

分类号: TG142.1

学校代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210220120

基于 SLM 工艺的颗粒增强 18Ni300 不锈钢
组织及性能研究

Study on Microstructure and Properties of Granular
Reinforced 18Ni300 Stainless Steel Based on SLM Process

学生姓名: 张振猛

校内导师: 陈志浩

校外导师: 吴锡辉

专 业: 材料与化工

研究方向: 增材制造不锈钢

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在_____年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密☐。

学位论文作者签名：

指导教师签名：

日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

基于 SLM 工艺的颗粒增强 18Ni300 不锈钢 组织及性能研究

摘 要

18Ni300 马氏体时效不锈钢是一种超高强度不锈钢，在航空航天、生物医疗和核电工业等特种环境领域有着广泛应用。作为特种钢材，18Ni300 塑性较低，在冷加工方面存在着一定的工艺短板。耐蚀性能作为其重要的服役性能，同样尤为重要。在此背景下，本研究在 18Ni300 基体中加入了高塑性的球形纯钼（Mo）颗粒，采用激光选区熔化技术（SLM）制备了 Mo/18Ni300 金属基复合材料。Mo 颗粒的加入一方面改变了基体中 Mo 元素含量，使 Mo/18Ni300 试样在摩擦磨损和耐蚀性能方面均得到了显著提升。另一方面，在相构成的变化和柔性相增强机理的共同作用下，Mo/18Ni300 试样的强塑积数值得到大幅提升，有效改善了强度和塑性匹配问题，优化了加工性能。具体研究结果如下：

（1）当激光功率=380 W、扫描速度=560 mm/s、扫描间距=110 μm 和扫描层厚=50 μm 时，打印的 Mo/18Ni300 复合材料具有最佳综合性能，试样致密度可以达到 99.81%。通过正交实验对打印态 Mo/18Ni300 进行了热处理工艺探索，得出时效温度（540℃）+时效时间（5h）的最佳组合。

（2）在 SLM 成型过程中，低温的 Mo 颗粒以固态形式存在熔池之中，对周围的熔池温度场和凝固过程均产生了一定的影响。Mo 颗

粒周围为平面组织形貌，远离后转变为条带状和蜂窝状亚组织结构，这是由于随距离 Mo 颗粒固态界面的不同，凝固前沿的成分过冷情况、对流程度等因素的变化共同形成的。此外，Mo 颗粒中的一部分 Mo 元素固溶至基体中，改变了基体的相构成。如，加入 6wt.%Mo 颗粒的 6Mo/18Ni300 试样，其打印态试样和时效试样中奥氏体的含量分别上升至 52.17%和 76.88%。

(3) 研究了不同质量分数的 Mo 颗粒对 18Ni300 摩擦磨损和耐蚀性能的影响。摩擦系数随单质 Mo 颗粒的加入呈显出下降趋势，主要由于 Mo 颗粒的加入，导致在摩擦界面处形成含 Mo 的润滑膜。在耐蚀性能方面，随着 Mo 颗粒含量的增加，Tafel 曲线整体呈现向右移动，腐蚀坑尺寸也呈逐渐减小趋势。这是因为基体中 Mo 元素的固溶导致钝化膜厚度的增加，使得 Mo/18Ni300 的耐蚀性能得到显著提升。

(4) 与同制备条件的 18Ni300 试样相比，当 Mo 颗粒加入量为 2wt.%时，2Mo/18Ni300 打印态试样的强度小幅下降，塑性明显上升，其加工性能得到进一步改善。热处理后试样则具有更高的强度和塑性，在 540 °C-5 h 下的时效热处理试样抗拉强度为 1766 MPa，延伸率为 9.0%，表现出更佳的力学性能。随着 Mo 颗粒加入量的增加，打印态 6Mo/18Ni300 试样中的奥氏体相占比大幅上升，塑性得到进一步提高。直接时效热处理后的试样强度保持 1GMPa 以上的同时，延伸率达到 31.4%。强塑积数值达 32.47 GPa%左右。

关键词:激光选区熔化，金属基复合材料，18Ni300 不锈钢，难熔 Mo 颗粒，热处理

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF GRANULAR REINFORCED 18Ni300 STAINLESS STEEL BASED ON SLM PROCESS

ABSTRACT

18Ni300 martensitic aging stainless steel is an ultra-high strength stainless steel widely used in special environmental fields such as aerospace, biomedicine, and nuclear power industry. As a special type of steel, 18Ni300 has low plasticity and has certain process shortcomings in cold processing. Corrosion resistance, as an important service performance, is also particularly important. In this context, this study added highly plastic spherical pure molybdenum (Mo) particles to the 18Ni300 matrix and prepared Mo/18Ni300 metal matrix composites using laser selective melting (SLM) technology. The addition of Mo particles changes the content of Mo element in the matrix, significantly improving the friction, wear, and corrosion resistance of Mo/18Ni300 samples. On the other hand, under the combined effect of changes in phase composition and the strengthening mechanism of flexible phases, the strength plastic product

value of Mo/18Ni300 specimens has been significantly improved, effectively improving the matching problem of strength and plasticity, and optimizing the processing performance. The specific research results are as follows:

(1) When the laser power is 380 W, scanning speed is 560 mm/s, scanning spacing is 110 μm , and scanning layer thickness is 50 μm , the printed Mo/18Ni300 composite material has the best comprehensive performance, and the sample density can reach 99.81%. The heat treatment process of printed Mo/18Ni300 was explored through orthogonal experiments, and the optimal combination of aging temperature (540 $^{\circ}\text{C}$) and aging time (5h) was obtained.

(2) During the SLM molding process, low-temperature Mo particles exist in the molten pool in a solid form, which has a certain impact on the temperature field and solidification process of the surrounding molten pool. The surrounding structure of Mo particles is a planar morphology, which transforms into a strip like and honeycomb like sub tissue structure after being far away. This is due to the variation of factors such as undercooling and convection degree at the solidification front with different distances from the solid interface of Mo particles. In addition, a portion of Mo elements in Mo particles dissolve into the matrix, altering the phase composition of the matrix. For example, add 6wt.% The content of austenite in the printed and aged samples of 6Mo/18Ni300 samples with

Mo particles increased to 52.17% and 76.88%, respectively.

(3) The effect of different mass fractions of Mo particles on the friction, wear, and corrosion resistance of 18Ni300 was studied. The friction coefficient shows a decreasing trend with the addition of elemental Mo particles, mainly due to the formation of a lubricating film containing Mo at the friction interface. In terms of corrosion resistance, with the increase of Mo particle content, the Tafel curve shows an overall rightward shift, and the size of corrosion pits also shows a gradually decreasing trend. This is because the solid solution of Mo element in the matrix leads to an increase in the thickness of the passivation film, which significantly improves the corrosion resistance of Mo/18Ni300.

(4) Compared with the 18Ni300 sample under the same preparation conditions, when the amount of Mo particles added is 2wt.% At this time, the strength of the 2Mo/18Ni300 printed specimens decreased slightly, while the plasticity significantly increased, and their processing performance was further improved. After heat treatment, the sample has higher strength and plasticity. The tensile strength of the aging heat treated sample at 540 °C -5 h is 1766 MPa, and the elongation is 9.0%, exhibiting better mechanical properties. As the amount of Mo particles added increases, the proportion of austenite phase in the printed 6Mo/18Ni300 sample increases significantly, and the plasticity is further improved. The strength of the sample after direct aging heat treatment remains above

1GMPa, while the elongation reaches 31.4%. The strong plastic product value reaches around 32.47 GPa%.

Zhenmeng Zhang (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Zhihao Chen

KEY WORDS: Laser selective melting, Metal matrix composite materials, 18Ni300 stainless steel, Refractory Mo particles, Heat treatment

目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 马氏体不锈钢（18Ni300）的应用探究	1
1.2.1 马氏体不锈钢	1
1.2.2 马氏体不锈钢的使用环境及性能要求	2
1.2.3 马氏体不锈钢性能调控措施	3
1.3 金属基复合材料的制备方法	4
1.3.1 传统制备工艺	4
1.3.2 原位反应合成法	5
1.3.3 SLM 技术与应用	5
1.4 SLM 成形 PRMMCs 研究概述	6
1.4.1 SLM 成型马氏体不锈钢工艺及性能研究	6
1.4.2 添加颗粒对激光吸收率的影响	7
1.4.3 SLM 成型金属-金属基复合材料性能的探究	7
1.5 本课题研究目的及意义	8
1.6 本课题研究内容	8
第 2 章 实验材料、制备方法与表征	10
2.1 引言	10
2.2 研究方案及技术路线	10
2.3 实验材料	11
2.3.1 马氏体时效钢粉末	11
2.3.2 球形 Mo 合金粉末	11
2.3.3 成型设备	12
2.4 成型后处理	12
2.5 结构表征检测	13

2.5.1 金相观察	13
2.5.2 X 射线衍射分析	14
2.5.3 背散射电子衍射分析	14
2.5.4 微观形貌和成分分析	14
2.5.5 表面粗糙度及三维形貌分析	14
2.6 性能测试与评价	15
2.6.1 孔隙率测试	15
2.6.2 显微硬度测定	15
2.6.3 力学性能测试	16
2.6.4 摩擦磨损性能测试	16
2.6.5 电化学性能测试	17
2.7 本章小结	17
第 3 章 球 Mo 颗粒/18Ni300 不锈钢复合材料成型工艺	18
3.1 引言	18
3.2 增强相选择	18
3.3 Mo/18Ni300 复合材料的制备	19
3.3.1 粉末的混合	19
3.3.2 2Mo/18Ni300 正交实验参数设计	20
3.4 工艺参数对成型态的致密度的影响	21
3.4.1 激光能量密度对复合材料致密度的影响	21
3.4.2 不同工艺参数对复合材料孔隙率的影响	22
3.5 不同 Mo/18Ni300 复合材料的制备	25
3.6 成型后熔池及颗粒存在状态	26
3.6.1 腐蚀后微观形貌	26
3.6.2 Mo 颗粒的存在性以及是否生成其氧化物	27
3.7 本章小结	29
第 4 章 SLM 成型 Mo/18Ni300 组织及性能分析	30
4.1 引言	30
4.2 组织与相构成	30
4.2.1 XRD 分析	30

4.2.2 EBSD 微观织构分析	32
4.2.3 合金元素相分析	33
4.2.4 微观组织形貌分析	34
4.3 摩擦磨损和耐蚀性能测试	36
4.3.1 摩擦磨损性能测试	36
4.3.2 电化学性能测试	39
4.4 拉伸性能分析	42
4.4.1 拉伸力学性能测试	42
4.4.2 性能变化机理分析	43
4.4.3 拉伸断口分析	44
4.5 本章小结	45
第 5 章 不同热处理对 Mo/18Ni300 组织及性能的影响	47
5.1 引言	47
5.2 热处理工艺方案设计	47
5.3 SLM 成型 Mo/18Ni300 复合材料的时效热处理行为	48
5.3.1 正交时效热处理对 2Mo/18Ni300 组织及力学性能的影响	48
5.3.2 时效热处理对不同试样力学性能的影响	52
5.3.3 时效热处理对不同试样组织形貌的影响	55
5.4 SLM 成型 Mo/18Ni300 复合材料的固溶+时效热处理行为	56
5.4.1 固溶+时效热处理对不同试样组织的影响	56
5.4.2 固溶+时效热处理对不同试样力学性能的影响	57
5.5 本章小结	57
第 6 章 结论	59
参考文献	61
攻读硕士期间的科研成果	70
致 谢	71

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着现代化科技水平的发展，高性能的金属材料在航空航天、军事工业和核电工业等领域的应用越来越广泛^[1~4]，如：无级变速器传动带钢环、核电上充泵以及反应堆的候选包壳材料等^[3,6]。这些领域不仅要求高性能金属材料具有良好的加工性能，特殊的使用环境更是对高性能金属材料的电化学性能和摩擦磨损性能的考验^[5~7]。

18Ni300 属于一种超低碳（碳含量 $\leq 0.03\%$ ）铁镍基合金钢，属于高强度钢^[2,8]。经时效后在基体中析出纳米增强相，在发生塑性变形时能够对位错的运动起到钉扎作用^[3,8,9]。在应对上述领域所存在的问题，可通过向 18Ni300 基体中引入颗粒增强体来提升材料的综合性能。目前，作为 18Ni300 的颗粒增强体主要采用陶瓷颗粒，如：TiC^[10]、TiB₂^[11]和 Al₂O₃^[12]等。由于陶瓷和金属存在界面的润湿性和界面稳定性问题，很大程度限制了材料的改性。相较于陶瓷颗粒，金属与金属之间的润湿性更好，界面结合更加紧密。在金属基体中引入金属颗粒能够更加显著提升材料的综合性能，有望解决 18Ni300 在航空航天和核电工业等领域面临的强韧性（强度与延伸率的乘积）、耐蚀性和摩擦磨损性能等问题。

1.2 马氏体不锈钢（18Ni300）的应用探究

1.2.1 马氏体不锈钢

马氏体不锈钢最早是在 20 世纪的 60 年代由国际镍公司的 Decker 等人^[13]在 Fe-Ni 合金中加入了少量的 Ti、Mo 和 Co 元素，经调控三种元素含量比例得出 18Ni200、18Ni250 和 18Ni300 三种型号的马氏体不锈钢。后续学者研究出更高强度的 18Ni350、18Ni400 和 18Ni500 的马氏体时效钢，但是由于其塑性较差没有得到广泛的应用^[13~15]。因此，解决材料强度与塑性匹配的问题，成了马氏体不锈钢的重要研究方向。

1.2.2 马氏体不锈钢的使用环境及性能要求

18Ni300 马氏体时效不锈钢具有优异的可焊接性、经时效后具有更高的强度及良好的耐蚀性，被广泛应用于核电材料、航空领域和海洋工程等领域^[1,16]。

(1) 核电材料：核电材料的应用主要集中在结构材料和核材料两个方面，对马氏体不锈钢的韧性、耐蚀性能和放射性均有一定的要求。例如，核电汽轮机使用韧性较差的马氏体不锈钢会导致设备发生应力腐蚀倾向，进而影响核电汽轮机的服役性能，如图 1-1（a）所示。Li 等人^[17]研究表明：马氏体中奥氏体含量的增加有利于改善 18Ni300 的塑韧性。在放射性方面，通过提升马氏体不锈钢的耐蚀性，能够有效减少腐蚀产物的转移，进而降低一回路中核辐射的放射水平，如图 1-1（b）所示。

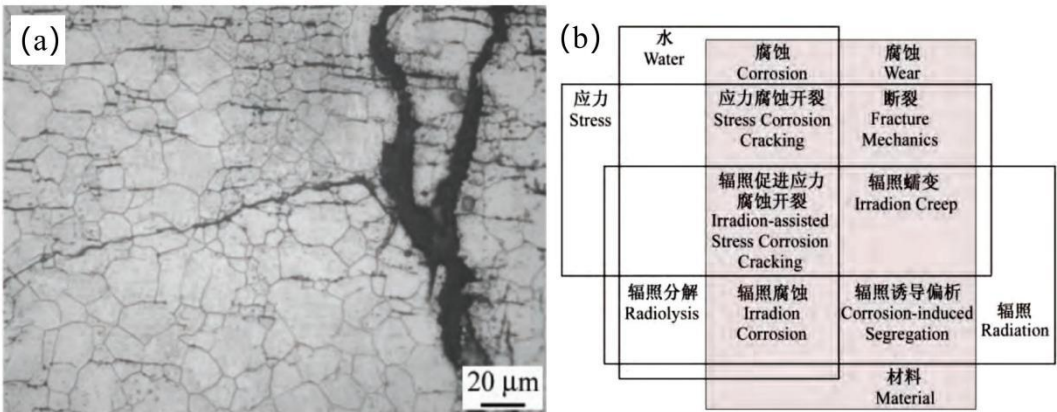


图 1-1 裂纹的显微形貌和一回路材料^[17]

(2) 航空航天制造：18Ni300 因具有较高的强度、承受高温高压性能和较好的耐蚀性能，被广泛的应用在航空航天发动机的部件、气动构件和输送系统等。除上述性能要求外，在应对发动机部件的高转速和高压环境下，提升 18Ni300 的韧性和摩擦磨损性能成为 18Ni300 在航空航天制造的重要发展方向。

(3) 海洋工程：18Ni300 受到海水环境的影响，加快了 18Ni300 的腐蚀行为。除此之外，18Ni300 部件也会受到海水的冲击，对 18Ni300 的韧性也提出更高的要求。在海洋工程中，油管和油管连接件同样面临着腐蚀的情况，18Ni300 的腐蚀主要体现在连接件的螺纹气密封和应力腐蚀，严重的情况会发生泄漏造成安全问题^[18]，如图 1-2 所示。

马氏体不锈钢在上述应用环境中，存在强度与塑性不匹配问题和抗腐蚀性能差等短板，严重时会影响 18Ni300 的服役性能。

图 1-2 管外壁腐蚀状况^[18]

1.2.3 马氏体不锈钢性能调控措施

通过向金属基体中引入第二相颗粒增强体，制备的颗粒增强金属基复合材料（PRMMCs）能够发挥不同材料之间的特性，进而对材料的强塑积进行调控（强度与延伸率的乘积/GPa%）。目前，PRMMCs 多采用陶瓷颗粒作为第二增强相，如表 1-1 所示为常用的陶瓷颗粒各项参数^[19~22]。例如，18Ni300 不锈钢采用 SiC 和 Al₂O₃ 陶瓷颗粒作为 18Ni300 的增强体，主要是由于他们具有良好的摩擦磨损性能和抗电化学腐蚀性能。但在 18Ni300 的增韧方面，由于陶瓷颗粒与金属颗粒界面结合较差，采用陶瓷颗粒来提升 18Ni300 的延展性并不能达到理想状态。

表 1-1 金属材料常用增强体材料^[19~22]

增强体	密度/g/cm ³	热膨胀系数/K ⁻¹	强度/MPa	弹性模量/GPa
Al ₂ O ₃	3.98	2.89×10 ⁻⁸	211	379
ZrO ₂	5.89	4.38×10 ⁻⁸	180	132
SiC	3.21	1.97×10 ⁻⁸	-	207
TiC	4.93	7.60×10 ⁻⁸	55	269
SiO ₂	2.66	3.94×10 ⁻⁸	-	73
AlN	3.26	1.77×10 ⁻⁸	2069	310
CNTS	1.20	1.00×10 ⁻⁸	40000	1060

相较于陶瓷颗粒，金属与金属之间润湿性更好，界面结合更加的紧密。早在上世纪九十年代，Yeh 等人^[23,24]基于非晶态材料的研究，首次提出关于高熵合金概念，相较于传统颗粒增强体，高熵合金具有更高的延展性、较好的摩擦磨损性能和耐蚀性能等。因此，在金属基体中引入高熵合金制备的金属基复合材料有望改善材料的延伸率和摩擦磨损耐蚀性能^[25,26]。如 Zhang 等人^[25]采用 SLM 制备方法将 2wt.% FeCoNiAlTi 高熵合金粉末添加至 316L 不锈钢基体中，表明增强体与

316L 之间具有良好的润湿性。因此，选择金属颗粒作为增强体有望提升 18Ni300 的延伸率以及耐蚀性能。

1.3 金属基复合材料的制备方法

1.3.1 传统制备工艺

制备工艺担任了界面结合的重要角色，并且不同的制备工艺会对复合材料的综合性能造成直接的影响^[26~29]。目前，传统的制备工艺主要有固态金属扩散法、搅拌铸造和喷射沉积法，如图 1-3（a~b）所示。

(1) 固态金属扩散法也称为粉末冶金技术，是制备 PRMMC 常用制备工艺^[29,30]。粉末冶金技术能够很大程度上保证复合材料中增强体的分布均匀性问题，能够避免因颗粒增强体聚集和分散不均匀所造成组织粗大和不均匀的问题。而对于形状规则 and 大批量产品，使用粉末冶金技术能够很大程度上降低使用成本^[30]。

(2) 搅拌铸造是通过将增强体加入到熔融的金属液态之中^[31,32]。在液态搅拌过程中会导致颗粒增强体分布不均匀的问题。同时液态搅拌铸造在搅拌过程中会吸入大量的空气，会使制备的试样出现较多的孔洞造成金属溶体氧化现象^[11]。

(3) 喷射沉积法主要是依靠高压的惰性气体，将熔融的金属液分散雾化，增强体通过高压惰性气体喷射至射流中，二者会在预处理试样表面进行混合沉积，并且能够在沉积表面进行快速凝固形成 PRMMC^[33]。优势主要体现于可以在高压惰性气流下添加多种增强相，以起到添加第二或第三增强相^[33~35]。喷射沉积法成型的局限性主要体现在增强体的颗粒形态和大小，一般球形的增强体颗粒流动性更好，不易堵塞。

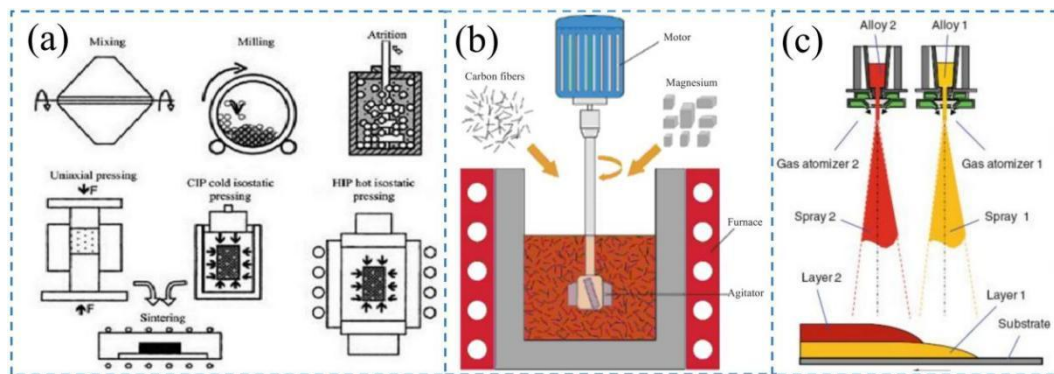


图 1-3 不同的制备工艺：

(a) 粉末冶金^[29]； (b) 半固态搅拌铸造^[31]； (c) 喷射沉积^[33]

综上所述，采用传统制备技术的金属基复合材料通常面临产品结构、成分的偏析和颗粒分布不均匀的现象。

1.3.2 原位反应合成法

与上述传统制备工艺有所不同，原位反应合成法是通过化学反应在基体内部生成硬质颗粒增强体，进而起到第二相强化。原位反应合成法的优势主要在于增强体的尺寸较小，生成的化合物能够在基体中均匀分布^[36]。原位反应合成法所面临的问题主要是生成增强相的同时，会产生一些杂质相，进而影响材料的力学性能。目前，原位反应合成法仍是众多学者的研究方向^[37,38]，如 AlMangour 等人^[38]将 316L、Ti 金属粉末和非金属单质石墨（C）三者进行混合，在 SLM 成型过程中，金属 Ti 会与 C 单质发生原位放热反应（ $\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$ ），生成的高温 TiC 会被保留下来，形成细晶的 TiC 颗粒，如图 1-4 所示。

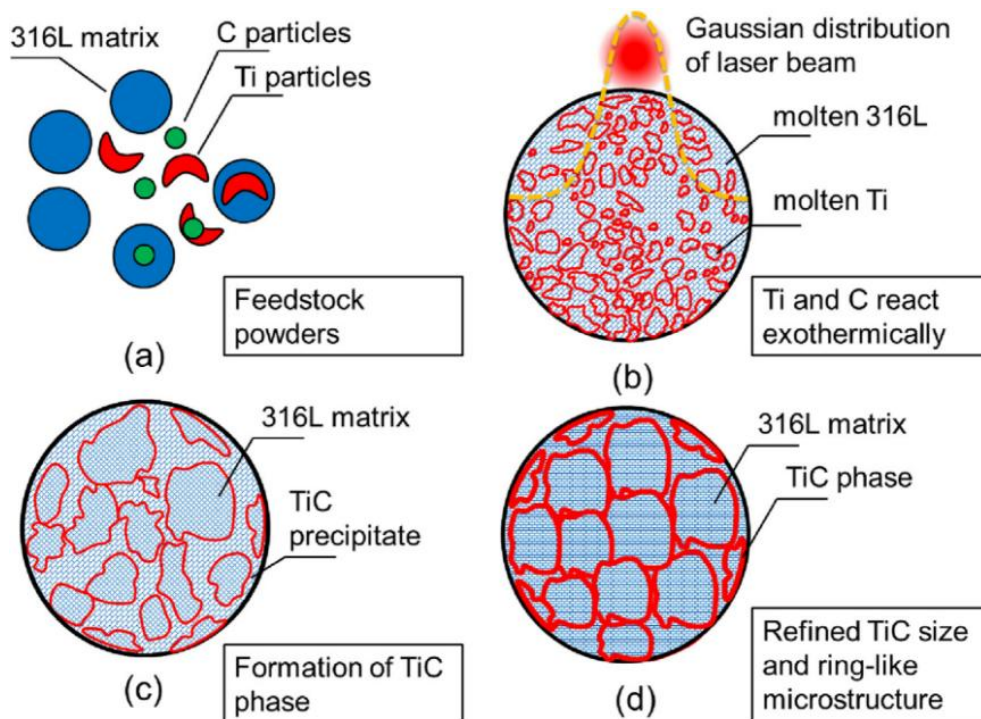
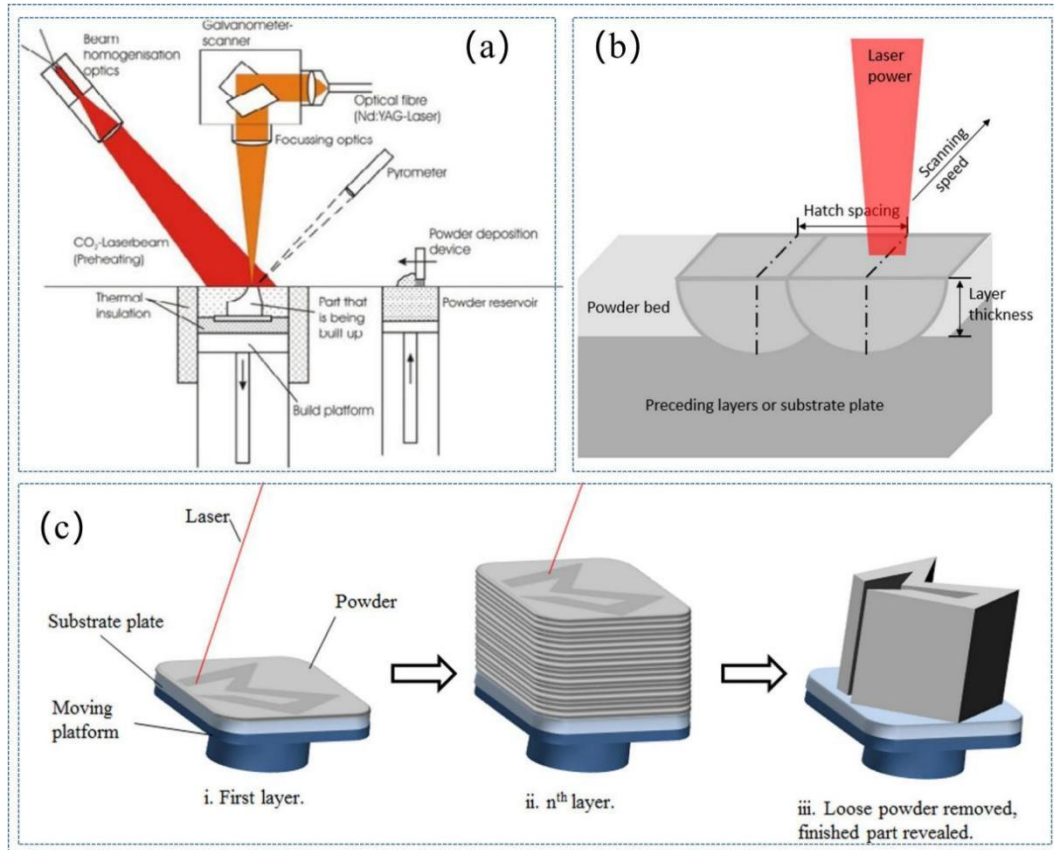


图 1-4 SLM 原位成型 TiC-316L 复合材料示意图^[38]

1.3.3 SLM 技术与应用

如图 1-5 所示为 SLM 成型的原理示意图。首先需要使用三维建模软件绘制加工部件的三维模型，在使用切片软件将绘制的三维模型进行切片。铺粉后进行熔覆并以此类推，最终在基板上成形工件^[39,40]。相较于粉末冶金、搅拌铸造和喷射成形法等，SLM 增材制造的优势主要体现在以下方面^[41~43]：

- (1) SLM 的快速冷却使得冷却组织结构更加细小，成型的试样致密度几乎可以达到全致密状态。
- (2) SLM 制备工艺主要不受样品的几何形状影响，可以制造复杂的结构件。
- (3) 粉末可以回收反复使用，材料的利用率较高。

图 1-5 SLM 成型原理图^[41]

SLM 技术为制备金属 PRMMCs 提供了便捷途径，为进一步研究金属 PRMMCs 提供了新的策略。金属颗粒增强体的选择也有一定的要求^[44,45]：

- (1) 相较于基体具有较高的熔点温度；
- (2) 较低的激光的吸收率。

1.4 SLM 成形 PRMMCs 研究概述

1.4.1 SLM 成型马氏体不锈钢工艺及性能研究

SLM 成型 18Ni300 工艺参数优化主要包括两个方面：（1）2Mo/18Ni300 的成型工艺参数；（2）18Ni300 的热处理工艺参数优化。成型工艺参数包括：激光功率（P）、扫描速度（V）、扫描间距（h）和铺粉层厚（t）等^[46~48]。通过工艺参数的优化，成型试样可以获得较高的致密度，进而影响材料的力学性能。通过

