

# Co-Cr-W-Ni 合金中碳化物析出机制的研究

朱孜毅<sup>1</sup>, 孟利<sup>2</sup>, 陈冷<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学, 北京 100083)

(2. 钢铁研究总院, 北京 100081)

**摘要:** Co-Cr-W-Ni 合金中碳化物的类型和析出机制对合金的力学性能影响显著, 本实验采用 XRD、SEM-EBSD 和 TEM 技术研究了 Co-Cr-W-Ni 合金时效后碳化物的析出类型、分布特征和析出机制。结果表明, Co-Cr-W-Ni 合金中碳化物的主要类型为  $M_7C_3$ 、 $M_6C$  和  $M_{23}C_6$ ;  $M_{23}C_6$  型碳化物主要分布于孪晶与  $\gamma$  相晶粒的三叉交界处, 与基体  $\gamma$  相是立方-立方的取向关系;  $M_7C_3$  型碳化物退化分解并原位析出  $M_6C$  型碳化物, 是 Co-Cr-W-Ni 合金中一种重要的碳化物析出机制。

**关键词:** Co-Cr-W-Ni 合金; 碳化物; 析出

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>6

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)09-2893-06

Co-Cr-W-Ni 合金 (L605) 是一种性能优异的高温合金, 因其良好的生物兼容性和射线不可穿透性, 在生物医用领域得到广泛应用<sup>[1-4]</sup>。高温合金一般是由与基体牢固结合的有序沉淀相来强化, 钴基高温合金则是由固溶强化的奥氏体基体和基体中分布的碳化物强化。目前有关 Co-Cr-Mo-C 系合金的微观组织和力学性能的研究较多<sup>[5-7]</sup>。L605 合金中含 15%W 和 10%Ni(质量分数), W 是强碳化物形成元素和固溶元素, 同时还能够提高合金的抗腐蚀和抗氧化能力。Ni 元素的加入抑制了钴基固溶体  $\gamma$  相 (fcc) 向  $\varepsilon$  相 (hcp) 的转变, 提高了合金的可加工性能<sup>[8]</sup>。传统的 Co-Cr-Mo (CCM) 合金延展性有限 ( $\varepsilon_{\max} \approx 30\%$ )<sup>[9]</sup>, 而 L605 合金在保持高强度的前提下, 能承受  $\varepsilon_{\max} \approx 40\%$  的变形<sup>[10-12]</sup>。生物医用器件一般要求合金具有较高的延展性。

L605 合金的相组成为  $\gamma$  相 (fcc) 和少量  $\varepsilon$  相 (hcp)。近年来, 有关 L605 合金中析出相的研究已经取得了一些进展<sup>[13-20]</sup>, 主要有  $M_7C_3$  型碳化物 ( $M$  代表合金元素)、富铬的  $M_{23}C_6$  型碳化物、富钨的  $M_6C$  型碳化物、 $\alpha$ - $Co_3W$ 、 $\beta$ - $Co_3W$ 、 $Co_2W$  (Laves 相) 和  $\mu$  相 ( $Co_7W_6$ )。Gupta 等<sup>[13]</sup>对 L605 合金进行 1125~1275 °C 时效, 发现了  $M_{23}C_6$  型碳化物的析出。Teague 等<sup>[14]</sup>对 L605 合金进行 800~1000 °C 的时效, 发现 L605 合金中析出了  $M_6C$  型碳化物以及金属间化合物  $\alpha$ - $Co_3W$ , 他们认为  $M_6C$  型碳化物的析出降低了 L605 合金的塑性。Yukawa 和 Sato<sup>[15]</sup>对 L605 合金进行 1050 °C 保温 10 h 时效, 发现了  $Co_2W$  的 Laves 相, 并认为  $Co_2W$  这一 Laves

