激光重熔工艺对粉末床熔融纯钼组织及力学性能的影响

龙绍军[1, 2, 4]，何勇[1, 3, 4]，段骞[2]，李元峰[1, 4]，黄国亮[2]，黄科[2, 4]，孙超[1, 4]，刘颖[2, 4]

1.中国核动力研究设计院核燃料元件及材料研究所　四川成都　610213
2.四川大学材料科学与工程学院　四川成都　610065
3.中国核动力研究设计院核反应堆技术全国重点实验　四川成都　610213
4.核能增材制造实验室　四川成都　610213

摘要：由激光粉末床熔融（LPBF）成形的纯钼材料普遍存在着致密度低、孔隙缺陷多的问题，对其宏观力学性能具有较大影响。重熔作为LPBF工艺中常见的扫描策略，对提高难熔金属的致密度、改善其力学性能具有重要作用。采用重熔与未重熔工艺分别获得了纯钼试样，研究了两种工艺试样的微观组织与力学性能差异，通过对比致密度、缺陷、微观组织以及维氏硬度与拉伸性能，揭示了重熔工艺对LPBF纯钼成形质量的影响规律及作用机制。结果表明：重熔后缺陷明显减少，致密度得到了显著提高，晶粒增大，平行于成形方向的硬度提高、强度降低、断后伸长率增加，为增材制造金属钼及其合金的性能调控提供了参考。

关键词：激光粉末床熔融；钼金属；重熔工艺；微观组织；力学性能

The influence of laser remelting on the microstructure and mechanical properties of molybdenum manufactured by powder bed fusion

LONG Shaojun[1, 2, 4], HE Yong[1, 3, 4], DUAN Qian[2], LI Yuanfeng[1, 4], HUANG Guoliang[2], HUANG Ke[2, 4], SUN Chao[1, 4], LIU Ying[2, 4]

1. Institute of Nuclear Fuel Component and Materials Research, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, Sichuan, China
2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China
3. National Key Laboratory of Nuclear Reactor Technology, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, Sichuan, China
4. Nuclear Power Additive Manufacturing Laboratory, Chengdu 610213, Sichuan, China

Abstract: Pure molybdenum materials fabricated by Laser Powder Bed Fusion (LPBF) generally suffer from low density and porosity defects, which significantly affect their mechanical properties. As a common scanning strategy in the LPBF process, remelting plays an important role in improving the density and mechanical properties of refractory metals. This study investigates the differences in microstructure and mechanical properties between

基金项目：中国核动力研究设计院联合基金（HG2023163，HG2022173）。
第一作者：龙绍军，高级工程师，工学硕士，主要从事核燃料循环与材料研究，获国防科技进步二等奖2项，E-mail：saojunlong22@163.com。

pure molybdenum formed by remelted and non-remelted processes. By comparing density, defects, microstructure, Vickers hardness, and tensile properties, the influence of the remelting process on the formation quality of molybdenum and its mechanism are comprehensively analyzed. The results show that, the defects are significantly reduced and the density is markedly increased after remelted. The grain size and Vickers hardness parallel to the building direction are also increased. Meanwhile, the strength is decreased, but the elongation after fracture is increased. The research results provide a reference for the performance regulation of additively manufactured molybdenum and its alloys.

Keywords: laser powder bed fusion; molybdenum metal; remelting process; microstructure; mechanical properties

1 序言

钼及钼合金因具有良好的热物理性能、高温力学性能，所以在高温快中子反应堆[1-3]、聚变堆[4]、航天器的高温部件、风洞喷嘴[5]及医疗植入[6]等领域具有良好的应用前景。同时该材料还具有高熔点、高硬度和高韧脆转变温度等特点，导致其加工成形难度较大[7]。目前，工业生产中首先通过熔炼或粉末冶金制备获得坯料，然后配合后续的压力加工、机械加工制备成型材，进一步通过焊接等连接方式制备成复杂构件[8]。然而，以熔炼制备的合金锭晶粒往往粗大，而粉末冶金通常会引入其他杂质且易于析出脆性第二相[9]。同时钼较高的韧脆转变温度，会导致其轧制成形温度较高，使得钼基构件的后续加工非常困难[10]。此外，其焊接性差，焊缝极易出现晶粒粗化、氧化脆化，还易形成气孔、微裂纹等缺陷，因此难以通过焊接方式制备高性能的钼基复杂构件。以上因素均阻滞了钼基构件的研制进程及应用推进。

