https://doi.org/10.12442/j.issn.1002-185X.20240669

Mo 含量对激光增材制造 TC4 钛合金组织与性 能影响研究

陈祖斌¹, 王旭红¹, 汤华国², 潘昆明³, 朱礼龙⁴

(1哈尔滨工程大学烟台研究院,山东烟台 264006)
(2烟台先进材料与绿色制造山东省实验室,山东烟台 264006)
(3河南科技大学河南省高温结构与功能材料重点实验室,河南洛阳 471003)
(4烟台大学精准材料高等研究院,山东烟台 264005)

摘 要: TC4 钛合金因其出色的力学性能和优异的生物相容性,在航空航天及医疗器械领域具有广泛的应用。激光增材制造(LAM) 是钛合金成形制造的重要手段,增材制造 TC4 钛合金内部存在大量的柱状晶和针状的马氏体,会导致材料性能存在各向异性、塑性 降低。本研究采用添加钼(Mo)对增材制造 TC4 钛合金进行组织性能调控,旨在探究 Mo 含量对激光增材制造 TC4 钛合金的组织结构 和性能的影响。结果表明:适量的 Mo 含量能有效细化晶粒,随 Mo 元素的添加,合金基体中逐渐析出 TiAl₃相,其含量随 Mo 含量 的增加而增多,当 Mo 含量达到 8wt.%,合金中分布着细小弥散的片层状组织,β 相的含量急剧增加,晶粒细化程度和位错密度均达 到最大值。随 Mo 含量从 0 增加到 10wt.%,合金中分布着细小弥散的片层状组织,β 相的含量急剧增加,晶粒细化程度和位错密度均达 到最大值。随 Mo 含量从 0 增加到 10wt.%,合金的抗拉强度、硬度呈先增加后降低趋势,伸长率先下降后增加,杨氏模量逐渐降低, 而耐腐蚀性能呈先增加后降低趋势。当 Mo 含量为 8wt.%,合金获得最佳的强度与塑性匹配,抗拉强度、伸长率和杨氏模量值分别为 1065.6MPa、11.5%和 55.4GPa,合金耐腐蚀性能有所提升。综合考虑,TC4-8Mo 试样有着优良的力学性能和良好的耐腐蚀性能,具 有做人体医学植入物材料的潜力。

关键词: 钛合金; 浴	激光增材制造;	微观组织; Mo	o含量	
中图法分类号: TG	???? 文献	标识码: A	文章编号:	1002-185X(XXXXX)0?-0???-0?

TC4 钛合金因其卓越的力学性能以及良好的耐腐蚀 性,在众多领域展现出广阔的应用前景,尤其在医学器 械领域发挥着至关重要的作用。近年来,随着生物科学 与医学技术的快速发展,合金作为生物体内植入物,要 求其有良好的低毒性、优异的生物相容性以及良好的力 学性能,与不锈钢、Ni 基合金等医用金属材料相比,钛 合金展现出非常良好的性能,且钛元素对人体是无害的, 更适合用作医用植入物。Lourenco, ML[1]等人通过研究 生物 医学 应用的 Ti-10Mo-xMn 系统合金,发现 Ti-10Mo-xMn 合金作为可行的生物材料的潜力,在生物 医学工程领域中的推动作用。

通过增材制造的手段快速成形钛合金,相较于传统 的铸造、锻造等成形方法,增材制造展现出更高的设计 自由度和更低的制造成本。快速原型制造能力和复杂结 构的适应性,使其在特定领域具有不可替代的优势。增 材制造技术以其快速响应市场需求、高材料利用率和对 复杂结构的适应性,被认为是目前金属成形领域中最具 有潜力的方法。特别是在高性能钛合金零件的制造上, 增材制造技术展现出了其独特的优势。Chen[2]等人通过 激光增材制造制备了 TC4-5Cu 医疗承重植入合金, TC4-5Cu合金的强度明显提高,其弹性性能优于TC4的, 并具有良好的力学性能以及生物相容性。Liu[3]等人使 用激光增材制造(LAM)技术通过V夹层制备了TC4/TiAl, 进一步限制了脆性相的形成。Wang[4]等人在研究钛镍合 金是发现通过传统方法制备的钛镍双金属结构由于金属 间化合物对裂纹异常敏感,在基于激光增材制造(LAM) 技术中成功制造了没有冶金缺陷的 TC4/IN718 双金属结 构。但是在激光增材制造技术制备钛合金过程中,在沉 积方向分布着大量的柱状晶, 会引发其宏观及微观组织 的异常, 增强了合金的各向异性, 进一步导致材料的强 度及塑性有所降低。研究表明,这种柱状晶主要是因为 Al 和 V 在 Ti 中的分配系数较高接近 1 所导致的, TC4 合金液相线到固相温度的狭窄凝固范围限制了本构过冷 度, 使凝固前沿等轴晶的形核变得非常困难[5]。

收到初稿日期:

基金项目:国家自然科学基金资助(项目号 52305344),山东省自然科学基金资助(项目号 ZR2022QE073,ZR2021QE102),烟台先进 材料与绿色制造山东省实验室开放基金资助(项目号 AMGM2024F11),山东省泰山学者项目资助(项目号 tsqn201909081) 作者简介:陈祖斌,男,1989 年生,博士,副教授,哈尔滨工程大学烟台研究院,烟台 264006, E-mail: chenzubin@hrbeu.edu.cn

