

激光选区熔化 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的组织结构及力学性能研究

斯松华^{1,2}, 雷进^{1,2}, 徐震霖², 郑孟勤², 夏鹏飞²

(1. 安徽工业大学 先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243002)

(2. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

摘要: 通过激光选区熔化(SLM)技术制备了高致密度的 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金, 对比研究 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的组织结构、拉伸性能及磨损性能, 探讨添加 Cr_3C_2 颗粒对 CoCrMo 合金组织及性能的影响机制。研究发现, 合金的主要组成相为 $\gamma\text{-Co}$ 和 $\epsilon\text{-Co}$, 添加 Cr_3C_2 使合金的物相发生改变, 产生 M_{23}C_6 相。CoCrMo 与 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的组织均由外延生长的柱状晶和等轴晶组成, 添加 Cr_3C_2 使柱状晶数量减少。 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的硬度(HV)为 (5037 ± 176) MPa, 抗拉强度为 1520 MPa, 相比于 CoCrMo 合金分别提升了 27%、28%。在相同载荷下, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的磨损量明显小于 CoCrMo 合金, 耐磨性能提升 30%。在 SLM 过程中, 添加的 Cr_3C_2 颗粒快速熔解, Cr 固溶在基体中, 产生固溶强化; 在晶界处转变生成 M_{23}C_6 型碳化物, 具有沉淀强化作用, 有效提高了合金的强度和耐磨性。

关键词: 激光选区熔化; CoCrMo 合金; Cr_3C_2 ; 显微结构; 力学性能

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)12-4212-08

激光选区熔化(selective laser melting, SLM)被认为是最值得关注的增材制造技术之一^[1], 它具有成形试样表面质量高、形状灵活、尺寸更精准等特点^[2-3]。钴基合金具备优良的抗氧化性、耐磨性、耐腐蚀性, 在航空航天、生物医学领域具有重要应用^[4-5]。由于 SLM 制备过程中较高的温度梯度和冷却速度, 有效细化晶粒, 改善合金的性能。研究发现, 相比于传统铸造、锻造方法制备的 Co 基合金, SLM 钴基合金的强度增加, 硬度升高, 耐磨性能更加优异^[6]。但是, 随着航空航天等工业领域的发展, 核心部件对合金的强度和耐磨性提出了更高要求, SLM 钴基合金的性能亟须得到改善。

陶瓷颗粒作为增强相可有效改善合金的强度与磨损性能^[7]。如: Huo^[8]等人选用 TiC 添加到 TC4 中, SLM 制备 TiC/TC4 合金的抗拉强度提升 20%, 达到 1585 MPa。Zhao^[9]等人将 TiC 加入到 316L 中使用 SLM 制备 TiC/316L 合金, 显微硬度与耐磨性能得到增强。Cheng^[10]等人将 TiB_2+TiC 混合粉末添加到 AlSi10Mg 基复合材料中, SLM 制备 $(\text{TiB}_2+\text{TiC})/\text{AlSi10Mg}$ 合金的晶粒得到细化, 抗拉强度提升 40.3%。与上述颗粒相比, 碳化铬(Cr_3C_2)陶瓷价格低廉, 具有良好的耐磨性能、抗氧化性能、耐腐蚀性能^[11-12]。使用激光熔覆

制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Co}$ 基合金涂层, 显微硬度(HV)由 4380.6 MPa 提升至 6771.8 MPa, 磨损率减小 50%^[13]。使用等离子喷焊技术制备 Cr_3C_2 /钴基合金涂层, 耐磨损性能相比于未添加 Cr_3C_2 的涂层提高 1.8 倍^[14]。卜丽明^[15]等人电沉积 Co/ Cr_3C_2 复合涂层耐磨性能优异, 摩擦系数低至 0.04。另外, Liao^[16]等人将 NiCr- Cr_3C_2 添加至铝基合金, 使用 SLM 制备合金, 显微硬度提高 32%, 抗拉强度提高了 22%。因此采用 Cr_3C_2 颗粒作为增强相, 并通过 SLM 制备 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金具有较高的学术研究价值和应用前景, 目前相关研究尚未见报道。

本研究将少量的 Cr_3C_2 与 CoCrMo 粉末进行混合, 使用 SLM 技术制备 CoCrMo 与 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金, 比较研究 2 种合金的组织结构及力学性能, 重点探讨添加 Cr_3C_2 颗粒对 CoCrMo 合金微观结构、强度和耐磨性能的影响。

1 实验

实验使用三维混粉机将 10% (质量分数) Cr_3C_2 颗粒与 90% (质量分数) CoCrMo 粉末混合, 混粉转速 50 r/min, 混粉时间 8~10 h。其中, CoCrMo 合金粉末粒径分布为 15~53 μm , 粉末成分使用 ARLAdvant'X 3600 型 X 射线荧光光谱 (XRF) 仪进行测试, 其化学成分如表 1 所示。

收稿日期: 2022-12-24

基金项目: 安徽省重点研究与开发项目 (2022a05020017)

作者简介: 斯松华, 男, 1966 年生, 硕士, 教授, 安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002, E-mail: sisonghua@ahut.edu.cn

Cr_3C_2 粉末粒径分布为 15~53 μm , 由 25%NiCr 和 75% Cr_3C_2 组成。 Cr_3C_2 粉末是由 NiCr 包覆的 Cr_3C_2 粉末, 少量的 NiCr 可减缓 Cr_3C_2 颗粒直接熔解, 有利于增强相与基体的相容性。2 种粉末的形貌如图 1 所示。

