

激光粉末床熔融纯钼组织及性能研究

段骞¹, 何勇², 王仁全¹, 黄国亮¹, 黄科¹

1. 四川大学材料科学与工程学院 四川成都 610065

2. 中国核动力研究设计院 四川成都 610044

摘要: 钼作为一种难熔金属, 由于其具有良好的高温力学性能和低膨胀系数而被广泛应用于核工业及航空航天。使用激光粉末床熔融 (LPBF) 制备的纯钼有着显著的设计优势和工业生产效率。为了提高LPBF生产效率, 通过工艺优化, 获得了30 μ m层厚选区激光熔化技术的最优工艺参数, 制备出致密度为99.2%的无裂纹纯钼样品。经过XRD和EBSD表征发现, 不同参数下纯钼样品均存在择优取向以及不同程度的晶格畸变, 样品侧面织构强度大于底面。最优样品硬度为206HV, 单向压缩强度和伸长率分别为566MPa和20.7%。该研究为LPBF制备30 μ m层厚的无裂纹且性能优异的纯钼构件奠定了基础。

关键词: 纯钼; 激光粉末床熔融; 30 μ m层厚; 微观组织; 压缩性能

Microstructure and properties of pure molybdenum manufactured by laser powder bed fusion

DUAN Qian¹, HE Yong², WANG Renquan¹, HUANG Guoliang¹, HUANG Ke¹

1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China

2. Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610044, Sichuan, China

Abstract: Molybdenum, as a refractory metal, is widely used in nuclear industry and aerospace because of its good high temperature mechanical properties and low expansion coefficient. The pure molybdenum prepared by laser powder bed melting (LPBF) has significant design advantages and industrial production efficiency. To improve the LPBF production efficiency, the optimal process parameters of 30 μ m layer thickness selective laser melting technology were obtained through process optimization, and the crack-free pure molybdenum sample with a density of 99.2% was prepared. Through XRD and EBSD characterization, it is found that there are preferred orientation and different degree of lattice distortion in the pure molybdenum samples with different parameters, and the texture strength of the side is greater than that of the bottom. The optimal sample hardness is 206HV, unidirectional compression strength and elongation are 566MPa and 20.7%, respectively. This study lays a foundation for the preparation of pure Mo components with 30 μ m thickness and excellent mechanical properties without cracks by LPBF.

Keywords: pure molybdenum; laser powder bed fusion; 30 μ m layer thickness; microstructure; compressive performance

基金项目: 中国核动力设计研究院 (No. JG2022311)。

第一作者: 段骞, 在读硕士, 主要研究方向为纯钼及钼铌合金粉末床增材制造, E-mail: dq15213021362@163.com。

通信作者: 黄科, 特聘副研究员, 正高级工程师, 主要从事数智化高性能合金增材制造研究, E-mail: kehuang84@outlook.com。

1 序言

钼作为原子序数42的过渡族金属,与铌、钽、钨和铪被称为难熔金属,也叫超高温金属材料^[1]。钼具有极高的熔点,良好的耐腐蚀、耐摩擦性能,以及优异的高温力学性能和低膨胀系数,使其在机械、化工、医疗、航天航空和核工业等领域均有着重要应用。特别是在核工业领域,钼由于其较低的热中子捕获界面和碱金属良好的相容性^[2],使得钼及其合金成为了核工业方面的主流研究材料。目前钼主要通过粉末冶金和真空熔炼等方式制备,两者均主要存在晶粒组大^[3]、杂质元素混杂、尺寸不均、难以开坯、制备周期长及不易机械加工等缺点^[4]。最主要的是传统工艺难以制备具有复杂几何结构的纯钼构件。

增材制造(Additive Manufacturing, AM)作为一种快速成形技术,具有原料利用率高,生产周期短,以及可实现复杂程度高、大尺度、高精度部件打印的优势,可以克服钼因切削加工困难而导致的部件制备困难。当前,由于钼熔点高、很高的激光反射率、本征脆性且易氧化导致其焊接性差,属于难增材制造金属^[5]。近十年来,研究人员关于3D打印钼及其合金的主要研究方向为如何打印致密且无裂纹的样品。REBESAN等^[6]通过激光粉末床熔融制备了在20 μm 层厚下致密度为99.5%的纯钼,分析表明,裂纹的出现与氧化物的生成有关。ALINEJADIAN等^[5]通过重熔(LDS)成功在25 μm 层厚下制备了致密度位99%的纯钼样品,并且使用重熔的方式成功消除了裂纹。