激光粉末床熔融（LPBF）是一种广泛应用的金属增材制造技术，通过高能激光束熔化金属粉末，逐层凝固叠加形成三维构件，在难熔合金复杂构件的制造方面具有独特的优势[11]。然而，钼的高熔点、易氧化特性对LPBF技术也提出了很高的要求。同时，钼对于常见的1064nm激光的反射率高达70%~80%，属于难增材制造金属[12]。目前，国内外对金属钼的增材制造技术研究主要集中在提升致密度、减少缺陷以及提升力学性能等方面。德国于利希研究中心FAIDEL等[13]发现，若要提高LPBF成形纯钼的致密度，则需通过更高的激光功率或更低的层厚来增大体能量密度，进而提高成形致密度。因斯布鲁克大学BRAUN等[14]研究发现，钼打印产生的裂纹及孔隙等缺陷主要由氧杂质引起。清华大学WANG等[15]使用LPBF成功制备了相对密度达99.1%的纯钼样品，并认为熔池断开而发生的球化是导致致密度下降的主要原因。另外，也有部分学者通过成分优化实现高性能钼合金的制备。KASERER等[16]通过向Mo粉中添加w_C=0.45%粉末，制备出了近全致密的Mo-C合金，且没有裂纹。

基于以上研究结果，突破钼基材料现有制备技术的瓶颈，探索新型工艺技术，提升材料综合性能，降低研制成本，是当前钼基材料研究的一个重要命题。重熔工艺是激光粉末床熔融常见的一种扫描策略，已被发现具有消除缺陷[17]、提高致密度、改善组织形貌[18]和强化力学性能[19]等作用。因此，本文主要研究重熔工艺对钼金属致密度、组织形貌和力学性能的影响机制，为重熔工艺在激光粉末床熔融难熔钼中的应用提供理论指导。

2 试验材料及方法

2.1 试验原材料

本研究所采用的纯Mo球形粉末原材料的微观形貌如图1所示。使用激光粒度仪（JL-6000）对粉末

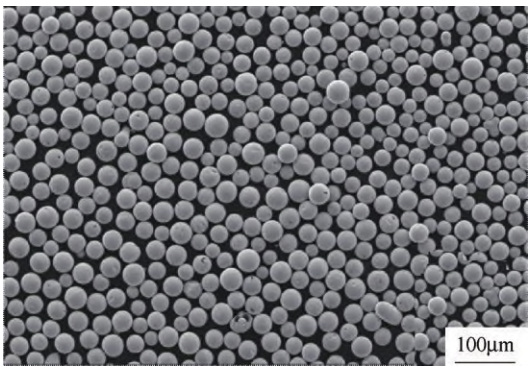


图1 Mo球形粉末形貌

进行粒径分布测试，结果如图2所示，粉末平均粒径为26.80μm；使用霍尔流速计（LGD-1002BL）测得粉末流动性为14.3s/50g；使用X射线衍射仪（DX-2700）表征粉末的物相组成，结果如图3所示，粉末中存在奥氏体相，密排面为（110），是典型的体心立方（BCC）结构。

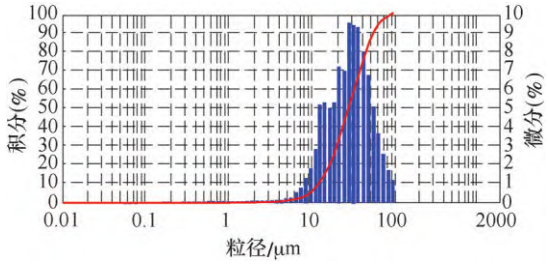


图2　Mo球形粉末粒度分布

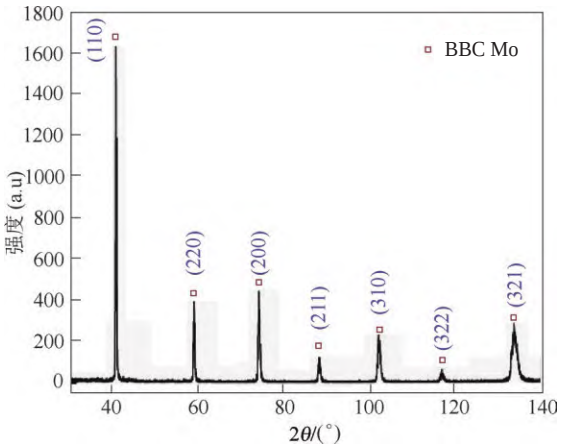


图3　Mo球形粉末X射线衍射图

2.2　成形方法

材料成形试验在激光选区熔融设备HBD-80D上进行，成形过程如图4所示。图4展示了重熔与未重熔工艺的扫描路径：在单层铺粉内，每铺一次粉，重熔工艺的激光在常规扫描路径上扫描两次，而未重熔工艺的激光只扫描一次。

