

Cu 含量对激光选区熔化 CoCrMoCu 合金 微观组织及表面摩擦磨损性能的影响

岳术俊¹, 史文玲¹, 解凤宝¹, 潘超¹, 闫星辰^{2*}

(1.北京市春立正达医疗器械股份有限公司, 北京 100021; 2.广东省科学院新材料研究所
a.现代材料表面工程技术国家工程实验室 b.广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510651)

摘要: **目的** 阐明不同 Cu 含量对激光选区熔化 (Selective Laser Melting, SLM) 制备的 CoCrMoCu 合金微观组织的影响及其在表面摩擦磨损和腐蚀性能使役行为方面的作用。**方法** 采用 CoCrMo 合金粉和纯 Cu 粉通过行星球磨机进行机械混合, 制备了 Cu 质量分数为 2%、4%、6% 的 CoCrMo/Cu 混合粉末, 并通过 SLM 技术制备相应的试样。对不同 Cu 含量的 SLM CoCrMoCu 的相组成、微观结构、硬度、摩擦磨损和腐蚀性能进行检测和分析。**结果** Cu 含量对 SLM CoCrMoCu 的相组成和微观组织没有明显影响, 在不同 Cu 含量的试样中, 试样的微观组织均主要为胞状等轴晶。在力学性能方面, 随着 Cu 含量的升高, 试样的硬度先提升后降低, 在含 2% Cu 的情况下达到最大值 (429.2HV0.2), 在含 6% Cu 的情况下达到最小值 (367.7HV0.2)。CoCrMoCu 的摩擦因数和磨损率随着 Cu 含量的升高而降低, 在 4% 时摩擦因数和磨损率达到最低 ($2.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$), 摩擦磨损性能最好。随着 Cu 质量分数进一步增加到 6%, 由于硬度降低, 磨损性能下降, 试样表面出现沟壑, 影响 Cu 自润滑层的附着, 磨损机制由黏着磨损向磨粒磨损转变, 导致摩擦因数和磨损率增加。在腐蚀性能方面, 腐蚀电位随着 Cu 含量的升高而升高, 而腐蚀电流随着 Cu 含量的升高呈现先下降后上升的趋势, 在 4% 时达到最佳的腐蚀性能。**结论** Cu 的引入在一定范围内 (2%~4%) 可以有效提高 CoCrMoCu 合金的硬度和腐蚀性能。结合 Cu 的自润滑效应和类钝化效应, 实现 CoCrMo 合金耐磨性能和腐蚀性能的协同提升。

关键词: 激光选区熔化; CoCrMoCu; 摩擦磨损性能; 微观组织; 自润滑; 医用金属

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)07-0126-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.07.013

Effect of Cu Content on Microstructure and Tribological Properties of CoCrMo Alloy Fabricated by Selective Laser Melting

YUE Shujun¹, SHI Wenling¹, XIE Fengbao¹, PAN Chao¹, YAN Xingchen^{2*}

(1. Beijing Chunlizhengda Medical Instruments Co., Ltd., Beijing 100021, China; 2. a. Guangdong Provincial Key Laboratory

收稿日期: 2023-02-20; 修订日期: 2023-05-30

Received: 2023-02-20; **Revised:** 2023-05-30

基金项目: 广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项资金项目 (2021GDASYL-20210102005, 2022GDASZH-2022010107, 2022GDASZH-2022010203-003); 广东省特支计划项目 (2019BT02C629); 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2020A1515111031, 2021A1515010939); 中国科协“青年人才托举工程”(YESS20210269); 广州市科技计划项目 (202007020008, 202102020327)

Fund: The Sciences Platform Environment and Capacity Building Projects of GDAS (2021GDASYL-20210102005, 2022GDASZH-2022010107, 2022GDASZH-2022010203-003); The Guangdong Special Support Program (2019BT02C629); The Guangdong Basic and Applied Basic Research Fund (2020A1515111031, 2021A1515010939); The Young Elite Scientist Sponsorship Program by China Association for Science and Technology (CAST) (YESS20210269); Technology Project of Guangzhou (202007020008, 202102020327)

引文格式: 岳术俊, 史文玲, 解凤宝, 等. Cu 含量对激光选区熔化 CoCrMoCu 合金微观组织及表面摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(7): 126-135.

YUE Shujun, SHI Wenling, XIE Fengbao, et al. Effect of Cu Content on Microstructure and Tribological Properties of CoCrMo Alloy Fabricated by Selective Laser Melting[J]. Surface Technology, 2024, 53(7): 126-135.

*通信作者 (Corresponding author)

of Modern Surface Engineering Technology, b. National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of different Cu contents on the microstructure and surface friction and wear properties of CoCrMoCu alloy prepared by selective laser melting (SLM). In order to achieve this, CoCrMo alloy powder and pure Cu powder were mechanically mixed with a planetary ball mill to prepare CoCrMo/Cu mixed powders with Cu contents of 2wt.%, 4wt.%, and 6wt.% respectively. The corresponding samples were then prepared by SLM technology, and their properties were tested and analyzed. The phase composition of the samples was first analyzed using X-ray diffraction (XRD). The results showed that the Cu content had no significant effect on the phase composition of the CoCrMoCu alloy prepared by SLM. In all the samples, the microstructure was mainly composed of cellular equiaxed grains. These results suggested that the addition of Cu did not significantly affect the microstructure of the CoCrMoCu alloy. The microstructure of the samples was further analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The images showed that the CoCrMoCu alloys with different Cu contents had similar microstructures. The samples exhibited cellular equiaxed crystals, which were evenly distributed throughout the samples. This further confirmed that the addition of Cu did not significantly affect the microstructure of the CoCrMoCu alloy. The hardness of the samples was then tested with a Vickers hardness tester. The results showed that the hardness of the samples increased with the addition of Cu up to a certain point, and then decreased. The sample with 2wt.% Cu had the highest hardness of 429.2HV0.2, while the sample with 6wt.% Cu had the lowest hardness of 367.7HV0.2. These results suggested that the addition of Cu had a complex effect on the hardness of the CoCrMoCu alloy. The self-lubricating effect of Cu could enhance the hardness, but excessive Cu could decrease the hardness. Finally, the friction and wear properties of the samples were analyzed by wear friction tester. The results showed that the addition of Cu had a significant effect on the friction and wear properties of the CoCrMoCu alloy. The friction coefficient and wear rate decreased with the addition of Cu up to a certain point, and then increased. The sample with 4wt.% Cu had the lowest friction coefficient and wear rate, indicating the best friction and wear performance. The decrease in friction coefficient and wear rate was attributed to the self-lubricating effect of Cu. However, with further increase in Cu content, the friction coefficient and wear rate increased due to the decrease in hardness, and the wear mechanism changed from adhesive wear to abrasive wear. This study investigates the effect of different Cu contents on the microstructure, surface friction and wear properties of CoCrMoCu alloy prepared by SLM. The results show that the addition of Cu does not significantly affect the phase composition and microstructure of the CoCrMoCu alloy, but has a complex effect on the hardness as well as friction and wear properties. The sample with 4wt.% Cu exhibits the best friction and wear property, indicating that the Cu content is optimal for SLM CoCrMoCu alloys.

