

# 选区激光熔化 Mar-M509 合金成形性能及 热处理工艺研究

刘逸<sup>1</sup>, 闵师领<sup>1</sup>, 熊孝经<sup>2</sup>, 侯娟<sup>1</sup>

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200082)

(2. 季华实验室, 广东 佛山 528000)

**摘要:** 针对选区激光熔化 (SLM) 成形 Mar-M509 合金进行了打印工艺参数优化, 得到孔隙和微裂纹较少的优化工艺参数。并设计固溶、固溶+时效 2 种热处理制度, 研究热处理对显微组织及力学性能的影响。与直接打印态样品相比, 热处理主要导致 2 种析出相的产生, 亮白色近圆形富 Cr-Co 碳化物颗粒和暗灰色不规则长条形富 Ta-W 碳化物。室温拉伸试验结果表明, 沉积态样品表现出高的抗拉强度和屈服强度, 固溶热处理后的抗拉强度降低 500 MPa, 固溶+时效处理后抗拉强度下降约 350 MPa。造成强度降低的主要原因是热处理过程中发生了晶粒粗化和残余应力消除。固溶处理后样品中析出物以富 Cr-Co 碳化物为主, 少量大尺寸 Ta-W 碳化物沿晶界析出。固溶+时效处理后 Ta-W 碳化物含量增加, 以沿晶界和晶内 2 种方式存在。热处理后材料塑性未得到改善, 2 种热处理制度均导致产生大量沿晶界析出的碳化物, 推测会对材料塑性产生不利影响。为了改善 SLM Mar-M509 的强度和塑性, 需通过热处理工艺对析出碳化物的尺寸和分布进一步调控。

**关键词:** 选区激光熔化; Mar-M509; 工艺参数优化; 热处理; 力学性能

**中图分类号:** TG146.1<sup>+</sup>6; TG132.3<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2022)09-3473-09

选区激光熔化 (selective laser melting, SLM) 是一种以金属粉末为原料, 通过高功率激光使粉末逐层熔化从而堆叠成形的增材制造技术<sup>[1]</sup>, 成形原理见文献[2]。这一概念自 20 世纪 90 年代提出以来, 因具有高设计自由度、高复杂构件成形能力、低成本等优势从而能满足产品小批量生产, 成为当下增材制造技术快速发展过程中应用最广泛的一种增材制造技术<sup>[2]</sup>。

Mar-M509 合金 (以下简称 MM509 合金) 是一种固溶强化型钴基高温合金, 主要成分为 Co、Cr、Ni、W 4 种元素, 以奥氏体相为基体并含有共晶、块状以及文字状的碳化物<sup>[3]</sup>, 在 20 世纪 60 年代由美国马丁金属公司研发, 主要应用于现代燃气轮机的导向叶片等各种零部件中<sup>[4-6]</sup>。该合金具有优良的耐高温腐蚀、抗氧化、抗蠕变等性能, 在高温结构材料以及高端航空制造业领域上均具有广阔的应用前景<sup>[7]</sup>。

MM509 合金在国内的同类产品牌号为 K6509。北京航空材料研究院张强等人<sup>[7]</sup>本世纪初将其成功研制时, 即发现 K6509 相比传统的 K640 钴基高温合金拥有更优异的力学与物理性能。钴基高温合金的传统加工方式为

铸造成形, 具有工序复杂、作业环境差等局限性, 并易产生气孔、夹砂、浇不足等较难控制的缺陷, 使得铸造成形合金零部件的利用率通常较低。SLM 成形技术的出现充分发挥增材制造的利用率高、周期较短、能制造较复杂零件等特殊优势<sup>[8]</sup>, 极大地降低钴基高温合金零件的制造成本并提升成形质量。

工艺参数对 SLM 打印成形合金零部件的精度以及成型质量具有重要影响<sup>[9]</sup>。不当的工艺参数设置会导致成形件出现孔隙、开裂、未熔合、翘曲等制造缺陷<sup>[10]</sup>。这方面已开展较多研究, 如许佳玉等<sup>[11]</sup>发现改变扫描间距可使 SLM 成形 Inconel 738 合金的晶粒取向和铸造组织发生较大程度变化, 并给出了室温力学性能最佳的扫描间距值。余伟泳等<sup>[12]</sup>则通过改变成形角度获得不同 SLM 成形 CoCrMoW 合金, 通过对微观组织与拉伸断口形貌观察, 发现随着成形角度增大合金相对密度大致呈先减小后增大的趋势。SLM 成形过程涉及众多工艺参数, 要在这些变量中选择合适的参数需要使用复杂的数学模型, 而近年来国外常用基于二阶模型响应曲面法 (response surface methodology, RSM) 进行试验参数优

收稿日期: 2021-09-10

基金项目: 国家自然科学基金 (52073176)

作者简介: 刘逸, 男, 1999 年生, 硕士, 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093, E-mail: meliuyis@163.com

化<sup>[13]</sup>, 该方法把自变量与因变量之间的关系扩展到曲面上, 对多个参数的优化效果预测性较好, 在科学实验设计领域已有较多成功的应用案例。将其引入 SLM 成形工艺参数优化上具有良好的应用前景。RSM 主要有中心复合设计 (central composite design, CCD)、Box-Behnken 设计 (BBD)、Doehlert 设计 (DM) 3 种设计方法<sup>[13]</sup>, 王赟达等<sup>[14]</sup>创新性地使用 BBD 设计对 CoCrMo 合金进行 SLM 成形工艺参数优化, 参数优化后所成形的合金试样具有微观组织均匀、熔道搭接致密等优点, 组织结构良好。与 CCD 设计和 BBD 设计方法相比, DM 设计具有实验次数更少、效率更高等优点<sup>[15]</sup>。