为了制备无裂纹样品,不同学者采取了不同方案。KASERER^[7]通过向钼中加入碳使得钼合金化,产生的MoC细化了晶粒,制备出无裂纹样品,弯曲强度高达1180MPa。WANG^[8]团队通过EBSD表征不同样品扫描策略下的微观组织,发现产生裂纹的原因在于材料本征脆性和偏析的出现,通过优化扫描策略和降低氧含量来有效控制裂纹的萌生,并提出通过加支撑来减少热应力,从而实现无裂纹打印。当前,对于LPBF钼的力学性能主要在于抗压性能,如OEHLERKING^[9]成功制备了98%和99%致密度的纯钼和Mo-45t%Re(质量分数)合金,纯钼抗压强度达到390MPa,钼铌合金抗压性能达到1000MPa。

REBESAN等^[6]的研究中,纯钼沿打印方向的抗拉强度为340MPa,垂直打印方向的抗拉强度仅有40MPa,出现了明显的各项异性。

在本研究中,为提高打印效率,在高功率、高能量密度区间下通过正交试验开发30 μm 层厚纯钼打印工艺,并且研究了工艺参数对微观组织、硬度、压缩性能的影响。

2 试验条件及方法

2.1 原材料

本研究使用的钼原料是上海查田有限公司生产的射频等离子体致密化球形钼粉,化学成分见表1。粉末形貌如图1所示,采用JL-6000型激光衍射仪测得粉末粒径分布为 $D_{10}=11.2\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=26.80\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=52.91\mu\text{m}$,使用霍尔流量计(根据ASTM B213-20),测的粉末流动性为14.3s/50g。

表1 纯钼粉末的化学成分(质量分数)(%)

Mo	Si	Ni	Al	O	Fe	C	Ca	其他
> 99.9	< 0.005	< 0.001	< 0.002	< 0.018	< 0.005	< 0.0032	< 0.002	< 0.001

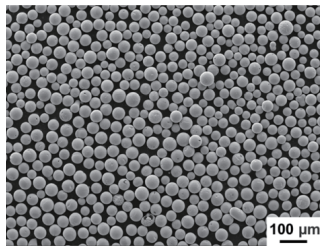


图1 纯钼粉末形貌

2.2 LPBF设备和试样制造

采用Electro-Optical Systems GmbH(EOS GmbH, 克赖灵, 德国)公司的EOS M290系统制备纯钼样品。M290机器配备400W的镜光纤激光器,波长为1064nm,高斯光斑直径为100 μm 。该过程在可控气氛(氩气)下进行,成形舱内氧气含量保持在500ppm(1ppm=10⁻⁶)以下,将M290平台预热至150 $^{\circ}\text{C}$,选用不锈钢(316L)作为基板。使用单激光扫描器以Stripe扫描策略,起始角度57 $^{\circ}$,层间旋转角度为67 $^{\circ}$ 。详细打印参数为:激光功率275~375W、扫描速度350~750mm/s、扫描间距40~120 μm 分别以20W、50mm/s、20 μm 的步长以混合正交参数设计打印125个10mm $\times$ 10mm $\times$ 5mm(W $\times$ L $\times$ H)正方体样品。

2.3 微观组织表征

样品致密度测试基于阿基米德排水法，测试仪器使用致密度自动测试天平May-D80（秒准仪器）。样品表征使用光学显微镜为SOPTOP IE500M。使用40kV/30mA下的Cu K α 辐射X射线衍射（XRD，DX-2700），扫描角度为5°~90°，采用0.02步长采样时间1s。X射线光电子能谱（XPS，ESCALAB 250Xi）用于确定摩擦表面钼元素的化合价。晶粒纹理特征使用配备有场发射扫描电子显微镜（FE-SEM）的EBSD分析，样品处理采用机械粗抛，后使用磷酸硫酸水溶液电解腐蚀，电位5V，电解腐蚀时间45s，EBSD数据由Aztecrcrystal软件处理。