相的出现显著恶化了 L605 合金的塑性变形能力。Ueki 等<sup>[17,18]</sup>对 L605 合金时效样品进行了萃取实验, 用 X 射线衍射法确认了  $M_{23}C_6$  型碳化物及  $M_6C$  型碳化物的出现, 并对其进行了定量分析, 还通过透射电镜衍射斑点的标定确定了  $\varepsilon$  相的存在。另外, Favre 等<sup>[21]</sup>通过热模拟挤压实验研究了 L605 合金的动态再结晶行为, 提出了一种新的形核机制 (孪晶扭转诱发形核), 并用 DMM (dynamic materials model) 模型构建了热加工图。但是, 针对 L605 合金中碳化物的析出位置及其与基体的取向关系的研究尚不完善, 而这对于判断碳化物对合金性能的影响是至关重要的。因此, 本实验以 ASTM 标准的时效 L605 合金为研究对象, 研究 L605 合金中碳化物的类型、分布以及碳化物与基体  $\gamma$  相的取向关系, 并提出一种碳化物的析出机制。

## 1 实验

L605 合金棒材成分如下 (质量分数, %): 0.07 C, 19.57 Cr, 10.6 Ni, 14.55W, 1.2 Fe, 1.28 Mn, 0.1 Si, 0.001 S, 0.004 P, Co 剩余。切取  $\Phi 6$  mm $\times$ 3 mm 的样品, 经打磨、抛光后, 用 5% 的高氯酸乙醇溶液进行电化学侵蚀, 制备出 SEM 和 EBSD 样品。用双喷仪 (-20 °C, 5% 高氯酸甲醇溶液) 制备出 TEM 样品。用 XRD (Bruker D8, Cu 靶) 进行物相分析, 用 SEM (Zeiss ULTRA55) 观察组织和碳化物的形貌, 用 EBSD (HKL Channel 5) 进行取向成像分析, 用 TEM (FEI Tencai G20) 确定碳化物的析出位置、类型以及碳化物与基体的取向关系。

收稿日期: 2018-09-10

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFA0403804)

作者简介: 朱孜毅, 男, 1991 年生, 博士生, 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083, 电话: 010-62332919, E-mail: zhuzy@xs.ustb.edu.cn

## 2 结果与讨论

### 2.1 时效 L605 合金相组成

图 1 是 L605 合金时效样品的 XRD 图谱, 可以看出时效后 L605 合金的相组成为  $\gamma$  相 (fcc-钴基固溶体), 含有少量的  $\varepsilon$  相 (hcp-钴基固溶体)。碳化物的类型主要是  $M_{23}C_6$  型碳化物和  $M_6C$  型碳化物。用 TOPAS 软件对 XRD 谱进行精修, 得到各相含量如表 1 所示。XRD 谱中没有出现  $M_7C_3$  型碳化物的衍射峰, 但在 2.4 节透射电镜的分析中确认了  $M_7C_3$  型碳化物的存在, 说明此时效阶段  $M_7C_3$  含量较少, 文献[22]报道  $M_7C_3$  型碳化物是一次析出碳化物, 时效后可能已经开始大量分解, 所以在 XRD 谱中没有出现其衍射峰。此外, 从 XRD 谱中也可以看出没有出现金属间化合物, 但 Yukawa 等<sup>[15]</sup>对 L605 合金在 1050 °C 时效 10 h 发现了  $Co_2W$ -Laves 相。分析认为, 本时效实验是在氮气气氛下 (3 L/min) 进行, 能够有效防止 L605 合金在时效过程中脱碳脱氮, 因此抑制了金属间化合物的形成。

### 2.2 时效 L605 合金显微组织

图 2 是 L605 合金时效样品在 SEM 背散射电子模式下的显微组织形貌。背散射电子图像在对比析出物的形貌时效果显著。由图 2a 可看到, 大量碳化物在晶界析出, 少量在晶粒内部析出。碳化物的尺寸在 200~400 nm 之间。从图 2b 可以看出, 碳化物的形貌主要是块状和针管状。对碳化物进行能谱分析发现其富含钨元素, 高的钨元素含量使得碳化物在背散射电子模式下呈现明亮的对比度。时效处理析出均匀弥散的碳化物第二相将会钉扎位错, 阻碍位错滑移, 提高合金的强度。