KEY WORDS: selective laser melting; CoCrMoCu; friction and wear property; microstructure; self-lubrication; biomedical metallic materials

作为骨科疾病重要的治疗手段之一, 关节置换手术通过将生物材料骨科植入体替换掉病变或坏死的部位而使得病人得到治疗并恢复运动能力^[1]。增材制造 (Additive Manufacturing, AM) 作为一种新兴的制造手段, 由于其成形自由度高, 可以制备结构复杂的零件, 弥补了传统工艺无法制备多孔结构的不足^[2-3]。得益于增材制造成形自由度高特点, 增材制造成为制备多孔、形状复杂的骨植入体主要的制备方式之一。其中激光选区熔化技术 (Selective Laser Melting, SLM) 由于使用高能量密度的激光束对粉床进行逐层选区烧结, 是成形精度较高的增材制造制备技术之一, 且几乎适用于各类金属材料。因此, 在生物医用材料方面, SLM 技术广泛用于制备 Ti^[3-4]、Ni^[5-6]、Ta^[7]、Mg^[8-10]以及 Co 基合金^[11]。

CoCrMo 合金是一种耐腐蚀 Co 基合金。近年来, CoCrMo 合金由于具有良好的耐磨性和生物相容性,

开始应用于关节植入体^[12-14]。增材制造 CoCrMo 合金由于可以实现定制化和复杂多孔结构的设计与成形, 展现出了成为骨科置换手术优选材料的潜力。然而, CoCrMo 这一类传统合金作为生物植入体存在生物惰性的问题, 在植入部位仅提供力学支撑功能, 对手术成功率和术后恢复并没有明显的提升和改善。因此, 通过向传统合金中加入具有生物功能化的元素, 对合金成分进行设计, 以实现金属骨植入体生物功能化。

利用金属在人体内不可避免地会释放金属离子的特性, Ren 等^[15]提出了往不锈钢中加 Cu (即含 Cu 不锈钢), 通过 Cu 离子在生物体内可以抑制细菌繁殖的作用, 来实现抗菌、消炎等生物功能。含 Cu 不锈钢在体内外的细菌试验中都展现了比无 Cu 不锈钢更优异的抗菌效果。此外, Gérard 等^[16]发现 Cu 离子的释放还能够促进骨细胞附着, 提升骨附着和骨长入

的效果。因此，通过添加 Cu 元素来实现生物功能化的做法被推广至其他金属植入体材料^[17-19]。基于这种对合金生物功能化的思想，CoCrMoCu 也受到了一定的关注。Yang 等^[11]的试验结果表明，在 CoCrMo 合金中引入 4%（质量分数）的 Cu 后，CoCrMoCu 抗菌性能明显增强，抗菌率达到 90%以上。

金属生物植入体在人体内面临如体液腐蚀、应力磨损等复杂的服役环境，关节植入体在使用过程中存在大量摩擦磨损的情况。因此除了抗菌性能以外，金属生物植入体的耐腐蚀性能、耐磨性有着同等重要的地位。在过往的研究中，CoCrMoCu 的耐腐蚀性能已经得到了一定的研究和报道^[11,20-21]，但作为生物关节植入材料关键性能之一的耐磨性的报道仍不够深入^[22]，尤其是以往对生物功能化的合金的研究都是围绕铸造合金展开，对 SLM 制备的 CoCrMoCu 研究尚未得到报道，导致 Cu 含量在 SLM CoCrMoCu 摩擦磨损行为方面的影响仍然缺乏全面细致的研究。

综上所述，CoCrMoCu 作为一种具有优异的生物相容性和耐腐蚀性的合金，在医疗植入器械领域有着重要的地位。而 SLM 技术在制备具有复杂结构的金属医疗植入体方面具有极大的优势。现阶段国内对于

SLM 制备 CoCrMoCu 合金的表面摩擦学研究未有相关报道，因此探究 SLM 制备的 CoCrMoCu 的表面摩擦学行为，对提升 SLM CoCrMoCu 医疗植入器械的性能有着重要的意义。本研究将对不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 合金的微观组织以及摩擦磨损性能进行研究，并结合腐蚀性能的变化，探究 Cu 对 CoCrMoCu 合金的微观组织以及性能的影响。

1 试验

1.1 试样制备

所用 CoCrMo 合金粉末（EOS GmbH，德国）和纯 Cu 粉末（有研增材技术有限公司，中国北京）为球形粉末，CoCrMo 粉末的化学成分列于表 1。所用 CoCrMo 和纯 Cu 粉末如图 1a、b、d、e 所示。粉末