SLM 成形的合金由于工艺特性导致的高残余应力以及不同于传统制备的复杂组织结构, 会对最终零部件的质量稳定和推广应用造成影响, 因此需通过热处理进行组织结构和性能的进一步调控, 满足最终工业应用需求。目前对于 SLM 成形合金的热处理调控已有大量研究成果, 如郑寅岚等<sup>[16]</sup>对 SLM 成形 GH3536 合金进行去应力退火和热等静压处理后, 发现晶粒仍保持沉积态合金的定向凝固特性, 断裂机制以沿晶断裂为主。朱戴根等<sup>[17]</sup>研究了热处理对 SLM 成形 304 不锈钢的影响, 认为通过热处理可有效调整晶粒尺寸与析出相含量。

钴铬合金因其耐腐蚀性、生物相容性及力学性能比较优异, 目前普遍应用于生物医疗领域, 因此当下对增材制造钴合金及其热处理制度的研究也主要集中在生物医学领域上, 以 CoCrMo 和 CoCrW 2 种钴铬合金为主。宋长辉等<sup>[18]</sup>优化了 SLM 成形 CoCrMo 合金的工艺参数, 获得强度高于医用标准但延伸率较低的打印样品。Cloots 等<sup>[6]</sup>在对 SLM 成形 MM509 合金的研究中发现一种细晶粒区与粗晶粒区交替分布的类似于“三明治”的结构, 促使合金形成显著的各向异性。合适的热处理制度可以极大地改善高温合金的力学性能, 这是由于 SLM 成形技术的工艺特点导致沉积态合金往往强度较高但塑性不足, 通过热处理调控组织降低残余应力以避免开裂, 能使合金更好地满足使用要求<sup>[19]</sup>。Zhang 等<sup>[20]</sup>证实了 SLM 成形 CoCrMo 合金的延伸率可通过热处理得到提升, 固溶处理后的析出相主要为球状  $M_{23}C_6$  型碳化物, 分布于晶界和晶内, 并伴有  $\sigma$  相形成, 但没有讨论碳化物析出的机制。尹燕等<sup>[21]</sup>采用 SLM 成形了 CoCrW 样品, 发现热处理后大量形成块状和条状析出物, 主要为含 Cr、W 等元素的  $\delta$  相析出物。Ferreri 等<sup>[5]</sup>则确认了 SLM 成形 MM509 合金的晶界析出物主要为高度分散且细小的 MC 型以及精细的共晶  $M_{23}C_6$  型碳化物, 它们在固溶处理中熔解后重新析出, 在晶界上引发齐纳阻力效应, 促进等轴晶粒在固溶处理的过程中往高斯织构的取向快速生长。

上述研究表明, 热处理后的钴铬合金生成不少于一种析出物, 对力学性能变化具有重要的影响作用。尽管 SLM 成形 MM509 合金具有显著优于铸造合金的强度, 但存在延伸率较低的问题, 通过固溶处理后发现合金强度降低并显著改善塑性, 然而热处理时间过长却又会因晶界碳化物的粗化使合金具有脆化倾向。并且可以确认的是, 热处理后 MC 型和  $M_{23}C_6$  型 2 种碳化物均会在晶界析出, 它们对合金的强度和塑性产生重要影响。因此探究这些碳化物在热处理过程中的演变规律对于调控合金组织性能而言十分关键。本工作结合 Doehlert 设计方法探讨了 MM509 合金的 SLM 工艺参数优化方案, 通过设计 2 组热处理制度, 对比单固溶以及固溶+时效热处理对 SLM 成形的 MM509 合金显微组织及力学性能影响的差异, 探讨热处理制度的可行性。

### 1 实验

本研究采用粉末的粒径范围为 15~53  $\mu\text{m}$ , 粒径分布曲线如图 1 所示, 使用 EOS M280 金属打印机成形, 原始粉末的化学成分如表 1 所示。

本次研究针对激光能量功率  $P$  (220~370 W)、扫描速率  $S$  (800~1200  $\text{mm/s}^{-1}$ ) 和扫描间距  $H$  (0.08~0.13 mm) 3 项 SLM 成形的主要工艺参数进行优化, 设置铺粉层厚为 0.03 mm, 使用 Doehlert 设计方法得到 13 组工艺参数, 并额外设计 7 组不同的工艺参数, 总计 20 组参数如表 2 所示, 并在相应参数下制备 20 组原始样品, 进行致密度统计以筛选出最佳工艺参数。激光能量功率和扫描速度等参数可通过引进激光能量密度 (laser energy density, LED) 的概念进行分析<sup>[22]</sup>。在表 2 中, 对各组参数的激光能量密度进行统计, 其定义为<sup>[23]</sup>:

$$E = \frac{P}{StH} \tag{1}$$

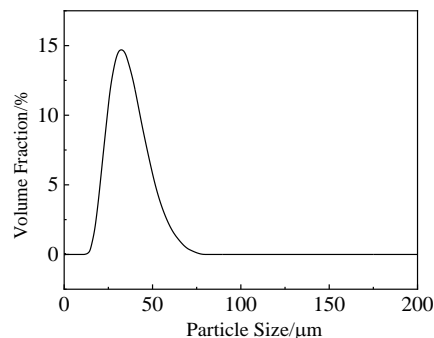


图 1 粒径分布曲线

Fig.1 Distribution curve of particle size

表1 MM509 合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of MM509 superalloy powder ( $\omega/\%$ )

Ni	Cr	W	Ta	C	Co	Other
10	24	7	3.5	0.55	Bal.	<1

式(1)中,  $E$  为激光能量密度( $J/mm^3$ ),  $P$  为激光能量功率( $W$ ),  $H$  为扫描间距( $mm$ ),  $S$  为扫描速度( $mm/s$ ),  $t$  为铺粉层厚( $mm$ )。20个样品根据其工艺参数所计算出的LED值均记录在表2中。 $P$ 、 $S$  以及  $H$  等是影响 SLM 成形质量的重要工艺参数。一般而言合适的激光能量功率可使粉末充分熔化, 减少成形件表面的孔洞等缺陷<sup>[24]</sup>。

