

铬对激光选区熔化成形模具钢性能的影响

季宪泰^{1**}, 陈柯宇¹, 周燕^{1,2}, 文世峰^{1*}, 魏青松¹, 陈志平³

¹华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;

²中国地质大学(武汉)工程学院, 湖北 武汉 430074;

³广东科龙模具有限公司, 广东 佛山 528303

摘要 采用激光选区熔化技术制备了不同 Cr 含量的 S136 模具钢试样, 研究分析了 Cr 含量对成形试样组织和性能的影响。结果表明, Cr 的添加使试样中孔洞、裂纹等缺陷的数量增大, 致密度减小; 随着 Cr 含量的增大, 试样中马氏体含量先减小后增大; Cr 能够细化晶粒, Cr 的含量越大, 试样的组织越细小, 但硬度越小; Cr 的添加使试样表面生成了致密的钝化膜, 增强了试样的耐腐蚀性能, 但当 Cr 的含量较大时, 裂纹数量的增加使得试样的耐腐蚀性能减弱。

关键词 激光技术; 激光选区熔化; 增材制造; 铬; 微组织; 耐腐蚀性能

中图分类号 TG142.45

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.091402

Effect of Cr on Performance of Mold Steel Fabricated by Selective Laser Melting

Ji Xiantai^{1**}, Chen Keyu¹, Zhou Yan^{1,2}, Wen Shifeng^{1*}, Wei Qingsong¹, Chen Zhiping³

¹State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mold Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, Hubei 430074, China;

²Faculty of Engineering, China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China;

³Guangdong Kelon Mould Co., Ltd., Foshan, Guangdong 528303, China

Abstract The S136 mold steel samples with different Cr contents are fabricated by the selective laser melting (SLM) technique and the effect of Cr content on microstructures and performances of mold steels is investigated. The results show that the addition of Cr makes the numbers of voids, cracks and other defects in samples increase, which results in the reduction of relative density. With the increase of Cr content, the martensite content in the samples decreases first and then increases. Benefitting from the refinement of Cr, the higher the Cr content, the finer the microstructures of the samples, but the smaller the microhardnesses. The addition of Cr can generate a dense passivation film on the surface of samples to improve their anti-corrosion resistance. However, when the Cr content is too high, the corrosion resistance is reduced due to the increasing number of cracks.

Key words laser technique; selective laser melting; additive manufacturing; Cr; microstructure; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3900

1 引言

S136 模具钢具有良好的镜面抛光性、优良的力学性能及优异的耐腐蚀性能, 被广泛应用于注塑领域^[1]。然而, 在注塑过程中, 聚氯乙烯等热稳定性差的聚合物在熔融状态下易发生分解, 产生具有腐蚀

性的气体, 从而损坏模具的型腔表面^[2]。此外, 模具的冷却水道长期与冷却液相接触, 冷却液中的氯会引起模具的腐蚀^[3]。因此, 提高模具材料的耐腐蚀性能尤为重要。

Cr 能够在钢表面形成致密的钝化膜, 从而抑制基体在介质中的进一步腐蚀, 因此, Cr 可以显著提

收稿日期: 2018-03-22; 修回日期: 2018-03-28; 录用日期: 2018-04-02

基金项目: 国家高技术研究发展计划(2015AA042501)

* E-mail: royal_wen@163.com; ** E-mail: jixiantai@163.com

高钢在酸性介质中的耐腐蚀性能^[4]。Udea 等^[5]研究发现,当 Cr 的质量分数(全文同)含量达到 5% 时,钢表面形成的膜层的耐蚀性优于 Cr 含量小的材料。Xu 等^[6]发现,在 CO₂ 腐蚀环境下,当 Cr 的含量大于 3% 时,钢表面会生成 Cr(OH)₃ 钝化膜,从而提高材料的耐蚀性。此外,Cr 还能提高钢的力学性能,细化组织,提高钢的淬透性^[7-9]。同时,Cr 的储量较为丰富,具有价格优势,因此在粉末冶金领域,常常会引入 Cr 制备预合金粉末以提高材料的性能。瑞典 Höganäs 公司研发出了 Cr/Mo 铁基预合金材料 Astaloy CrM 替代 Cu/Ni/Mo 合金材料,其硬度可达 400 HV,拉伸强度接近 800 MPa^[10]。

激光选区熔化(SLM)技术基于层层叠加的制造原理^[11-13],在直接制造精细复杂结构模具方面的优势显著,因此,在成形具有随形冷却流道和异形浇

口等复杂结构的模具方面得到了广泛关注^[14-16]。然而,基于 SLM 成形方法,利用 Cr 与模具钢混合粉末制备高性能模具的研究鲜有报道。本文将不同比例的 Cr 粉末与 S136 模具钢材料进行混合,研究了 Cr 含量对 SLM 成形 Cr/S136 的致密度、相成分、微观组织、耐腐蚀性能和硬度的影响,为模具材料的性能优化提供了试验依据。

