

冷却速率对钴铬钼合金微观组织及力学性能的影响

李伟东^{1, 2, 3}, 刘小涛¹, 刘义辉^{2, 3}, 张志正^{2, 3}, 王非^{2, 3}, 王哲^{2, 3}, 李宁¹

(1. 华中科技大学材料科学与工程学院, 湖北武汉 430074; 2. 中国船舶集团公司第七二五研究所, 河南洛阳 471000; 3. 洛阳双瑞精铸钛业有限公司, 河南洛阳 471000)

摘要: 钴铬钼合金具有较好的生物相容性及耐磨性, 是骨关节植入物用最广泛的金属材料。研究了1 150 °C保温2 h后空冷、风冷、水冷、气淬不同冷却速度的热处理工艺对钴铬钼合金材料组织与性能的影响。结果显示: 随着冷却速度的提升, 钴铬钼合金中的碳化物强化相更为细小、更为弥散地分布于基体中, 材料强度及塑性均得到较大幅度提升。在真空条件下1 150 °C保温2 h, 氩气冷却冷速在150 °C/min条件下, 材料抗拉强度、屈服强度、伸长率分别达889 MPa、585 MPa、13%。

关键词: 钴铬钼合金; 热处理; 冷却速度; 真空气淬

骨关节(髋关节、膝关节)连接人体的躯干与下肢, 支撑人体的主要重量, 参与走路、移动、蹲坐等动作, 在日常生活中扮演着相当重要的角色^[1]。近二十年以及今后几十年里人类老龄化程度日趋严峻, 而关节退行性骨关节病是老年人的常见疾病, 关节置换是治疗关节退行性和创伤后疾病的一种行之有效的办法^[2-3], 国内骨关节假体的市场年复合增长率达20%左右, 同时翻修手术量也将快速增长^[4]。因此, 人工关节产品以及置换技术已经成为了21世纪初期最具前景的多学科相互交叉的新技术、新产业^[3, 5-7]。

在金属材料范围内, 与TC4钛合金以及不锈钢相比, 钴基合金的弹性模量与人体骨骼更接近, 可以减轻金属植体与骨组织之间的机构不适应。更重要的是, 钴基合金具有良好的耐热性和耐腐蚀性^[8], 在人体中能始终维持钝态, 超级耐人体组织液的腐蚀性, 患者可以终身不换。因此, 钴基合金得到了众患者的青睐^[9-10]。

钴铬钼合金植入物在人体内会自发形成一层被动氧化膜, 具有一定的稳定性, 有助于增强其在人体内的耐蚀性能(比不锈钢高40倍)。除此之外, 钴铬钼合金具有良好的强塑性、抗磨损、耐疲劳和生物相容性, 是主要的人工骨关节(髋关节、膝关节)中常用的金属植入物材料^[11-15]。

ASTM F75及YY 0117.3(外科植入物-骨关节假体锻、铸件-钴铬钼合金铸件)标准中钴铬钼合金中的碳含量范围较宽, 其上限为0.35%^[16]。钴铬钼合金可以在不同的条件下使用, 主要取决于它们的起始成分(例如低或高碳含量), 制造条件(例如铸造, 锻造或粉末冶金)和随后的热处理(固溶热处理, 热等静压或烧结), 这些热处理也取决于时间和温度。钴、铬、钼等合金元素均为强碳化物形成元素, 不同的热处理制度对钴铬钼合金中碳化物的组织形态及性能产生明显的影响^[14, 17]。同时为了提升钴铬钼合金的综合性能, 合金中往往会添加一定含量的氮元素, 氮元素易与合金中的元素形成氮化物, 氮化物在不同的热处理条件下呈现不同的组织形态及分布, 对合金性能具有显著的影响^[18]。本文主要研究了不同的热处理冷却速度对铸造钴铬钼合金组织及性能的影响。

作者简介:

李伟东(1985-), 男, 高级工程师, 主要研究方向为钛及钴基合金开发及应用。E-mail: liweidong589@163.com

通讯作者:

李宁, 男, 教授。E-mail: hslining@hust.edu.cn

中图分类号: TG144;

TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

08-1083-06

收稿日期:

2023-09-13 收到初稿,
2023-11-02 收到修订稿。

1 试验材料及试验方案

1.1 试验材料

本试验所需铸态钴铬钼合金材料为 $\phi 15$ mm铸棒，

该铸棒采用50 kg真空感应熔炼炉制备，经检测其化学成分符合YY0117.3-2005的技术要求，其化学成分如表1所示。

表1 钴铬钼合金化学成分

Table 1 Chemical composition of cobalt-chrome-molybdenum alloy

w_B /%

C	N	Cr	Mo	Ni	Fe	Mn	Si	Co
0.220	0.110	27.64	5.75	0.046	0.029	0.22	0.685	余量

1.2 试验方案

将采用真空感应熔炼炉所制备的钴铬钼合金铸棒分为A、B、C、D、E、F组。热等静压（HIP）及热处理参数如表2所示。其中，A组为铸态、B组为HIP态、C组为经HIP处理后的热处理空冷态（大气条件下保温后，从炉腔中取出放入空气中自然冷却）、D组为经HIP处理后的热处理风冷态（大气条件下保温后，从炉腔中取出放入空气中，采用风扇吹风冷却）、E组为经HIP处理后的热处理水冷态（大气条件下保温后，从炉腔中取出放入冷却水中冷却）、F组为经HIP处理后的真空热处理气淬态（经真空保温后，采用氩气快速冷却，真空热处理及氩气淬火主要为了防止钴铬钼合金的表面氧化以及表面吸氮导致的表面硬化及脆化）。

采用100 kN材料试验机（MTS E45.105）分别对六

种不同状态的钴铬钼合金进行室温拉伸性能测试，拉伸样尺寸如图1所示。同时采用ZEISS Observer.Z1m 金相显微镜、Quanta650 扫描电子显微镜、Genesis X-射线能谱仪观察不同状态钴铬钼合金组织状态及分布，并观察拉伸试样的断口形貌。

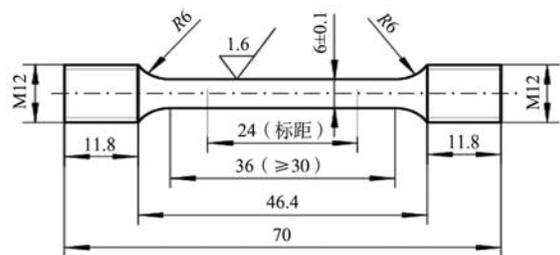


图1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Sizes of tensile specimens

表2 试验方案
Table 2 Experimental scheme

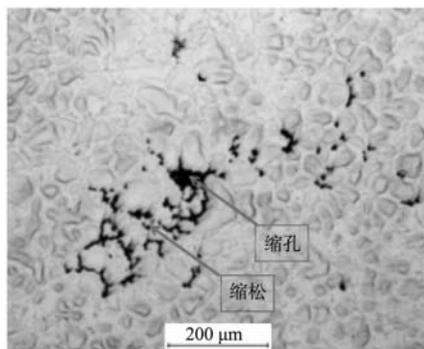
方案	温度及保温时间	冷却方式	备注
A	—	铸态	—
B	—	热等静压态	
C		空冷	
D	1 150 °C+2 h	风冷	HIP (1 170 °C+140 MPa+4 h)
E		水冷	
F		真空气淬	

2 试验结果及分析

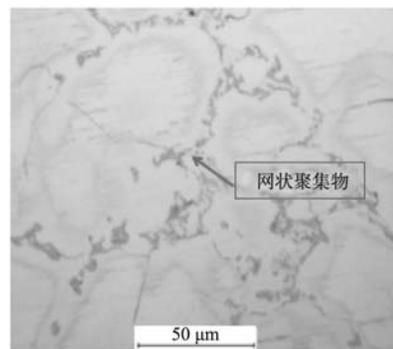
2.1 冷却方式对钴铬钼合金组织的影响

图2为铸态的钴铬钼合金试棒的显微组织，图2a显示铸态试棒内部存在明显的铸造缩孔缩松缺陷。图2b显示钴铬钼合金铸态试棒晶界处存在较多的析出物，在晶界处团聚形成网状聚集物。

