

激光快速成形 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 生物医用合金组织与性能

冯巧¹ 王存山¹ 韩立影^{1,2}

¹大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024

²辽宁科技大学激光先进制造技术研发中心, 辽宁 鞍山 114051

摘要 采用激光快速成形技术在纯钛基板上制备了 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 四元共晶合金成形体, 测试研究了该合金成形体的微观组织、硬度、弹性模量和耐蚀性能, 并与 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金成形体进行了对比。分析结果表明, 在激光快速成形非平衡凝固条件下, $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金成形体的凝固组织是 TiFe 初晶和 $\beta\text{-Ti} + \text{TiFe}$ 共晶组成的过共晶组织。与 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金成形体相比, $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金成形体的硬度提高了 59.6%, 弹性模量降低了 30%, 且在 Hank's 溶液中展示出优异的耐蚀性。

关键词 激光技术; 激光快速成形; 钛合金; 成分设计; 微观组织; 性能

中图分类号 TG146.23

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1102001

Microstructure and Property of $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ Biomedical Alloy Produced by Laser Rapid Prototyping

Feng Qiao¹ Wang Cunshan¹ Han Liying^{1,2}

¹Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China

²Laser Advanced Manufacturing Technology Center, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning 114051, China

Abstract A quaternary eutectic alloy composed of $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ is prepared on a pure titanium substrate with the laser rapid prototyping technique. The microstructure, hardness, elastic modulus, and corrosion resistance of the alloy are tested and investigated, and the comparison with those of the $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ binary eutectic alloy is made as well. The analysis results show that, under the non-equilibrium solidification condition of laser rapid prototyping, the solidification structure of $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ alloy is a hypereutectic one which composed of the primary TiFe and $\beta\text{-Ti} + \text{TiFe}$ eutectic. Compared with those of $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ binary eutectic alloy, the hardness of $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ alloy is increased by 59.6%, the elastic modulus is decreased by 30%, and the $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ alloy possesses an excellent property of corrosion resistance in Hank's solution.

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

OCIS codes 140.3390; 160.1435; 350.3390; 160.3900

1 引言

激光快速成形是在给定三维立体模型基础上, 利用激光熔化沉积直接制造出高性能复杂结构零件的先进制造技术。利用该技术能够实现人造肢体和医用种植体的个性化设计与制造, 具有高柔性、短周期、低成

收稿日期: 2016-06-21; 收到修改稿日期: 2016-08-04

基金项目: 国家自然科学基金(51371041)

作者简介: 冯巧(1989—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光快速成形方面的研究。E-mail: fionafeng1215@163.com

导师简介: 王存山(1963—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光快速成形方面的研究。

E-mail: laser@dlut.edu.cn(通信联系人)

本、成形与组织性能控制一体化等诸多优点,在现代生物医学工程领域具有重大的应用价值^[1-5]。目前,应用于激光快速成形制造的医用植入体材料主要是传统合金材料,研究结果显示,传统合金材料的一些性能指标不能满足临床和激光快速成形工艺的实际要求^[6-9]。因此,研发适用于激光快速成形的生物医用材料是激光快速成形技术在生物医学工程领域应用和发展的必要前提和基础。

钛合金是目前广泛应用于生物医学领域的材料之一,其中最具有代表性的材料为 Ti-6Al-4V 合金(6%和 4%分别指对应组分所占的质量分数),该合金含有生物毒性元素 V 和 Al,且合金的弹性模量远高于骨骼的弹性模量。这种种植体与骨骼之间弹性模量的不匹配易产生应力屏蔽现象,从而导致种植体周围骨组织功能退化,最终引起种植体松动或断裂^[10]。最新发展的 β 钛合金体系虽具有良好的生物相容性和较低的弹性模量^[11],但其主要以固溶强化机制为主,强度较低且耐磨性较差。尤为重要的是, β 型固溶体的凝固温度范围较宽,在非平衡凝固条件下易产生枝晶偏析,使得成形件质量较差,难以满足激光快速成形的实际要求。