不同时效时间和时效温度，对成型态的 Mo/18Ni300 试样进行热处理工艺参数优化。

在 SLM 成型 18Ni300 工艺参数优化方面，国内研究起步较晚。最初是在 2014 年由曹润辰等人^[49]采用 Phenix PM250 设备对 P、V、h 和 t 参数进行了优化，成功在基板上成型了 18Ni300。于 2017 年，藏艳艳^[50]在优化成型工艺参数方面，通过向成型腔室中通入了惰性气体，大幅度提升了材料的致密度，又经热处理工艺参数的优化，试样的极限抗拉强度可达到 2109 Mpa。与此同时，在 2018 年田杰^[51]基于 SLM-150 设备在参数优化下，材料的致密度可达到 99.13%，其成型的最大抗拉强度更是可以达到 1156 MPa。

相较于国内，国外在 SLM 成型 18Ni300 的研究时间更早，在 2010 年 Kempen 等人^[52]研究发现铺粉厚度和扫描速度的增加会降低材料的致密度，进而影响打印态试样的综合力学性能，成型态试样经过 5 小时 480℃的时效热处理，材料的强度得到大幅提升。

1.4.2 添加颗粒对激光吸收率的影响

为确保金属颗粒在基体中能够保持颗粒的完整性，避免被熔池的高温熔化，对金属增强体的特性提出了严格要求。一方面，金属增强体必须拥有较高的熔点温度，以承受熔池中的高温环境；另一方面，其激光吸收率应维持在较低水平，避免在激光加工过程中发生热吸收现象^[53]。同一波长下，激光吸收率较低的增强体与 18Ni300 基体进行混合，会降低混合粉末的激光吸收率。混合粉末的吸收率可根据如下公式（1-1）计算^[53]：

$$A = A_1 \times \gamma_1 + A_2 \times \gamma_2 \quad (1-1)$$

其中， A_i 代表激光吸收率、 γ_i 表示颗粒的体积分数和 i 表示不同的颗粒。

1.4.3 SLM 成型金属-金属基复合材料性能的探究

相较于陶瓷颗粒，选择金属颗粒作为增强体制备金属-金属基复合材料也有着广泛研究。例如，Vrancken 等人^[56]将 10wt.% Mo 颗粒加入到新型β钛金属复合材料中，Ti6Al4V+10Mo 相较于 Ti6Al4V，抗拉强度由 1267 MPa 降低至 919 MPa，但其延伸率则由 7.3±1.1%增加至 20.1±2.0%。同时，Almeida 等人^[57]也使用了 SLM 制备技术对 Ti-Mo 合金进行探究，研究了不同质量分数的 Mo 含量对合金力学性能的影响，当添加 13wt.%的 Mo 含量，制备的 Ti-Mo 合金获得了最佳性能组合。

除上述 Mo 颗粒作为增强体以外，选择金属钨（W）颗粒作为增强体也能提升材料的综合性能。例如，Yin 等人^[58]尝试将 W 颗粒添加到 316L 粉末中，相较于 SLM 成型的纯 316L 试样，将质量分数为 10% 的金属 W 颗粒加入到 316L 中，制备的 W/316L 复合材料，其抗拉强度从 627 MPa 提升至 980 MPa，屈服强度提升了 50%，材料的延伸率仍能达到 19%。

综上所述，与陶瓷颗粒增强体相比，金属颗粒增强体与金属基体之间的润湿性更好，结合更为紧密^[23,24]。金属颗粒作为增强体时，有望在提升基体塑性的同时，提升 18Ni300 的综合性能。

1.5 本课题研究目的及意义

在选择性激光熔化技术的应用中，18Ni300 常因强度与塑性不匹配、加工困难以及较差的耐蚀性，而直接影响材料的服役性能^[4,59]。研究指出^[60,61]，在金属基体中引入颗粒增强体，不仅可以优化材料强度与塑性匹配问题，还能显著提升材料的综合性能。通过添加金属 Mo 颗粒提高 18Ni300 的加工性能以及延展性具有重要意义^[62]。

SLM 制备过程中熔池的高温环境使得金属颗粒增强体存在熔化问题。本研究从增强体的熔点和激光吸收率差异两方面入手，优化了 PRMMCs 成型工艺。采用球形的金属 Mo 颗粒作为 18Ni300 增强体，不仅是由于其优异的物理属性，球形的增强体有助于消除材料的内应力，有望提升材料的综合性能的同时延长材料的使用寿命^[53]。

本论文通过使用 SLM 制备技术，对 Mo/18Ni300 复合材料的成型工艺、微观组织、力学性能以及耐蚀性能进行了研究，展现出 SLM 技术在制备 PRMMCs 方面的应用潜力。通过引入球形金属 Mo 颗粒，改善了 18Ni300 的延展性，经热处理后优化了强度与韧性的匹配问题，为解决 18Ni300 所面临的挑战提供了技术路线。

1.6 本课题研究内容

本课题围绕 SLM 成型 PRMMCs 的研究现状进行展开，突显了 SLM 制备金属 PRMMCs 的优势所在。分析了不同质量分数的 Mo 含量对 18Ni300 微观组织结构、

摩擦磨损性能、耐蚀性能和拉伸性能的影响。通过对成型态的 Mo/18Ni300 复合材料进行时效、固溶和固溶+时效多种热处理方法，探究了 Mo 颗粒的加入对 18Ni300 强韧性的影响。本研究制备的 Mo/18Ni300 复合材料有望为航空航天、军事和核工业等领域中面临的强塑性匹配问题以及提升耐蚀摩擦磨损性能方面提供重要理论支持，各章节的研究内容安排如下所示：

（1）本文首先探讨了在金属基体中引入颗粒增强相，提升材料性能的可行性。相较于陶瓷颗粒，在 18Ni300 基体中加入金属颗粒更有利于提升材料的延展性，并对 SLM 成型颗粒增强 18Ni300 材料的工艺参数、热处理方法、耐蚀性能的研究现状进行了综述。

（2）通过采用鼓式混粉机设备对 Mo 颗粒与 18Ni300 粉末按照将不同比例进行混合。通过对 2Mo/18Ni300 试样的致密度、颗粒形态和硬度筛选出最佳的工艺参数，并在该最优工艺参数下成型了不同 Mo 含量的 18Ni300 试样。

（3）分析了 Mo 含量对 18Ni300 的微观组织和拉伸性能的影响。通过 SEM、XRD 和 EBSD 等不同的检测技术对合金的微观组织形貌和相组成进行分析，并探究了不同 Mo 含量对 18Ni300 的拉伸性能的影响以及材料的断裂机理。

（4）18Ni300 作为航空航天、军事和核工业领域的重要材料，不仅对材料的强韧性有所要求，其摩擦磨损性能和耐蚀性也会直接影响材料的服役性能。因此，本研究对 Mo/18Ni300 试样减摩性能和耐蚀性能进行了测试，并对其腐蚀后的形貌进行分析，以评估 Mo 颗粒对于 18Ni300 基体改性的效果。

（5）18Ni300 作为可时效热处理的不锈钢，经时效析出大量的 Ni、Mo 和 Ti 合金化合物，能够显著提升材料的抗拉强度。对 Mo/18Ni300 试样进行正交热处理实验，通过分析不同时效时间和时效温度的强塑性数值，确定最佳热处理参数。在最优工艺参数下，依次对 Mo/18Ni300 试样进行不同方式的热处理（固溶、时效和固溶+时效），并对不同时效热处理的强塑性数值进行分析。

第 2 章 实验材料、制备方法与表征

2.1 引言

本章节主要涉及制备技术、实验材料和表征方法进行表征。通过鼓式混粉机，将 18Ni300 不锈钢基体粉末和不同比例的球形 Mo 颗粒增强体进行混合。采用 SLM-125 设备对 Mo/18Ni300 混合粉末进行成型。并对材料的表征手段和性能的测试进行探究，主要包括 SEM、XRD、EBSD、三维形貌、力学性能、摩擦磨损性能和电化学腐蚀性能的检测等。

2.2 研究方案及技术路线

本实验选择高熔点和低激光吸收率的球形 Mo 颗粒作为 18Ni300 的增强体材料。张等人^[25]将 2wt.% FeCoNiAlTi 高熵合金粉末作为 316 L 不锈钢粉末的增强相，表明金属颗粒增强体的最佳增强比例为 2wt.%。本方案首先通过将 2wt.% Mo 的金属粉末与 18Ni300 基体粉末进行混合，对比不同工艺参数下的致密度和材料的硬度选出最佳的工艺参数。在最优参数下成型了 SLM-18Ni300 和 6Mo/18Ni300 试样，本研究的技术路线如图 2-1 所示。

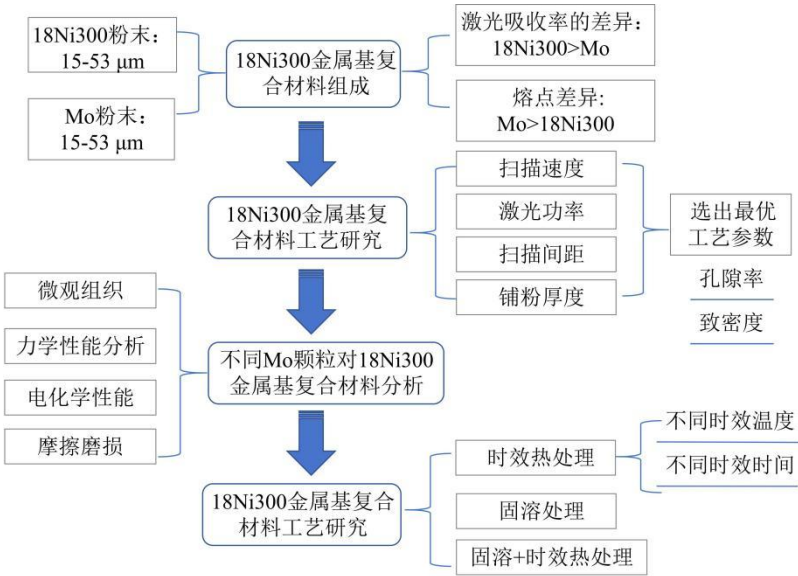


图 2-1 18Ni300 研究技术路线

2.3 实验材料

2.3.1 马氏体时效钢粉末

本研究选择安徽哈特三维科技有限公司生产的 18Ni300 金属粉末作为 PRMMCs 的基体材料，其粉末各元素成分如表 2-1 所示。粉末特征如图 2-2（a）所示，18Ni300 合金粉末具有较好的球形度，部分颗粒的形态不规则。基体粉末的粒径规格为 15~53 μm ，采用激光粒度分析仪（HELOS-OASIS）对 18Ni300 粉末粒径进行检测，其结果如图 2-2（b）所示，颗粒的大小主要集中在 37.425 μm 。

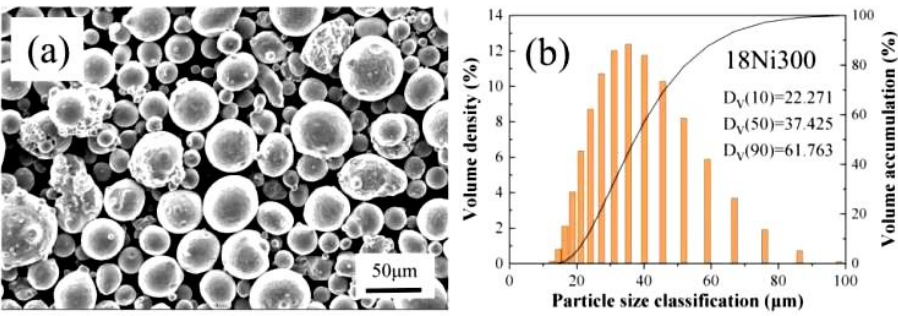


图 2-2 18Ni300 粉末特征：（a）SEM 形貌；（b）粒径分布

表 2-1 18Ni300 粉末各元素的化学成分（wt.%）

元素	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Ti	Fe
Wt.%	0.004	0.032	0.031	0.12	4.82	18.4	0.65	Bal.
偏差	0.001	0.005	0.003	0.005	0.05	0.1	0.01	/

2.3.2 球形 Mo 合金粉末

本研究的颗粒增强体粒径范围选择与基体颗粒粒径一致的 15~53 μm ，球形 Mo 颗粒是由锐利合金焊接材料有限公司提供，由 SEM 和激光粒度分析仪（HELOS-OASIS）分别对其形貌和粒径尺寸进行分析，如图 2-3 所示，其球形 Mo 颗粒的球形度较高，球形完好。金属 Mo 颗粒的粒径尺寸分布主要集中在 37.128 μm 。与基体粉末的粒径集中范围接近，可以保证混合后粉末的流动性。

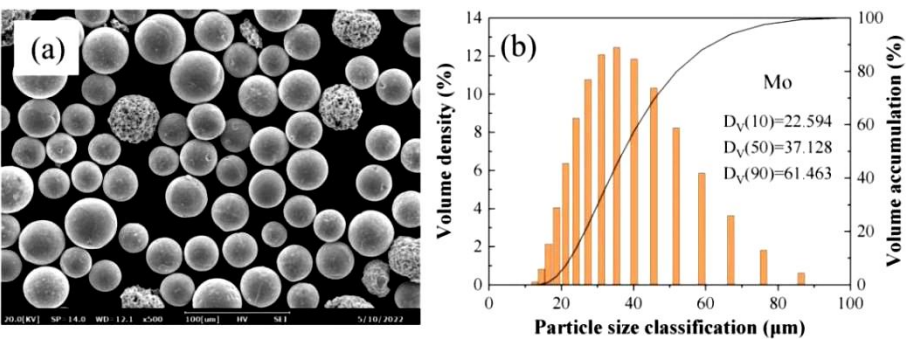


图 2-3 球形 Mo 颗粒粉末特征

2.3.3 成型设备

本实验的成型设备是由德国 SLM Solutions 生产的激光熔化设备，其设备型号为 SLM-125HL，如图 2-4（a）所示。该设备的激光器类型为单激光的 IPG 光纤激光器，其最大功率为 400 W，激光器的波长为 1064 nm，铺粉的厚度为 20 μm 至 100 μm ，该激光器的有效光斑直径为 70 μm 。本设备对于保护气体有氩气保护或氮气保护，能够有效的保证内部腔室氧气含量降低至 0.02% 以下。如图 2-4（b）所示，为设备 SLM-125HL 的成型工作原理示意图，成型室由落粉装置、铺粉装置、单激光的 IPG 光纤激光器系统、气体保护装置和粉体收集装置等组成。如图 2-4（c）所示为试样块成型的过程，在成型之前需要对基板进行 200 $^{\circ}\text{C}$ 的预热处理。

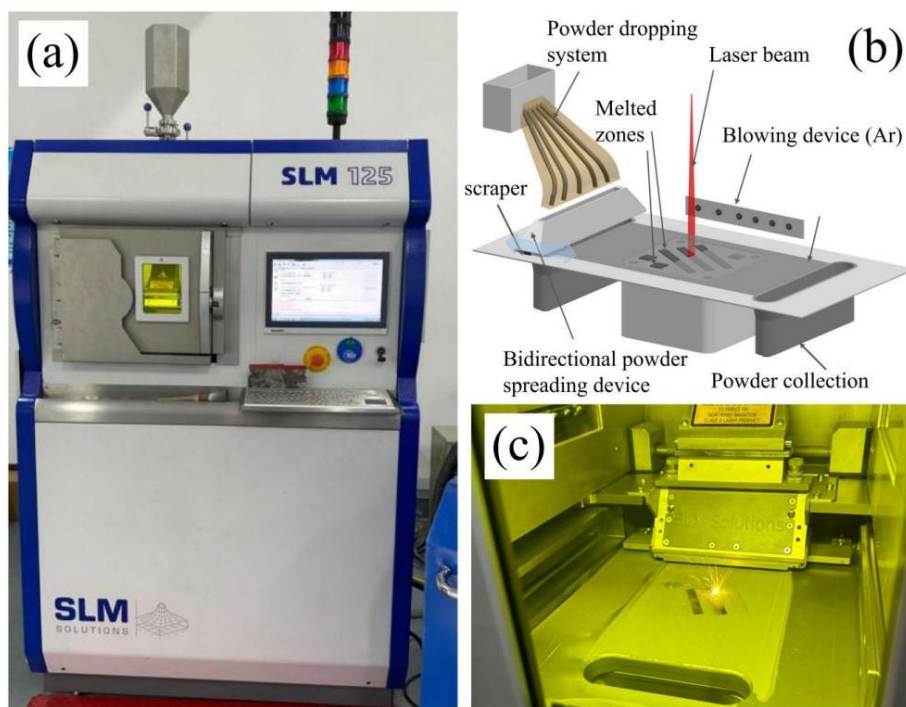


图 2-4 （a）SLM-125 设备图；（b）SLM-125 成型原理；（c）SLM-125 成型过程

2.4 成型后处理

18Ni300 不锈钢作为一种可时效不锈钢，经时效后材料的强度会大幅提升。热处理方式主要包括固溶、时效和固溶+时效热处理，热处理技术路线如图 2-5（a）所示。所有的热处理试样均采用封管处理，封管的目的是主要用来防止材料在高温下的氧化^[63,64]。热处理试样均采用型号为 KSL-1100X 的热处理炉，设备如图

2-5 (b) 所示。上述热处理试样均采用到温入炉，固溶温度为 840 °C，时效热处理温度范围为 480~560 °C，冷却方式均采用风冷形式。

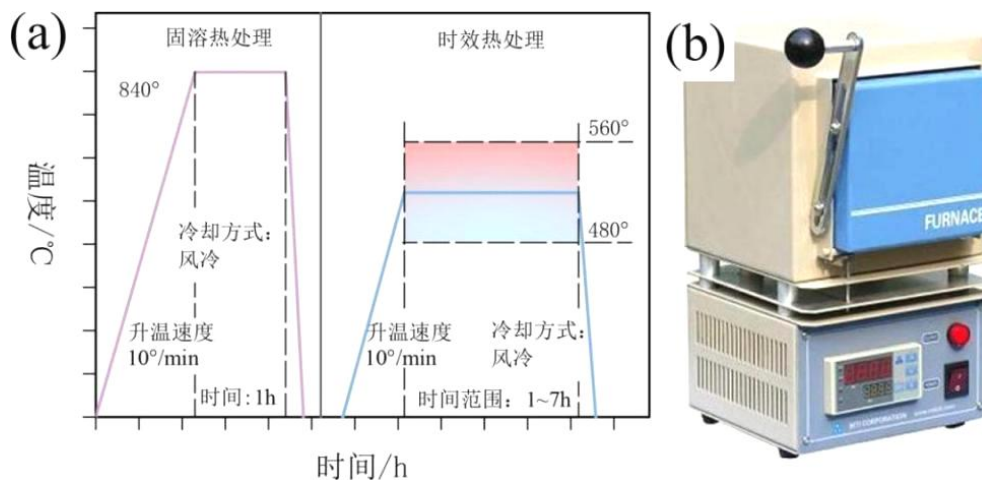


图 2-5 热处理流程及马弗炉设备

2.5 结构表征检测

2.5.1 金相观察

试样块主要被用来观察熔池形貌、颗粒的存在形态和微观组织分析，试样块尺寸为 $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ 的正方体。在 SLM 成型过程中，试样的边界是经过激光反复多次成型，需要在金属试样块表面切除 2 mm 的熔覆层，如图 2-6 所示。试样采用王水腐蚀，具体过程如下：首先，将浓硝酸和浓盐酸按照 1:3 的比例进行混合，采用擦拭的方法，进行 12 s 的腐蚀，腐蚀后立刻用清水冲洗，最后用无水乙醇冲洗吹干。

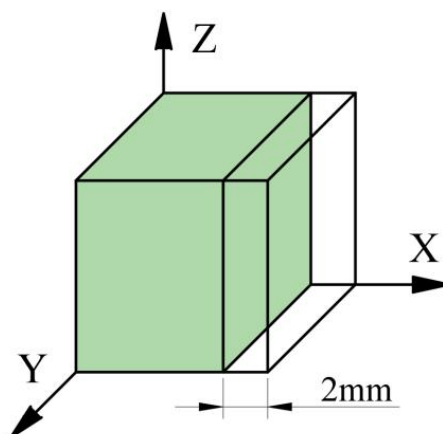


图 2-6 金相表层切割尺寸

2.5.2 X 射线衍射分析

采用德国的 Bruker D8 Advance 的衍射仪 (D/MAX2500, Cu K α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV, 30 mA) 对 Mo/18Ni300 相组成、相含量及晶格畸变进行分析。试样的扫描速度均采用 $3^\circ/\text{min}$, 打印态和热处理态的扫描范围分别选择 $20^\circ\sim 90^\circ$ 和 $30^\circ\sim 90^\circ$ 。

2.5.3 背散射电子衍射分析

本研究采用型号为 JEOL JSM-7800F 的电子背散射衍射仪 (Electron Backscattered Diffraction, EBSD) 对不同的含量的复合材料进行相分析、取向分析和晶界角度分析。EBSD 的试样通过电解抛光制备, 其电解抛光的电压数值设置为 15 V, 电解抛光制样环境温度为 60°C 。

EBSD 的测试区域大小为 $800 \times 800 \text{ }\mu\text{m}$, 所有步长均采用 $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ 。其扫描结果 (.cpr 和 .crc) 均采用 Channel 5 软件对其分析, 可以得出晶粒尺寸、大小角度晶界、衍射质量图、IPF 图和相图等。

2.5.4 微观形貌和成分分析

上述制备的金相试样, 经腐蚀后可进行显微组织观察。试样的观察可分为光学显微镜观察和高倍的 SEM 进行观察。光学显微镜可采用基恩士 VXH-6000 超景深电子显微镜, 该低倍金相显微镜用于观察侧面的熔池间距、熔池的宽度以及表面的致密度等, 该显微镜优势在于能够将不同区域的形貌进行拼接组合。采用捷克 TESCANMIRA LMS 的场发射扫描电子显微镜, 对不同 Mo 含量试样的组织和断口进行观察。该电子显微镜配备 X-MaxN 20 Oxford 的能谱探头 (Energy dispersive spectrometer, EDS), 可根据面扫、点扫和线扫对颗粒的存在情况和基体中元素含量说明, EDS 工作电压 20 kV, 束流 150-300 pA, 工作距离 8-9 mm。

2.5.5 表面粗糙度及三维形貌分析

为表明金属 Mo 对于 18Ni300 摩擦磨损后表面粗糙度的 Ra 值和磨损表面的三维形貌平整度。本研究采用 JPS50 三维表面形貌仪非接触式 3D 轮廓仪进行观察, 该设备能够获得磨损表面的伪色视图和表面三维形貌, 分析了不同试样磨损后的粗糙度。试样的扫描区域为 $10 \times 10 \text{ mm}$, 扫描参数设置: 扫描步长 $1 \text{ }\mu\text{m/s}$; 扫描强度: 400 Hz。

2.6 性能测试与评价

2.6.1 孔隙率测试

孔隙率的所有测试面均采用试样的纵截面，通过上述的基恩士 VXH-6000 超景深电子显微镜在 $\times 250$ 倍下，将 10×10 张不同区域的图片进行拼接。然后，对整个区域利用 Image J®软件对孔洞进行处理，如图 2-7 所示，通过计算红色像素点孔隙占比占面积的比值计算出试样的孔隙率。

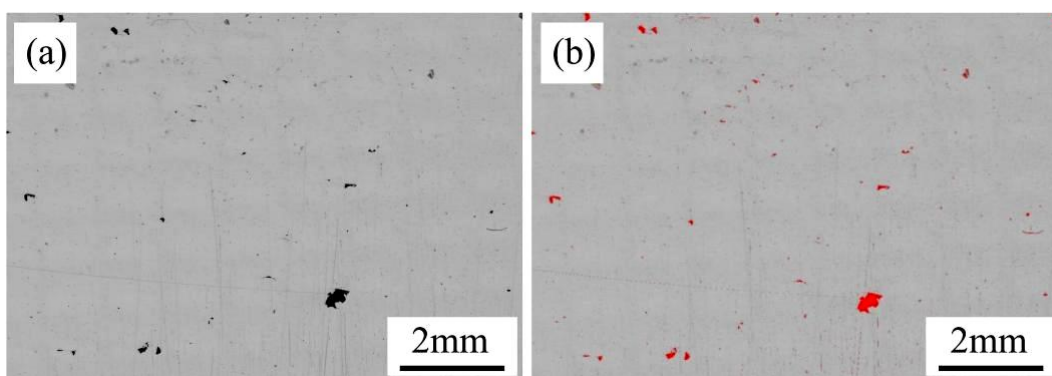


图 2-7 Image J®孔隙面积计算

2.6.2 显微硬度测定

采用华煜众信 HVS-1000Z 的显微维氏硬度计，对试样的硬度值进行测量，设备如图 2-8 (a) 所示。硬度计测量样品时，载荷均的下压力均采用 200 g，加载时间采用 15 s。为保证样品硬度值的准确性，每个试样表面应测 10 个硬度值，硬度打点位置采用如图 2-8 (b) 所示。为更加精确确定材料的硬度，去除最大硬度值和最小硬度值，剩余 8 个硬度点进行取平均值。

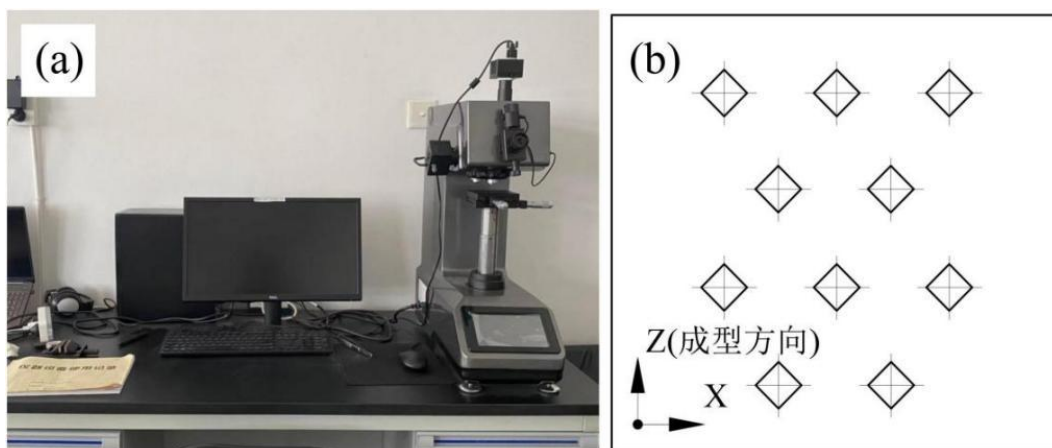


图 2-8 显微维氏硬度计和打点示意图

2.6.3 力学性能测试

首先，在基板成型 $60 \times 10 \times 10$ mm 的长方体，SLM 成型后的金属试样块如图 2-9 (a) 所示。成型后的金属块主要用作制备拉伸试样和金相块，其拉伸试样按照图 2-9 (b) 进行切割，拉伸条尺寸按照图 2-9 (c) 进行切割^[65]，所有拉伸试样均用砂纸打磨至光滑。采用型号为 SHIMADZU 的试验机对试样进行力学拉伸测试，在拉伸过程中均采用 3442-010M-100M-ST 型号的引伸计，拉伸速度为 1 mm/min。

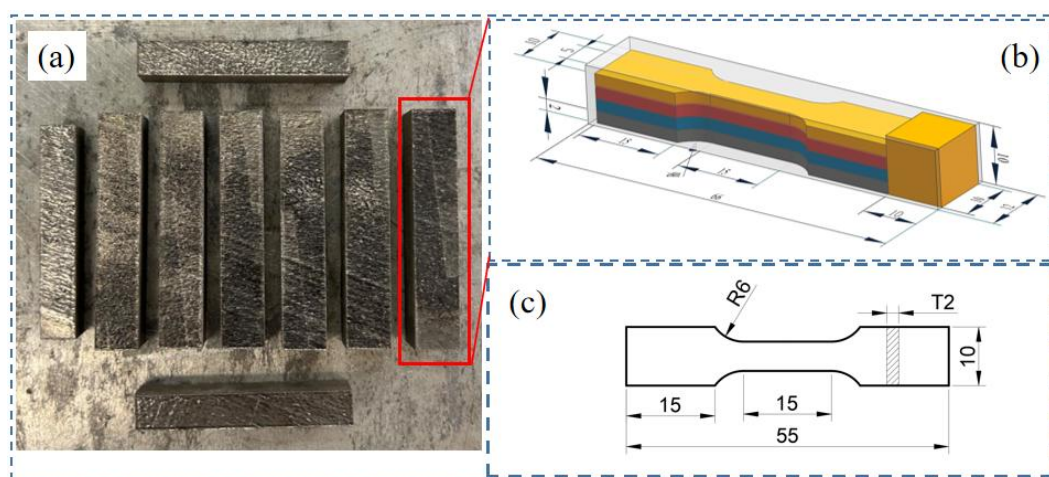


图 2-9 打印试样块、切割示意图及拉伸条尺寸

2.6.4 摩擦磨损性能测试

采用型号为 HT-1000 的高速摩擦磨损试验机，如图 2-10 (a) 所示，对材料的纵截面进行摩擦磨损性能测试，该摩擦磨损试验机的磨损方式采用球盘式。采用热镶嵌法制备摩擦磨损试样，试样如图 2-10 (b) 所示。本研究对磨材料采用直径为 5 mm 的 Si_3N_4 球，法向加载力为 500 g，转速为 560 rpm，时间为 50 min。磨损后试样采用 SEM 和超景深显微镜 (VHX-5000) 对其表面的磨损形貌进行观察。