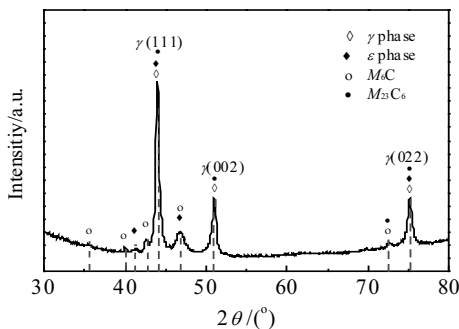


图 1 时效 L605 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the aged L605 alloy

表 1 时效 L605 合金中各相含量

Table 1 Phase content of the aged L605 alloy ( $\omega/\%$ )

Phase	$\gamma$	$\varepsilon$	$M_{23}C_6$	$M_6C$
Content	78.28	12.62	7.67	1.43

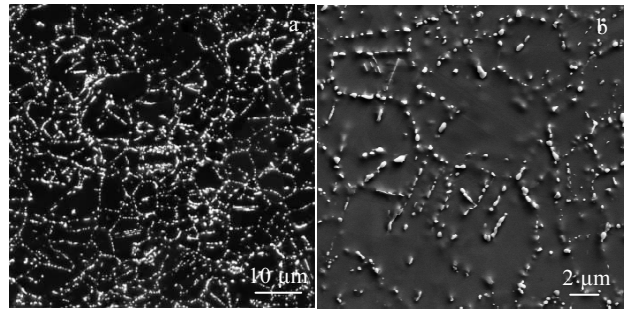


图 2 时效 L605 合金的 SEM 背散射电子照片

Fig.2 SEM backscattered electron micrographs of the aged L605 alloy: (a) low-magnification and (b) high-magnification

### 2.3 L605 时效样品晶粒取向及晶界类型

图 3a 是 L605 合金时效样品的 EBSD 取向分布图。图 3b 是其 IPF 衬度图, 红色线代表  $\Sigma 3$  孪晶界 ( $60^\circ < 111 >$  取向差)。图 3c 是 L605 合金时效样品的  $\{111\}$  极图。L605 合金属于层错能较低的一类合金, 样品中有大量的退火孪晶产生, 使得材料呈现较弱的织构, 图 3d 是 L605 合金时效样品的晶界类型分布图, 可以看出  $60^\circ < 111 >$  的孪晶界占比约 35%。孪晶改变了晶体的取向, 使原来不易滑移的滑移系转变为有利方向, 促进滑移, 从而增强了 L605 合金的塑性变形能力。在高温变形过程中, 孪晶作为动态再结晶形核位置促进塑性变形, 如 Favre 等<sup>[21]</sup>用 EBSD 研究了 L605 合金的动态再结晶行为, 发现在 1100 °C 提供  $\varepsilon=30\%$  的变形, 能够使孪晶发生转动, 孪晶界由原来的  $60^\circ$  转变  $55^\circ$  的大角度晶界, 并在此以晶界弓出机制形核。图 3a 中箭头所示为碳化物在孪晶和基体的三叉交界处析出。由于碳化物比较细小, EBSD 未能对其进行标定 (在 2.4 节中对其衍射斑进行标定, 确定为  $M_{23}C_6$  型碳化物)。

### 2.4 时效 L605 合金碳化物类型及析出机制

图 4 是 L605 时效样品的 TEM 明场像。图 4a 显示样品中存在着大量孪晶, 碳化物沿着晶界分布, 且在孪晶和基体的三叉交界处分布明显。图 4b 显示大量的层错交割现象, 说明时效处理能够显著促进 L605 合金中层错的形成, 层错交割能够抑制相交的  $\{111\}$  面上的滑移从而提高 L605 合金的强度。Teague<sup>[14]</sup>等在 800 °C 对 L605 合金进行 3 个月的时效, 在透射电镜双束条件下发现了  $\alpha-Co_3W$  ( $L1_2$  型, fcc) 在层错上呈片状析出。在本研究中没有发现  $\alpha-Co_3W$ , 也没有发现碳化物在层错上析出, 说明 L605 合金中层错不是  $M_{23}C_6$  和  $M_6C$  型碳化物的析出位置。

