

加氮对锻造 CoCrMo 合金微观组织和力学性能的影响

孙国强 邢长军 姚春发 宁小智 吴 林
(钢铁研究总院工程用钢所,北京 100081)

摘 要 采用 100 kg 真空感应炉 + 电渣双联冶炼 N 含量分别为 0.005% 和 0.190% 两炉 Co66Cr28Mo6 合金,并锻造成 $\Phi 15$ mm 棒材。在相同工艺条件下,含 0.190% N 的 CoCrMo 合金具有更细小的晶粒(10 ~ 11 级),且析出相以纳米级 M(CN) 型形式存在于晶界处,大量的形变孪晶和位错交互,合金抗拉强度由 1 160 MPa 提高至 1 360 MPa。

关键词 形变孪晶 位错 N CoCrMo 合金 纳米析出相

Effect of Adding Nitrogen on Microstructure and Mechanical Properties of Forged CoCrMo Alloy

Sun Guoqiang, Xing Changjun, Yao Chunfa, Ning Xiaozhi and Wu Lin
(Institute of Steel for Engineering, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract Two heats of Co66Cr28Mo6 alloy with 0.005% N and 0.190% N are melted by 100 kg VIF + ESR process, and forged to $\Phi 15$ mm bar. With the same process conditions, the CoCrMo alloy containing 0.190% N has a finer grain size (10 ~ 11 rating), and the precipitates exist in the form of nanoscale M(CN) type at the grain boundary. A large number of deformation twins and dislocation interactions further enhance the strength of the material, the tensile strength of alloy increases from 1 160 MPa to 1 360 MPa.

Material Index Deformation Twin, Dislocation, N, CoCrMo Alloy, Nanometer Precipitated Phase

CoCrMo 合金最早于 1940 年应用于人工关节材料,因其具有良好的耐蚀性、生物相容性以及耐磨性能,目前是最常见的医用金属材料之一^[1-3]。CoCrMo 合金常见的使用状态为铸态,常用于铸造骨柄、髌关节、膝关节等。但铸造 CoCrMo 合金晶粒粗大、力学性能低、存在晶间偏析且容易形成气孔、缩孔等缺陷^[4]。因此,可变形的锻造 CoCrMo 合金开始逐步得到使用。但是其在生产过程中发现,CoCrMo 合金变形比较困难,变形抗力大,而且经常出现成品抗拉强度或伸长率不满足技术指标要求,力学检测时表现为脆断。企业在生产过程中尝试通过成分调整和热加工工艺改进以达到标准性能要求^[10-12]。本文通过控制 CoCrMo 合金中 N 含量并分析 N 含量对 CoCrMo 合金组织和力学性能的影响,探索 CoCrMo 合金强韧性的主要影响因素。

1 实验材料与方法

实验采用 100 kg 真空感应熔炼炉 + 气氛保护电渣重熔炉双联工艺制备 2 炉不同 N 含量的 CoCrMo 合金,对电渣锭取样检测化学成分,化学成分如表 1 所示,电渣锭经随炉升温至 1 200 $^{\circ}\text{C}$,终锻温度不低于 900 $^{\circ}\text{C}$,经多次最终锻造成直径

$\Phi 15$ mm 棒材。采用光学显微镜、扫描电镜和透射电镜对不同成分试样进行微观组织观察。

2 实验结果与分析

2.1 N 对 CoCrMo 合金室温拉伸性能的影响

将表 1 中两种成分的 CoCrMo 按 ASTM E8-2016a《金属材料拉伸试验方法》标准加工成标准拉伸试棒,测试两组成分下的室温力学性能,分析不同 N 含量对力学性能的影响。室温拉伸性能如图 1 所示。ISO5832-42:2007 标准中要求,热加工状态下 CoCrMo 合金的抗拉强度 $R_m \geq 1\ 000$ MPa,屈服强度 $R_{p0.2} \geq 700$ MPa,伸长率 $A \geq 12\%$ 。

从图 1 中可以看出,含 0.005% N 的 1[#] CoCrMo 合金,经热加工处理后,抗拉强度和屈服强度均高于标准值,但伸长率(A)偏低,在使用过程中容易造成脆断。N 含量为 0.19% 时,在相同制备工艺条件下,材料的强度有较大的提高,抗拉强度(R_m)比 1[#]

表 1 实验 CoCrMo 合金化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test CoCrMo alloy/%

实验钢	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Fe	N	Co
1 [#]	0.076	0.76	0.63	28.17	5.85	0.003	0.12	0.005	余
2 [#]	0.083	0.83	0.70	28.29	6.05	0.004	0.16	0.190	余

