2018年3月 March 2018

DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2018.03.05

激光快速成形 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 医用合金组织与性能



韩立影^{1,2},王存山¹,羌建兵¹

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室,大连 116024;2. 辽宁科技大学 激光先进制造技术研发中心, 鞍山 114051)

摘 要:利用"团簇+连接原子"结构模型构建了 Ti-Fe-Zr-Y 合金化双团簇模型,由此设计出成分为 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}的四元共晶合金,并利用激光快速成形技术在纯钛板上制备了该合金的成形体。利用 X 射线 衍射仪、扫描电镜、电子探针、3D 表面轮廓仪、显微硬度计、纳米压痕仪和电化学工作站,系统研究合金成形 体的显微组织、表面粗糙度、硬度、弹性模量和耐蚀性能,并与 Ti_{70.60}Fe_{29.40}二元共晶合金成形体进行了对比分析。 结果表明:Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}合金呈现出细小的树枝状共晶组织形貌特征。钇的添加有效地抑制了 Ti₄Fe₂O 氧 化物的形成,并增加了合金的成形性。Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}合金的硬度较 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 二元共晶合金。

关键词: 钛合金; 激光快速成形; 成分设计; 组织; 性能

文章编号: 1004-0609(2018)-03-0474-09 中图分类号: TG146.2 文献标志码: A

激光快速成形技术是结合了快速原型和激光熔覆 技术的一种先进制造技术。利用该技术可实现医用植 入体的设计与制造,兼具个性化、高柔性、低成本、 短周期、成形性与组织性能控制一体化等优点,在现 代生物医学工程领域有很大的应用价值^[1-5]。当前,国 内外用于激光快速成形的生物医用材料多为传统的合 金材料,研究结果表明,某些相关的性能指标还不能 满足临床和激光快速成形工艺的要求^[6-8]。这些问题的 发现,对新型激光快速成形生物医用材料的研发有着 积极的促进作用。

众所周知, 钛合金是当前生物医学领域应用较多的合金体系之一, 也是当前激光快速成形领域研究较为深入的合金体系。其中 Ti-6Al-4V 合金应用最为广泛, 而该合金中含有生物毒性元素 Al 与 V, 同时合金的弹性模量远高于骨骼的弹性模量。由此种合金制备的植入体与骨骼间弹性模量的不匹配, 极易出现"应力屏蔽"现象, 从而使植入体周围的骨组织功能退化并吸收, 进而导致植入体松动或断裂^[9-10]。由此可见, 生物学性能是生物医用合金设计需要考虑的重要因素之一。而最新发展的第三代 β 型钛合金虽然具有良好的生物相容性和较低的弹性模量, 但由于其强化机制

主要以固溶强化为主,因此强度较低,耐磨性不理想。 另外,β型钛合金固溶体的凝固温度范围相对较宽, 合金的流动性较差,在快的冷却条件下极易产生枝晶 偏析,成形精度和质量难以保证,因而难以满足激光 快速成形的工艺要求^[11-13]。因此,激光快速成形生物 医用材料的成形性是合金成分设计过程中需要考量的 另一个重要因素。

理想的激光快速成形钛合金医用材料,除了具备 优异的生物学、力学性能、液态流动性,还应具有优 异的抗氧化性和低的成分偏析等性质,方能适应高质 量的激光快速成形的要求。近期有研究表明,Ti-Fe 二元共晶合金除具有良好的综合力学性能外,还具有 良好的流动性及低的成分偏析性,且合金中无生物毒 性元素,具有成为激光快速成形医用合金材料的潜 力^[14-16]。然而,该合金尚具有以下两点不足:一是易 于氧化,在激光快速成形过程中,虽然采取严格保护 措施,但因原始粉末颗粒中氧的吸附,易形成脆性 Ti₄Fe₂O 氧化物^[17-18];二是弹性模量(149~154 GPa)远 大于骨的弹性模量,难以满足临床要求^[17]。如何有效 改善合金的脱氧性并降低弹性模量,是该合金能否作 为激光快速成形医用材料的关键所在。

收稿日期: 2016-12-21; 修订日期: 2017-05-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51371041)

通信作者: 王存山, 副教授, 博士; 电话: 0411-84707930; E-mail: laser@dlut.edu.cn

合金化是克服该合金上述缺陷的有效方法之一。 众所周知,无生物毒性钇与氧的电负性要远高于钛、 铁与氧的电负性,选取钇为合金化元素可以很好的净 化液相成分,从而抑制脆性 Ti₄Fe₂O 氧化物的形成。 弹性模量是取决于原子间结合力的力学性能指标,为 有效降低合金的弹性模量,需从选择合金的原子特性 考虑,以低弹性模量、无生物毒性元素为优先选择原 则之一,通过合金成分的优化设计,以此调整组元间 的结合状态,进而达到降低合金弹性模量的目的。无 生物毒性锆元素则具备上述特性。但问题是如何对其 进行有效的合金化。目前, 钛合金成分设计方法主要 有钼当量法、d-电子理论合金设计法、基于 BP 算法 的合金设计方法等[19-21]。这些方法对钛合金成分设计 有着很好的理论指导作用,但无法实现定量的成分设 计。前期, DONG 等^[22]通过对一系列共晶合金进行结 构解析,提出了双团簇结构模型。该模型将结构与成 分信息有机统一于合金相的团簇成分式中。通过合理 地确定出最具反映合金相结构特征团簇式,可以直接 用于指导合金成分的定量设计,从而为多元共晶合金 的开发提供了一条简单、易行的途径。