图 5 是 L605 时效样品中一种碳化物的 TEM 图及其 SAED 花样。这种碳化物大部分在晶粒内部析出, 通过衍射斑点标定得知该碳化物为  $M_6C$  型碳化物。 $M_6C$  型碳化物

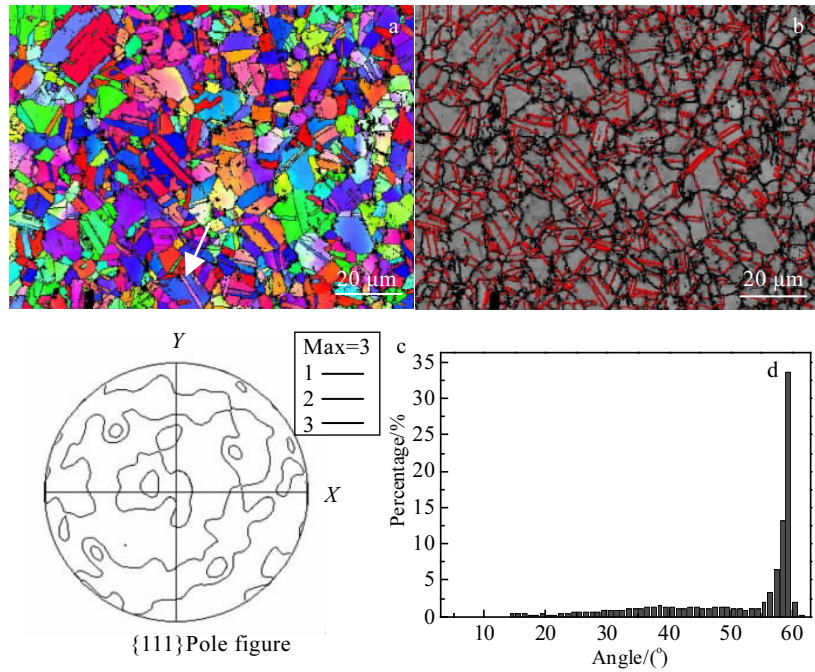


图 3 时效 L605 合金的 EBSD 分析

Fig.3 EBSD analysis of the aged L605 alloy: (a) orientation imaging mapping (OIM), (b) grain boundary characteristic distribution, (c) {111} pole figure, and (d) grain boundary misorientation distribution

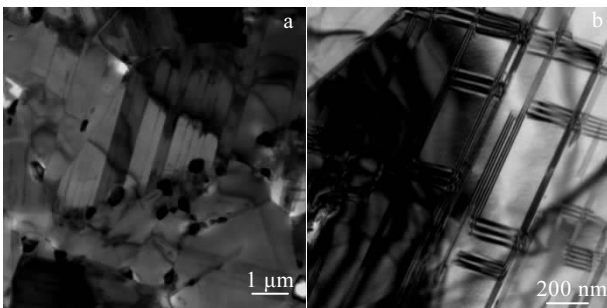


图 4 L605 合金时效态的 TEM 明场像

Fig.4 TEM micrographs of the aged L605 alloy: (a) low-magnification and (b) high-magnification

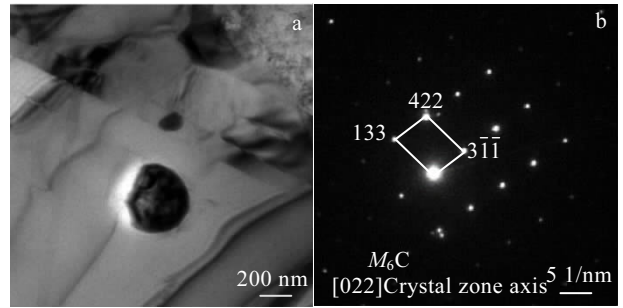


图 5 时效 L605 合金中碳化物

Fig.5 TEM micrograph of the aged L605 alloy: (a) bright-field dual-beam image and (b) corresponding SAED pattern

一般出现在富钨或者富钼的合金体系中<sup>[17]</sup>, 只有钨元素或者钼元素的原子占比超过 4%时,  $M_6C$  型碳化物才会析出。L605 合金中钨的质量分数达到了 14.55%, 满足  $M_6C$  型碳化物的析出条件。