2.4 力学性能测试

压缩测试使用CMT5305（美特斯，美国），压缩速度1mm/min，样品采用GB/T 7314—2017中短抗压试样，为保证试验有效性，每个参数下制备3个压缩试样进行单向拉伸试验。

3 结果与讨论

3.1 材料表征

（1）金相表征 通过混合正交试验方式打印125个纯钼样品，其中最优样品致密度为99.12%、硬度为206HV。为对比不同功率及能量密度对AM样品微观组织和性能的影响，表2展示其中2种不同工艺参数所得到的LPBF样品的致密度、硬度数据。图2所示为对样品平行于BD（Build Direction）方向的金相图像。两个样品均存在少量气孔，样品2表面产生了微观裂纹和圆形匙孔。由图2可看出，气孔的产生主要是由于打印过程中惰性气体未能逸出而导致的，过高的功率和体能量密度使得打印过程产生了更高的热应力，从而产生裂纹。

表2 不同参数下样品的致密度和硬度

项目	功率 /W	扫描速度 / (mm/s)	扫描间距 / μ m	体积能量密度 / (J/mm ³)	致密度 (%)	硬度 HV
样品1	325	600	80	225.69	99.12	186
样品2	370	450	80	342.59	98.72	197

裂纹是LPBF制备纯钼的主要缺陷之一，裂纹的产生会极大的影响材料的力学性能、腐蚀敏感性和疲劳寿命等。目前，纯钼LPBF制备易产生裂纹的原因主要与氧含量^[10]、热应力和材料本身脆性程度有

关。因此在LPFB制备中，通过降低热应力或氧含量是一种增强纯钼塑性降低裂纹的方式^[8]。如控制打印过程中成形舱氧含量、增加支撑以降低热应力或减少杂质输入，从而净化晶界，是一种提高纯钼塑性的一种可行的方法^[7]。

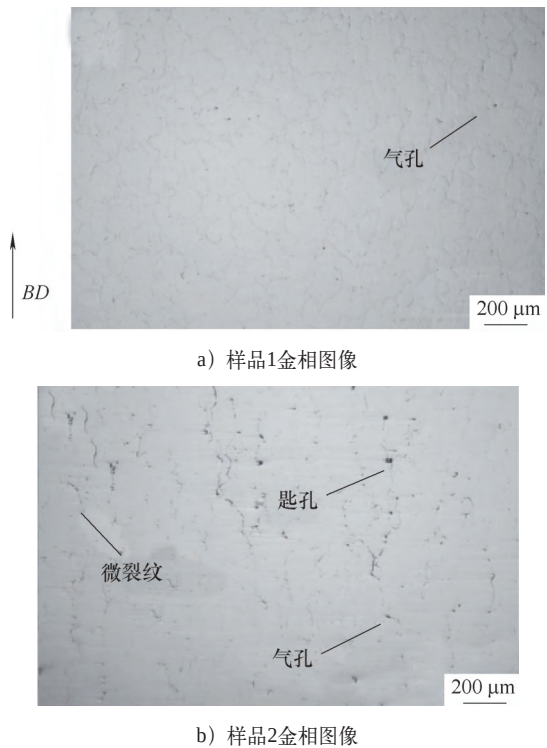


图2 块体样品平行于BD方向的金相图像

（2）工艺参数对晶体织构形成的影响 采用LPFB技术制备金属样品，由于快速冷却的特性，往往会在样品内部形成极大的热应力集中和择优取向^[11,12]，为了研究以不同工艺参数制造的纯钼样品的晶格畸变程度和纹理特征，对表2中的2个样品的底面和侧面分别进行了XRD测试和以构建方向进行了EBSD分析。

图3a、c所示为LPBF样品XOY面和XOZ面的XRD图像，LPBF纯钼均显示出了与标准纯钼卡片不同的峰比例，在将40.5°特征峰放大后发现了明显的峰偏移（见图3b、d），且不同参数下峰偏移程度不同。XOY面峰偏移角度在2.5°左右，样品1和样品2峰偏移程度相当，XOZ面峰偏移角度在2.5°左右，样品1和样品2峰偏移2°左右，且样品2的偏移量高于样品1。