成分优化(添加合金元素)是调控其组织性能的有 效手段,Zhou[6]等人采用激光粉末层熔凝技术(LPBF) 制备 Ti-6Al-4V 合金并加入 5vol.%Mo 颗粒增强 TC4 复 合材料,结果表明在 Ti-6Al-4V 基体中加入 Mo 颗粒后, Ti-6Al-4V 合金发生了 α 相 β 相 的 相 变,杨氏 模量 从 100±14GPa 降低到 64±3GPa, 延伸率从 14±2%提高到 29±1%, 断口分析表明 Mo 能有效地提高 Mo/TC4 复合 材料的塑性。Wang[7]等人采用激光丝材沉积增材技术制 备了 Ti-6Al-4V 合金并在其中加入 Mn 元素,研究了生 长限制因子分别为 26、32、39 时, Ti-6Al-4V 合金在激 光丝材沉积增材制造过程中的晶粒形貌和显微组织演变 以及力学性能变化,沉积层的平均硬度分别为 495HV、 512HV 和 530HV, 增长了约 15%、19%和 23%, 且 Mn 元素促进了多道沉积过程中 β→α+Mn2Ti 的分解,显著 提高了沉积层的显微硬度。He[26]等人通过添加 Fe 元素 制备了 xFe-TC4-25Ti 合金, 发现室温下机械性能得到极 大的提升。Shi[16]等人激光增材制造过程中在 TC4 中添 加 Fe 元素,随着 Fe 元素含量的增加,沉积方向组织由 粗大的柱状晶转变为细小的晶粒,且发生了明显的再结 晶。Li[18]等人在研究 WC 颗粒对 TC4 激光沉积耐磨性 的影响中发现,随着 WC 颗粒质量分数增加,(Ti,W)C1-x 逐渐增加并分布在 α/β 晶界处, 熔覆层平均硬度得到显 著提升。

在增材制造领域人体医学植入物中通常会添加 Nb、 Ta 等元素,但是这些金属元素的成本较高[6]且提高 TC4 钛合金的性能是较为局限的。本研究选择加入 Mo 含量 来改善 TC4 的微观组织和力学性能,由于 Mo 元素与 Ti、 Al、V 之间的原子尺寸差异较大,所以会引起点阵畸变, 其阻碍位错运动,使材料强度提高;畸变能也有所升高, 使材料内部的不规则性增加,提高材料的强度和硬度。 此外,由于 Mo 元素的硬度较高,添加 Mo 元素除了可 以降低成本而且还可以很大程度上提高钛合金的耐磨性 [25]。通过元素调控的方法来细化晶粒,通过固溶强化、 位错强化以及第二相强化的共同作用,展现出 Mo/TC4 合金较低的弹性模量和屈服强度,更加接近医学人体植 入物的要求。

1 实验方法

采用 200mm×100mm×8mm 的二氧化钛板作为基板 进行实验,基板表面用磨砂轮粗打磨,以去除基板表面 的油污以及氧化层,确保表面光滑平整,最后用酒精清 洗基板表面。本实验采用气雾化制备的 TC4 粉末和 Mo 粉末,其纯度均达到了 99.9%,粒径为 45μm-105μm, 如图 1 所示。采用球磨机以转速 180r/min 混合不同 Mo 含量的 TC4 粉末,球磨时间为 5h。 采用集成双同轴送粉器、水冷器等的 YSL-6000W 激光增材制造设备进行激光沉积试验。为了防止样品在制备过程中发生氧化,整个过程在氩气的保护下进行,制备了五组样品,分别是纯 TC4 钛合金沉积样和 Mo 含量分别为 2.5wt.%、5wt.%、8wt.%以及 10wt.%的四组试样,具体工艺参数见表 1。

在激光沉积试验完成之后,利用 Kroll's 试剂 (2.5mlHNO₃+1.5mlHCl+1.0mlHF+95mlH₂O)对五组试样 进行金相腐蚀,并观察其金相照片;利用扫描电子显微 镜(SEM, TESCAN MIRA LMS)和能谱仪(EDS)观察其微 观形貌及元素分布。此外,利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku SmartLab SE, Cu-Ka, Japan)分析试样的物相组成。 采用电子背散射衍射(EBSD, ZEISS Merlin Compat, Germany)对分析试样的微观组织和织构。



图 1 粉末的 SEM 图像: (a) TC4 合金粉末; (b) Mo 粉末 Fig.1 SEM images of powders: (a) TC4 alloy powders; (b) Mo

powders

表1 试验用激光沉积工艺参数

Table 1 Process	parameters	of laser	deposition	test
-----------------	------------	----------	------------	------

Parameters	
Laser power (W)	1800
Scanning speed (mm/min)	400
Powder feed rate (g/min)	1.0
Spot diameter (mm)	4
Cladding distance (mm)	100
Shielding gas	Argon (99.99%)
Gas flow rate (L/min)	15