使用 LiM-X260 型金属激光 3D 打印设备对粉末进行制样。在 SLM 过程中, 设备成形腔中氧含量低于 500 $\mu\text{L/L}$, 使用氩气作为保护气体, 制备前将基板预热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 。SLM 制备工艺参数: 激光功率 240 W, 扫描速度 600 mm/s, 扫描间距 0.1 mm, 铺粉层厚 0.03 mm, 相邻层 67 $^{\circ}$ 旋转扫描制样合金。

使用 SiC 砂纸研磨试样表面至平整无划痕, 然后采用 2.5 μm 金刚石抛光膏进行抛光。采用阿基米德排水法测试合金相对密度; 采用 AXIO Vert A1 型光学显微镜(OM)观察合金表面形貌并随机选取位置拍摄照片, 通过 Image J 软件对图片分析, 测试合金的孔隙率。

使用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪、NANO SEM430 型 SEM 和 FEI Talos F200X 型透射电镜(TEM)分析合金的物相与微观结构。将合金研磨至表面无划痕, 然后进行腐蚀处理, 腐蚀液成分为 80% HCl + 20% H_2O_2 。XRD 扫描速度 3 $^{\circ}/\text{min}$, 扫描范围 30 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$, 工作电流 40 mA, 工作电压 40 kV, 靶材为 Cu。透射试样采用离子减薄仪减薄, 采用能量色散光谱(EDS)探测器测试组织成分。

使用 HMV-2T 型维氏硬度计进行显微硬度测试, 载荷 1 kg, 加载时间 10 s。在室温下进行拉伸试验, 使用 5565 电子万能试验机进行测试, 拉伸速率 0.5 mm/min, 试样厚度 2 mm。选用 UMT TriboLab 试验机在室温下进行合金的摩擦磨损性能测试, 摩擦方式为旋转干摩擦, 试样尺寸为 20 mm $\times$ 20 mm $\times$ 7 mm, 打磨至表面无划痕。选用 Φ 6.35 mm 的 Al_2O_3 陶瓷球作为摩擦副, 旋转速度 150 r/min, 旋转半径 3 mm, 摩擦时间 30 min, 载荷分别为 10、70 N。磨损试验结束, 使用 KLA-TENCOR ALPHASTEP-7 表征磨痕的二维、三维轮廓。磨损率由公式计算得出:

$$W = \frac{V}{PL} \quad (1)$$

式中, $W[\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}]$ 为试样磨损率, $V(\text{mm}^3)$ 为磨损体积, $P(\text{N})$ 为实验载荷, $L(\text{m})$ 为磨损距离; V 可通过以下公式计算:

$$V = \pi A D \quad (2)$$

式中, A 为磨痕二维轮廓面积, D 为磨痕直径。通过 SEM 观察合金的磨损形貌, 分析磨损机制。

表 1 CoCrMo 粉末化学成分

Table 1 Chemical composition of the CoCrMo powder($\omega/\%$)

Co	Cr	Mo	Si	Mn	Zn
65.65	28.01	4.09	1.06	0.52	0.26

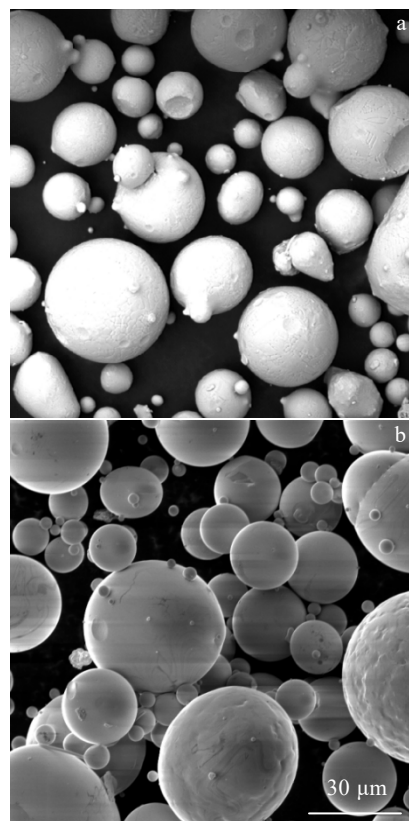


图 1 2 种合金粉末形貌

Fig.1 SEM morphologies of CoCrMo (a) and NiCr- Cr_3C_2 (b) powders

2 结果与讨论

2.1 孔隙率与相对密度

根据阿基米德原理计算合金的相对密度, 并通过金相法验证。相对密度越大, 说明孔洞等缺陷越少, 成形合金越致密, 成形质量越好。通过计算, CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的相对密度分别为 99.69% 和 98.90%, 添加 Cr_3C_2 导致合金的孔隙率增大、相对密度减小, 合金的成形效果变差。分析此种情况原因: 添加 Cr_3C_2 使 CoCrMo 粉末的成分发生改变, 由于工艺参数对合金的致密度有影响^[17], 不同化学成分的粉末制备工艺不同, 导致 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的致密度降低。

2.2 物相与显微组织分析

图 2 为 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的 XRD 图谱。2 种合金均由六方最密堆积(hcp) ϵ -Co(ICDD 卡片 No. 05-0727)和面心立方(fcc) γ -Co(ICDD 卡片 No. 15-0806)组成。通常, 钴基合金在制备过程中, 存在亚稳态的 γ -Co 向稳态的 ϵ -Co 转变, 在室温下以 ϵ -Co 相为主^[18], 但是, 由于 SLM 是一个快速熔化与凝固的过程, 导致物相在制备过程中没有足够的时间由 γ -Co 转变为 ϵ -Co, 因此,

