DOI:10.20038/j.cnki.mra.2023.000319



热处理工艺对激光3D打印成型CX不锈钢组织与性能的影响

李锦坤1,2,郭雷明1,2,麦惠淇1,2

(1. 广州纳联材料科技有限公司,广东广州 510651; 2. 江西悦安新材料股份有限公司,江西 赣州 341500)

摘要:为了探究热处理温度对激光选区熔化(Selective laser melting,SLM)技术制备的CX不锈钢微观组织和性能的影响,在不同温度(430、480和530℃)下对激光 3D 打印CX不锈钢进行热处理,并采用XRF、XRD、SEM等方法对样品进行化学成分、组织及性能的分析。结果表明:在SLM打印过程中,导致粉末中Al元素烧损率达19.2%;热处理工艺不影响激光 3D 打印成型不锈钢的密度,热处理前后样品密度均为7.72 g·cm⁻³、致密度达到99%;随着热处理温度升高,CX不锈钢的屈服强度和抗拉强度均有提高,当热处理工艺为480℃×10 h(炉冷)时,屈服强度为796.5 MPa、拉伸强度为1301.5 MPa、硬度为45.2 HRC,相比较打印态,分别提高了60.3%、19.0%和21.4%;断裂伸长率则先提高后降低,经480℃×10 h(炉冷)处理后断裂伸长率为16.0%,相较于打印态,提高了12.9%。SEM结果显示,断口为解理断裂和韧窝形貌,属于脆性-韧性混合断裂模式。微观组织分析结果表明:热处理后试样显微组织中的细小树突结构逐渐消失,转而变为粗大的马氏体组织,并且伴随着少量奥氏体的出现;随着热处理温度升高,马氏体转变为边界清晰且粗大的板条状。经热处理后可获得致密度良好、综合力学性能优异的CX不锈钢,为CX不锈钢能运用到更多的应用场景中提供了参考。

关键词: 激光选区熔化;CX不锈钢;热处理;微观组织;力学性能

中图分类号:TG 156 文献标志码: A

文章编号:1673-9981(2023)03-0559-08

引文格式:李锦坤,郭雷明,麦惠淇.热处理工艺对激光3D打印成型CX不锈钢组织与性能的影响[J].材料研究与应用,2023, 17(3):559-566.

LI Jinkun, GUO Leiming, MAI Huiqi. Effect of Heat Treatment Process on Microstructure and Properties of 3D Printed CX Stainless Steel[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(3): 559-566.

激光选区熔化成型(Selective laser melting, SLM)技术,是目前用于金属增材制造的重要方 法之一。SLM通过逐层建造具有传统工艺(如 减材制造、等材制造)无法比拟的自由度,可以设 计出更加复杂的形状来满足特殊的结构要求,由 于其在建造过程中快冷快热的特点,打印过程温度 梯度可达到1×10⁷k·s^{-1[1]}。SLM与传统工艺相比, 其打印样件的晶粒更细,并且会产生大量的微米级 别的位错结构^[2],可以让材料获得优秀的力学 性能。

SLM技术的快速发展对新材料的需求越来越高,许多种类的不锈钢已经成功使用SLM制备出来,但是许多种类的不锈钢都具有一定的局限性。 Liverani等^[3]通过SLM制备的316L奥氏体不锈钢的硬度不高于250 HV,难以用于高硬度需求; Zhao等^[4]制备出维氏硬度520 HV的SLM420不锈钢,但是其可焊接性能太差而无法广泛地应用。急 需研发出一种 SLM 用的高焊接性能、高延展性和 低裂纹敏感性的高强度不锈钢。沉淀强化不锈钢 (Precipitation Harding Stainless Steel, PHSS)相对 于传统钢种不仅具有良好的力学性能,同时还具备 优秀的防腐、焊接性能。Fe-12Cr-9Ni-2Al钢(CX 不锈钢)是高强度的NiAl系马氏体沉淀不锈钢^[5], 沉淀强化不锈钢在500℃左右会析出均匀的纳米 沉淀^[6-8],其具有低的碳含量(质量分数小于 0.1%),在打印过程中不容易形成缺陷^[9]。同时, 其相对较低的 Ni 含量(质量分数 8.4%—10%)能 够增强马氏体在高温的稳定性^[10],与Al元素(质量 分数 1.2% — 2%) 形成沉淀强化, 而 Cr 元素 (质量 分数 11%—13%) 和 Mo 元素(质量分数 1.1%— 1.7%)能够形成稳定的氧化物,提高防腐性能^[11]。 Yan 等^[12]用 SLM 制备的 CX 不锈钢由 99.7% 的马 氏体和少量的奥氏体组成,这是由于SLM极快的 冷却速度导致合金元素极少偏析,因此形成了细小