2 试 验

2.1 原材料粉末

选用 S136 模具钢粉末与 Cr 粉末作为试验材料,其形貌如图 1 所示。可以看到,S136 模具钢粉末的球形度优于 Cr 粉末。S136 模具钢粉末和 Cr 粉末的粒径分布如图 2 所示。两种粉末的粒径为 15~25 μm,适用于 SLM 成形。

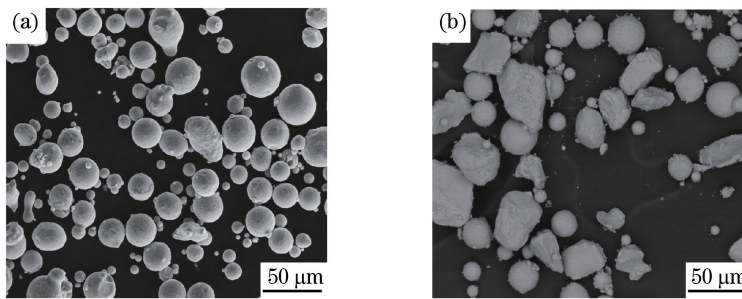


图 1 粉末形貌。(a) S136 模具钢粉末;(b) Cr 粉末

Fig. 1 Powder morphologies. (a) S136 mold steel powder; (b) Cr powder

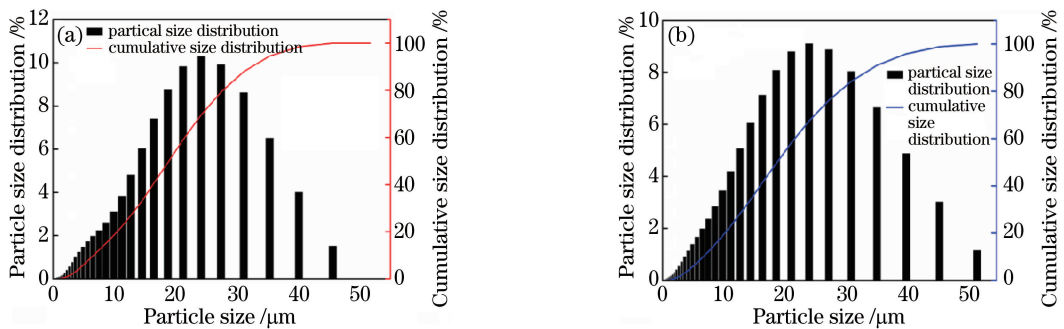


图 2 粒径分布。(a) S136 模具钢粉末;(b) Cr 粉末

Fig. 2 Particle size distributions. (a) S136 mold steel powder; (b) Cr powder

2.2 混合粉末制备

为了保证材料的耐腐蚀性能,Cr 含量的下限通常为 12%^[17]。将 S136 模具钢粉末和 Cr 粉末按照质量比 96:4,93:7 和 90:10 的比例混合,按照质量比分别将其命名为 4% Cr,7% Cr 和 10% Cr,未添加 Cr 的 S136 粉末命名为 0% Cr。将混合的三种粉末先后置于南京南大仪器厂生产的 QM-3SP4 型行星式球磨机中

进行高能球磨,球磨的工艺设置为:球料质量比 5:1,转速 160 r·min⁻¹,球磨时间 2 h。三种混合粉末的形貌如图 3 所示。可以看出,随着 Cr 粉末含量的增大,粉末中不规则颗粒的数量增加,这将影响粉末的流动性。采用荷兰帕纳科生产的 Zetium 型 X 射线荧光光谱仪测量混合粉末的元素含量,测量结果见表 1。可以看出,混合粉末的测量结果基本符合设计需求。

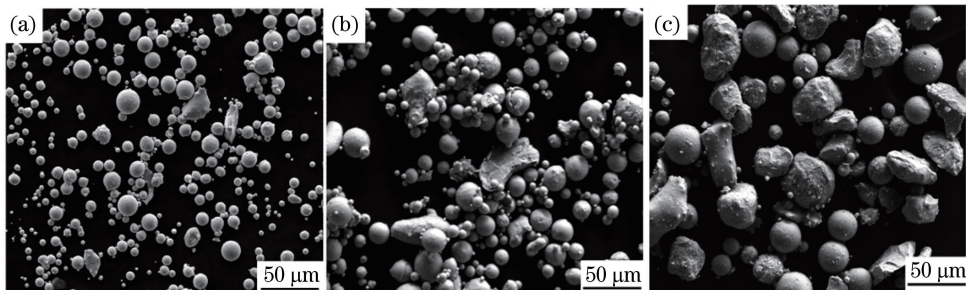


图3 混合粉末形貌。(a) 4% Cr;(b) 7% Cr;(c) 10% Cr

Fig. 3 Powders morphologies. (a) 4% Cr; (b) 7% Cr; (c) 10% Cr

表1 混合粉末的元素含量(质量分数,%)

