

热处理对选区激光熔化 CoCrW 合金组织及显微硬度的影响

尹燕^{1*}, 康平¹, 肖梦智², 张瑞华^{2,3}, 路超², 张圆¹, 屈岳波^{2,3}

¹兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

²钢铁研究总院, 北京 100081;

³阳江市五金刀剪产业技术研究院, 广东 阳江 529533

摘要 采用选区激光熔化(SLM)技术制备了成形良好的块状 CoCrW 合金,研究了热处理工艺对 CoCrW 合金相组成、组织及显微硬度的影响。通过 JMATPro 软件模拟计算了 CoCrW 合金的平衡相图;利用 X 射线衍射分析仪、扫描电子显微镜、显微硬度计对热处理前后合金的相组成、组织、显微硬度进行了测试。结果表明:SLM 制备的原始试样主要由 γ 相以及少量 ϵ 相组成,热处理后大量的 γ 相转变为 ϵ 相,且有块状、条状析出相产生;在较低的热处理温度下,熔合线处析出相的尺寸较大,与其他部位的区别比较明显;随着热处理温度升高,晶粒长大,晶界处析出相(δ 相)长大,且与熔合线处的差别减小;热处理后,CoCrW 合金的显微硬度有所降低,其中 1100 °C 水冷试样硬度的降幅最大。

关键词 激光技术;选区激光熔化;热处理;显微组织;显微硬度

中图分类号 TG146.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.1002002

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Microhardness of CoCrW Alloys Processed by Selective Laser Melting

Yin Yan^{1*}, Kang Ping¹, Xiao Mengzhi², Zhang Ruihua^{2,3}, Lu Chao²,
Zhang Yuan¹, Qu Yuebo^{2,3}

¹State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China;

²Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

³Yangjiang Hardware Knife Cut Industrial Technology Research Institute, Yangjiang, Guangdong 529533, China

Abstract Well formed bulk CoCrW alloys are fabricated by selective laser melting (SLM) and the effect of the heat treatment process on the phase composition, microstructure, and microhardness of the CoCrW alloy is studied. The equilibrium phase diagram of CoCrW alloy is simulated and calculated by JMATPro software, and the X-ray diffractometer, scanning electron microscopy, and microscopic hardness tester are used to test the phase composition, microstructure, and microhardness of the CoCrW alloy before and after heat process. Results show that the original SLM sample mainly comprises γ phase and a trace amount of ϵ phase. After heat treatment, a large portion of γ phase is transformed into ϵ phase, and the lump- and strip-like precipitate phases are produced. The size of the precipitated phase at the fusion line is large under low temperature heat treatment, and it is clearly different from those of other regions. The grain boundary and grain size of the precipitated δ phase grow with the increasing heat treatment temperature. Simultaneously, the difference in the precipitated phase size at the fusion line decreases. The microhardness of the CoCrW alloy decreases after heat treatment, especially for heat treatment at

收稿日期: 2019-04-11; 修回日期: 2019-05-08; 录用日期: 2019-05-22

基金项目: 阳江市五金刀剪与镍合金产业增材制造技术创新平台建设资助项目(2015B020221002)、广东省“扬帆计划”引进创新创业团队专项资助项目(2015YT02G090)、广东省高端刀剪增材制造(3D 打印)工程技术研究中心资助项目(509153168061)、阳江市五金刀剪产业技术研究院新型研发机构资助项目(611229498090)

* E-mail: yinyan@lut.cn

1100 °C followed by water cooling.

Key words laser technique; selective laser melting; heat treatment; microstructure; microhardness

OCIS codes 140.3390; 350.3850

1 引 言

选区激光熔化(SLM)是直接成形零件的主流增材制造技术之一,近年来发展十分迅速^[1],它基于分层制造、层层叠加的原理,利用三维计算机辅助设计软件,采用高能量激光束逐层熔化金属粉末来实现三维实体零件,产品一般无需后续处理或者仅需抛光或简单的表面处理后即可使用^[2-5]。对于形态高度复杂的产品,SLM 技术具有较强的优势^[6]。

在生物医疗领域,由于个体差异性,产品的定制性极强,SLM 则可以很好地应用于该领域,如 SLM 打印义齿及人造骨骼等^[7]。CoCr 合金具有良好的耐腐蚀性、生物相容性及力学性能,已在生物医疗领域有很多应用,如采用 CoCrMo 合金制作的髌关节和膝关节,以及滑动部位的股骨头和髌臼杯^[8-9]。此外,钴铬系列合金中的高温合金具有良好的耐高温性,较好的红硬性,同时具有较高的强度等^[10-11],已被广泛用于航空航天器材的生产。