采用维氏硬度计(TH702,CHAINA)评估试样在沉积 方向上的硬度分布,施加载荷为 0.2Kg,保持时间为 10s, 在沉积方向上,从底部到顶部间距为 500µm、依次取 20 个点测量硬度,再计算平均值表示该试样的平均硬度。 使用电化学工作站(CORRTEST, Electrochemical Workstation, CHINA)对五个试样的耐腐蚀性进行评估,试验采用三电极电池原理,甘汞电极作为辅助电极,铂 电极作为参比电极,沉积样作为工作电极,溶液为 3.5%NaCl,温度为25℃,在扫描速度为1mV/s,扫描范 围为-1V~1V 的试验参数下,稳定其开路电位,并随后 分别测量阻抗图谱和极化曲线。

2 实验结果

2.1 微观结构

TC4 钛合金和 TC4-xMo 的合金的金相组织如图 2 所示。结果表明,随着 Mo 含量的增加,钛合金的显微

组织由粗大柱状晶向等轴晶转变。图 2(a)表明纯 TC4 钛 合金中形成了晶粒尺寸超过 2mm 的典型的粗大柱状晶, 该柱状晶沿着沉积方向生长,激光增材制造过程中大的 温度梯度是形成沿着沉积方向生长粗大柱状晶的主要原 因,TC4 的形核率较低,这会使β晶粒有这较强的外延 生长的趋势[34]。图 2(b~e)表明 TC4-xMo 由原先粗大的 柱状晶逐渐转变成细小的等轴晶粒,一方面,加入 Mo 元素之后会引起晶格畸变和局部应力场,畸变和应力场 会阻碍晶粒的生长,从而抑制晶粒尺寸长大,使晶粒细 化[8];另一方面,Mo 元素的加入降低了晶界能,较低 的晶界能会抑制晶界的迁移以及晶粒的长大,从而促使 晶粒细化。



图 2 五组沉积试样的金相组织

Fig.2 Metallographic microstructure of five deposited samples



图 3 五组沉积试样的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the five deposited samples

晶粒细化源于 Mo 元素在固液界面前建立足够大的 成分过冷区,此过冷区是溶质 Mo 元素在初生 β 相钛枝 晶周围偏析形成的,激光增材制造 TC4-8Mo 合金的 Q 值大约为 $62\sim100$ K[9,31]。相比之下,在 TC4 中,Al 和 V 溶质提供可忽略不计的成分过冷(Q=8K)[31],其远小 于凝固期间的形核过冷 ΔT_n 。成分过冷度 ΔT_{cs} 通过无量 纲过饱和参数 Ω 与 Q 值成正比[9],即

$$\Delta T_{cs} = Q\Omega \#(1)$$

其中, *ΔT_{cs}*表示成分过冷度, *Q*表示生长限制因子, Ω无量纲过饱和参数。

根据细化晶粒研究,经常使用Q值来选择溶质:

$Q \propto m(k-1)\#(2)$

m 为液相线斜率, k 为溶质分配系数。

足够的成分过冷确保可以在成分过冷区中触发异质 形核,并且可以实现完整的柱状晶到等轴晶的转变。图 3 是五种沉积试样的 XRD 结果。TC4 合金主要由 α-Ti 和 β-Ti 组成,其中 α 相是主要相。随 Mo 含量的增加, β-Ti 含量先增大后减小,在 TC4-2.5Mo 中 β 相的含量达 到最大,在 TC4-10Mo 中几乎未观察到 β 相。需要指出 的是,当添加 Mo 元素后,TC4-2.5Mo 中生成了少量 TiAl₃ 相,其含量随 Mo 含量的增加而逐渐增多。该相是一种 金属间化合物的δ相,具有 DO22 有序四方结构,该原 位 TiAl₃ 颗粒可以显著提高材料的强度和硬度,同时保 持较好的延伸率,从而提高材料的整体性能[32]。



图 4 五组沉积试样的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of five deposited samples

图 4 为不同 Mo 含量的 TC4-xMo 的 SEM 图像。图 4(a)可以清晰的观察到 α 相和 β 相均匀的分布在 TC4 合 金中。图 4(b)-(e)表明随着 Mo 含量的增加,α 相和 β 相 相较于纯 TC4 变得更加弥散细小,且观察到了一些未知 相,该相含量随 Mo 含量增加而增加并在晶界处富集,如图 4(d)(e)所示。图 5 中 EDS 结果表明 Ti、V、Al、 Mo 这几种元素均匀的分布在合金中,并没有观察到某 种元素存在富集或偏析的现象。在 TC4-8Mo 试样中可以

看到 Mo 元素均匀分布在基体中,添加 Mo 元素具有稳 定 β 相的作用, Mo 元素在较高温度下完全溶解在 β-Ti 基体中,形成连续固溶体[6]。结合图 6 和表 2 中的 EDS 结果,可以推测出图 2(b~e)中小白点是未熔化的 Mo 颗 粒而并非气泡,图 4(b)中富集在晶界处的未知相中含有 大量的 Ti 元素,结合 XRD 结果,该相为 TiAl₃。