相关研究结果表明,Ti-Fe 二元共晶合金中不含生物毒性元素,具有优良的综合力学性能、很好的液态流动性和较低的成分偏析^[12]。然而,该合金也存在以下两点不足:一是容易氧化,易诱发 Ti_4Fe_2O 脆性相的形成^[13];二是其弹性模量为 149~154 GPa,远高于骨骼 10~30 GPa 的弹性模量,与临床要求差距较大。因此,若要使该合金成为激光快速成形生物医用材料,关键在于有效提高合金的脱氧性并降低其弹性模量。

本文利用“团簇+连接原子”模型,以 Ti-Fe 二元基础团簇为构建单元、低弹性模量的 Sn 及 Y 为合金化元素,设计了 Ti-Fe-Sn-Y 四元生物医用合金,并利用激光快速成形技术制备该合金成形体,系统分析了合金的微观组织和性能,并与本课题组前期研究的 $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$ (70.5%、29.5% 分别指对应组分所占的原子数分数,下同)二元共晶合金进行了对比分析,探讨了合金化元素对合金组织和性能的内在作用机制。

2 合金成分设计

为了有效降低 Ti-Fe 系合金的弹性模量,需从合金的原子特性考虑。低弹性模量、无生物毒性元素是优先选择的原则之一,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。无生物毒性的 Sn 元素具备这种性质,其弹性模量为 50 GPa,远低于弹性模量为 116 GPa 的 Ti 和 211 GPa 的 Fe;且 Sn 元素的原子半径为 0.172 nm,大于 Ti 元素 0.145 nm 的原子半径。Sn 在 β -Ti 固溶体中的固溶度会增加单胞的晶格常数,降低组元间的结合力,有利于降低合金的弹性模量。无生物毒性的 Y 元素与氧之间的化学亲和力高于 Ti、Fe,具有良好的脱氧性,可有效抑制脆性氧化物的形成。在保持或提高二元 Ti-Fe 共晶合金优异性能的同时,如何有效改善合金的脱氧性且降低弹性模量是合金化元素优化设计需要解决的问题。

“团簇+连接原子”结构模型^[14]将合金结构分为团簇部分和连接原子部分,团簇之间由连接原子连接。在 Ti-Fe 二元合金体系中, $Ti_{70.5}Fe_{29.5}$ 共晶点附近分别存在以 Fe 为心的 CN14 $[Fe-Ti_{14}]$ 团簇(CN 表示配位数)和以 Ti 为心的 CN14 $[Ti-Fe_8Ti_6]$,如图 1 所示。由此衍生的两个团簇成分分别为 $[Fe-Ti_{14}]Fe_1$ 和 $[Ti-Fe_8Ti_6]Ti_3$,