SLM 成形零件通常存在很多缺陷,如:层间搭接不良、裂纹、夹杂、气孔等,此外,成形件还存在热应力较大、延伸率低等问题^[12],通常需要通过热处理来优化 SLM 成形件的性能。黄永玲^[13]研究了热处理对铸造 CoCr 合金性能的影响,并给出了推荐的热处理制度:1100 °C 固溶处理+600 °C/2 h 时效处理或 1240 °C/1 h 高真空退火;张国庆

等^[14]研究了热处理对 SLM 成形 CoCrMo 合金性能的影响,认为 1200 °C 退火和炉冷可使合金具有较高的延伸性;许建波等^[15]研究了 SLM 及热处理工艺对 CoCr 合金力学性能的影响,认为热处理可有效提高试样的硬度、抗拉强度及延伸率等性能;Mantrala 等^[16]研究了热处理对增材制造 CoCrMo 微观结构、摩擦学性能和电化学性能的影响;Mengucci 等^[17]研究了热处理对激光烧结 CoCrMoW 生物医用合金组织和力学性能的影响;Yamanaka 等^[18-19]研究了 C 含量以及 N 含量对铸造 CoCrW 合金组织转变的影响机理。目前,国内外开展热处理工艺对 SLM 成形 CoCrW 合金组织及力学性能影响的研究相对较少,鉴于此,本课题利用 SLM 的方法制备了医用 CoCrW 合金块状试样,利用 JMATPro 软件进行热力学计算,并推测析出相的种类;分析了热处理工艺对组织变化及析出相出现位置、大小的影响;此外,从微观角度分析了影响合金硬度的原因。

2 试验材料及方法

2.1 试验材料

以采用射频等离子球化设备制备的 CoCrW 合金粉末为原料进行试验,合金粉末的粒度范围为 10~65 μm,球形度为 92%。表 1 为合金粉末的成分,图 1 为合金粉末的形貌。

表 1 CoCrW 粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of CoCrW powder

Element	Cr	W	Mo	Si	O	N	C	Co
Mass fraction /%	27.88	7.56	6.75	0.42	0.046	0.024	0.007	Bal.

2.2 SLM 工艺

采用广东汉邦激光科技有限公司与阳江市五金刀剪产业技术研究院共同研发的 M280 型 SLM 设备制备 CoCrW 合金块状试样,SLM 设备中的激光器采用 IPG500W 型单模光纤激光器。SLM 成形参数为本课题组前期多次试验后确定的针对

CoCr 合金的最优工艺参数^[20],如表 2 所示。

保护气体选用氩气,成形仓内氧气的体积分数保持在 100×10^{-6} 以下,成形前将基板预热至 80 °C,扫描方式为 S 型正交扫描,在相同参数下成形多组尺寸均为 10 mm×10 mm×10 mm 的小方块。

表 2 SLM 主要工艺参数

Table 2 Main parameters of SLM

Laser power /W	Slice thickness /μm	Scanning interval /μm	Scanning speed / (mm·s ⁻¹)	Spot diameter /mm
350	30	70	1850	0.1

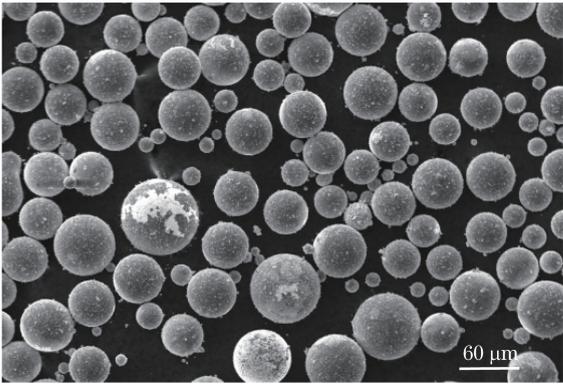


图 1 射频等离子球化 CoCrW 合金粉末的形貌

Fig. 1 Morphology of CoCrW alloy powder obtained by radio frequency plasma spheroidization

2.3 热处理工艺

对小方块进行固溶热处理,然后研究固溶温度和冷却方式对 CoCrW 合金物相、组织及显微硬度的影响。固溶时间为 1 h,具体热处理工艺分别为:1000 °C 水冷(WC)、1000 °C 随炉冷却(FC)、1100 °C 水冷(WC)、1100 °C 随炉冷却(FC),升温速率为 8 °C/min。