表 1 CoCrMo 粉末化学成分

Tab.1 Chemical compositions of CoCrMo raw powder

wt.%

Co	Cr	Mo	C	Fe	Ni	Mn	Si	Cu
Bal.	30.0	7.0	≤0.16	≤0.75	≤0.1	1.0	≤1	N/A

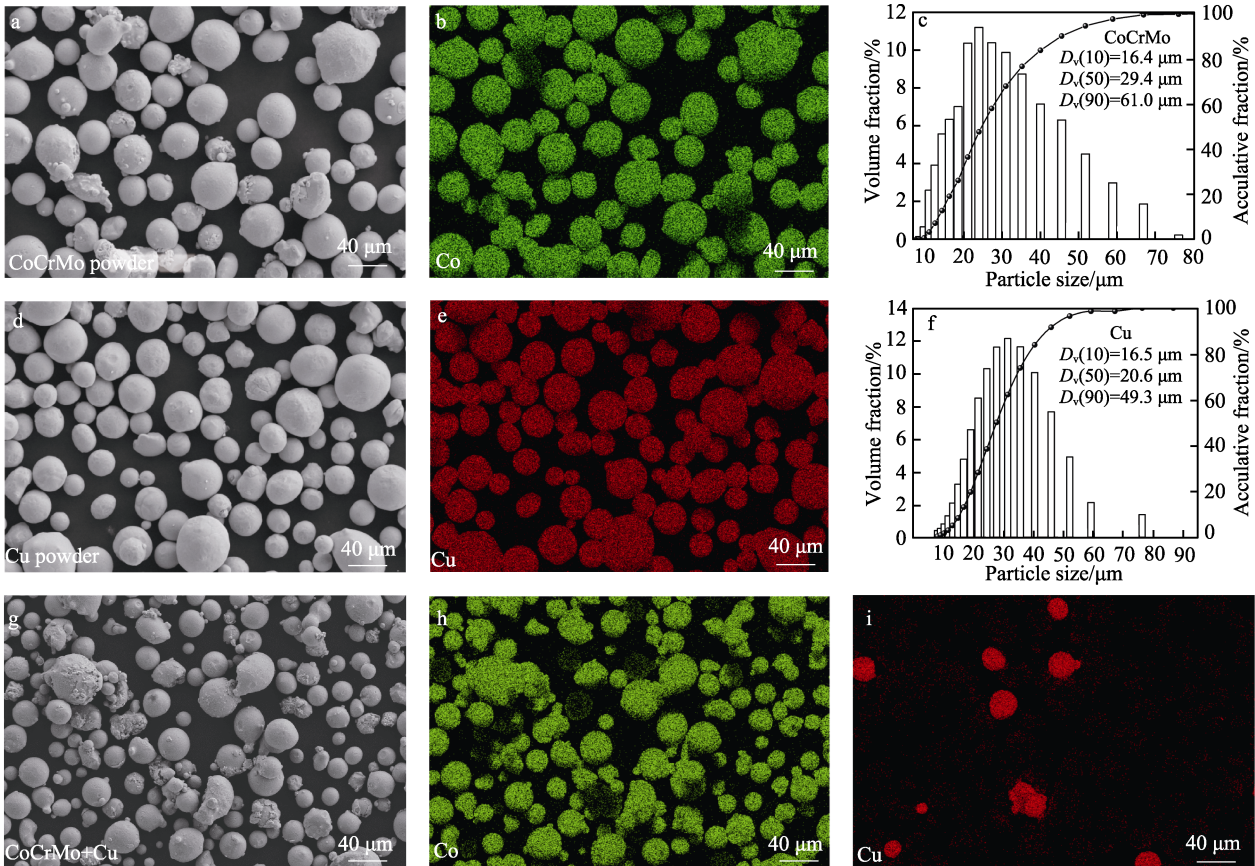


图 1 CoCrMo 粉末的形态 (a)、Co 元素分布 (b)、粒径分布 (c)，纯铜粉末的形态 (d)、Cu 元素分布 (e)、粒径分布 (f)，以及混合粉末的形态 (g)、Co 元素分布 (h)、Cu 元素分布 (i)

Fig.1 Morphology (a), elemental distribution of Co (b) and size distribution (c) of CoCrMo powder, morphology (d), elemental distribution of Cu (e) and size distribution (d) of pure copper powder, morphology (g), elemental distribution of Co (h) and Cu (i) of CoCrMo+Cu powder blend

粒度集中于 20~50 μm , 如图 1c、f 所示。按照质量分数向 CoCrMo 粉末中混入 2%、4%、6% 的纯 Cu 粉, 并采用 QM-3SP4 型行星磨进行球磨混粉, 转速为 150 r/min, 混粉时间为 1 h。粉末混合效果如图 1h、i 所示。使用自主研发的 GDINM-D150 增材制造系统在 316 不锈钢基板上制备不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 合金样品。样品制备在高纯度的惰性保护气体氩气 (体积分数 99.9%) 中进行。基于成熟的 SLM CoCrMo 成形参数, 参数设定如下: 激光功率 165 W, 扫描速度 1 050 mm/s, 层厚 30 μm , 扫描间距 60 μm , 间距扫描策略为 67°。所制备的 CoCrMo 和 CoCrMoCu 合金样品包括摩擦磨损试样和金相试样。摩擦磨损试样与金相试样尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。

1.2 材料表征与硬度测量

使用带有能谱仪系统的 Nova nanoSEM430 型扫描电子显微镜对 SLM CoCrMo 和 CoCrMoCu 样品进行微观组织表征。在进行微观组织表征前, 对所有样品用 200#、600#、800#、1200#、2000# 的 SiC 砂纸进行逐级打磨, 并用 0.5 μm 的 OPS 进行抛光, 然后在王水溶液中腐蚀 60 s。SLM 制备的 CoCrMo 和 CoCrMoCu 的物相组成成分分析采用 RIGAKU 公司的 SmartLab 9 kW 型高分辨 X 射线衍射仪。使用的靶材为铜靶, 扫描角度为 20°~100°, 步长为 3 (°)/min。显微硬度测量使用 MH-5 D 型显微硬度计测量试样的维氏显微硬度, 所用载荷为 200 g, 加载时间为 25 s, 测量 10 次后取平均值。

1.3 摩擦磨损性能

摩擦磨损性能测试使用 MA-T3001 型摩擦磨损试验机, 在室温下对试样进行滑动摩擦试验。所有摩擦磨损测试试样的表面粗糙度在测试前已抛光至 0.15 μm 以下。选择直径为 4 mm 的氮化硅 (Si_3N_4) 对磨球, 在试验载荷为 1 000 g、转速为 400 r/min、摩擦半径为 4 mm、时长为 60 min 的条件下进行摩擦

磨损试验。在完成磨损试验后, 用扫描电镜观察和分析试样的磨损表面。用三维表面轮廓仪对磨痕的宏观形貌进行多次测量。通过公式 (1) 计算样品的磨损率 ω , 并在 3 次测量后计算平均值。

$$\omega = 2\pi r S / (WL) \quad (1)$$

式中: r 是磨损半径, mm; S 是磨损痕迹的横截面积, mm^2 ; W 是加载载荷, N; L 是滑动距离, m。

1.4 耐腐蚀性能

CoCrMo 与 CoCrMoCu 的耐腐蚀性能通过电化学测试进行测量。样品根据 1.2 节方法打磨后, 通过三电极法使用电化学工作站 (CorrTest-CS350H) 进行测量。使用电极为饱和甘汞电极 (SCE), 极化电位范围为 -1.5~1.5 V, 扫描速率为 1.5 mV/s, 采样频率为 5 Hz。

2 结果与讨论

2.1 物相分布

对不同 Cu 含量的 SLM 制备的 CoCrMoCu 试样进行 XRD 物相分析, 结果如图 2a 所示。在物相组成上, 不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 试样中均只检测到主相, 即 fcc γ 相和 hcp ϵ 相^[23]。此外, XRD 图谱中并没有观察到任何除基体以外的峰^[22], 说明 Cu 元素大部分以固溶的形式进入到了 CoCrMoCu 中, 没有明显的未熔化 Cu 粉残留, 并且在凝固过程中没有影响主体元素的相变^[24]。由于 Co 原子半径 (1.26 Å) 和 Cu 原子半径 (1.32 Å) 接近, 通过置换固溶进入基体的 Cu 原子产生的晶格畸变很小, 因此通过 XRD 测量出来的峰位并没有明显的偏移, 如图 2b 所示。

2.2 微观组织

图 3 是不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 的表面微观组

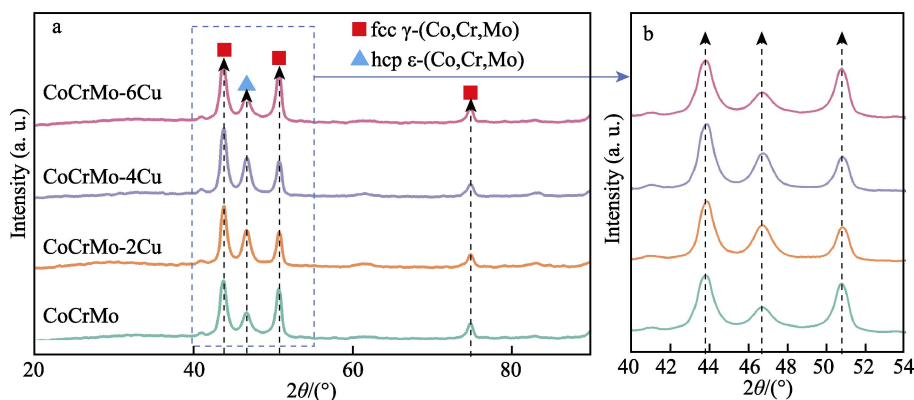


图 2 不同 Cu 含量 SLM CoCrMoCu 试样的 XRD 图谱 (a) 以及图 a 中方框区域 XRD 的放大图 (b)