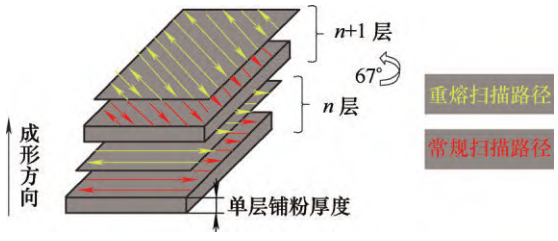


图4　成形过程

本文在研究过程中，首先利用未重熔工艺在较大范围内进行工艺窗口参数的选取，然后重点规划7个工艺参数进行重熔与未重熔工艺的对比分析，本文材料成形的主要工艺参数见表1。

表1　主要工艺参数

参数类型	扫描速度 v/（mm/s）	扫描间距 h/μm	激光功率 P/W	层厚 t/μm	层间旋转角/（°）	体积能量密度 VED/（J/mm^3）
参数范围	100～300	80～100	230～320	20	67	500～1500
工艺1	200	80	230	20	67	718.75
工艺2	200	80	290	20	67	906.25
工艺3	200	80	320	20	67	1000.00
工艺4	200	80	270	20	67	843.75
工艺5	200	80	280	20	67	875.00
工艺6	200	80	300	20	67	937.50
工艺7	150	80	290	20	67	1208.33

2.3　测试方法

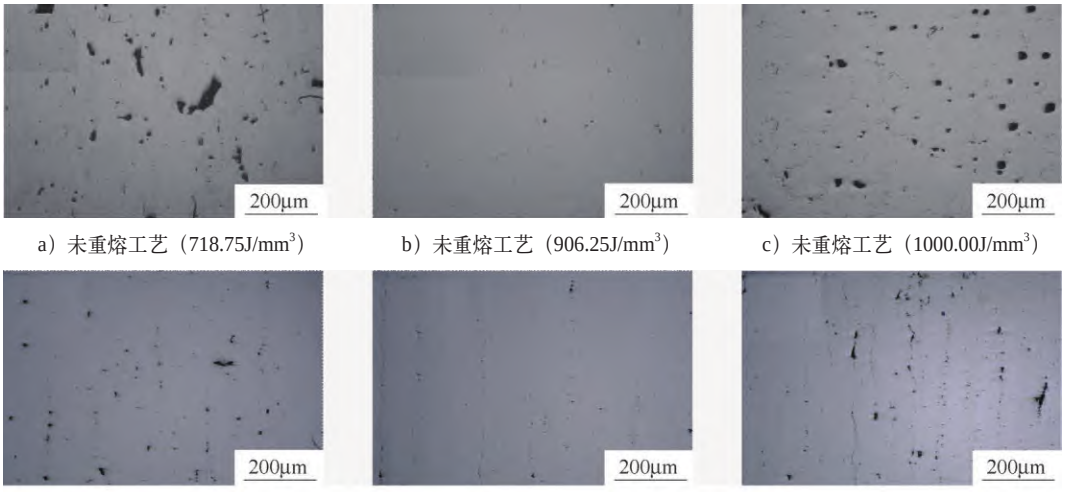
打印完成后，采用金相显微镜（SOPTOP IE500M）观察样件的金相组织与孔隙缺陷，用于初步评价成形质量。密度测试采用阿基米德排水法原理，通过秒准科仪智能致密度测试仪（MAY-ME204E）测量试块的密度并获得致密度结果。使用全自动维氏硬度仪（Via-S）测试维氏硬度。采用高通量测试平台[20]进行室温拉伸性能测试。采用扫描电子显微镜（Zeiss Gemini 300）进行力学测试完成后断口的表征及电子背散射衍射（EBSD）表征。

3　结果及分析

3.1　金相与密度

选用718.75J/mm^3、906.25J/mm^3、1000.00J/mm^{3}三种不同体积能量密度对应的工艺参数（工艺1~工艺3），制备获得的未重熔与重熔工艺试样的金相图如图5所示，其致密度结果见表2。由图5a、d可看出，在体积能量密度为718.75J/mm^{3}时，未重熔成形件内部存在较大的不规则孔隙与未熔颗粒，重熔后孔隙体积减小，未熔现象得到了显著改善，致密度明显提升，该现象表明体积能量输入不足导致的未熔合缺陷[21]，经过重熔能量再次输入而得到明显改善。当体积能量密度为906.25J/mm^{3}时（见图5b、e），未重熔、重熔金相中缺陷明显减少，缺陷形貌由不规则转变为圆形孔，主要由少许气孔构成，这是由于打印过程中保护气体夹杂在熔池中残留形成[21]。在该能量密度下，重熔前材料的致密度已达到理想状态，当重熔过程中能量再次输入时，气孔难以继续消除，相反由于过量的能量输入