图 6a 是 L605 合金时效样品的显微组织形貌, 可以看到有 2 个碳化物颗粒在晶界上形核。通过电子衍射斑点标定可知, 这 2 种碳化物分别为  $M_7C_3$  型碳化物和  $M_6C$  型碳化物。Jiang 等<sup>[23]</sup>在钴基 X-40 合金中也发现了富钨

的  $M_6C$  型碳化物在  $M_7C_3$  型碳化物颗粒表面析出, 并认为  $M_7C_3$  型碳化物是亚稳态, 容易分解为其他类型的碳化物。因此可以根据实验现象认为:  $M_7C_3$  型碳化物分解为  $M_6C$  型碳化物, 反应式如下:



反应式 (1) 分解出的碳元素将会扩散进入晶粒内部, 与其他合金元素发生反应, 时效析出另一种  $M_6C$  型碳化物, 反应式如下:



图 5a 中  $M_6C$  型碳化物能够在晶粒内部析出, 这进一步佐证了这一假设。从图 6b、6e 中可以看出, 碳化物的两侧分别是 fcc 结构的钴基  $\gamma$  相和 hcp 结构的钴基  $\epsilon$  相。如果 fcc 的  $\{111\}$  面交替发生  $a\langle 112 \rangle/6$  的切动, 即交替形成边界为  $a\langle 112 \rangle/6$  肖克莱不全位错的内禀层错, 便会形成 hcp 结构, Rajan 等<sup>[24]</sup>在钴基合金 Co-Cr-Mo-C 的研究中表明其合金体系中存在的层错是内禀层错, Vander 等<sup>[25]</sup>通过倾转试样台获得不同的操作反射矢量  $g$  使得层错缺陷出现不同的衬度特征进一步确认了内禀层错的类型, 即为层错矢量  $R=a\langle 112 \rangle/6$  的内禀层错。这解释了 hcp 结构  $\epsilon$  相的形成原因。Remy 等<sup>[26]</sup>报道了 Co-xNi-15Cr-5Mo 合金在塑性变形过程中发生了 fcc( $\gamma$ ) $\rightarrow$ hcp( $\epsilon$ )相变, 从而使得塑性增强的现象, 并归因于相变诱发塑性 (TRIP) 效应。L605 合金中同样被认为存在 TRIP 效应, Ueki 等<sup>[17]</sup>得到 L605 合金的真应力-真应变曲线, 发现在高应变区仍旧保持着高的加工硬化率, 而且在塑性变形过程中没有明显的颈缩。这些都是 TRIP 效应的特征。

因此, TRIP 效应是 L605 塑性增强的一种重要机制。

另一种碳化物被确认为  $M_{23}C_6$  型碳化物, 如图 7 所示。 $M_{23}C_6$  型碳化物优先在孪晶和基体的三叉交界处析出, 这与图 3a、图 4a 是一致的。该时效样品中存在大量的孪晶。孪生时要求基体有滑移或扭折等方式协调以减少孪生产生的应力, 如果基体的塑性不好, 不易协调, 将会促发裂纹。裂纹通常出现在孪晶的交叉点及孪晶与晶界的相交处。通过对时效 L605 合金进行透射电镜分析, 认为  $M_{23}C_6$  型碳化物在孪晶和基体的三叉交界处析出将会显著增强合金的塑性。理由如下: 如图 7c 所示,  $M_{23}C_6$  型碳化物是 fcc 结构, 晶格常数正好是  $\gamma$  相的 3 倍, 且与基体  $\gamma$  相是立方-立方的取向关系— $\{111\}M_{23}C_6 // \{111\}\gamma$  相, 这表明  $M_{23}C_6$  型碳化物和  $\gamma$  相是共格的,  $M_{23}C_6$  型碳化物在孪晶和基体的三叉交界处析出将会减少孪生产生的应力。一方面, 大量孪晶的出现使得更多的滑移系开动, 另一方面,  $M_{23}C_6$  型碳化物在孪晶和基体的三叉交界处析出又可以减少孪生产生的应变, 在两者协调作用下, L605 合金的塑性增加。