Fig.2 XRD spectra of SLM CoCrMoCu samples with different Cu contents (a) and enlarged XRD spectra of box region in Fig.2a (b)

织。打印过程中，由于激光照射到粉末层时，粉末会迅速升温并熔化，熔化的粉末形成大小为几十微米的半圆形熔池，在熔池边缘，由于熔化的金属直接与预置粉末或者已经凝固的打印体相接触，因此熔池边缘的热量传导很快，导致熔池边缘产生了较大的温度梯度 G 。同时，在熔池凝固过程中，晶粒的生长方向沿着温度梯度生长。由于温度梯度与激光的扫描方向近乎垂直，因此熔化金属的凝固速度十分缓慢。在金属凝固过程中，凝固形成的晶粒形貌由温度梯度 G 和凝固速度 R 的比值决定的。当 G/R 比值很大时，凝固生成的晶粒为树枝柱状晶。因此，SLM 制备的

CoCrMo 和 CoCrMoCu 在熔池边缘可以观察到部分树枝晶，而晶粒内部大部分为胞状等轴晶，如图 3a 所示。由于 SLM 冷却速度极快 ($10^3 \sim 10^6$ K/s)，树枝柱状晶没有足够的时间长大，因此在微观结构中观察到的树枝晶尺寸较小。在加入 Cu 元素后，随着 Cu 含量的增加，SLM CoCrMoCu 样品的微观结构中的树枝晶与胞状晶的形貌并无明显变化。

图 4 为 CoCrMoCu 的微观结构与元素分布。如图 4a 和图 4b 所示，在 CoCrMoCu 样品的熔池边界上存在少许裂纹。在熔池与熔池交界部分存在明显的胞状结构。如图 4c~e 所示，在熔池交界处，基体主要

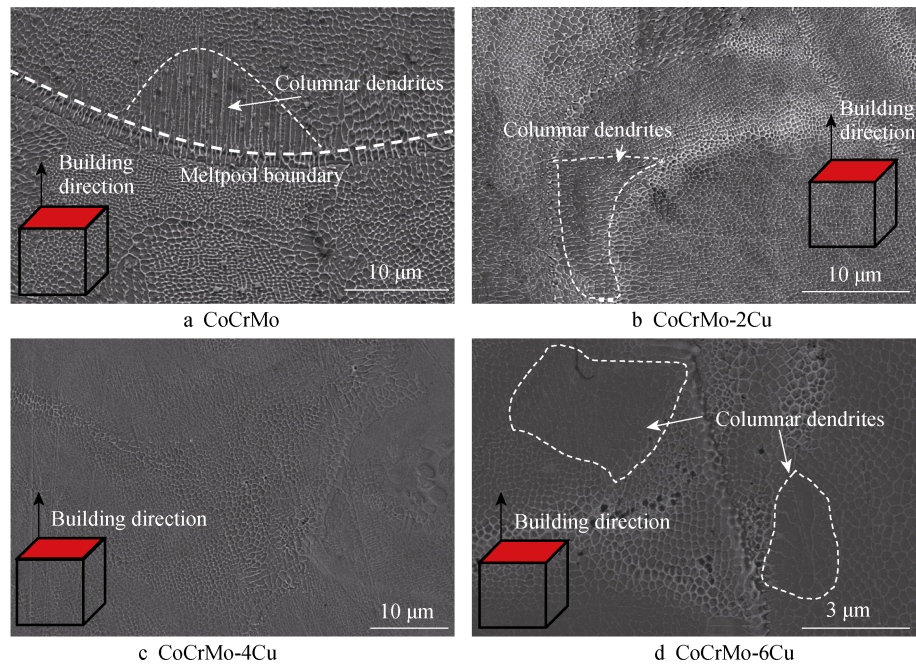


图 3 不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 样品的微观结构
Fig.3 Microstructure of CoCrMoCu with different Cu contents

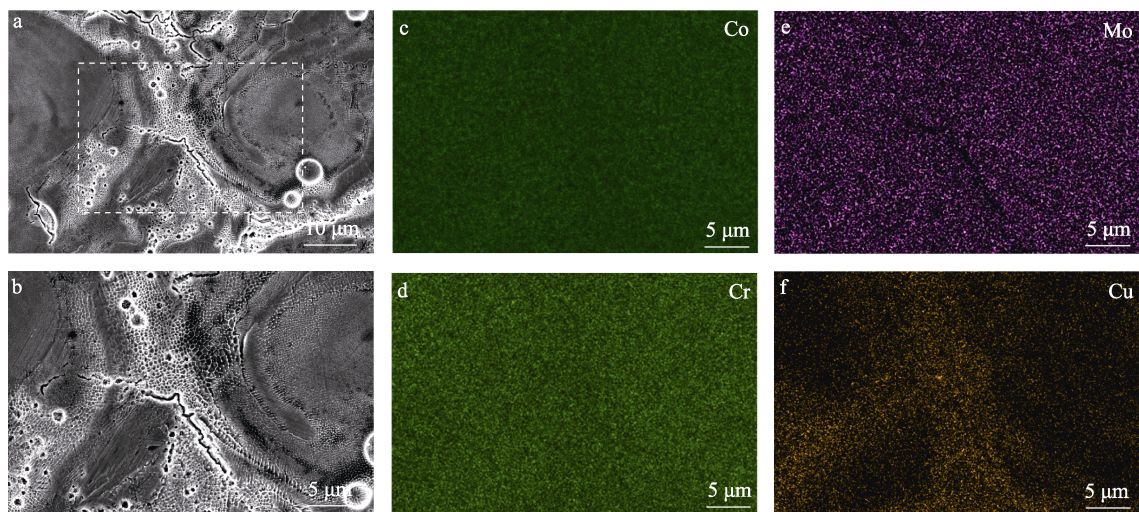


图 4 CoCrMoCu 的熔池边界的 SEM 图 (a)、a 图中方框位置的放大图 (b)、b 图所示位置的 Co、Cr、Mo、Cu 4 种元素的分布图 (c~f)
Fig.4 SEM micrograph of CoCrMoCu alloy (a), enlarged micrograph of box region in Fig.4a (b), elemental distribution of Co, Cr, Mo of region in Fig.4b (c-f)

元素 Co、Cr、Mo 的分布非常均匀,不存在主体元素的偏析。但是如图 4f 所示, Cu 元素在熔池边缘富集,形成局部的富 Cu 区。这是由于在熔化过程中,由于马兰戈尼效应,熔化的金属被推到了熔池边界上,而 Cu 作为被引入的元素, Cu 的熔体随着熔池被推到了熔池边界上。未能混合均匀的 Cu 金属熔体凝固后在熔池边缘形成了 Cu 元素的富集。Cu 的富集可能影响了在熔池边界的金属凝固行为,导致熔池边缘的基体材料收缩不均匀,最终在凝固过程中形成了热裂纹。