导致了少量微裂纹出现，因此致密度有降低趋势。当体积能量密度进一步提高至1000.00J/mm^{3}时（见图5c、f），未重熔样品中产生大量圆形匙孔，这是过高的能量输入导致粉末飞溅和气化反冲，使得铺粉不均；重熔后匙孔数量减少，但是产生了沿晶界分布的微裂纹，熔池凝固收缩及热应力而产生了裂纹[21]。表2的致密度测试结果也与金相分析结果一致。



a）未重熔工艺（718.75J/mm^3）　b）未重熔工艺（906.25J/mm^3）　c）未重熔工艺（1000.00J/mm^3）

d）重熔工艺 （718.75J/mm^3）　e）重熔工艺 （906.25J/mm^3）　f）重熔工艺（1000.00J/mm^3）

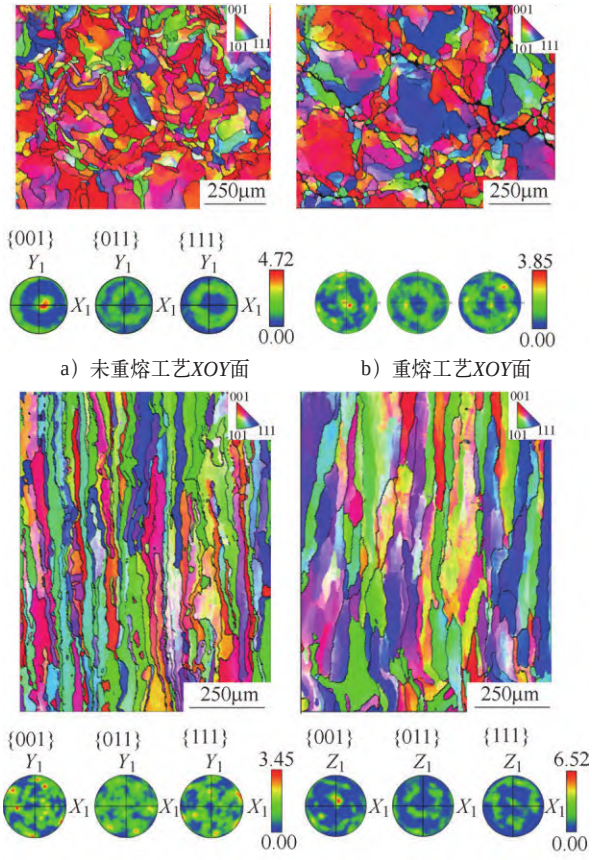
图5　平行于成形方向金相

表2　不同体积能量密度成形件的致密度

体积能量密度 /（J/mm^3）	未重熔工艺致密度（%）	重熔工艺 致密度（%）
718.75	94.12	97.24
906.25	99.56	99.36
1000.00	96.92	98.73

3.2　微观组织分析

进一步对未重熔、重熔两种扫描策略试样的晶粒形状、尺寸以及晶粒择优取向进行对比分析，选取体积能量密度为906.25J/mm^{3}的打印试样的*XOY*、*XOZ*面进行EBSD表征，结果如图6所示。在LPBF成形过程中，由于金属粉末发生了快速熔化与凝固，易形成择优取向[22]。从图6a、b中可观察到，*XOY*面的晶粒形貌主要为等轴晶，且存在沿<100>方向的织构，在大角度晶界处还出现了微裂纹。对比结果可知，经过重熔后，*XOY*织构强度有所下降，极密度从4.77降低至3.45，但织构方向未变。此外，由于热输入量增加，晶粒长大的驱动力变大，晶粒尺寸增大。图6c、d显示了*XOZ*面的EBSD结果，沿成形方向组织主要为粗大柱状晶粒，具有明显的外延生长特征。重熔前后织构类型、织构强度均发生了



a）未重熔工艺*XOY*面　b）重熔工艺*XOY*面

c）未重熔工艺*XOZ*面　d）重熔工艺*XOZ*面

图6　不同成形面上的EBSD结果（*VED*=906.25J/mm^3）

变化，未重熔试样织构为<111>方向，重熔后织构变为<100>方向，且织构强度有较大上升，从3.45提高到了6.51。对比*XOY*截面和*XOZ*截面的IPF图可以发现，微观组织具有明显的各向异性，而重熔后晶粒尺寸明显增大。