收稿日期:2022-11-22

作者简介:李锦坤,本科,研究方向为金属材料工程,E-mail: jinkun33@163.com。

晶粒的超固溶马氏体。Dong等^[13]通过优化打印参数,制备出密度99.72%的CX钢。

基于 SLM 成形技术,选用国产气雾化 CX 不锈 钢粉末作为实验材料,探究热处理工艺对激光 3D 打印成型 CX 不锈钢的组织及性能的影响,为 CX 不锈钢的制造和性能提高提供技术和理论依据。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料及试样

实验材料为广州纳联材料科技有限公司提供的 气雾化技术生产的CX不锈钢粉末,其粒度分布如 图1所示,化学成分列于表1。其中,粉末的霍尔流 速为16.8 s•(50 g)⁻¹、松装密度为4.21 g•cm⁻³、振实 密度为4.54 g•cm⁻³。





表1 CX不锈钢粉末化学成分 1 Chemical compositions of CX stainless steel powde

| 元素 | Fe | Cr | Ni | Mo | Al | Mn | Si | О | С | | | |
|--------|----|-------|------|------|------|------|------|------|------|--|--|--|
| 含量 w/% | 余量 | 11.97 | 9.33 | 1.34 | 1.58 | 0.19 | 0.27 | 0.03 | 0.04 | | | |

采用华曙高科(FS121M-UP)打印机打印成型 CX不锈钢,打印参数为激光功率200W、扫描速度 1000 mm·s⁻¹、扫描间距0.08 mm、铺粉厚度0.03 mm。 图2为CX钢样品的尺寸及形貌。其中,拉伸样品为哑 铃状,经热处理后线切割而成,其长度107.55 mm、 厚度0.2 mm、标距30 mm。





Figure 2 Schematic diagrams of sample

1.2 实验方法

有研究表明^[14],CX不锈钢在400—580 ℃温度 下会放出热量,这个过程伴随着均质的沉淀生成。 为了获得综合力学性能较好的CX不锈钢,采用采 用管式炉,在氮气条件下进行热处理,热处理工艺参 数列于表2。

采用手持式射线荧光光谱仪(日立分析仪器(上海)有限公司,X-MET8000),检测试样的化学成分。 采用光学显微镜(SAIKDIGITAL、SK2208U8)

| Table 2 | Post heat treatments |
|---------|----------------------|
| 试样编号 | 热处理工艺 |
| 1 | 无 |
| 2 | 430 °C×10 h(炉冷) |
| 3 | 480 °C×10 h(炉冷) |
| 4 | 530 ℃×10 h(炉冷) |

进行金相组织观察,金相制样时使用 Kallig 腐蚀 液 (50 mL 的 C_2H_5OH 溶液、50 mL 的盐酸溶液和

2.5g的CuCl₂),腐蚀时间30s。采用万能试验机 (山东万辰试验机有限公司,CMT4504)进行拉伸测 试,拉伸速度2mm·min⁻¹。采用SEM(日本理学 Rigaku-SmartLab),对拉伸断口的形貌进行观察。 利用XRD仪(日本理学Riagaku-SmartLab),对物相 组织进行分析。采用排水法,测试CX钢打印件的 密度。使用洛氏硬度计(HV-1000显微维氏硬度 计),对实验进行硬度测试,其中压力0.5kg、保压时 间10s。