图 5 沉积试样的 EDS 面分析结果: (a) TC4 试样; (b) TC4-8Mo 试样

Fig.5 EDS results of deposited samples: (a) TC4 sample; (b) TC4-8Mo sample



图 6 沉积试样局部放大 SEM 图片: (a) TC4-2.5Mo 试样; (b) TC4-10Mo 试样

Fig.6 Magnified SEM images of deposited samples: (a) TC4-2.5Mo sample; (b) TC4-10Mo sample

Point	Ti	Al	V	0	Мо	Possible phase
Α	1.0	0	0.2	15.2	83.6	Mo
В	76.3	5.1	3.3	12.8	2.5	
С	74.0	4.8	3.5	12.2	5.4	
D	83.6	2.9	4.0	5.1	4.4	

图 7 为 TC4 试样和 TC4-8Mo 试样的 EBSD 结果。 图 7(a)(b)表明, TC4 中分布着大量的 α-Ti, 在针状的 α 相之间只存在极少量 β-Ti 相, 说明大量初生 β 相转变为 了 α-Ti 相。在 TC4-8Mo 中,β-Ti 的含量明显增多,而β-Ti 具有高强度、高弹性等特性,因此该合金将具有良好的 的力学性能[1]。图 7(c)(d)表明在 TC4 中分布着大量的针 状组织,而在 TC4-8Mo 中均匀分布着细小的片层状组织。 TC4-8Mo 相较于 TC4 合金, 小角度晶界百分比明显增 大,大角度晶界百分比明显减小,分别从4.20%、95.8% 变化到 16.2%、83.8%。图 7(e)(f)为 TC4 和 TC4-8Mo 的 KAM 图。结果表明, TC4-8Mo 试样的 KAM 值相较于 TC4 显著增强, 意味着其区域的取向差越大, 即变形程 度越高或者应力越大。在增材制造中材料的应力越大, 表示材料的强度越大,这主要是由于较大的应力值会导 致材料内部的原子或分子靠的更加紧密,从而增强材料 的抵抗变形和断裂的能力[33]。



表 2 图 6 中相应点的 EDS 结果(wt.%)



图 7 TC4 和 TC4-8Mo 合金沉积试样的 EBSD 结果: (a) (b) 相图; (c) (d) IPF; (e) (f) KAM

Fig.7 EBSD results of TC4 and TC4-8Mo deposited samples: (a) (b) phase distribution images; (c) (d) IPF; (e) (f) KAM

图 8 和图 9 为 TC4 试样和 TC4-8Mo 试样中的 α-Ti 和 β-Ti 的反极图。结果表明,添加 Mo 元素显著的削弱 了钛合金中 α-Ti 和 β-Ti 的织构强度。当添加 Mo 含量为 8%时, α-Ti 和 β-Ti 的最大织构强度分别从原始 TC4 试 样的 9.34、14.3 减小到 4.94、5.93,且削弱了<111>//Y0 的晶体学取向,也就是说等轴晶的形成有效的削弱了<111>织构的形成,且没有导致其他织构的形成[11]。



Fig.8 IPF diagram of α -Ti in deposited samples: (a) TC4 sample; (b) TC4-8Mo sample





2.2 Mo 对硬度的影响

图 10(a)为不同 Mo 含量的 TC4-xMo 合金的截面显 微硬度变化曲线。可以看出,随着 Mo 含量的增加,总 体硬度呈先上升后下降的趋势,当 Mo 含量达到 8wt.% 时,合金硬度达到最大值。图 10(b)为不同 Mo 含量的 TC4-xMo 合金的平均显微硬度,同样可以看到,随着 Mo 含量的增加,合金平均硬度也呈先上升后下降的趋 势,当 Mo 含量为 8wt.%时,合金平均硬度达到最大值 419.5HV0.2。前文提及到随着 Mo 元素的添加,合金晶 粒细化。在晶粒细化过程中,晶粒内部的晶格畸变增加, 导致位错密度升高,位错密度的升高使材料在受力过程 中需要克服更多的位错障碍,从而有效的提高了材料硬 度[27];此外,晶粒细化可能改善晶粒间的结合强度, 晶粒尺寸的变小,使得相邻晶粒之间的接触面积增大, 这有助于提高晶粒间的结合力,结合力变大会提高材料 的整体强度和硬度[12]。在加入 Mo 含量大于 8wt.%后, 材料的整体硬度反而下降,这可能是由于 Mo 元素在钛 合金的最大溶解度大约为 8%, Mo 含量大于 8%后,有 大量的未熔化的 Mo 颗粒存在于合金中(图 6),尺寸粗 大的残存 Mo 颗粒易于开裂,从而降低材料的强度和硬 度。此外,随着 Mo 含量的增加,Mo 原子在 TC4 中的 固溶度较高,合金中的 β-Ti 的相对含量也随之增加,随 之 α -Ti 的相对含量减少[38],而 β -Ti 的硬度高于 α -Ti, 因此,随着 Mo 含量的增加,合金的硬度也随之增加[39]。 Mo 含量达到 8wt.%时, β -Ti 的相对含量也达到最大,其 硬度也达到最大。





图 10 五组沉积试样的硬度变化: (a)截面硬度分布; (b)平均硬度

Fig.10 Microhardness diagram of five deposited samples; (a) Cross-sectional microhardness distribution; (b) Average microhardness