进一步将该试样的大小角度晶界分布和晶粒尺寸分布进行统计，如图7所示。由于*XOZ*面晶粒外延生长而呈现出明显的柱状晶形貌，因此*XOZ*面比*XOY*面的平均晶粒尺寸更大。未重熔情况下，*XOZ*面与*XOY*面的平均晶粒尺寸分别为43.1μm和

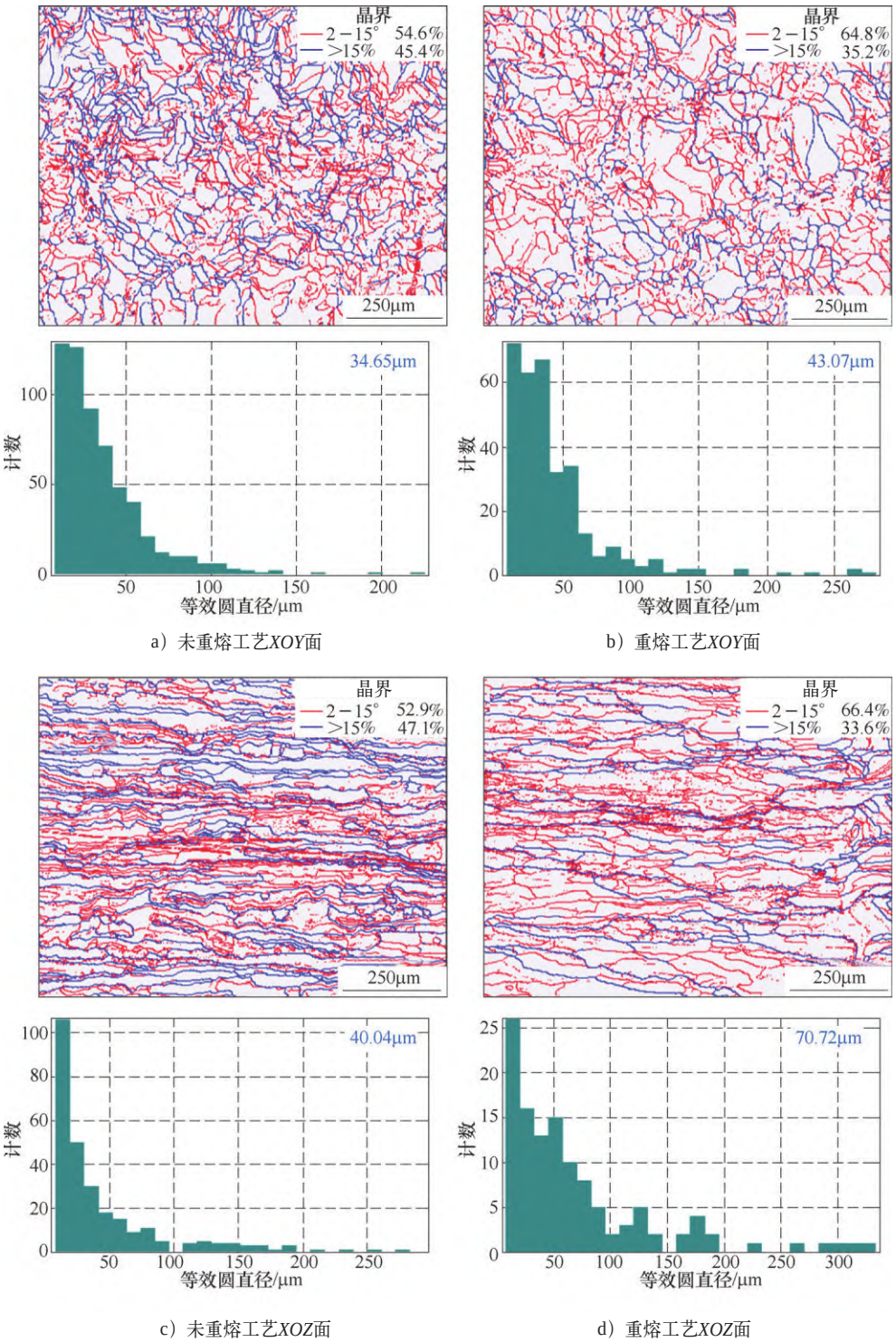
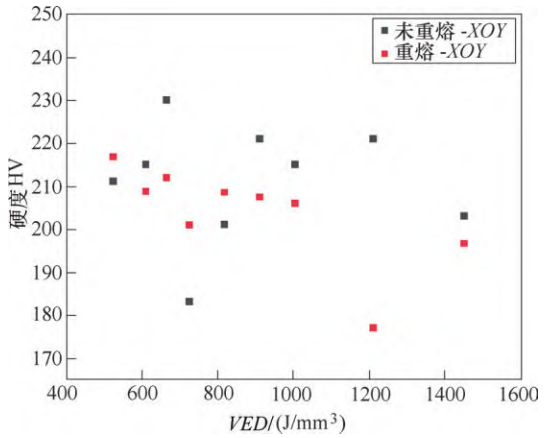