2 结果与分析

2.1 化学成分

打印件与粉末的化学成分对比结果列于表3。 由表3可知,与粉末相比,打印件中的Al元素烧损 最严重,烧损率达到19.2%,打印件中Al元素含量 为1.43%,接近CX不锈钢的标准下限。这是由于 Al元素饱和蒸汽压和沸点较低,在打印过程中更容 易被汽化而照成元素烧损,因此CX钢粉末成分设 计过程中需要考虑Al的烧损量^[15]。

| Table 6 Companison of clement changes in ox stainless steel | | | | | | | | | |
|---|---------|------------|-------|----------------|--|--|--|--|--|
| 十两化学元素 | | 达 坦 | | | | | | | |
| 土女化子儿系 | 标准CX不锈钢 | 粉末 | 打印件 | 元 坝平//0 | | | | | |
| Fe | 余量 | 余量 | 余量 | | | | | | |
| Cr | 11—13 | 11.97 | 12.18 | _ | | | | | |
| Ni | 8.4—10 | 9.33 | 9.63 | — | | | | | |
| Mo | 1.1-1.7 | 1.40 | 1.44 | — | | | | | |
| Al | 1.2-2.0 | 1.77 | 1.43 | 19.2 | | | | | |
| Mn | 小于0.4 | 0.19 | 0.19 | — | | | | | |
| Si | 小于0.4 | 0.25 | 0.29 | — | | | | | |

表 3 CX 不锈钢元素变化对比结果 Table 3 Comparison of element changes in CX stainless steel

2.2 组织分析

图 3 为 CX 不锈钢材料光学显微镜金相组织。 从图 3 可见:在打印件 CX 不锈钢表面能观察到层 层堆积的打印轨迹,以及明显的激光熔融轨迹和微 小熔池等热影响区;热处理前后样品的金相组织均 匀,相比较传统工艺,SLM 打印件的组织中出现细 小的胞状和树突状结构^[16],经过热处理后胞状和树 突状结构消失,说明热处理方法可以使CX不锈钢 发生再结晶;样品热处理前后密度分别为7.72和 7.73 g·cm⁻³,致密度大于99%,表明打印样品性能 十分优秀,SLM打印工艺适用于打印CX不锈钢 材料。



(a)—打印念;(b)—530 ℃×10 h(伊冷)。
 (a)— as built;(b)— 530 ℃×10 h(furnace cooling).

图 3 CX 不锈钢材料光学显微镜金相组织 Figure 3 Optical microscope of CX stainless steel

为了更好地对CX不锈钢打印样品的组织进行研究,进行了SEM分析。图4为不同热处理条件下的SEM显微图。从图4可见:打印态样品由块状组织构成,而块状组织由细小的胞状和树突状结构组成,为亚晶结构和树枝晶;CX不锈钢经

热处理后,其块状组织内细小的胞状和树突状结构消失,形成了针状和板条状的马氏体结构;随着热处理温度的升高,马氏体转变为边界清晰、粗大的板条状,并且在晶界上有逆转奥氏体组织生成^[21]。



(a) 一打印态;(b) -430 ℃×10 h(炉冷);(c) -480 ℃×10 h(炉冷);(d) -520 ℃× 10 h(炉冷)。

(a) —as built; (b) —430 $^{\circ}$ C ×10 h (furnace cooling); (c) —480 $^{\circ}$ C ×10 h (furnace cooling); (d) —520 $^{\circ}$ C ×10 h (furnace cooling).



这是由于 SLM 打印过程中熔池快速冷却的特 性,使熔池冷却速度大于元素迁移速度而产生溶质 截留现象,大量的形核点生成了块状组织,在后续冷 却过程中由于合金元素含量减少,造成形核速度减 慢,导致晶体向温度梯度最大的方向生长,因此形成 了取向不同的亚晶结构,其他区域则因为冷却速度 不同而形成了不同形态的组织结构^[13,17-18]。CX不 锈钢打印件的组织中含有大量马氏体和极少量的奥 氏体。这是在SLM打印的高冷却速度下(大于1× 10^5 k·s⁻¹),冷却速度大于Cr元素迁移速度,因此形 成过固溶体^[17]。由于Cr含量增加可以促进马氏体 的转化过程,CX不锈钢的碳含量极低(质量分数小 于 0.05%) 而获得极细的马氏体组织, 但在晶体边 界处 Cr 元素的减少使残余奥氏体得以保留到室 温^[19]。同时,在SLM打印过程会对相邻的粉末层产 生原位热处理效应^[20]而形成少量的逆转变奥氏体。