2.3 显微硬度

图 5 是 CoCrMo、CoCrMo-2Cu、CoCrMo-4Cu 和 CoCrMo-6Cu 的显微硬度值。在未加任何 Cu 元素的情况下, CoCrMo 的显微硬度为 $(393.8 \pm 10.9) \text{HV0.2}$ 。在加入 2%、4%、6% (质量分数) 的 Cu 之后, 样品的显微硬度分别为 (429.2 ± 13.5) 、 (383.3 ± 15.9) 、 $(367.7 \pm 5.67) \text{HV0.2}$ 。结果表明, Cu 含量的提升会导致 CoCrMoCu 硬度先增加后降低。由于 Cu 的引入抑制了硬脆相 hcp ϵ 相的形成, 导致硬度降低^[22]; 同时 Cu 自身的固溶强化效果又可以提升硬度, 这两者的综合作用导致了在 2% 时, 由于加入的 Cu 含量较少, hcp ϵ

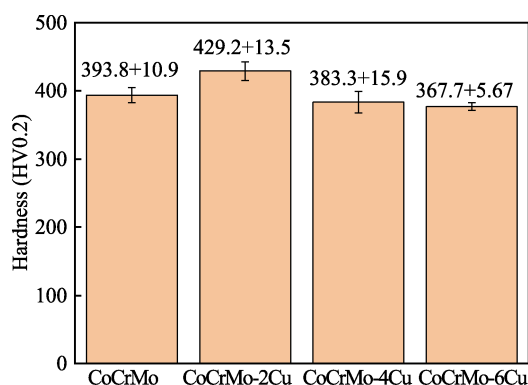


图 5 不同 Cu 含量的 CoCrMo 和 CoCrMoCu 样品的显微硬度变化

Fig.5 Microhardness of CoCrMo and CoCrMoCu samples with different Cu contents

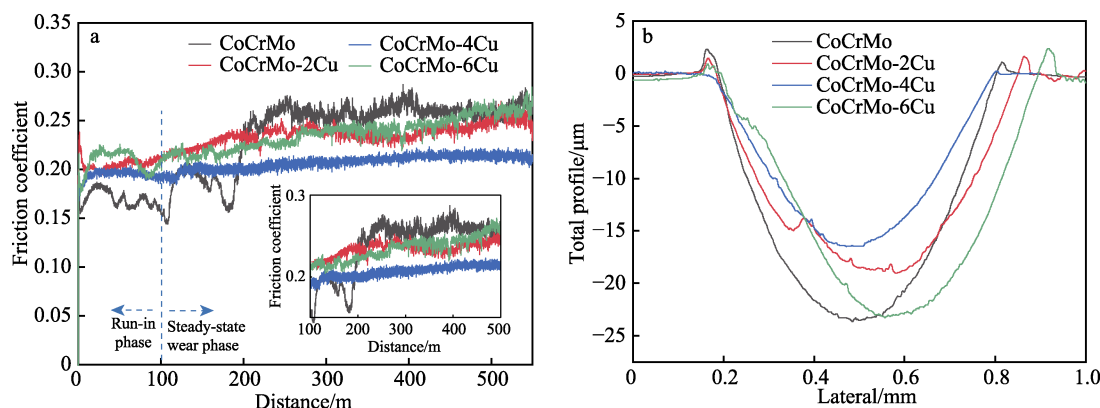


图 6 不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 样品的摩擦因数随摩擦距离的变化 (a) 以及磨痕二维形貌 (b)

Fig.6 Plots of friction coefficient as function of sliding distance (a) and cross-sectional profile (b) of wear track of CoCrMoCu alloys with different Cu contents

相并未得到明显的下降, 而 Cu 自身的固溶强化效果使得硬度有所提升。而随着 Cu 含量进一步提升, hcp ϵ 相逐渐下降, 与 Cu 固溶强化的效果在 4% 时达到平衡, 导致硬度下降并接近 CoCrMo 的硬度, 最终在 6% 时达到最低值。

2.4 摩擦磨损

在加入 Cu 之后, CoCrMoCu 的摩擦因数在 2% 和 4% 添加量的情况下均有所下降, 标志着 CoCrMoCu 的耐磨性得到提升。图 6 为 CoCrMo 和 CoCrMoCu 的摩擦因数与二维磨损形貌。表 2 为各试样的摩擦学性能。随着含 Cu 量的增加, CoCrMoCu 的摩擦因数先减少后上升。在稳定摩擦阶段 (100~500 m), CoCrMo 样品的平均磨损率为 $4.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 高于 CoCrMo-2Cu 样品 ($3.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) 和 CoCrMo-4Cu 样品 ($2.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) 的平均磨损率。随着含 Cu 量的进一步增加, CoCrMo-6Cu 的摩擦因数有所上升, CoCrMo-6Cu 的磨损率达到最高值 ($4.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$), 与 CoCrMo 样品接近。从磨痕的二维截面面积来看, CoCrMo 与 CoCrMo-6Cu 的磨痕截面面积接近, CoCrMo-2Cu 和 CoCrMo-4Cu 的磨痕截面面积依次降低, 与摩擦因数反映的结果相符。该结果表明, 在一定范围内, Cu 元素的添加会提升 CoCrMoCu 的摩擦磨损性能。

图 7 是 SLM CoCrMo 和 CoCrMoCu 试样磨痕表面的磨损形貌。CoCrMo、CoCrMo-2Cu、CoCrMo-4Cu、CoCrMo-6Cu 的磨痕宽度分别为 0.75、0.69、0.45、0.85 mm。随着 Cu 含量的增加, 磨痕宽度先降低后增加。如图 7a~c 所示, CoCrMo 样品的磨痕表面存在剥落和磨屑颗粒, 样品磨损较为严重, 磨痕较为明显, 磨损形式主要是黏着磨损。在加入 2% 和 4% 的 Cu 后, 磨痕变窄变浅。在 CoCrMo-2Cu 的磨痕表面只观察到磨屑, 而在 CoCrMo-4Cu 表面观察到了细密的犁沟, 两者中均没有观察到剥落的现象, 说明在这一阶段黏着磨损的程度随着 Cu 含量的升高而降低,

如图 7d~i 所示。随着 Cu 含量的进一步提升, CoCrMo-6Cu 的磨痕再度变得明显, 磨痕表面再度出

表 2 不同 Cu 含量 SLM CoCrMoCu 试样的摩擦学性能
Tab.2 Tribological properties of SLM CoCrMoCu with different Cu contents

Sample	Average coefficient of friction (COF)	Average wear rate/ ($10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)
CoCrMo	0.287	4.1
CoCrMo-2Cu	0.231	3.7
CoCrMo-4Cu	0.205	2.7
CoCrMo-6Cu	0.234	4.5

现剥落。此外, 在 CoCrMo-6Cu 的样品表面还观察到了沟槽, 意味着磨损形式从黏着磨损开始向磨粒磨损转变。如图 5 所示, 在 Cu 质量分数为 2%和 4%时, 样品的硬度与 CoCrMo 相比相差不大且略有提升, 因此在 Cu 的自润滑效果下, 黏着磨损的程度得到减轻, 导致 CoCrMo-2Cu 和 CoCrMo-4Cu 的摩擦磨损性能得到提升^[25]。而随着 Cu 含量的进一步提升, CoCrMo-6Cu 的硬度与 CoCrMo 相比降低较为明显, 同时, 原材料中富 Cu 的金属间化合物含量增多, 导致在摩擦磨损试验中极有可能从试样表面大量脱落, 以硬质颗粒的形式磨损试样表面, 造成磨损形式从黏着磨损转变为磨粒磨损。