合金中 γ -Co 衍射峰强度明显高于 ε -Co, 主要为 γ -Co^[19]。另外, XRD 测试中并没有检测到 Cr_3C_2 峰存在, 这是由于在 SLM 制备过程中, 加热温度可达到 3000 °C, Cr_3C_2 的熔化温度为 1895 °C。图 2b 为合金 42°~46°衍射峰, 可以观察到, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金衍射峰发生右移, 衍射峰明显变宽。根据布拉格公式, 合金的晶面间距减小, 晶格常数发生改变, 位错密度增加^[20], 这是由于 Cr_3C_2 在制备过程中分解产生 Cr 原子, Co 与 Cr 原子具有不同的尺寸, Cr 原子固溶于 CoCrMo 基体中, 产生晶格畸变。另外, 根据 Scherrer's formula^[21]理论可知, 衍射峰增强, 晶粒尺寸减小, 晶粒细化。

图 3 是 2 种合金在光学显微镜下的熔池形貌。2 种合金在 X - Y 面具有大量不同方向的熔池道, 这是合金制备过程中选用的扫描策略所决定; 熔池道的形状、大小具有差异, 这与制备过程中熔池温度分布差异有关。在 X - Z 面, 可以看见由于 Marangoni 效应^[22]所形成的“鱼鳞状”形貌。

另外, 对熔池形态进行测量, 发现 2 种合金的熔池宽度在 80~150 μm 之间, 熔池深度在 50~70 μm 之间。根据熔池形态与结合情况, 将几何结合因子 ψ 作为指标^[23], 当 $\psi > 1$ 时, 合金属于致密件。计算公式如下:

$$\psi = \frac{\sqrt{w^2 - l^2}}{2h} \quad (3)$$

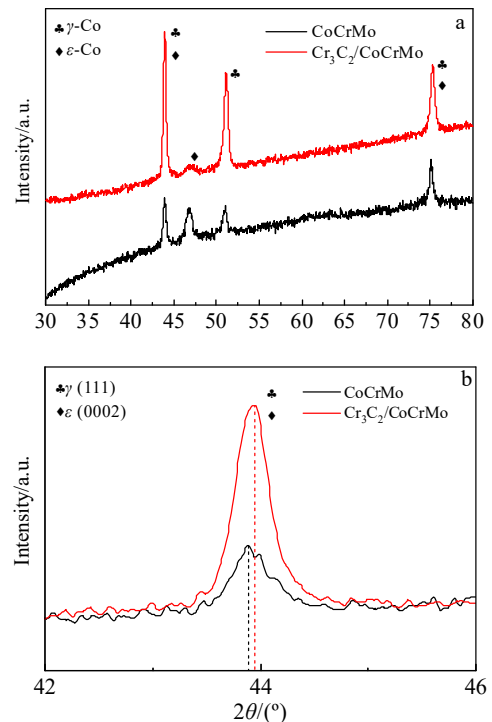


图 2 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的 XRD 图谱和 42°~46° 的衍射峰

Fig.2 XRD patterns (a) and diffraction peaks of 42°~46° of (b) CoCrMo and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloys

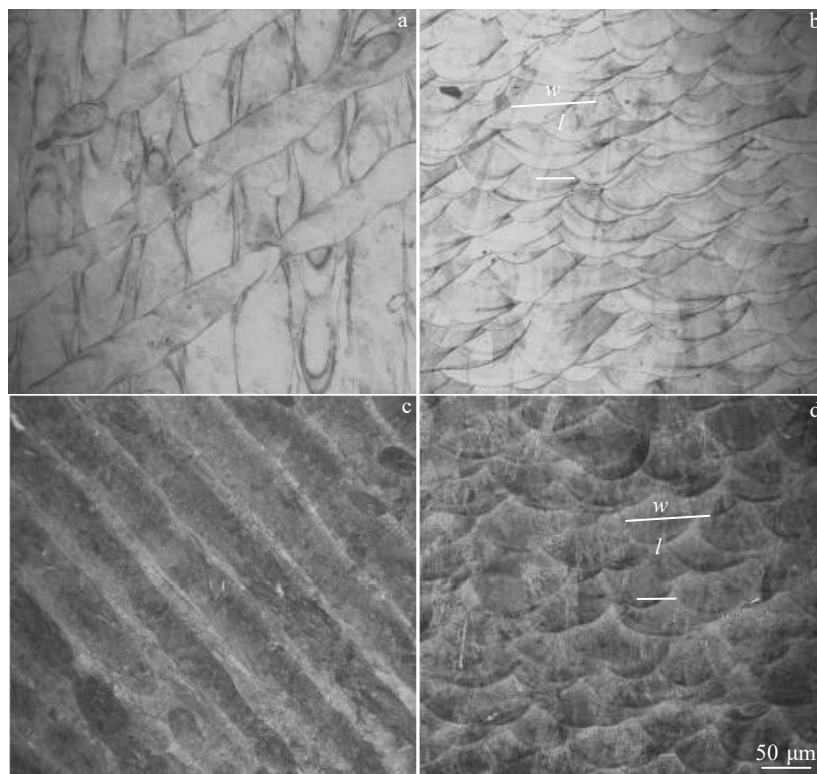


图 3 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金在 X - Y 和 X - Z 的 OM 形貌