图 5 为 CX 模具钢在不同热处理条件下 XRD 图 谱。通过分析图 5 中衍射峰的强度发现:随着热处 理温度的升高,奥氏体含量先升高后降低,这是因 为热处理后 Cr元素重新排布,不稳定的过固溶体合 金元素析出,促进了马氏体的转换,同时大量的 NiAl 沉淀产生^[7-8, 18];当热处理温度为430℃时,合 金元素移动的驱动力不足以完全平衡Cr元素,又 由于晶界部位Ni含量较高,从而导致逆转变奥氏体 形成;随着热处理温度升高,合金元素移动的驱动力 增加,Cr元素得到均匀化,马氏体含量进一步 增加。



Figure 5 XRD patterns under different heat treatment conditions

2.3 力学性能

CX不锈钢热处理前后的力学性能如图6所示。 从图6可见:CX不锈钢的在不同的热处理条件下, 其拉伸性能均有所提高,这是因为SLM打印时快冷 快热的过程在打印件中存留了大量的残余热应力和 位错;屈服强度随着热处理温度的升高呈现先升高 后降低的趋势,总体趋向稳定值,当热处理温度为 480℃时屈服强度最高为796.5 MPa;抗拉强度随着 温度升高而升高,当热处理温度为530℃时达到最 高为1333.3 MPa;断裂伸长率随着温度升高而降 低,当热处理温度为430℃时断裂延伸率最高为 18.50%;硬度随着热处理温度的升高而提高,这个 变化趋势与马氏体变化趋势相一致,这是因为随着 热处理温度升高马氏体组织逐渐粗大,生成的Ni-Al沉淀增加使组织硬度和抗拉强度提高,但是脆性 增加。因此,最佳热处理工艺为480℃×10h(炉 冷),此条件下CX不锈钢的屈服强度为796.5 MPa、拉伸强度为1301.5 MPa、硬度为45.2 HRC、 断裂伸长率为16.0%,相比较打印态分别提高 60.3%、19.0%、21.4%和12.9%。







2.4 断面分析

CX不锈钢试样的拉伸断裂宏观形貌如图7所

示。从图7可见,每个试样的断面均发生明显的颈 缩现象,具有一定的韧性断裂的特征。



(a)—打印态;(b)—430 ℃×10 h(炉冷);(c)—480 ℃×10 h(炉冷);(d)—520 ℃×10 h (炉冷)。

(a) —as built; (b) —430 °C ×10 h (furnace cooling); (c) —480 °C ×10 h (furnace cooling); (d) 520 °C ×10 h (furnace cooling).

图 7 不同热处理条件下断口宏观图

Figure 7 Macro view of fracture surface under different heat treatment conditions

CX 不锈钢试样拉伸断口 SEM 图如图 8 所示。 从图 8 可见:打印态试样的断口形貌有准解离断裂、 解离断裂组织和韧窝组织,属于脆性-韧性混合模 式;温度 430 ℃时效处理时,在断口能观察到明显的 韧窝组织,属于塑性断裂;温度 480 ℃时效处理时, 在断口能观察到解理断裂和韧窝组织,属于脆性-韧 性混合模式;温度530℃时效处理时,在断口能观察 到韧窝组织和穿晶断裂,样品脆性增加。CX不锈钢 的失效变化趋势与力学性能的变化趋势相一致,随 着热处理温度的升高,材料的塑性先提高后降低。



(a) 一打印态;(b) - 430 ℃×10 h(炉冷);(c) - 480 ℃×10 h(炉冷);(d) - 520 ℃×10 h
 (炉冷)。

(a)—as built; (b)—430 $^{\circ}C \times 10$ h(furnace cooling); (c)480 $^{\circ}C \times 10$ h(furnace cooling); (d) 520 $^{\circ}C \times 10$ h(furnace cooling).