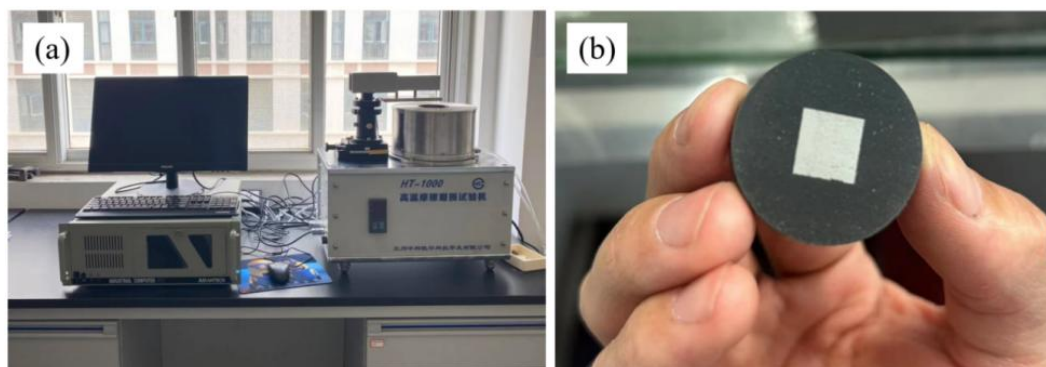


图 2-10 HT-1000 高温摩擦磨损试验机

2.6.5 电化学性能测试

采用型号为 S9ZJ-CS312M 的电化学工作站，如图 2-11 (a) 所示。对不同 Mo 含量的试样进行测试。参比电极和辅助电极分别选择氯化银电极和铂电极，电解液选择 3.5 wt.% 的 NaCl 溶液。试样的制备主要采用冷镶嵌的方式进行制备，制备的试样保留 $10 \times 10 \text{ mm}$ 的表面用于测试面，如图 2-11 (b) 所示。

试样测试前需要在 3.5 wt.% NaCl 溶液浸泡 1 个小时，其目的是为了能够保证 OCPT 值更加稳定和粗略模拟海水大气对试样腐蚀的影响^[66]。确保 OCPT 数值稳定后，对成型态试样进行极化曲线测试和电化学阻抗谱曲线测试。

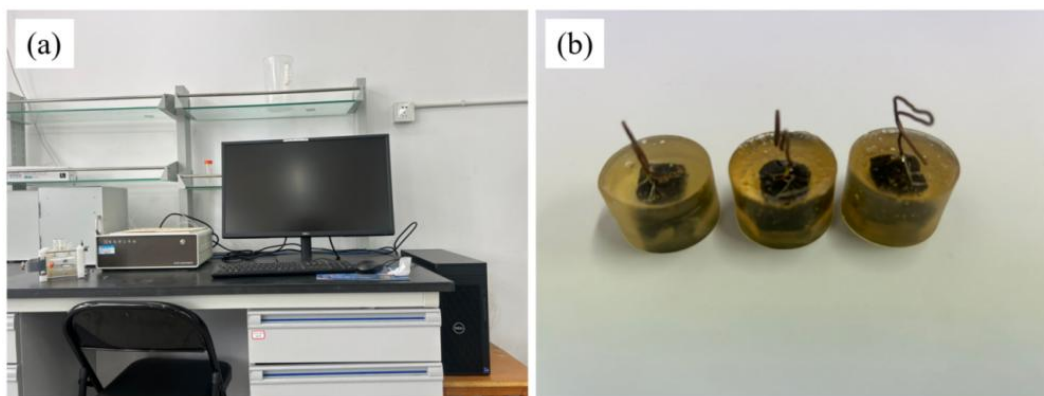


图 2-11 S9ZJ-CS312M 电化学工作站及制备试样

2.7 本章小结

本章节主要介绍制备方法、性能测试和热处理工艺，并对基体粉末和增强体粉末的颗粒形态进行分析。试样表征方面系统介绍了 OM、SEM、EBSD、XRD 和表面三维形貌，性能测试方面系统介绍了材料的拉伸性能、材料的硬度、摩擦磨损性和耐蚀性能测试。

第 3 章 球 Mo 颗粒/18Ni300 不锈钢复合材料成型工艺

3.1 引言

18Ni300 马氏体时效作为一种高强度合金钢，被广泛应用于航空航天、军工和核电工业等领域^[1,20]。这些领域对高强度合金零部件的数量要求较少，对其综合性能要求较高。因此，为获得高致密度和内部缺陷最小化的试样，探究材料的工艺参数和激光能量密度对于材料的致密度的影响至关重要^[13,49]。例如：激光功率、扫描速度、扫描间距和粉末层厚等工艺参数选择不恰当都会造成基体内部出现未融合区和球化现象，这些都会直接影响材料的机械性能。本章节对 Mo/18Ni300 金属基体的成型工艺参数进行了探究，重点研究了 Mo 颗粒作为增强体的优势所在、不同工艺参数对于致密度的影响、颗粒的存在形式以及 SLM 成型 Mo/18Ni300 试样的表面粗糙度的探究。

3.2 增强相选择

如图 3-1 为不同金属材料的激光吸收率^[68]。在 1064 nm 波长下，不锈钢的激光吸收率大于 Mo、Cu 和 Al 等金属材料。因此，在 SLM 成型过程中不锈钢会吸收更多的能量，激光吸收率较低的金属材料有望保留在不锈钢基体之中。

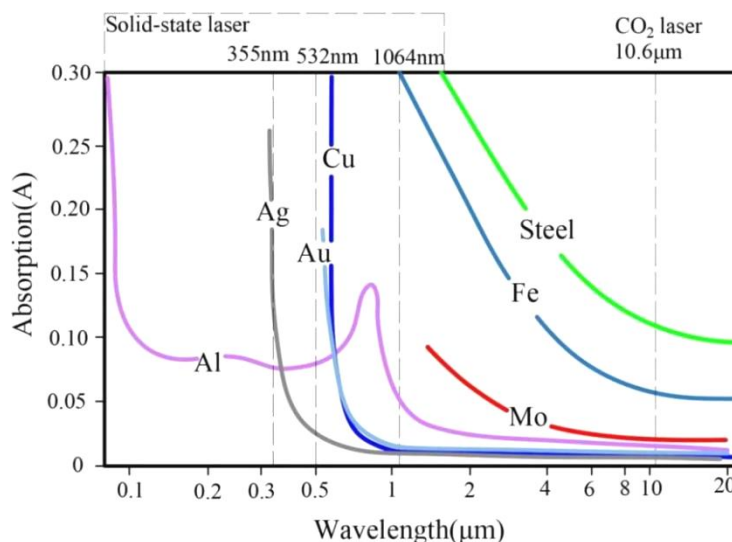


图 3-1 不同金属激光吸收率图^[68]

金属钼作为一种高熔点的难熔金属，具有较好的延伸性、耐蚀性和固体润滑作用等^[62,67]。为能进一步确保增强体的完整性，增强体的熔点温度也是一个重要的因素。与 18Ni300 马氏体基体相比，Mo 的熔点温度高出了 1217~1367 °C^[69]。因此，选择金属 Mo 颗粒作为 18Ni300 不锈钢的颗粒增强体，有利于增强体保留在基体之中，进而提升其材料的各方面性能。SLM 在成型过程中由于熔池的快速凝固环境，能够使得金属 Mo 颗粒不熔化或固溶在基体之中，进而有望成功制备 PRMMCs。

3.3 Mo/18Ni300 复合材料的制备

在 SLM 成型的工艺参数中，大部分参数都是不可以进行修改的^[49]。例如，同一设备的激光波长、光斑大小和工作腔室环境等。根据成型工艺参数研究，可控因素主要包括 P、V、h 和 d 等。为了能够减少成型件的内部缺陷需要对其工艺参数进行优化，对可控因素的优化变得至关重要。

第一章的引言中讨论到，基体中混入低激光吸收率的颗粒增强体，会降低混合粉末的激光吸收率。为保证 Mo/18Ni300 复合材料的致密度需要增加激光的能量密度。激光能量密度的计算公式，如公式（3-1）所示^[13]：

$$E = \frac{P}{V \times h \times d} \quad (3-1)$$

式中，E 为激光能量密度。已有研究表明^[70]，SLM-125 成型 18Ni300 的最佳工艺参数为 P=320 W；V=830 mm/s；h=110 μm；d=50 μm。在工艺参数优化方面，探究了激光功率和扫描速度对成型质量的影响。其扫描间距（h）和扫描层厚（d）分别与最优工艺参数保持一致，分别取 110 μm 和 50 μm。

3.3.1 粉末的混合

在粉末混合之前需要将 18Ni300 基体粉末和球形 Mo 粉末分别放在 100 °C 的烘箱干燥 8 小时。采用鼓式混粉机，将不同质量分数（2wt.%、6wt.%）的 Mo 颗粒与 18Ni300 粉末进行混合，在转速为 800 r/h 下混粉 8 小时。如图 3-2 所示为不同含量的 Mo/18Ni300 混合后的 SEM 图和 EDS 面扫结果，由 EDS 面扫结果可以看出，金属 Mo 颗粒能够在基体中均匀分布，无团聚现象。

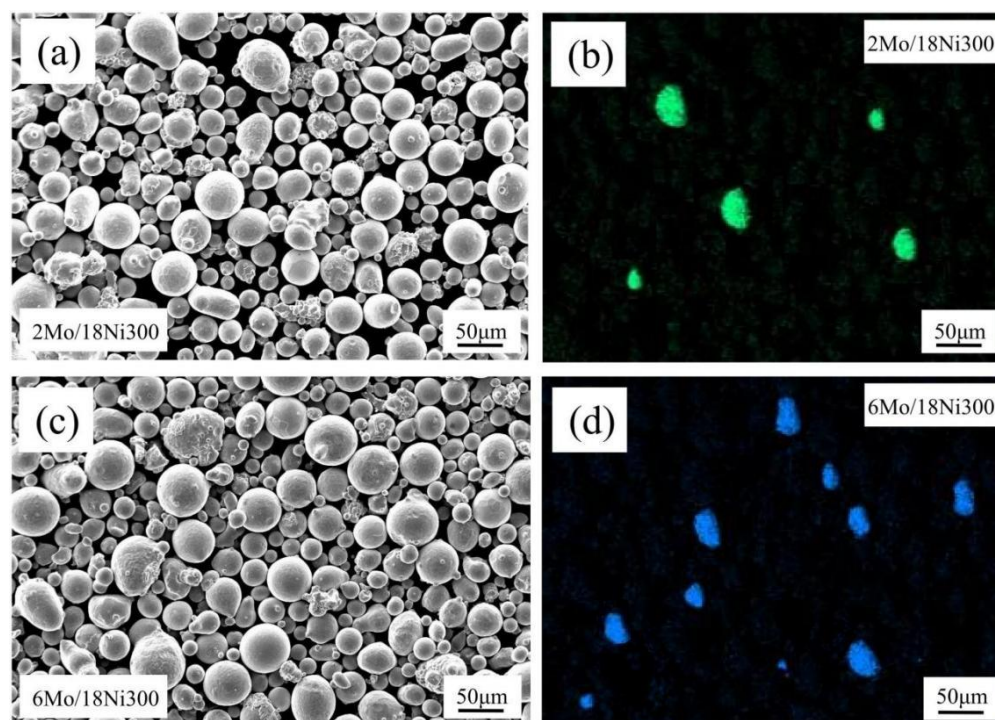


图 3-2 混粉后的 SEM 图和 EDS 面扫：（a）、（b）为 2Mo/18Ni300 的混合粉末；
（c）、（d）为 6Mo/18Ni300 的混合粉末

3.3.2 2Mo/18Ni300 正交实验参数设计

激光功率和扫描速度的取值范围分为 260~380 W 和 490~770 mm/s，正交实验共计 25 组试样，如表 3-1 所示。激光能量密度的取值范围为 61.4~141 J/mm³。通过采用控制变量的方式对材料的致密度进行研究。

表 3-1 正交参数表

编号	P (W)	V (mm/s)	h (μm)	d (μm)	E (J/mm ³)	编号	P (W)	V (mm/s)	h (μm)	d (μm)	E (J/mm ³)
1	260	490	110	50	96.5	14	320	700	110	50	83.1
2	260	560	110	50	84.4	15	320	770	110	50	75.6
3	260	630	110	50	75.0	16	350	490	110	50	129.9
4	260	700	110	50	67.5	17	350	560	110	50	113.6
5	260	770	110	50	61.4	18	350	630	110	50	101.0
6	290	490	110	50	107.6	19	350	700	110	50	90.9
7	290	560	110	50	94.2	20	350	770	110	50	82.6
8	290	630	110	50	83.7	21	380	490	110	50	141.0
9	290	700	110	50	75.3	22	380	560	110	50	123.4
10	290	770	110	50	68.5	23	380	630	110	50	109.7
11	320	490	110	50	118.7	24	380	700	110	50	98.7
12	320	560	110	50	103.9	25	380	770	110	50	89.7
13	320	630	110	50	92.4						

*P：激光功率；V：扫描速度；h：扫描间距；d：扫描层厚。

上述讨论可知 Mo 的加入会降低混合粉末的激光吸收率。通过选取最高致密度数值来确定 2Mo/18Ni300 成型参数，为保证实验数据的对比性，根据 2Mo/18Ni300 的最佳工艺参数成型 SLM-18Ni300 和 6Mo/18Ni300 试样，并研究了不同 Mo 含量对 18Ni300 力学性能、摩擦磨损性能和耐蚀性能的影响。扫描策略的相位角采用 67° ，如图 3-3（a）所示^[70]。根据上述的 25 个成型参数进行成型，无开裂，无翘边现象，如图 3-3（b）所示。

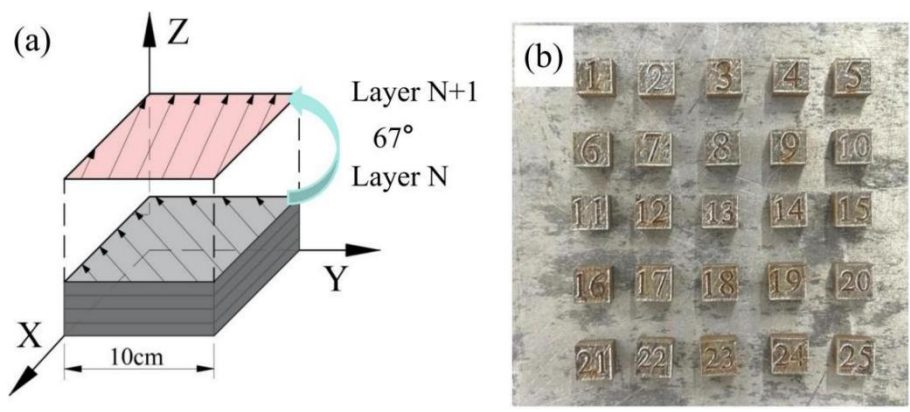


图 3-3 成型策略和 2Mo/18Ni300 的正交试样

3.4 工艺参数对成型态的致密度的影响

3.4.1 激光能量密度对复合材料致密度的影响

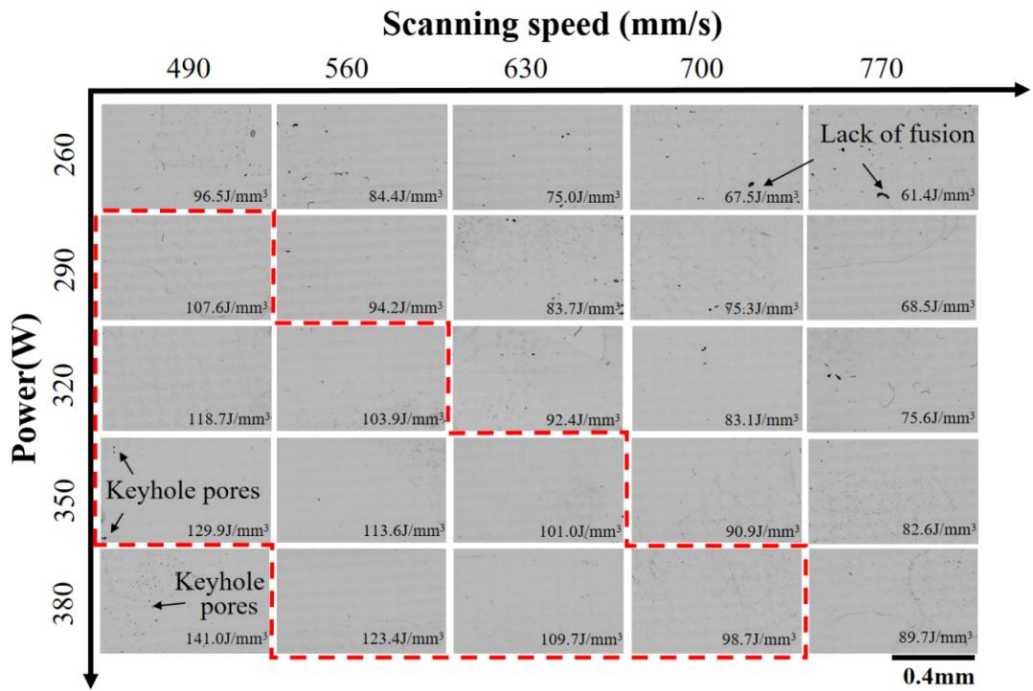


图 3-4 不同激光能量密度下的表面孔洞形貌

如图 3-4 为不同激光能量密度下的表面孔洞形貌，由上述公式（3-1）得出激

光能量范围从 61.4 到 141 J/mm^3 ，纵截面的孔洞呈现出先减少后增加的趋势。当激光能量不足 61.4 J/mm^3 时，出现未熔化现象。而随着激光能量密度的增加，试样的成型致密度逐渐增加。

由图 3-4 可以看出，红色线框中试样的孔洞缺陷较少，其激光能量密度范围为 $107.6 \sim 123.4 \text{ J/mm}^3$ 。由图 3-5 致密度和激光能量密度数据点可知，当激光能量密度 $E=123.4 \text{ J/mm}^3$ ($P=380 \text{ W}, V=560 \text{ mm/s}$) 时，2Mo/18Ni300 试样的致密度值最高可以达到 99.81% 。然而，当激光能量密度进一步增加至 141 J/mm^3 ($P=380 \text{ W}, V=490 \text{ mm/s}$)，试样的孔隙率下降至 98.5% 。孔隙率下降主要由于在较高的激光能量密度下，SLM 的快速成型会导致蒸发的金属气泡不易排出体外，导致熔池的内部形成孔洞，产生了 keyhole 效应^[71]。试样的颗粒存在形态也是尤为重要，将激光能量密度为 123.4 J/mm^3 的试样进行腐蚀，颗粒的形态如图 3-5 所示，颗粒能够基本保持完整的形态。

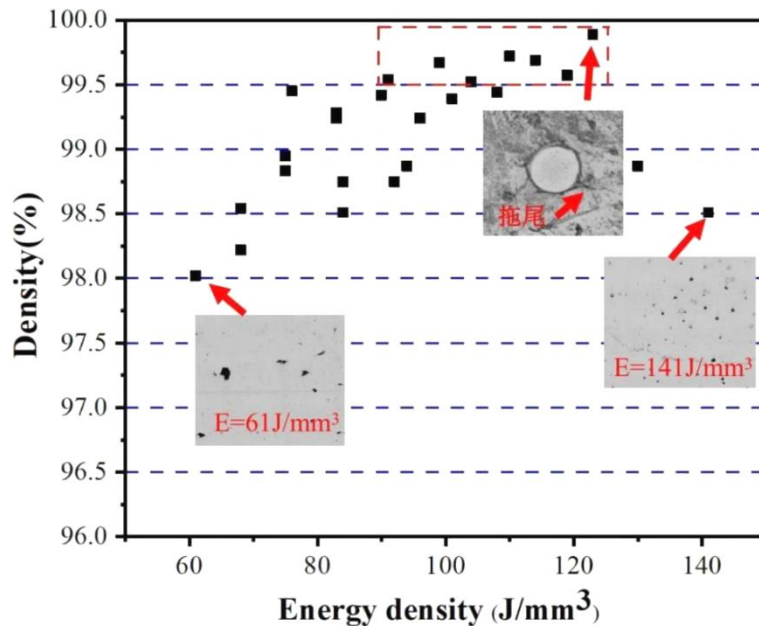


图 3-5 不同激光能量对 PRMMCs 致密度的影响

3.4.2 不同工艺参数对复合材料孔隙率的影响

(1) 扫描速度的影响

如图 3-6 显示了 SLM 成型 2Mo/18Ni300 试样的致密度随扫描速度的变化，在 260 W 、 320 W 、 350 W 和 380 W 下的致密度整体呈现出先增加后减小的趋势。而在 380 W 和 350 W 下，由于激光能量密度的增加（扫描速度由 770 到 490 mm/s ），熔池的润湿性逐渐增加，容易汽化形成较大的飞溅并引入气孔，熔池粘结团聚趋于球形，形成球状缺陷，进而导致熔池内部容易形成飞溅且会在熔体内部引入更

多的气体，粘结团聚导致材料的致密度下降^[70]。

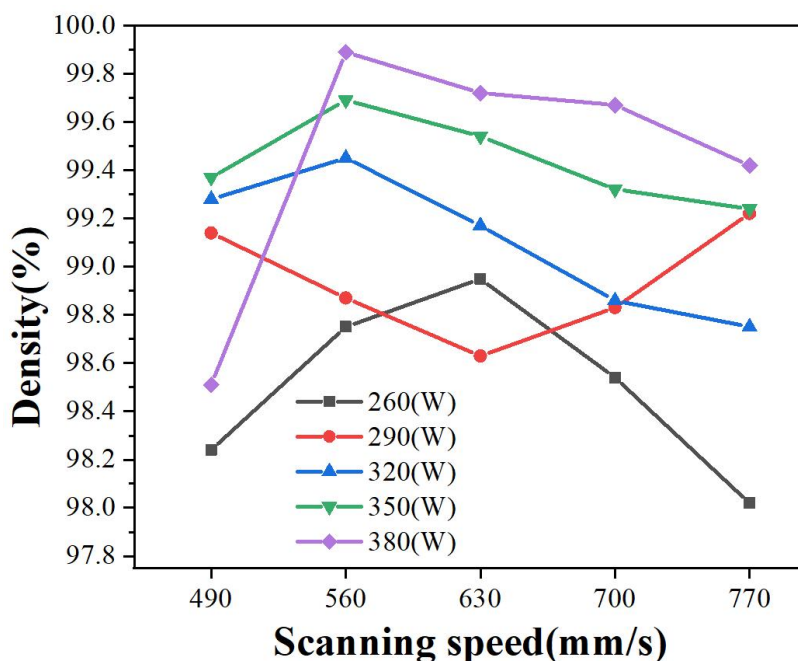


图 3-6 扫描速度对 SLM 成形 2Mo/18Ni300 致密度的影响

当激光功率为 260 W 时，扫描速度由 490 增加至 770 mm/s 致密度会有所降低，导致这一现象的原因主要由于较低的激光功率减少了激光对基体的作用时间，导致粉末不能完全融化。在 SLM 的快速凝固下，来不及熔化的金属粉末则会形成孔洞缺陷，这与上述讨论的激光能量密度不足，而导致成型试样内部孔洞形成的原因类似^[70,71]。综上所述，相较于 260 W、290 W 和 320 W，当激光功率为 380 W 和 350 W 时整体具有更高的致密度。相比之下，激光功率为 380 W 时，扫描速度在 560 mm/s 至 770 mm/s 范围之间的试样具有较高的致密度。

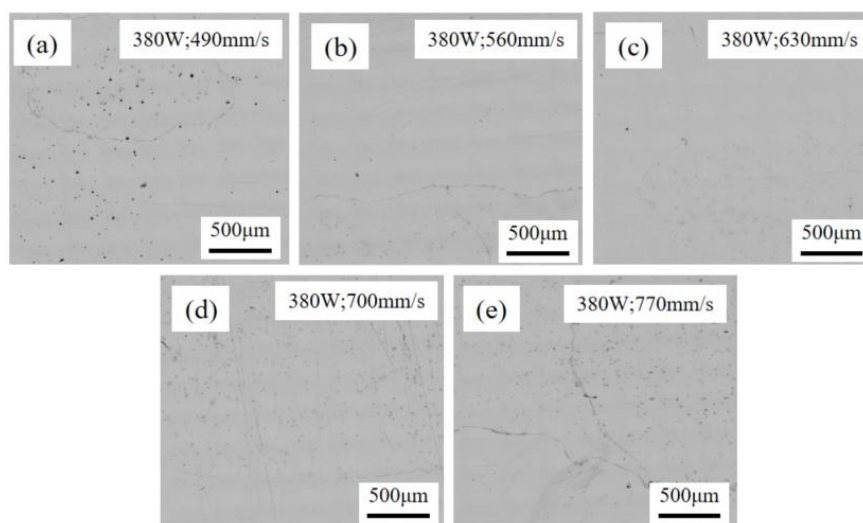


图 3-7 不同扫描速度下 PRMMCs 纵向面形貌 (P=380W) :

(a) V=490 mm/s; (b) V=560 mm/s; (c) V=830 mm/s;
(d) V=700 mm/s; (e) V=770 mm/s;

在激光功率为 380 W 的基础上对不同的速度 490 mm/s、560 mm/s、630 mm/s、700 mm/s 和 770 mm/s 进行成型，如图 3-7 所示。扫描速度的长短决定着光束照射混合粉末的停留时间，速度越慢表面粉末在单位时间下吸收的能量越多。当速度达到一定的临界值时，产生的内应力会大于层与层之间的结合力，出现内部球化现象，如图 3-7 所示 (a)，在 380 W 和 490 mm/s 下的球化现象^[70]。表面的致密度随扫描速度的增加成先增加后减少的趋势，当 $P=380\text{ W}$ ， $V=560\text{ mm/s}$ 时，OM 的形貌图孔洞呈现出最小趋势。

(2) 激光功率的变化

如图 3-8 所示，为试样致密度随激光功率的变化曲线。随着激光功率的增加，2Mo/18Ni300 试样的致密度整体呈现出逐渐增加趋势，不同的成型工艺参数能够直接影响材料的致密度。在 $V=560\text{ mm/s}$ ， $P=380\text{ W}$ 的工艺参数下，试样的激光能量密度可以达到 99.81%。与此同时，在激光功率为 380 W 的情况下，扫描速度从 560 mm/s 减少至 490 mm/s，气孔导致的球化现象，降低了材料的致密度。

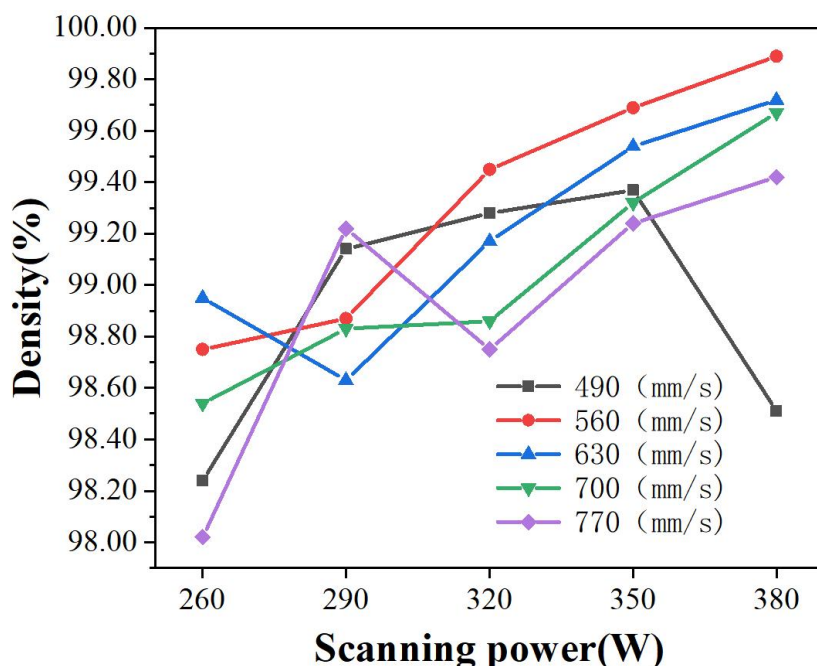


图 3-8 扫描速度对 SLM 成形 2Mo/18Ni300 致密度的影响

在上述的讨论中，初步确定出最佳的扫描速度为 560 mm/s，在此基础上探究激光功率对于最优参数的影响，本节通过选择 260 W，290 W，320 W，350 W 和 380 W 的激光功率与扫描速度的 560 mm/s 进行组合。如图 3-9 所示，为不同激光功率的光学显微图，当激光功率较低时，激光对混合粉末的穿透能力较差，未能使得粉末完全融化进而导致成型的质量较差，从图 3-9 (a~c) 可以看出内部存在