Fig.3 OM morphologies of CoCrMo (a-b) and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloys in X - Y (a, c) and X - Z (b, d)

式中, w 为熔池宽度, l 为熔池下侧交点的距离, h 为铺粉层厚。通过计算, CoCrMo 合金 $\psi=1.25$, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金 $\psi=1.15$, 2 种合金的几何结合因子满足要求, 制备的合金具有高的致密度, 与试验测试结果一致。

图 4 为 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的 SEM 形貌。由图 4 可知, 2 个合金组织由外延生长的柱状晶与细小均匀的等轴晶组成。研究发现, 由于温度梯度与散热方向等因素^[24], 导致外延生长的柱状晶生成。通过图 4b、4d 可以观察到, 合金中等轴晶的晶粒尺寸细小, 小于 $1\ \mu\text{m}$, 这是由于 SLM 过程中凝固速度为 $10^4\sim 10^8\ \text{K/s}$ ^[25], 温度梯度可达到 $10^5\sim 10^7\ \text{K/m}$ ^[26], 极快的冷却速度与较高的温度梯度, 使合金晶粒尺寸细小。对比 2 种不同合金的 SEM 照片可知, 添加 Cr_3C_2 使合金的柱状晶组织明显减少, 晶粒的平均尺寸得到细化, 这与之前的报道一致^[27]。

图 5 为 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的 TEM 照片及选定区域的 SAED 花样。图 5a 物相为 $\gamma\text{-Co}$, 图 5b 物相为 $M_{23}\text{C}_6$ 。对 CoCrMo 与 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的晶胞与晶界进行 EDS 元素点扫测试, 其 EDS 成分分析结果见表 2。2 种合金均显示 Cr、Mo 元素在晶界富集。分析认为, $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 粉末在高温下熔解为 Ni、

Cr 和 C 原子, Ni 原子均匀分布在晶胞内部, Cr 原子富集于晶界处, 促进组织由亚共晶向共晶转化^[28], 形成细小的 $M_{23}\text{C}_6$ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}$) 共晶碳化物, 因此检测到 $M_{23}\text{C}_6$ 相。同时, 由于 Cr 和 Mo 元素在晶界处分离和富集^[29], 生成共晶液体, 导致合金中出现 Cr、Mo 元素在晶界富集现象。

2.3 硬度与拉伸性能

表 3 为合金的显微硬度与拉伸性能测试结果。 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的显微硬度(HV)为 $(5037\pm 176)\ \text{MPa}$, 与 CoCrMo 合金相比, 增幅达到 27%, 硬度得到明显提升。分析原因: 在 SLM 过程中, Cr_3C_2 溶解为 Cr 和 C, 部分 Cr 固溶在基体中, 产生固溶强化; Cr_3C_2 的添加使合金的柱状晶减少, 晶粒细化, 产生细晶强化, 位错运动的阻力增大; $M_{23}\text{C}_6$ 的硬度(HV)可达到 $16\ 170\ \text{MPa}$ ^[30], 添加 Cr_3C_2 促使 $M_{23}\text{C}_6$ 析出, 产生沉淀强化作用, 使材料的硬度提高。

图 6 为 CoCrMo 合金与 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的应力-应变曲线。合金应力应变曲线分为弹性变形与塑性变形 2 个阶段; 结合表 3 拉伸测试数据, 当应力达到 $1183\ \text{MPa}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金开始出现短时间的塑性变形, 随着应力的增加, 直到试样断裂, 合金抗拉强度为 $1520\ \text{MPa}$, 延伸率为 4.36%; CoCrMo 合金的屈

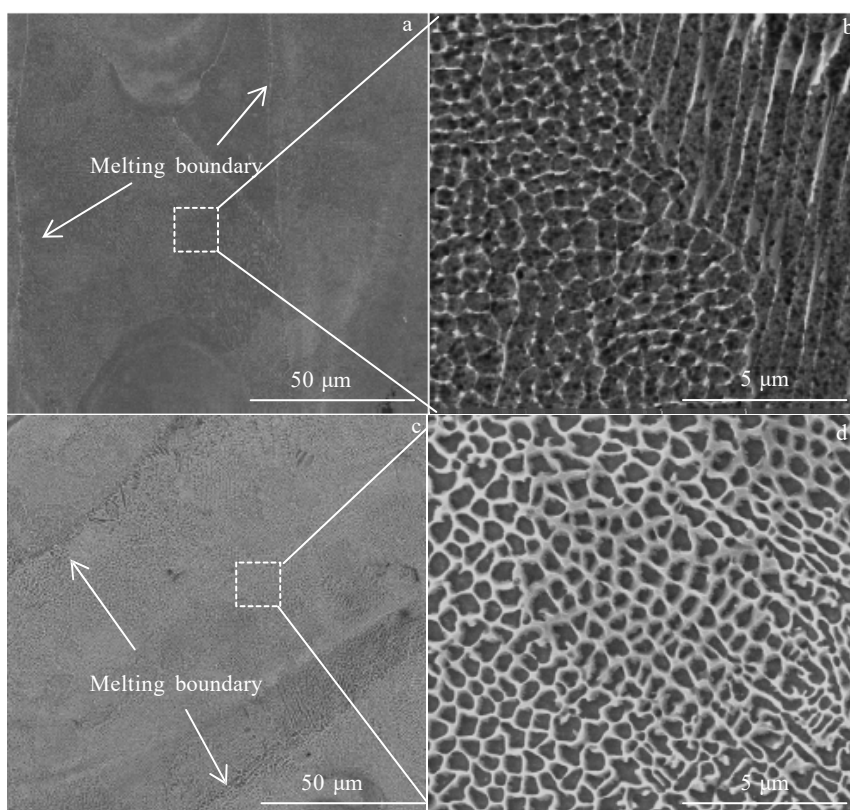


图 4 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of CoCrMo (a-b) and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ (c-d) alloy