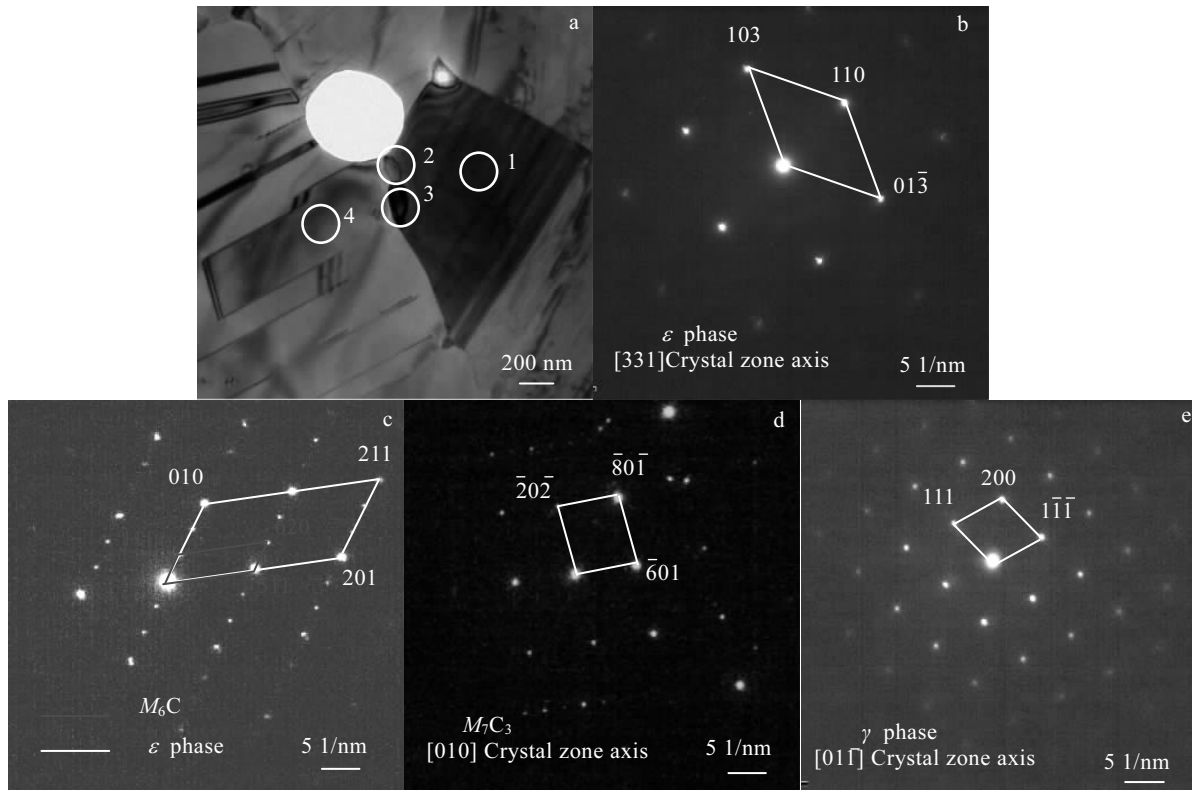


图 6 时效 L605 合金中  $M_7C_3$  和  $M_6C$  TEM 形貌及 SAED 花样

Fig.6 TEM analysis of  $M_7C_3$  and  $M_6C$  in the aged L605 alloy: (a) bright-field image, (b) corresponding SAED pattern of zone 1, (c) corresponding SAED pattern of zone 2, (d) corresponding SAED pattern of zone 3, and (e) corresponding SAED pattern of zone 4