Table 1 Elemental contents of mixed powders (mass fraction, %)

Sample	Si	V	Cr	Mn	Fe
0% Cr	0.82	0.38	13.56	0.61	84.62
4% Cr	0.77	0.32	16.74	0.57	81.59
7% Cr	0.76	0.32	19.01	0.54	79.33
10% Cr	0.71	0.30	24.30	0.50	74.19

2.3 成形装备及工艺

采用德国 SLM Solution 公司生产的 125HL 型设备进行试验,工艺参数:激光功率为 280 W,扫描速度为 $900 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$,铺粉厚度为 0.03 mm,扫描间距为 0.07 mm。采用的扫描策略为双向扫描,即下一层扫描方向垂直于上一层,如图 4 所示。成形试样的尺寸为 $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$ 。

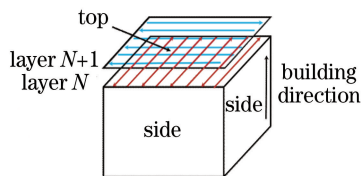


图4 双向扫描策略示意图

Fig. 4 Schematic of bidirectional scanning strategy

2.4 试样表征与分析

采用英国马尔文公司的 Mastersizer 3000 型激光粒度分析仪测试粉末粒径大小及分布。采用日本岛津公司的 XRD-7000S 型 X 射线衍射(XRD)仪测定物相,扫描范围为 $30^\circ \sim 100^\circ$,扫描速度为 $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。将抛光后的试样放在由 5 g FeCl_3 、15 mL HCl 和 60 mL H_2O 组成的溶液中进行腐蚀,腐蚀时间为 3~15 s。利用荷兰 FEI 公司的 Quanta 200 型扫描电子显微镜观察热处理试样的微观组织。采用美国威尔逊公司的 430SVD 型维氏硬度计测试试样的硬度,加载力为 29.4 N,加载时间为 15 s。采用质量分数为 6% 的 FeCl_3 溶液进行

化学浸泡腐蚀试验,将试样放在 50°C 下浸泡腐蚀 48 h,腐蚀前后采用乙醇清洗并吹干,采用瑞士 Mettler Toledo 公司生产的 AL 204 型电子天平称量质量,对比腐蚀失重质量。

3 结果与分析

3.1 致密度

SLM 成形试样的致密度如图 5 所示。可以看出,所有试样都具有较大的致密度,最小的致密度也超过了 97%。同时,随着 Cr 含量的增大,试样的致密度呈减小趋势,这说明试样中的孔洞、裂纹等缺陷的数量增加。这是因为 Cr 的熔点大于 S136 合金的熔点,而 Cr 粉末与 S136 粉末具有相似的粒径分布,所以完全熔化 Cr 所需要的能量大于 S136 合金的。因此,在同一激光束的照射下,S136 粉末优先熔化;同时,激光作用时间较短使得 Cr 粉末只能部分熔化。随着 Cr 含量的增大,其熔化所需要的能量密度也增大。在相同成形工艺下,Cr 含量越大,试样中产生的缺陷数量越多,致密度越小。同样,Wang 等^[18]研究发现,随着 Nb 含量的增大,Ti-Nb 体系试样的致密度呈减小趋势。