2.3 Mo 对拉伸性能的影响

图 11(a)为不同 Mo 含量的 TC4-xMo 合金的拉伸曲 线。随 Mo 含量的增加,合金的抗拉强度、硬度呈先增

加后降低趋势,伸长率先下降后增加,合金在弹性阶段 的斜率(即杨氏模量)逐渐降低,相应结果如图 11(b)(c) 所示。加入 Mo 元素之后,杨氏模量从原先的 128GPa[13] 降至 34.2GPa, 造成这种趋势主要是由于 Mo 元素的加 入导致 β 相的形成,从而导致杨氏模量的下降,这与生 物医学植入物性能需求是一致的[8]。需要指出的是,当 Mo 含量为 8wt.%, 合金杨氏模量值为 55.4GPa。此外, 在拉伸曲线中可以清晰的观察到当加入 Mo 元素时发生 了双屈服现象[35,36]。双屈服现象是钛合金拉伸试验的 特有性质,主要发生在亚稳β-Ti合金的拉伸变形过程中, 在较低的临界切应力下,β相首先发生弹性形变,然后 转变为 α"马氏体相,在相变过程中,应力应变曲线呈现 小平台,相变后β相和马氏体相发生弹性变形,在高应 力条件下达到位错滑移的临界应力,发生塑性变形,形 成双屈服现象。在亚稳 β-Ti 合金中, 应力诱发马氏体相 变是主要的变形机制之一,可以形成明显的双屈服应力 应变曲线,同时,应力诱发马氏体相变可促进塑性变形, 提高伸长率。TC4-xMo 合金抗拉强度呈先增大后减小的

原因与其硬度变化原因类似。添加 Mo 元素时,合金内 部存在较大晶格畸变,从而导致合金塑性下降,随着 Mo 含量的逐渐增加,显微组织中韧性更强的 β 相含量 逐渐增加,合金发生双屈服程度增强,从而伸长率逐渐 增大,当 Mo 含量为 8wt.%,合金的伸长率为 11.5%。因 Mo 在 TC4 合金中的最大固溶度为 8wt.%,进一步提高 Mo 含量到 10wt.%时,伸长率变化不大。

图 11(d)为不同 Mo 含量的 TC4-xMo 合金的屈强比。 随 Mo 含量从 0 增加到 10wt.%,合金屈服强度从 767.8MPa 下降至 232.2MPa。屈服强度的降低是由于低 强度β相含量随 Mo 含量增加而增加所致。当 Mo 含量 达到 8wt.%时,屈强比达到最小值 0.34。合金的屈强比 小,当工作应力超过屈服强度时,由于塑性变形,有利 于某些应力集中部位的应力重新分布,减缓或避免脆性 断裂,使材料的韧性提高。当合金的屈强比<0.5 时,屈 强比越小,形变硬化能力越强,材料抵抗裂纹扩展的能 力越强,相应的断裂韧性就越高[14]。



图 11 五组沉积试样的力学性能; (a)拉伸曲线; (b)杨氏模量图; (c)抗拉强度与延伸率图; (d)屈强比图 Fig.11 Mechanical properties of five deposited samples; (a) Tensile curve; (b) Young's modulus diagram;

(c) Tensile strength and Elongation diagram; (d) Strength ratio chart



图 12 各种钛合金以及人体骨骼的屈服强度和杨氏模量图 Fig.12 Yield strength and Young's modulus of various titanium alloys

and human bones

图 12 总结了不同类型钛合金和人体骨骼的屈服强 度和杨氏模量,在图中和本文中体现,说明 TC4-10Mo 已经完全与人体骨骼的杨氏模量、屈服强度相当, TC4-8Mo 与人体骨骼的杨氏模量、屈服强度比较接近。 这两种合金都比较满足生物低模量植入的要求。

图 13 为五个沉积样的断口形貌。随着 Mo 含量的增 加, 韧窝数量、尺寸、深浅发生了明显改变, 反映了合 金塑性的变化,与图 11(c)中伸长率变化具有对应关系。 图 13(a)为 TC4 试样的拉伸断口形貌,可以清晰的观察 到韧窝的形貌,在部分区域分布着类似于解离面的特征。 图 13(b)为 TC4-2.5Mo 试样的断口形貌,可以清晰的看 到在此区域内韧窝的数量比较少、韧窝较浅以及韧窝也 比较小,总体呈现拉长韧窝的特征,属于微孔聚集型断 裂,可能存在脆性断裂的特征,相较于 TC4 钛合金,其 塑性变差。图 13(c)为 TC4-5Mo 试样的拉伸断口形貌, 韧窝较浅较小,总体表现出拉伸撕裂型伸长韧窝,说明 断裂类型转变成微孔聚集剪切断裂和准解离断裂组合的 混合断裂[18]。表明进一步提高 Mo 含量时,沉积试样 的塑性得到改善。图 13(d) (e)为 TC4-8Mo 和 TC4-10Mo 试样的断口形貌, 二者均韧窝较大且分布均匀, 大体呈 现出拉伸性等轴韧窝,存在撕裂棱,试样韧性较好,这 与沉积试样的伸长率分析相一致。