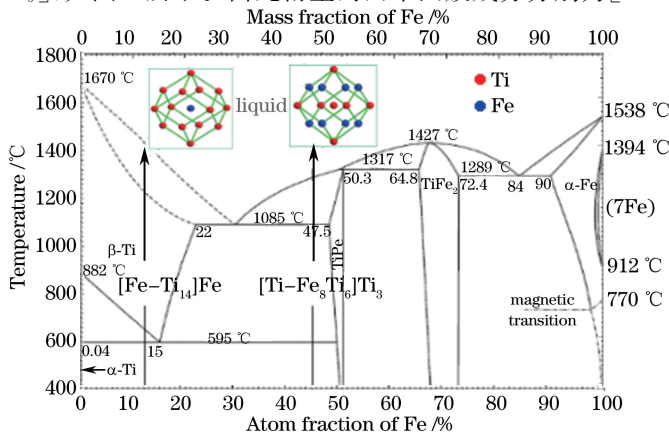


图 1 Ti-Fe 二元相图及其团簇结构

Fig. 1 Ti-Fe binary phase diagram and cluster structure

其各自描述一种稳定的熔体,可向相应的共晶相转化: $[\text{Fe-Ti}_{14}]\text{Fe}_1 \rightarrow \beta\text{-Ti}$, $[\text{Ti-Fe}_8\text{Ti}_6]\text{Ti}_3 \rightarrow \text{TiFe}$ 。当这两种稳定的熔体等物质的量混合时,混合熵最大,两种稳定熔体的混合体最稳定: $[\text{Fe-Ti}_{14}]\text{Fe}_1 + [\text{Ti-Fe}_8\text{Ti}_6]\text{Ti}_3 = \text{Ti}_{24}\text{Fe}_{10} = \text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$,该团簇成分位于 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,合金化元素进入 $[\text{Fe-Ti}_{14}]\text{Fe}_1$ 或 $[\text{Ti-Fe}_8\text{Ti}_6]\text{Ti}_3$ 团簇中,使其稳定或者失稳。Sn 是 $\beta\text{-Ti}$ 稳定元素,与 Fe 不会形成 CsCl 晶体结构,因此 Sn 进入 $[\text{Fe-Ti}_{14}]\text{Fe}_1$ 团簇中。Sn 与 Ti 的混合焓为 -21 kJ/mol ,Fe 与 Ti 的混合焓为 -17 kJ/mol ,根据团簇密堆性原则,Sn 取代 Fe 占据 $[\text{Fe-Ti}_{14}]\text{Fe}_1$ 团簇心部位置: $[\text{Sn-Ti}_{14}]\text{Fe}_1 + [\text{Ti-Fe}_8\text{Ti}_6]\text{Ti}_3 = \text{Ti}_{24}\text{Fe}_9\text{Sn}_1 = \text{Ti}_{70.59}\text{Fe}_{26.47}\text{Sn}_{2.94}$ 。Y 元素不与 Ti、Fe 互溶,因此不进入团簇,但其可起到净化液相成分及抑制有害氧化物形成的作用。前期实验表明,优化的 Y 元素添加量为 0.3% (原子数分数)。因此,设计的合金为 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 。

3 实验材料与方法

将质量分数大于 99.90% 的 Ti、Fe、Sn 和 Y 纯金属粉末分别按照 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 和 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 的化学计量比进行配制;在氩气的保护下采用非自耗电弧熔炼法对混合配料进行三次熔炼,得到成分均匀的 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 和 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 母合金;在真空状态下采用刚玉球对母合金碾磨 48 h,最后筛选出粒度介于 $48 \sim 70 \mu\text{m}$ 的合金粉体作为激光快速成形粉体材料。在氩气的保护下,利用 5 kW 横流 CO_2 激光快速成形系统在纯钛基板上沉积尺寸为 $25.0 \text{ mm} \times 25.0 \text{ mm} \times 15.0 \text{ mm}$ 的成形体。具体工艺参数为:扫描速率 4 mm/s ,激光功率 2500 W,光斑直径 4.0 mm,搭接率 40%,单层铺粉厚度 1.0 mm。

采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和电子探针仪(EPMA)对激光快速成形体进行分析。采用显微硬度计测量成形体显微硬度,载荷为 1.9613 N,加载时间为 15 s。采用纳米探针仪进行弹性模量的测量,压头为玻氏压针,每个试样取 20 个点测量后取平均值。采用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,电压扫描速度为 5 mV/s ,腐蚀介质为 Hank's 溶液。

4 实验结果与分析

4.1 显微组织

图 2(a)所示为本课题组先期制备的激光快速成形 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金的 X 射线衍射图谱^[15]。由图可见,该合金主要由 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体和 TiFe 金属间化合物组成,其中 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体为具有体心立方结构的 A2 相,Fe 原子可无序置换 Ti 点阵中的一些 Ti 原子;有序 TiFe 金属间化合物有着 B2 相的 CsCl 晶体结构,Ti 原子位于立方晶胞的顶角上,Fe 原子占据体心位置。此外,原始粉末表面吸附氧的存在致使激光快速成形体中形成了一些 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 氧化物,这种氧化物会降低合金的强度与塑性。利用最小二乘法进行晶格常数计算,结果表明,原子尺寸较小的 Fe 在 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体中的固溶致使 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体点阵常数降低为 0.319 nm,较纯 $\beta\text{-Ti}$ 降低了 0.012 nm;TiFe 金属间化合物中的 Ti 原子数分数有所偏高,其点阵常数为 0.302 nm,较标准 TiFe 点阵常数增加了 0.004 nm。图 2(b)所示为二元共晶合金典型的组织形貌,其主要特征是在鱼骨状 $\beta\text{-Ti} + \text{TiFe}$ 共晶团交界处分布着一些形状不规则的块状 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 氧化物。EPMA 分析结果表明,Fe 在深色 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体中的原子数分数高达 22.89%,超过其在 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体中的最大溶解度,该固溶体为过饱和固溶体。浅色的 TiFe 金属间化合物中 Ti 原子数分数比标准化学计量比增加了 6.0%。基于上述组织特征可以推测,当液态合金从高温冷却至共晶温度时,液态合金会发生共晶转变,形成 $\beta\text{-Ti} + \text{TiFe}$ 共晶组织。激光快速成形过程中较快的冷却速率及原始颗粒吸附氧的存在,导致凝固区共晶反应不能充分进行,在共晶团界面处形成了 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 氧化物。在进一步固态冷却过程中,Fe 元素对 $\beta\text{-Ti}$ 的稳定作用及较快的冷却速率,导致 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体向 $\alpha\text{-Ti}$ 固溶体的转变被有效抑制,高温亚稳组织被保留至室温。