为此,本文作者利用"团簇+连接原子"模型, 以 Ti-Fe 二元共晶基础团簇为构建基元,以低弹性模 量的锆和钇为合金化元素,设计了 Ti-Fe-Zr-Y 四元共 晶合金,并利用激光快速成形技术制备该合金的成形 体,系统分析了在非平衡凝固条件下合金的微观组织 和性能特征,并与 Ti_{70.60}Fe_{29.40}二元共晶合金进行了对 比,探讨了合金化元素对合金组织和性能影响的内在 机制。

1 合金成分设计

弹性模量是取决于原子间结合力的力学性能指标。为有效降低 Ti-Fe 合金的弹性模量,需以低弹性模量、无生物毒性元素为优先选择原则之一,通过合金成分的优化设计来调整组元间的结合状态,从而达到降低合金弹性模量的目的。无生物毒性锆元素的弹性模量(68 GPa)远低于钛和铁的弹性模量(116 和 211 GPa),且原子半径(0.162 nm)要比钛的原子半径(0.145 nm)大,锆在β-Ti固溶体中的固溶将会增大晶胞的晶格常数,削弱组元间的结合力,从而降低合金体弹性模量,是理想的合金化元素之一。而无生物毒性的钇元素,因其与氧之间的化学亲和力高于钛、铁与氧的化学亲和力(三者与氧的电负性差分别为 2.22、1.90 和 1.61),因而具有良好的脱氧性,可有效抑制脆性氧化

物的形成。但问题是如何实现合金元素的优化设计, 在保持或提高二元 Ti-Fe 共晶合金优异性能的同时, 有效改善合金的脱氧性并降低弹性模量。

任何多组元体系材料的结构应含有构成体系的亚 组元的结构信息,如果找到了两者间的内在联系,即 合金化的路径,也就能对多元合金的成分及结构做出 推测。基于该思想,在长期的合金成分设计研究中, 从原子团簇的局域结构角度,提出了复杂多组元合金 成分设计模型—"团簇+连接原子"结构模型。此模 型将合金结构分为两部分:团簇部分和连接原子部分, 其中团簇为第一近邻配位多面体,通常为具有高配位 数的密堆结构,其间由连接原子搭接。构成团簇的组 元之间具有强相互作用,而团簇与团簇之间的连接为 相对弱的交互作用。团簇模型给出一个简化的[团 簇][连接原子]_x成分式,即由一个团簇加上 x 个连接原 子构成^[22-24]。

任何二元共晶液相是由两个成分不同的液相基元 所构成,每个液相基元各自描述一种稳定的熔体,并 向对应的共晶相转变。对于可描述为[团簇][连接原 子], 的液相基元, 团簇在超元胞中的堆垛模式主要有 两种:一种是团簇按照类似面心立方结构(FCC-like) 进行堆垛,团簇占据 FCC-like 元胞中原子阵点位置, 而连接原子则占据八面体间隙位置,一个团簇将与一 个连接原子相对应,这种1:1结构模型给出的团簇成分 式为[团簇][连接原子],;另一种团簇按照类似体心立 方结构(BCC-like)进行堆垛,团簇占据 BCC-like 元胞 中原子阵点位置,连接原子则占据八面体间隙位置, 一个团簇将与3个连接原子相对应,与这种结构模型相 对应的团簇成分式为[团簇][连接原子]3。由此衍生的二 元共晶双团簇表达式为: [团簇]][连接原子]]1或3+[团簇]] [连接原子]1或3=[团簇1+团簇2][连接原子]2或4或6^[22]。这具 体到 Ti-Fe 二元合金体系中,在 Ti70 60 Fe29 40 共晶点附 近分别存在以铁为心的 CN14 [Fe-Ti₁₄]团簇和以钛为 心的 CN14 [Ti-Fe₈Ti₆]团簇(见图 1)。通过解析 β-Ti 和 TiFe 两个共晶相的结构,可以推导出与其相对应的两 个液相基元团簇成分式: [Fe-Ti₁₄]Fe₁和 [Ti-Fe₈Ti₆]Ti₃。 据此构成的Ti70 60Fe29 40二元共晶的团簇成分式则可表 达为: [Fe-Ti₁₄]Fe₁+[Ti-Fe₈Ti₆]Ti₃=Ti₂₄Fe₁₀=Ti_{70.60}Fe_{29.40} (摩尔分数,%),其恰好落在 Ti-Fe 二元合金的共晶点 上。当对此二元基础团簇进行合金化时,合金化元素 要根据其作用进入[Fe-Ti₁₄]Fe₁或[Ti-Fe₈Ti₆] Ti₃团簇式 中,使其稳定或者失稳。锆与钛为同族元素,具有相 似的电子结构特性,二者的混合焓为零,且与铁不形 成 CsCl 结构。因此, 锆将进入[Fe-Ti₁₄]Fe₁ 团簇成分式 中,并基于团簇密堆性原则,直接取代两个钛原子占