本工作共设计2组热处理制度以进行工艺验证, 详细方案如表3所示。第1组热处理工艺只进行1275 °C保温2.5 h的固溶处理, 称为单固溶处理。第2组热处理工艺为固溶+时效热处理: 先进行1275 °C保温2.5 h后空冷的固溶处理, 再进行927 °C保温20 h

空冷后的时效处理。

对成形样品剖面进行金相观察, 以统计 SLM 成形样品的缺陷形貌及密度, 热处理态与沉积态试样使用碳化硅砂纸从220#研磨至3000#, 并使用50  $\mu m$  二氧化硅抛光液在研磨软布上进行抛光处理。使用上海光学仪器一厂型号为6XB-PC的光学显微镜和 Quanta FEG 450 扫描电镜 (SEM) 观察蚀刻后样品的显微组织形貌, 使用浓盐酸与30%的过氧化氢溶液以6:1比例配制成的蚀刻剂对样品表面蚀刻。使用X射线衍射 (XRD) 仪对样品进行物相分析, 采用X射线能谱 (EDS) 对样品进行成分分析。

采用优化工艺参数分别制备 MM509 六角形棒状试样, 试样形状及方向如图2a所示, 试样方向定义方法为: 与打印沉积方向平行的称为垂直方向 ( $z$  方向), 与打印方向垂直的称为水平方向 ( $x$  和  $y$  方向),  $x$  为水平铺粉方向。对沉积态试样进行热处理后, 将热处理试样与沉积态原始试样按标准制成棒状力学性能测

表2 通过 Doehlert 设计整理的20组工艺参数

Table 2 20 groups of process parameters designed by Doehlert matrix

Sample number	$P/W$	$S/mm\ s^{-1}$	$H/mm$	$E/J\ mm^{-3}$
1	220	1060	0.08	64.858
2	250	1000	0.09	69.444
3	275	800	0.11	78.125
4	300	1100	0.09	75.758
5	300	1000	0.11	68.182
6	300	900	0.13	64.103
7	275	1000	0.09	76.389
8	300	1000	0.09	83.333
9	300	1200	0.09	69.444
10	325	1100	0.11	67.149
11	325	800	0.11	92.330
12	325	1000	0.13	62.500
13	325	1000	0.09	90.270
14	330	1000	0.11	75.000
15	330	1000	0.10	82.500
16	330	1100	0.09	83.333
17	350	1000	0.11	79.545
18	350	1000	0.10	87.500
19	350	1000	0.09	97.222
20	370	1000	0.11	84.091

表3 本次研究设计的2组热处理制度

Table 3 Two groups of heat treatment designed in this study

Heat treatment system	Solution treatment	Aging treatment
As-built	-	-
Solution	1275 °C/2.5 h	-
Solution+aging	1275 °C/2.5 h	927 °C/20 h

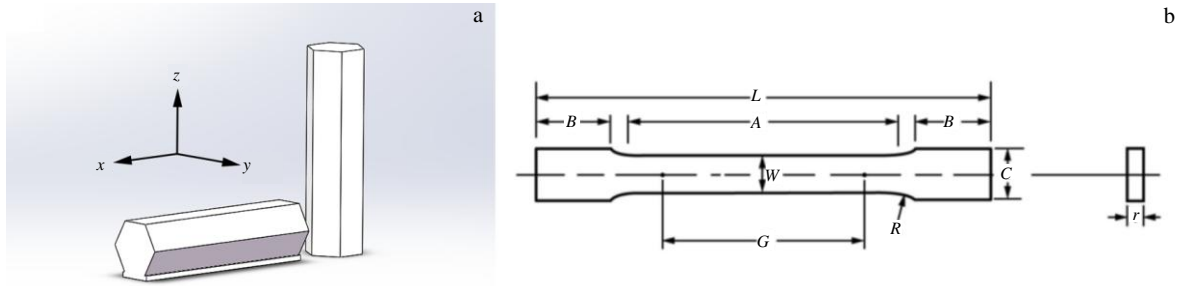


图 2 原始试样以及力学性能测试样的示意图

Fig.2 Schematic diagrams of original sample (a) and mechanical property test sample (b)

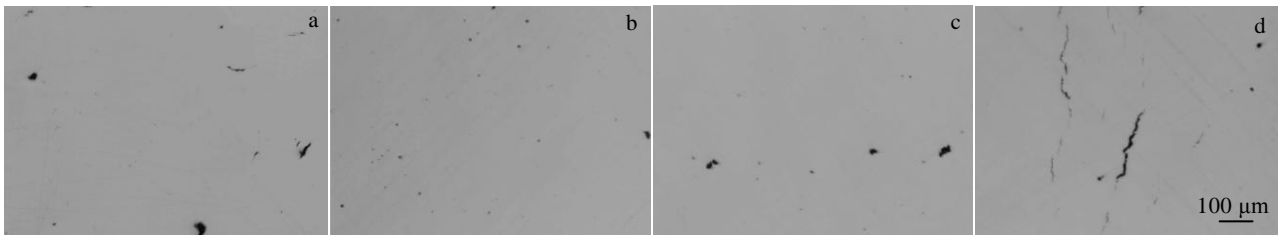


图 3 选取编号为 12#、7#、20#、13#样品的金相照片

Fig.3 OM images of samples with number of 12# (a), 7# (b), 20# (c), and 13# (d)

试件，尺寸如图 2b 所示。根据 ASTM E8 国际标准进行了拉伸试验，测定了热处理态测试件以及沉积态测试件在室温下的力学性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 工艺参数优化分析