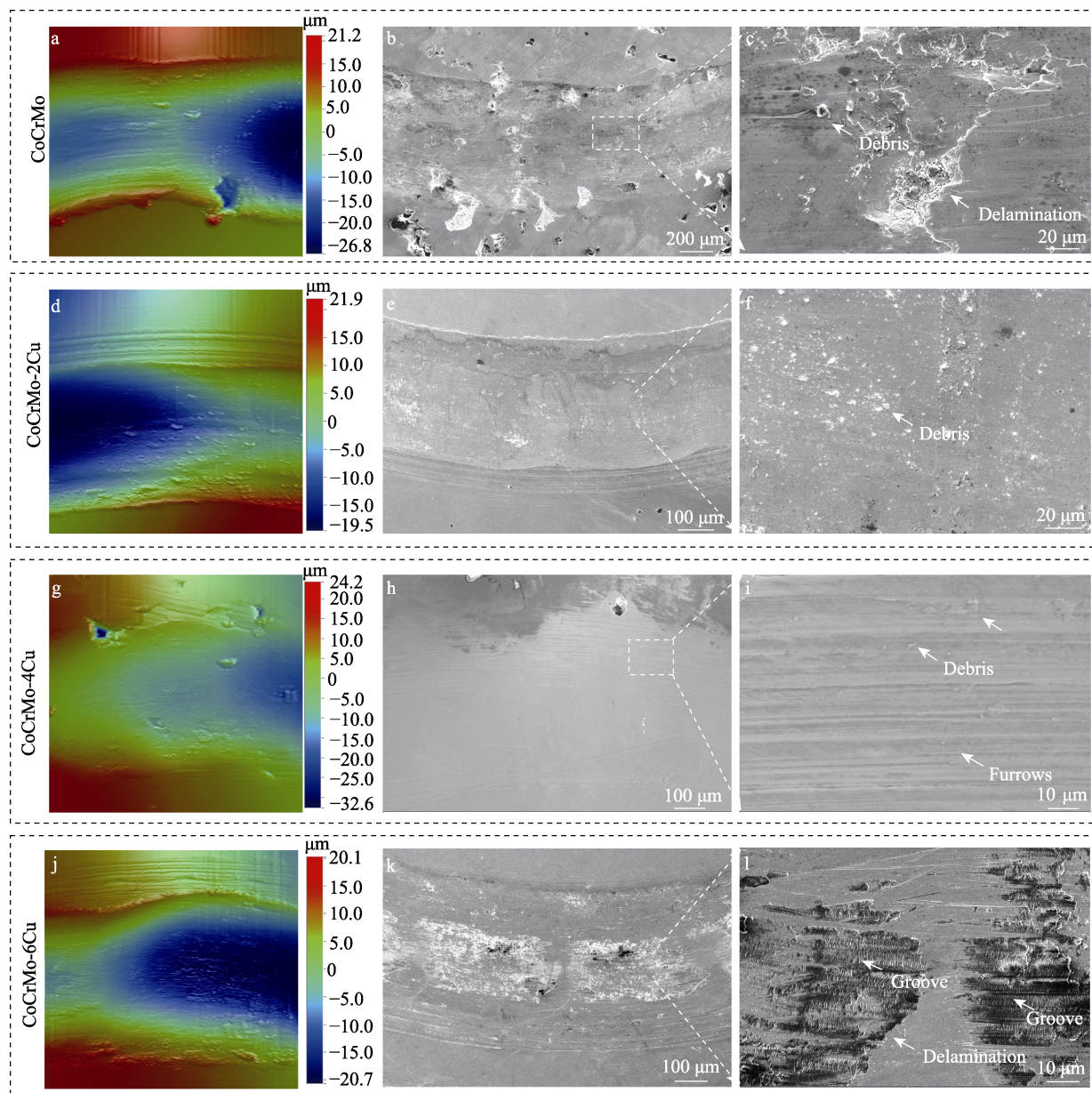


图 7 SLM CoCrMo (a~c)、CoCrMo-2Cu (d~f)、CoCrMo-4Cu (g~i)、CoCrMo-6Cu (j~l) 的磨痕形貌:
a、d、g、j) 三维形貌; b、e、h、k) 磨痕形貌; c、f、i、l) 磨痕形貌放大图
Fig.7 Wear track morphology of SLM CoCrMo (a-c), CoCrMo-2Cu (d-f), CoCrMo-4Cu (g-i), CoCrMo-6Cu (j-l):
a, d, g, j) 3D profiles; b, e, h, k) worn track morphology; c, f, i, l) magnified views of worn track morphology

图 8 为不同 Cu 含量的 SLM CoCrMoCu 样品的磨损机制示意图。如图 8b 所示, 在 SLM CoCrMo 试样中, Si_3N_4 对磨球在 CoCrMo 表面产生摩擦, 将表面氧化层破碎, 产生磨屑。磨屑夹在对磨球与基体之间, 形成三体磨粒磨损行为, 造成基体脱落。而随着摩擦磨损试验的进行, 对磨球通过黏着磨损进一步损伤基体, 造成 CoCrMo 试样磨损。加入 2% 的 Cu 后, 由于在熔池边缘存在 Cu 元素富集的现象, Cu 富集区硬度较低, 相比于 Co 基体, 富 Cu 区在摩擦磨损过程中优先发生明显的塑性变形, 并从基体脱落, 在试样表面形成一些富 Cu 磨屑颗粒。这类颗粒较软, 在磨损过程中发生变形并形成局部的润滑层, 降低黏着磨损的程度, 如图 8c 所示。Cu 添加量为 4% 时, 熔池边缘的富 Cu 区变大, 更多的含 Cu 磨屑变形后黏着于试样表面, 形成一个类似于润滑层的黏附层, 达到最佳的润滑作用。随着 Cu 含量进一步提升, 基体的

硬度下降, 在摩擦磨损过程中会有更多的基体剥落。此外, 随着 Cu 含量的提升, 随着磨损时间的变长, 在试样表面产生大量的含 Cu 金属间化合物和破碎的氧化层颗粒, 这类金属间化合物和氧化层颗粒均属于硬质颗粒, 在试样表面产生磨粒磨损, 进而形成沟壑。沟壑的形成阻碍了富 Cu 黏附层的附着, 导致富 Cu 层无法有效起到润滑的作用, 因此摩擦磨损性能急剧下降。

2.5 腐蚀性能

如图 9 和表 3 所示, 在添加 Cu 之后, CoCrMoCu 的腐蚀电位升高, 而腐蚀电流降低, 说明 CoCrMoCu 的腐蚀性能相比 CoCrMo 均有所提升。此外, CoCrMoCu 和 CoCrMo 均存在钝化现象, CoCrMoCu 的钝化击穿电位相比 CoCrMo 有所提升, 说明 Cu 的添加增强了 CoCrMo 钝化效果。