图 13 五组沉积试样的拉伸断口形貌

Fig.13 Tensile fracture morphology of five deposited samples

2.4 Mo 对耐腐蚀性能的影响

图 14(a)为五组沉积试样的电化学阻抗谱图(EIS), 在电化学阻抗谱中半径的大小反映电极表面形成的保护 层的性质,阻抗谱半径越大,表明钝化膜的电阻越大, 意味着保护性能越好[10]。随 Mo 含量的增加,TC4-xMo 合金阻抗谱的半径先逐渐增大后降低,当 Mo 含量为 5% 时,其阻抗谱半径达到最大,表明 TC4-5Mo 合金具有最 佳的耐腐蚀性能。Mo 含量进一步增加到 10wt.%时,阻 抗谱半径急剧下降,此时其半径甚至比 TC4 合金还小。 说明 TC4-10Mo 试样在高频区导电性最小,表面电子转移的速率较快,意味着试样最容易被腐蚀,耐腐蚀性较差。当 Mo 含量≥8%时,在合金晶界处富集杂质原子 Mo,与基体间可形成原电池从而加速合金的腐蚀,导致TC4-8Mo 合金和 TC4-10Mo 合金耐腐蚀性能下降。而TC4-8Mo 试样的耐腐蚀性介于 TC4 和 TC4-2.5Mo 之间,与前文的力学性能综合考虑,TC4-8Mo 试样可作为人体医学植入物的合金材料。

图 14(b)为五组样品的电化学极化曲线(Tafel),自腐

蚀电流密度表示动力学反应速率,自腐蚀电位表示热力 学倾向性,动力学反应速率是远远大于热力学反应速率 的。随着 Mo 含量的增加,TC4-xMo 合金的耐腐蚀性先 增大后较小,可以观察到 TC4-10Mo 的耐腐蚀性能最差。 TC4 和 TC4-xMo 在阴极区有着类似的阴极反应[37],与 还原反应有关,在阳极区可以观察到明显的溶解活跃区, 这就意味着基体中的 Ti 被氧化形成 TiO₂,随后五组试样 在阳极区进入一个稳定平缓的钝化区,这是一个典型的 自发的钝化行为,表明在试样表面覆盖着一层钝化膜, 最后,所有合金在钝化区之后又开始进行反应,说明已 经击穿了钝化膜,意味着在试样表面形成了点蚀[16]。

这与上文中提到的电化学阻抗规律是一致的。而 TC4-8Mo 试样的耐腐蚀性能适中,综合考虑,TC4-8Mo 试样有着优良的力学性能和良好的耐腐蚀性能,相较于 本文提到的其他合金,更适合做人体医学植入物的合金 材料。





Fig.14 Electrochemical curves of five deposited samples; (a) Nyquist; (b) Tafel 本研究继续探究了在阴阳两级发生的具体电极反应,在 $Ti(H_2O)_{ad} \leftrightarrow Ti(OH)$

阴极区进行还原反应,在该区域发生还原反应:

 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ #(3) 在阳极区进行了复杂的氧化反应,在溶解活跃区发生反 应为:

 $Ti + H_2 0 \leftrightarrow Ti(H_2 0)_{ad} \# (4)$

3 分析与讨论

3.1 Mo 元素对晶粒尺寸的影响

为了更直观的看到 Mo 元素对晶粒尺寸的影响程度, 在 XRD 图谱中对晶粒尺寸进行计算。使用 Scherrer 公式 对 XRD 峰进行准确分析[15],对试样的主峰拟合,计算 可得晶粒尺寸。Scherrer 公式如公式(3)所示。

$$DSH = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \#(9)$$

式中, k 为常数, β 为衍射峰半高宽, λ 取 0.154, θ 为衍射角。常数 k 的取值与 β 的定义有关,当 β 为半高 宽时, k 取 0.89;当 β 为积分宽度时, k 取 1.0,在本研 究计算过程中, k 取 0.89。对五组试样的衍射峰进行拟 合计算,得出半高宽分别为 0.298、0.317、0.389、1.563 以及 1.237,见表 3。由此,可计算得到不同 Mo 含量的 TC4-xMo 合金对应的晶粒尺寸,结果如图 15(a)所示。 随 Mo 含量的增加, TC4-xMo 合金晶粒尺寸先减小后略 $Ti(H_2O)_{ad} \leftrightarrow Ti(OH^-)_{ad} + H^+ \#(5)$ $Ti(OH^-)_{ad} \leftrightarrow (TiOH)_{ad} + e^- \#(6)$ 随后在活性区之后,阳极区发生钝化反应: $H_2O + (TiOH)_{ad} \leftrightarrow [Ti(OH)_2]_{ad}^{2+} + H^+ + e^- \#(7)$ $[Ti(OH)_2]_{ad}^{2+} \leftrightarrow TiO_2 + 2H^+ \#(8)$