对 20 组方块样品进行剖面金相观察，并结合 Image J 对样品分别进行 2 次孔隙率统计和微观形貌分析，以充分反映样品的成形质量。选取编号为 12#、7#、20#、13# 的样品金相照片如图 3 所示，对应激光能量密度为 62.500、76.389、84.091、90.270 J/mm<sup>-3</sup>。可观察到激光能量密度较低时，能量供给不足使粉体熔化程度较差，搭接程度不佳<sup>[25]</sup>，使得样品表面出现了明显的大孔洞甚至部分裂纹；激光能量密度过高则产生以开裂为主的打印缺陷，同时伴随着孔隙缺陷，这是因为过高的激光能量密度会导致残余应力增加从而造成材料开裂，此外，能量输入过高也会使粉体过熔，产生粉末补充不足或熔滴飞溅引起孔洞和球化缺陷<sup>[23]</sup>。激光功率越高，扫描速度越慢会使得激光能量密度升高，反之降低。同时，2 次孔隙率统计结果为：12#样品的孔隙率为 0.66%，7#样品的孔隙率为 0.11%，20#样品的孔隙率为 0.2%，13#样品的孔隙率为 0.53%。由此可知，孔隙率会随着激光能量密度的升高大致呈

先减小后增大的变化趋势。

对 20 组不同工艺参数制备的样品进行金相显微缺陷统计分析，为降低统计误差、保证统计结果的准确性，每组样品进行不少于 3 张放大倍数 100× 的金相照片统计，并且对每组样品进行 2 次统计。将统计所得结果对比图 3 表明：激光能量密度在 70~90 J/mm<sup>-3</sup> 之间样品开裂的概率较低，并且表现出较低的孔隙率。根据统计结果选取成形质量较好的编号为 2#、7#、16# 样品，这 3 个样品的孔隙率分别为 0.09%、0.11%、0.16%、这 3 个样品在 2 次形貌观察中均未发现开裂现象，且具有较高的致密度。同时选取在 2 次观察中均出现开裂现象且孔隙率较高的 19# 样品(其孔隙率为 0.55%)，与上述 3 个样品对比分析。4 个代表性样品的金相照片如图 4 所示。

根据图 4a 中的金相结果，可发现 19# 样品的表面具有较多孔洞和裂纹，图中长条状裂纹的尺寸超过 100 μm，成形质量较差，对能量密度计算后可得出该样品工艺参数的激光能量密度高达 97.222 J/mm<sup>-3</sup>。2#、7#、16#、19# 这 4 个样品具有相同的扫描间距率及相近的扫描速率，但激光功率以及据此计算得到的激光能量密度差异较大，说明在其他工艺参数相似条件下，激光功率对合金成型质量的影响较为显著。2# 和 16# 样品没有出现开裂现象，金相图中也未观察到裂纹

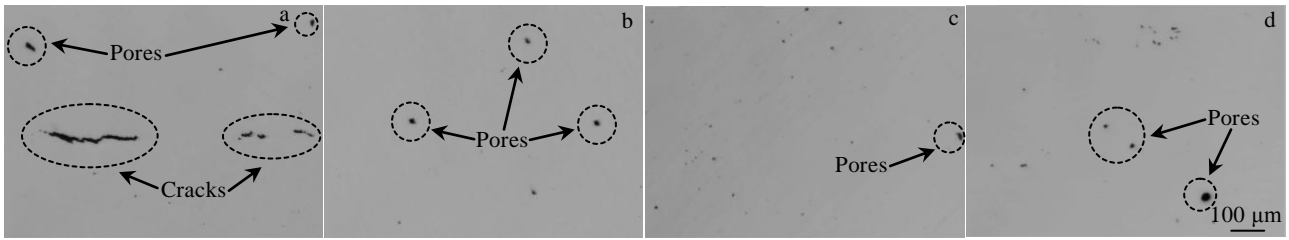


图 4 19#、2#、7#、16#样品的金相照片

Fig.4 OM images of samples with number of 19# (a), 2# (b), 7# (c), 16# (d)

存在, 但孔隙率 16#比 7#样品更高, 并可观察到直径为 10~20 μm 的孔洞。据此优选了孔隙率最低且未开裂的 7#样品打印参数: 激光功率  $P=275\text{ W}$ , 扫描速度  $S=1000\text{ mm/s}$ , 扫描间距  $H=0.09\text{ mm}$ 。

## 2.2 热处理工艺

### 2.2.1 不同状态合金的组织物相分析

相比于传统成形方式, 沉积态 MM509 合金的金相结构具有 SLM 成形合金在组织形貌上的典型特征熔池形貌, 如图 5 所示。由于成形过程中激光束的快速扫描, 熔化了金属粉末并形成熔池, 而极快的冷却速度导致熔池边界的保留最终形成熔池形貌, 这些熔池的宽度大约为 0.1 mm。激光束的高斯能量分布是熔池边界呈圆弧状的原因之一, 这些在多轨道、多层上相互堆叠的熔池形成了复杂的空间拓扑结构<sup>[26]</sup>。沉积态 MM509 合金的 SEM 形貌如图 6 所示。从 OM 照片

中可以观察到 3 种不同形态的晶粒, 分别是极细小的胞状晶, 呈针尖状的树枝晶, 以及熔池中心出现的等轴晶。熔池中具有清晰的晶界形貌, 根据 Hall-Petch 关系可推测这些组织形貌对沉积态合金的高强度起重要作用。