图1 Ti-Fe 二元相图及团簇结构

Fig. 1 Ti-Fe binary phase diagram and cluster structures: (a) Ti-Fe binary phase diagram; (b) [Fe-Ti₁₄] cluster structure; (c) [Ti-Fe₈Ti₆] cluster structure

据团簇第一壳层位置。由此构建三元共晶合金的团簇成分式为: [Fe-Ti₁₂Zr₂]Fe₁+[Ti-Fe₈Ti₆]Ti₃=Ti₂₂Fe₁₀Zr₂=Ti_{64.71}Fe_{29.41}Zr_{5.88}。而钇元素与钛和铁皆不互溶,因此将不进入团簇式,其适量的添加可起到净化液相成分、抑制有害氧化物形成的作用,但过多钇的添加则易形成有害的脆性相,反而会降低合金的强度与塑性。通过前期优化实验表明,钇的最佳添加量为0.3%。因而最终的合金原子计量比为Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}。

2 实验

选取尺寸为 30 mm×30 mm×20 mm 的纯钛板为 基体材料。以钛(99.99%,质量分数; <45 µm),铁 (99.90%,质量分数; <45 µm),铣(99.90%,质量分 数; <45 µm)和钇 (99.90%,质量分数; <150 µm) 金 属 粉 末 为 成 形 原 料 。将 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 和 Ti_{70.60}Fe_{29.40}摩尔分数换算成质量分数进行称量配料, 然后将其置于球磨机,在氩气保护下,利用 5 kW 横 流 CO₂激光快速成形系统在纯钛基板上沉积合金成形 体。具体的成形工艺参数为:激光功率 2500 W,扫描 速率 4 mm/s,光斑直径 4 mm,搭接率 30%,单层预 置层厚度约 1 mm。激光快速成形时,采用 Z 字形扫 描策略,且上下层扫描方向垂直,以此获得尺寸为 25 mm×25 mm×15 mm 的合金成形体。

利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪、Zeiss Supra55(VP) 型扫描电子显微镜和 EPMA-1720 型电 子探针对合金成形体的相组成、微观组织形貌和微区 成分进行分析。采用 NV5000 5022S 型表面轮廓仪测 试合金成形体表面粗糙度。测试时,每个试样选取 8 个不同测试点,取其算数平均值。采用 DMH-2LS 型 显微硬度计测量合金成形体的显微硬度,载荷 0.981 N,加载时间 30 s,每个试样沿井字形路径测试 20 个 不同点,取其算术平均值。采用 Nano Indenter XP 纳 米压痕仪进行合金成形体弹性模量的测量,压头为玻 氏压针,每个试样取20个点测量,取其平均值。为了 验证数据的可靠性,对 Ti-6Al-4V 和 Ti-Ta-Zr 块体合 金的弹性模量进行了相同的测试,所测得的数据与报 道的用传统方法获得的数据基本相符,这表明采用该 法测量块体材料的弹性模量是可行的。采用 CS310 型 电化学工作站对试样表面的耐腐蚀性能进行研究,参 比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为 Pt 电极,扫描速 度5mV/s,腐蚀介质为Hank's溶液。

3 结果与分析

3.1 显微组织

图 2(a)所示为 Ti_{70.60}Fe_{29.40}二元共晶合金成形体的 XRD 谱。可见合金成形体主要是由 BCC 结构的 β-Ti 固溶体和 CsCl 结构的 TiFe 金属间化合物所构成。基

于最小二乘法计算表明, 合金成形体中 *β*-Ti 固溶体和 TiFe 金属间化合物的点阵常数分别为 0.319 nm 和 0.298 nm, 前者较纯 β-Ti 点阵常数(0.331 nm)有所减 小,而后者则较标准化学剂量比的 TiFe 点阵常数 (0.297 nm)略有增大。这分别与铁在 β-Ti 中的固溶、 TiFe 金属间化合物中 Ti/Fe 摩尔比发生变化有关。此 外,在激光快速成形过程中,尽管采取了严格保护措 施,防止外来氧的侵入,但因原始粉末颗粒的吸附氧, 致使组织中尚有一定数量的 Ti₄Fe₂O 形成。在扫描电 镜下进行组织观察发现,该合金成形体在非平衡凝固 条件下呈现出放射状共晶组织形态特征,其平均层片 间距约为 0.88 µm(见图 2(b))。EPMA 分析表明, 共晶 组织中浅色 β-Ti 固溶体中的铁含量(质量分数)高达 22.89%,超过其在β-Ti固溶体中的最大溶解度,意味 着该固溶体为过饱和固溶体; 而深色的 TiFe 金属间化 合物中钛的含量则较标准化学计量比增加了 6.0%。这 一结果很好地诠释了共晶组成相晶格常数变化的原 因。正如前所述,在共晶合金的高温液相中存在两个 稳定的液相基元[Fe-Ti₁₄]Fe 和[Ti-Fe₈Ti₆]Ti₃, 当液态合 金快速冷却至共晶温度时,两个液相基元将会向各自 对应的晶化相转变,即[Fe-Ti₁₄]Fe→β-Ti、[Ti-Fe₈Ti₆]Ti₃→