使用 100~3000 号砂纸将试样打磨成平直的光面,使用粒度为 2.5 μm 的油性抛光膏在抛光机上对试样进行抛光,待表面达到镜面状态后,使用王水(浓盐酸和浓硝酸体积比为 3:1 混合而成)进行腐蚀,最后将试样放在超声波清洗仪中进行清洗。使用 QUANTA FEG450 扫描电子显微镜(SEM)观察合金的显微组织,采用电镜自带的能谱仪(EDS)分析合金表面不同点的成分,采用 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。采用 HDX-1000 型显微硬度计进行显微硬度测试,加载砝码的质量为 200 g,加载时间为 10 s,取 9 个试样硬度值的算术平均值作为最终的硬度值。

JMATPro 软件具有稳定的热力学模型、准确的热力学数据基础、快速的计算能力及值得信赖的预测能力,因此在金属材料相图计算领域有广泛的应用^[21]。故本文采用该软件对所用合金的相图进行模拟计算,预测热处理过程中析出相的种类。

3 结果与分析

3.1 JMATPro 相图模拟分析

通过 JMATPro 7.0 软件对该合金的成分进行热力学计算。由于软件限制,同时 CoCrW 合金粉末中氧元素的含量极少,因此计算时不考虑氧元素

的影响。设定的温度范围是 200~1600 °C,步长为 5。计算结果如图 2 所示。

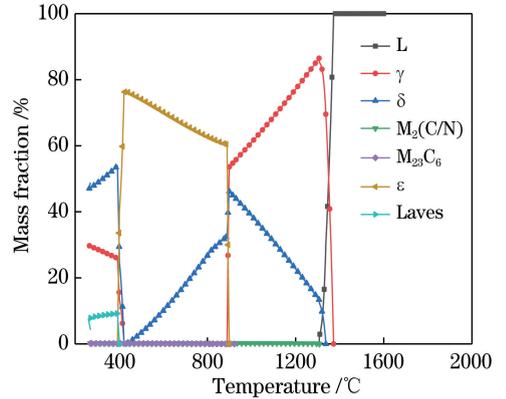


图 2 CoCrW 合金平衡相图的计算结果

Fig. 2 Calculation result of equilibrium phase diagram of CoCrW alloy

计算结果表明:合金在 1400 °C 以上时全为液相 L,低于 1372 °C 时,液相中逐渐析出 γ 相;在 900~1372 °C 时,合金中的物相主要是 γ 相、δ 相以及极少量的中间相,且随着温度降低,γ 相不断向 δ 相转化,γ 相含量逐渐减少,δ 相的含量持续增多;当温度低于 900 °C 以下时,δ 相和 γ 相不断地转化为 ε 相和少量的 M₂₃C₆、Laves 相。

通过分析软件计算结果可以发现,在 300 °C 时,各相元素的质量分数趋于稳定,如表 3 所示。在 1372 °C 时,面心立方晶体结构中的 γ 相开始从液相中析出,为 Co 的固溶体,并固溶了少量的 Cr、W、Mo 等溶质原子。ε 相为密排六方晶体结构,其析出温度为 900 °C,主要含有 Co、Cr 元素,并含有少量 Mo、Si、W 等元素。δ 相主要由 Co、Cr 元素组成,此外还有少量 W、Mo 元素。M₂(C/N)为中间相,会随着温度降低而逐渐转化为其他相。M₂₃C₆在 920 °C 开始析出,该相主要由 Cr 元素组成,对比初始液相成分可知,该相在形成时 Cr 元素会大量富集,Co 元素不断排出。此外,该相形成还需要有较多的 C 元素。Laves 相在 400 °C 开始析出,该相的主要元素为 W、Co,同时固溶了 Mo、Cr、Si 等元素。

3.2 XRD 物相分析

不同状态 CoCrW 合金的 XRD 图谱如图 3 所示。可见:热处理前,合金(SLM-AS)的 4 个强峰的衍射角分别为 43.5°、50.7°、74.7°、90.6°;热处理后出现了一个新相 ε,衍射角度为 46.6°;此外,热处理后,γ 相衍射峰的强度明显下降,ε 相衍射峰的强度明显升高。

表 3 300 °C 时 CoCrW 合金中各相的元素含量

Table 3 Content of each element in each phase of CoCrW alloy at 300 °C

Phase	Mass fraction / %						
	Co	Cr	W	Mo	Si	C	N
γ	98.09	1.77	0.05	0.05	0.04	<0.01	<0.01
ϵ	68.83	34.57	0.60	0.21	0.79	<0.01	<0.01
δ	45.82	47.76	3.46	2.96	<0.01	—	—
$M_{23}C_6$	3.29	71.24	0.06	20.28	—	5.13	—
Laves	37.21	0.93	48.57	10.52	2.77	—	—