沉积态和固溶+时效态 MM509 合金的 XRD 图谱如图 7 所示, 其物相结构主要由 Co 基体相及部分复杂的碳化物析出相组成, 初步将这些析出相标定为以  $M_{23}C_6$  型为主的碳化物, 且主要是富 Cr 碳化物。固溶+时效态样品的 XRD 曲线中存在 5 个强度明显的衍射峰, 相比较沉积态样品的最大区别, 即  $2\theta$  约为  $47.5^\circ$  处的衍射峰强度的差异, 主要为热处理生成的另一种 MC 碳化物, 但在 XRD 中难以准确标定组成, 因此采用 EDS 对固溶和固溶+时效态合金进行更深入的分析。

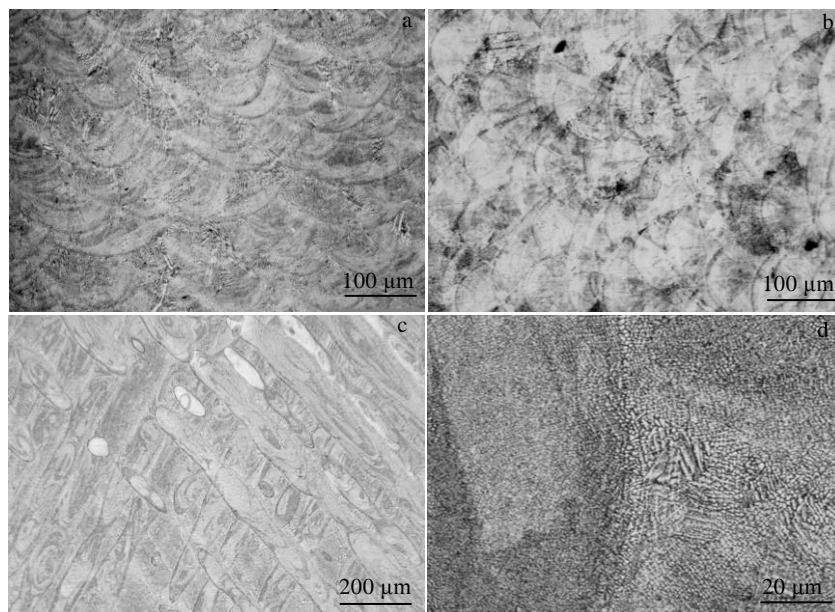


图 5 SLM 成形 MM509 合金沉积态样品组织在 yoz 平面和 xoy 平面上的 OM 照片

Fig.5 OM images of SLM MM509 superalloy in yoz plane (a, b) and xoy plane (c, d)

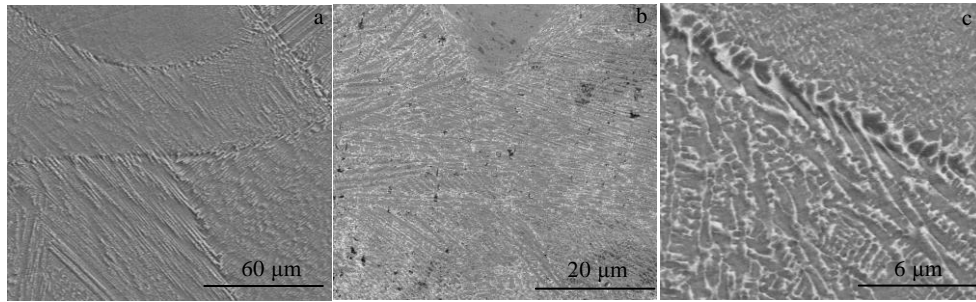


图 6 SLM 成形 MM509 合金沉积态样品在  $yoz$  平面的组织形貌  
Fig.6 SEM morphologies of as-deposited SLM MM509 super alloy samples in  $yoz$  plane

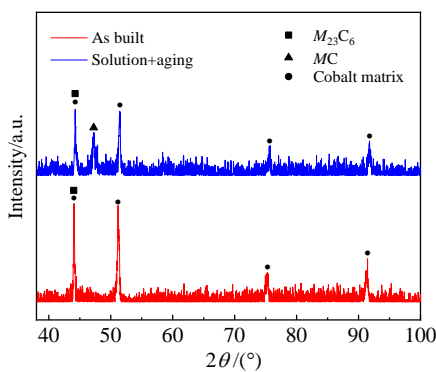


图 7 沉积态和固溶+时效态 MM509 合金样品的 XRD 图谱  
Fig.7 XRD patterns of as-deposited and solution+aging treated MM509 superalloy

2 组热处理样品在水平方向和垂直方向的微观组织形貌和 EDS 成分分析如图 8、图 9 所示。2 种热处理下的样品在晶界和亚晶界处析出了大量的碳化物，呈弥散分布效果。这些析出物从形貌上主要分 2 种，分别为呈亮白色细小圆球状的析出物 1，以及呈暗灰色长条状的析出物 2。这 2 种析出物在晶界上均有分布，并观察到圆球状的析出物 1 在基体中大量出现并呈一定方向线性排列，其中在晶内分布的析出物 1 较晶界分布的尺寸更小；长条状析出物 2 尺寸更大但只出现于晶界处，呈沿晶界分布。

通过 EDS 对这 2 种析出物作了具体的成分分析，结果为：暗灰色长条状析出物 2 为主要含 Ta 和 W 等元素的复杂碳化物，亮白色细小圆球状析出物 1 则主要是一种富 Cr 和 Co 的复杂碳化物。

对比沉积态和 2 组热处理样品的显微组织形貌后发现，经过热处理的合金析出了更多碳化物。固溶处理后样品产生了数量更多、尺寸更大的近球形 Cr-Co 碳化

物颗粒，而经过固溶+时效处理后，亮白色圆球状析出物尺寸和数量均呈现下降现象，暗灰色 Ta-W 碳化物的含量则增加，并且同时沿晶界和晶内分布。晶界处析出相的形核并长大，可以考虑为缺陷的聚集区所导致的高能量，使得固溶处理时溶质原子的聚集并在过冷条件下析出，而晶粒内部的溶质元素由于扩散速率较小，导致晶界处的析出相较晶内的析出相大<sup>[21]</sup>。从图 10 中可以观察到，除了沿晶界分布的长条形 Ta-W 碳化物之外，还在晶内析出了颗粒状暗灰色析出物。说明增加的时效处理，使 MM509 中部分 Cr-Co 碳化物发生了固溶，而析出了更多的富 Ta-W 碳化物。