图 2 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 合金 XRD 谱及组织形貌 Fig. 2 XRD pattern (a) and microstructure (b) of Ti_{70.60}Fe_{29.40} alloy

TiFe,形成胞状(β-Ti+TiFe)共晶团。在胞状共晶团生 长过程中,由于原始粉末颗粒所吸附的氧被逐渐排挤 至共晶团边界处,导致该微区氧的富集,致使在共晶 团边界处生成了许多形状不规则的 Ti₄Fe₂O 氧化物。 该氧化物又称以氧稳定的 Ti₂Fe 金属间化合物,其高 的脆性将会降低合金成形体的强度与塑性。而在进一 步固态冷却过程中,β-Ti 固溶体因高的冷却速度本应 发生马氏体相变,形成 α'' 或 ω 相,但因高铁含量 对 β-Ti 固溶体的稳定作用,使这一转变被有效抑制, 致使高温亚稳相被保留至室温。

图 3(a)所示为 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体的 XRD 谱。除 BCC 结构的 β-Ti 固溶体和 CsCl 结构的 TiFe 金属间化合物外,还发现有少量的 Zr₂Fe 金属间 化合物形成,而 Ti₄Fe₂O 氧化物则因钇对合金液相良 好的净化作用而消失。利用最小二乘法计算表明,该 合金成形体中 β-Ti 和 TiFe 相的晶格常数分别为 0.321 nm 和 0.299 nm,较 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 合金成形体中的 β-Ti 和 TiFe 的晶格常数均有所增大。这主要源于原子半径 较大的锆元素在 β-Ti 和 TiFe 中的固溶。图 3(b)所示为 该四元合金成形体典型的组织形貌。由图 3(b)可见, 该合金成形体具有典型的树枝状共晶组织形态特征,



图 3 $Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}$ 合金 XRD 谱及组织形貌 Fig. 3 XRD pattern (a) and microstructure (b) of $Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}$ alloy

且组织中未发现有 Ti₄Fe₂O 氧化物的形成。结合 XRD 和 EPMA 分析可知,共晶组织中的枝晶相为 β-Ti 固溶 体,其平均化学成分为 Ti73 85Fe21 79Zr4 36(摩尔分数)。 由共晶组织中组成相的形态和大小可以判断,在非平 衡 凝 固 过 程 中 , 溶 入 了 锆 元 素 的 液 相 基 元 [Fe-Ti₁₂Zr₂]Fe₁将优先析出树枝状的 β -Ti 固溶体,并在 其生长的固/液界面前沿造成溶质富集区,从而为 [Ti-FesTi6]Ti3液相基元向其对应的 TiFe 相转化创造了 有利的成分条件。然而从热力学角度看,锆和铁之间 的混合焓(-25 kJ/mol)要较钛和铁之间的混合焓(-17 kJ/mol)为负,在竞争生长过程中,势必会导致少量的 Zr₂Fe 相的析出,进而形成由 β-Ti、TiFe 和少量的 Zr₂Fe 构成的多元共晶合金组织。由于该合金第三组元锆的 浓度较高,加之钇对合金液相的净化作用增大了液相 的过冷度[25],致使共晶组织发展为树枝状共晶,并使 其平均层片间距降低至 0.59 µm, 组织得到进一步细 化。上述实验结果充分证明了"团簇+连接原子"模 型的有效性,即可通过二元共晶基础团簇设计出多元 共晶合金。同时也表明团簇结构具有普适遗传性,其 不仅存在于稳定相中,也存在于亚稳相中,因此可用 于非平衡凝固条件下合金成分的设计。

3.2 成形性

合金的成形性是指合金适于激光快速成形制造的 难易程度和获得优质构件的能力[26],其通常用成形构 件的表面粗糙度来表征。表面粗糙度越小,成形构件 的成形性越好。图 4 所示为有代表性的 Ti70.60 Fe29.40 和 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体表面三维轮廓示意 图。选取 8 个不同测试点所获得的 Ti70.60Fe29.40 和 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}合金成形体表面平均粗糙度分别 为 4.721 和 4.389 µm, 即 Ti_{64 52}Fe_{29 32}Zr_{5 86}Y_{0 30} 合金的 成形性要优于 Ti70.60Fe29.40 合金的。由金属凝固学理论 可知,二元共晶合金的凝固温度范围要小于多元共晶 合金的凝固温度范围,前者的成形性本应优于后者的 成形性,但实验结果并非如此。这可能与Ti₇₀₆₀Fe₂₉₄₀ 二元共晶合金中 Ti₄Fe₂O 的形成有关。因为 Ti₄Fe₂O 的 存在,将会增加液相合金的粘滞性,进而导致液相合 金流动性变差^[27],成形性降低。因此,有效控制Ti₄Fe₂O 氧化物的形成将有利于合金成形性的提高。