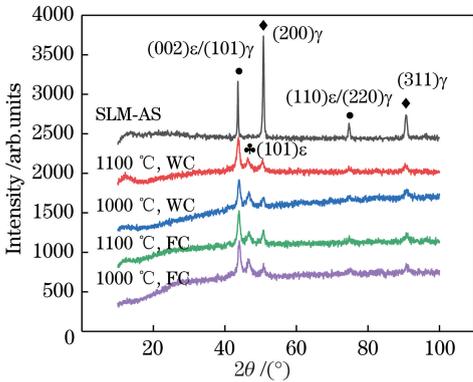


图 3 不同状态 CoCrW 合金的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of CoCrW alloy in different states

SLM 成形 CoCrW 合金的相组成主要为 γ 相和 ϵ 相,且原始试样中 γ 相衍射峰的强度明显高于 ϵ 相。在平衡结晶时, γ 相在 900 °C 以上是稳定相, ϵ 相在较低温度下为稳定相, γ 相通过马氏体相变转化为 ϵ 相^[22]。由于 SLM 成形过程中的冷速极大,大量的 γ 相来不及转变为 ϵ 相而被保留下来,因此

原始 SLM 试样中衍射峰的强度远高于 ϵ 相。

热处理后 CoCrW 合金中大量的 γ 相转变为 ϵ 相。结合计算平衡相图可知,低于 900 °C 时, δ 相、 γ 相不断地转化成 ϵ 相和少量的其他相。由于热处理温度较高,固溶时间较长,在冷却过程中相变有充足的条件,因此 XRD 谱中 γ 相和 ϵ 相的相对强度会发生变化,而热处理后有新的 ϵ 相的衍射峰出现,也说明了这一点。在 CoCrW 合金平衡相图中出现的其他相在 XRD 检测时未检测到,这可能与该相的数量有关。此外,热力学计算平衡相图中出现的相为平衡结晶时的结果,而实际的结晶过程受冷却速度的影响,液固两相中的成分不均匀,加之其他的复杂因素导致实际的结晶为非平衡结晶,因此平衡相图中的某些相可能不存在。

3.3 显微组织分析

图 4 为不同状态合金的 SEM 照片。图 4(a)是未经过热处理的原始 SLM 试样,该试样为典型的 SLM 组织,表面无裂纹、气孔等缺陷,表明 SLM 工

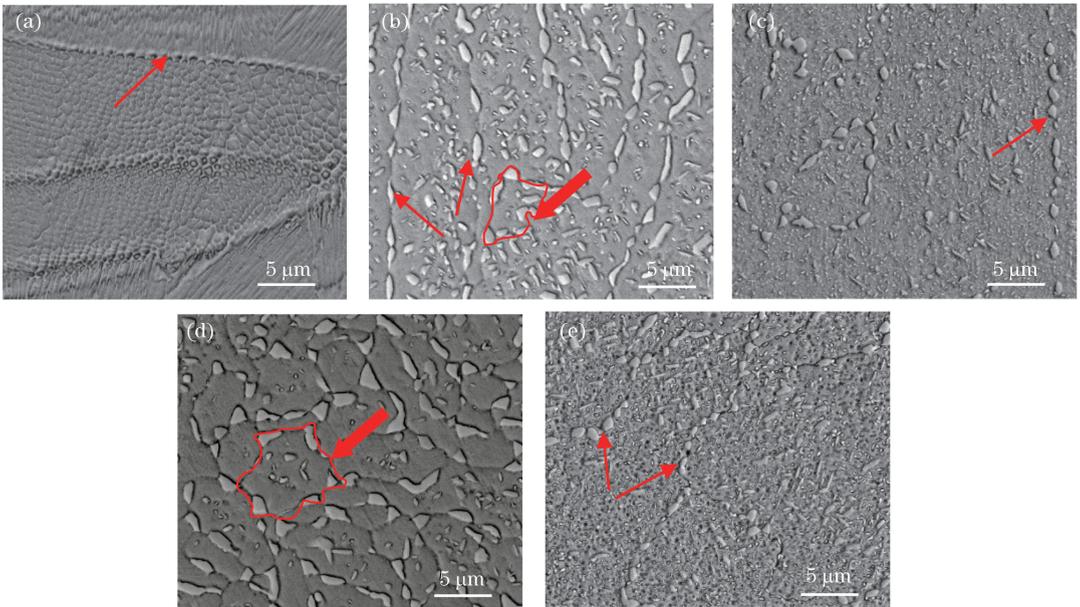


图 4 不同状态合金的 SEM 照片。(a) SLM-AS;(b) 1100 °C,WC;(c) 1000 °C,WC;(d) 1100 °C,FC;(e) 1000 °C,FC