图7　不同成形面上的大小角晶界与晶粒尺寸分布（VED = 906.25J/mm^3）

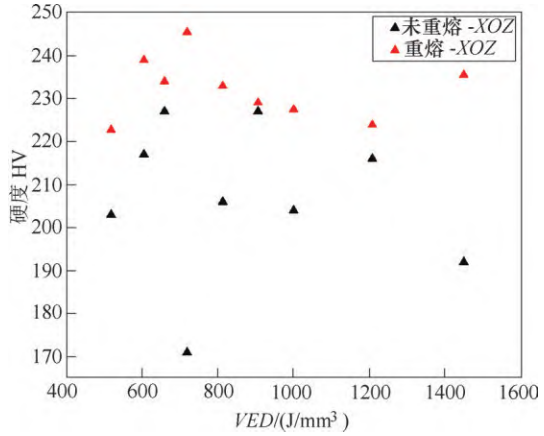
34.6μm；重熔后，由于热输入量增加，晶粒长大更加明显，导致平均晶粒尺寸分别增大至70.7μm和44.0μm。

3.3 维氏硬度分析

将能量密度为500～1500J/mm^{3}范围内所有工艺参数获得试样的维氏硬度进行统计对比，结果如图8所示。未重熔工艺成形件*XOY*面和*XOZ*面维氏硬度相近（200～230HV）。重熔后，同参数*XOY*面维氏硬度小幅度下降（195～215HV）；*XOZ*面硬度有所提升，达到220～240HV。总体上能量密度在800～1000J/mm 范围内两种工艺的*XOY*面和*XOZ*面维氏硬度分散度较低。当体积能量密度＜800J/mm^{3}时，因能量输入不足，所以对未熔合缺陷影响较大；当体积能量密度＞1000J/mm^{3}时，因能量输入过高，所以对热裂缺陷影响较大，造成测试结果分散度较高。*XOY*面维氏硬度降低，一方面由于重熔后织构强度下降，另一方面因为重熔后热输入增大，热应力微裂纹相对增多，在室温脆性下，测试过程中压头施加载荷的位置恰好位于薄弱的晶界或者缺陷附近，会产生开裂，致使压痕面积增大，导致维氏硬度测量值下降；而*XOZ*面重熔后织构方向改变且强度增大，因此硬度也有所提升。



a）*XOY*面



b）*XOZ*面

图8 不同体积能量密度下试样的维氏硬度

3.4 室温拉伸性能分析

对体积能量密度为840～1210J/mm^{3}内未重熔、重熔工艺的成形件进行室温拉伸试验，其工程应力-应变曲线如图9所示。LPBF制备的纯Mo没有明显的屈服点，屈强比较高，曲线过了最大应力后立即下降，反映出塑性变形能力较差。未重熔试样的断口形貌如图10a所示，结果呈现河流花样和解理台阶，是典型的脆性解理断口特征[23]。当能量密度相同时，重熔后强度有小幅度下降，断后伸长率有一定提升。这是由于重熔后晶粒变大，因此在拉伸过程中裂纹优先在较弱的晶界处发生并沿晶界扩展（见图10b），而部分粗大的、几乎贯穿整个成形件的柱状晶持续发生变形，最后断裂[24, 25]。

*XOZ*面不同滑移系的施密特因子统计结果如图11所示。其中，{110}<111>、{112}<111>、{123}<111>是金属Mo的主要滑移系，未重熔和重熔的平均施密特因子分别为0.4585和0.4731，因此在拉伸过程中重熔后试样的滑移系更容易被激活[23]，导致强度偏低，韧性提高。