图 3(a)所示为激光快速成形 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金的 X 射线衍射图谱。由图可见,图谱中只发现与 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体和 TiFe 金属间化合物相对应的衍射峰,而 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 氧化物因 Y 元素良好的净化作用而消失。原子半径较大的 Sn 元素在 $\beta\text{-Ti}$ 和 TiFe 相中的固溶致使 $\beta\text{-Ti}$ 和 TiFe 相的晶格常数分别为 0.323 nm 和

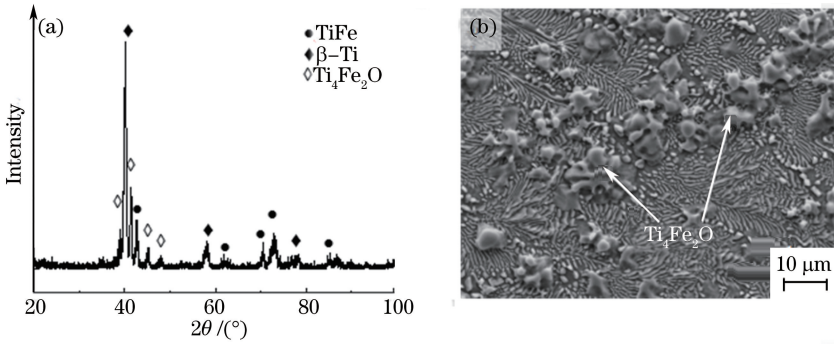


图 2 激光快速成形 $Ti_{70.58}Fe_{29.42}$ 二元共晶合金的测量结果。(a)X 射线衍射图谱;(b)微观形貌^[15]

Fig. 2 Measurement results of $Ti_{70.58}Fe_{29.42}$ binary eutectic alloy prepared by laser rapid prototyping.

(a) XRD pattern; (b) microstructure^[15]

0.305 nm,较二元共晶合金有所增大。

$Ti_{70.38}Fe_{26.39}Sn_{2.93}Y_{0.3}$ 合金典型的组织形貌如图 3(b)所示,该四元合金组织呈现出明显的偏共晶组织形貌特征,由树枝晶和分布于枝晶间的共晶组织构成。结合 XRD 和 EPMA 的分析结果可以发现,树枝晶为 TiFe 金属间化合物,即 $Ti_{49.8}Fe_{49.7}Sn_{0.5}$;共晶组织由 β -Ti 和 TiFe 构成。TiFe 金属间化合物的熔点比 β -Ti 固溶体低,伪共晶区会偏向 β -Ti。在激光快速成形非平衡凝固过程中,只有先结晶出 TiFe 金属间化合物,液相成分才会偏向伪共晶区,进而发生共晶转变。本课题组先期研究发现,当 Sn 的原子数分数大于 2.93% 时,合金中共晶组织的数量随着 Sn 添加量的增加而逐渐增加;当 Sn 的原子数分数增至 4.41% 时,合金组织由过共晶组织转变为亚共晶组织。这间接证明了伪共晶区的存在。