图3为经热等静压处理后的钴铬钼合金试棒的显微组织，图3a显示试棒经热等静压，其铸态条件下内部



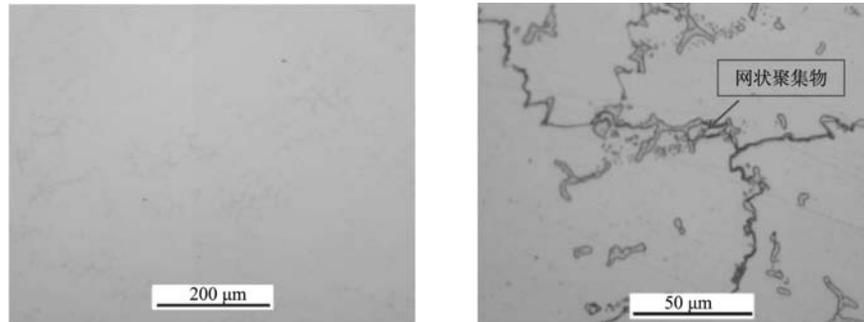
(a) 显微组织，低倍



(b) 显微组织，高倍

图2 铸态金相组织

Fig. 2 As-cast metallographic structure



(a) 显微组织, 低倍

(b) 显微组织, 高倍

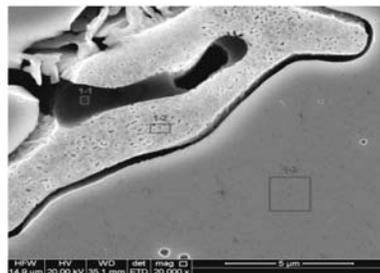
图3 热等静压态金相组织

Fig. 3 Metallographic structure of HIP state

存在的疏松缺陷被压合, 内部无明显的铸造缺陷, 组织较为致密。图3b显示热等静压态试棒晶界处仍存在较多网状聚集物, 该类颗粒状聚集物主要为 $Cr_{23}C_6$ 析出物, 该类碳化物固溶于基体中则是钴基合金的主要强化相^[9], 析出于晶界处并聚集成网状则对合金的力学性能产生不利影响。图3热等静压态钴铬钼合金与图2铸态钴铬钼合金相比其晶界处颗粒聚集碳化物略有减少, 但并不明显。图4为热等静压态钴铬钼合金显微组织及能谱分析, 图4中1-1标记处硅含量较多并聚集形成块状; 1-2标记处为晶界析出物, 通过能谱分析, 该类

析出物中具有较高含量的碳; 1-3标记处为基体, 通过能谱检测分析显示基体中无明显碳存在, 由此也进一步印证了该晶界析出物主要为碳化物。

图5为1 150 °C保温2 h后不同冷却速度下的钴铬钼合金组织, 它是由面心立方钴基固溶体 γ 相和分布在晶粒边界的碳化物组成^[9]。与图2、图3铸态及热等静压态相比, 空冷及气淬条件下钴铬钼试棒冷却速度较快, 钴铬钼合金组织中碳化物在快冷的情况下更容易固溶于基体中, 因此晶界处的碳化物析出量相对较少且较为分散, 未形成聚集的脆性碳化物相, 如图6、图



(a) 组织

元素	wt%	at%	元素	wt%	at%	元素	wt%	at%
C	0.232	06.54	C	04.45	18.93	Si	01.63	03.33
O	16.25	34.40	Si	02.27	04.13	Mo	07.78	04.66
Si	20.97	25.29	Mo	27.06	14.42	Cr	28.12	31.07
Mo	15.05	05.31	Cr	43.77	43.04	Mn	0.63	0.66
Cr	30.70	20.00	Co	22.46	18.48	Co	61.84	60.28
Co	14.71	08.45	—	—	—	—	—	—
1-1处			1-2处			1-3处		

(b) 成分

图4 热等静压态合金显微组织及成分

Fig. 4 Microstructure and composition of the HIP state alloy

7所示。经能谱检测分析晶界及基体中均未检测出碳化物含量, 说明碳化物固溶于基体中, 较为细小且分散。由于细小的碳化物强化相固溶于基体中, 有效地起到强化合金作用。因此, 随着热处理冷却速率的提升, 合金的综合力学性能得到了显著改善, 如表3所示。