较多的孔洞。

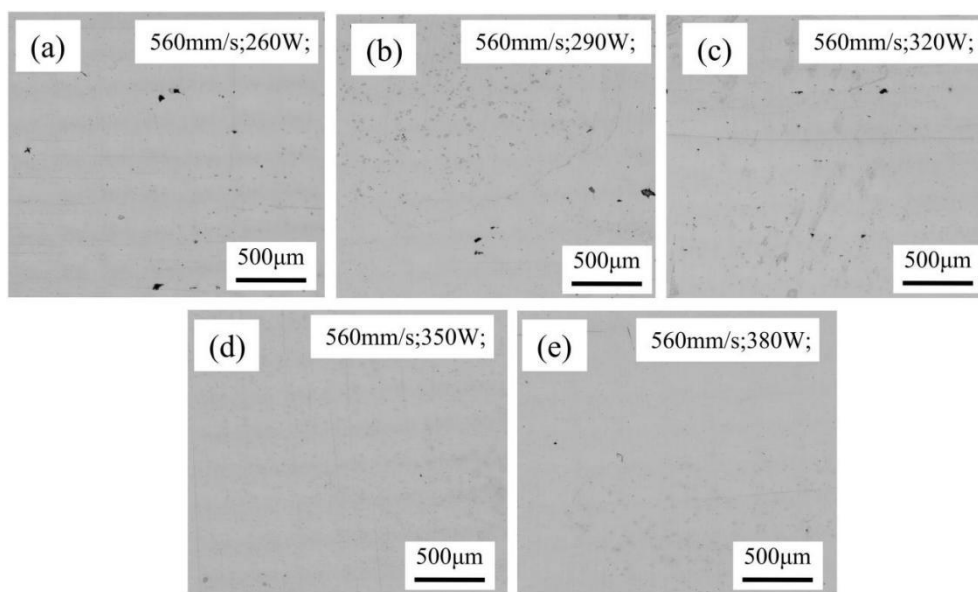


图 3-9 不同扫描速度下 PRMMCs 纵向面形貌 ($V=560\text{mm/s}$) :

(a) $P=260\text{ W}$; (b) $P=290\text{ W}$; (c) $P=320\text{ W}$; (d) $P=350\text{ W}$; (e) $P=380\text{ W}$

3.5 不同 Mo/18Ni300 复合材料的制备

在最优工艺参数 ($P=380\text{ W}$; $V=560\text{ mm/s}$; $h=0.11\text{ }\mu\text{m}$; $d=50\text{ }\mu\text{m}$;) 对 SLM-18Ni300、2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300 试样进行制备, 如图 3-10 (a~c) 所示。试样整体无开裂, 无翘边现象, 成型质量较好。

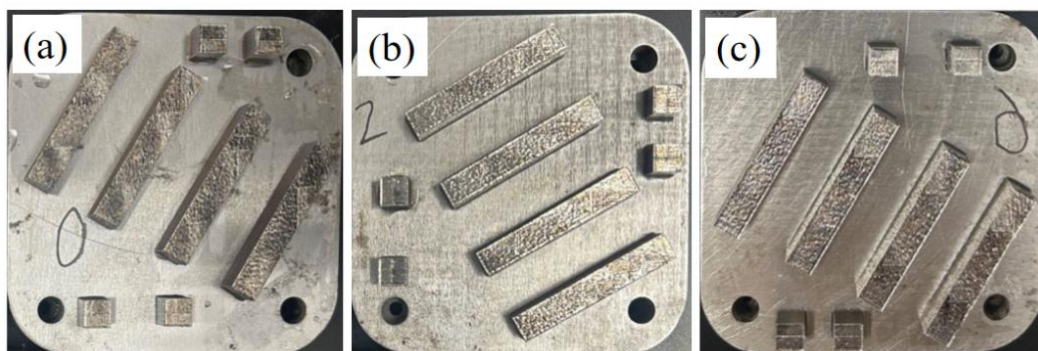


图 3-10 为最优工艺参数成型 SLM-18Ni300、2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300 试样

为了进一步探究不同 Mo 含量对 18Ni300 表面粗糙度的影响。分别对三组试样的侧面进行三维形貌分析, 结果如图 3-11 (a~c) 所示, 可以看出, 试样的侧面都存在不同程度的起伏和未熔化的粉末颗粒粘附^[72]。根据侧表面粗糙情况变化曲线, 随着金属 Mo 颗粒含量地增加, 试样表面的粗糙系数 (R_a) 呈现出先增加后减小的趋势, Mo 颗粒的加入粗糙系数 (R_a) 整体呈现出下降趋势。其中,

2Mo/18Ni300 复合材料的粗糙系数降低至 $0.258\ \mu\text{m}$ ，成型质量最好。

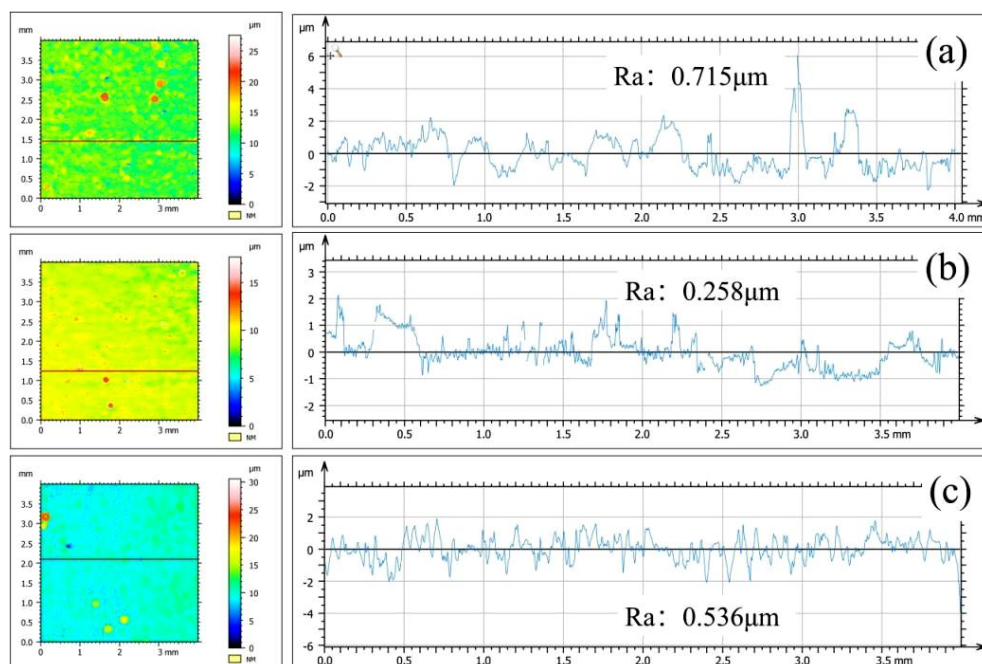


图 3-11 不同 Mo 含量试样的表面粗糙度

3.6 成型后熔池及颗粒存在状态

3.6.1 腐蚀后微观形貌

为进一步探究 Mo 颗粒的加入会导致熔池形貌的变化，查阅文献可知^[73,74]，在 SLM 成型过程中会形成 Marangoni 对流，如示意图 3-12 (a) 所示。颗粒存在熔池之中会对 Marangoni 对流进行扰乱，进而对熔池的形貌造成影响。于此同时，在发生对流时，金属 Mo 颗粒也会随之发生移动，金属 Mo 颗粒在延 Marangoni 对流移动的反方向形成拖尾现象，如图 3-12 (b) 所示。

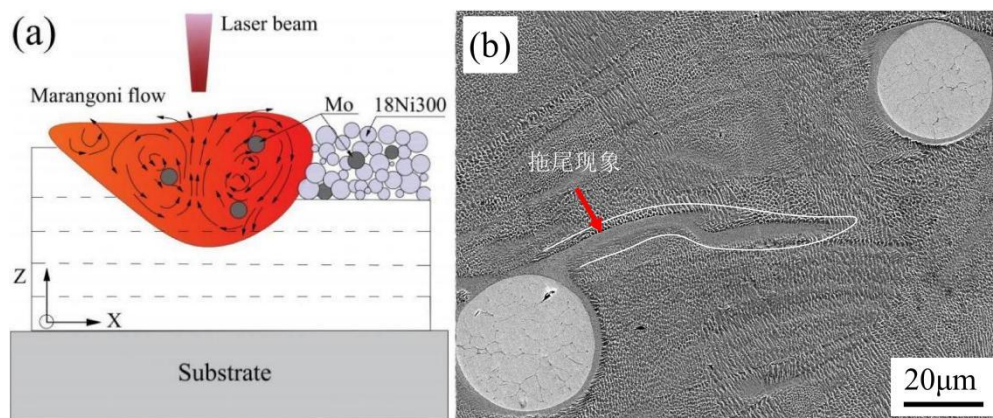


图 3-12 (a) Mo 颗粒在熔池中的 Marangoni 对流示意图^[73]；(b) Mo 颗粒的拖尾现象

图 3-13 所示，为 Mo/18Ni300 复合材料的金相形貌。观察其形貌可以看出，

无明显孔隙缺陷。图 3-13 (a,b) 分别为 SLM-18Ni300 纵截面和横截面的腐蚀形貌，可以看出，层厚之间的间距为 0.05 mm，扫描间距为 0.11 mm，且图 3-13 (a) 能够清楚的看出鱼鳞的组织形貌。由图 3-13 (c~e) 可以看出，球形 Mo 颗粒基本保持了原有形态，无团聚现象且能够在基体中均匀分布。由 2Mo/18Ni300 试样的 XOY 横截面可以看出，熔道与熔道之间按照 67° 夹角堆叠形成，如图 3-13 (d) 所示。图 3-13 (a,e,f) 为不同 Mo 含量下的熔池形貌，随着 Mo 颗粒的加入熔池形貌呈现出混乱现象。

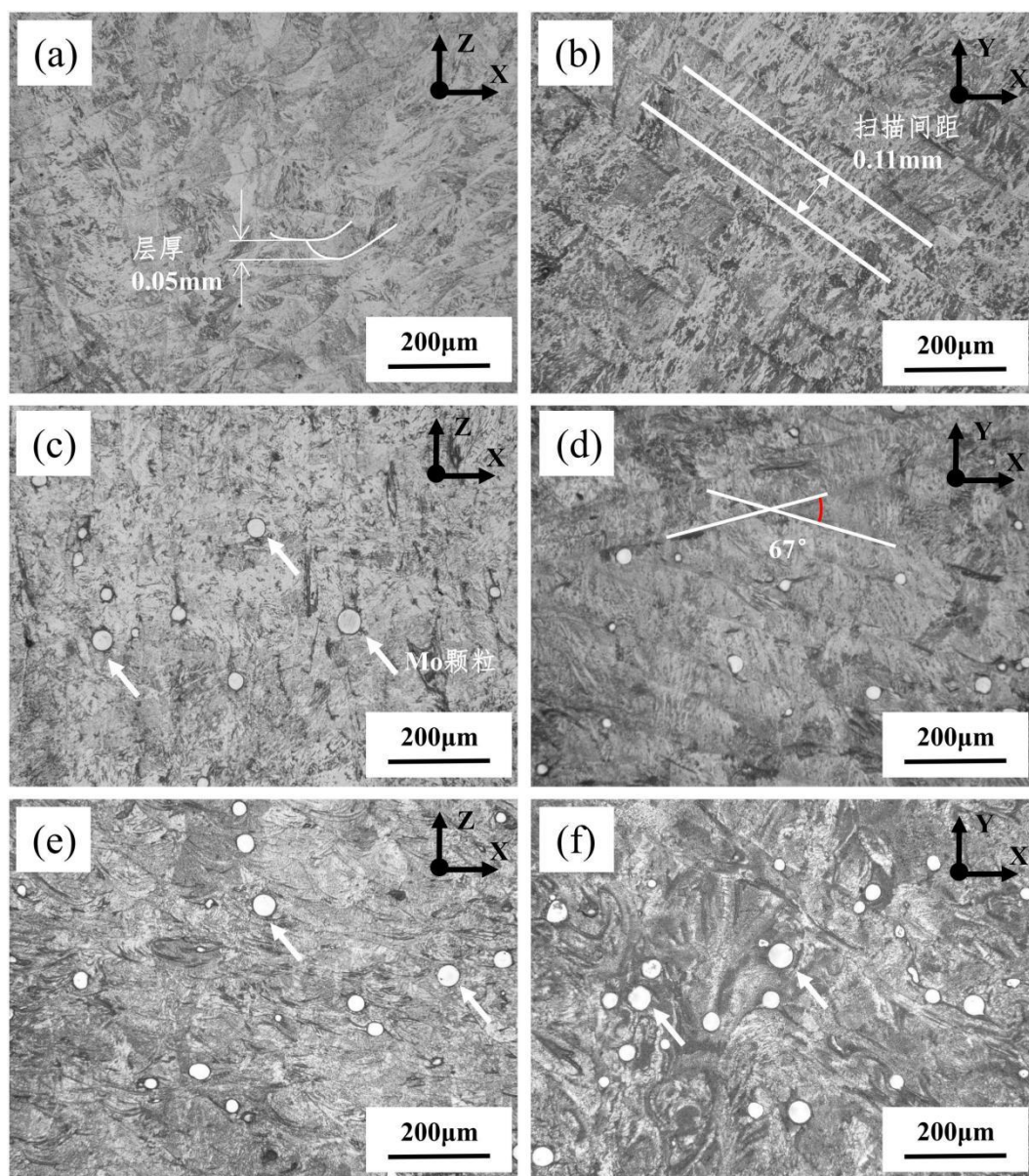


图 3-13 Mo/18Ni300 纵截面和横截面的微观组织形貌：

(a,b) SLM-18Ni300； (c,d) 2Mo/18Ni300； (e,f) 6Mo/18Ni300

3.6.2 Mo 颗粒的存在性以及是否生成其氧化物

如图 3-14 所示，为证明上述的圆形颗粒为金属 Mo 颗粒，采用 SEM 和 EDS

对 2Mo/18Ni300 试样进行分析。如图 3-14 (a,b) 所示, 为 2Mo/18Ni300 复合材料的 SEM 形貌和 EDS 面扫, 结果表明亮灰色的圆形颗粒为存在的金属 Mo 颗粒, 表明 Mo 颗粒没有融化在基体之中, 而是以 Mo 元素聚集体的形式存在。如图 3-14 (c,d) 所示为 Mo 颗粒的 EDS 线扫结果, 可以看出, 在金属 Mo 颗粒的包裹层出现了 Fe、Mo 和 Ni 等元素, 说明 Mo 颗粒周围发生了固溶现象。

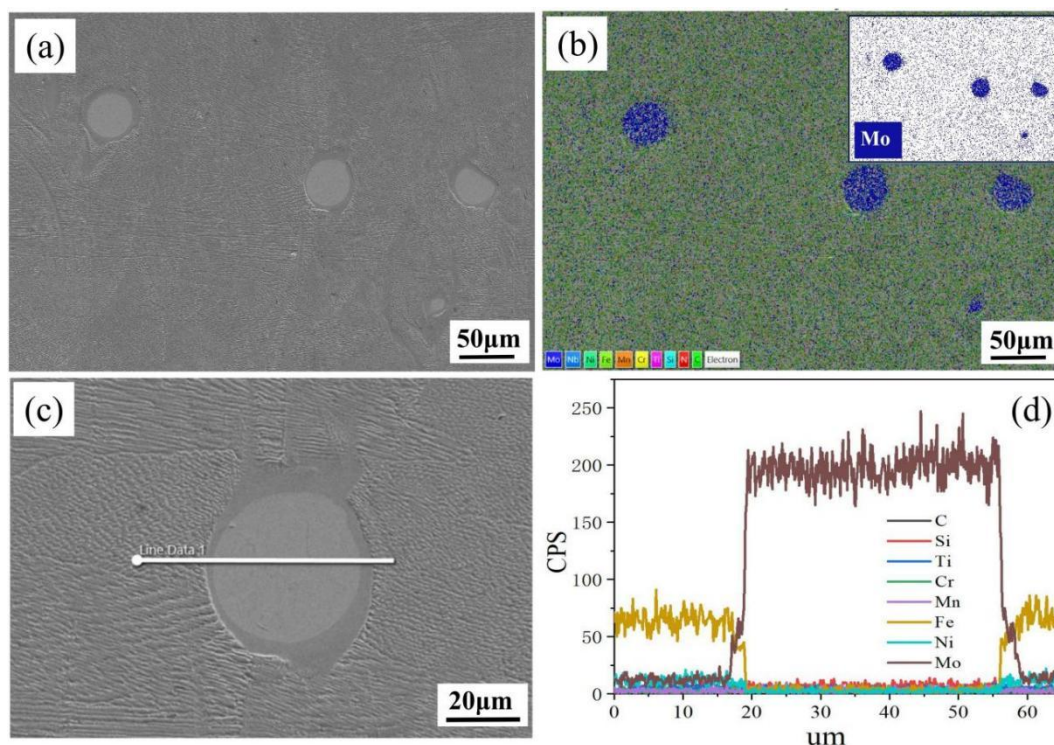


图 3-14 2Mo/18Ni300 的形貌和 EDS 分析

制备 PRMMCs 重点在于颗粒与基体之间的界面结合质量, 界面是否存在间隙以及是否存在界面反应产物都会对材料的综合性能产生影响^[30,49,55]。如图 3-15 (a) 为球形 Mo 颗粒的 SEM 放大图, 由图可以看出在 Mo 颗粒的周围没有出现未熔合的孔洞, 界面结合呈现出无缝隙的环形过渡区。为了表述 Mo 元素的固溶情况, 对如图 3-15 (a) 进行 EDS 点扫, 打点位置分别对应颗粒内部、界面反应处和基体之中 (Spectrum 1、Spectrum 2 和 Spectrum 3), 实验结果如图 3-15 (b,c) 所示, 在 Mo 颗粒的内部, Spectrum1 结果呈现单质 Mo 元素。而在过渡区位置的 Spectrum 2 进行点扫则出现扩散的行为, 这主要是由于 SLM 成型过程中产生较高的温度和重熔所带来的高温阶段导致界面发生固溶扩散^[75]。在环形过渡区域, Mo 元素含量由 84.07 降低至 5.47 wt.%。相较于 SLM-18Ni300 基体试样 (Mo 元素含量为 4.85 ± 0.05 wt.%), Mo 颗粒周围的元素含量呈现小幅增加, 主要是由 SLM 的熔池环境和后续的高温重熔共同导致。

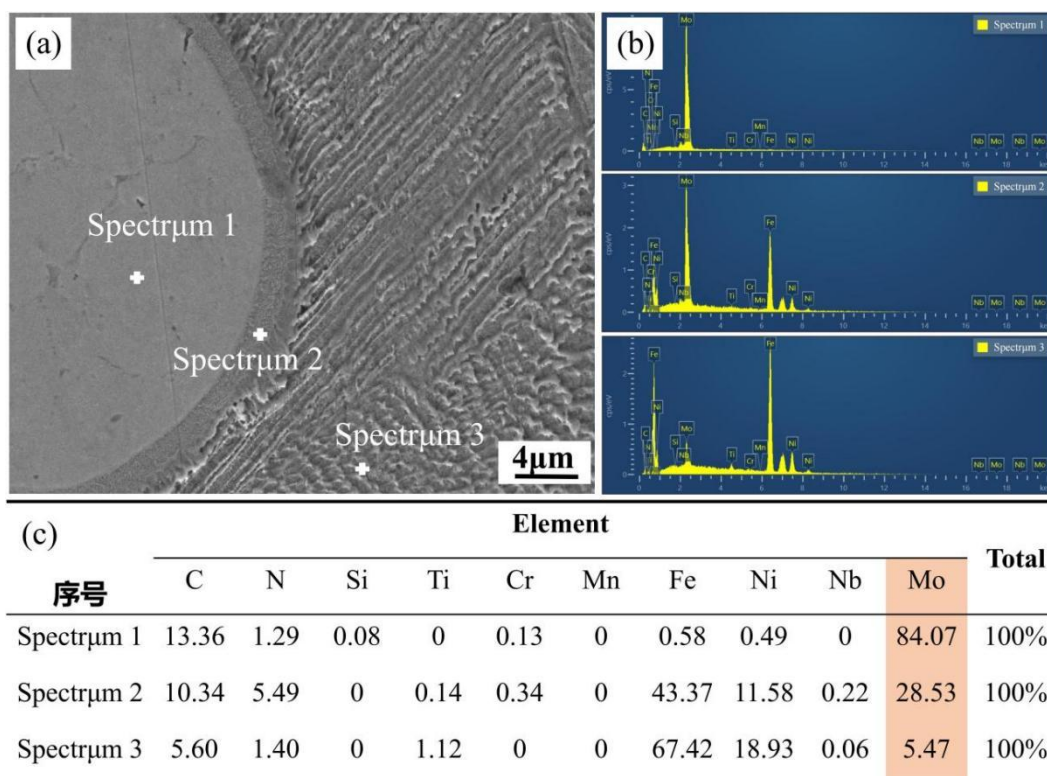


图 3-15 (a) EDS 点扫；(b) EDS 点扫结果；(c) EDS 点扫结果元素含量占比

3.7 本章小结

本章节围绕增强体的选择、粉末成份、参数优化设计以及颗粒的存在形态进行了探究，得出以下结论：

(1) 在波长 1064 nm 下，18Ni300 的激光吸收率大于 Mo、Cu、Ag 和 Al 等金属材料。鉴于 Mo 颗粒具有各方面的优异性能，且 Mo 熔点温度比 18Ni300 高出了 1217~1367 °C，选择 Mo 颗粒作为本研究的最佳增强体。

(2) 在扫描间距 (h) 取 110 μm、扫描层厚 (d) 取 50 μm 的条件下，对激光功率 (P) 和扫描速度 (V) 进行正交实验分析，得出 2Mo/18Ni300 复合材料的最优工艺参数为 h=110 μm、d=50 μm、P=380 W、V=560 mm/s。

(3) 球形的金属 Mo 颗粒能够保留在 18Ni300 基体之中。通过 SEM 和 EDS 分析，表明二者界面呈现出无缝隙的环形过渡区，EDS 面扫结果显示，Mo 颗粒并未发生明显固溶现象，而是以聚集态的形式存在。

第 4 章 SLM 成型 Mo/18Ni300 组织及性能分析

4.1 引言

在航空航天结构件中，对材料的强度和耐蚀性能都提出了更高的要求。而在军事领域方面，不仅要求材料具有较高的强度，还应具备优异的摩擦磨损性能，这些性能与材料服役紧密相关。因此，本章节考虑 18Ni300 的实际应用环境，对 SLM 制备 PRMMCs 的试样相组成、微观组织及元素含量变化进行分析。在性能方面，本章节探究了不同 Mo 含量对 18Ni300 不锈钢的力学性能的影响。通过极化曲线、奈奎斯特图和伯德图对材料的耐蚀性进行测试，并对腐蚀后的形貌进行分析。同时，采用高速摩擦磨损试验机对试样的摩擦磨损性能进行测试，旨在为金属 PRMMCs 提供理论支持。

4.2 组织与相构成

4.2.1 XRD 分析

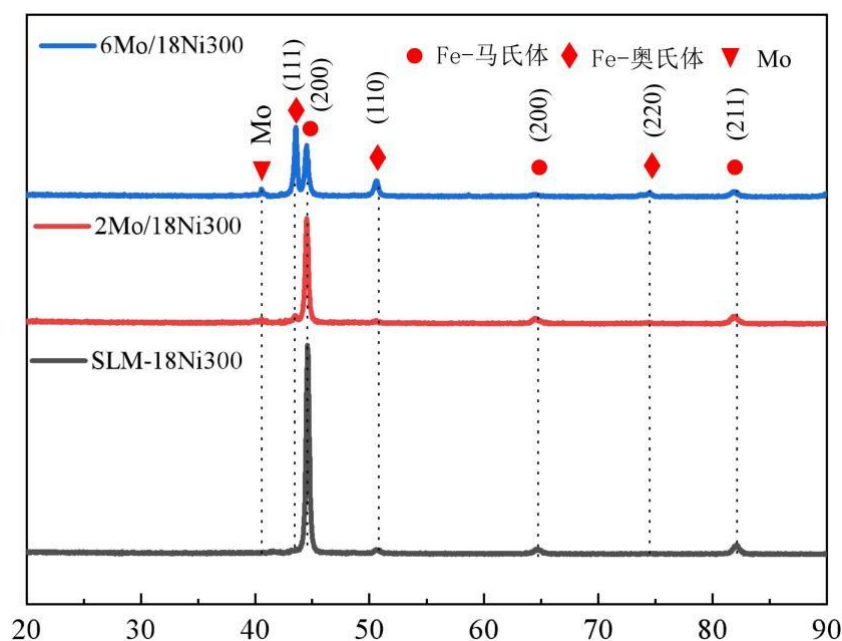


图 4-1 不同 Mo 含量试样对应的 XRD 图

图 4-1 显示了三组试样的 X 射线衍射光谱（XRD）。在衍射图中，SLM 成型

的 18Ni300 只出现了马氏体衍射峰，表明 SLM-18Ni300 组织为纯马氏体组织，且能够与标准卡片（PDF# 87-0722）对应，与文献 SLM 成型 18Ni300 相组成保持一致^[13,66]。2Mo/18Ni300 衍射图中出现了奥氏体峰，奥氏体含量仅为 1.1%左右，2Mo/18Ni300 中的奥氏体相能够与奥氏体的标准卡片（PDF# 33-0945）对应。随着 Mo 颗粒含量增加至 6 wt.%时，6Mo/18Ni300 试样的奥氏体含量增加至 50%左右，表明制备的 6Mo/18Ni300 基体组织由单一的马氏体转变为奥氏体-马氏体（A-M）双相组织^[76]。

图 4-2 显示了不同衍射角区间的衍射峰变化情况，可以看出随着金属 Mo 含量的增加，马氏体衍射峰的衍射角向左发生了偏移。衍射峰位置的偏移说明马氏体的晶格发生畸变，晶格畸变可根据布拉格定律进行解释^[77,78]，公式如（4-1）所示：

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (4-1)$$

式中，d 表示晶面间距；

θ 表示衍射角；

λ 表示入射光的波长。

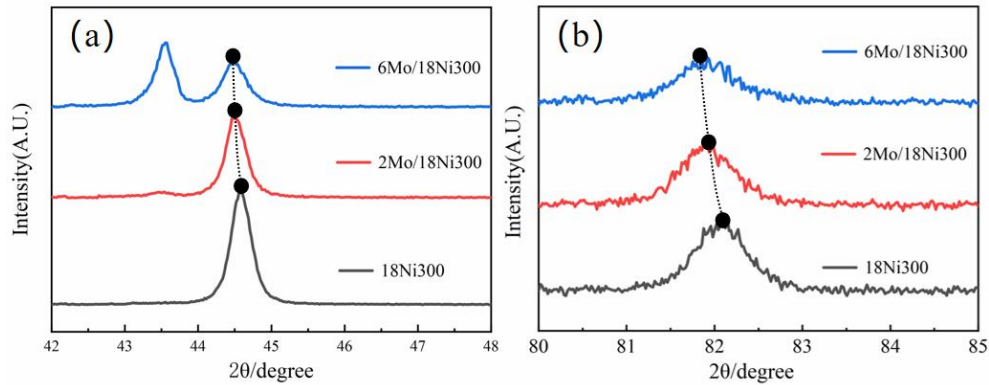


图 4-2 不同 Mo 含量试样对应的局部角度 XRD 图

衍射角度的减少与马氏体的晶面间距增加有关，晶面间距的变化主要是由于 Mo 的原子半径大于 18Ni300 基体（Fe、Ni 和 Cr）的原子半径，说明少部分 Mo 元素固溶会导致基体晶胞参数和晶面间距的增加^[77]。因此，基体中 Mo 元素的增加会导致马氏体衍射峰向低衍射角的偏移。除此之外，马氏体衍射峰的偏移还与金属的激光吸收率有关，相较于 18Ni300 基体而言，金属 Mo 颗粒吸收了更少的能量，低温 Mo 颗粒会引起液-固界面温度梯度 G_L 的增大，导致马氏体衍射峰向左进行偏移^[78~80]。

4.2.2 EBSD 微观组织分析

为进一步准确表述 6Mo/18Ni300 的马氏体-奥氏体的两相结构，本研究采用 EBSD 对其相组织进行表征。SLM-18Ni300、2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300 试样在 Z 轴构建方向的反极图（Inverse Pole Figure, IPF），如图 4-3（a~c）所示。使用图右上角的统一配色方案进行编码。两者均观察在 IPF 图中观察到了板条状的晶体结构，与 SLM-18Ni300 相比，6Mo/18Ni300 在 IPF-Z 图像中的（110）晶向取向明显减少，而（111）取向所占比例明显增加，取向结果的变化与上述 XRD 取向结果相吻合。由上述的物相分析，Mo 元素的加入会导致奥氏体的产生。如图 4-3（d~f）表示不同 Mo 含量下的相组织分布图，由图 4-3（d）可以看出 SLM-18Ni300 相组成为马氏体相。随着 Mo 颗粒含量的增加，Mo/18Ni300 材料基体中的奥氏体含量呈增加趋势，内部的奥氏体形貌呈条弧状，主要是由于 Marangoni 对流带动金属颗粒的流动，Mo 颗粒含量的增加促进了奥氏体含量的增加。