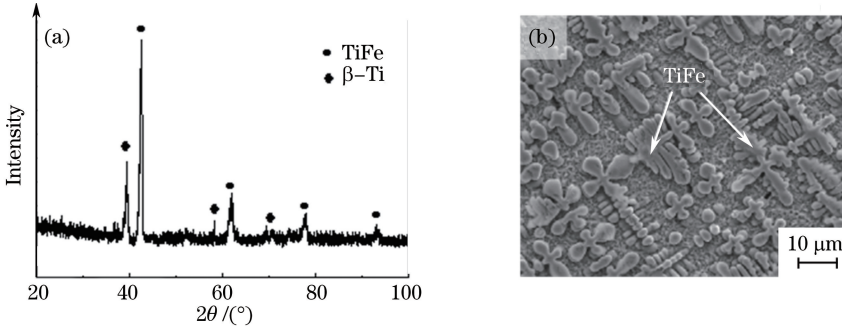


图 3 激光快速成形 $Ti_{70.38}Fe_{26.39}Sn_{2.93}Y_{0.3}$ 合金的测量结果。(a)X 射线衍射图谱;(b)微观形貌

Fig. 3 Measurement results of $Ti_{70.38}Fe_{26.39}Sn_{2.93}Y_{0.3}$ alloy prepared by laser rapid prototyping.

(a) XRD pattern; (b) microstructure

4.2 显微硬度与弹性模量

TiFe 金属间化合物数量的增多及固溶强化作用的增强,致使 $Ti_{70.38}Fe_{26.39}Sn_{2.93}Y_{0.3}$ 合金平均维氏硬度达到 1050,较前期研究中的 $Ti_{70.58}Fe_{29.42}$ 二元共晶合金提高了 59.6%,且远高于目前已有的钛合金。如商用 Ti-6Al-4V 合金的维氏硬度为 340~370^[16],而 β 型钛合金的维氏硬度为 250~570^[17]。

$Ti_{70.58}Fe_{29.42}$ 二元共晶合金的弹性模量为 150 GPa,而 $Ti_{70.38}Fe_{26.39}Sn_{2.93}Y_{0.3}$ 合金的弹性模量为 105 GPa,较前者降低了 30%。Sn 在 β -Ti 和 TiFe 相中的固溶增大了这两相的晶格常数,弱化了组元间的结合力,降低了合金弹性模量。合金的弹性模量可用各组元的弹性模量来估算^[18],即

$$E^{-1} = f_i E_i^{-1}, \quad (1)$$

式中 f_i 和 E_i 分别为合金中各组元的体积分数和弹性模量。计算结果表明,用低弹性模量的 Sn 取代位于 $(Fe-Ti_{14})Fe_1$ 团簇心部的高弹性模量的 Fe 有助于合金弹性模量的降低。受这些因素的综合影响, $Ti_{70.38}Fe_{26.39}Sn_{2.93}Y_{0.3}$ 合金的弹性模量较 $Ti_{70.58}Fe_{29.42}$ 二元共晶合金有明显降低。这表明利用“团簇+连接原子”模型设计低弹性模量多元合金是完全可行的。此外,传统的 Ti-6Al-4V 合金的弹性模量为 110~120 GPa^[19], β 钛合金的弹性模量为 55~85 GPa^[20],因此, $Ti_{70.38}Fe_{26.39}Sn_{2.93}Y_{0.3}$ 合金的弹性模量低于

Ti-6Al-4V 合金却高于 β 钛合金。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 合金弹性模量的有效手段之一。

4.3 耐腐蚀性

图 4 所示为激光快速成形 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 和 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 合金在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线。由图可见, $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金的腐蚀电流密度在腐蚀初始阶段急速增加,当腐蚀电压为 0.5348 V 时,腐蚀电流密度增加开始变得缓慢,钝化膜逐渐形成。当腐蚀电压为 0.5348~0.8213 V 时,动电位极化曲线出现了两个阳极峰,与其对应的电流密度分别为 0.59334 A/m² 和 0.75623 A/m²,钝化膜两次被击穿,且出现二次钝化区。两个阳极峰出现可能是钝化膜中的相变造成的。 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金的动电位极化曲线中也出现了相似的变化规律,根据塔菲尔直线外推法求得其腐蚀电压为 -0.5155 V,腐蚀电流密度为 0.82865 A/m²。而 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金的腐蚀电压为 -0.1704 V,腐蚀电流密度为 0.00441 A/m²,可见 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 合金腐蚀电压低于 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金,腐蚀电流密度却高于 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金。这意味着 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金在 Hank's 溶液中的耐蚀性要优于 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金。此外, $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金的耐蚀性也明显优于常规的 Ti-6Al-4V 合金^[21],与报道的 β 钛合金相当^[22]。