Fig. 4 SEM photographs of alloy in different states. (a) SLM-AS; (b) 1100 °C, WC; (c) 1000 °C, WC;

(d) 1100 °C, FC; (e) 1000 °C, FC

艺参数优良。激光作用在粉末上,粉末受热熔化并快速冷却凝固,故组织大多为树枝、胞状结构,且非常细小,侧表面为鱼鳞纹状熔道。相邻熔道的余热及激光的重复扫描使得散热方向不同,以及其他因素的综合影响,导致晶粒的生长方向有所差异。

热处理之后,CoCrW合金试样侧表面的鱼鳞状熔道及细小的树枝、胞状结构组织消失,且有大量的块状、条状析出相出现。对比原始试样,认为图4中窄箭头所指的尺寸较大的析出相产生于熔池熔合线部位,而宽箭头所指为晶界部位。图4(c)、(e)所示的热处理试样在熔合线处的析出相较为较大,熔合线包围区域的晶粒均匀、密集、细小,同时晶粒的晶界不明显。图4(b)中的析出相出现在熔合线和晶界处,大小相似,熔合线包围区域的析出相大小不一,分布散乱,部分区域有较为明显的晶界。图4(d)所示的热处理试样有明显的晶界,且析出相沿晶界析出,晶内析出相的数量较少,而类似于其他热处理工艺下熔合线处的析出相则没有观察到。此外,热处理温度较高的试样,其析出相的尺寸更大。

熔合线是SLM过程中激光扫描形成的微熔池之间的结合处,由于激光的重复作用,热量在熔合线处聚集,散热方向复杂;此外,熔池形成过程中杂质元素等在熔池边界易于聚集,气孔、未熔化的粉末、夹杂等缺陷通常在熔合线附近出现,即熔合线处的晶格畸变更严重,原子排布处于较高的能量状态下,因此热处理过程中析出相更容易在熔合线处的晶粒中析出长大。在较低的温度和较快的冷速下,原子的迁移速度较慢,迁移时间较短,晶粒长大缓慢。因此固溶温度为1000℃的试样中晶界不明显,晶界处的析出相较小,整个熔合线包围区域的析出相细小、均匀、密集。

温度升高,原子迁移速率增大,迁移时间增加,晶粒长大,晶界边界清晰,同时晶界处的析出相长大,与熔合线处析出相的差异变小,难以分辨。因此,1100℃炉冷试样中未能观察到与其他试样类似的熔合线处的析出相。此外,多晶体中晶界处的原子排布会偏离平衡位置,使晶界处的能量升高,产生界面能,同时晶界处存在较多的晶体缺陷,原子堆积密度较低,迁移速率较高,扩散速率较大。在高温热处理的条件下,大量的溶质元素在晶界处聚集,在过冷条件下析出,而晶粒内部溶质元素的扩散速率较小,导致晶界处的析出相较晶内的析出相大,数量多。此外,温度越高,越有利于溶质原子的迁移,冷却时间就会越长,晶核形成后就会有充足的条件长

大,所以1100℃时较1000℃的析出相更大。

图5为1100℃水冷试样的EDS点分析结果, P_1 点为基体处的EDS点分析结果, P_2 、 P_3 点为析出相的EDS点分析结果。可以看出,与基体相比,析出相中的Co含量有所下降,Cr、W、Mo的含量有所增加。根据前面CoCrW合金平衡相图的计算结果可知,析出相有可能为 $M_{23}C_6$ 相、Laves相、 δ 相。 $M_{23}C_6$ 相的形成通常需要较高的C含量,且需要Cr元素大量富集,Co元素含量减少^[23],这与JMATPro软件计算该相形成时各元素含量的变化结果相似。能谱结果表明,析出相中的Cr元素虽有富集,但富集量较少,因此排除了析出相为 $M_{23}C_6$ 相。Yamanaka等^[18]通过研究C含量对铸造CoCrW合金的影响后发现:当C的质量分数小于1%时,CoCrW合金冷却到室温时的析出相主要为 δ 相和Laves相;当C的质量分数大于1%时,Laves相将转化为 $M_{23}C_6$ 相,同时由于析出相中的Cr含量高于周围基体中的Cr含量,所以Laves相被排除^[11],因此可推断 P_2 、 P_3 点析出相为 δ 相。