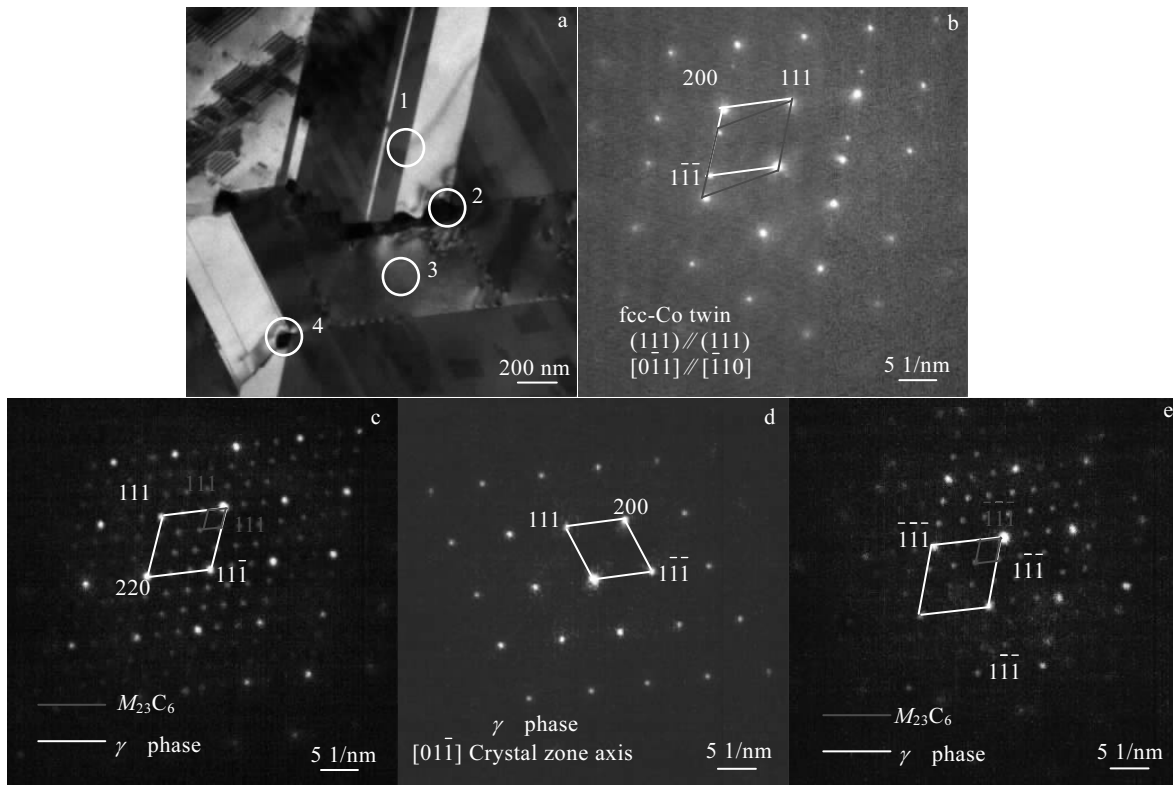


图7 时效 L605 合金中  $M_{23}C_6$  TEM 形貌及 SAED 花样

Fig.7 TEM analysis of  $M_{23}C_6$  in the aged L605 alloy: (a) bright-field image, (b) corresponding SAED pattern of zone 1, (c) corresponding SAED pattern of zone 2, (d) corresponding SAED pattern of zone 3, and (e) corresponding SAED pattern of zone 4

### 3 结论

1) Co-Cr-W-Ni 合金时效样品中存在大量的  $\Sigma 3$  孪晶界, 主要碳化物类型为  $M_{23}C_6$  和  $M_6C$ , 质量分数分别占 7.67% 和 1.43%。

2) 提出了 Co-Cr-W-Ni 合金中一种重要的碳化物析出机制:  $M_7C_3$  型碳化物分解并原位析出富钨的  $M_6C$  型碳化物。同时, 多余的碳原子扩散进入晶粒内部, 进一步促进了  $M_6C$  型碳化物的形成。在此析出机制的作用下, 碳化物分布更加弥散, 有利于提高合金的强度。

3) Co-Cr-W-Ni 合金时效样品中,  $M_{23}C_6$  型碳化物优先在孪晶和基体的三叉交界处析出, 且其晶格常数是基体  $\gamma$  相的 3 倍, 与基体  $\gamma$  相是立方-立方的取向关系, 推测可能对提高 L605 合金的塑性起到重要作用。