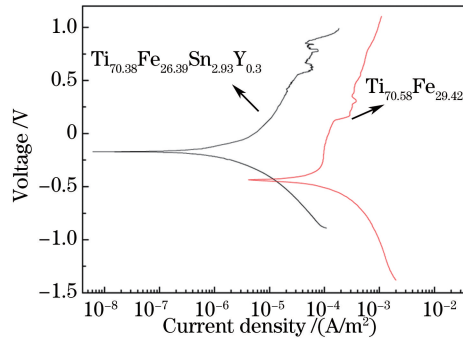


图 4 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 和 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 合金在 Hank's 溶液中的动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ and $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ alloys in Hank's solution

图 5 所示为激光快速成形 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 和 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 合金腐蚀表面形貌。在以 β -Ti 和 TiFe 两相构成的 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 过共晶组织中, β -Ti 固溶体的电极电位较 TiFe 金属间化合物低。当 β -Ti 与 TiFe 组成原电池时, β -Ti 固溶体为阳极, TiFe 金属间化合物为阴极, β -Ti 固溶体被优先腐蚀, 腐蚀表面形成了先共晶 TiFe 金属间化合物浮凸, 并在其周围形成点蚀坑[图 5(b)]。EPMA 分析结果表明, 合金表面腐蚀产物主要是 TiO_2 和少量的 Fe_2O_3 组成。相关研究表明^[23], 致密 Fe_2O_3 的形成可在一定程度上抑制钛合金表面 TiO_2 钝化膜的溶解, 进而提高其稳定性。 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金可形成的原电池阴阳极对数的增加, 加速了合金的电化学腐蚀速率。同时, 位于共晶团界面处的 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 氧化物破坏了钝化膜的连续性, 其在腐蚀液中的溶解导致 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 上形成了较大的腐蚀坑[图 5(a)]。受这些因素的综合影响, $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金的耐蚀性较 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金有明显降低。

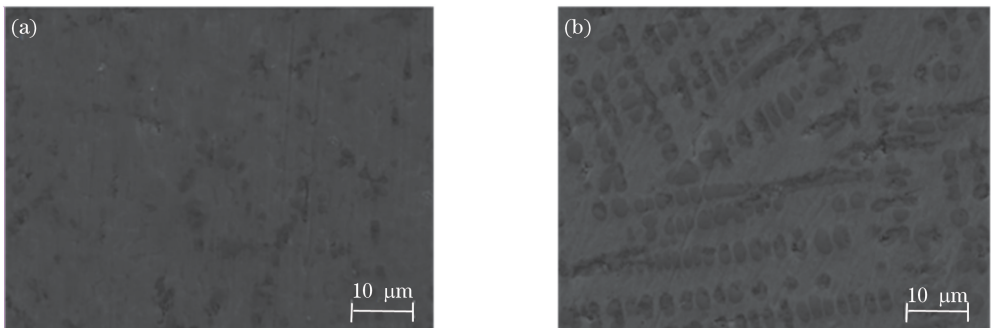


图 5 激光快速成形合金的腐蚀表面形貌。(a) $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$; (b) $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$

Fig. 5 Surface morphology of laser rapid prototyping alloys after corrosion. (a) $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$; (b) $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$

4 结 论

利用“团簇+连接原子”模型,设计出 $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 四元共晶合金,采用激光快速成形技术在纯钛基板上制备了该合金的成形体。在激光快速成形非平衡凝固条件下,形成了 TiFe 初晶和 $\beta\text{-Ti}+\text{TiFe}$ 共晶构成的过共晶组织;Y 元素的添加有效抑制了 $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ 脆性氧化物的形成。与 $\text{Ti}_{70.58}\text{Fe}_{29.42}$ 二元共晶合金成形体相比较, $\text{Ti}_{70.38}\text{Fe}_{26.39}\text{Sn}_{2.93}\text{Y}_{0.3}$ 合金不仅具有高的硬度和低的弹性模量,而且在 Hank's 溶液中展示出十分优异的耐蚀性能。