3.3 显微硬度与弹性模量

硬度是生物合金的一项重要力学性能指标。高的 硬度可保证合金在使用过程中具有高的强度和良好的 耐磨性,进而提高合金的使用寿命。显微硬度测试表 明,Ti_{70.60}Fe_{29.40}合金成形体的平均硬度值为 HV658,



图 4 合金表面三维轮廓示意图 **Fig. 4** Typical 3D profile of alloy surfaces: (a) Ti_{70.60}Fe_{29.40}; (b) Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}

而 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体因受固溶强化、细 晶强化和多种金属间化合物的增强作用,其平均显微 硬度达到 766HV,较前者提高了 14%。不仅如此, Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体的硬度也远高于目前 已报道的钛合金硬度。如商用 Ti-6Al-4V 合金的硬度 约为 340HV~370HV,而 β 型钛合金的硬度则介于 250HV~570HV^[14, 28]。

正如前述, 生物合金植入体与骨骼间弹性模量的 不匹配,极易出现"应力屏蔽"现象,从而使植入体 周围的骨组织功能退化并吸收,进而导致植入体松动 或断裂。因此,弹性模量是评价生物合金性能优劣的 一项重要的性能指标。纳米压痕测试显示, Ti70 60Fe29 40 和 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}合金成形体的弹性模量分别为 150 GPa 和 101 GPa,后者弹性模量较前者弹性模量降 低 32%。这主要归因于以下几个方面: 1) 锆具有低的 弹性模量,且其在 β -Ti 和 TiFe 相中的固溶,增大这 两相的晶格常数,弱化了组元间的结合力,从而有利 于合金弹性模量的降低; 2) 晶界和相界是原子排列不 规则的区域,其原子配位数要比晶粒和合金相内的原 子配位数少,原子间距较大,原子间的作用力相对较 小。因此, Ti_{64 52}Fe_{29 32}Zr_{5 86}Y_{0 30} 合金成形体晶粒的细 化,也有助于合金弹性模量的降低;3) 钇对合金液相 良好的净化作用,有效抑制高弹性模量 Ti₄Fe₂O 的形 成,可在一定程度上降低合金的弹性模量。受上述因 素的综合影响,致使 Ti_{64 52}Fe_{29 32}Zr_{5 86}Y_{0 30}合金成形体 的弹性模量较Ti70.60Fe29.40合金成形体的弹性模量有明

显降低。此外,与Ti-6Al-4V合金的弹性模量(120~130 GPa)^[1, 13]相比,Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}合金成形体的弹 性模量是低的,但仍高于β-Ti合金的弹性模量(60~80 GPa)^[14, 28]。这说明利用单一元素合金化来降低弹性模 量是有限的。而多元合金化是进一步降低Ti-Fe 基合 金的弹性模量有效手段之一,相关工作正在进行之中。

3.4 耐腐蚀性

图 5 所示为 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 和 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线。由 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体的阳极极化曲线可 见,在腐蚀的起始阶段,合金成形体的阳极极化曲线可 急速增加。当腐蚀电压(SCE)达到 0.3876 V 时,合金 成形体的腐蚀电位开始进入钝化电位区,腐蚀电流密 度的增加随之趋于平缓,钝化膜逐渐形成,腐蚀进入 阳极钝化阶段。Ti_{70.60}Fe_{29.40} 合金成形体的阳极极化曲 线则有所不同,在腐蚀电压(SCE)为 0.0921~0.3386 V 的区间内,动电位极化曲线出现了明显的阳极峰,钝 化膜被击穿,且在其区间出现二次钝化区。阳极峰出 现可能是由于钝化膜中的相变造成的。二者另一重要 差异是腐蚀电位和腐蚀电流密度的不同。根据塔菲



图 5 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}和 Ti_{70.60}Fe_{29.40}合金在 Hank's 溶 液中的动电位极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of $\rm Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}$ and $\rm Ti_{70.60}Fe_{29.40}$ alloys in Hank's solution

尔直线外推法测得的 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体 的腐蚀电位(SCE)和腐蚀电流密度分别为-0.0892 V 和 9.1041×10⁻⁸ A/cm²,而 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 合金成形体的腐蚀 电位(SCE)和腐蚀电流密度分别为-0.5156 V 和 8.2860× 10⁻⁵ A/cm²。这表明 Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体 在 Hank's 溶液中的耐蚀性要明显优于 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 合 金成形体的耐蚀性。另外,Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金 成形体耐蚀性也明显优于常规 Ti-6Al-4V 合金的,而 与报道的 β-Ti 合金相当。其中 Ti-6Al-4V 合金腐蚀电 压(SCE)和腐蚀电流密度分别为-0.668 V 和 6.055× 10⁻⁶ A/cm^{2[29]},而典型的 Ti-Nb 基、Ti-Mo 基β钛合金 的 腐 蚀 电 压 (SCE) 和 腐 蚀 电 流 密 度 则 分 别 为 -0.609~-0.701 V 和 7.26×10⁻⁶~4.1×10⁻⁷ A/cm^{2[30]}。