#### 参考文献 References

- [1] Poncin P, Millet C, Chevy J *et al. Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference*[C]. Foster City: Metallurgical solutions, 2004: 279
- [2] Sun F, Mantovani D, Prima F. *Materials Science Forum*[C]. Switzerland: Trans Tech Publications, 2014: 1354
- [3] Narushima T, Mineta S, Kurihara Y *et al. The Journal of the Minerals*[J], 2013, 65(4): 489
- [4] Marrey R V, Burgermeister R, Grishaber R B *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(9): 1988
- [5] Cook S D, Walsh K A, Haddad J R J. *Clinical Orthopaedics and Related Research*[J], 1985, 193: 271
- [6] Lee S H, Takahashi E, Nomura N *et al. Materials Transactions*[J], 2006, 47(2): 287
- [7] Chiba A, Nomura N, Ono Y. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(6): 2119
- [8] Davis J R. *Alloying: Understanding the Basics*[M]. Ohio: ASM Int Materials Park, 2001: 540
- [9] Mori M, Yamanaka K, Sato S *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(9): 3108
- [10] Byadretdinova M A, Ivanova R G, Iofis N A *et al. Biomedical Engineering*[J], 1986, 20(1): 21.
- [11] Mineta S, Namba S, Yoneda T *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2010, 41(8): 2129
- [12] Kuzucu V, Ceylan M, Celik H *et al. Journal of Materials*

- Processing Technology*[J], 1998, 74(1): 137
- [13] Gupta R K, Karthikeyan M K, Bhalia D N *et al. Metal Science and Heat Treatment*[J], 2008, 50(3-4): 175
- [14] Teague J, Cerreta E, Stout M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2004, 35(9): 2767
- [15] Yukawa N, Sato K. *Trans Japan Inst Met*[J], 1968, 9: 680
- [16] Tanaka M, Iizuka H. *Metallurgical Transactions A*[J], 1992, 23(2): 609
- [17] Ueki K, Ueda K, Narushima T. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2016, 47(6): 2773
- [18] Ueki K, Ueda K, Narushima T. *Key Engineering Materials*[J], 2014, 616: 282
- [19] Poncin P, Gruez B, Missillier P *et al. Proceedings of the Materials & Processes for Medical Devices Conference*[C]. Foster City: Metallurgical solutions, 2005: 85
- [20] Tanaka M, Iizuka H. *Journal of Materials Science*[J], 1990, 25(12): 5199
- [21] Favre J, Koizumi Y, Chiba A *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2013, 44(6): 2819
- [22] Jiang W H, Yao X D, Guan H R *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30(3): 513
- [23] Jiang W H, Yao X D, Guan H R *et al. Journal of Materials Science Letters*[J], 1999, 18(4): 303
- [24] Rajan K, Vander S J B. *Journal of Materials Science*[J], 1982, 17(3): 769
- [25] Vander S J B, Coke J R, Wulff J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1976, 7(3): 389
- [26] Remy L, Pineau A. *Materials Science and Engineering*[J], 1976, 26(1): 123

## Precipitation Mechanism of Carbide in Co-Cr-W-Ni Alloy

Zhu Ziyi<sup>1</sup>, Meng Li<sup>2</sup>, Chen Leng<sup>1</sup>

(1. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The type and precipitation mechanism of carbide in Co-Cr-W-Ni alloy have significant influence on the mechanical properties of alloy. Therefore, the precipitation type, distribution characteristics and precipitation mechanism of carbides after aging of Co-Cr-W-Ni alloy were studied in this work. The aged samples were characterized by XRD, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results show that the main carbides are  $M_7C_3$ ,  $M_6C$  and  $M_{23}C_6$ .  $M_{23}C_6$  carbide preferentially precipitates at grain boundaries and twin boundaries, and its relationship with matrix is of cube-cube orientation. The  $M_7C_3$  carbide decomposing gradually with the  $M_6C$  carbide precipitating in situ is an important precipitation mechanism of carbide in the Co-Cr-W-Ni alloy.

**Key words:** Co-Cr-W-Ni alloy; carbides; precipitation

---

Corresponding author: Chen Leng, Professor, School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-6232919, E-mail: lchen@ustb.edu.cn