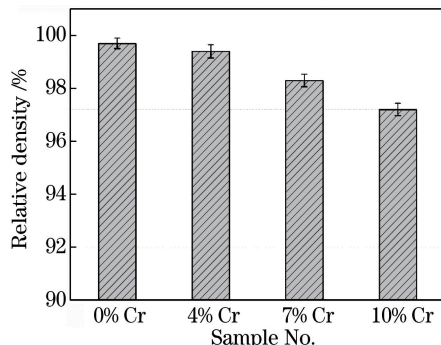


图5 SLM 成形试样的致密度

Fig. 5 Relative density of samples fabricated by SLM

3.2 物相分析

SLM 成形试样的 XRD 图谱如图 6 所示,其中,

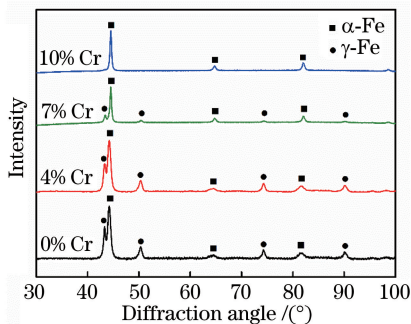


图6 SLM成形试样的XRD图谱

Fig. 6 XRD patterns of samples fabricated by SLM

α -Fe 为马氏体, γ -Fe 为残余奥氏体。可以看出, 随着 Cr 含量的增大, 合金中 γ -Fe 相的峰强逐渐减弱, 当 Cr 的含量为 10% 时, 试样中仅能检测到 α -Fe 相。根据半定量分析方法^[19] 计算得到的各试样中的相成分见表 2。随着 Cr 含量的增大, γ -Fe 的含量先增大后减小, 直至为 0。这是因为 α -Fe 的相变速率取决于过冷度和合金成分。加入纯 Cr 粉末后, Cr 的熔点较高, 熔池中存在未熔的 Cr 颗粒, 熔池的传热和传质过程受到影响。此时熔池的凝固相变过程受两方面的影响: 一是 Cr 能够促成 α -Fe 相的形成, 熔化的 Cr 促进了基体 α -Fe 的形成; 二是未熔的 Cr 阻碍了传热, 增大了熔液的粘度, 减小了熔池的冷却速度, 使相变速率减小。当 Cr 的含量为 4% 时, 熔化 Cr 的量较少, 对熔池成分的影响较小, 而未熔的 Cr 却减小了熔池的冷却速度, 使 α -Fe 相变速率减小, 因而相比未添加 Cr 的 S136 成形试样, 其 γ -Fe 的含量较大。然而, 随着 Cr 含量的增大, 熔化 Cr 的量也增多, 熔池成分变化较大, 此时合金成分对马氏体转变速率的影响占主导。因此, 当 Cr 的含量为 10% 时, 成形试样中只有 α -Fe 存在。

表 2 SLM 成形试样的相成分(体积分数, %)

Table 2 Phase contents of samples fabricated by SLM (volume fraction, %)

Sample	α -Fe	γ -Fe
0% Cr	78	22
4% Cr	49	51
7% Cr	75	25
10% Cr	100	0

3.3 微观组织

SLM 成形试样的微观组织如图 7 所示, 4% Cr 试样的微观组织及能谱分析如图 8 所示。从图 7(a)、(b) 可以看到, 0% Cr 试样的熔池内部组织是细小而均匀的亚晶粒结构, 亚晶粒尺寸约为

1 μm , 这是由 SLM 成形过程中较大的过冷度引起的; 熔池边界处熔状晶的生长方向平行于热传导方向; 在相邻熔化道的热影响区内, 原来亚晶粒的边界在高温下溶解并形成断续的组织特点。图 7(b)、(d)、(f)、(h) 分别是图 7(a)、(c)、(e)、(g) 的局部放大图。从图 7(c)、(e)、(g) 中可以看到, 含有 Cr 的试样中存在明显的熔池边界, 且随着 Cr 含量的增大, 晶粒尺寸呈减小的趋势。这是因为 Cr 含量的增大使熔池中的异质形核点的数量增加, 引起了晶粒组织的细化。根据能谱仪的分析结果, 如图 8(d) 所示, 可知试样中有大量未熔化的 Cr。由图 8(b) 可以发现, 未熔化的 Cr 与基体交接处并没有孔洞生成, 且界面处熔合良好。这是因为 Cr 和合金中 Fe 元素的原子半径和电负性相似, Cr 可任意取代晶格中的 Fe 原子, 因而熔液在 Cr 颗粒处的润湿性较好。

混合粉末成形试样形貌如图 9 所示。结合图 8、9 可以看出, 裂纹大都集中在未熔 Cr 附近。Cr 含量增大使得晶体变脆, 同时, 未熔化的 Cr 使成形试样的内应力增大。因此, 随着 Cr 含量的增大, 成形试样中的裂纹数量增加。

3.4 硬度

SLM 成形试样的硬度如图 10 所示。可以看出, 随着 Cr 含量的增大, 试样的硬度呈减小的趋势。虽然 Cr 能够提高碳素钢在轧制状态下的硬度, 但是当 Cr 含量大于 15% 时, 成形试样的硬度开始减小。这是因为随着 Cr 含量的增大, 试样中的裂纹数量增加, 从而减小了试样的硬度。

3.5 耐腐蚀性能

SLM 成形试样的腐蚀失重如图 11 所示。可以看出, 添加 Cr 后试样的耐腐蚀性能得到了显著增强。这是因为: 1) Cr 与基体中的 Fe 相比, 会优先与 O 结合生成 Cr_2O_3 , 从而抑制了 Fe 的氧化, 并生成了较为致密的 Cr_2O_3 氧化膜, 阻碍了腐蚀介质对基体的破坏; 2) 钝化膜 Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 与 Cr 含量较大的基体结合得更牢固, 不易脱落, 增强了对活性基体的保护能力。因此, Cr 含量大的成形试样的耐腐蚀性能更好。

从图 11 看出, 当 Cr 含量为 4% 时, 试样的耐腐蚀性能最强。这是因为随着 Cr 含量的增大, 试样中裂纹等缺陷的数量增加。而裂纹等缺陷会成为腐蚀液的通道, 活性基体与腐蚀液接触, 生成 Fe_3O_4 并释放出 H, 还原 H 则会与钝化膜 Cr_2O_3 反应, 消耗 Cr_2O_3 , 减弱其保护能力^[20]。