图 6 所示为 Ti70.60Fe29.40 和 Ti64.52Fe29.32Zr5.86Y0.30 合金成形体的腐蚀表面形貌。如前所述, Ti70 60Fe29 40 合金成形体是由 β-Ti+TiFe 共晶组织及分布于共晶团 交界处的 Ti₄Fe₂O 氧化物所组成。在以 β -Ti 和 TiFe 两 相构成的共晶组织中, β -Ti 固溶体的电极电位要较 TiFe 金属间化合物的为低。因此, β -Ti 与 TiFe 组成原 电池时, β -Ti固溶体为阳极,而TiFe金属间化合物为 阴极, β-Ti 固溶体将优先腐蚀,致使腐蚀表面形成了 一些 TiFe 共晶相的浮凸。同时,位于共晶团界面处 Ti₄Fe₂O氧化物的存在,不仅破坏了钝化膜的连续性, 而且其在电化学腐蚀过程中的溶解,致使一些Ti₄Fe₂O 上形成了较大的腐蚀坑(见图 6(a))。EPMA 分析表明, 该合金成形体表面腐蚀产物主要是由 TiO, 和 Fe₂O, 所 组成(见表 1)。相关研究表明^[30], Fe₂O₃的化学稳定性 要较 TiO₂的化学稳定性为低,其形成同样会破坏 TiO₂ 钝化膜的连续性,进而导致合金成形体耐蚀性的降低。 而 Ti_{64 52}Fe_{29 32}Zr_{5 86}Y_{0 30}合金成形体则是由纯共晶组织 所构成。一方面钇对合金液相良好的净化作用,有效 地抑制 Ti₄Fe₂O 氧化物的形成,增加了钝化膜的连续 性;另一方面晶粒的细化增强了共晶组织的"屏蔽效 应"^[31],可在很大程度上抑制 Hank's 溶液对合金成形 体的侵蚀。此外,由表1所示的 EPMA 分析结果可知, 该合金成形体腐蚀表面的 Fe₂O₃ 含量也有所降低,这 对提高该合金成形体的耐蚀性有着一定促进作用。受 这些因素的综合影响,该合金成形体腐蚀表面所形成

表1 Ti-Fe 合金表面腐蚀产物 EPMA 定量分析结果

Table 1 EPMA quantitative analysis results of corroded surface for Ti-Fe alloys

Alloy	x/%				Dessive film
	Ti	Fe	Zr	0	r assive IIIII
Ti _{70.60} Fe _{29.40}	50.473	10.442	-	39.085	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃
$Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}$	51.553	8.642	2.249	37.556	TiO ₂ /Fe ₂ O ₃



图 6 两种合金在 Hank's 溶液中的腐蚀表面形貌 Fig. 6 Corroded surface morphologies of two alloys in

Hank's solution: (a) $Ti_{70.60}Fe_{29.40}$; (b) $Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30}$

的钝化膜是非常致密和连续的(见图 6(b)),其耐蚀性 较 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 合金成形体的有明显提高。

4 结论

 在激光快速成形非平衡凝固条件下, Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体是由树枝状(β-Ti+ TiFe+Zr₂Fe)共晶组织所组成。钇对合金液相良好的净 化作用,有效抑制了Ti₄Fe₂O 脆性氧化物的形成。

2) 与 Ti_{70.60}Fe_{29.40} 二元共晶合金成形体相比较, Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} 合金成形体成形性有所提高,硬 度提高 14%,弹性模量降低 32%,且该四元合金在 Hank's 溶液中的耐蚀性明显优于 Ti_{70.60}Fe_{29.40}二元共晶 合金。

REFERENCES

 来佑彬,刘伟军,孔 源,王福雨,赵宇辉. 激光快速成形 TA15 残余应力影响因素的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2013,42(7):1526-1530.
 LAI You-bin, LIU Wei-jun, KONG Yuan, WANG Fu-yu,

ZHAO Yu-hui. Influencing factors of residual stress of Ti-6.5Al-1Mo-1V-2Zr alloy by laser rapid forming process[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(7): 1526-1530.

[2] 卞宏友, 雷 洋, 李 英, 杨 光, 钦兰云, 王 维. 预热对 激光沉积修复 TAI5 钛合金形貌尺寸和组织的影响[J]. 中国 有色金属学报, 2016, 26(2): 310-316.

BIAN Hong-you, LEI Yang, LI Ying, YANG Guang, QIN Lan-yun, WANG wei. Effects of preheating on morphology size and microstructure of laser deposition repair TAI5 titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(2): 310–316.

- [3] AVERYANOVA M, BERTRAND P H, VERQUIN B. Studying the influence of initial powder characteristics on the properties of final parts manufactured by the selective laser melting technology[J]. Virtual Phys Prototyp, 2011, 6(4): 215–223.
- [4] FACCHINI L, MAGALINI E, ROBOTTI P, MOLINARI A, HOGES S, WISSENBACH K. Ductility of a Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting of prealloyed powders[J]. Rapid Prototyp J, 2010, 16(6): 450–459.
- [5] 苏海军, 尉凯晨, 郭 伟, 马菱薇, 于瑞龙, 张 冰, 张 军, 刘 林, 傅恒志. 激光快速成形技术新进展及其在高性能材料加工中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1567-1574.