2.2 冷却速率对钴铬钼合金力学性能的影响

表3中方案A为铸态钴铬钼合金, 经力学性能测试该状态下钴铬钼合金材料屈服强度及伸长率均较低, 不能满足行业标准要求, 材料抗拉强度略高于行业标准要求, 主要是由于铸态合金内部存在缩孔及

表3 不同热处理冷却速度下钴铬钼合金力学性能
Table 3 Mechanical properties of cobalt-chrome-molybdenum alloys at different heat treatment cooling rates

方案	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	伸长率/%
标准	≥665	≥450	≥8
A (铸态)	676	424	4
B (静压态)	817	590	5.5
C (空冷态)	807	558	8.5
D (风冷态)	887	586	12
E (水冷态)	945	595	14.5
F (气淬态)	889	585	13

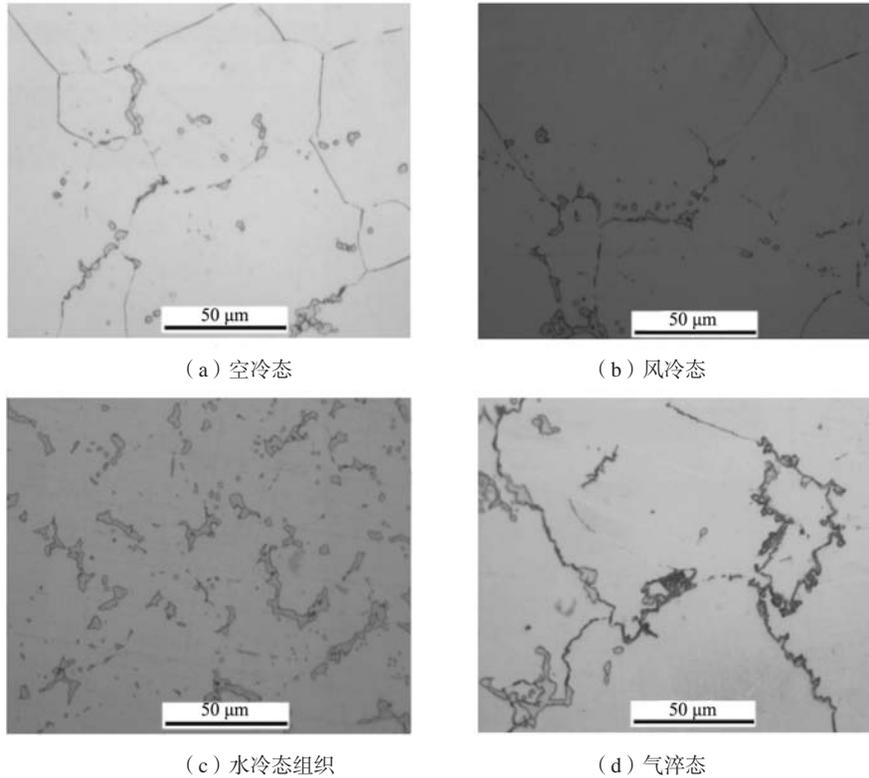


图5 不同热处理冷却速度下钴铬钼合金金相组织

Fig. 5 Metallographical structures of cobalt-Cr-Mo alloys at different heat treatment cooling rates

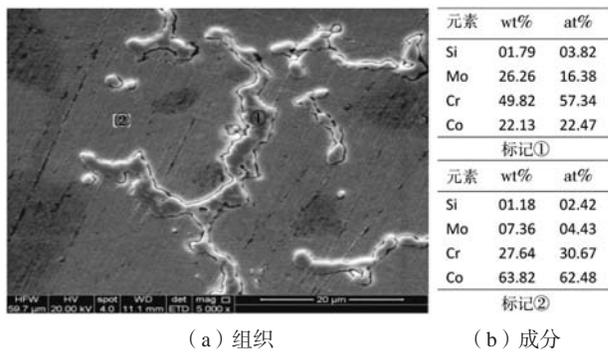


图6 水冷态钴铬钼合金显微组织及成分

Fig. 6 Microstructure and composition of water-cooled cobalt-chromium-molybdenum alloy