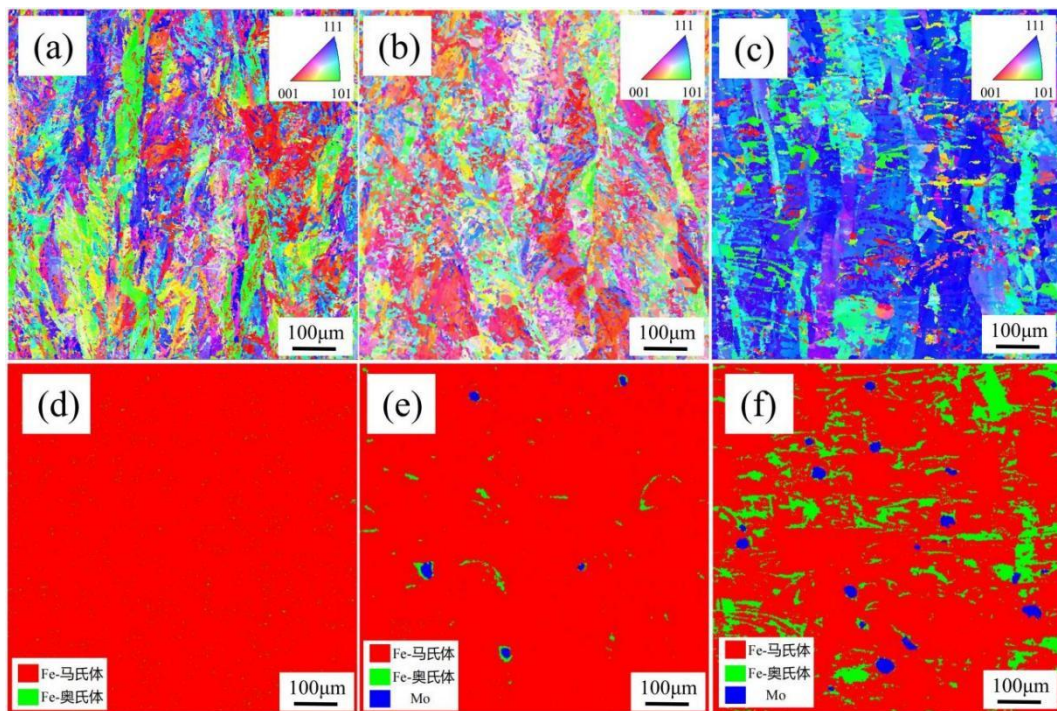


图 4-3 为不同 Mo 含量下的相组成和 IPF 图（18Ni300、2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300）

图 4-4（a）为 6Mo/18Ni300 的衍射质量图，整个图像呈现出浅黑色相与亮白色相共同组成，且内部存在一些深黑色的圆形相。结合图 4-4（b），可知亮白色相与奥氏体相组织对应，而浅黑色相则与马氏体相组织对应。由于马氏体相与单质 Mo 相同为 bcc 相，单质 Mo 的衍射质量相对较差，暗黑色的物相对应为球形 Mo 颗粒。

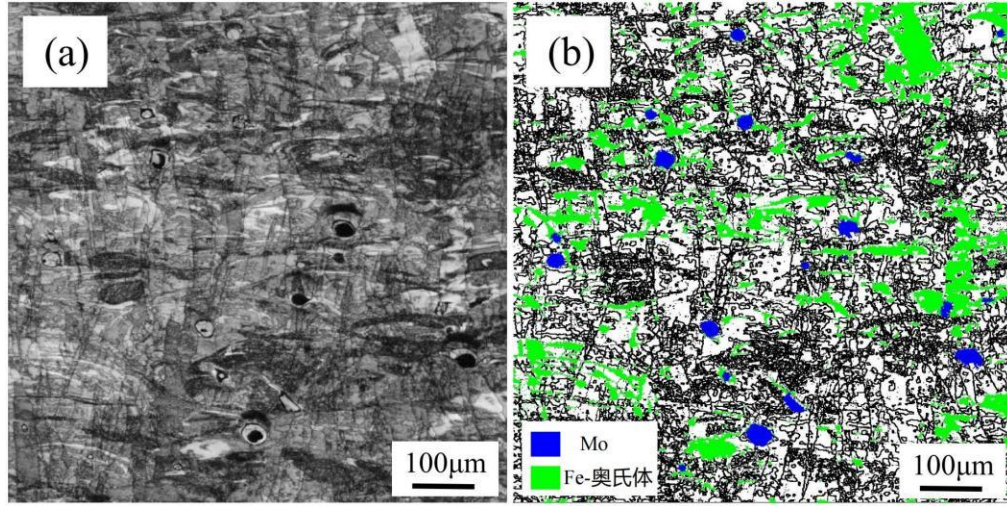


图 4-4 6Mo/18Ni300 衍射质量图及奥氏体分布

4.2.3 合金元素相分析

根据上述 XRD 和 EBSD 分析可知，在 6Mo/18Ni300 基体中出现了大量的奥氏体含量。在 SLM 的快速凝固下，高温环境的奥氏体未能够向马氏体发生转变。其原因主要在于 SLM 制备过程中，Marangoni 对流会促进 Mo 元素固溶含量上升，影响基体中的 Cr_{eq} 和 Ni_{eq} 当量值^[81~83]。如图 4-5 为基体的面扫结果数据，2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300 中 Mo 元素含量都有所增加，在 6Mo/18Ni300 基体中 Mo 元素含量增加至 6.37%， Cr_{eq} 和 Ni_{eq} 表示在 Fe-Ni-Cr 合金发生平衡凝固时对应的奥氏体和铁素体形成的元素当量值，其计算公式为（4-2、4-3）^[81~83]，金属元素以 wt.% 作为浓度计算单位：

$$Cr_{eq}=[Cr]+[Mo]+1.5[Si]+0.5[Nb]+2[Ti] \quad (4-2)$$

$$Ni_{eq}=[Ni]+30[C]+30[N]+0.5[Mn] \quad (4-3)$$

图 4-5 (a) 为速冷却至室温的三元等温截面相图^[82]。Mo 颗粒含量的增加导致 Cr_{eq} 和 Ni_{eq} 当量值的变化，进而影响室温的相组成。根据面扫结果，当 Mo 含量为 0 wt.%、2 wt.% 和 6 wt.% 时，计算的 Cr_{eq} 和 Ni_{eq} 值在三元合金相图进行标记，如图 4-5 (a) 所示。可以看出 SLM-18Ni300 的坐标位置位于马氏体相区，而当 Mo 含量增加至 2 wt.% 时，2Mo/18Ni300 合金的坐标位置位于马氏体-奥氏体相区的边界处，内部会存在少部分的奥氏体含量。当 Mo 颗粒含量增加至 6 wt.% 时，凝固点坐标位置则进入了奥氏体+马氏体两相区。Mo 元素的部分固溶引起室温下相组成变化与上述 XRD 和 EBSD 结果一致。

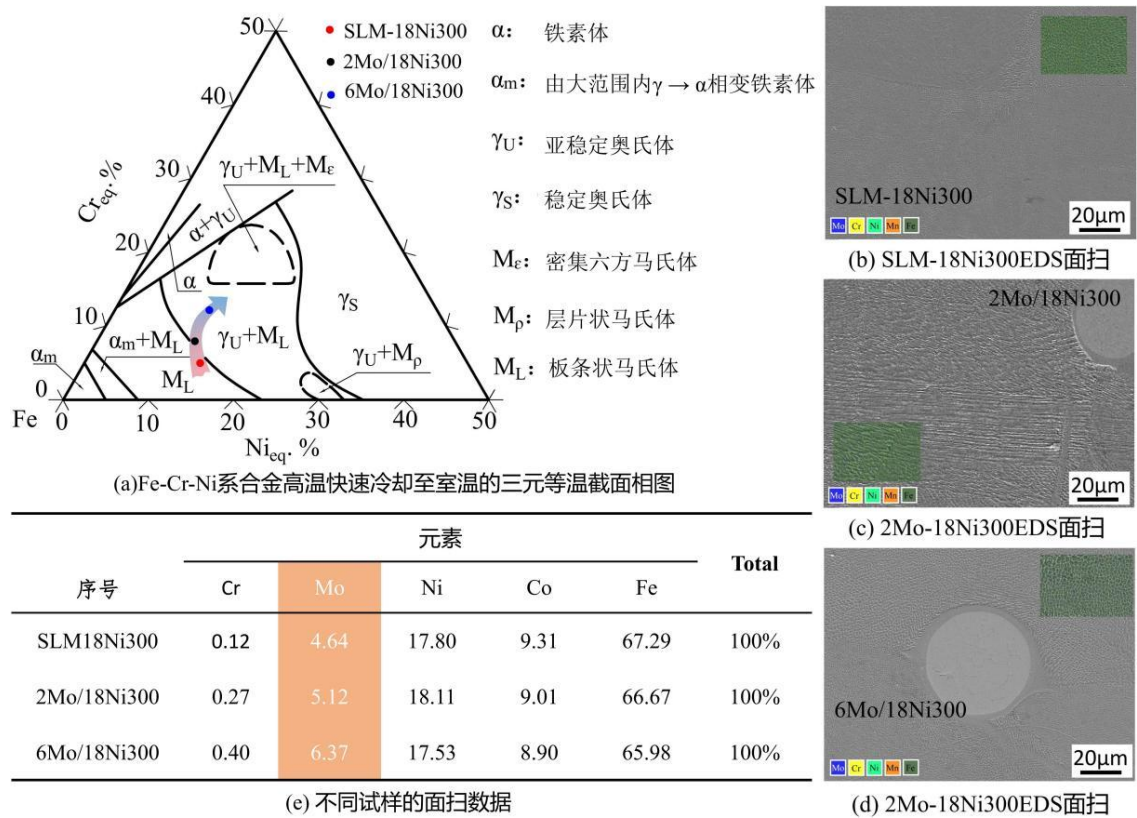


图 4-5 (a) Fe-Cr-Ni 系合金高温快速冷却至室温的三元等温截面相图^[82];
(b~d) SLM 试样的 EDS 面扫; (e) 扫描数据

相组成的变化除了上述 Mo 元素的少部分固溶造成，还与复合材料基体较高的冷却速度有关，Mo 颗粒的加入提升了整体的过冷度程度，较高的冷却速度限制了奥氏体向马氏体的转变，来不及转变的奥氏体就被保留至室温。综上所述，在采用 SLM 制备 18Ni300 合金时，通过向基体中加入 Mo 颗粒可以对基体的相组成起到调控作用。

4.2.4 微观组织形貌分析

如图 4-6 (a~c) 显示了 Mo/18Ni300 试样在 XOZ 平面上的金相图片，Z 轴为成型构建方向。图中能够清晰的观察到交替堆叠的鱼鳞状熔道结构，这也是 SLM 熔池的典型特征，在图 4-6 (b,c) 中观察到大量分布均匀的白色 Mo 颗粒，颗粒的形态圆形度较好，未发生明显的溶解。为进一步观察不同 Mo 含量对于组织的影响，如图 6 (d~i) 所示，为不同倍数的 SEM 图。可以观察到在基体和 Mo 颗粒的周围均存在着典型的胞状亚结构形貌，如蜂窝状、痘点状和在定向热流传导影响下形成的条带状结构^[75]。

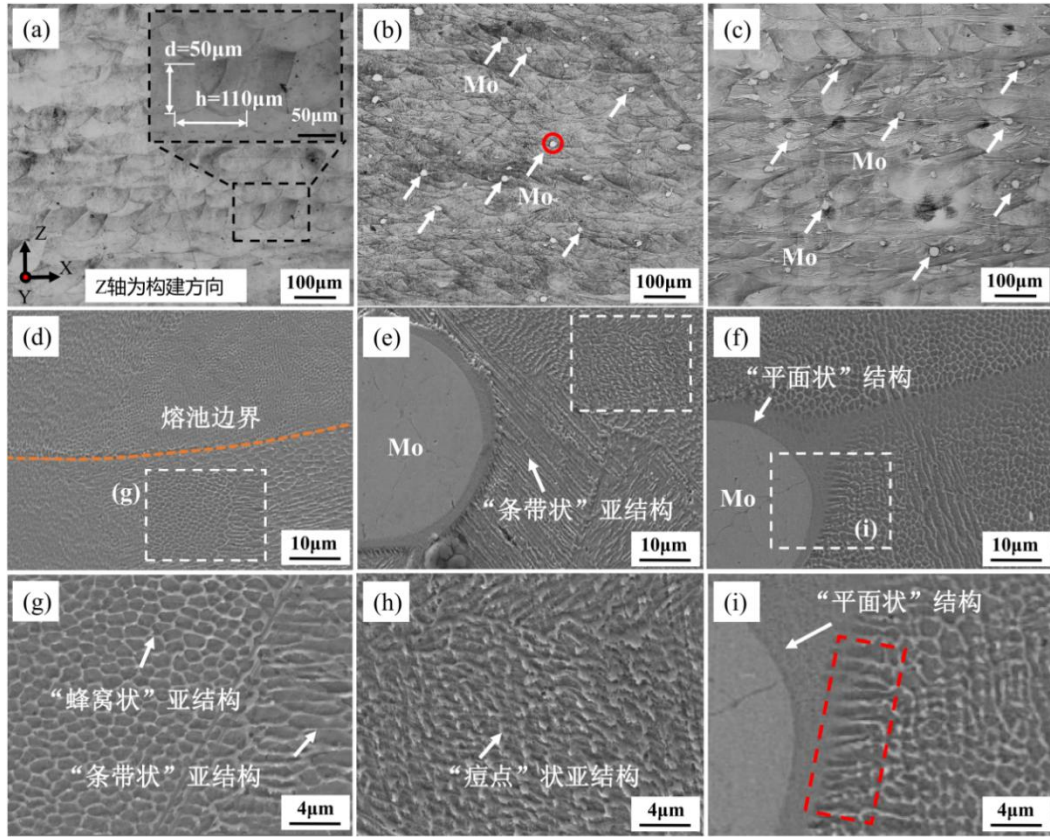


图 4-6 SLM 制造的复合材料的微观结构

OM 图：(a) SLM-18Ni300；(b) 2Mo/18Ni300；(c) 6Mo/18Ni300；

SEM 图：(d,g) SLM-18Ni300；(e,h) 2Mo/18Ni300；(f,i) 6Mo/18Ni300

SLM 过程极大冷却速率和强烈对流的特点是产生这些典型亚组织结构的主要原因。如公式 (4-4) 为合金成分过冷的判断依据，SLM 凝固过程中的冷却速率极大，进而增加熔池凝固界面前沿的温度梯度 G_L ， G_L/R 比值的增大能抑制界面的成分过冷，最大限度地减少界面失稳^[84-87]，而狭窄的过冷区间会使得凝固前沿呈现出胞状凝固的模式。另一方面，SLM 熔池内部形成的 Marangoni 对流促进了凝固界面前沿熔体中的溶质扩散，缩小了溶质富集和成分过冷区的宽度^[88]。

Mo 颗粒的加入，对周围熔池熔体的温度场和凝固过程产生了明显的影响。如前图 3-1 所示，Mo 在 1064 nm 激光波长下的能量吸收率远低于 18Ni300 不锈钢^[68]。在 SLM 的激光扫描加热过程中，Mo 颗粒吸收的能量更低，而 Mo 的摩尔热容 24.06 J/(mol·K) 则与 18Ni300 的摩尔热容 25.21 J/(mol·K) 值相近。因此与周围熔池相比，球形 Mo 颗粒处于相对“低温”的状态。“低温”Mo 颗粒与周围熔体间形成了更大的温度梯度 G_L ，和由此产生的更为紊乱的 Marangoni 对流，进一步降低了 Mo 颗粒周围熔体的成分过冷区间宽度和过冷程度。

胞状凝固界面组织形貌根据过冷间的宽度或过冷程度不同，由大到小组织形

貌可按照“规则胞状晶界面（蜂窝状）”→“不规则胞状晶界面”→“狭长胞状晶界面”→“痘点状界面”等依次呈现^[75]。

$$\frac{G_L}{R} < -\frac{m_l C_0 (1 - k_0)}{D_L k_0} \quad (4-4)$$

G_L 为温度梯度， R 为凝固生长率， D_L 为溶质扩散系数， m_l 为平衡熔点梯度， C_0 为溶质总浓度， k_0 为溶质分配系数。

如图 4-6（e,f,i）显示了 Mo 颗粒周围的平面界面形貌，随后转变为条带状和蜂窝状亚组织结构。说明在 Mo 颗粒凝固界面为稳定的平面凝固模式，当远离 Mo 颗粒时，如图 4-6（i）红框区域所示，基体的凝固组织则由平面模式转向胞状凝固模式。

4.3 摩擦磨损和耐蚀性能测试

4.3.1 摩擦磨损性能测试

在航空航天、核工业和航海领域中，部分零件往往需要应对高转速的摩擦环境，对 18Ni300 不锈钢的摩擦磨损性能具有较大的考验。据统计，由磨损导致的机械零部件和服役设备失效的占比高达 60%~80%^[16]。

如图 4-7 显示了不同 Mo 含量试样下的高速动态摩擦磨损曲线，该摩擦磨损曲线可将分为两个阶段，在摩擦初始阶段， Si_3N_4 磨球与对摩材料间的摩擦系数会随实际接触面积的变化而发生迅速变化。随着摩擦时间的增加，SLM-18Ni300 和 2Mo/18Ni300 试样进入摩擦的第二阶段后^[66]，接触面之间产生的磨屑与排出的磨屑达到平衡状态，系数趋于稳定状态，2Mo/18Ni300 试样相较于 SLM-18Ni300 试样的平均摩擦系数有所降低，但两者的摩擦系数变化浮动较大。

反观成型态的 6Mo/18Ni300 试样，由于其材料的硬度较低，在初始阶段摩擦系数较大。但随着摩擦时间的增加，6Mo/18Ni300 摩擦系数呈现出逐渐减少趋势，表现出优异的减摩性。经过多次循环之后， Si_3N_4 磨球与样品之间的接触会处于平稳阶段。在时间 48 min 时，摩擦系数趋于稳定的状态，表明 Mo 颗粒含量的增加有助于提高摩擦稳定性。

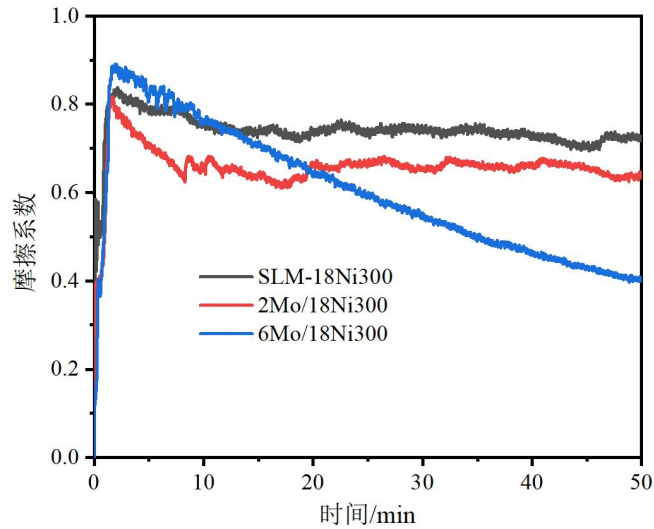
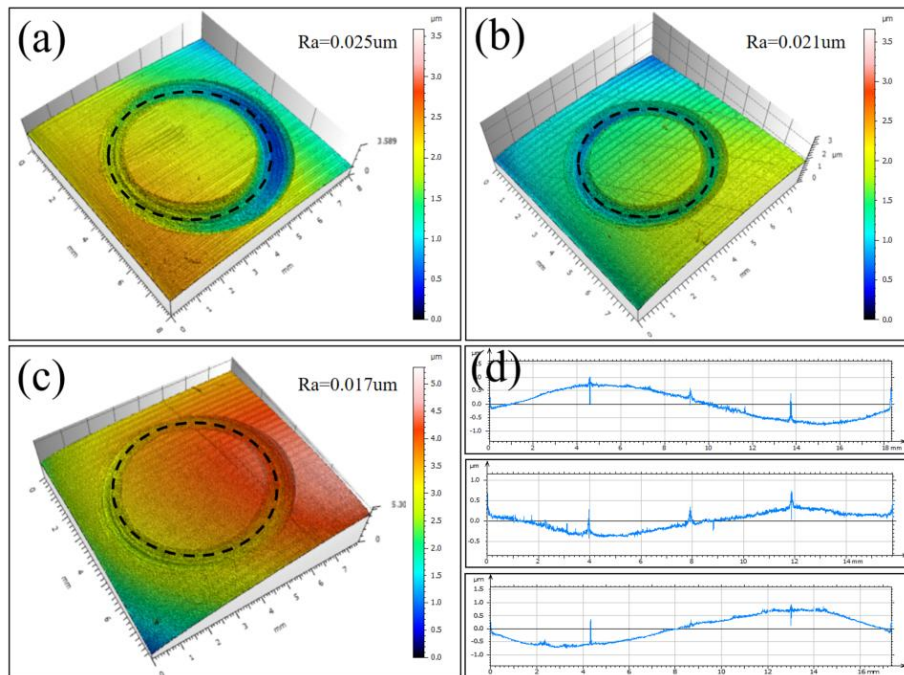


图 4-7 基体和不同钼含量复合材料的摩擦因数曲线

如图 4-8 所示为采用三维表面形貌对磨损后的表面进行拟合的轮廓算术平均偏差 (R_a)。 R_a 值表示被测实际轮廓上各点至轮廓中线距离绝对值的平均值, 即 R_a 值越大, 则表面越粗糙。由拟合结果可以看出磨损后的形貌 R_a 值, 随 Mo 含量的加入 R_a 值呈现出逐渐减少趋势, 表明试样表面起伏范围较小, 材料的减摩性越好, 这一结果与上述摩擦系数相一致。


 图 4-8 不同 Mo 含量下的三维形貌: (a) SLM-18Ni300; (b) 2Mo/18Ni300; (c) 6Mo/18Ni300; (d) 不同 Mo 含量下的轮廓算术平均偏差 (R_a)

如图 4-9 所示, 为不同摩擦磨损后的组织形貌。可以看出磨损后的表面无起皮翘边现象, 磨损后表面形貌较好。由图 4-9 (a,d) 可以看出, SLM-18Ni300 试样的磨损形貌偏黑色, 为典型的磨粒磨损形貌。而随着 Mo 颗粒的添加, 磨损表

面呈现出亮灰色形貌，这种形貌的转变随着单质 Mo 颗粒的增多变化更加明显^[90]，如图 4-9（b,c）所示。

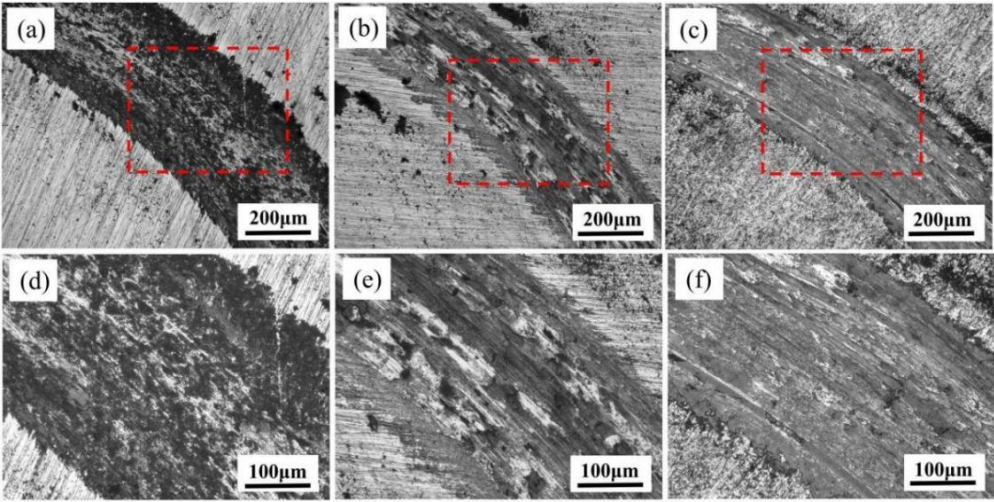


图 4-9 不同试样的摩擦磨损形貌: (a,d) SLM-18Ni300;
(b,e) 2Mo/18Ni300; (c,f) 6Mo/18Ni300

如图 4-10 所示为 6Mo/18Ni300 磨损表面不同位置的 EDS 扫描结果，Spectrum 1、Spectrum 2 和 Spectrum 3 分别位于摩擦的平滑表面、白色磨粒和磨削产物。相较于平滑表面，Spectrum 2 和 Spectrum 3 具有更高的氧含量。相较于其他金属氧化物，金属钼单质更容易被氧化，可判定生成的氧化物为 MoO_2 和 MoO_3 ^[24]。而钼的氧化物可起到一定的润滑作用，能明显起到减摩作用^[66,91]。

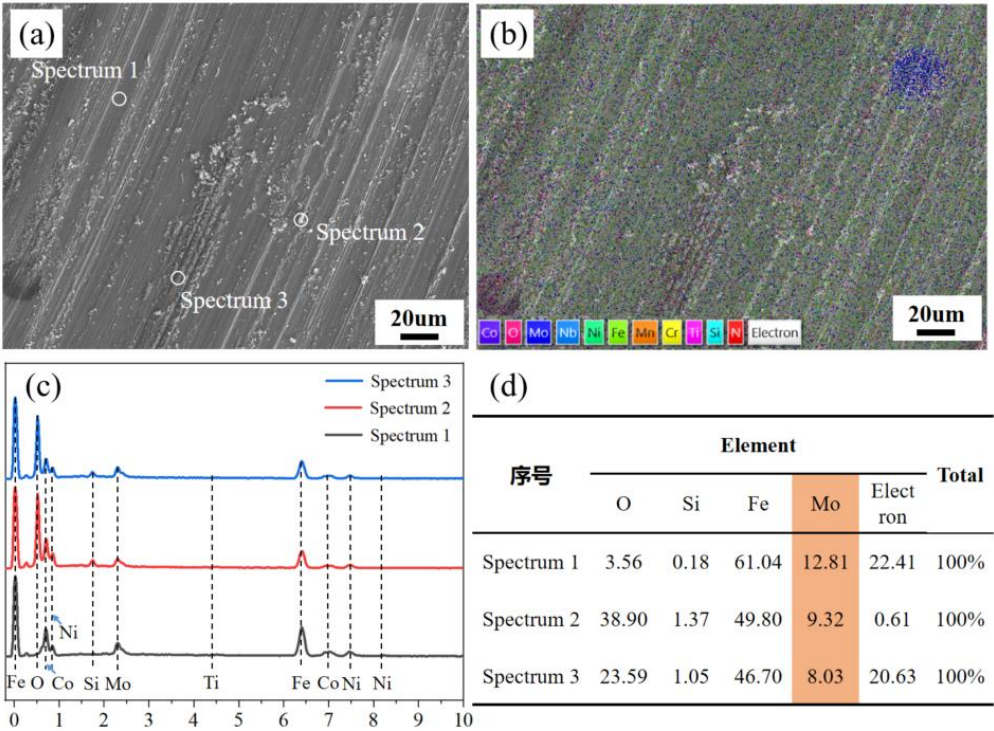


图 4-10 6Mo/18Ni300 试样磨屑的 EDS 测试结果

综上所述，随基体中 Mo 颗粒含量的增加，SLM-18Ni300 摩擦系数呈现出下降趋势。造成这一结果主要有以下两方面原因，首先，添加的金属 Mo 颗粒能够吸收材料的应变，能够有效的防止裂纹的扩展，减少材料的疲劳磨损进而提升材料的摩擦磨损性能^[89]。其次，金属 Mo 颗粒作为固体润滑剂，能明显起到减摩作用。这两者共同作用机理下，Mo 颗粒的加入显著降低了材料的摩擦系数。

4.3.2 电化学性能测试

为了测试 Mo/18Ni300 材料在轮船行业、军事领域和核工业的耐蚀性能^[1,13]。本研究配比了 3.5 wt.% NaCl 溶液对不同 Mo 含量试样进行耐蚀性能测试。如图 4-11 所示为不同试样的极化曲线，极化曲线拟合结果包括自腐蚀电位 (E_{corr})、自腐蚀电流密度 (i_{corr}) 和极化电阻 (R_p) 值，如表 4-1 所示。

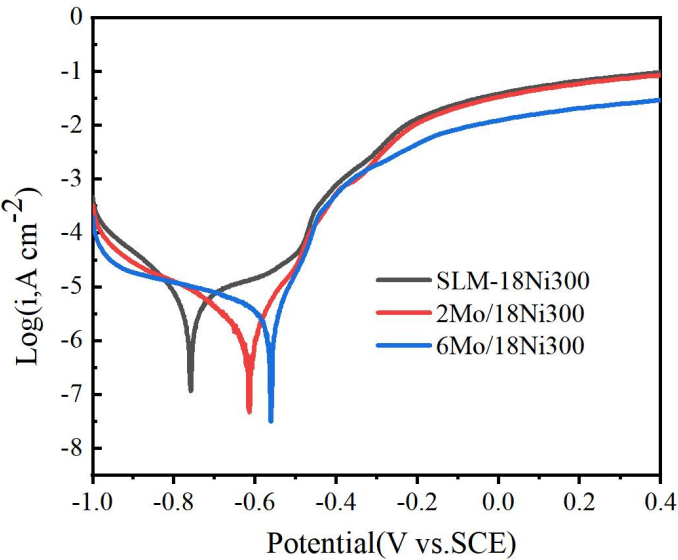


图 4-11 不同 Mo 含量试样的极化曲线

当自腐蚀电位越负时，表明材料更容易发生腐蚀反应。自腐蚀电流密度越小，表明耐蚀性能不断提高。从数据中可以看出 SLM 成型的 18Ni300 自腐蚀电位和自腐蚀电流分别为 -0.757 V 和 $6.890 \times 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。由极化曲线可知，随着 Mo 颗粒的增加，Tafel 曲线整体显示向右移动，自腐蚀电流密度呈现逐渐降低的趋势，表明 Mo 颗粒的加入能够提高材料的耐蚀性能。