有回升,当 Mo 含量达到 8wt.%时晶粒尺寸达到最小, 为 11.6μm。

3.2 Mo 元素对位错密度的影响

为了研究 Mo 含量对试样位错密度的影响,通过 Scherrer 公式来估算位错密度[15].:

$$\delta = \frac{15\beta cos\theta}{4aD} \# (10)$$

其中 β 表示衍射峰的半高宽, θ 为衍射角,a为晶格 常数,D表示晶面间距。

根据布拉格公式可以计算出其晶面间距:

$$2Dsin\theta = n\lambda \#(11)$$

其中 D 表示晶面间距, θ 为衍射角, λ 为 X 射线波 长, n 为衍射级数, 此处 n=1。

晶格常数计算公式为:

$$a = D\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \#(12)$$

其中 *a* 表示晶格常数, *D* 表示晶面间距, *h、k* 和 *l* 表示晶面指数。根据表 3 所拟合的数据,将其带入可以

得到各个试样的位错密度,如图 15(b)所示。随着 Mo 含量的增加,其位错密度先随之增加后略有下降,当 Mo 含量达到 8wt.%时,其位错密度达到了最大值,为 7.8×10⁸(cm⁻²)。

表 3 五组沉积试样衍射峰拟合数据



Table 3 Fitting data of diffraction peaks of five deposited samples

TC4-5

Mo

40.46

0.389

TC4-2.5

Mo

40.57

0.317

TC4

40.48

0.298

2θ

FWHM

TC4-8

Mo

40.67

1 562

TC4-10

Mo

40.19

1.237

图 15 基于 XRD 结果的五组沉积试样拟合数据: (a)晶粒尺寸图; (b)位错密度统计图

Fig.15 Fitting data of five deposited samples based on related XRD results: (a) grain size map; (b) Statistical map of dislocation density

4 结论

Mo 元素的加入能显著细化钛合金的晶粒,通过在激光增材制造过程中添加不同含量的 Mo 元素,研究了 Mo 元素对 TC4 合金的晶粒形貌、力学性能以及耐腐蚀 性能的影响。主要的研究内容如下:

(1)随着 Mo 含量的增加,显微组织由粗大的柱状 晶转变为等轴晶,晶粒尺寸逐渐减小,同时组织内 β-Ti 的含量显著增多,与 TC4 合金相比,TC4-8Mo 合金织 构强度明显较小;位错密度逐渐增大,当 Mo 含量为 8wt.% 时,位错密度达到最大值为 7.8×10⁸cm⁻²。主要是由于加 入 Mo 元素后会导致晶格畸变,从而抑制了晶粒的生长 使晶粒细化,并促使位错密度增大。

(2)随着 Mo 含量的增加导致其硬度有先增大后减 小的趋势,其平均硬度从原先的 324.4HV0.2 增大到 419.5HV0.2,同时杨氏模量、屈服强度分别从 128.5GPa、767.83MPa 减小到 34.2GPa、232.22MPa, 这主要是由于 Mo 含量的增多,β-Ti 相的比例也逐渐 增多,导致杨氏模量和屈服强度的降低。

(3)基于电化学测试结果,随着 Mo 含量的增加首先 提高了 Icorr 后又有所下降,表明其耐腐蚀性能呈现先增 大后减小的趋势,其中 TC4-5Mo 合金表现出最佳的耐腐 蚀性能,且与 TC4-8Mo 合金相差不大,但由于后者在整 体力学性能上表现更优,因此作为医学植入物更具有优 势。

(4)综上所述,研究显示 TC4-xMo 合金具备作为医 用植入物的潜力,在本研究中,TC4-8Mo 合金因其卓越 的整体性能,更适合用于医学器械领域的材料选择。

参考文献 References

- [1] Lourenço M L, Correa M R, de Almeida G S, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2024: 176524.
- [2] Chen Y, Yang W, Zhu S, et al. Materials Characterization[J], 2023, 200: 112858.
- [3] Liu Z, Ma R, Xu G, et al. Materials Letters[J], 2020, 263: 127210.
- [4] Wang C, Shang C, Liu Z, et al. Materials Research Express[J], 2020, 7(12): 126506.
- [5] Carroll B E, Palmer T A, Beese A M. Acta Materialia[J], 2015, 87: 309-320.
- [6] Zhou M M, Wang P, Xu L, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2023, 960: 170512.
- [7] Wang X, Zhang L J, Na S J. Journal of Materials Research and Technology[J], 2024, 32: 1141-1151.
- [8] Attar H, Ehtemam-Haghighi S, Kent D, et al. Advanced Engineering Materials[J], 2023, 25(6): 2201265.
- [9] Zhang D, Qiu D, Gibson M A, et al. Nature[J], 2019, 576(7785): 91-95.

- [10] Liu Y, Liu R, Zhang D, et al. Anti-Corrosion Methods and Materials[J], 2023, 70(6): 376-392.
- [11] Yuan D, Shao S, Guo C, et al. Ultrasonics Sonochemistry[J], 2021, 73: 105472.
- [12] Su B, Wang H, Cao Y, et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology[J], 2020, 106: 5421-5428.
- [13] Vrancken B, Thijs L, Kruth J P, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2012, 541: 177-185.
- [14] Wang Hai(王海), Wei Fengrong(魏芬绒), Deng Jiabin(邓家 彬), et al. Hot Working Technology(热加工工 艺)[J],2016,45(22):109-111+115.
- [15] Hajiabadi M G, Zamanian M, Souri D. Ceramics International[J], 2019, 45(11): 14084-14089.
- [16] Shi Lei(石磊),Lei Liming(雷力明),Fu Xin(付鑫), et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(05): 1674-1680.
- [17] Zhao H, Xie L, Xin C, et al. Materials Today Communications[J], 2023, 34: 105032.
- [18] Li Xin(李鑫),Liu Hongjun(刘红军),Zhao Yuhui(赵字辉), et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料 与工程)[J], 2023, 52(05): 1861-1868.
- [19] Yang Nan(杨楠). Effect of V Element on the Microstructure and Properties of TC4 Alloy by Laser Additive Manufacturing (V 元素对激光增材制造 TC4 合金组织及 性能的影响)[D]. Shengyang: Shenyang University of Technology, 2021.
- [20] Zhao D, Dong H, Niu Y, et al. Dental Materials[J], 2022, 38(2): 431-443.
- [21] Henriques V A R, Galvani E T, Journal of materials science[J], 2010, 45: 5844-5850.
- [22] Wang W, Han C. *Metals*[J], 2018, 9(1): 23.