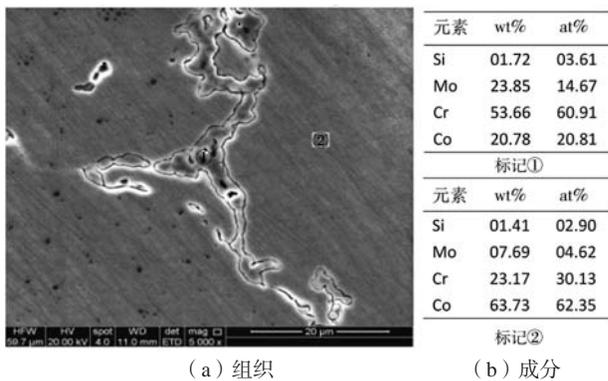


图7 气淬态合金显微组织及成分

Fig. 7 Microstructure and composition of gas-quenched alloy

疏松情况，如图2a所示，同时晶界处所形成的颗粒状聚集物（图2b）进一步恶化了钴铬钼合金性能。表3中方案B为钴铬钼合金试棒经HIP处理，其抗拉强度较铸态相比提升达20.8%，屈服强度及伸长率较铸态分别提升39.1%、37.5%，提升效果较为明显，主要是由于钴铬钼合金内部存在的微小缩孔及疏松在高温高压下得到了压合，致使合金内部更为密实（图3a），经HIP处理，钴铬钼合金的强度及塑性得到了提升，但合金的伸长率仍然不能满足行业标准要求。表3中方案C为钴铬钼合金试棒经HIP及1 150 °C保温2 h处理后放入空气中进行自然冷却，所获得的材料力学性能与铸态相比得到明显提升，满足行业标准中性能指标要求。表3中方案D为钴铬钼合金试棒经HIP及1 150 °C保温2 h处理后放入空气中进行风扇吹风冷却，所获得的材料力学性能较铸态、热等静压态及空冷状态又得到了进一步的提升。表3中方案E为钴铬钼合金试棒经HIP及1 150 °C保温2 h处理后放入水中进行水冷处理，所获得的材料抗拉强度（945 MPa）、屈服强度（595 MPa）及伸长率（14.5%）均为最高，较铸态分别提升了39.8%、40.3%、262.5%。表3中方案F为钴铬钼合金试棒经HIP及在真空下1 150 °C保温2 h处理后，充氦气快速冷却（冷却速度达150 °C/min），所获得的材料抗拉强度、屈服强度、伸长率分别为889 MPa、585 MPa、

13%，其综合力学性能远远高于行业标准指标要求。

从表3及图8可以看出，热等静压能够较大幅度提高钴铬钼合金材料的抗拉强度及屈服强度，同时对材料塑性也有一定程度的提升。热处理制度（1 150℃保温2 h）条件下，不同的冷却速率对钴铬钼合金碳化物分布具有重要影响，随着冷却速率的提升钴铬钼合金中碳化物的强化相更为细小且弥散分布于基体，弥散分布的碳化物对材料的抗拉强度、屈服强度及伸长率的提升也更加明显。

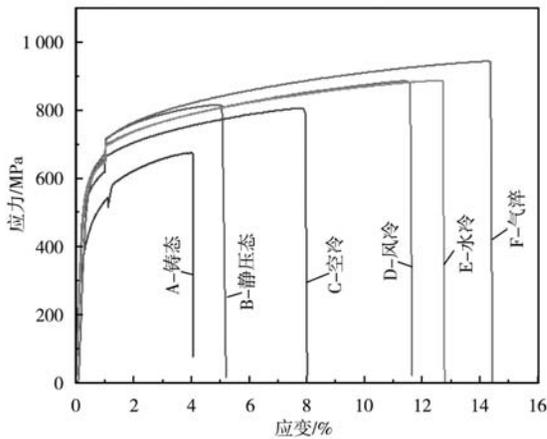
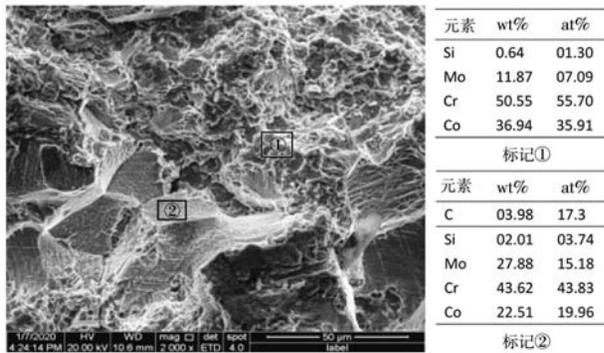