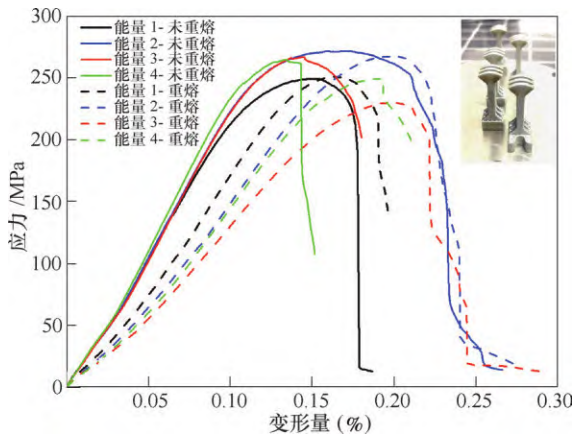
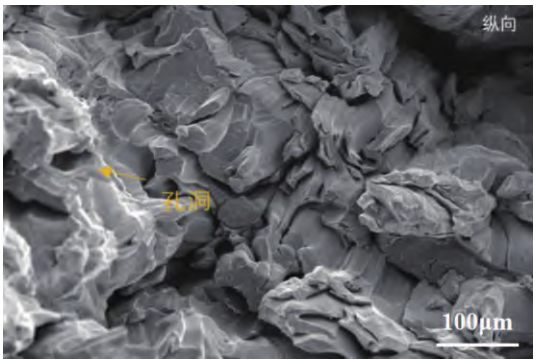


图9 未重熔、重熔试样拉伸试验应力-位移曲线

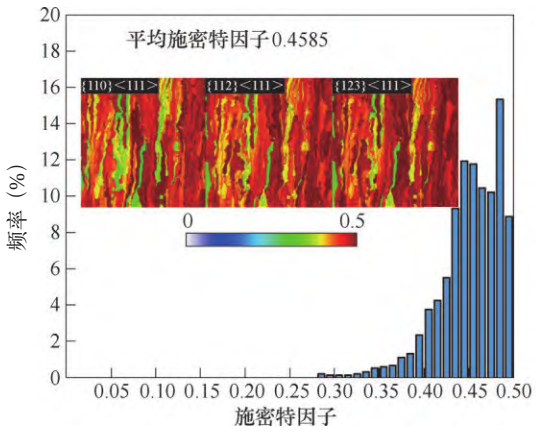
注：能量1为843.75J/mm^3，能量2为875.00J/mm^3，能量3为937.50J/mm^3，能量4为1208.33J/mm^3。

a）未重熔

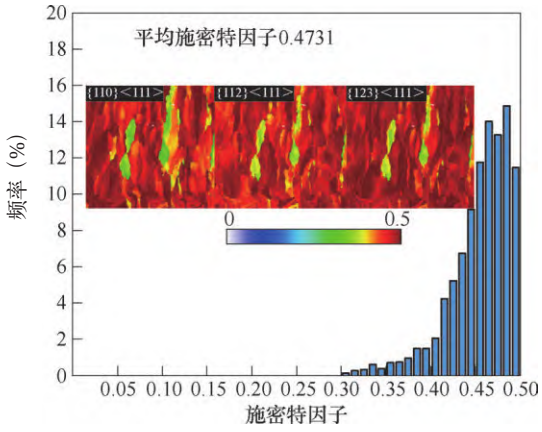


b）重熔

图10　试样拉伸断口形貌（能量3为937.50J/mm^3）



a）未重熔



b）重熔

图11　*XOZ*面施密特因子统计结果（能量3为937.50J/mm^3）

4　结束语

本文使用LPBF技术制备了不同体积能量密度下的未重熔与重熔工艺纯Mo样品，对比分析了缺陷类型、组织形貌与力学性能，获得主要结论如下。

1）成形过程中，较低能量密度下容易形成未熔合粉末与不规则孔洞；在过高能量密度下容易形成匙孔与微裂纹，900J/mm^{3}左右能量密度下所得试样金相结果良好，缺陷较少。

2）重熔工艺可以显著减少未熔合与匙孔等孔洞类缺陷，但在高能量密度下会加剧微裂纹的产生，重熔后由于热输入量增加，因此晶粒尺寸增大。

3）试样垂直于成形方向的平面呈等轴晶形貌，存在<100>方向的织构；平行于成形方向的平面呈柱状晶形貌，未重熔试样织构为<111>方向，重熔后织构变为<100>方向。

4）未重熔纯Mo成形件硬度各向异性较小，硬度在200～230HV之间。重熔后，*XOY*面维氏硬度略有下降，而*XOZ*面维氏硬度却有提升。重熔后纯Mo试样的平均施密特因子与断后伸长率有一定提升。

参考文献：

[1] 董帝，黄洪涛，熊宁，等. 钼及钼合金在核反应堆中的应用[J]. 中国钼业，2018，42（4）：6-13.