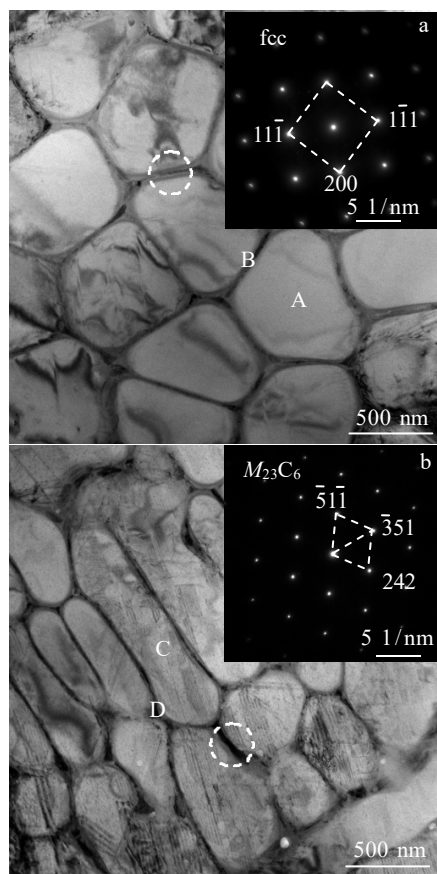


图 5 CoCrMo 及 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的 TEM 明场像与 SAED 花样

Fig.5 TEM bright field images and SAED patterns of CoCrMo (a) and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ (b) alloys

表 2 图 5 中标记点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of points marked in Fig.5 (at%)

Point	Co	Cr	Mo	Si	C	Ni
A	64.30	27.20	1.90	2.25	4.30	-
B	48.50	40.50	5.15	1.70	4.15	-
C	54.40	24.70	1.54	2.11	3.44	13.80
D	46.90	37.00	3.64	1.30	2.70	8.42

服强度、抗拉强度、延伸率分别为 852 MPa、1189 MPa、7.88%。与 CoCrMo 合金相比， $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的屈服强度与抗拉强度明显增强，其中抗拉强度提高了 28%，延伸率减小。这是由于合金拉伸性能的提升主要由晶粒尺寸、位错密度和沉淀相决定^[31]。(1) 根据 Hall-Petch 公式，添加 Cr_3C_2 使晶粒尺寸减小，合金的拉伸性能提升；(2) Cr_3C_2 与 CoCrMo 之间具有不匹配的热膨胀系数，使合金中几何必须位错增加^[32]，导致合金的强度提升。此外，Co 与 Cr 原子尺寸不同，制备过程中 Cr 元素在基体中发生固溶，使晶格发生畸

变，位错运动的阻力增加；(3) 添加 Cr_3C_2 ，合金中产生沉淀相。由于合金中的沉淀物尺寸较大，与基体并不匹配，因此，Orowan 绕过机制占主导作用，通过以下公式进行分析^[33]：

$$\sigma_p = \frac{0.538Gb\sqrt{V_f}}{d_0} \ln\left(\frac{d_0}{2b}\right) \quad (4)$$

式中， G 为剪切模量， b 为 Burgers 向量模， V_f 为纳米颗粒的体积分数， d_0 为纳米颗粒的半径。 V_f 值增大，合金的拉伸性能提升。

图 7 为试样拉伸断面 SEM 形貌。图 7a~7c 分别为 CoCrMo 合金断面形貌，从图 7b 中可以看出明显的裂纹、裂解面和断裂脊存在，结合图 7c，断面中存在大量韧窝，表明准解理面断裂占主导^[34]。图 7d~7f 分别为 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 断面形貌，断面中存在明显的孔洞，这是产生裂纹，引发断裂的主要部位，将导致合金的脆性加剧。通过图 7f 可以看见晶粒组织被拉伸断裂形成小尺寸韧窝，明显沿着材料晶界的生长方向断裂。对 2 种合金的拉伸性能分析：虽然 CoCrMo 与 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金中观察到韧窝的存在，但小尺寸韧窝抗塑性变形较差，导致合金韧性低，与测试数据相符。与 CoCrMo 合金相比， $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的强度增加，一方面，晶粒尺寸减小阻碍位错运动，沉淀物在晶界处分布，位错运动更加困难；另一方面，断口中存在的断裂面与裂纹减少，断裂脊增多，导致合金的拉伸变形更加困难。

2.4 磨损性能

图 8 为试样在 10 和 70 N 载荷下磨痕轮廓。表 4

表 3 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金维氏硬度与拉伸性能

Table 3 Vickers hardness and tensile property of CoCrMo and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloys

Alloy	Hardness, HV/×9.8 MPa	Yield strength/MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Elongation/%
CoCrMo	405±14	852	1189	7.88
$\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$	514±18	1183	1520	4.36