### 2.2.2 合金拉伸性能分析

对沉积态和热处理态样品分别进行室温拉伸试验，试验结果如表 4 所示。沉积态样品表现出最高的抗拉强度(1580 MPa)和屈服强度，单固溶处理样品的抗拉强度(1110 MPa)相对沉积态样品降幅约为 500 MPa，而进行固溶+时效热处理后样品的抗拉强度(1230 MPa) 相对沉积态样品则只下降了 350 MPa 左右。2 组热处理样品的屈服强度变化不大，而断面收缩率和延伸率与沉积态样品相比未发生明显变化。可见在经过热处理之后，合金的强度会显著降低，在固溶处理之后增加时效处理则对强度有明显的提升效果。

沉积态样品的高强度很大程度上是来源于其细晶结构所产生的细晶强化效果，以及打印成形过程中产生的高残余应力导致的加工硬化效应，同时晶界和亚晶界处分布的析出相也会导致合金强化。在热处理过程中合金会首先发生去应力，由于固溶处理温度较高和保温时间较长，会对材料产生较充分的去应力效应，导致材料强度降低。此外，SLM 快速凝固过程中所产生特有的细晶组织，在热处理过程中会发生晶粒长大和粗化，使材料失去细晶强化效应。因此，热处理后材料的强度会显著下降。在 SLM 304L 不锈钢的研究中，对此现象进行了详细阐述<sup>[1]</sup>。

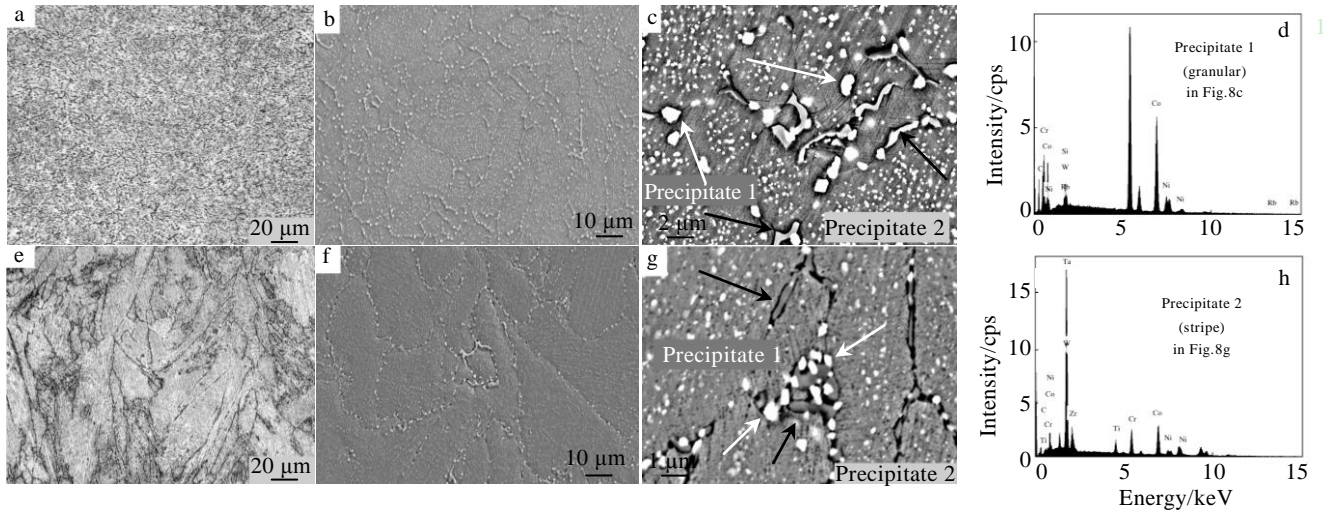


图 8 第 1 组热处理制度下 (单固溶) MM509 合金样品不同取向的组织形貌与 EDS 成分分析

Fig.8 Microstructures and EDS analysis results of MM509 alloy samples with different orientations under the HT1 heat treatments: (a~c) parallel to the printing direction; (e~g) perpendicular to the printing direction; (d, h) EDS analysis results for precipitate 1 marked in Fig.8c and precipitate 2 marked in Fig.8g