表 4-1 电化学性能拟合参数值

Sample	R_p (Ω)	I_{corr} ($\mu\text{A}.\text{cm}^2$)	E_{corr} (V)
SLM-18Ni300	4288.2	6.890×10^{-6}	-0.757
2Mo/18Ni300	6375.3	4.561×10^{-6}	-0.613
6Mo/18Ni300	7311.7	3.233×10^{-6}	-0.517

如图 4-12 (a~c) 为电化学阻抗谱谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 简称 EIS) 测试结果, 依次为奈奎斯特图、伯德阻抗图和伯德相角图。其拟合电路图为 4-12 (d) 所示。奈奎斯特图的坐标分别由实部 Z' 和虚部 Z'' 构成, 其特点曲线的容抗弧直径越大材料的耐蚀性能越强^[66]。随着 Mo 颗粒的增加, 容抗弧直径明显增大, 说明材料的耐蚀性能有所提升。如图 4-12 (b) 伯德图 (bode) 中, 添加金属 Mo 的 18Ni300 的最大阻抗模量 $|Z|$ 值, 大于其 18Ni300 的 $10^3 \Omega/\text{cm}^2$, 均表现出良好的耐腐蚀性。众多学者在伯德图研究中表明^[66,92,94], 最大阻抗模量数值与相角绝对值大小成正比关系, 如图 4-12 (c) 伯德图 (bode) 中, 同样可以看出添加球形的 Mo 颗粒会提升材料的耐蚀性能, 这一点也与动点位极化曲线的实验数据结果相一致。

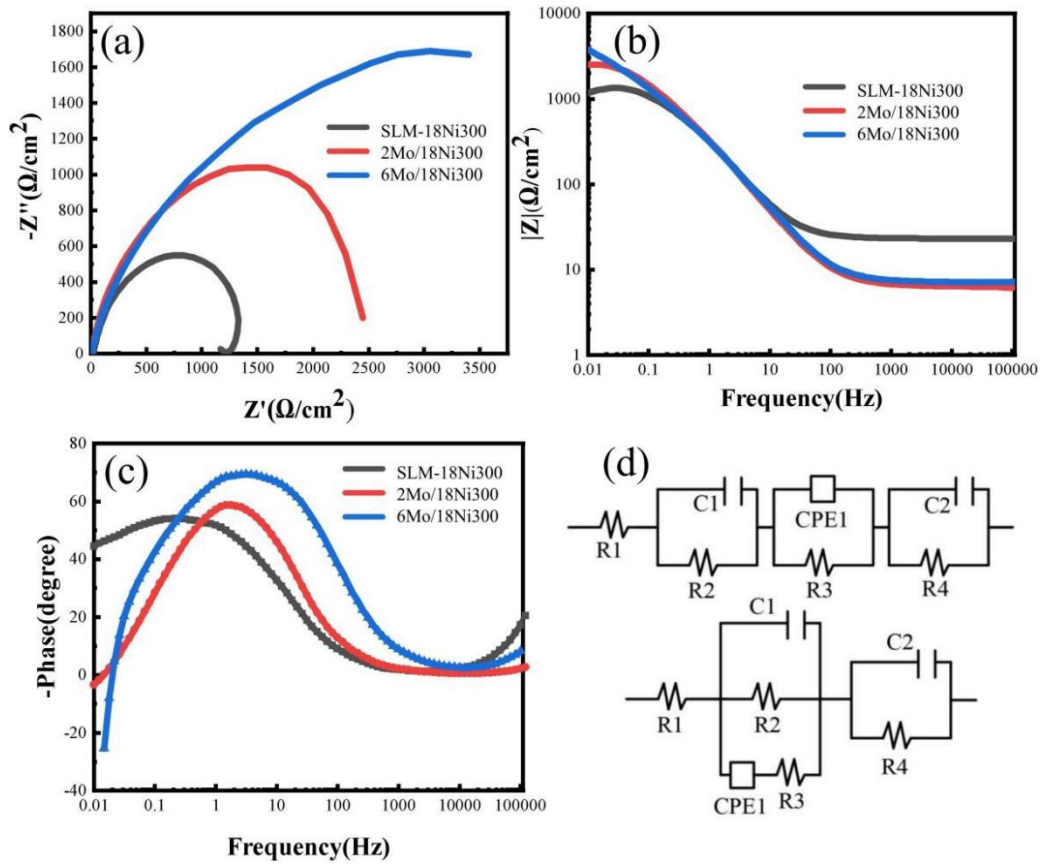


图 4-12 不同 Mo 含量试样的交流阻抗谱测量曲线

(a) 奈奎斯特图; (b) 伯德阻抗图; (c) 伯德相角图; (d) 拟合电路图

Mo 元素以合金的形式存在于基体之中能够有效的提升材料的耐蚀性能, 主要是由于 Mo 元素可提高钝化膜的厚度和能够抑制钝化膜破裂后的活性溶解, 使其钝化膜的厚度继续增加, 进而氯离子难以穿过较厚的钝化膜^[92~94]。抗点蚀等效值 (PREN) 由耐蚀元素 Cr、Mo 和 N 等元素构成, 其公式如 (4-5) 所示, 表明

18Ni300 不锈钢中 Mo 元素含量大幅提升可以提高抗点蚀性能。

$$PREN = \%Cr + 3.3 * \%Mo + 16 * \%N \quad (4-5)$$

18Ni300 作为低碳合金钢容易在电解液中发生点蚀，例如，秦山核电站在核岛冷冻水系统的设备及管道发生了电化学点蚀现象，出现跑冒滴漏^[4]。因此，对试样的点蚀形貌观察变得尤为重要。如图 4-13 所示为不同试样腐蚀后的 OM 形貌图，其中 SLM-18Ni300 试样的腐蚀界面中沿晶粒边界和熔池边界存在着明显的腐蚀沟槽，以及大量的点状腐蚀坑洞。随着 Mo 含量的增加，2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300 材料的腐蚀表面中几乎未观察到腐蚀沟槽，且腐蚀坑数量和尺寸均呈明显减小的趋势，说明了材料耐蚀性得到了明显改善，与上述电化学曲线反映的规律保持一致。

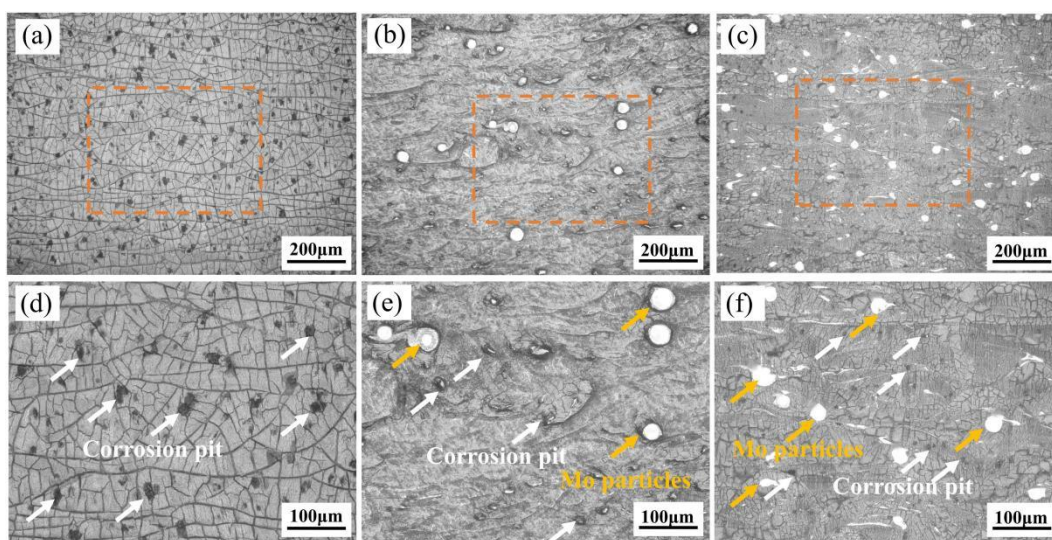


图 4-13 腐蚀试验后材料的 OM 形貌:

(a,d) SLM-18Ni300; (b,e) 2Mo/18Ni300; (c,f) 6Mo/18Ni300

而造成晶粒边界和熔池边界存在明显的腐蚀沟槽和点状腐蚀坑主要有以下原因^[95]:

1) SLM 成形具有较高的冷却速率，使得内部组织成分更加均匀，熔池边界和晶粒边界与内部存在的成分差异，存在严重的成分不均匀情况，导致在熔池边界腐蚀更加严重；2) SLM 试样熔池内具有较多胞状晶和柱状晶，表面钝化膜的破裂更易被 Cl⁻ 腐蚀，而这种腐蚀优先在晶界处进行发生。3) SLM 成形件不可避免存在一定成形缺陷，这些缺陷处易被腐蚀，出现小蚀坑。

综上，随着 Mo 颗粒的加入，一方面提升了 18Ni300 基体中材料钝化膜厚度，在一定程度上减少了试样表面腐蚀。另一方面，Mo 作为耐蚀元素，随着纯钼及高钼含量在腐蚀表面所占比例的提升，有助于提高材料的耐蚀性能。

4.4 拉伸性能分析

4.4.1 拉伸力学性能测试

如图 4-14 展示了 SLM-18Ni300、2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300 的应力-应变曲线。表 4-2 所示为试样的拉伸数据，相较于 18Ni300 不锈钢，2Mo/18Ni300 试样的抗拉强度由 1200.0 MPa 降低至 1159.9 MPa，但其材料的延伸率由 14.02%提升至 16.78%，提升了 19.69%。随着 Mo 含量的继续增加，6Mo/18Ni300 试样的抗拉强度下降至 832.4 MPa，而应变提升至 29.8%，相较于 SLM-18Ni300 试样的应变提升了 100%以上。

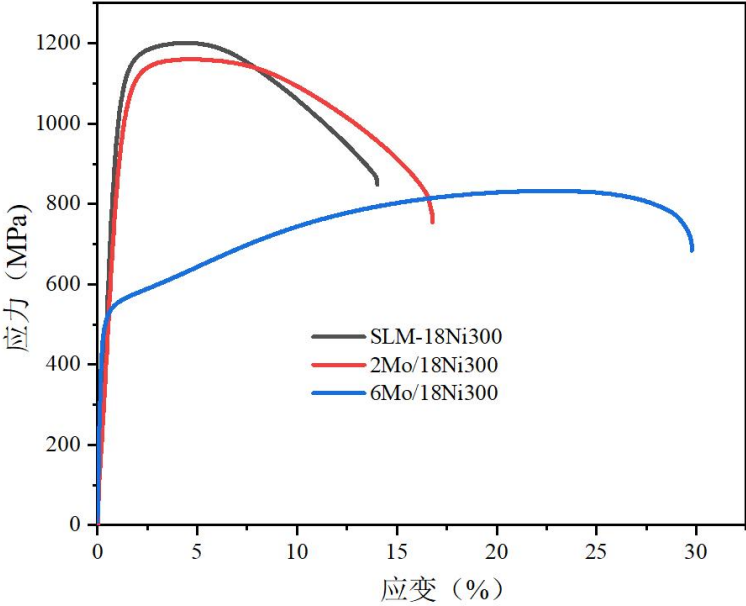


图 4-14 SLM 制备的不同 Mo 含量的 Mo/18Ni300 金属基复合材料的应力-应变曲线

材料的强度和塑性之间平衡的关系可以通过强塑积的数值进行对比。由表 4-2 可以看出，随着 Mo 颗粒的增加，强塑积的数值由 16.82 GPa%增加至 24.78 GPa%，强塑积数值提升了 47.32%。

表 4-2 不同 Mo 含量的 Mo/18Ni300 的力学性能和强塑积

序号	力学性能测试值			强塑积 /GPa%
	屈服强度 /MPa	极限抗拉强度/MPa	延伸率 /%	
SLM-18Ni300	1162.59	1200.01	14.02	16.82
2Mo/18Ni300	1087.84	1159.92	16.78	19.46
6Mo/18Ni300	550.12	832.41	29.77	24.78

4.4.2 性能变化机理分析

上述性能表明，添加金属 Mo 颗粒会影响材料的强度及塑性。造成 Mo/18Ni300 强度和塑性的变化主要有以下方面共同作用，首先，Mo 含量的少部分固溶增加了基体中奥氏体的含量，奥氏体含量的存在会导致材料的强度降低塑性得到提升。其次，小角度晶界占比较多有利于提高材料的强度和硬度，大角度晶界占比的增加则会提升材料的塑性^[97]。如图 4-15 所示为不同 Mo 含量试样的晶界角度统计分布图及大小角度晶界统计图。大小角度按照如图 4-15 (a~c) 右上角的彩色线条进行编码，1~15° 为小角度晶界用红色和绿色表示，15~180° 为大角度晶界用蓝色来表示。SLM 的 2Mo/18Ni300 复合材料的小角度占比为 72.78%，与 SLM-18Ni300 的 72.40% 相当，然而 6Mo/18Ni300 试样的小角度占比降低至 69.27%。6Mo/18Ni300 的大角度晶界占比增加有利于提高材料的塑性，但同时也会降低材料的强度，这一结果与上述的应力-应变曲线相对应。

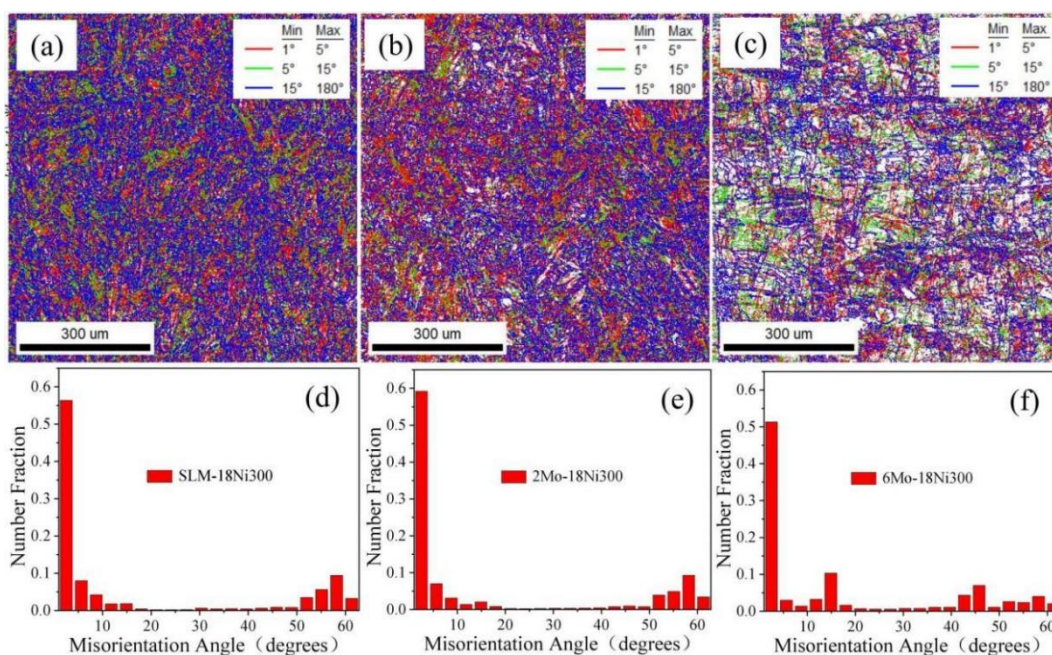
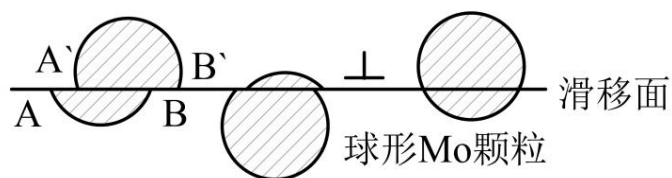


图 4-15 晶界角分布图：（a,d）SLM-18Ni300；
（b,e）2Mo/18Ni300；（c,f）6Mo/18Ni300

最后，Mo 相较于 18Ni300 具有较低的强度和较好的延展性，Mo 颗粒以一种软颗粒的形式添加至基体之中，制备成 PRMMCs。当发生塑性变形时，位错线在切割球形 Mo 颗粒时会随基体一同变形，如图 4-16 所示。塑性较高的 Mo 颗粒周围会产生弹性应力场，材料发生形变时，弹性应力场与位错发生交互作用，对位错的运动起到阻碍的作用。当位错线切割颗粒时，会产生表面台阶，增加了表面积，进而使得界面能量得到提升，从而提高材料的延展性^[98]。

图 4-16 位错切割粒子的机制^[66,98,99]

总之，材料塑性的影响是多因素的，例如：相组成、颗粒增强体的属性、颗粒尺寸大小等。综上表明，通过添加不同 Mo 颗粒含量能够使 18Ni300 的强度和塑性在一定范围区间内进行调整。

4.4.3 拉伸断口分析

为了进一步探究断口形貌、断裂机理以及球形 Mo 颗粒在拉伸断裂之后的破坏情况，对其断口进行分析。采用高分辨率扫描电子显微镜对不同 Mo 含量试样的断口形貌分析，并对颗粒的存在及形态进行探究，如图 4-17 所示。图 4-17 (a,c,e) 为不同 Mo 含量试样下的断口形貌，对比不同试样可看出，在断口处出现了大量的球形 Mo 颗粒，Mo 颗粒分散均匀无团聚现象。图 4-17 (b,d,f) 为对应的局部放大 SEM 图，对比不同试样可知，断口形貌中均存在大量的韧窝形貌和撕裂脊。相较于 SLM-18Ni300，2Mo/18Ni300 中的 Mo 颗粒周围进行放大，可以看出韧窝尺寸较小且深度较大，这一现象与上述 Mo 颗粒增加导致颗粒周围过冷度的增加保持一致。Mo 颗粒的进一步增加，不仅提高了材料的过冷度还增加了试样内部奥氏体的含量，其断口形貌更加复杂，且在断口处观察到了少许解理断裂，如图 4-17 (f) 所示。

此外，对添加的球 Mo 颗粒进行探究，如图 4-17 (c,d) 所示，对 2Mo/18Ni300 基体中的球形颗粒进行点扫 (Spectrum 1)，表明断口处存在大量的破碎颗粒为金属 Mo 颗粒。在断口处还观察到了规则球形的颗粒，由 EDS 点扫 (S2) 结果显示，存在的规则球形颗粒为 18Ni300 的球化现象。选取金属 Mo 颗粒进行放大显示，可以看出 Mo 颗粒发生了断裂，如图 4-17 (d) 所示。这一观察与 Llyod 等人^[100]的研究所得结论相吻合：该研究指出，当颗粒增强体尺寸大于 20 μm 时，颗粒增强体为主要的断裂机制；而颗粒尺寸小于 5 μm 时，韧性断裂占据了主导形式。因此，随着拉应力的增加，高塑性 Mo 颗粒承担着载荷传递直至其断裂的角色。

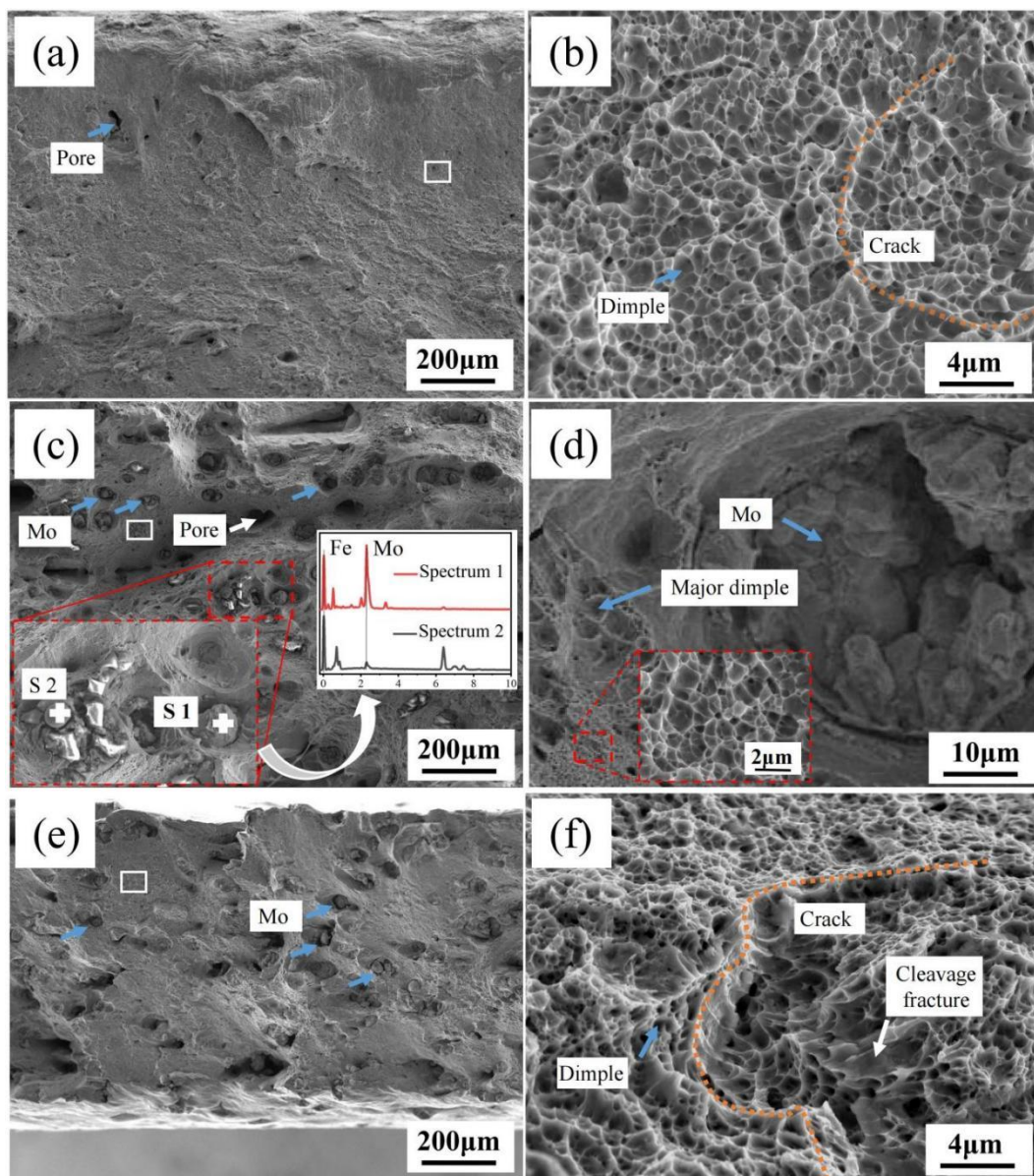


图 4-17 断口 SEM 形貌图：（a,b）SLM-18Ni300；
（c,d）2Mo/18Ni300；（e,f）6Mo/18Ni300

4.5 本章小结

本章节中，探究了最优工艺参数下成型的 Mo/18Ni300 复合材料的相组成和微观组织结构的变化。在材料的综合性能方面探讨了金属 Mo 颗粒对 18Ni300 的减摩性、耐蚀性和力学性能的影响，主要得出以下结论：

（1）XRD 和 EBSD 结果表明，Mo 颗粒的加入导致基体中的奥氏体含量上升，当 6 wt.% Mo/18Ni300 时，内部的奥氏体含量增加至 50%左右。除此以外，Mo 颗粒的增加会提高基体中的过冷度，导致 Mo 颗粒周围过冷度程度增加，出现典型的胞状凝固界面组织。

(2) 随着 18Ni300 基体中 Mo 颗粒的加入, 复合材料的摩擦系数呈逐渐减小趋势。Mo 颗粒作为固体润滑剂, 在磨损过程可以起到良好的润滑作用。除此之外, Mo 颗粒还能够增加基体材料钝化膜的厚度, 且随着 Mo 颗粒含量的增加复合材料的耐蚀性能得到大幅提升。同时, Mo/18Ni300 复合材料在经电化学腐蚀后, 腐蚀坑尺寸呈现逐渐减少趋势, 表明 Mo 颗粒的添加能有效提升 18Ni300 的抗点蚀能力, 解决 18Ni300 在应对海水点蚀的服役性能。

(3) 相较于 SLM-18Ni300 试样, 2Mo/18Ni300 的抗拉强度由 1200 MPa 降低至 1160 MPa, 但材料的塑性却由 14.02%提高至 16.78%, 提升了 19.69%。随着 Mo 颗粒含量增加至 6wt.%时, 材料的塑性提升至 29.77%, 其强塑积达到 24.78 GPa%, 这显著优化了 18Ni300 马氏体不锈钢的加工性。

第 5 章 不同热处理对 Mo/18Ni300 组织及性能的影响

5.1 引言

18Ni300 作为一种低碳的高合金强度钢，经时效热处理会在基体中析出 Mo、Ni 和 Ti 的纳米增强体，对材料的力学性能进一步提升。基于上述实际使用环境，18Ni300 可经热处理提升材料的强度，使其具有最佳的强塑积。由上述可知，随着 Mo 颗粒含量的增加，奥氏体相含量呈逐渐增加趋势。由于相含量的变化，热处理的温度范围和时间也会存在差异性。根据 18Ni300 的 DSC 曲线可知，时效温度在 387~600 °C 之间会析出纳米增强相。通过对比不同热处理工艺参数下的强塑积数值，选择 2Mo/18Ni300 的最佳热处理工艺参数。并对 Mo/18Ni300 复合材料分别进行固溶热处理和固溶+时效热处理，以探究 Mo/18Ni300 试样的最佳强韧性。

5.2 热处理工艺方案设计

18Ni300 在经过固溶处理后淬火处理，可以抑制马氏体相的分解，从而保证室温下得到单一的固溶体，在通过时效热处理能够在基体中形成更多的 $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ 金属间沉淀相，通过析出相的形式在晶粒的内部和晶界处起到强化效果^[101~103]。

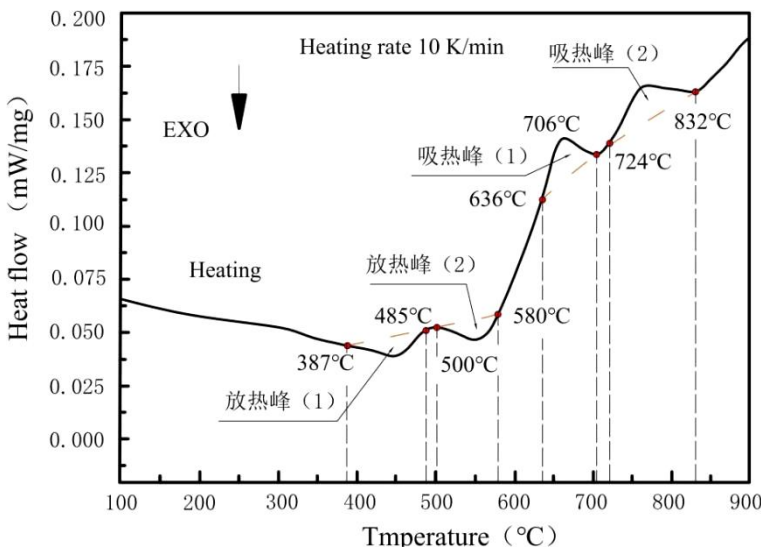


图 5-1 SLM 成型 18Ni300 试样 DSC 分析^[104]

如图 5-1 所示，为 SLM 成型 18Ni300 试样的 DSC 曲线，该曲线为本研究热

处理工艺参数的设定提供参考依据^[104]。研究表明^[104]，时效热处理加热温度通常在 500℃会发生逆转变，时效温度较高会增加基体中的逆转变奥氏体含量，奥氏体含量的增加会进一步提升材料的韧性。

因此，根据上述相转变特征及放热温度区间，将时效热处理确定为：500℃、520℃、540℃和 560℃，时效时间确定为：1h、3h 和 7h。热处理试样均采用封管形式，处理温度采用到温入炉，冷却方式采用风冷的形式。固溶热处理温度的取值则高于吸热峰极值的 832℃，工艺参数选取 840℃-1 h。为确保试样的可比性，得到最佳时效工艺参数，并对 SLM-18Ni300 和 6Mo/18Ni300 试样进行时效热处理，并使用该时效参数对不同 Mo 含量试样进行固溶+时效热处理。

5.3 SLM 成型 Mo/18Ni300 复合材料的时效热处理行为

5.3.1 正交时效热处理对 2Mo/18Ni300 组织及力学性能的影响

5.3.1.1 不同时效温度

研究不同时效工艺参数对 2Mo/18Ni300 力学性能的影响，对不同时效工艺参数的试样进行拉伸实验。为提升材料的塑性，在放热峰 2（500~580℃）的温度区间进行不同温度的时效热处理。如图 5-2 所示，为不同时效温度下的拉伸曲线，表明随着时效温度的增加，材料的强度和塑性整体呈现出先增加后减小的趋势，这一变化现象与谭超林等人^[104]热处理结果保持一致。材料的强塑积数值则随着时效温度的增加也出现了先增加后减少的趋势，当时效参数为 540℃-3 小时，2Mo/18Ni300 试样的强塑积数值达到 13.80 GPa%，如表 5-1 所示。