3.4 热处理对显微硬度的影响

图6为不同状态CoCrW合金的显微硬度变化图。原始SLM试样的平均显微硬度为528.2HV,热处理后显微硬度均有所下降。其中,1100℃水冷试样下降最多,平均硬度值为460.5HV,1000℃水冷、炉冷试样的平均显微硬度分别为509.3HV和501.1HV,1100℃炉冷试样的平均显微硬度为480.7HV。

由于SLM过程的冷却速度很大,大量的 γ 相被保留下来,且SLM试样的晶粒非常细小,相同体积内的晶粒数目相对较多,变形被分担到更多的晶粒中,因此可承担的变形更大;同时,晶粒细小、晶界曲折使得变形抗力增大。较大的过冷度使整个晶粒的晶格畸变严重,位错开动,晶粒变形阻力增大,宏观表现为试样的显微硬度较高。对于CoCr合金,温度达到900℃以上,面心立方的 γ 相为稳定相,而低温下密排立方的 ϵ 相为稳定相。热处理过程中,大量的 γ 相转变为 ϵ 相^[11]。密排六方的晶体结构相对于面心立方拥有较少的滑移系,故大量的 ϵ 相形成增加了基体的强度和硬度。另外,细晶在热处理过程中长大,细晶强化作用减弱的同时晶格畸变减弱,畸变能降低,使得晶体中的滑移系开动所需要的能量减少,宏观上表现为硬度、强度降低。1000℃水冷与1000℃炉冷试样的硬度相差不大,但均大于1100℃水冷和1100℃炉冷试样的硬度,

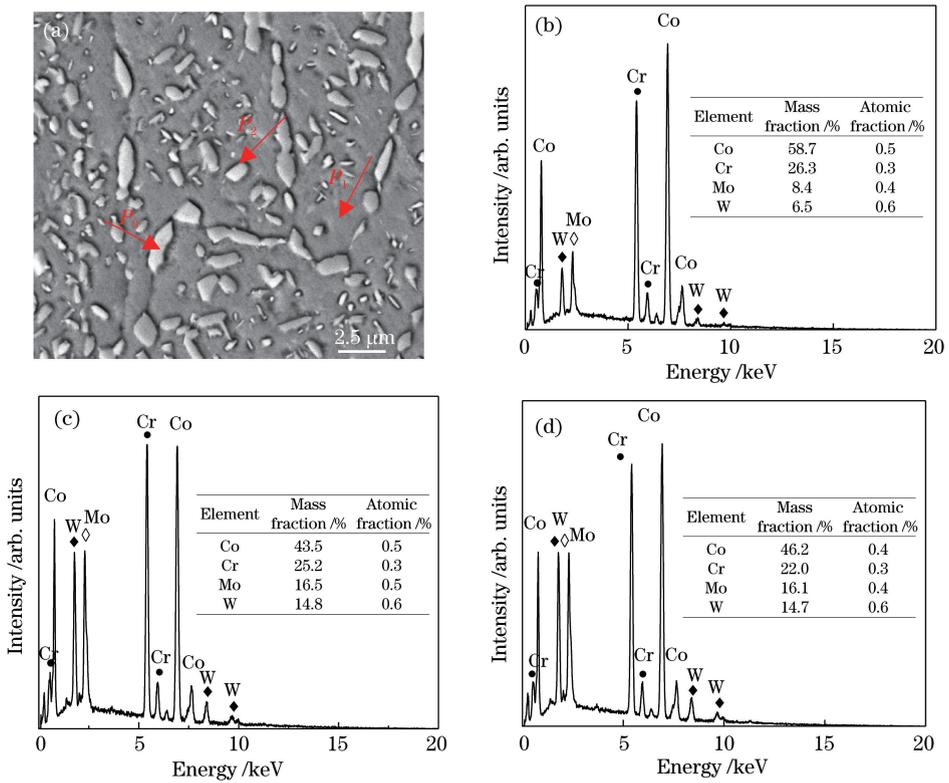


图 5 1100 °C 水冷 CoCrW 合金的 EDS 点分析结果。(a) 1100 °C 水冷试样的 SEM 照片；(b) P_1 点的 EDS 点分析结果；(c) P_2 点的 EDS 点分析结果；(d) P_3 点的 EDS 点分析结果