SU Hai-jun, WEI Kai-chen, GUO Wei, MA Ling-wei, YU Rui-long, ZHANG Bing, ZHANG Jun, LIU Lin, FU Heng-zhi. New development of laser rapid forming and its application in high performance materials processing[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(6): 1567–1574.

- [6] CONTIERI R J, LOPES E S N, CRUZ M T D L, COSTA A M, AFONSO C R M, CARAM R. Microstructure of directionally solidified Ti-Fe eutectic alloy with low interstitial and high mechanical strength[J]. J Cryst Growth, 2011, 333(1): 40–47.
- [7] 颉芳霞,何雪明,吕彦明,武美萍,何新波,曲选辉. 生物医用多孔钛及钛合金激光快速成形研究进展[J]. 材料导报,2016,30(4):109-114.
 XIE Fang-xia, HE Xue-ming, LU Yan-ming, WU Mei-ping, HE Xin-bo, QU Xuan-hui. Research progress in laser rapid forming of porous titanium and its alloys for biomedical applications[J]. Materials Review, 2016, 30(4): 109-114.
- [8] MURR L E, QUINONES S A, GAYTAN S M, LOPEZ M I, RODELA A, MARTINEZ E Y, HERNANDEZ D H, MARTINEZ E, MEDINA F, WICKER R B. Microstructure and mechanical behavior of Ti-6Al-4V produced by rapid-layer manufacturing, for biomedical applications[J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2009, 2(1): 20–32.
- [9] 张兴东,刘立斌,王建丽,熊 翔. 高效组合材料设计方法在 生物钛合金领域的应用[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2836-2843.

ZHANG Xing-dong, LIU Li-bin, WANG Jian-li, XIONG Xiang. Application of high-efficiency combinatorial approach in biomedical titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2836–2843. 第28卷第3期

- [10] 王 松,廖振华,刘伟强. 医用钛合金热氧化处理工艺及其耐磨损、耐腐蚀性能和生物活性的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1466-1473.
 WANG Song, LIAO Zhen-hua, LIU Wei-qiang. Research progress on thermal oxidation process and wear, corrosion resistance and bioactivity of biomedical grade titanium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1466-1473.
- [11] ZHANG Ling-bo, WANG Ke-zheng, XU Li-juan, XIAO Shu-long, CHEN Yu-yong. Effect of Nb addition on microstructure, mechanical properties and castability of β-type Ti-Mo alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(7): 2214–2220.
- [12] NIINOMI M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys[J]. Mater Sci Eng A, 1998, 243(1/2): 231–236.
- [13] OKAZAKI Y, ITO Y. New Ti alloy without Al and V for medical implants[J]. Adv Eng Mater, 2000, 2(5): 278–281.
- [14] LOUZGUINE D V, KATO H, INOUE A. High strength and ductile binary Ti-Fe composite alloy[J]. J Alloy Comp, 2004, 384: L1–L3.
- [15] WANG C S, ZHANG K S, PANG H J, CHEN Y Z, DONG C. Laser-induced self-propagating reaction synthesis of Ti-Fe alloys[J]. J Mater Sci, 2008, 43(1): 218–221.
- [16] PANDELAERS L, BLANPAIN B, WOLLANTS P. An optimized diffusion database for the disordered and ordered bcc phases in the binary Fe-Ti system[J]. Calphad, 2011, 35(4): 518–522.
- [17] 庆先龙. 稀土 Y 对激光快速成形 Ti-Fe 共晶组织与性能的影 响[D]. 大连: 大连理工大学, 2014: 14-15.
 QING Xian-long. Influence of rare-earth Y on microstructure and properties of laser rapid prototyping Ti-Fe eutectic[D].
 Dalian: Dalian University of Technology, 2014: 14-15.
- [18] YAN M, DARGUSCH M S, KONG C, KIMPTON J A, KOHARA S, BRANDT M, QIAN M. In situ synchrotron radiation study of TiH₂-6Al-4V and Ti-6Al-4V: accelerated alloying and phase transformation, and formation of an oxygen-enriched Ti₄Fe₂O phase in TiH₂-6Al-4V[J]. Metall Mater Trans A, 2015, 46(1): 41–45.
- [19] 王光荣,高 颀,刘继雄,杨 奇,王鼎春,姚 锐,廖松义, 郑 峰.β钛合金成分设计:理论、方法、实践[J]. 材料导报, 2017, 31(2): 44-51.
 WANG Guang-rong, GAO Qi, LIU Ji-xiong, YANG Qi, WANG Ding-chun, YAO Rui, LIAO Song-yi, ZHENG Feng. Composition design of beta-titanium alloys: Theoretical, methodological and practical advances[J]. Materials Review, 2017, 31(2): 44-51.
- [20] 李 群, 王 清, 董 闯, 王英敏, 羌建兵. 亚稳 β-Ti 合金设 计方法[J]. 钛工业进展, 2013, 30(5): 1-5.
 LI Qun, WANG Qing, DONG Chuang, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing. Composition design method of metastable

β-Ti alloys[J]. Titanium, 2013, 30(5): 1-5.

