于中部和底部,硬度从顶部至底部略有降低,平均硬度高于多道单层涂层。沉积态 CoCrMoW 合金的平均抗拉强度和屈服强度分别为 993.4 MPa 和 492.987 MPa,断裂方式为脆性断裂,断口由较大尺寸的光滑断面和解理面组成,断裂机制为解理断裂。

参 考 文 献

- [1] Tonelli L, Fortunato A, Ceschini L. CoCr alloy processed by selective laser melting (SLM): effect of laser energy density on microstructure, surface morphology, and hardness[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 52: 106-119.
- [2] 尹燕, 康平, 肖梦智, 等. 热处理对选区激光熔化 CoCrW 合金组织及显微硬度的影响[J]. 中国激光,

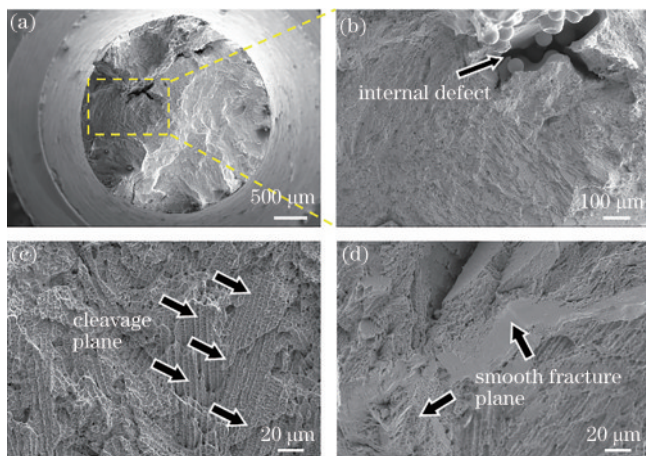


图 8 CoCrMoW 试样室温拉伸断口形貌。(a)断口宏观形貌;
(b)内部缺陷;(c)解理面;(d)光滑断面
Fig. 8 Tensile fracture morphology of CoCrMoW sample at room temperature. (a) Macro morphology of fracture; (b) internal defect; (c) cleavage plane; (d) smooth fracture plane

- 2019, 46(10): 1002002.
- Yin Y, Kang P, Xiao M Z, et al. Effect of heat treatment on microstructure and microhardness of CoCrW alloys processed by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(10): 1002002.
- [3] Zhang M K, Yang Y Q, Song C H, et al. An investigation into the aging behavior of CoCrMo alloys fabricated by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750: 878-886.
- [4] Ahmadi S M, Hedayati R, Li Y, et al. Fatigue performance of additively manufactured meta-biomaterials: the effects of topology and material type[J]. Acta Biomaterialia, 2018, 65: 292-304.
- [5] Qian B, Saeidi K, Kvetková L, et al. Defects-tolerant Co-Cr-Mo dental alloys prepared by selective laser melting[J]. Dental Materials, 2015, 31(12): 1435-1444.
- [6] Lee H W, Jung K H, Hwang S K, et al. Microstructure and mechanical anisotropy of CoCrW alloy processed by selective laser melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 749: 65-73.
- [7] Hedberg Y S, Qian B, Shen Z J, et al. *In vitro* biocompatibility of CoCrMo dental alloys fabricated by selective laser melting[J]. Dental Materials, 2014, 30(5): 525-534.
- [8] Ram G D J, Esplin C K, Stucker B E. Microstructure and wear properties of LENS deposited medical grade CoCrMo[J]. Journal of Materials Science. Materials in Medicine, 2008, 19(5): 2105-2111.
- [9] Kou S. Welding metallurgy[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [10] Béréš M, Silva C C, Sarvezuk P W C, et al. Mechanical and phase transformation behaviour of biomedical Co-Cr-Mo alloy fabricated by direct metal laser sintering[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 714: 36-42.
- [11] Limmahakun S, Oloyede A, Sitthiseripratip K, et al. Stiffness and strength tailoring of cobalt chromium graded cellular structures for stress-shielding reduction[J]. Materials & Design, 2017, 114: 633-641.
- [12] Shuai C J, He C X, Qian G W, et al. Mechanically driving supersaturated Fe-Mg solid solution for bone implant: preparation, solubility and degradation[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 207: 108564.
- [13] Issariyapat A, Visuttipitukul P, Umeda J, et al. Refined grain formation behavior and strengthening mechanism of α -titanium with nitrogen fabricated by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2020, 36: 101537.
- [14] 黄留飞, 孙耀宁, 季亚奇, 等. 激光熔化沉积 AlCoCrFeNi_{2.5} 高熵合金的组织与力学性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602107.
- Huang L F, Sun Y N, Ji Y Q, et al. Investigation of microstructures and mechanical properties of laser-melting-deposited AlCoCrFeNi_{2.5} high entropy alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602107.
- [15] 荣鹏, 郭嘉琛. 基体取向对激光熔覆修复区域杂晶形成的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602110.
- Rong P, Guo J C. Effect of substrate orientation on formation of heterocrystals in laser cladding zone[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602110.
- [16] 何波, 王晨, 孙长青, 等. 基材预热对激光沉积 TA15/GH4169 复合结构组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0102002.
- He B, Wang C, Sun C Q, et al. Effect of substrate preheating on microstructure and properties of laser-deposited TA15/GH4169 composite structure[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102002.
- [17] Lu Y J, Gan Y L, Lin J J, et al. Effect of laser speeds on the mechanical property and corrosion resistance of CoCrW alloy fabricated by SLM[J]. Rapid Prototyping Journal, 2017, 23(1): 28-33.