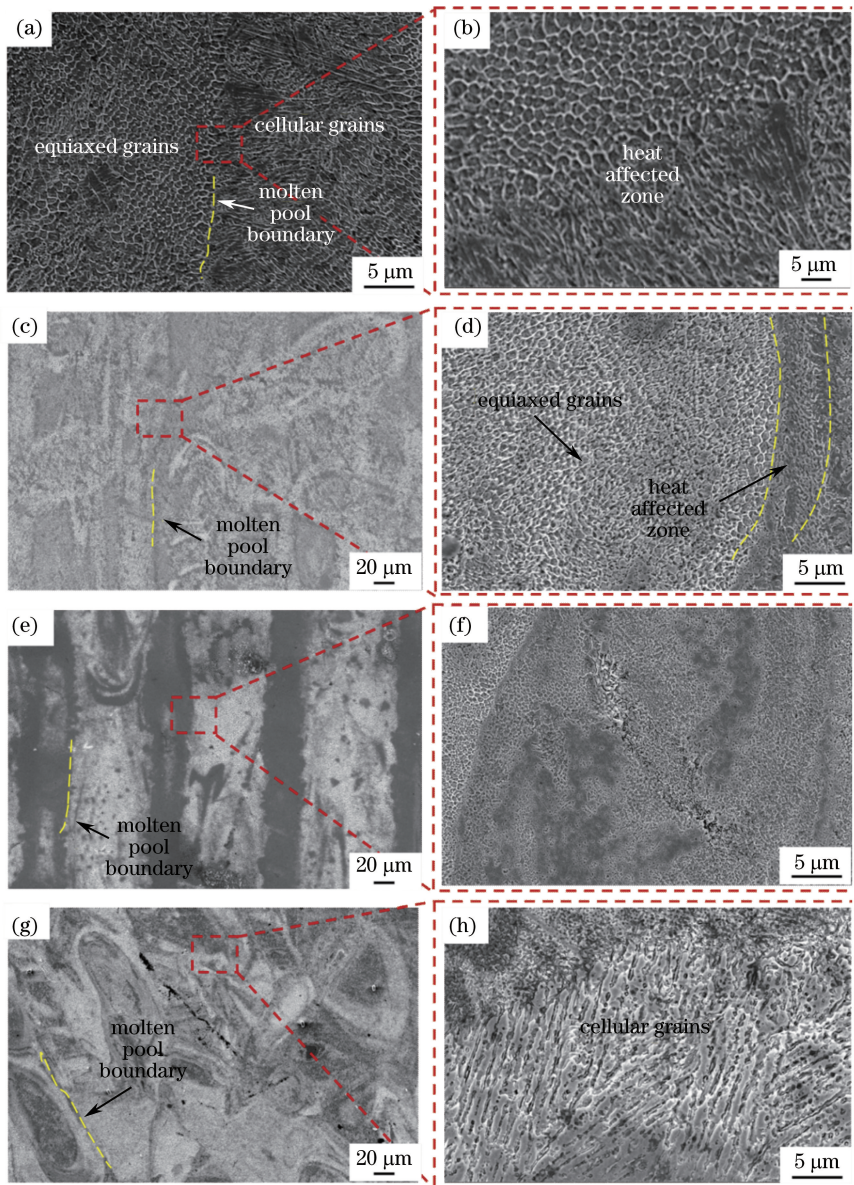


图7 SLM成形试样的微观组织。(a)(b) 0% Cr; (c)(d) 4% Cr; (e)(f) 7% Cr; (g)(h) 10% Cr

Fig. 7 Microstructures of samples fabricated by SLM. (a)(b) 0% Cr; (c)(d) 4% Cr; (e)(f) 7% Cr; (g)(h) 10% Cr

SLM成形试样的腐蚀形貌如图12所示。可以看到,未添加Cr的腐蚀试样的表面凹凸不平,侵蚀较为严重,最大的腐蚀坑深度为 $155\ \mu\text{m}$ 。Cr含量为4%的腐蚀试样表面还有金属光泽,仅有几个较大的腐蚀坑,腐蚀坑的深度为 $75.52\ \mu\text{m}$ 。此处应该是未熔颗粒处,因未熔颗粒处应力较大,被优先腐蚀后脱落而形成较大的腐蚀坑。Cr含量为7%和10%的腐蚀试样的腐蚀失重量相近,但10% Cr试样的腐蚀表面更为平坦。这是因为其粉末中含有更多的Cr, Cr在基体中的分布更均匀;此外,10% Cr试样的组织完全由 $\alpha\text{-Fe}$ 组成,组织更为均匀。从图

12(e)、(g)可以看到,7% Cr和10% Cr试样的表面有黄色锈迹,而未添加Cr的腐蚀试样其腐蚀氧化层几乎脱落,这是因为Cr含量大的基体的钝化氧化层与基体的结合更牢靠。