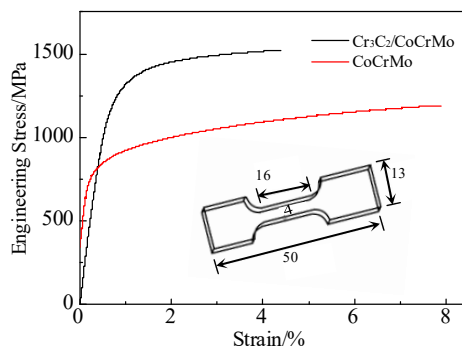


图 6 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of CoCrMo and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloys

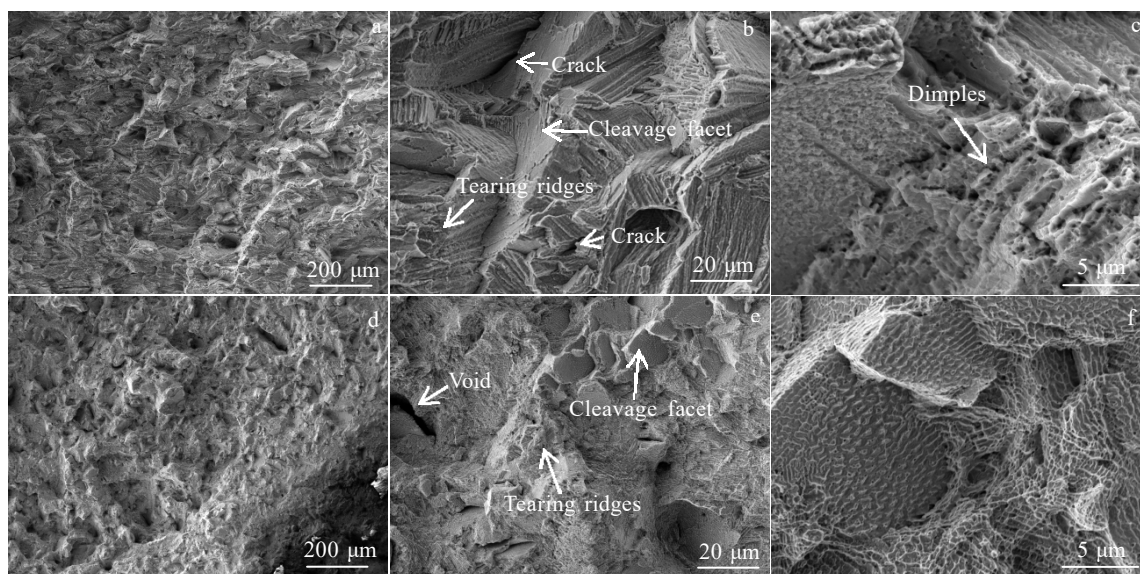


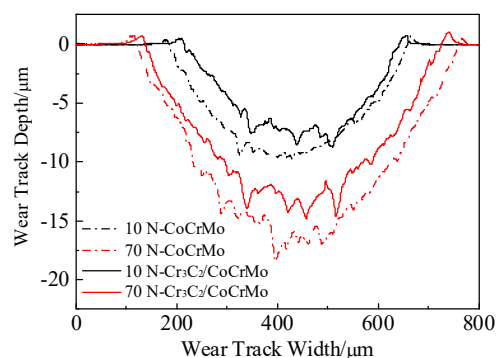
图 7 试样拉伸断面形貌

Fig.7 Fracture morphologies of the tensile specimens: (a-c) CoCrMo and (d-f) $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$

为 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 试样不同载荷的磨痕的深度、宽度、截面面积与磨损率。结合图 8 与表 4 可知,随着载荷的增大,磨痕的宽度、深度与截面面积不断增加,但磨损率不断减小,10 N 时磨痕具有最小的磨痕宽度、深度与磨损面积,70 N 时具有最小的磨损率,为 $1.68 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 。由图 8 可以发现,在相同载荷下, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的磨痕深度、宽度、磨损面积和磨损率均小于 CoCrMo 合金,耐磨性能更好。

图 9a~9d 分别为 CoCrMo 合金不同载荷下磨痕形貌。当载荷为 10 N (图 9b) 时,犁沟宽且明显,具有少量的磨屑,表现为磨粒磨损。当载荷为 70 N 时(图 10d),犁沟逐渐变窄,磨屑逐渐增多,磨痕表面可以观察到分层现象,并出现剥落坑,这是由于在磨损过程中,磨屑的大量生成,堆积在磨痕的微坑中,温度随着载荷的增大而增加,使磨屑粘着在摩擦副上,产生粘着现象,形成剥落坑;载荷的增加同时使小部分磨屑在微坑中被重复碾压,合金的磨粒磨损减弱,发生粘着磨损。图 9e~9h 分别为 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的磨痕形貌。与相同载荷下的 CoCrMo 合金相比较,磨痕处的犁沟明显变浅,磨屑减少,合金的磨粒磨损明显减弱,耐磨性能增强。随着载荷的增大,如图 9h,剥落坑与分层现象出现,磨损机制为磨粒磨损和粘着磨损,与图 9d 对比,合金的磨粒磨损减弱,磨损性能得到明显改善。

分析上述原因:载荷增大使合金的磨损率降低,这是由于外部载荷作用下将会诱导马氏体转变^[35],Koizumi 等人^[36]对这一特性进行了试验证实,载荷达

图 8 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的磨损轨迹轮廓Fig.8 Wear trace profiles of CoCrMo and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloys表 4 CoCrMo 和 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 试样不同载荷的磨痕深度、宽度、磨损面积和磨损率Table 4 Wear depth, width, cross section area and wear rate of CoCrMo and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ specimens under different loads