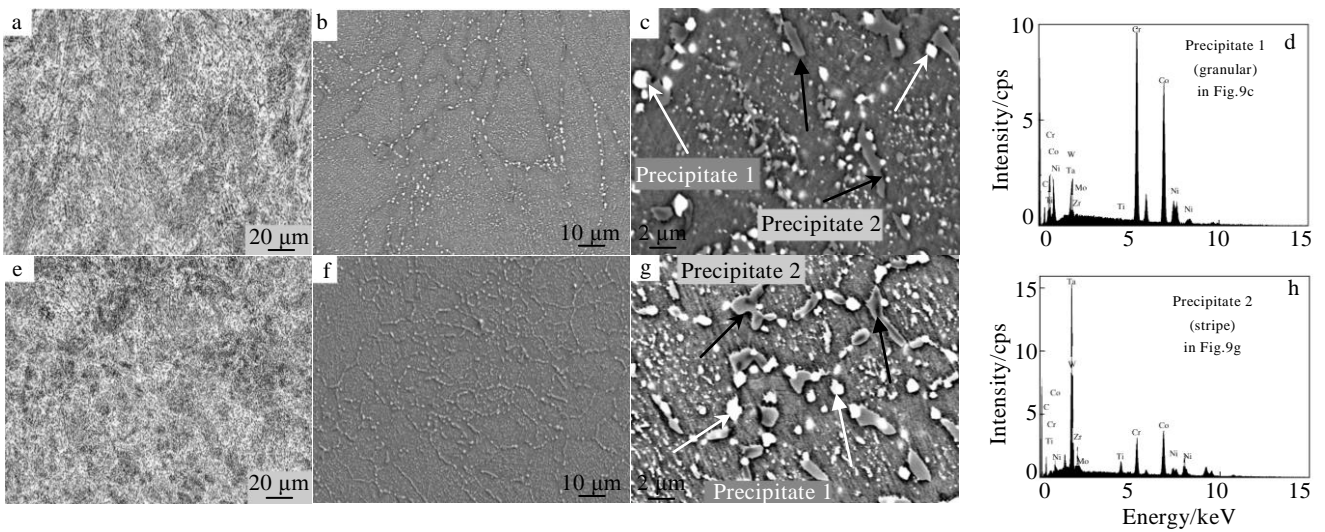


图 9 第 2 组热处理制度下 (固溶时效) MM509 合金样品不同取向的组织形貌与 EDS 成分分析

Fig.9 Microstructure and EDS analysis results of MM509 alloy samples with different orientations under the HT2 heat treatments: (a~c) parallel to the printing direction; (e~g) perpendicular to the printing direction; (d, h) EDS analysis results for precipitate 1 marked in Fig.9c and precipitate 2 marked in Fig.9g

表 4 沉积态以及 2 种热处理制度下 MM509 样品的拉伸试验结果

Table 4 Tensile test results of MM509 samples under as-deposited state and two kinds of heat treatments

State	Tensile strength/MPa	Yield strength/MPa	Reduction of area/%	Elongation/%
As-deposited	1580	1205	5	3.5
Solution	1110	674	5	3
Solution+aging	1230	667	3	3.5

强度和塑性是材料的 2 个最重要力学性能指标, 两者之间相互制约。在 SLM 制备的多种材料中, 均发现了热处理后强度降低而塑性增加的现象。然而本工作中, 2 种热处理制度下材料强度均表现出显著下降, 而塑性并未得到提升。结合微观组织形貌分析, 热处理后沿晶界析出了大量碳化物, 使得在晶界区域这些相成为了弱化相, 推测沿晶界分布的粗大碳化物颗粒是造成塑性不良影响的主要因素。在 Chen 等人<sup>[27]</sup>对增材制造 316L 不锈钢的研究中, 表明了热处理后沿晶界析出的脆性相在拉伸过程中会成为裂纹优先萌生的位置。此外, 由于钴基高温合金的合金化程度高且含有多种难熔合金, 打印过程中产生的微裂纹是迄今为止的难题, 细小尺寸微裂纹的存在也会对材料塑性产生明显不良影响。对比单固溶和固溶+时效 2 种热处理的样品发现, 后者产生更大尺寸沿晶分布的暗灰色长条形富 Ta-W 碳化物, 并且具有较低的拉伸塑性, 因此大尺寸沿晶分布的长条形析出物进一步劣化了材料拉伸塑性。

相比单固溶热处理, 固溶+时效处理的合金强度有所提升, 对比图 8 和图 9 两种热处理样品的微观组织, 主要区别是固溶+时效处理后, 晶粒内部析出了暗灰色颗粒状富 Ta-W 碳化物。晶内弥散分布的较小尺寸的析出物可以起到阻碍位错滑移、提高材料强度的作用。因此, 经过时效处理后材料强度有所提升。

在包括钴基高温合金在内的许多有关增材制造合金的研究中, 直接成形的沉积态合金往往具有非常高的强度, 但普遍存在塑性不能满足使用要求的缺点, 即使进行热处理也难以将合金的强度和塑性同时提升。这显然是当下增材制造成形钴基高温合金在组织性能调控的一个难点, 在本次针对 MM509 钴基高温合金的热处理研究中所获得结果也是如此。

在未来针对 SLM 成形 MM509 合金的研究中, 提升材料综合性能、实现推广应用将是研究重点, 除了进一步优化工艺参数、避免打印微裂纹之外, 还将对热处理工艺调控展开更为系统的研究。通过改变热处理工艺, 获得不同类型和尺寸分布的析出物, 实现强度和塑性的同步改善是最终的研究目标。因此, 本研究也为接下来的工作提供了重要基础。

### 3 结 论

1) 结合 Doehlert 设计矩阵对 SLM 成形 MM509 合金进行工艺参数优化, 根据缺陷统计结果优选出较佳工艺参数。

2) SLM 成形沉积态 MM509 合金具有典型熔池形貌, 显微结构为极细小的胞状晶, 呈针尖状的树枝晶,

以及熔池中心出现的等轴晶。

3) 热处理后熔池形貌消失, 晶粒粗化并趋向等轴, 析出 2 种碳化物相: 亮白色细小圆球状为富 Cr-Co 碳化物, 和暗灰色长条状富 Ta-W 碳化物。

4) 固溶处理后以沿晶界和晶内析出圆形富 Cr-Co 碳化物为主。增加时效处理后, 析出更多沿晶界分布的长条形富 Ta-W 碳化物。碳化物分布和数量不同会对材料的力学性能产生影响。

5) 沉积态合金具有较高的抗拉强度和屈服强度, 固溶处理后合金强度显著降低, 增加时效处理后合金的抗拉强度有所提升。但热处理后塑性未发生明显变化, 推断大尺寸沿晶分布的长条形析出物劣化了材料的拉伸塑性。