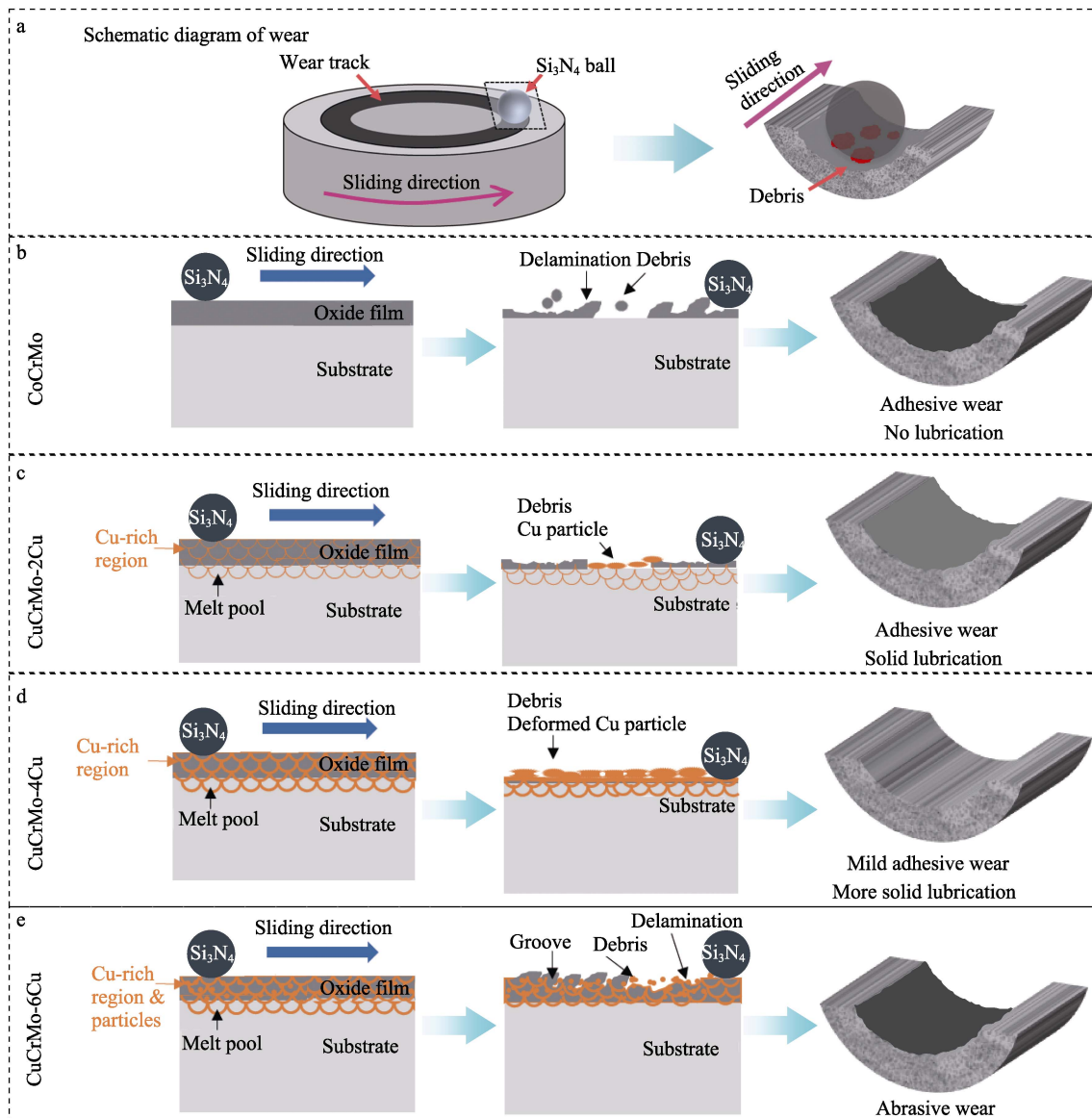


图 8 不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 试样的摩擦磨损机理

Fig.8 Schematic of tribological mechanisms of CoCrMoCu samples with different Cu contents

根据不同 Cu 含量的腐蚀电位和腐蚀电流的变化可知,CoCrMo-2Cu 的腐蚀电位(−0.71 V)跟 CoCrMo (−0.72 V)相比没有明显变化,而腐蚀电流明显降低,说明 Cu 的加入降低了 CoCrMo 合金的腐蚀速率,其原因可能是由于富铜区阻碍了 CoCrMo-2Cu 试样表面与腐蚀环境的接触,导致离子溶出速率下降。随着 Cu 含量的进一步提升,CoCrMo-4Cu 的腐蚀电流密度稍有增加(2.87×10^{-6} A/cm²),但腐蚀电位进一步降低(−0.64 V),综合腐蚀性能达到最佳。其原因可能是当 Cu 含量进一步增加时,在熔池边界的连续富铜区可以形成类似于钝化膜一样的保护效果,将基体材料与腐蚀环境隔开,达到提升腐蚀性能的效果。当 Cu 质量分数进一步增加至 6%时,腐蚀电位进一步降低(−0.60 V),但腐蚀电流密度提升至 4.15×10^{-6} A/cm²,说明腐蚀性能相比加入 4%时有所下降,这可能是由于富铜颗粒的产生一方面破坏了富铜层的连续性,另一方面造成了富铜颗粒和基体材料间的电位差,导致腐蚀速率提升。

综上所述,Cu 的加入可以从热力学上降低 CoCrMo 的腐蚀倾向,使 CoCrMoCu 更难以被腐蚀,且这种效果随着 Cu 含量的增加而提升。然而从动力学上,Cu 的引入对腐蚀速率的影响存在一个先减小后增大的趋势。

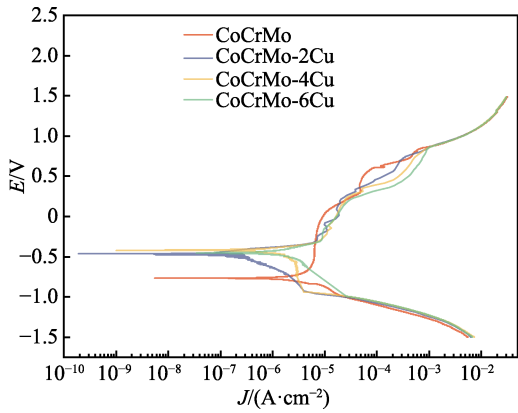


图 9 不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 试样的电化学塔菲尔曲线
Fig.9 Tafel plot of CoCrMo specimens with different Cu contents

表 3 不同 Cu 含量 SLM CoCrMoCu 试样的
腐蚀电流密度和腐蚀电位

Tab.3 J_{corr} and E_{corr} of SLM CoCrMoCu with
different Cu contents

Sample	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	E_{corr}/V
CoCrMo	4.43×10^{-6}	−0.72
CoCrMo-2Cu	1.75×10^{-6}	−0.71
CoCrMo-4Cu	2.87×10^{-6}	−0.64
CoCrMo-6Cu	4.15×10^{-6}	−0.60

3 结论

1) 不同 Cu 含量的 CoCrMoCu 试样的物相组成

和微观结构没有明显的改变。Cu 的加入对 CoCrMoCu 的相组成、相转变、微观结构没有明显影响。

2) 在加入 Cu 元素后,CoCrMoCu 的硬度先增加后降低。硬度的变化很可能是由于 Cu 对硬脆 hcp ϵ 相的抑制和自身固溶强化作用的综合影响所造成的。