Specimen	Depth/ μm	Width/ μm	Wear area/ μm^2	Wear rate/ $\times 10^{-5}$ $\text{mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
10N-CoCrMo	9.74	476.25	3103.15	6.89
10N- $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$	8.79	427.33	2280.82	5.06
70N-CoCrMo	18.40	638.80	6860.91	2.17
70N- $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$	14.85	589.24	5291.53	1.68

到临界值,将会促进 γ 相转化为 ε 马氏体相,耐磨性得到优化。当载荷为 70 N 时,磨痕二维轮廓虽然最大,但是它的磨损率最小。另外, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金具有

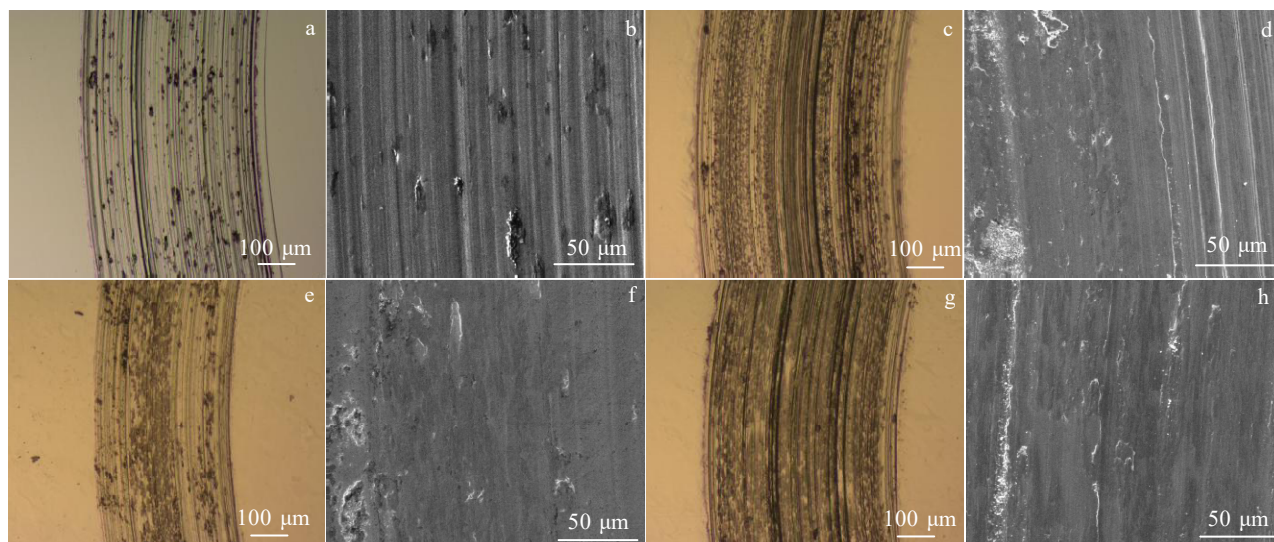


图 9 试样磨损形貌

Fig.9 Morphologies of wear trace of CoCrMo (a-d) and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ (e-h) alloys: (a-b, e-f) 10 N and (c-d, g-h) 70 N

更好的磨损性能, 因为添加 Cr_3C_2 使合金的组织晶粒细化, 晶粒尺寸减小, $M_{23}\text{C}_6$ 在晶界处富集, 使位错运动更加困难, 阻碍了摩擦副对基体的连续塑性摩擦; 此外, 添加的 Cr_3C_2 在基体中过饱和固溶, 使基体的显微硬度增加, 根据 Archard 线性定律^[37], $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的耐磨性能增强。

3 结 论

1) CoCrMo 与 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金致密度良好, 组织均由外延生长的柱状晶与细小均匀的等轴晶组成。CoCrMo 合金的物相为 $\gamma\text{-Co}$ 与 $\varepsilon\text{-Co}$, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的物相为 $\gamma\text{-Co}$ 、 $\varepsilon\text{-Co}$ 与 $M_{23}\text{C}_6$ 。添加的 Cr_3C_2 在高能量激光束下溶解, Cr 原子产生固溶强化, 晶界处析出 $M_{23}\text{C}_6$ ($M=\text{Cr}, \text{Mo}$) 型共晶碳化物。

2) $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金的屈服强度、抗拉强度、硬度分别为 1183 MPa、1520 MPa、 (5037 ± 176) MPa, 相比于 CoCrMo 合金得到大幅增强。添加 Cr_3C_2 使合金在晶界处生成 $M_{23}\text{C}_6$ 阻碍位错移动, 发生沉淀强化, 强度增加。添加 Cr_3C_2 使合金的断裂模式由准解理面断裂向沿着材料的晶界生长的断裂转变。

3) 与 CoCrMo 合金相比, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ 合金在不同载荷下耐磨性能得到明显增强, 磨痕宽度减小、深度变浅, 磨损率降低。随着载荷的增大, 合金的磨损率降低, 当载荷为 70 N 时, 合金具有最低的磨损率, 为 $1.68 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$, 磨损机制为磨粒磨损和粘着磨损。

参考文献 References

[1] Yap C Y, Chua C K, Dong Z L *et al.* *Applied Physics*

Reviews[J], 2015, 2(4): 041 101

[2] Chen Jinhan(陈金汉), Geng Yaoxiang(耿遥祥), Hou Yu(侯 裕) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3882