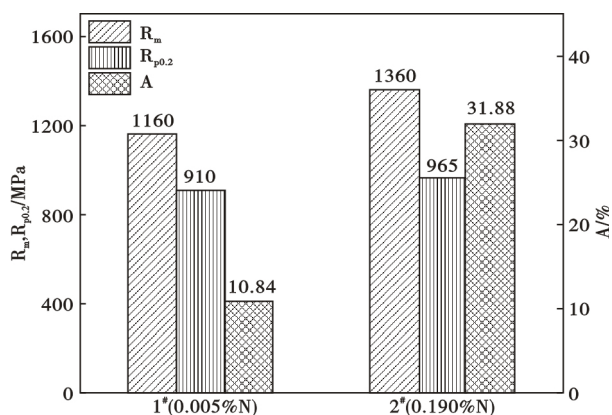


图 1 0.005% N 和 0.190% N CoCrMo 合金的室温力学性能
Fig. 1 Mechanical properties of 0.005% N and 0.190% N CoCrMo alloy at RT

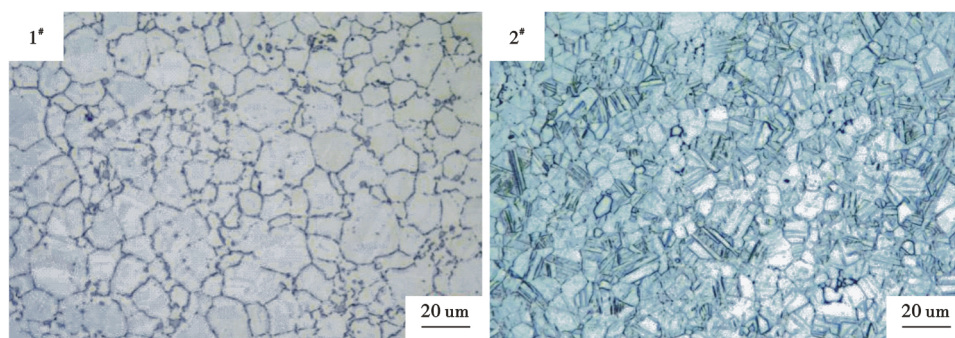


图 2 1# (0.005% N) 和 2# (0.190% N) CoCrMo 合金锻材的组织形貌

Fig. 2 Morphology of structure of 1# (0.005% N) and 2# (0.190% N) CoCrMo alloy forged bar

实验钢高出 200 MPa, 屈服强度 ($R_{p0.2}$) 高 55 MPa, 尤其值得注意的是, 2# 实验钢的伸长率达 31%, 是含 0.005% N 的 CoCrMo 合金的 3 倍, 远远高于标准的要求。说明 N 的添加能有效提高材料的强度和塑性。N 作为间隙固溶元素, 固溶态的 N 原子占据面心立方的八面体位置, 造成晶格畸变产生强化效果。文献 [10] 指出, 面心立方 (FCC) 结构的 CoCrMo 合金在淬火和塑性变形过程中形成密排六方 (HCP) 结构的马氏体, 通过添加 N 以稳定 FCC 相, 从而提高合金的塑性。

2.2 N 对 CoCrMo 合金的微观组织

为比较晶粒度对两种实验钢不同 N 含量的 CoCrMo 合金力学性能影响, 分别对两种实验钢进行微观组织观察, 金相照片如图 2 所示。

通过与标准评级图号进行对比, 1# 实验钢的晶粒尺寸为 7 ~ 8 级, 2# 实验钢的晶粒尺寸为 10 ~ 11 级。根据 Hall-Petch 公式可知, 材料的屈服强度与晶粒尺寸呈反比例关系, 晶粒尺寸越小, 表现强度越高。而 1# 实验钢和 2# 实验钢所对应的晶粒尺寸相差 2 ~ 3

级, 对比力学性能结果, 说明晶粒细化可显著提高该类合金的强度, 相同工艺条件下, 2# 实验钢晶粒尺寸更细小, 说明 N 的加入可显著细化晶粒尺寸。N 加入后易与基体中的 Cr 元素形成氮化物析出相, 这些析出相钉扎在晶界处可有效抑制晶粒长大, 从而得到细小的晶粒尺寸。另外 N 元素的添加, 层错能降低, 层错能的降低有利于形变孪晶的形成 [13-14]。