XRD特征图谱的峰比例与标准XRD图谱产生差异表明，样品出现了择优取向^[13]，峰角度偏移表

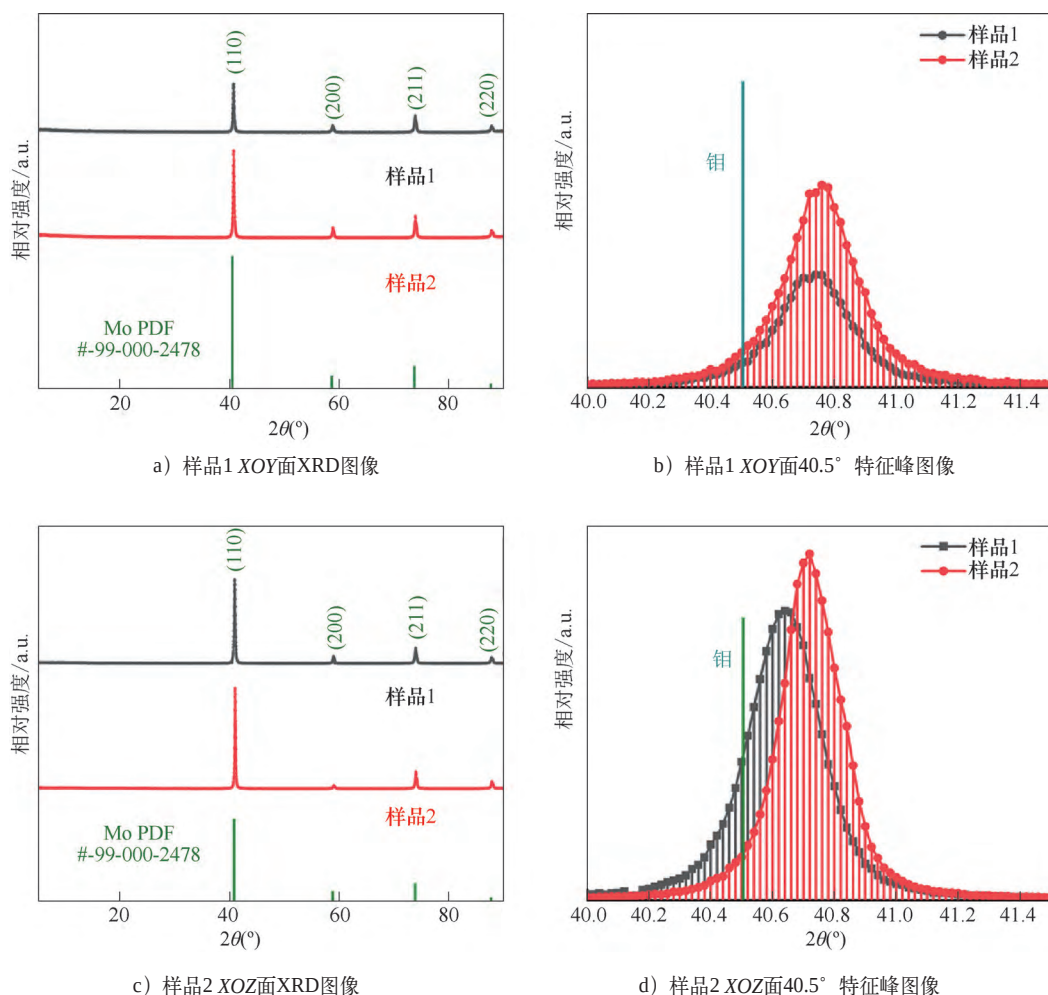


图3 LPBF纯钼的XRD图像

明, 纯钼样品产生了晶格畸变, 不同面的晶格畸变程度不同。LPBF的高能量密度输入和快速冷却的特性, 使样品发生了晶格畸变, 功率越大、能量密度越高, 点阵畸变的程度也就越大^[13], 因此可以通过调整工艺参数来控制样品的晶格畸变程度。