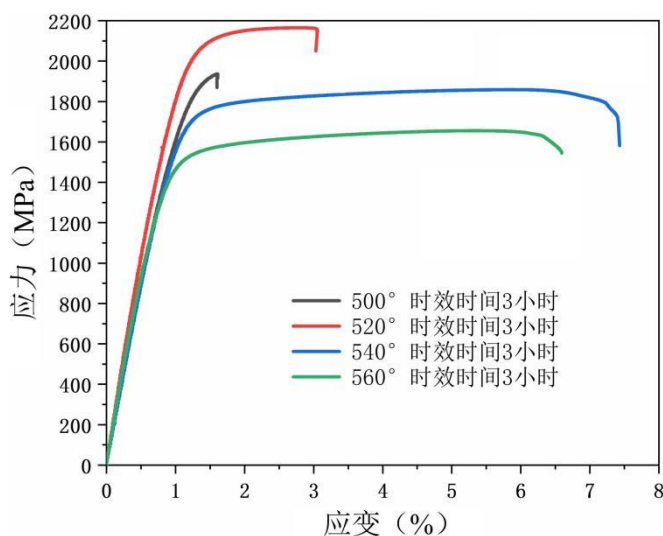


图 5-2 为 2Mo/18Ni300 试样在不同时效温度下的应力-应变曲线

表 5-1 2Mo/18Ni300 试样在不同时效温度下的力学数值

序号	力学性能测试值			强塑积 /GPa%
	屈服强度 /MPa	极限抗拉 强度/MPa	延伸率 /%	
500℃时效 3 小时	1807	1933	1.6	3.09
520℃时效 3 小时	1951	2164	3.06	6.62
540℃时效 3 小时	1624	1858	7.43	13.80
560℃时效 3 小时	1477	1655	6.59	10.91

拉伸曲线的变化离不开相组成的变化。如图 5-3 为不同时效温度下的 XRD 图谱，由图谱可以看出，随着时效温度的升高，基体中的奥氏体含量呈逐渐增加趋势。当热处理工艺参数为 560 ℃-3 h 时，基体中的奥氏体含量大幅增加，出现了过时效。这一实验现象与上述力学拉伸曲线相对应。

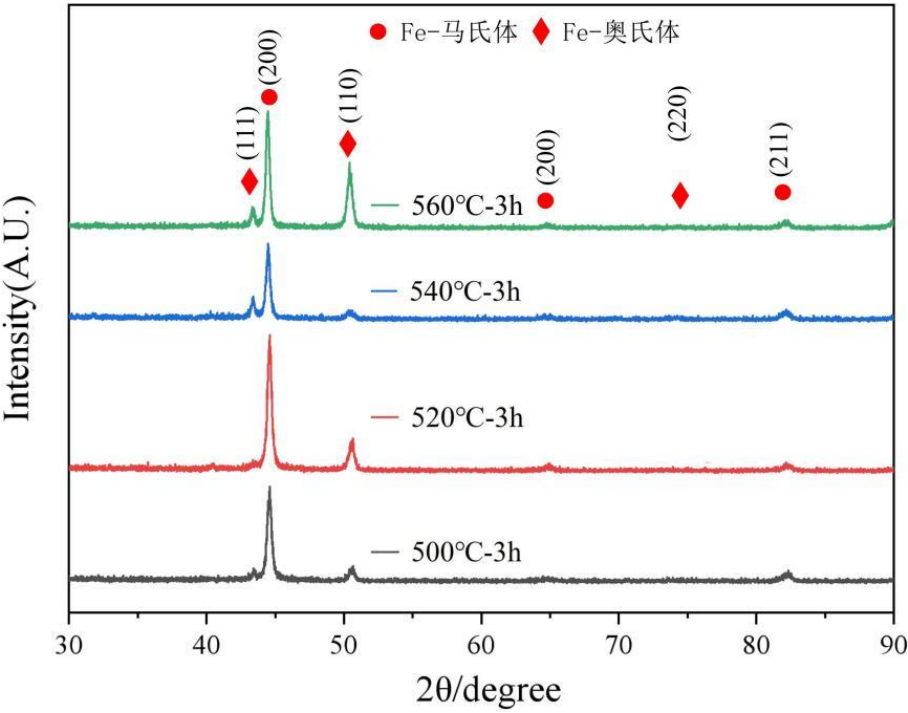


图 5-3 2Mo/18Ni300 在不同时效温度的 XRD 图

如图 5-4 所示为不同热处理温度下的组织形貌图，可以看出随着温度的升高内部的板条状组织显著减少，组织的现象的变化与上述的相组成对应，同时力学性能随相组成的变化与郭文锋等人^[105]研究相对应。由图 5-4（d）中组织变化可看出，板条状的马氏体组织明显减少，表明 2Mo/18Ni300 试样在 560 ℃-3 h 热处理参数下出现了过时效情况^[105]。

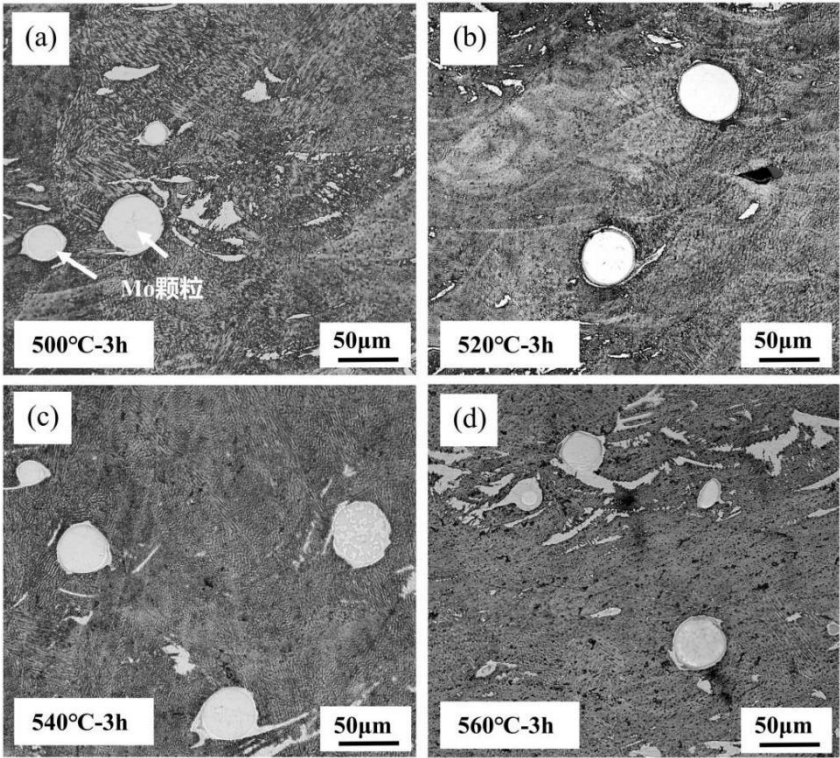


图 5-4 不同时效温度下的组织形貌图

5.3.1.2 不同时效时间

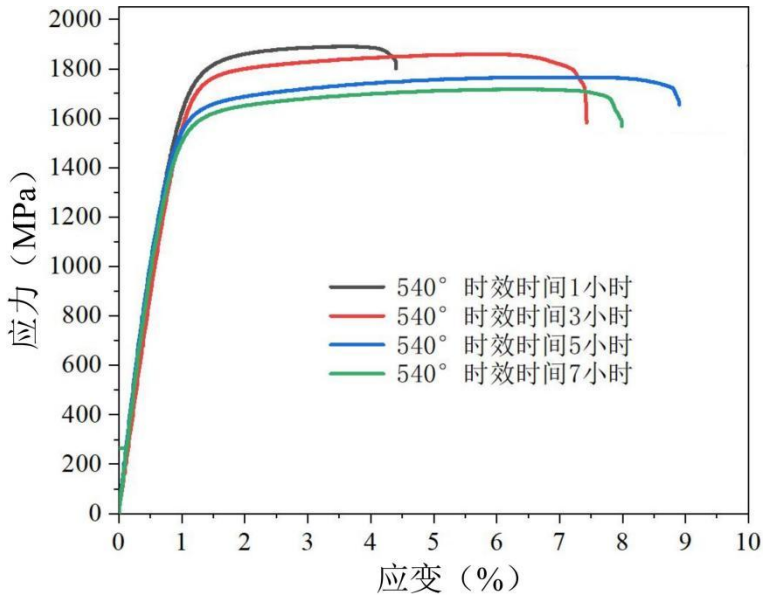


图 5-5 2Mo/18Ni300 试样在不同时效时间下的应力-应变曲线

由表 5-1 可知，当时效温度为 540 °C，时效时间为 3 小时，材料的强塑积数值最大。因此，选择在 540 °C 下对不同的时效时间进行热处理实验，其数据结果如图 5-5 所示。对比不同时效时间的应力-应变曲线，可以看出，塑性呈现出先增加后降低的趋势，强度由 1889 MPa 降低至 1716 MPa。相较于时效 1 小时，时效 5 小时的试样所对应的塑性提升了 102.3%，其强度降低了 6.5% 左右。表 5-2 为

540 °C不同时效时间的力学数据统计，由强塑积数值可知，时效温度为 540 °C，时效时间为 5 小时材料的强塑积数值最大，达到 15.72 GPa%。

表 5-2 2Mo/18Ni300 试样在不同时效时间下的力学数值

序号	力学性能测试值			强塑积 /GPa%
	屈服强度 /MPa	极限抗拉 强度/MPa	延伸率 /%	
540°C时效 1 小时	1715	1889	4.40	8.31
540°C时效 3 小时	1698	1858	7.43	13.80
540°C时效 5 小时	1601	1766	8.9	15.72
540°C时效 7 小时	1583	1716	7.99	13.71

如图 5-6 所示，为不同时效时间对应的 XRD 衍射峰。由图谱可以看出，随时效时间的增加，奥氏体含量占比呈逐渐增加趋势。当热处理工艺参数为 540 °C-1h 时，内部的奥氏体含量仅为 4.5%，时效时间增加至 7 h 时，内部的奥氏体含量增加至 28.7%。奥氏体含量的增加能够调控基体的相组成，进而对强塑积进行调控。

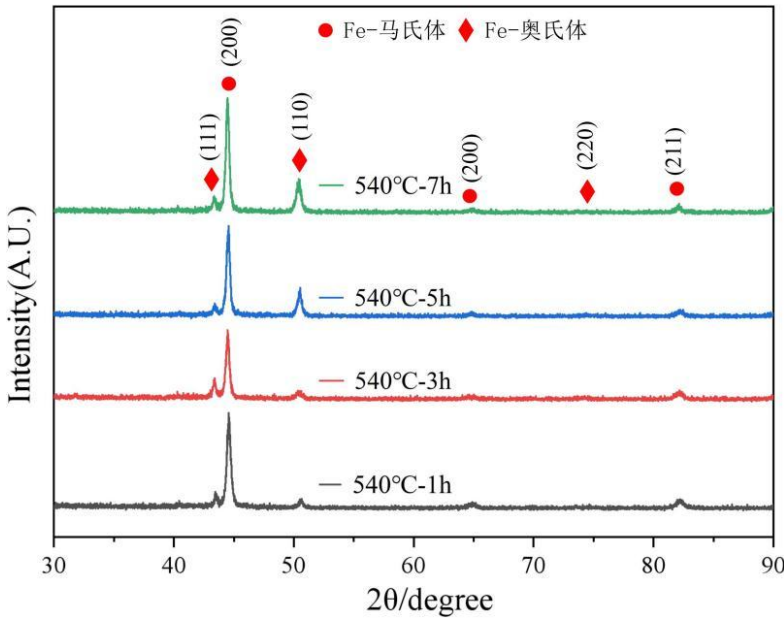


图 5-6 2Mo/18Ni300 在不同时效时间的 XRD 图

如图 5-7 所示，为不同时效时间的组织形貌，整体熔池形貌呈现出淡化现象，基体内部仍有较丰富的长条状的板条，这一结果与上述 XRD 保持一致。图 5-7（b,c）对比图 5-7（a,d）组织的形态更加清晰，可能是由于腐蚀的时间有关，从而导致腐蚀效果不明显。整体来讲，内部组织的形态呈现出淡化现象，表明时效时间的增加会淡化组织形态进而影响材料的力学性能。结合不同参数下的力学性能，2Mo/18Ni300 的最佳时效工艺参数为时效温度 540 °C，时效时间 5 小时。

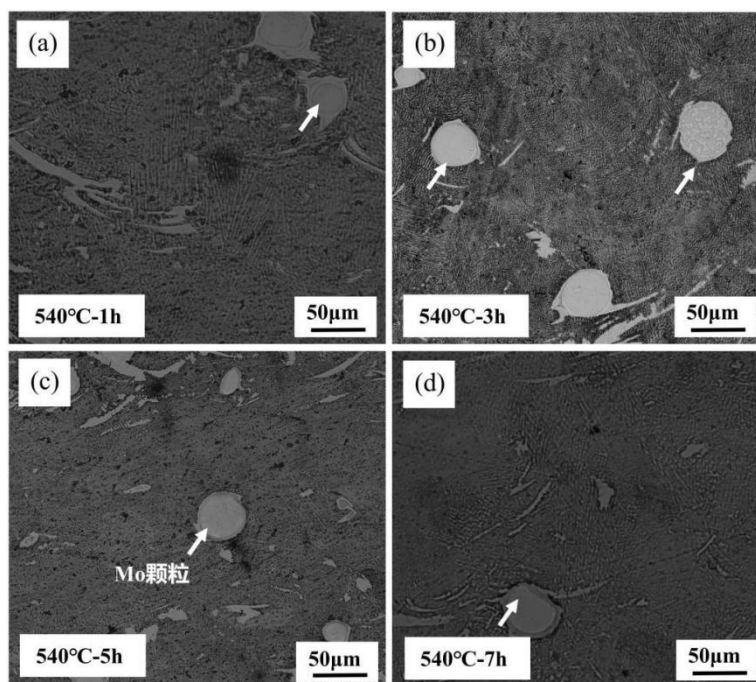


图 5-7 540°C不同时效时间的组织形貌图

5.3.2 时效热处理对不同试样力学性能的影响

(1) 直接时效对不同试样拉伸性能的影响

根据上述最佳工艺参数，分别对不同 Mo 含量的 18Ni300 试样进行直接时效热处理，实验结果如图 5-8 所示。由时效后的拉伸曲线可知，相较于经时效热处理后的 SLM-18Ni300 试样，2Mo/18Ni300 试样不仅延伸率由 6.22%提升至 8.9%，其抗拉强度由 1655.32MPa 提升至 1765.01MPa，抗拉强度存在小幅上升。而对于 6Mo/18Ni300 试样在经过时效热处理之后其材料的塑性更是达到了 31.49%，其抗拉强度达至 1031.28 MPa。

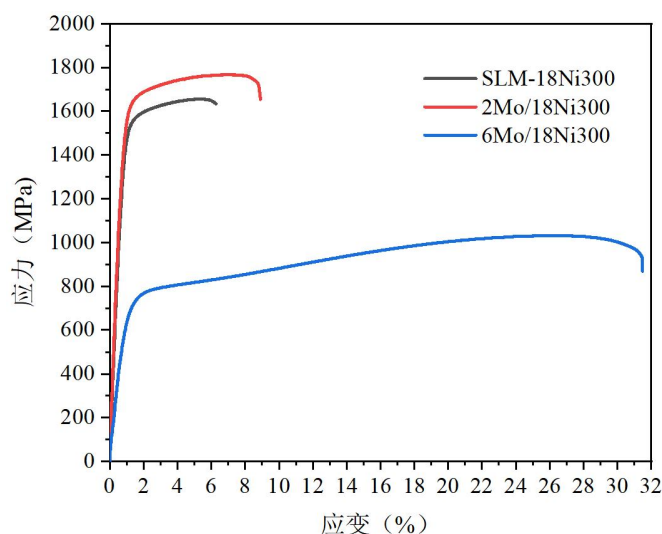


图 5-8 不同 Mo 含量试样经直接时效热处理后的应力-应变曲线

(2) 直接时效对相组成及性能的影响

如图 5-9 所示为直接时效 Mo/18Ni300 的 XRD 衍射峰。对直接时效的 SLM-18Ni300 衍射峰进行相含量定量分析，相含量统计结果如表 5-3 所示，表明直接时效处理的 SLM-18Ni300 试样会产生 6.24% 的奥氏体相含量。而随着 Mo 颗粒含量的增加至 6wt.% 时，6Mo/18Ni300 奥氏体含量增加至 76.88%。

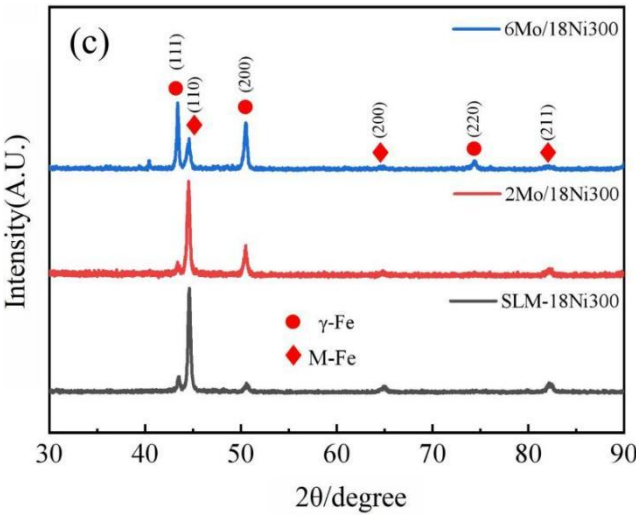


图 5-9 直接时效热处理后的 XRD 结果

对照表 5-3 可以看出，随奥氏体含量的增加，试样的延伸率呈逐渐增加趋势，这一现象符合上述研究规律。在极限抗拉强度方面，对照 SLM-18Ni300 时效试样，2Mo/18Ni300 时效试样的奥氏体含量由 6.24% 增加至 23.80%，则抗拉抗拉强度则是由 1655.42MPa 提升至 1764.26MPa。而本实验制备的 6Mo/18Ni300-时效试样表现出优异的延展性，其延伸率达 31.49%，其抗拉强度相较于 SLM-18Ni300 和 2Mo/18Ni300 的时效试样呈现出下降趋势，但极限抗拉强度仍能保持在 1000MPa 以上。

表 5-3 不同 Mo 含量直接时效热处理相含量及力学性能数值

序号	Fe-马氏体	Fe-奥氏体	极限抗拉强度/MPa	延伸率/%	强塑积/GPa%
SLM-18Ni300-时效	93.76	6.24	1655.42	6.28	10.40
2Mo/18Ni300-时效	75.68	23.80	1764.26	9.01	15.90
6Mo/18Ni300-时效	19.26	76.88	1031.63	31.49	32.49
17-4 stainless steel-Hexagon ^[107]	41.7	58.3	1101	15.8	17.40

综上实验研究结果表明，随着 Mo 含量的加入，对热处理态试样力学性能的

调控因素如下：

1) 相组成对性能的影响。**Mo** 颗粒的少部分固溶会导致基体中奥氏体含量的增加，而基体中残留奥氏体的存在和含量的增加会导致材料的强度下降，延伸率上升。

2) **Mo** 颗粒以一种软颗粒的形式添加至基体之中，会导致材料的强度发生下降趋势。而塑性较高的 **Mo** 颗粒在基体中可以起到柔性相增强作用，使其材料的延伸率得到提升。

3) 随 **Mo** 颗粒的加入，基体中呈现出更高的 **Mo** 元素含量，以及 **Mo** 颗粒在热处理扩散过程中作为 **Mo** 元素提供源，经过时效热处理会在基体中产生更多的 $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Mo})$ 金属间沉淀相^[102,103]，造成强度上升，塑性下降。

三方面的调控因素对力学性能带来的影响是相反的。相较于时效后的 18Ni300 试样，经直接时效热处理后 2Mo/18Ni300 试样的强度和塑性均得到同步上升。6Mo/18Ni300 试样经时效热处理后，奥氏体含量达到 76.88%，奥氏体含量的大幅增加会导致材料在提升强度方面受到了限制，而材料的延伸率大幅增加至 31.49%。与 SLM 成型的 17-4 stainless steel-Hexagon 试样相比，6Mo/18Ni300 试样的奥氏体含量多 18.58% 的奥氏体含量，但其延伸率高出一倍左右，抗拉强度相差 70MPa 基本保持相当。

(3) 直接时效对不同试样硬度的影响

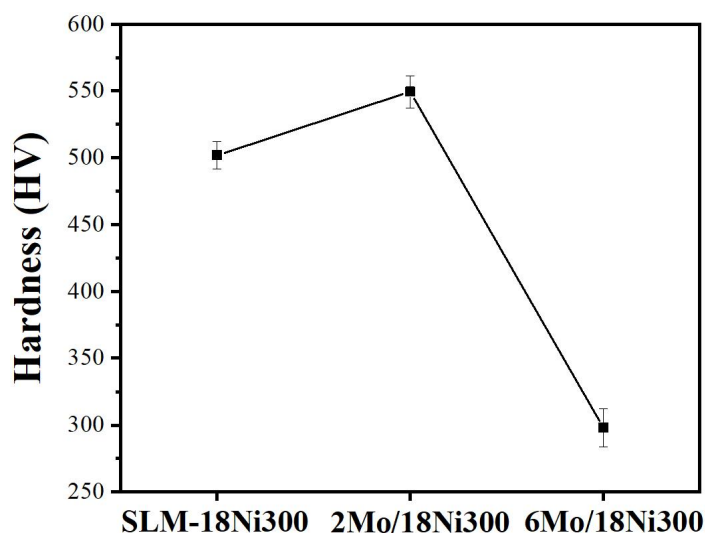


图 5-9 直接时效热处理对试样硬度的影响

如图 5-9 所示为在 18Ni300 基体中添加不同 **Mo** 含量的显微硬度数值，可以看出材料的硬度值随 **Mo** 含量的变化与上述的拉伸曲线变化相一致。其

2Mo/18Ni300 试样的硬度为时效后硬度的最大值，达到 549.45 HV。当 Mo 含量由 2wt.% Mo 增加至 6wt.% Mo 时，硬度会迅速下降，降低至 297.95 HV，这一现象主要与基体中大部分奥氏体含量变化相关。

5.3.3 时效热处理对不同试样组织形貌的影响

对比上述未经热处理的 SLM-18Ni300 试样组织形貌，经时效热处理后的组织发生了明显的细化。根据郭文锋等人^[105]和金赟等人^[108]的研究表明，经时效热处理后在马氏体边界处产生大量的白色粒子，白色粒子主要是由内部的 Ni、Mo 和 Ti 元素在马氏体的边界处析出金属间沉淀相，如图 5-10 (a,b) 所示。而随着 Mo 颗粒的加入，内部的 Mo 元素含量增加，经时效热处理会在基体中析出大量的增强相，会导致 Mo/18Ni300 的形貌出现杂乱分布，如图 5-10 (c~f) 所示。

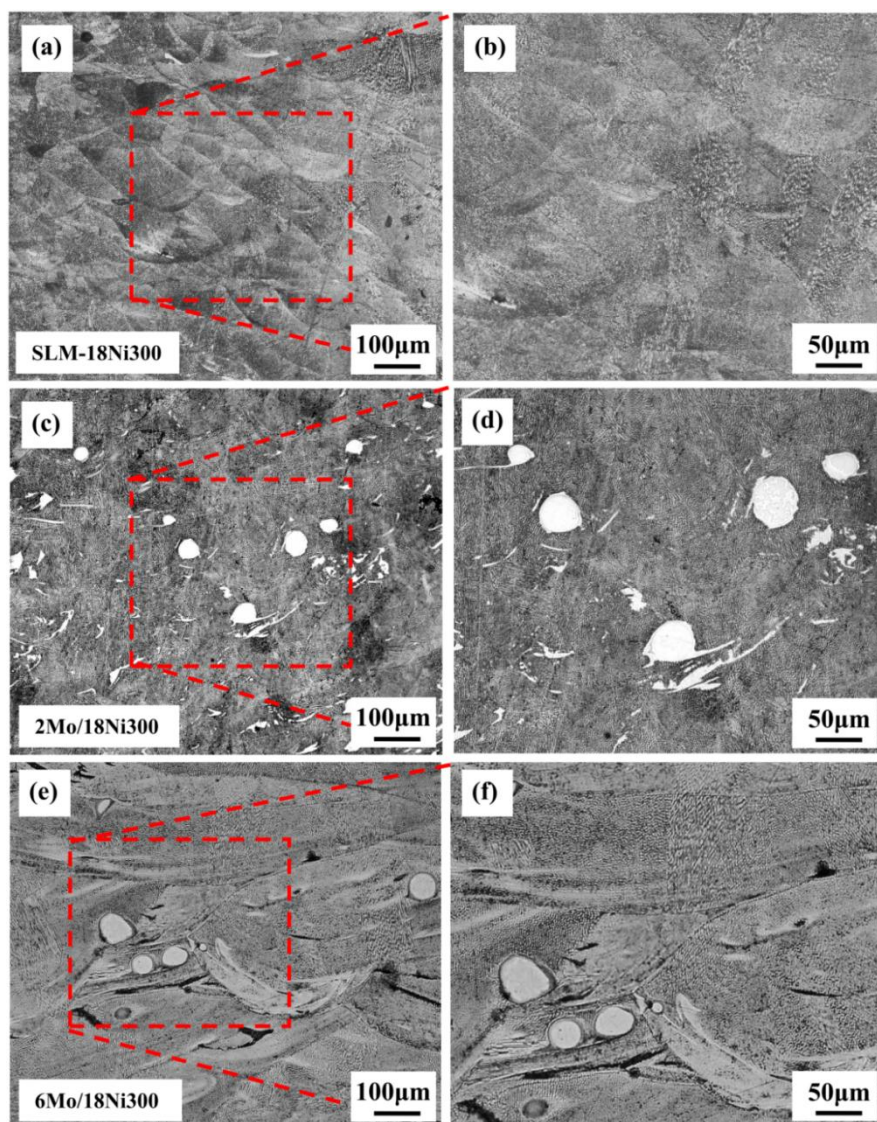


图 5-10 不同试样经直接时效后的形貌图

5.4 SLM 成型 Mo/18Ni300 复合材料的固溶+时效热处理行为

5.4.1 固溶+时效热处理对不同试样组织的影响

如图 5-13 所示，为不同试样经固溶（840 °C-1 h）+时效热处理（540 °C-5 h）后的组织试样。图 5-13（a,b）为 SLM-18Ni300 热处理后的腐蚀形貌，可以看出内部的晶界模糊而且形貌杂乱，这与金赞和杨永强等人^[108,110]观察的形貌一致，其导致这一现象的原因是固溶到基体中的 Ni、Mo 和 Ti 等合金元素以金属间化合物在晶界时效析出，并对晶界进行挤压导致。

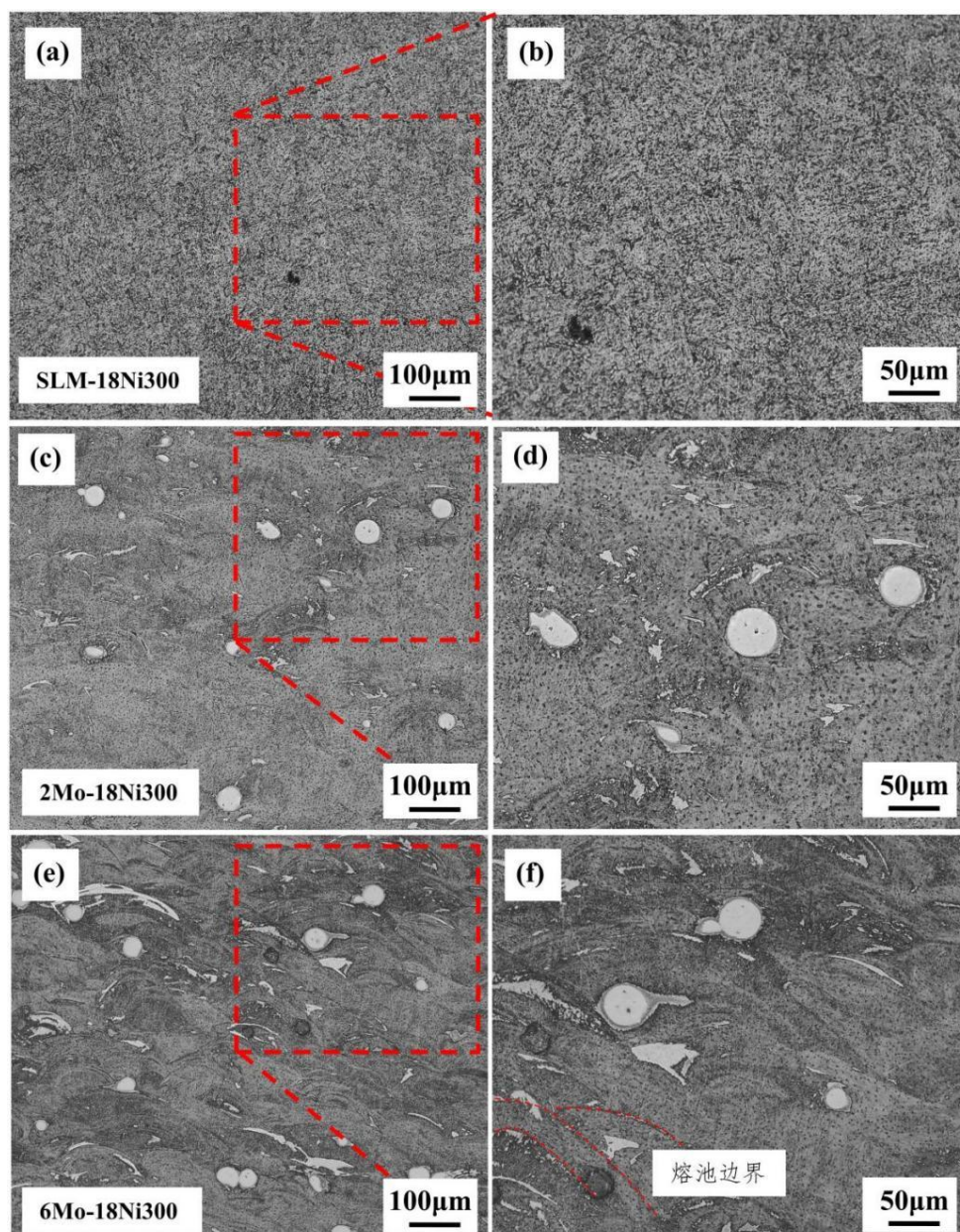


图 5-13 不同 Mo 含量试样对应固溶+时效的组织形貌图

上述第四章讨论，球形 Mo 颗粒的加入会导致基体中奥氏体含量的增加，

且奥氏体的晶粒尺寸相较马氏体晶粒尺寸较大。因此，2Mo/18Ni300 和 6Mo/18Ni300 相较于 SLM-18Ni300 形貌更加清晰，如图 5-13 (c~f) 所示。