Fig. 5 EDS point analysis results of CoCrW alloy after 1100 °C WC. (a) SEM image of sample after 1100 °C WC; (b) EDS point analysis of P_1 ; (c) EDS point analysis of P_2 ; (d) EDS point analysis of P_3

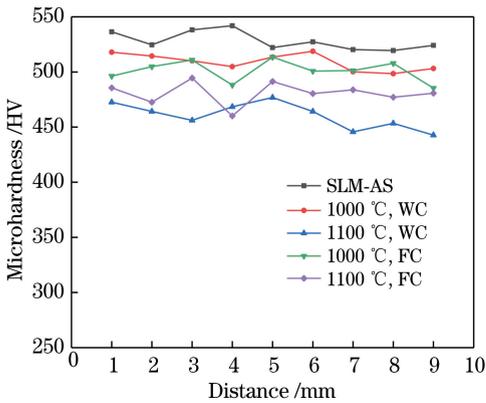


图 6 不同状态 SLM 试样的显微硬度

Fig. 6 Microhardness of SLM samples in different conditions

这是因为温度升高后,晶粒长大的速度加快,组织更加均匀,晶格畸变作用减弱, ϵ 相的强化作用小于温度的影响,故在 1100 °C 固溶处理的试样的硬度相比 1000 °C 固溶处理的小。而 1100 °C 炉冷试样的硬度比 1100 °C 水冷试样的硬度更大,是因为水冷的冷速快,相应的 γ 相保留得更多,同时 ϵ 相的强化作用大于晶粒长大及晶格畸变能下降的作用。

4 结 论

采用 SLM 技术制备了 CoCrW 块状试样,研究了热处理工艺对 CoCrW 合金相组成、组织及显微硬度的影响,并得到以下结论:1)通过 SLM 制备的 CoCrW 合金为典型的 SLM 组织;热处理之后,CoCrW 合金侧表面的鱼鳞状熔道及细小树枝、胞状结构组织消失;在不同的热处理温度下,大量的块状、条状析出相产生的位置不同,但由于熔合线部位晶粒的畸变更加严重,且原子排布处于较高的能量状态下,因此热处理过程中析出相最先在熔合线处的晶粒中析出长大。2)利用 JMATPro 软件对 CoCrW 合金成分进行相图模拟分析,同时利用软件分析了 300 °C 时合金平衡组织的相组成,并分析了各相形成时各元素的含量;结合 EDS 实验结果分析得出析出相为 δ 相。3)SLM 制备的 CoCrW 合金的物相主要为 γ 相以及少量的 ϵ 相,而热处理后,大量的 γ 相转化成 ϵ 相;热处理后合金的硬度有所降低,降低的程度是由晶粒长大、成分均匀化、晶格畸变减弱及 ϵ 强化相数量增加等因素的综合作用决定的。