4 结 论

采用SLM技术成形了S136与Cr混合合金粉末,研究了Cr含量对SLM成形试样的相成分、微观组织、硬度和耐腐蚀性能的影响,得到以下结论。

1) 成形试样由马氏体和少量残余奥氏体组成;随着Cr含量的增大,试样中马氏体的含量先减小后

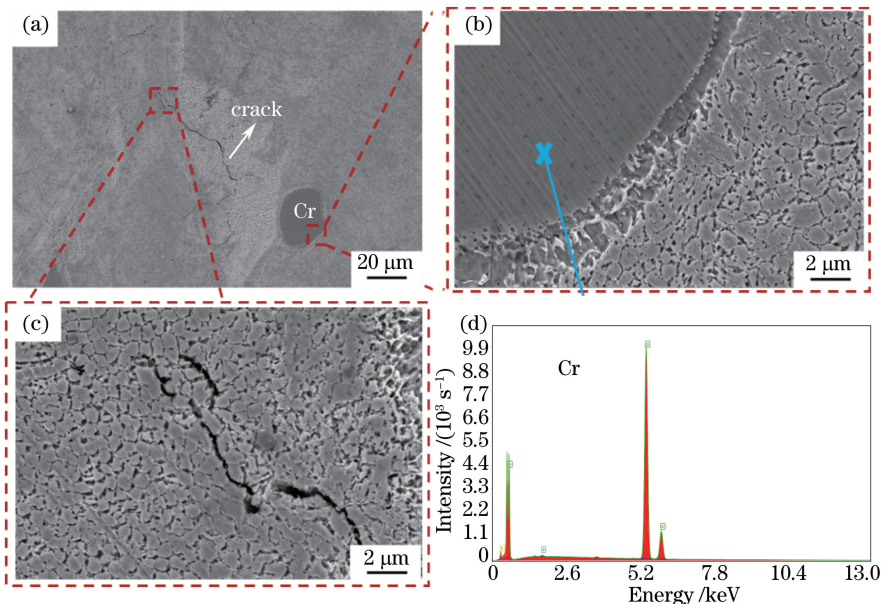


图 8 4% Cr 试样的微观组织。(a) 4% Cr; (b) 未熔 Cr 与基体交界处; (c) 裂纹; (d) 能谱分析

Fig. 8 Microstructures of sample with 4% Cr.

(a) 4% Cr; (b) interface between unmelted Cr and matrix; (c) cracks; (d) EDS analysis

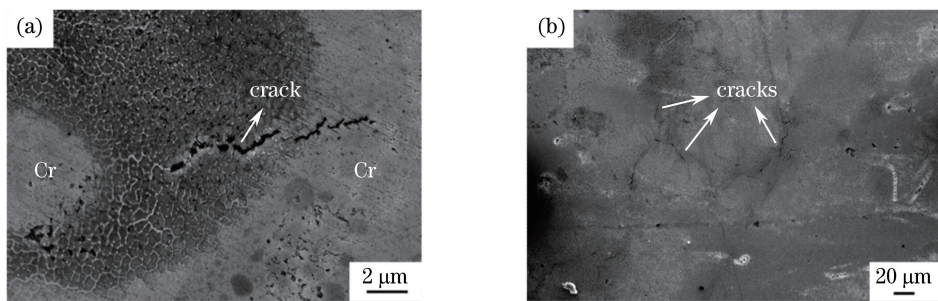


图 9 混合粉末成形试样形貌。(a) 裂纹源; (b) 10% Cr 试样

Fig. 9 Morphologies of sample fabricated with mixed powder. (a) Crack source; (b) sample with 10% Cr