图8 不同热处理条件下断口形貌 SEM 图

Figure 8 SEM images of fracture morphologies under different heat treatment conditions

3 结论

CX 不锈钢具有良好的打印性能,打印态没有 宏观缺陷产生。热处理后 CX 不锈钢的组织主要由 板条马氏体和少量奥氏体组成。

(1) SLM 打印过程中 Al 元素烧损量达到 19.2%,打印件中 Al 元素含量为1.43%,接近 CX 不锈钢标准下限。这是由于 Al 元素饱和蒸汽压和 沸点较低,在打印过程中更容易被汽化而造成元素 烧损。因此,在 CX 钢粉末成分设计过程中需要考 虑 Al 的烧损量。

(2)对CX不锈钢进行热处理后,其可以获得更 优秀的力学性能。通过XRD分析可知:随着时效温 度的增加,粗大的板条状马氏体组织增多,CX钢的 硬度增加,最高可达53.4HRC;抗拉强度随着时效 温度的升高而提高,最大值为1333.3 MPa;断裂延 伸率随着热处理温度的升高呈现先提高再降低的趋势。由此可见,后处理方法对CX不锈钢性能影响较大,可以应用在各种不同的场景,根据实际需求来制定后处理方案。

(3)当热处理工艺为480 ℃×10 h(炉冷)时,CX 不锈钢的屈服强度为796.5 MPa、拉伸强度为1 301.5 MPa、硬度为45.2 HRC,相比较打印态,分别 提高60.3%、19.0%和21.4%,其中断裂伸长率为 先提高再降低,断裂伸长率为16.0%,相较于打印 态的提高了12.9%。

参考文献:

 HOOPER P A. Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion [J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 548-559.

- [2] LIU Z, ZHAO D, WANG P, et al. Additive manufacturing of metals: Microstructure evolution and multistage control [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 100: 224-236.
- [3] LIVERANI E, TOSCHI S, CESCHINI L, et al. Effect of selective laser melting (SLM) process parameters on microstructure and mechanical properties of 316L austenitic stainless steel [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 249: 255-263.
- [4] ZHAO X, WEI Q, SONG B, et al. Fabrication and characterization of AISI 420 stainless steel using selective laser melting [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015, 30(11): 1283-1289.
- [5] TENG Z K, MILLER M K, GHOSH G, et al. Characterization of nanoscale NiAl-type precipitates in a ferritic steel by electron microscopy and atom probe tomography [J]. Scripta Materialia, 2010, 63 (1) : 61-64.
- [6] NORSTROM L, CEDERLUND A, JESPERSSON
 H. Precipitation hardening tool steel for moulding tools and moulding tool made from the steel: US 5023049
 [P]. 1991-11-06.
- [7] CHANG C, YAN X, DENG Z, et al. Heat treatment induced microstructural evolution, oxidation behavior and tribological properties of Fe-12Cr-9Ni-2Al steel (CX steel) prepared using selective laser melting [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127982.
- [8] SEETHARAMAN V, SUNDARARAMAN M, KRISHNAN R. Precipitation hardening in a PH 13-8 Mo stainless steel [J]. Materials Science and Engineering, 1981, 47(1): 1-11.
- [9] LIU L, DING Q, ZHONG Y, et al. Dislocation network in additive manufactured steel breaks strengthductility trade-off [J]. Materials Today, 2018, 21(4): 354-361.
- [10] PERELOMA E V, SHEKHTER A, MILLER M K, et al. Ageing behaviour of an Fe-20Ni-1.8Mn-1.6Ti-0.59Al (wt%) maraging alloy: Clustering, precipitation and hardening [J]. Acta Materialia, 2004, 52 (19): 5589-5602.
- [11] MESQUITA T J, CHAUVEAU E, MANTEL M, et al. Lean duplex stainless steels—The role of molybdenum in pitting corrosion of concrete

reinforcement studied with industrial and laboratory castings [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2-3): 967-972.