参 考 文 献

- [1] Zhang W Q, Zhu H H, Hu Z H, *et al.* Study on the selective laser melting of AlSi10Mg [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(8): 918-926.
张文奇, 朱海红, 胡志恒, 等. AlSi10Mg 的激光选区熔化成形研究[J]. *金属学报*, 2017, 53(8): 918-926.
- [2] Ma T, Liu T T, Liao W H, *et al.* Fatigue properties of Ti-6Al-4V produced by selective laser melting[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(11): 1102012.
马涛, 刘婷婷, 廖文和, 等. 激光选区熔化成形 Ti-6Al-4V 疲劳性能研究[J]. *中国激光*, 2018, 45(11): 1102012.
- [3] Wei J, Li Y L, He Y L, *et al.* Influence of Hastelloy-X powder composition on anisotropic forming performance of selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(12): 1202011.
魏菁, 李雅莉, 何艳丽, 等. Hastelloy-X 粉末成分对激光选区熔化成形各向成形性能的影响[J]. *中国激光*, 2018, 45(12): 1202011.
- [4] Calignano F. Design optimization of supports for overhanging structures in aluminum and titanium alloys by selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2014, 64: 203-213.
- [5] Yadroitsev I, Smurov I. Selective laser melting technology: from the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape [J]. *Physics Procedia*, 2010, 5: 551-560.
- [6] Yin Y, Liu P Y, Lu C, *et al.* Microstructure and tensile properties of selective laser melting forming 316L stainless steel [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2018, 39(8): 77-81.
尹燕, 刘鹏宇, 路超, 等. 选区激光熔化成形 316L 不锈钢微观组织及拉伸性能分析[J]. *焊接学报*, 2018, 39(8): 77-81.
- [7] Xu J B, Zhang Q M, Guo L, *et al.* The study of technology and properties of selective laser melting in prosthodontics [J]. *Applied Laser*, 2017, 37(1): 42-50.
许建波, 张庆茂, 郭亮, 等. 口腔修复中选区激光熔化工艺及性能研究[J]. *应用激光*, 2017, 37(1): 42-50.
- [8] Bettini E, Eriksson T, Boström M, *et al.* Influence of metal carbides on dissolution behavior of biomedical CoCrMo alloy: SEM, TEM and AFM studies [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(25): 9413-9419.
- [9] Liao Y, Pourzal R, Stemmer P, *et al.* New insights into hard phases of CoCrMo metal-on-metal hip replacements [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, 12: 39-49.
- [10] Saldívar García A J, Medrano A M, Rodríguez A S. Formation of hcp martensite during the isothermal aging of an fcc Co-27Cr-5Mo-0.05C orthopedic implant alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30(5): 1177-1184.
- [11] Lu Y J, Wu S Q, Gan Y L, *et al.* Microstructure, mechanical property and metal release of As-SLM CoCrW alloy under different solution treatment conditions [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 55: 179-190.
- [12] Bassoli E, Gatto A, Iuliano L. Joining mechanisms and mechanical properties of PA composites obtained by selective laser sintering [J]. *Rapid Prototyping Journal*, 2012, 18(2): 100-108.
- [13] Huang Y L. Effect of heat treatment on properties of cast Co-Cr-Mo alloy [J]. *Shanghai Steel & Iron Research*, 2003(4): 27-31.
黄永玲. 热处理对铸造 Co-Cr-Mo 合金性能的影响 [J]. *上海钢研*, 2003(4): 27-31.
- [14] Zhang G Q, Li J, Li J X, *et al.* Influence of heat treatment on the performance of selective laser melting manufacturing CoCrMo alloy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2018, 47(1): 163-171.
张国庆, 李晋, 李俊鑫, 等. 热处理对激光选区熔化成型 CoCrMo 合金性能影响研究 [J]. *红外与激光工程*, 2018, 47(1): 163-171.
- [15] Xu J B, Zhang Q M, Yao X Y, *et al.* Process and effects of heat treatment on mechanical properties of Co-Cr alloy manufactured by selective laser melting [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2017, 29(11): 119001.
许建波, 张庆茂, 姚锡禹, 等. 选区激光熔化及热处理工艺对钴铬合金力学性能的影响 [J]. *强激光与粒子束*, 2017, 29(11): 119001.
- [16] Mantrala K M, Das M, Balla V K, *et al.* Additive manufacturing of Co-Cr-Mo alloy: influence of heat treatment on microstructure, tribological, and electrochemical properties [J]. *Frontiers in Mechanical Engineering*, 2015, 1: 2.
- [17] Mengucci P, Barucca G, Gatto A, *et al.* Effects of thermal treatments on microstructure and mechanical properties of a Co-Cr-Mo-W biomedical alloy produced by laser sintering [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, 60: 106-117.
- [18] Yamanaka K, Mori M, Chiba A. Effects of carbon concentration on microstructure and mechanical properties of as-cast nickel-free Co-28Cr-9W-based dental alloys [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 40(7): 127-134.

- [19] Yamanaka K, Mori M, Chiba A. Effects of nitrogen on microstructural evolution of biomedical Co-Cr-W alloys during hot deformation and subsequent cooling [J]. *Materials & Design*, 2014, 57(5): 421-425.
- [20] Xiao M Z. Analysis on performance of Co-Cr alloy with RF plasma spheroidization and SLM [D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2018. 肖梦智. 射频等离子球化钴铬合金及其激光选区熔化成型件组织性能分析[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2018.
- [21] Xu Y T, Sha Q Z. Thermodynamic simulation calculation of Co-8.8Al-9.8W alloy with different B contents based on JMatPro software[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(9): 2332-2336. 徐仰涛, 沙岐振. 基于 JMatPro 软件对不同 B 含量下 Co-8.8Al-9.8W 合金析出相的热力学模拟计算[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(9): 2332-2336.
- [22] Koizumi Y, Suzuki S, Yamanaka K, *et al.* Strain-induced martensitic transformation near twin boundaries in a biomedical Co-Cr-Mo alloy with negative stacking fault energy[J]. *Acta Materialia*, 2013, 61(5): 1648-1661.
- [23] Takayuki N, Shingo M, Yuto K, *et al.* Precipitates in biomedical Co-Cr alloys[J]. *JOM*, 2013, 65(4): 489-504.