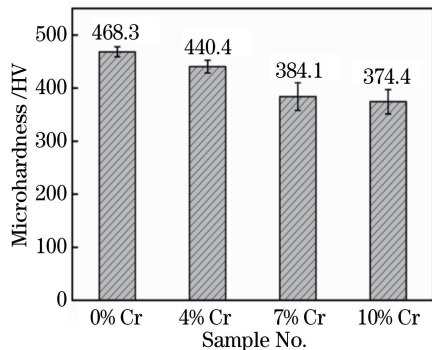


图 10 SLM 成形试样的硬度

Fig. 10 Microhardnesses of sample fabricated by SLM

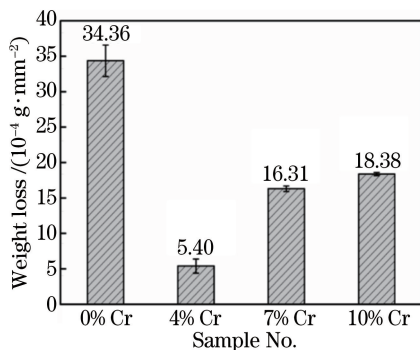


图 11 SLM 成形试样的腐蚀失重

Fig. 11 Corrosion weight loss of sample fabricated by SLM

增大。

2) 随着 Cr 含量的增大, 试样的晶粒得到细化, 组织变小, 硬度减小。

3) Cr 的添加可提升试样的耐腐蚀性能, 但受

裂纹等缺陷的影响, 当 Cr 含量较大时, 试样的耐蚀性减弱。

4) 综合考虑硬度和耐蚀性能, 最优的 Cr 含量为 4%。

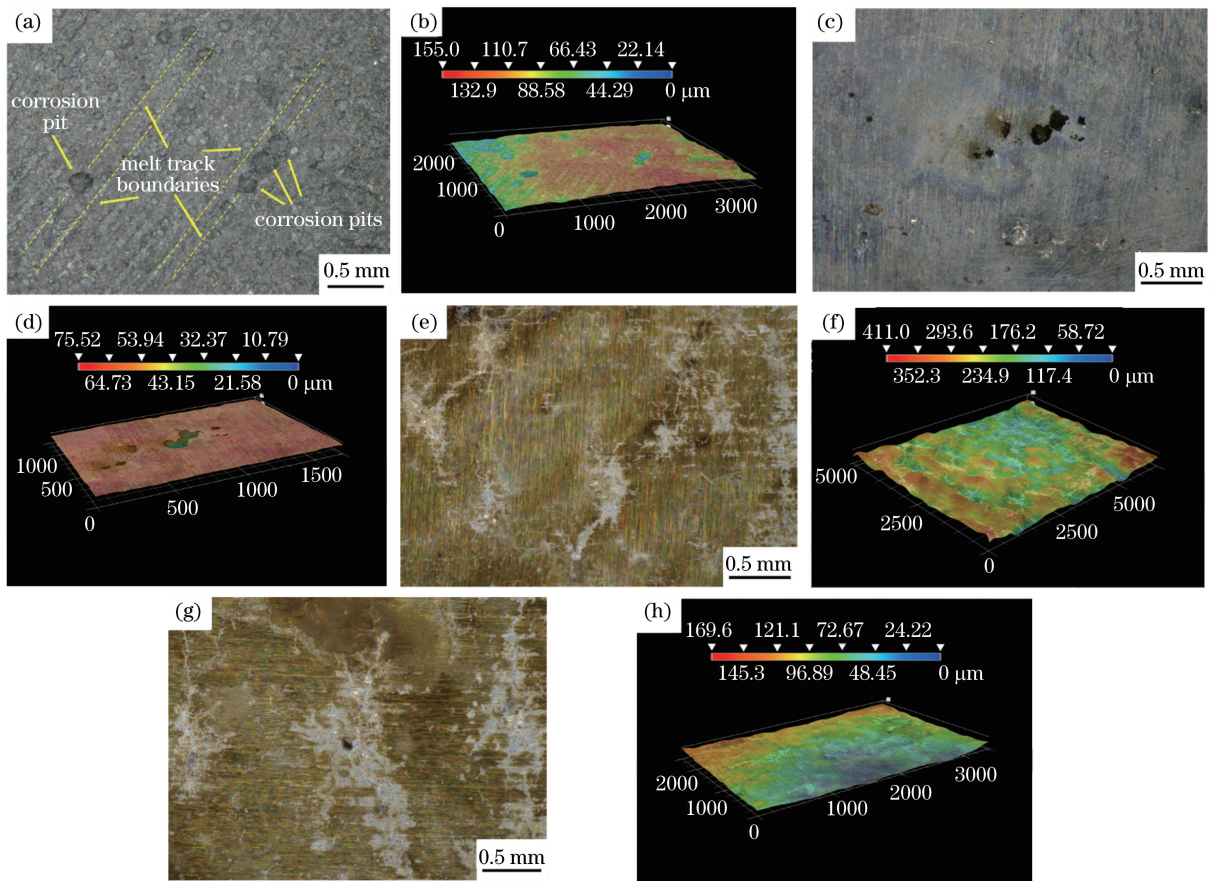


图 12 SLM 成形试样的腐蚀形貌。(a)(b) 0% Cr; (c)(d) 4% Cr; (e)(f) 7% Cr; (g)(h) 10% Cr

Fig. 12 Corrosion morphologies of samples fabricated by SLM. (a)(b) 0% Cr; (c)(d) 4% Cr;