[2] 黄洪涛，王卫军，钟武烨，等. 钼铼合金在空间核电源中的应用性能研究进展[J]. 原子能科学技术，2020，54（3）：505-511.

[3] 邱玺，高士鑫，李权，等. 热管反应堆用钼铼合金的研究进展[J]. 材料导报，2023，37（2）：101-109.

[4] CHEN M，ROSZELL J，SCOULLOS E V，et al. Effect of temperature on the desorption of lithium from molybdenum (110) surfaces：Implications for fusion reactor first wall materials[J]. The Journal of Physical Chemistry B，2016，120（26）：6110.

[5] SCHNEIBEL J H，FELDERMAN E J，Ohriner E K. Mechanical properties of ternary molybdenum-rhenium alloys at room temperature and 1700K[J]. Scripta Materialia，2008，59（2）：131-134.

[6] REDLICH C，QUADBECK P，THIEME M，et al. Molybdenum-A biodegradable implant material for structural applications[J]. Acta Biomaterialia，2020，

104：214-251.

[7] YAN A，ATIF A M，WANG X，et al. The microstructure and cracking behaviors of pure molybdenum fabricated by selective laser melting[J]. Materials，2022，15（18）：6230.

[8] ALINEJADIAN N，WANG P，KOLLO L，et al. Selective laser melting of commercially pure molybdenum by laser rescanning[J]. 3D Print Addit. Manuf.，2023，10（4）：785-791.

[9] LEE B，OH J，SHON I，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.

[10] LEONHARDT T，CARLÉN J C，BUCK M，et al. Investigation of mechanical properties and microstructure of various molybdenum-rhenium alloys: Space Technology and Applications International Forum - 1999, Pts One and Two[Z]. ElGenk M S：STAIF99，1999：458，685-690.

[11] 段骞，何勇，王仁全，等. 激光粉末床熔融纯钼组织及性能研究[J]. 金属加工（热加工），2024（6）：114-119，124.

[12] ALINEJADIAN N，WANG 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.

[13] FAIDEL D，JONAS D，NATOUR G，et al. Investigation of the selective laser melting process with molybdenum powder[J]. Additive Manufacturing，2015（8）：88-94.

[14] BRAUN J，KASERER L，STAJKOVIC J，et al. Molybdenum and tungsten manufactured by selective laser melting: Analysis of defect structure and solidification mechanisms[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials，2019，84：104999.

[15] 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.

[16] 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.

[17] ABOULKHAIR N T，EVERITT N M，ASHCROFT I，et al. Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing，2014（1-4）：77-86.

[18] LIU B，LI B，LI Z. Selective laser remelting of an additive layer manufacturing process on AlSi10Mg[J]. Results in Physics，2019，12：982-988.

[19] ZHOU K，CUI D，CHAI Z，et al. In-situ tailoring microstructures to promote strength-ductility synergy in laser powder bed fusion of NiCoCr medium-entropy alloy[J]. Additive Manufacturing，2023，66：103443.

[20] HUANG K，KAIN C，DIAZ-VALLEJO N，et al. High throughput mechanical testing platform and application in metal additive manufacturing and process optimization[J]. Journal of Manufacturing Processes，2021，66：494-505.

[21] 刘文彬，莫仕栋，谢月光，等. 热等静压消除金属增材制造构件孔隙的研究进展[J]. 材料研究与应用，2021，15（3）：287-296.

[22] 肖湘睿，陈荐，周立波，等. 激光选区熔化制备Ti-15Mo合金微观结构和力学性能的各向异性[J]. 机械工程材料，2024，48（3）：14-22.

[23] 牛荣梅，张国君，孙军，等. 纯钼微观断裂过程的扫描电镜原位观察[J]. 稀有金属材料与工程，2006，35（4）：559-561.

[24] LIU Z，ZHAO Z，LIU J，et al. Anisotropy in microstructure and tensile properties of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe produced via additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering：A，2020，798：140093.

[25] CARROLL B E，PALMER T A，BEESE A M. Anisotropic tensile behavior of Ti-6Al-4V components fabricated with directed energy deposition additive manufacturing[J]. Acta Materialia，2015，87：309-320.

MW 20240705