从图 2 中还可以明显观察到两组实验钢的金相组织有着明显不同。1# 实验钢的晶粒尺寸较为均匀, 且在晶界处可以观察到明显的析出相。两组实验钢则呈现出较多的孪晶组织, 晶界间也可以观察到少量的析出相存在。孪晶的产生一般发生在较低层错能结构中, 间隙元素 N 的添加降低了结构的层错能, 从而导致形变孪晶的产生。

众所周知, 孪生诱发塑性钢 (TWIP 钢) 具有较好的强塑性匹配, 主要就是因其在变形时产生大量的形变孪晶, 引发 TWIP 效应。而 2# 实验钢所表现的强塑性匹配与 TWIP 钢即为相似, 即大量孪晶的存在阻碍位错的滑移, 增加材料的强度, 同时孪晶增加应变硬化速率和应变速率敏

感性, 从而导致塑性的提高。

为进一步观察微观组织, 对两组试样进行扫描电

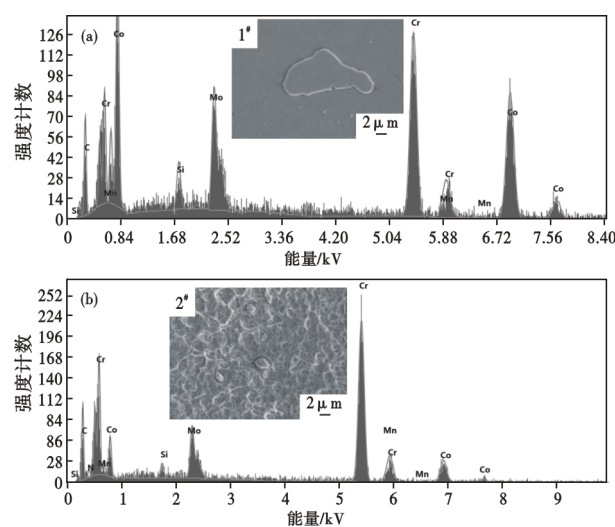


图 3 (a) 1# (0.005% N) 和 (b) 2# (0.190% N) CoCrMo 合金组织 SEM 形貌和能谱分析

Fig. 3 SEM morphology of structure and energy spectrum analysis of (a) 1# (0.005% N) and (b) 2# (0.190% N) CoCrMo alloy

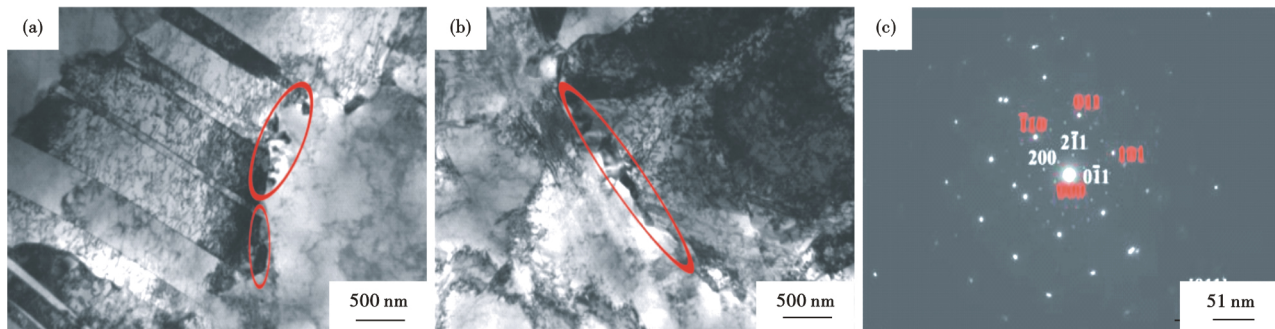


图 4 0.190% N (2#) CoCrMo 合金组织 SEM 形貌 (a) (b) 和衍射花样 (c) TEM

Fig.4 0.190% N (2#) CoCrMo alloy structure SEM morphology (a) (b) and diffraction pattern (c) TEM

镜 (SEM) 观察。如图 3 所示,在图 3 中可发现 1# 实验钢的局部含有较大尺寸的析出相,析出相尺寸为 10 ~ 20 μm ,而 2# 实验钢析出相尺寸较小,基本在 2 μm 以内,且在晶界处发现有大量纳米级细小析出相存在。通过能谱分析对析出相进行组分判定,1# 实验钢析出相为富 Cr 的碳化物,2# 实验钢析出相为富 Cr 的碳氮化物。结合金相照片和力学性能关系,1# 实验钢中较大尺寸的析出相虽然一定程度上有利于提高材料的强度,但同样也是造成塑性降低的主要因素之一。2# 实验钢中较小尺寸的析出相尤其是晶界处的纳米级析出,可有效细化晶粒尺寸,提高晶界强化系数,也是材料强塑性提高的关键因素。