参 考 文 献

- Hollander D A, von Walter M, Wirtz T, *et al.* Structural, mechanical and *in vitro* characterization of individually structured Ti-6Al-4V produced by direct laser forming[J]. *Biomaterials*, 2006, 27(7): 955-963.
- Santos E C, Shiomi M, Osakada K, *et al.* Rapid manufacturing of metal components by laser forming[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2006, 46(12-13): 1459-1468.
- Pinkerton A J. Lasers in additive manufacturing[J]. *Optics and Laser Technology*, 2016, 78: 25-32.
- Miranda R M, Lopes G, Quintino L, *et al.* Rapid prototyping with high power fiber lasers[J]. *Materials and Design*, 2008, 29(10): 2072-2075.
- Zhu Juanfang, Gao Bo, Wang Zhongyi, *et al.* Properties of pure titanium for dental implants fabricated by rapid laser forming[J]. *Chinese J Lasers*, 2007, 34(4): 588-592.
朱娟芳, 高 勃, 王忠义, 等. 用于牙科植入体的激光快速成形纯钛性能研究[J]. *中国激光*, 2007, 34(4): 588-592.
- Chen Jing, Jiang Guozheng, Lin Xin, *et al.* Microstructure and phase structure of laser solid forming Ti_2AlNb -based alloy [J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(2): 593-598.
陈 静, 姜国政, 林 鑫, 等. 激光立体成形 Ti_2AlNb 基合金的组织 and 相结构[J]. *中国激光*, 2010, 37(2): 593-598.
- Zwicker U, Buehler K, Mueller R, *et al.* Mechanical properties and tissue reactions of a titanium alloy for implant material[J]. *Titanium'80, Science and Technology*, 1980, 1: 505-514.
- Semlitsch M, Staub F, Weber H. Titanium-aluminium-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants[J]. *Biomedical Engineering/Biomedizinische Technik*, 1985, 30(12): 334-339.
- Zhang Fengying, Chen Jing, Tan Hua, *et al.* Research on forming mechanism of defects in laser rapid formed titanium alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, 36(2): 211-215.
张凤英, 陈 静, 谭 华, 等. 钛合金激光快速成形过程中缺陷形成机理研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, 36(2): 211-215.
- Biesiekierski A, Wang J, Gepreel M A H, *et al.* A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys[J]. *Acta Biomaterialia*, 2012, 8(5): 1661-1669.
- Bălțatu M S, Vizureanu P, Tierean M H, *et al.* Ti-Mo alloys used in medical applications[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1128: 105-111.
- Louzguine D V, Kato H, Inoue A. High strength and ductile binary Ti-Fe composite alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 384(1-2): L1-L3.
- Wang C S, Zhang K S, Pang H J, *et al.* Laser-induced self-propagating reaction synthesis of Ti-Fe alloys[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(1): 218-221.
- Dong Chuang, Qiang Jianbing, Yuan Liang, *et al.* A cluster-plus-glue-atom model for composition design of complex alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(10): 2502-2510.
董 闯, 羌建兵, 袁 亮, 等. 合金相的“团簇+连接原子”模型与成分设计[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(10): 2502-2510.
- Qing Xianlong. Influence of rare-earth Y on microstructure and properties of laser rapid prototyping Ti-Fe eutectic[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014.
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.
- Poondla N, Srivatsan T S, Patnaik A, *et al.* A study of the microstructure and hardness of two titanium alloys: Commercially pure and Ti-6Al-4V[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486(1-2): 162-167.
- Ho W F, Ju C P, Lin J H C. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(22): 2115-2122.
- Song X, Niinomi M, Tsutsumi H, *et al.* Effects of TiB on the mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy for use

- in biomedical applications[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(16-17): 5600-5609.
- 19 Zhou Yu, Yang Xianjin, Cui Zhenduo. Present status and developmental trend of novel β titanium alloys for biomedical applications[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(1): 47-50.
周 宇, 杨贤金, 崔振铎. 新型医用 β -钛合金的研究现状及发展趋势[J]. *金属热处理*, 2005, 30(1): 47-50.
- 20 Long M, Rack H J. Titanium alloys in total joint replacement—A materials science perspective[J]. *Biomaterials*, 1998, 19(18): 1621-1639.
- 21 Zhao C L, Zhang X N, Cao P. Mechanical and electrochemical characterization of Ti-12Mo-5Zr alloy for biomedical application[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(32): 8235-8238.
- 22 Chelariu R, Bolat G, Izquierdo J, *et al.* Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 137: 280-289.
- 23 Tsao L C. Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti-7Cu-Sn cast alloys for biomedical applications [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2015, 46: 246-252.