图4、图5所示为样品1和样品2XOY面和XOZ面的EBSD IPF图像及其标准极射赤面投影图。从图4a、b和图5a、b可知, 增材制造纯钼的组织结构表现出各向异性, 其XOY面和XOZ面分别呈现短小等轴和长条状柱状晶, 反映了LPBF样品的典型特征^[14]。从图4c、d和图5c、d可知, 纯钼样品在 $\perp BD$ 和 $\parallel BD$ 方向的组织中均观察到 $\{100\}$ (001) 组织, 其中 $\perp BD$ 方向组织强度较弱, 而 $\parallel BD$ 方向显示强组织, 且随着激光功率和体能量密度的提高, XOZ面变成随机组织。不同面的增材制造纯钼样品展示不同组织强度, 这与制备过程中的热传递和凝固机制

密切相关^[15], 在 $\parallel BD$ 方向, 由于熔化部分、已凝固部分与基板间温度梯度的显著差异, 因此柱状晶能够跨越多个熔池生长^[16]。在 $\perp BD$ 方向, 激光扫描的边缘温度低、中心温度高, 导致柱状晶由边缘向中心生长, 这解释了组织强度在不同方向上的差异。

3.2 力学性能

图6a所示为样品1和样品2的单向抗压试验应力应变图像, 图6b所示为LPBF纯钼的抗压强度及应变数值柱状图。样品1的抗压强度为566MPa, 屈服强度为446MPa, 应变率为20.77%, 样品2的抗压强度为527MPa, 屈服强度为435MPa, 伸长率为17.52%。不同参数力学性能的差异主要原因为孔隙率和裂纹, 样品2由于较高的激光功率和体能量密度, 使其有着较高的孔隙率和微观裂纹, 这大大增加了材料的脆性, 使其抗压强度和应变率均小于样品1^[17]。