(e)(f) 7% Cr; (g)(h) 10% Cr

参 考 文 献

- [1] Liu J B. Investigation on surface CMP ultra-smooth process technology of advanced plastic mould steel S136 [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2015.
刘娟波. 高端塑料模具钢 S136 表面 CMP 精细加工工艺研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015.
- [2] Shiou F J, Chen C H. Freeform surface finish of plastic injection mold by using ball-burnishing process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 140(1/2/3): 248-254.
- [3] Zhang Q B, Zhou T H. Corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy in automotive engine coolant [J]. Materials Protection, 2015, 48(7): 55-57.
张钱斌, 周添红. 汽车发动机冷却液中 AZ91D 镁合金的腐蚀行为[J]. 材料保护, 2015, 48(7): 55-57.
- [4] Hu J P, Liu Z Y, Hu S S, *et al.* Stress corrosion behavior of 304 stainless steel in simulated deep and shallow seawater environments [J]. Surface Technology, 2015, 44(3): 9-14.
胡建朋, 刘智勇, 胡山山, 等. 304 不锈钢在模拟深海和浅海环境中的应力腐蚀行为[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 9-14.
- [5] Ueda M, Takabe H. The formation behavior of corrosion protective films of low Cr bearing steels in CO₂ environments [J]. Annals of Surgery, 2001, 244(5): 700-705.
- [6] Xu L N, Wang B, Zhu J Y, *et al.* Effect of Cr content on the corrosion performance of low-Cr alloy steel in a CO₂ environment [J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 39-46.
- [7] Zhang L X, Luo F H, Li G P, *et al.* Influence of pre-diffusion treatment of Cr-Fe powders on the microstructure and properties of iron-based alloys [J]. Powder Metallurgy Technology, 2013, 31(2): 101-107.
张林祥, 罗丰华, 李国平, 等. 预扩散处理 Cr-Fe 粉对铁基合金组织与性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2013, 31(2): 101-107.

- [8] Chen H, Zhang Z J, Guo M N, *et al.* Influence of chromium on sintering properties of FeNiMo system powder metallurgy [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2006(s1): 91-94.
陈华, 张志金, 郭美娜, 等. 铬对 FeNiMo 系粉末冶金烧结性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2006(s1): 91-94.
- [9] Shi K H, Zhou K C, Li Z Y, *et al.* Effect of additive amount of Cr on microstructure and properties of WC-9Ni cemented carbides [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(12): 3149-3154.
时凯华, 周科朝, 李志友, 等. 铬的添加量对 WC-9Ni 硬质合金微观结构与性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(12): 3149-3154.
- [10] Lewenhagen J. Chromium steel powders for components [J]. *Materials Science Forum*, 2003, 416/417/418(1): 241-246.
- [11] Zhou X, Liu W. Melting and solidifying behavior in single layer selective laser of pure tungsten powder [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(5): 0503006.
周鑫, 刘伟. 纯钨单层铺粉激光选区熔化/凝固行为 [J]. *中国激光*, 2016, 43(5): 0503006.
- [12] Zhang G Q, Yang Y Q, Zhang Z M, *et al.* Optimal design of support structures in selective laser melting of parts [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(12): 1202002.
张国庆, 杨永强, 张自勉, 等. 激光选区熔化成型零件支撑结构优化设计 [J]. *中国激光*, 2016, 43(12): 1202002.
- [13] Lin H, Yang Y Q, Zhang G Q, *et al.* Tribological performance of medical CoCrMo alloy fabricated by selective laser melting [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(11): 1114003.
林辉, 杨永强, 张国庆, 等. 激光选区熔化医用钴铬钼合金的摩擦性能 [J]. *光学学报*, 2016, 36(11): 1114003.
- [14] Wen S F, Ji X T, Zhou Y, *et al.* Development status and prospect of selective laser melting of mould steels [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 011404.
文世峰, 季宪泰, 周燕, 等. 激光选区熔化成形模具钢的发展现状及前景 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 011404.
- [15] Chen H Y, Gu D D, Gu R H, *et al.* Microstructure evolution and mechanical properties of 5CrNi4Mo die steel parts by selective laser melting additive manufacturing [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(2): 0203003.
陈洪宇, 顾冬冬, 顾荣海, 等. 5CrNi4Mo 模具钢选区激光熔化增材制造组织演变及力学性能研究 [J]. *中国激光*, 2016, 43(2): 0203003.
- [16] Yang Y Q, Wang D, Wu W H. Research progress of direct manufacturing of metal parts by selective laser melting [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(6): 0601007.
杨永强, 王迪, 吴伟辉. 金属零件选区激光熔化直接成型技术研究进展 [J]. *中国激光*, 2011, 38(6): 0601007.
- [17] Horvath J, Uhlig H H. Critical potentials for pitting corrosion of Ni, Cr-Ni, Cr-Fe, and related stainless steels [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1968, 115(8): 791-795.
- [18] Wang Q, Han C J, Choma T, *et al.* Effect of Nb content on microstructure, property and in vitro apatite-forming capability of Ti-Nb alloys fabricated via selective laser melting [J]. *Materials & Design*, 2017, 126: 268-277.
- [19] Hubbard C R, Snyder R L. RIR-measurement and use in quantitative XRD [J]. *Powder Diffraction*, 1988, 3(2): 74-77.
- [20] Tan H L, Zhou C, Liu X H, *et al.* Effect of Cr on corrosion resistance of Q420 steel in atmosphere with high salinity [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2017, 37(3): 267-272.
谭何灵, 周成, 刘希辉, 等. Cr 对 Q420 钢在高盐度大气环境下耐蚀性的影响 [J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2017, 37(3): 267-272.