### 参考文献 References

- [1] Chen Wei(陈伟), Hou Juan(侯娟), Huang Aijun(黄爱军). *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2020, 41(3): 103
- [2] Wang Rui(王锐), Zhao Fangfang(赵芳芳), Wan Chuhao(万楚豪). *Journal of Wuhan Institute of Shipbuilding Technology(武汉船舶职业技术学院学报)*[J], 2019, 18(1): 111
- [3] The Second Central Laboratory of Shanghai No. 5 Iron and Steel Works(上海第五钢铁厂第二中心试验室). *Superalloys(高温合金)*[M]. Shanghai: Institute of Scientific and Technical Information of Shanghai, 1977: 74
- [4] Drapier J M, Leroy V, Dupont C *et al.* *Superalloys*[J], 1968: 436
- [5] Ferreri N C, Ghorbanpour S, Bhowmik S *et al.* *International Journal of Plasticity*[J], 2019, 121: 116
- [6] Cloots M, Kunze K, Uggowitzer P J *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 658(12): 68
- [7] Zhang Qiang(张强), Zhang Hongwei(张宏伟), Jia Xinyun(贾新云) *et al.* *Journal of Materials Engineering(材料工程)*[J], 2009(S1): 142
- [8] Liang Li(梁莉), Chen Wei(陈伟), Qiao Xianpeng(乔先鹏) *et al.* *Journal of Netshape Forming Engineering(精密成形工程)*[J], 2018, 10(5): 102
- [9] Jia Li(贾莉), Wu Long(吴龙). *Laser Journal(激光杂志)*[J], 2021, 42(5): 166
- [10] Bian Peiyang(边培莹), Yin Enhuai(尹恩怀). *Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展)*[J], 2020, 57(1): 137
- [11] Xu Jiayu(许佳玉), Ding Yutian(丁雨田), Gao Yubi(高钰璧) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2021, 50(7): 2470



- [12] Yu Weiyong(余伟泳), Xiao Zhiyu(肖志瑜), Cheng Yuwan(程玉婉) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报)[J], 2017, 27(11): 2251
- [13] Wang Donggeng(汪冬庚), Liu Wenying(刘文英). *Progress in Pharmaceutical Sciences*(药学进展)[J], 2005(11): 21
- [14] Wang Yunda(王贇达), Yang Yongqiang(杨永强), Song Changhui(宋长辉) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(10): 2497
- [15] Ferreira S L C, Dos Santos W N L, Quintella C M *et al.* *Talanta*[J], 2004, 63(4): 1061
- [16] Zheng Yinlan(郑寅岚), He Yanli(何艳丽), Chen Xiaohui(陈晓晖) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2020, 47(8): 106
- [17] Zhu Daigen(朱戴根), Dai Binbin(代斌斌), Chen Wei(陈伟) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2021, 42(1): 147
- [18] Song Changhui(宋长辉), Yang Yongqiang(杨永强), Wang Yunda(王贇达) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2014, 41(6): 58
- [19] Dou Enhui(窦恩惠), Xiao Meili(肖美立), Ke Linda(柯林达) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2021, 48(6): 207
- [20] Zhang G Q, Li J X, Zhou X Y *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2018, 27: 2281
- [21] Yin Yan(尹燕), Kang Ping(康平), Xiao Mengzhi(肖梦智) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2019, 46(10): 105
- [22] Zhu Yuntian(朱云天), Du Kaiping(杜开平), Shen Jie(沈婕) *et al.* *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2017, 9(2): 35
- [23] Yan Taiqi(闫泰起), Tang Pengjun(唐鹏钧), Chen Bingqing(陈冰清) *et al.* *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2020, 56(24): 96
- [24] Li Jishuai(李吉帅), Qi Wenjun(戚文军), Li Yajiang(李亚江) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2017, 31(10): 65
- [25] Liu Ruicheng(刘睿诚), Yang Yongqiang(杨永强), Wang Di(王迪). *Laser Technology*(激光技术)[J], 2013, 37(4): 425
- [26] Wen S F, Li S, Wei Q S *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2014, 214: 2660
- [27] Chen X H, Li J, Cheng X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 715: 307

## Study on Formability and Heat Treatment of Mar-M509 Superalloy by Selective Laser Melting

Liu Yi<sup>1</sup>, Min Shiling<sup>1</sup>, Xiong Xiaojing<sup>2</sup>, Hou Juan<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200082, China)

(2. Ji Hua Laboratory, Foshan 528000, China)

**Abstract:** The printing process parameters of Mar-M509 alloy formed by selective laser melting (SLM) were optimized. The optimized process parameters with less pores and microcracks were obtained. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties were studied by two heat treatment systems of solution and solution+aging. Compared with as-built samples, heat treatment mainly leads to the production of two precipitates: bright white nearly circular Cr-Co rich carbide particles and dark gray long strip Ta-W rich carbide. The tensile test results at room temperature show that the as-built samples have a high tensile strength and yield strength. After solution treatment, the tensile strength of the sample decreases by 500 MPa, while the tensile strength of the sample after solution+aging treatment decreases by about 350 MPa. The main causes of strength reduction are grain coarsening and residual stress elimination during heat treatment. After solution treatment, the main precipitates are Cr-Co rich carbides with a small amount of large-size Ta-W carbides precipitate along the grain boundary. After solution+aging treatment, the content of Ta-W carbide increases, which exists along grain boundary and in grain. The plasticity of the Mar-M509 superalloy does not improve after heat treatment. Both heat treatments lead to a large number of carbides precipitated along the grain boundary, which is speculated to have an adverse effect on the plasticity. In order to improve the strength and plasticity of SLM Mar-M509 superalloy, the size and distribution of precipitated carbides need to be further regulated by heat treatment.

**Key words:** selective laser melting; Mar-M509; process parameter optimization; heat treatment; mechanical property

Corresponding author: Hou Juan, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200082, P. R. China, E-mail: houjuan@usst.edu.cn