对 2# 实验钢进行扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 观察,图 4 (c) 为 2# 实验钢的 TEM 照片,2# 实验钢热加工态显微组织中含有大量的形变孪晶,切晶内有大量的位错分布。这些大量的形变孪晶可以有效阻碍位错的滑移,而晶内相互交错的位错结构产生位错缠结,使位错运动的阻力增大,引起变形抗力增

加,导致其难以通过交叉滑移实现应力松弛,金属强度提高。

从图 4 (a, b) 中 SEM 明显观察到纳米级析出相均匀分布在晶界处,析出相尺寸在 5 nm 左右。通过衍射斑点标定可知,该析出相为 M(CN)。这些纳米级析出相钉扎在晶界处,阻碍晶界滑移,抑制晶粒尺寸的长大,与图 2 相互印证,同时析出相均匀分布在晶界处,对位错运动起到有效的阻碍效果。从而进一步提高材料的强度。

3 结论

(1) 在 CoCrMo 合金中添加 N 可以有效提高材料的强塑性,材料的强塑性远高于应用指标要求。

(2) 添加 N (0.19%) 可有效细化晶粒尺寸,添加 N 后 CoCrMo 合金晶粒尺寸可达 10 ~ 11 级,比相同工艺条件下含 N (0.005%) 的 CoCrMo 合金高 2 ~ 3 级。

(3) 通过热加工处理,CoCrMo 合金中含有大量的形变位错,位错交互存在可大幅提高材料的强度。

参考文献

- [1] 王彩梅,周学宇,孙源,等.航空材料在外科植入物骨关节假体中的应用[J].材料工程,2007(3):58-61.
- [2] 饶洋,郑亮,刘晓功,等.碳含量对 CoCrMo 合金显微组织和拉伸性能的影响[J].材料工程,2009(5):14-16.
- [3] Chan FW, Bobyn JD, Mesley JB, et al. Engineering Issues and Wear Performance of Metal on Metal hip Implants[J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 1996, 333(11):96-107.
- [4] Shettlemore MG, Bundy KJ. Examination of in Vivo Influences on Bioluminescent Microbial Assessment of Corrosion Product Toxicity[J]. Biomaterials. 2001, 22(16):2215-2228.
- [5] Eiselstein LE, Proctor DM, Flowers TC. Trivalent and Hexavalent Chromium Issues in Medical Implants[J]. July 4-8, 2006. Materials Science Forum Vols, 2007.
- [6] 赵杰,朱世杰,李晓刚,等.高温合金一字航和工业动力用的高温材料[M].大连:大连理工大学出版社,1991:86-104.
- [7] 史胜凤,林君,周炳,等.医用钴基合金的组织结构及耐腐蚀性能[J].稀有金属材料及工程,2007,36(1):37-40.
- [8] 周炳,史胜凤,王小祥.医用 CoCrMoC 合金的组织结构及耐磨损性能[J].稀有金属材料及工程,2006,35(1):105-108.
- [9] Dobbs HS, Robertson JLM. The Incidence and Significance of Rub Marks on The Stem of Removed Total Hip Replacements[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1983, 17(1):83-89.
- [10] Ibrahim Purawardi, I Nyoman Gede Puteayasa, Fendy Rokhmanto, et al. Growth of ν -Co Phase on As-Cast Co-Cr-Mo Alloy Via 1 200 $^{\circ}\text{C}$ Solution Treatment: A Crystal Structure Investigation[J]. April 22, 2020. AIP Conference Proceedings, 2020.
- [11] Murat Isik, Mitsuo Niinomi, Ken Cho, et al. Microstructural Analysis of Biomedical Co-Cr-Mo Alloy Subjected to High-Pressure Torsion Processing[J]. Engineering Materials, 2014(616):263-269.
- [12] Ueki K, Kasamatsu M, Ueda K, et al. Precipitation During γ -Phase Transformation in Biomedical Co-Cr-Mo Alloys Fabricated by Electron Beam Melting[J]. Metals. 2020, 10(1):71-83.
- [13] 马玉喜.高氮奥氏体钢的韧性转变与层错能的关系[J].钢铁研究,2011,39(2):11-14.
- [14] 郑善举,郝晓东,洪益成,等.高氮不锈钢的奥氏体晶粒长大规律[J].材料热处理学报,2017,38(7):180-186.

孙国强(1987-),男,硕士(2014年昆明理工大学),工程师,2010年河南理工大学(本科)毕业,金属材料加工研究。
E-mail: sunguoqiang@cisri.com

收稿日期:2021-05-07