- [12] HUANG C, YAN X, ZHAO L, et al. Ductilization of selective laser melted Ti6Al4V alloy by friction stir processing [J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 755: 85-96.
- [13] DONG D, CHANG C, WANG H, et al. Selective laser melting (SLM) of CX stainless steel: Theoretical calculation, process optimization and strengthening mechanism [J]. Journal of Materials Science &. Technology, 2021, 73: 151-164.
- [14] HABIBY F, SIDDIQUI T N, HUSSAIN H. Lattice changes in the martensitic phase due to ageing in 18 wt% nickel maraging steel grade 350 [J]. Journal of Materials Science, 1995, 31(2): 305-309.
- [15] LIU J, WEN P. Metal vaporization and its influence during laser powder bed fusion process [J]. Materials & Design, 2022, 215: 1215-1230.
- [16] GU D. Laser additive manufacturing of highperformance materials-2015 [M]. Springer Berlin: Heidelberg, 2015.
- [17] CHANG C, YAN X, BOLOT R, et al. Influence of post-heat treatments on the mechanical properties of CX stainless steel fabricated by selective laser melting
 [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55 (19) : 8303-8316.
- [18] YAN X, CHEN C, CHANG C, et al. Study of the microstructure and mechanical performance of C-X stainless steel processed by selective laser melting (SLM) [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020,781:78-92.
- [19] KINZEL A B. Chromium carbide in stainless steel [J]. JOM, 1952, 4(5): 469-488.
- [20] YAN X, CHANG C, DONG D, et al. Microstructure and mechanical properties of pure copper manufactured by selective laser melting [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 789: 1-11.
- [21] SHIRAZI H, MIYAMOTO G, HOSSEIN NEDJAD S, et al. Microstructure evolution during austenite reversion in Fe-Ni martensitic alloys [J]. Acta Materialia, 2018, 144: 269-280.

Effect of Heat Treatment Process on Microstructure and Properties of 3D Printed CX Stainless Steel

LI Jinkun^{1,2}, GUO Leiming^{1,2}, MAI Huiqi^{1,2}

(1. Material Technology Innovations Co., Ltd., Guangzhou 510651, China; 2. Jiangxi Yuean Advanced Materials Co., Ltd., Ganzhou 341500, China)

Abstract: This study investigates the impact of heat treatment temperature on the microstructure and properties of CX stainless steel fabricated by selective laser melting (SLM). Three heat treatment temperatures (430 °C, 480 °C, 530 °C) were applied to the laser 3D printed CX stainless steel, and the samples were analyzed using XRF, XRD, SEM and other techniques to determine their chemical composition, microstructure and properties. The results indicate that the burning loss rate of Al element in the powder during the SLM process is 19.2% . The heat treatment process does not affect the density of the stainless steel produced by laser 3D printing. The samples have a density of 7.72 $g \cdot cm^{-3}$ before and after heat treatment with a density of 99%. The yield strength and tensile strength of CX stainless steel increase with increasing heat treatment temperature. The yield strength and tensile strength of CX stainless steel increase with increasing heat treatment temperature. The yield strength and tensile strength are highest when the heat treatment process is carried out at 480 °C for 10 h (furnace cooling), with values of 796.5 MPa and 1 301.5 MPa, respectively. The hardness is 45.2 HRC, which is 60.3%, 19.0%, and 21.4% higher than that of the printed state, respectively. The elongation at break initially increases and then decreases with increasing heat treatment temperature. After heat treatment at 480 °C×10 h (furnace cooling), the elongation at break is 16.0%, which is 12.9% higher than that of the printed state. SEM analysis shows that the fracture surface exhibits a brittleductile mixed fracture mode with cleavage fracture and dimple morphology. XRD, SEM and metallographic microscope were employed to analyze the microstructure. The fine dendritic structure in the microstructure gradually disappears and is replaced by coarse martensite, accompanied by a small amount of austenite after heat treatment. As the heat treatment temperature increases, the martensite transforms into a lath with clear boundary and large size. The CX stainless steel produced in this experiment has good density and excellent comprehensive mechanical properties, which provides reference for more application scenarios.

Keywords: laser selective melting; CX stainless steel; heat treatment; microstructure

(学术编辑:孙文)