[3] Tan J H, Wong W L E, Dalgarno K W. *Additive Manufacturing*[J], 2018, 18: 228

[4] Varano R, Bobyn J D, Medley J *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2006, 76(2): 281

[5] Niinomi M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33(3): 477

[6] Zhang Guoqing(张国庆), Yang Yongqiang(杨永强), Lin Hui(林 辉) *et al.* *Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2016, 43(8): 173

[7] Quan Xiumin(权秀敏), Ding Lin(丁 林). *Tribology*(摩擦学报)[J], 2020, 40(1): 49

[8] Huo P C, Zhao Z Y, Du W B *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2021, 225: 109 305

[9] Zhao Z Y, Li J, Bai P K *et al.* *Metals*[J], 2019, 9(2): 267

[10] Cheng W, Liu Y Z, Xiao X J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 834: 142 435

[11] Gu K X, Pang M J, Zhan Y Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 770: 82

[12] Du J Y, Li F Y, Li Y L *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2019, 369: 16

[13] Si Songhua(斯松华), Xu Kun(徐 钊), Yuan Xiaomin(袁晓敏) *et al.* *Tribology*(摩擦学报)[J], 2006(2): 125

[14] Gao Huhe(高胡鹤), Ding Tingting(丁婷婷), Ma Shujin(马淑谨) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2016,

- 40(11): 1119
- [15] Bu Liming(卜丽明), Chen Weiwei(陈为为), Lin Xiang(林翔) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(3): 200
- [16] Liao H L, Zhang W Q, Chen C P *et al. Intermetallics*[J], 2021, 131(9): 107 080
- [17] Tonelli L, Fortunato A, Ceschini L. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2020, 52: 106
- [18] Saldivar-garcia A J, Lopez H F. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(8): 2517
- [19] Donkor B T, Song J, Fu Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 179(1): 65
- [20] AlMangour B, Grzesiak D, Yang J M. *Materials & Design*[J], 2016, 104: 141
- [21] Chang F, Gu D D, Dai D H *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2015, 272: 15
- [22] Riemer A, Leuders S, ThNe M *et al. Engineering Fracture Mechanics*[J], 2014, 120: 15
- [23] Liu Z Y, Zhao D D, Wang P *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 100: 224
- [24] Wang W L, Yin F C, Zhang M H *et al. Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2014, 35(5): 544
- [25] Zong Xuewen(宗学文), Liu Wenjie(刘文杰), Zhang Shuzhe(张树哲) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(9): 3182
- [26] Liu Z Y, Zhao D D, Wang P *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2022, 100: 224
- [27] Pan X Y, Qiu C L. *Materials Research Letters*[J], 2022, 10(12): 788
- [28] Thompson E R, Lemkey F D. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1(10): 2799
- [29] Wei W, Xiao J C, Wang C F *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 831: 142 276
- [30] Song B, Wang Z W, Yan Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 707: 478
- [31] Lu Y J, Ren L, Xu X C *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2018, 81: 130
- [32] Zou Tianchun(邹田春), Zhu He(祝贺), Chen Mingying(陈敏英) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2021, 48(10): 231
- [33] Kim B, Boucard E, Sourmail T *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 68: 169
- [34] Yu Weiyong(余伟泳), Xiao Zhiyu(肖志瑜), Chen Yingying(陈莹莹) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(3): 973
- [35] Balagna C, Spriano S, Faga M G. *Materials Science & Engineering C*[J], 2012, 32(7): 1868
- [36] Koizumi Y, Suzuki S, Yamanaka K *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(5): 1648
- [37] Liu Y F, Liskiewicz T W, Beake B. *Wear*[J], 2019, 428: 366

Microstructure and Mechanical Properties of $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ Alloys Prepared by Selective Laser Melting

Si Songhua^{1,2}, Lei Jin^{1,2}, Xu Zhenlin², Zheng Mengqin², Xia Pengfei²

(1. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

Abstract: High-density CoCrMo and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloys were prepared by selective laser melting (SLM). The effect of Cr_3C_2 particles on the microstructure, strength and wear resistance of the CoCrMo alloy were investigated. Results show that the phases of the alloy are $\gamma\text{-Co}$ and $\epsilon\text{-Co}$, and the $M_{23}C_6$ phase is generated due to the addition of Cr_3C_2 . The microstructures of both CoCrMo and $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloys consist of epitaxial columnar crystals and homogeneous cellular crystals, and the addition of Cr_3C_2 reduces the number of columnar crystals. The mechanical characteristics of the alloy specimens were tested. The hardness (HV) $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ specimens is (5037 ± 176) MPa and ultimate tensile strength is 1520 MPa, which is 27% and 28% higher than that of CoCrMo specimens, respectively. Under the same load, the wear amount of $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{CoCrMo}$ alloy is significantly less than that of CoCrMo alloy, and the wear resistance is improved by 30%. In the SLM process, the added Cr_3C_2 particles melt rapidly, and Cr generates a solid solution strengthening in the matrix; Cr_3C_2 transforms at the grain boundaries to generate $M_{23}C_6$ -type carbides with precipitation strengthening, thus improving the strength and wear resistance of the alloy.

Key words: selective laser melting; CoCrMo alloys; Cr_3C_2 ; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Lei Jin, Master, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, P. R. China, E-mail: 1303119479@qq.com