- [23] Zhang C, Wang P, Liu C Y, et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 910: 164802.
- [24] Ehtemam-Haghighi S, Liu Y, Cao G, et al. Materials Science and Engineering: C[J], 2016, 60: 503-510.
- [25] Cao X, Liu X, He R, et al. Vacuum[J], 2024: 113720.
- [26] He Z, Yang W, Liu C, et al. Metals[J], 2024, 14(2): 198.
- [27] Čebron M, Kosel F. Strojniški vestnik-Journal of Mechanical Engineering[J], 2014, 60(7-8): 462-474.
- [28] Zhang W, Liu Y, Wu H, et al. Materials Characterization[J], 2015, 106: 302-307.
- [29] Lin C W, Ju C P, Lin J H C. Materials transactions[J], 2004, 45(10): 3028-3032.
- [30] Ismaeel A, Wang C. Transactions of Nonferrous Metals Society of China[J], 2019, 29(5): 1007-1016.
- [31] Kurz, W. & Fisher, D. J. Fundamentals of Solidification 3rd edn (Switzerland:Trans Tech Publications,2023).
- [32] Li S, Liu L, Ji X, et al. Intermetallics[J], 2023, 161: 107963.
- [33] Zhan Y, Liu C, Zhang J, et al. Materials Science and Engineering: A[J], 2019, 762: 138093.
- [34] Jiang G, Chen Z, Liu C, et al. Additive Manufacturing[J], 2024: 104410.
- [35] Zhang D C, Yang S, Wei M, et al. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials[J], 2012, 13: 156-165.
- [36] Jiang X J, Bao S J, Zhang L W, et al. Journal of Materials Research and Technology[J], 2023, 24: 8782-8792.
- [37] Nie Jingjing(聂敬敬). Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(06): 2126-2133.
- [38] Xu J L, Tao S C, Bao L Z, et al. Materials Science and Engineering: C[J], 2019, 97: 156-165.
- [39] Xie K Y, Wang Y, Zhao Y, et al. Materials Science and Engineering: C[J], 2013, 33(6): 3530-3536.



Microstructure and Properties of Laser Additive Manufacturing TC4 Alloy regulated by Mo content

Chen Zubin¹, Wang Xuhong¹, Tang Huaguo², Pan Kunming³, Zhu Lilong⁴

(1 Yantai Research Institute, Harbin Engineering University, Yantai 264006, China)

(2 Shandong Laboratory of Advanced Materials and Green Manufacturing at Yantai, Yantai 264006, China)

(3 Henan Key Laboratory of High-temperature Structural and Functional Materials, Henan University of Science and Technology, Luoyang

471003, China)

(4 Institute for Advanced Studies in Precision Materials, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: Due to the excellent mechanical properties and excellent biocompatibility, TC4 titanium alloy has been widely used in the aerospace and medical devices field. Laser additive manufacturing (LAM) is an important means of forming and manufacturing titanium alloys. Large numbers of columnar crystals and acicular martensite existed in additive manufacturing TC4 titanium alloy should be addressed, which lead to anisotropy and plasticity reduction of material properties. In this work, molybdenum (Mo) was selected to regulate the microstructure and improve the properties of additive manufacturing TC4 titanium alloy, and the effect of Mo content on the microstructure and properties of laser additive manufacturing TC4 titanium alloy was explored. With the addition of Mo element, TiAl₃ phase is gradually precipitated from the alloy matrix, and its content increases of Mo content. When the Mo content reaches 8wt.%, fine and dispersed lamellar structure is distributed in the alloy, and the β phase content increases sharply, and both the maximum grain refinement degree and dislocation density obtained. With the Mo content increasing from 0 to 10wt.%, the tensile strength, hardness and corrosion resistance of the alloy obtains the best mechanical strength and plasticity, the tensile strength, elongation and Young's modulus are 1065.6MPa, 11.5% and 55.4GPa, respectively, and the corrosion resistance of the alloy is improved. Overall, TC4-8Mo sample has excellent mechanical properties and good corrosion resistance, and has the potential to be used as human medical implant materials.

Key words: Titanium alloy; Laser additive Manufacturing; Microstructure; Mo content

Corresponding author: Pan Kunming, Ph. D., Professor, Henan Key Laboratory of High-temperature Structural and Functional Materials, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China, E-mail: pankunming2008@haust.edu.cn