5.4.2 固溶+时效热处理对不同试样力学性能的影响

如图 5-14 所示为不同 Mo 含量经固溶+时效热处理后的力学曲线，SLM-18Ni300 和 2Mo/18Ni300 的抗拉强度能够达到 1800 MPa 以上，其中 2Mo/18Ni300 抗拉强度为 1927 MPa 接近 2000 MPa，其材料的延伸率仍能保持在 5.21%，该材料的力学拉伸性能可以达到使用要求^[110,112]。反观 6Mo/18Ni300 由于基体中存在较多的奥氏体含量，经固溶+时效热处理后强度虽然得到小幅提升，但其塑性则由 29.77%降低至 24.67%，材料的强塑积基本保持不变。相较于直接时效热处理，材料的强塑积则由 32.47 GPa%下降至 24.74 GPa%。

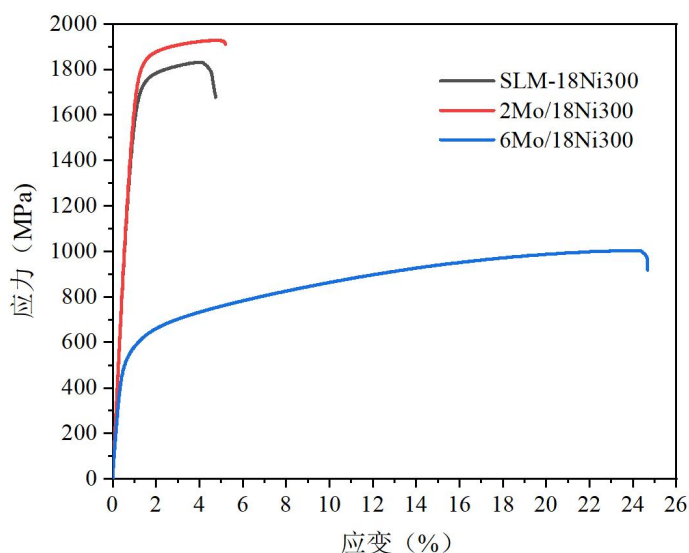


图 5-14 不同 Mo 含量试样经固溶+时效的拉伸曲线

5.5 本章小结

本章通过对 2Mo/18Ni300 试样进行了时效热处理探究，并在最优参数下，对不同 Mo/18Ni300 试样进行了时效和固溶+时效热处理的组织及性能进行了探究。通过改变成型态试样的延展性提高材料的加工性能，后经不同热处理方式对 18Ni300 试样进行强度与塑性调控，使 Mo/18Ni300 复合材料达到最佳综合性能，得出以下结论：

(1) 2Mo/18Ni300 试样在 500~560 °C 温度区间，时间为 1~7 h 进行正交热处理实验。当时效温度为 540 °C，时效时间为 5 h 时，强度可以达到 1766 MPa，塑

性可以保持在 8.9%。在该工艺参数下，分别对不同 Mo 含量的试样进行了时效热处理，与 SLM-18Ni300 相比，2Mo/18Ni300 强度和塑性都得到了提升。当 Mo 颗粒含量增加至 6 wt.% 时，材料的塑性提升至 31.49%，其抗拉强度仍能达到 1000 MPa 以上，表明 6Mo/18Ni300 的试样既保证较高的塑性又能具有一定的强度。

(2) Mo/18Ni300 固溶+时效试样的拉伸强度均得到了小幅度提升，其中 2Mo/18Ni300 试样的强度达到 1927 MPa，塑性仍能保持在 5.21%。腐蚀后的组织形态，SLM-18Ni300 试样内部的晶界模糊且形貌杂乱。随着 Mo 颗粒的加入基体中奥氏体含量的增加，6Mo/18Ni300 组织形貌相较于 SLM-18Ni300 形貌更加清晰。

第 6 章 结论

基于选区激光熔化 (SLM) 制备工艺, 根据不同材料之间熔点和同一波长激光吸收率的差异, 本研究成功制备了 PRMMCs。并探究了不同含量的球形 Mo 颗粒对 18Ni300 的成型工艺、微观组织、性能和热处理工艺参数的影响。Mo 颗粒的加入有助于提升 18Ni300 的延展性和提升加工性, 并通过后续热处理对材料的强塑积进行调控, 解决 18Ni300 强度和塑性匹配问题。研究结果有助于 SLM 制备其他金属-金属颗粒增强复合材料的工艺开发提供依据, 得出如下结论:

(1) 当 Mo 含量为 2 wt.% 时, 随着激光能量密度的增加, 孔隙率呈现出先减少后增加的趋势。在保证 Mo 颗粒球形度和复合材料力学性能的同时, 2Mo/18Ni300 的最优工艺参数为: $P=380\text{ W}$ 、 $V=560\text{ mm/s}$ 、 $h=110\text{ }\mu\text{m}$ 和 $d=50\text{ }\mu\text{m}$, Mo 颗粒基本以近圆形分布在基体之中, 并与基体之间具有良好的冶金界面结合。颗粒的加入会扰乱 Marangoni 对流, 导致基体中 Mo 元素含量增加。

(2) Mo 颗粒的加入会对 18Ni300 基体的相组成、组织和力学性能变化起到调控作用。相组成方面, 由于基体中 Mo 含量的增加, 导致 PRMMCs 中的奥氏体含量占比进一步增加。组织变化方面, 低温 Mo 颗粒提高了颗粒周围的过冷度程度, 细化了 Mo 颗粒周围的晶粒尺寸。而组织形貌, 则是按照"规则胞状晶界面(蜂窝状)" $\rightarrow$ "不规则胞状晶界面" $\rightarrow$ "狭长胞状晶界面" $\rightarrow$ "痘点状界面"进行变化。在力学性能方面, 相较于 SLM-18Ni300 试样, 2Mo/18Ni300 试样的延伸率由 14.02% 提升至 16.78%, 提升了 19.69%。而 6Mo/18Ni300 试样的抗拉强度下降为 832.4 MPa, 延伸率达到 29.8%, 提升了 112.3%, 有效改善了 18Ni300 的加工性。

(3) 在高速摩擦磨损的初始阶段, 由于 Mo 颗粒的加入会导致材料强度的降低, Mo/18Ni300 表现出较高摩擦系数。当摩擦磨损进入第二阶段时, 添加的金属 Mo 颗粒能够有效起到减摩的作用, 并随着 Mo 颗粒的加入减摩效果越明显, 其中 6Mo/18Ni300 试样在高速摩擦 48 min 后趋于平稳状态摩擦系数由 0.76 下降至 0.41。耐蚀性结果测试, 随着 Mo 颗粒的增加, Tafel 曲线整体向右移动, 自腐蚀电流密度呈现逐渐降低的趋势, 表明基体中 Mo 元素含量的增加有助于提升材料的耐蚀性能, 与其对应的点蚀形貌也呈现出逐渐较少趋势。

(4) 探究了不同热处理工艺对 Mo/18Ni300 的力学性能和组织形态的影响。结果表明, 当时效温度为 540 °C, 时效时间为 5 h 时, 2Mo/18Ni300 试样的抗拉强度可达到 1766 MPa, 塑性可以保持在 8.9%。在强塑积调控方面, 6Mo/18Ni300 试样不仅延伸率提升至 31.49%, 其抗拉强度仍能保持 1000 MPa 以上。在固溶+时效热处理下, 与 SLM-18Ni300 相比, 2Mo/18Ni300 试样的抗拉强度能够达到 2000 MPa 左右, 塑性仍能保持在 5.21%, 均能达到 18Ni300 在高强的合金不锈钢的使用要求。

参考文献

- [1] 顾冬冬, 张红梅, 陈洪宇, 等. 航空航天高性能金属材料构件激光增材制造[J]. 中国激光, 2020, 47(05):32-55.
- [2] 郭文锋. 选区激光熔融(SLM)18Ni300 模具钢成型性能及热处理制度的研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2018.
- [3] 诸汇涛, 王建勇, 杨辉, 等. 马氏体时效钢的研究现状[J]. 机械制造, 2023, 61(08):41-46.
- [4] 张兴田. 核电厂设备典型腐蚀损伤及其防护技术[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(07):527-533+553.
- [5] 宫学源. 高性能金属基复合材料迎来发展新机遇[J]. 新材料产业, 2021, (03):33-35.
- [6] 牛犇, 王镇华, 潘钱付, 等. 核电用铁素体/马氏体耐热钢的性能与成分研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(19):19141-19151.
- [7] 郑步云, 陈鑫, 雷剑波, 等. 热处理对激光熔化沉积 18Ni300 马氏体时效钢微观组织和力学性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52 (03): 388-398.
- [8] 陈诚, 门正兴, 马亚鑫, 等. SLM 成形 18Ni300 摩擦磨损性能研究[J]. 应用激光, 2022, 42(08):72-80.
- [9] 郝晓明. 突破高性能金属材料发展瓶颈有了新路径[J]. 有色金属材料与工程, 2021, 42(05):62.
- [10] 张学军, 陈冰清. 航空典型金属材料增材制造组织、缺陷、表面、构型研究进展[J]. 航空材料学报, 2024, 44(01):1-14.
- [11] Sathish K, Kumar S S, Magal R T, etc. A comparative study on subtractive manufacturing and additive manufacturing[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2022.
- [12] Bourell D, Kruth J P, Leu M, etc. Materials for additive manufacturing [J]. CIRP annals, 2017, 66(2): 659-681.

- [13] 杨扬, 张澳, 李瑶, 等.金属增材制造工艺、材料及成形机理的研究与应用[J]. 金属加工(热加工), 2024, (03):33-45.
- [14] 周燕, 文世峰, 魏青松, 等.增材制造专用模具钢粉末材料设计、制备及其制造技术[J].中国材料进展, 2020, 39(05):356-363.
- [15] Olakanmi E O, Cochrane R F, Dalgarno K W. A review on selective lasesintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties[J]. Progress in materials science, 2015, 74: 401-477.
- [16] 谭桂斌, 范清, 谭锋, 等.重大装备橡塑密封系统摩擦学进展与发展趋势[J]. 摩擦学学报, 2016, 36 (5): 659-666.
- [17] Li X, Willy H J, Chang S, etc. Selective laser melting of stainless steel and alumina composite: Experimental and simulation studies on processing parameters, microstructure and mechanical properties[J]. Materials & Design, 2018, 145: 1-10.
- [18] Zhao S, Shen X, Yang J, etc. Densification behavior and mechanical properties of nanocrystalline TiC reinforced 316L stainless steel composite parts fabricated by selective laser melting[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 103: 239-250.
- [19] AlMangour B, Grzesiak D, Yang J M. Rapid fabrication of bulk-form TiB₂/316L stainless steel nanocomposites with novel reinforcement architecture and improved performance by selective laser melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 680: 480-493.
- [20] Li X, Willy H J, Chang S, etc. Selective laser melting of stainless steel and alumina composite: Experimental and simulation studies on processing parameters, microstructure and mechanical properties[J]. Materials & Design, 2018, 145: 1-10.
- [21] 伦沛棋, 陈肯, 李康, 等.马氏体不锈钢表面氧化铝颗粒增强搪瓷涂层的制备及抗高温氧化性能[J].电镀与涂饰, 2023, 42(20):27-35.
- [22] 巫廷基. 陶瓷颗粒增强铁基复合材料 3D 打印研究[D].广东工业大学, 2023.
- [23] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, etc. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes[J]. Advanced engineering materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [24] Yeh J W. Recent progress in high entropy alloys[J]. Ann.Chim. Sci. Mat.,2006, 31(6): 633-648.

- [25] Zhang X, Yang D, Jia Y, etc. Microstructure evolution and tensile property of high entropy alloy particle reinforced 316 L stainless steel matrix composites fabricated by laser powder bed fusion[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 965: 171430.
- [26] Zhang C, Zhu J, Ji C, etc. Laser powder bed fusion of high-entropy alloy particle-reinforced stainless steel with enhanced strength, ductility, and corrosion resistance[J]. Materials & Design, 2021, 209: 109950.
- [27] 张莎莎. TiC 颗粒增强 316L 不锈钢复合材料选区激光熔化制备及性能研究[D]. 哈尔滨工程大学, 2019.
- [28] 王志浩. 马氏体不锈钢氮化硼增强激光熔覆层组织及性能的研究[D]. 郑州大学, 2022.
- [29] 管丹丹. 粉末冶金法制备陶瓷颗粒增强 316L 不锈钢基复合材料及其性能[D]. 北京科技大学, 2018.
- [30] 曹玉鹏, 戴志强, 刘建涛, 等. 金属基复合材料研究进展及展望[J]. 铸造技术, 2017, 38(10): 2319-2322.
- [31] Panwar N, Chauhan A. Fabrication methods of particulate reinforced Aluminium metal matrix composite-A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2018, 5(2): 5933-5939.
- [32] 孙继陶. 铝合金铸中气孔的形成机理及防止方法[J]. 甘肃冶金, 2004, 26(4): 35-37.
- [33] Sarkar S, Mohan S, Panigrahi S C. Effect of particle distribution on the properties of aluminum matrix in-situ particulate composites[J]. Journal of reinforced plastics and composites, 2008, 27(11): 1177-1187.
- [34] Singer A. Metal matrix composites made by spray forming[J]. Materials Science & Engineering A, 1991, 135: 13-17.
- [35] Godinho H A, Beletati A L R, Giordano E J, etc. Microstructure and mechanical properties of a spray formed and extruded AA7050 recycled alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2014, 586: S139-S142.
- [36] Saheb N, Iqbal Z, Khalil A, etc. Spark plasma sintering of metals and metal matrix nanocomposites: a review[J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 2012: 18.
- [37] Kühnle T, Partes K. In-Situ Formation of Titanium Boride and Titanium Carbide by

- Selective Laser Melting[J]. *Physics Procedia*, 2012,39: 432-438.
- [38] AlMangour, Bandar, Dariusz Grzesiak, etc."In-situ formation of novel TiC-particle-reinforced 316L stainless steel bulk-form composites by selective laser melting." *Journal of Alloys and Compounds* 706 (2017): 409-418.
- [39] Thompson SM, Bian L, Sha18Ni300aei N, etc. An overview of Direct Laser Deposition for additive manufacturing; Part I: Transport phenomena, modeling and diagnostics[J]. *Additive Manufacturing*, 2015,8: 36-62.
- [40] Frazier WE. Metal Additive Manufacturing: A Review[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014,23(6): 1917-1928.
- [41] Yap CY, Chua CK, Dong ZL, etc. Review of selective laser melting: Materials and applications[J]. *Applied Physics Reviews*, 2015,2(4): 041101.
- [42] Gu D, Hagedorn Y C, Meiners W, etc. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially puretitanium[J]. *Acta materialia*, 2012, 60(9): 3849-3860.
- [43] Yavari S A, Wauthlé R, van der Stok J, etc. Fatigue behavior of porous biomaterials manufactured using selective laser melting[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(8): 4849-4858.
- [44] 巩水利, 锁红波, 李怀学.金属增材制造技术在航空领域的发展与应用[J].*航空制造 技术*, 2013(13):66-71.
- [45] 刘金柱, 常宏杰.激光熔融金属 3D 打印设备现状及其发展[J].*中国设备工程*, 2016(12):152-154.
- [46] 雷智钦.选区激光熔化 SiC/18Ni300 马氏体时效钢复合材料的工艺优化和性能研究[D].*厦门理工学院*, 2022.
- [47] Wei Y, Chen G, Li M, etc. High-precision laser powder bed fusion of 18Ni300 maraging steel and its SiC reinforcement composite materials. *Journal of Manufacturing Processes*.2022 ,84:750-763.
- [48] Soltani N, Nodooshan HJ, Bahrami A, etc. "Effect of hot extrusion on wear properties of Al–15 wt.% Mg2Si in situ metal matrix composites." *Materials & Design* 53 (2014): 774-781.
- [49] 曹润辰. 18Ni300 马氏体时效钢选区激光熔化工艺及金属粉末激光熔化实验研

究[D]. 上海交通大学, 2014.

[50] 臧艳艳. 18Ni-300 马氏体时效钢选区激光熔化成形组织性能研究[D]. 重庆大学, 2017.

[51] 田杰. 模具钢选区激光熔化工艺及组织性能研究[D]. 山东大学, 2018.

[52] Kempen K, Yasa E, Thijs L, etc. Microstructure and mechanical properties of Selective Laser Melted 18Ni-300 steel[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 255–263.

[53] Yin X, Zhai Q, Zhang Q, etc. Effect of tungsten particles on microstructure and properties of 316 L stainless steel manufactured by selective laser melting[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 68: 210-221.

[54] Tolochko NK, Khlopkov YV, Mozzharov SE, etc. Absorptance of powder materials suitable for laser sintering[J]. Rapid Prototyping Journal, 2000,6(3): 155-161.

[55] 刘一雄. Ti 颗粒与 SiC_p 协同增强铝基复合材料组织性能与强化机理研究[D]: 华南理工大学, 2015.

[56] Kainer KU. Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering[M]. John Wiley & Sons, 2006.

[57] 蔺广学, 张潮春, 张明民, 等. 高强度合金钢 A100 车削参数研究[J]. 工程与试验, 2023, 63(02):103-105.

[58] 杜玉国, 林春芳, 孙丹. 30CrMnSiA 等高强度合金钢加工用硬质合金的研制及应用[J]. 中国钨业, 2009, 24(04):36-39.

[59] 汤鑫, 张杰, 马天宝. 颗粒增强金属基复合材料界面微观结构和性能研究进展[J]. 中国表面工程, 2022, 35(03):16-30.

[60] 张效溥, 于延龙, 李春海, 等. 不同颗粒协同增强铁基复合材料研究现状[J]. 铸造设备与工艺, 2022, (02):61-65.

[61] 屈忠宝, 李伶, 王守兴, 等. 金属陶瓷复合材料界面研究及应用进展[J]. 现代技术陶瓷, 2021, 42(03):157-169.

[62] Vrancken B, Thijs L, Kruth JP, etc. "Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composite by selective laser melting." Acta Materialia 68 (2014): 150-158.

[63] Yao, Y., Huang, Y., Chen, B, etc. "Influence of processing parameters and heat treatment on the mechanical properties of 18Ni300 manufactured by laser based directed

energy deposition." *Optics & Laser Technology* 105 (2018): 171-179.

[64] Kučerová L, Zetková I, Jeníček Š, etc. Hybrid parts produced by deposition of 18Ni300 maraging steel via selective laser melting on forged and heat treated advanced high strength steel. *Additive Manufacturing*. 2020, 32(03):101108.

[65] Standard ASTM. E8/E8M-13a, Standard Test Methods for Tension Test of Metallic Materials[S]. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

[66] 郑步云.18Ni300 激光增材制造热处理强化及力学性能研究[D].天津工业大学, 2022.DOI:10.27357/d.cnki.gtgyu.2022.000245.

[67] Ju B,Wu H,Tang D,etc.Characterization of(Nb,Ti,Mo) C Precipitates in an Ultrahigh Strength Martensitic Steel[J].*Journal of Iron and Steel Research(International)*,2016,23(05):495-500.

[68] Bunaziv I, Akselsen OM, Ren X, et al.A review on laser-assisted joining of aluminium alloys to other metals. *Metals*. 2021 21;11(11):1680.

[69] 李忠盛, 吴护林, 陈海涛, 等.钢表面电火花沉积合成 W-Mo 高熔点复合涂层[J].*表面技术*, 2023, 52(10):250-258.

[70] Wang Y, Luo L, Liu T, etc. "Tuning process parameters to optimize microstructure and mechanical properties of novel maraging steel fabricated by selective laser melting." *Materials Science and Engineering: A*,2021 ,17(8):141740.

[71] Li Y D. Research Progress of Key Basic Issue in Selective Laser Melting of Metallic Powder[J]. 2010.

[72] 韦雄棉.激光选区熔化成形 Ti6Al4V 表面粗糙度控制及工艺优化[D].华南理工大学, 2022.

[73] 袁鹏鹏. 选区激光熔化纳米 TiC 增强 Al 基复合材料数值模拟及实验研究[D].南京航空航天大学, 2017.

[74] AlMangour B, Grzesiak D. Selective laser melting of TiC reinforced 316L stainless steel matrix nanocomposites: Influence of starting TiC particle size and volume content[J]. *Materials & Design*, 2016, 104: 141-151.

[75] 杨利军.球 Mo 颗粒增强不锈钢的选区激光熔化制备工艺及性能研究[D].安徽工程大学, 2023.

[76] Xu S S., Cui Y, Zhang Y, etc. "Mechanical properties and deformation mechanisms

of a novel austenite-martensite dual phase steel." *International Journal of Plasticity* 128 (2020): 102677.

[77] Chang F, Gu D D, Dai D H, etc. Selective laser melting of in-situ Al₄SiC₄+SiC hybrid reinforced Al matrix composites: Influence of starting SiC particle size[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 272: 15-24.新意.

[78] 激光熔覆再制造残余应力表征与调控研究[D].中国矿业大学, 2020.

[79] wang D, Song C, Yang Y, etc. Investigation of crystal growth mechanism during selective laser melting and mechanical property characterization of 316L stainless steel parts[J]. *Materials & Design*, 2016, 100: 291-299.

[80] Li B, Qian B, Xu Y, etc. Additive manufacturing of ultrafine-grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 745: 495-508.

[81] Fu J W, Yang Y S, Guo J J, etc. Effect of cooling rate on solidification microstructures in AISI 304 stainless steel[J]. *Materials Science and Technology*, 2008, 24(8): 941-944.

[82] 兰州石油机械研究所.压力容器实用材料及热处理[M].化学工业出版社,2005.

[83] CHENG H E, WEN Y W. Correlation between process parameters, microstructure and hardness of titanium nitride film on Ti-6Al-4V by chemical vapor deposition[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 179(1): 103-109.

[84] HOSSEINI S A, GHEISARI K, MOSHAYEDI H, etc. Basic alloy development of low-transformation-temperature fillers for AISI 410 martensitic stainless steel[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2020, 25(3): 243-250.

[85] ALNAJJAR M, CHRISTIEN F, WOLSKI K, etc. Evidence of austenite by-passing in a stainless steel obtained from laser melting additive manufacturing[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 25: 187-195.

[86] VUNNAM S, SABOO A, SUDBRACK C, etc. Effect of powder chemical composition on the as-built microstructure of 17-4 PH stainless steel processed by selective laser melting[J]. *Additive Manufacturing*, 2019, 30: 100876.

[87] XING L, QUANJIE W, QIRUI Z, etc. Interface analyses and mechanical properties

- of stainless steel/nickel alloy induced by multi-metal laser additive manufacturing[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 91: 53-60.
- [88] YANG X, MA W, REN Y, etc. Subgrain microstructures and tensile properties of 316L stainless steel manufactured by selective laser melting[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2021, 28: 1159-1167.891.
- [89] Li Z, Wang P, Shan Q , etc. The Particle Shape of WC Governing the Fracture Mechanism of Particle Reinforced Iron Matrix Composites. Materials. 2018;11(6):984.
- [90] Lal D M , Renganarayanan S , Kalanidhi A . Cryogenic treatment to augment wear resistance of tool and die steels[J]. Cryogenics, 2001, 41(3):149-155.
- [91] 张鸿羽, 余敏, 华俊伟, 等.Mo 元素对 Fe-Cr-Mo 激光熔覆层组织及性能的影响[J].中国激光, 2021, 48(22):98-110.
- [92] Sun Y T, Tan X, Lei L L, etc. Revisiting the effect of molybdenum on pitting resistance of stainless steels[J]. Tungsten, 2021, 3(3): 329-337.
- [93] Jung K M, Ahn S H, Kim Y J, etc. Alloy design employing high Cr concentrations for Mo-free stainless steels with enhanced corrosion resistance[J]. Corrosion Science, 2018, 140: 61-72.
- [94] Pardo A, Merino M C, Coy A E, etc. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels—combining effects of Mn and Mo additions[J]. Corrosion Science, 2008, 50(6): 1796-1806.
- [95] 赖莉. 激光选区熔化 18Ni300 马氏体时效钢组织和性能研究. MS thesis. 安徽工业大学, 2019.
- [96] GESHANI M S, MIRZADEH H, SOHRABI M J. Detailed Hall–Petch Analysis of Cold Rolled and Annealed Duplex 2205 Stainless Steel[J]. steel research international, 2022, 93(7): 2100676.
- [97] Mao Y Q, Yang P, Ke L M, etc. Microstructure Evolution and Recrystallization Behavior of Friction Stir Welded Thick Al–Mg–Zn–Cu alloys: Influence of Pin Centerline Deviation[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2021,35(5):745-756.
- [98] 谢桂兰, 张平, 郭翠芳.颗粒增强增韧聚合物基复合材料宏观应力集中的均匀化分析[J].湘潭大学自然科学学报, 2003, (04):59-63.
- [99] 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础. 清华大学出版社有限公司, 1998.

- [100] LLOYD D J. Aspects of fracture in particulate reinforced metal matrix composites[J]. *Acta metallurgica et materialia*, 1991,39(1): 59-71.
- [101] Habibi Bajguirani H R. The effect of ageing upon the microstructure and mechanical properties of type 15-5 PH stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*. 2002,338(1-2):142-159.
- [102] Vasudevan V K, Kim S J, Wayman C M. Precipitation reactions and strengthening behavior in 18 Wt Pct nickel maraging steels[J]. *Metallurgical Transactions A*. 1990,21(10):2655-2668.
- [103] Viswanathan U K, Dey G K, Asundi M K. Precipitation Hardening in 350 Grade Maraging Steel[J]. *Metallurgical Transactions A*. 1993,24(11):2429-2442.
- [104] 谭超林.选区激光熔化成型马氏体时效钢及其复合、梯度材料研究[D].华南理工大学, 2019.
- [105] 郭文锋.选区激光熔融(SLM)18Ni300 模具钢成型性能及热处理制度的研究[D].哈尔滨工业大学, 2018.
- [106] Yadollahi, A., Shamsaei, N., Thompson, S ,etc.Effects of building orientation and heat treatment on fatigue behavior of selective laser melted 17-4 PH stainless steel. *International Journal of Fatigue* 94 (2017): 218-235.
- [107] Kudzal, A., McWilliams, B., Hofmeister, C,etc. Effect of scan pattern on the microstructure and mechanical properties of Powder Bed Fusion additive manufactured 17-4 stainless steel.*Materials & Design* 133 (2017): 205-215.
- [108] 金赞.选区激光熔化 18Ni300 成形及热处理前后组织与性能的研究[D].兰州理工大学, 2019.
- [109] 田家龙, 李永灿, 王威, 等.多相强化型马氏体时效不锈钢中的合金元素偏聚效应 [J].*金属学报*, 2016(12):29-38.
- [110] 张国庆, 杨永强, 林辉, 等.激光选区熔化成型 CoCrMo 合金摩擦学性能研究[J].*中国激光*, 2016, 43(08):173-182.
- [111] Zhu Y, Jia Y, Chen X, etc. Mechanism of Balanced Strength and Ductility in High-Strength Low-Alloy Steel[J]. *Metals*. 2022;12(10):1554.
- [112] Yin Y, Tan Q, Bermingham M, etc. Laser additive manufacturing of steels[J]. *International Materials Reviews*, 2022, 67(5): 487-573.

攻读硕士期间的科研成果

[1] 张振猛, 张昊, 何波, 等.SLM 制备 Mo/18Ni300 不锈钢复合材料的组织及力学性能研究[J].安徽工程大学学报 (已录用)

致 谢

时间飞逝即将告别这研究生的三年。这三年的时光，不仅是自己的学习上的进步，同时锻炼了自己的动手能力。至此，我的内心有着太多的感谢：

首先，衷心感谢陈志浩老师。作为我的研究生导师，是您不辞辛苦指导着我的研究生课题，带我开展了相关实验。不仅仅是在科研上的帮助，在写作方面，纠正了我的写作语法问题，激励着我在学术道路上不断前行。在此，向我的研究生导师表达最诚挚的感谢。

同时，论文实验的完成离不开安徽工程大学-高性能有色金属材料省级重点实验室课题组的各位老师和同学的热情帮助。衷心感谢刘超师兄、彭浩源师兄、宋子良师兄、杨利军师兄和张昊师弟对我科研生涯的无私指导以及帮助；感谢我的同学杨爽、蒋建、吕四振、刘克张、周同、王军这三年的陪伴，在这临别之际请接受我最美好的祝愿。感谢我的父母一直以来对我的鼓励和支持。

写尽千山，落笔有你。最后，我要感谢我的女朋友舒敏，在过去六年的时光，我们相互扶持，共同面对生活上的挫折，感谢你一直对我的支持与鼓励。