图8 不同状态下钴铬钼合金应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of the cobalt-chrome-molybdenum alloys under different states

2.3 拉伸试样断口形貌分析

图9为热等静压态拉伸试样断口形貌，具有较多的解理台阶，断裂韧窝较少。能谱分析显示在解理台阶

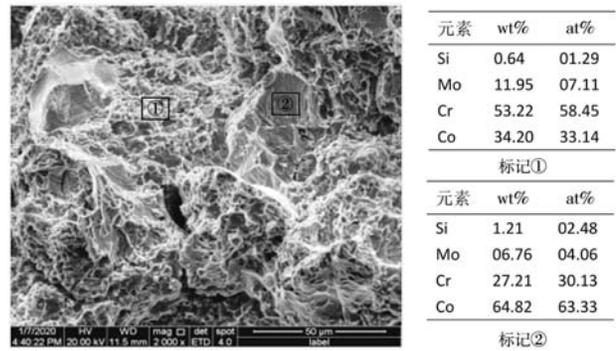


(a) 断口形貌 (b) 成分

图9 热等静压态拉伸试样断口形貌及成分

Fig. 9 Fracture morphology and composition of the HIP state specimen

面（红色标记区域）发现具有较多的碳含量以及硅含量，由此可知形成该解理台阶的主要原因是碳化物脆性相，因此拉伸过程中表现出较差的塑性。图10为气淬态拉伸试样断口形貌，该形貌同样具有解理台阶，但较图9明显减少，韧窝情况也较为明显。能谱分析显示在该小的解理台阶面上未发现碳元素，气淬冷却速度快使碳化物强化相以细小的形态分布于基体中，因此在基体韧窝处也未发现有碳元素的存在，该显示与图5d以及图7相吻合，同时与表3中气淬态钴铬钼合金的拉伸性能相符合。



(a) 断口形貌 (b) 成分

图10 气淬态试样断口形貌及成分

Fig. 10 Fracture morphology and composition of gas-quenched specimen

3 结论

(1) 热等静压工艺（1 170℃+140 MPa+4 h）对钴铬钼合金致密化具有较为明显的效果，合金的铸造疏松缺陷得到有效压合，抗拉强度、屈服强度及伸长率提升均较为明显。

(2) 碳化物对钴铬钼合金的力学性能具有较大的影响，碳化物聚集在晶界时，合金的强度及塑性均相对较差，碳化物以细小的状态分布于基体中能够大幅提升合金的力学性能。

(3) 热处理工艺（1 150℃+2 h）冷却速度对钴铬钼合金中碳化物的析出具有至关重要的作用，随着冷却速度的增加，碳化物析出量减少，合金综合力学性能提高。真空气淬热处理（1 150℃+2 h）冷却速度150℃/min条件下，钴铬钼合金材料抗拉强度、屈服强度、伸长率分别为889 MPa、585 MPa、13%，较好地满足行业指标要求。

参考文献:

- [1] 李婷芳, 鲍培玮, 邢书明, 等. 钴铬钼合金股骨头液态模锻的数值模拟 [J]. 常州大学学报 (自然科学版), 2023, 35 (2): 10-16.
- [2] DAHLSTRAND H, STARK A, ANISSIAN L, et al. Elevated serum concentrations of cobalt, chromium, nickel, and manganese after metal-on-metal alloarthroplasty of the hip: a prospective randomized study [J]. The Journal of Arthroplasty, 2009, 24 (6): 837-845.
- [3] KARPUSCHEWSKI B, DÖRING J. Influence of the tool geometry on the machining of cobalt chromium femoral heads [J]. Procedia CIRP, 2016, 49: 67-71.
- [4] HAZLEHURST K B, WANG C J, STANFORD M. The potential application of a cobalt chrome molybdenum femoral stem with functionally graded orthotropic structures manufactured using laser melting technologies [J]. Med Hypotheses, 2013, 81 (6): 1096-1099.
- [5] 林莺莺, 唐志今, 林海, 等. 钴铬钼合金的精密锻造工艺研究 [J]. 航空材料学报, 2011, 31 (z1): 19-21.
- [6] 王耕春, 周向东, 浦益龙, 等. 一种钴铬钼超合金棒材的成型方法: CN106676444A [P]. 2017-01-06.
- [7] 张勇, 卢秉恒. 多孔钴铬钼合金的上压渗流铸造工艺研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2005, 29 (6): 30-33.
- [8] 尉念伦, 孙世清. 金属注射成形用钴铬钼粉末的制备 [J]. 河北工业科技, 2021, 38 (1): 1-6.
- [9] 乔镇, 贺娟, 黄永玲, 等. 钴铬钼多孔关节烧结工艺的研究 [J]. 材料工程, 2011 (6): 48-51.
- [10] 王超, 张郁亭, 周志坚, 等. 钴铬钼医用合金增氮工艺 [J]. 铸造设备与工艺, 2022 (5): 46-48.
- [11] 李景曼. 钛基熔覆钴铬钼粉的工艺优化及其耐磨性研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
- [12] 于昂, 李超, 孟宇, 等. 钴铬钼合金棒材制备技术研究 [J]. 军民两用技术与产品, 2015 (12): 183-184.
- [13] BARON S, AHEARNE E. Fundamental mechanisms of chip formation in orthogonal cutting of medical grade cobalt chromium alloy (ASTM F75) [J]. CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 2018, 23: 54-63.
- [14] MANTHE J, CHENG K Y, BIJUKUMAR D, et al. Hip implant modular junction: the role of CoCrMo alloy microstructure on fretting-corrosion [J]. J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2022, 134: 105402.
- [15] FLEMING T J, KAVANAGH A, DUGGAN G. The effect of melt temperature on the mechanical properties of cast ASTM F75 CoCrMo alloy as explained by nitrogen and oxygen content [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9 (5): 9479-9486.
- [16] ZAMAN H A, SHARIF S, KIM D W, et al. Machinability of cobalt-based and cobalt chromium molybdenum alloys-a review [J]. Procedia Manufacturing, 2017, 11: 563-570.
- [17] LI H, WANG M, LOU D, et al. Microstructural features of biomedical cobalt-chromium-molybdenum (CoCrMo) alloy from powder bed fusion to aging heat treatment [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 45: 146-156.
- [18] CAWLEY J, METCALF J E P, JONES A H, et al. A tribological study of cobalt chromium molybdenum alloys used in metal-on-metal resurfacing hip arthroplasty [J]. Wear, 2003, 255 (7-12): 999-1006.

Effect of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Properties of Cobalt-Chrome-Molybdenum Alloy

LI Wei-dong^{1,2,3}, LIU Xiao-tao¹, LIU Yi-hui^{2,3}, ZHANG Zhi-zheng^{2,3}, WANG Fei^{2,3}, WANG Zhe^{2,3}, LI Ning¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039, Henan, China; 3. Luoyang sunrui Titanium Precision Casting Co., Ltd., Luoyang 471000, Henan, China)

Abstract:

Cobalt-chromium-molybdenum alloy is the most widely used metallic material for bone and joint implants owing to its outstanding biocompatibility and wear resistance. In this work, the impacts of heat treatment processes with different cooling rates of air cooling, air blast cooling, water cooling, air quenching after treated with the regime of 1150 °C for 2 h on the microstructures and mechanical properties of cobalt-Cr-Mo alloys were studied. The results demonstrated that with the increase of cooling rate, the carbide strengthening phases of the Co-Cr-Mo alloys became markedly finer and more dispersive in the matrixes, and both the strength and plasticity of the material were remarkably enhanced. Under the conditions of keeping 1150 °C for 2 h in vacuum and the argon cooling rate of 150 °C/min, the tensile strength, yield strength and elongation of the specimen reached 889 MPa, 585 MPa and 13%, respectively.

Key words:

cobalt-chrome-molybdenum alloy; heat treatment; cooling rate; vacuum gas quenching