- [21] DAI Shi-juan, WANG Yu, CHEN Feng, YU Xin-quan, ZHANG You-fa. Design of new biomedical titanium alloy based on d-electron alloy design theory and JMatPro software[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3027–3032.
- [22] MA Y P, DONG D D, DONG C, LUO L J, WANG Q, QIANG J
 B, WANG Y M. Composition formulas of binary eutectics[J].
 Sci Report, 2015, 5: 1–16.
- [23] DONG C, WANG Q, QIANG J B, WANG Y M, JIANG N, HAN G, LI Y H, WU J, XIA J H. From clusters to phase diagrams: Composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. J Phys D: Appl Phys, 2007, 40(15): R273–R291.
- [24] DONG Chuang, WANG Qing, CHEN Wei-rong, ZHANG Qing-yu, QIAN Jian-bing, WANG Ying-min. Cluster-based composition rules for ternary alloy systems[J]. J Univ Sci Technol Beijing, Miner Metall Mater, 2007, 14(1): 1–3.
- [25] 回春华,李廷举,金文中.稀土对 4137H 钢纯净度、过冷度、 组织及性能的影响[J].钢铁研究学报,2009,21(4):8-12.
 HUI Chun-hua, LI Ting-ju, JIN Wen-zhong. Effect of RE on cleanliness, undercooling, structure and properties of steel 4137H[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2009, 21(4): 8-12.
- [26] 胡孝昀, 沈以赴, 李子全, 顾冬冬, 史长根. 金属粉末激光快速成形的工艺及材料成形性[J]. 材料科学与工艺, 2008, 16(3):
 378-383.
 HU Xiao-yun, SHEN Yi-fu, LI Zi-quan, GU Dong-dong, SHI

Chang-gen. Process and material considerations in laser rapid manufacturing of metal parts[J]. Materials Science & Technology, 2008, 16(3): 378–383.

- [27] 束奇峰,胡晓军,侯新梅,周国治. 高炉渣流动性的计算研究[J]. 中国稀土学报, 2010, 28: 131-135.
 SHU Qi-feng, HU Xiao-jun, HOU Xin-mei, ZHOU Guo-zhi.
 Calculation on fluidity of blast furnace slag[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2010, 28: 131-135.
- [28] DAI Shi-juan, WANG Yu, CHEN Feng, YU Xin-quan, ZHANG You-fa. Influence of Zr content on microstructure and mechanical properties of implant Ti-35Nb-4Sn-6Mo-xZr alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(5): 1299–1303.
- [29] ZHAO C L, ZHANG X N, CAO P. Mechanical and electrochemical characterization of Ti-12Mo-5Zr alloy forbiomedical application[J]. J Alloy Comp, 2011, 509(32): 8235–8238.
- [30] BAI Y, HAO Y L, LI S J, HAO Y Q, YANG R, PRIMA F, Corrosion behavior of biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy in different simulated body solutions[J]. Mater Sci Eng C, 2013, 33(4): 2159–2167.
- [31] TSAO L C. Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-7Cu-Sn cast alloys for biomedical applications[J]. Mater Sci Eng C, 2015, 46: 246–252.

Microstructure and properties of Ti_{64.52}Fe_{29.32}Zr_{5.86}Y_{0.30} biomedical alloy produced by laser rapid prototyping

HAN Li-ying^{1, 2}, WANG Cun-shan¹, QIANG Jian-bing¹

(1. Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams,

Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China;

2. Laser Advanced Manufacturing Technology Center,

University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: A $Ti_{64,52}Fe_{29,32}Zr_{5,86}Y_{0,30}$ alloy was designed through a "cluster-plus-glue-atom" model, and then was prepared by laser rapid prototyping on pure titanium substrate. The microstructure, formability, hardness, elastic modulus, and corrosion resistance of the alloy were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, 3D surface profiler, micro-hardness tester, nano indenter and electrochemical work station, and comparative analysis with $Ti_{70,60}Fe_{29,40}$ binary eutectic alloy was conducted. The results show that the microstructure of the $Ti_{64,52}Fe_{29,32}Zr_{5,86}Y_{0,30}$ alloy is featured with dendritic eutectic structure. Y addition not only suppresses the formation of Ti_4Fe_2O oxide, but also improves the formability of the alloy. The hardness of the $Ti_{64,52}Fe_{29,32}Zr_{5,86}Y_{0,30}$ alloy is improved by 14% compared with that of $Ti_{70,60}Fe_{29,40}$ alloy. Whereas the elastic modulus is reduced by 32%. Moreover, the corrosion resistance of $Ti_{64,52}Fe_{29,32}Zr_{5,86}Y_{0,30}$ alloy is superior to that of $Ti_{70,60}Fe_{29,40}$ alloy in Hank's solution.

Key words: titanium alloy; laser rapid prototyping; composition design; microstructure; property

Corresponding author: WANG Cun-shan; Tel: +86-411-84707930; E-mail: laser@dlut.edu.cn

(编辑 何学锋)

Foundation item: Project (51371041) supported by the National Natural Science Foundation of China Received date: 2016-12-21; Accepted date: 2017-05-16