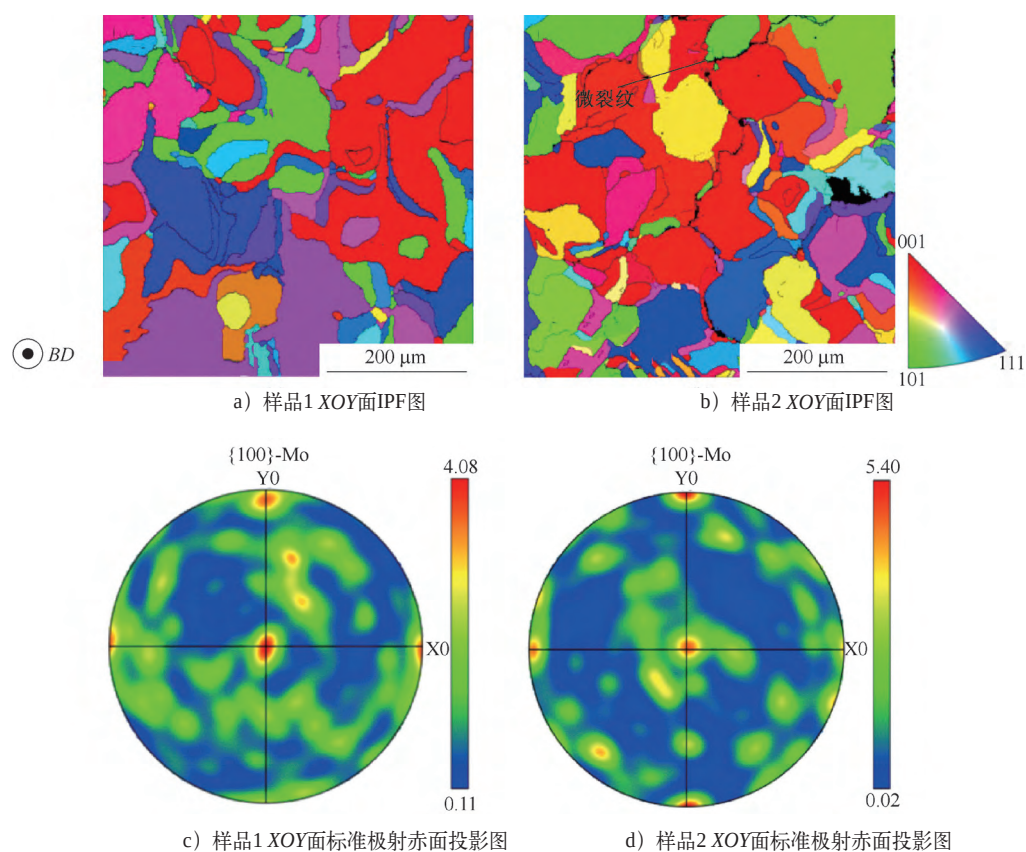


图4 样品1和样品2 XOY面EBSD图像和标准极射赤面投影图

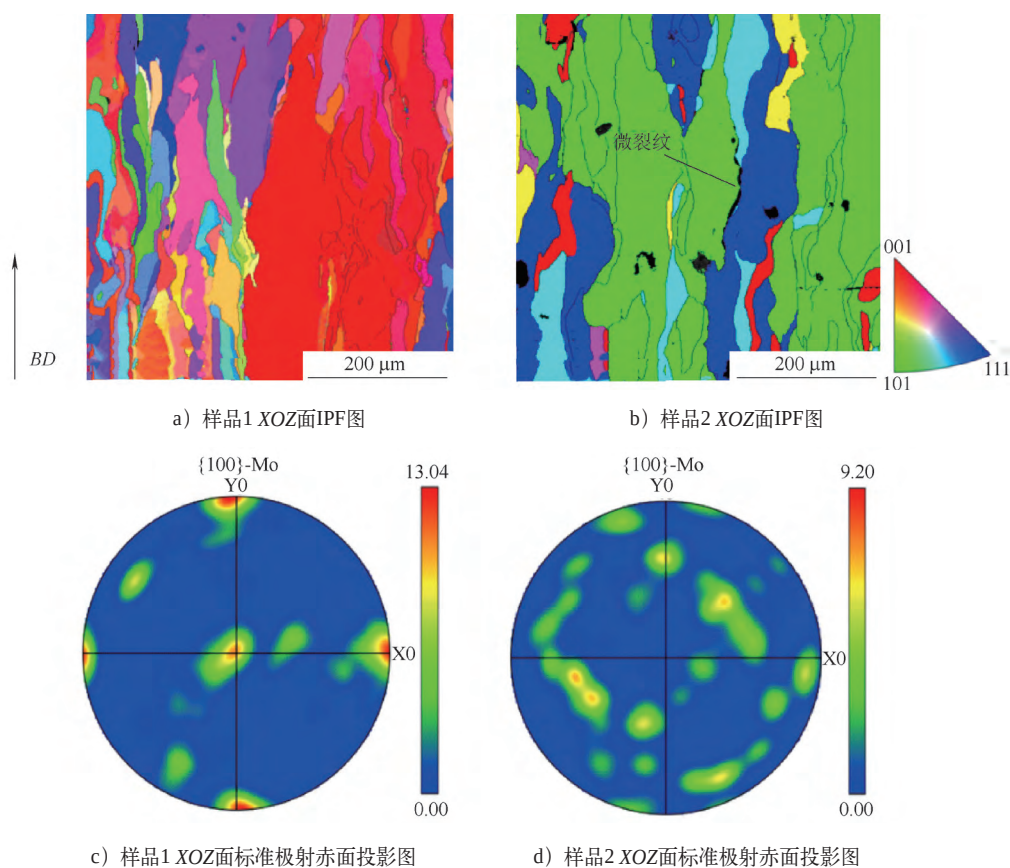
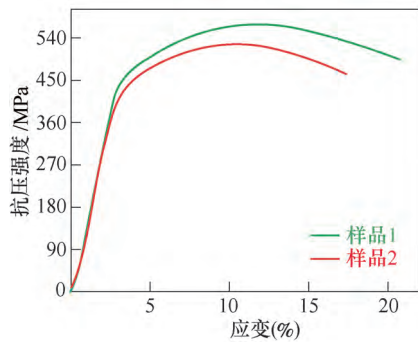
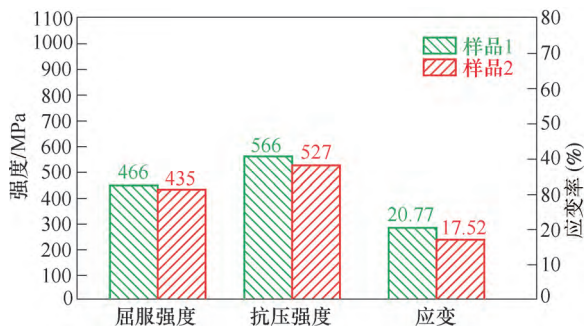