3) 随着 Cu 含量的提升,CoCrMoCu 的摩擦磨损性能先提升后降低。随着 Cu 质量分数从 0%提升到 4%,CoCrMoCu 的摩擦系数和磨损率呈下降趋势,在 4%时达到最佳摩擦磨损性能。这是由于 Cu 的自润滑性作用,在样品硬度变化不明显时,使得 CoCrMo-2Cu 和 CoCrMo-4Cu 黏着磨损的程度减轻。在 Cu 质量分数提升至 6%时,由于含 Cu 金属间化合物颗粒的数量增多和试样硬度明显下降,CoCrMo-6Cu 的摩擦磨损性能降低,磨损形式由黏着磨损向磨粒磨损转变,导致磨损程度增大。

4) Cu 元素的引入导致 CoCrMo 的耐腐蚀性能得到提升,Cu 的引入使得 CoCrMoCu 的腐蚀在热力学上更难以发生,而腐蚀速率存在先减少后增大的趋势。

参考文献:

[1] ZHANG B Q, PEI X, ZHOU C C, et al. The Biomimetic Design and 3D Printing of Customized Mechanical Properties Porous Ti6Al4V Scaffold for Load-Bearing Bone Reconstruction[J]. Materials & Design, 2018, 152: 30-39.

[2] ROMETSCH P, JIA Q B, YANG K V, et al. Aluminum Alloys for Selective Laser Melting-towards Improved Performance[M]. Amsterdam: Elsevier, 2019: 301-325.

[3] YAN X C, LI Q, YIN S, et al. Mechanical and In Vitro Study of an Isotropic Ti6Al4V Lattice Structure Fabricated Using Selective Laser Melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 782: 209-223.

[4] CHANG C, HUANG J, YAN X C, et al. Microstructure and Mechanical Deformation Behavior of Selective Laser Melted Ti6Al4V ELI Alloy Porous Structures[J]. Materials Letters, 2020, 277: 128366.

[5] 褚清坤, 余春风, 邓朝阳, 等. TiC 含量对激光选区熔化 Inconel 625 合金微观组织及表面摩擦磨损性能的影响[J]. 中国表面工程, 2021, 34(1): 76-84.

CHU Q K, YU C F, DENG Z Y, et al. Effect of Ti C on Microstructure and Wear Properties of Inconel 625 Alloy Fabricated via Selective Laser Melting Technology[J]. China Surface Engineering, 2021, 34(1): 76-84.

[6] CHOI J P, SHIN G H, YANG S S, et al. Densification and Microstructural Investigation of Inconel 718 Parts Fabricated by Selective Laser Melting[J]. Powder Technology, 2017, 310: 60-66.

[7] 邓朝阳, 闫星辰, 董东东, 等. 医用纯钛激光选区熔化制备工艺及力学性能研究[J]. 热加工工艺, 2021, 50(20):

- 76-81.
- DENG Z Y, YAN X C, DONG D D, et al. Study on Process for Medical Pure Tantalum Parts Prepared by Selective Laser Melting(SLM) and Mechanical Properties[J]. *Hot Working Technology*, 2021, 50(20): 76-81.
- [8] 易林, 常成, 岳术俊, 等. 激光选区熔化镁合金研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2022, 16(3): 337-352.
- YI L, CHANG C, YUE S J, et al. Research Progress of the Selective Laser Melted Magnesium Alloys[J]. *Materials Research and Application*, 2022, 16(3): 337-352.
- [9] CHANG C, LIAO H L, YI L, et al. Achieving Ultra-High Strength and Ductility in Mg-9Al-1Zn-0.5Mn Alloy via Selective Laser Melting[J]. *Advanced Powder Materials*, 2023, 2: 100097.
- [10] ZENG Z, SALEHI M, KOPP A, et al. Recent Progress and Perspectives in Additive Manufacturing of Magnesium Alloys[J]. *Journal of Magnesium and Alloys*, 2022(6): 1511-1541.
- [11] REN L, MEMARZADEH K, ZHANG S Y, et al. A Novel Coping Metal Material CoCrCu Alloy Fabricated by Selective Laser Melting with Antimicrobial and Antibiofilm Properties[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2016, 67: 461-467.
- [12] XIANG N, XIN X Z, CHEN J, et al. Metal-Ceramic Bond Strength of Co-Cr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting[J]. *Journal of Dentistry*, 2012, 40(6): 453-457.
- [13] HAZLEHURST K, WANG C J, STANFORD M. Evaluation of the Stiffness Characteristics of Square Pore CoCrMo Cellular Structures Manufactured Using Laser Melting Technology for Potential Orthopaedic Applications[J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 949-955.
- [14] VIDAL V, MUÑOZ I. Effect of Thermal Treatment and Applied Potential on the Electrochemical Behaviour of CoCrMo Biomedical Alloy[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54: 1798-1809.
- [15] REN L, YANG K, GUO L, et al. Preliminary Study of Anti-Infective Function of a Copper-Bearing Stainless Steel[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(5): 1204-1209.
- [16] GÉRARD C, BORDELEAU L J, BARRALET J, et al. The Stimulation of Angiogenesis and Collagen Deposition by Copper[J]. *Biomaterials*, 2010, 31(5): 824-831.
- [17] WANG H, LIU H, KOENIGSMANN K, et al. Additive Manufacturing of a Nanocrystalline Lathy Ti6Al4V5Cu Alloy with High Strength and Ductility Combination[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 868: 144751.
- [18] REN L, MA Z, LI M, et al. Antibacterial Properties of Ti-6Al-4V-xCu Alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, 30(7): 699-705.
- [19] WANG S, YANG C G, REN L, et al. Study on Antibacterial Performance of Cu-Bearing Cobalt-Based Alloy[J]. *Materials Letters*, 2014, 129: 88-90.
- [20] WANG R X, QIN G W, ZHANG E L. Effect of Cu on Martensite Transformation of CoCrMo Alloy for Biomedical Application[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2020, 52: 127-135.
- [21] ZHANG E L, FU S, WANG R X, et al. Role of Cu Element in Biomedical Metal Alloy Design[J]. *Rare Metals*, 2019, 38(6): 476-494.
- [22] ZHANG E L, LIU C. A New Antibacterial Co-Cr-Mo-Cu Alloy: Preparation, Biocorrosion, Mechanical and Antibacterial Property[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2016, 69: 134-143.
- [23] ÖZTÜRK O, TÜRKAN U, EROĞLU A E. Metal Ion Release from Nitrogen Ion Implanted CoCrMo Orthopedic Implant Material[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 200(20): 5687-5697.
- [24] ÇELİK A, BAYRAK, ALSARAN A, et al. Effects of Plasma Nitriding on Mechanical and Tribological Properties of CoCrMo Alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(11): 2433-2438.
- [25] SONG X F, LIU Y, WANG X Y, et al. Effect of Cu on the Tribocorrosion Behavior of Antibacterial CoCrMo Alloys in Simulated Biological Environment[J]. *Journal of Tribology*, 2020, 143: 758.