图5 样品1和样品2 XOZ面EBSD图像和标准极射赤面投影图



a) 样品1和样品2的应力应变曲线



b) 压缩强度及应变柱状图

图6 力学性能

4 结束语

本文研究使用LPFB技术,在高功率、高能量密度区间下,通过正交设计120余组工艺参数,成功在30 μ m层厚下制备99.21%高致密度样品,表征了材料的微观形貌并测试了试样的压缩性能。主要结果总结如下。

1) 30 μ m层厚需要更高的激光能量密度,功率在300W以上、混合扫描速度在600mm/s以下时,才能保证充分熔化粉末并形成致密试样。

2) 工艺参数对微观组织有着显著影响。过高的能量密度输入会使样品热应力过高而产生裂纹缺陷,使晶粒取向变得随机。过低的能量密度组织强度较高。同时,平行BD方向和垂直BD方向的平面均呈现{001} (100) 织构,且平行BD方向平面的织构强度高于垂直于BD方向平面。

3) 经过正交参数设计工艺优化后的纯钼样品最高抗拉强度达到566MPa,最大应变达到20.77%,虽然高激光功率和体能量密度可以使纯钼粉末充分熔化并致密,但过高的体能量密度会使材料出现孔隙和裂纹,从而降低材料塑性及抗压强度。

参考文献:

[1] SHABALIN I L. Ultra-High Temperature Materials

I: Carbon (Graphene/Graphite) and Refractory Metals[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2014.

[2] CHENG B, CHOU P, KIM Y-J. Evaluations of Mo-alloy for light water reactor fuel cladding to enhance accident tolerance[J]. EPJ Nuclear Sciences & Technologies, 2016 (2) : 5.

[3] LEE B-K, OH J-M, SHON I-J, et al. Influence of oxygen concentration on mechanical properties of molybdenum powder during sintering[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 14 (12) : 9029-9032.

[4] LEONHARDT T, CARLÉN J-C, BUCK M, et al. Investigation of mechanical properties and microstructure of various molybdenum-rhenium alloys: AIP Conference Proceedings[C]. New Mexico (USA): AIP, 1999: 685-690.

[5] ALINEJADIAN N, WWANG P, KOLLO L, et al. Selective laser melting of commercially pure molybdenum by laser rescanning[J]. 3D Printing and Additive Manufacturing, 2023, 10 (4) : 785-791.

[6] REBESAN P, BALLAN M, BONESSO M, et al. Pure molybdenum manufactured by laser powder bed fusion: Thermal and mechanical characterization at room and high temperature[J]. Additive Manufacturing, 2021, 47: 102277.

[7] KASERER L, BRAUN J, STAJKOVIC J, et al. Fully dense and crack free molybdenum manufactured by selective laser melting through alloying with carbon[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 84: 105000.

[8] WANG D, YU C, MA J, et al. Densification and crack suppression in selective laser melting of pure molybdenum[J]. Materials & Design, 2017, 129: 44-52.

[9] OEHLERKING F, STAWOVY M T, OHM S, et al. Microstructural characterization and mechanical properties of additively manufactured molybdenum and molybdenum alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 109: 105971.

[10] MUELLER A J, BIANCO R, BUCKMAN R W. Evaluation of oxide dispersion strengthened (ODS)

(下转第124页)

分数增强相的耐磨层制备。

2) 当送粉气体流量分别为4L/min、6L/min和8L/min时,耐磨层的增强相的体积分数分别为25%、40%和60%,耐磨损性能逐渐增加。

3) 送粉气体流量为8L/min的耐磨层由 α -Fe基体、 W_2C 和WC颗粒以及 Fe_3W_3C 析出相组成,具有较高的显微硬度,基体硬度 $\geq 1000HV$,增强相最高硬度达到了2385HV。

参考文献:

- [1] 郝建军, 占志国, 侯俊英, 等. 旋耕刀Fe/WC/CeO₂等离子堆焊层制备及其组织性能[J]. 农业工程学报, 2021, 37 (24): 1-8.
- [2] 赵建杰. 热喷涂硬质涂层旋耕刀具磨损性能研究[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2018.
- [3] XU L, SONG Z, LI M., et al. Self-grinding silage knife strengthened with Ni-WC alloy prepared by laser cladding[J]. Applied Sciences, 2021, 11 (21): 10236-10236.
- [4] 黄光灿, 郭纯, 李云, 等. 农机零部件表面修复及强化技术现状与展望[J]. 金属加工 (热加工), 2023 (5): 17-131.
- [5] XIA J, FENG Y, LING Z, et al. Influence of WC particle content of Fe-based powder-cored wire on microstructure and properties of plasma cladding reinforced layers[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 922: 166148.
- [6] WANG Y, HUANG Y, YANG L, et al. Microstructure and property of tungsten carbide particulate reinforced wear resistant coating by TIG cladding[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 100: 105598.
- [7] 王开明, 雷永平, 魏世忠, 等. WC含量对激光熔覆Ni基WC复合涂层组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2016, 37 (7): 172-179.
- [8] IDIR A, DELLORO F, YOUNES R, et al. Microstructure analysis and mechanical characterisation of NiWCrBSi coatings produced by flame spraying[J]. Metallurgical Research & Technology, 2022, 119 (4): 403.
- [9] 杜学铭, 卜智祥, 李爱农. 碳化钨条氧-乙炔火焰耐磨堆焊工艺的研究[J]. 船海工程, 2002 (2): 35-38.
- [10] 杜学铭, 卜智祥, 李爱农. 碳化钨条氧-乙炔火焰耐磨堆焊工艺的研究[J]. 船海工程, 2002 (2): 35-38.
- [11] JIANG R, MOSTAFAEI A, PAUZA J, et al. Varied heat treatments and properties of laser powder bed printed inconel 718[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 755: 170-180.
- [12] HIGASHI M, OZAKI T. Selective laser melting of pure molybdenum: Evolution of defect and crystallographic texture with process parameters[J]. Materials & Design, 2020, 191: 108588.
- [13] ZHANG Z, SUN J, XIA J, et al. Anisotropic response in corrosion behavior of laser powder bed fusion Al-Mn-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Corrosion Science, 2022, 208: 110634.
- [14] 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.
- [15] WEI H L, MAZUMDER J, DEBROY T. Evolution of solidification texture during additive manufacturing[J]. Scientific Reports, 2015, 5 (1): 16446.
- [16] BOUSSINOT G, APEL M, ZIELINSKI J, et al. Strongly out-of-equilibrium columnar solidification during laser powder-bed fusion in additive manufacturing[J]. Physical Review Applied, 2019, 11 (1): 014025.
- [17] GHAYOOR M, LEE K, HE Y, et al. Selective laser melting of 304L stainless steel: Role of volumetric energy density on the microstructure, texture and mechanical properties[J]. Additive Manufacturing, 2020, 32: 101011.

MW 20240309

MW 20240309

(上接第119页)

molybdenum and molybdenum-rhenium alloys[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, 18 (4-5): 205-211.

- [11] JIANG R, MOSTAFAEI A, PAUZA J, et al. Varied heat treatments and properties of laser powder bed printed inconel 718[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 755: 170-180.
- [12] HIGASHI M, OZAKI T. Selective laser melting of pure molybdenum: Evolution of defect and crystallographic texture with process parameters[J]. Materials & Design, 2020, 191: 108588.
- [13] ZHANG Z, SUN J, XIA J, et al. Anisotropic response in corrosion behavior of laser powder bed fusion Al-Mn-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Corrosion Science, 2022, 208: 110634.
- [14] 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.

- [15] WEI H L, MAZUMDER J, DEBROY T. Evolution of solidification texture during additive manufacturing[J]. Scientific Reports, 2015, 5 (1): 16446.
- [16] BOUSSINOT G, APEL M, ZIELINSKI J, et al. Strongly out-of-equilibrium columnar solidification during laser powder-bed fusion in additive manufacturing[J]. Physical Review Applied, 2019, 11 (1): 014025.
- [17] GHAYOOR M, LEE K, HE Y, et al. Selective laser melting of 304L stainless steel: Role of volumetric energy density on the microstructure, texture and mechanical properties[J]. Additive Manufacturing, 2020, 32: 101011.