

Mo含量对激光增材制造TC4钛合金组织与性能影响

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 $TiAl_3$ 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%, 合金的抗拉强度、硬度呈先增大后减小趋势, 伸长率先减小后增大, 杨氏模量逐渐降低, 而耐腐蚀性能呈先上升后下降趋势。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1065.6 MPa、11.5%和55.4 GPa, 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; 激光增材制造; 微观组织; Mo含量

中图法分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)01-0124-12

1 引言

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, 尤其在医疗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。Lourenço等人^[1]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, 以及在生物医学工程领域的推动作用。

相较于传统的铸造、锻造等成形方法, 增材制造快速成形钛合金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独特的优势。Chen等人^[2]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, 并具有良好的力学性能以及生物相容性。Liu等人^[3]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等人^[4]在研究钛镍合金时发现, 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]。

收稿日期: 2025-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(52305344); 山东省自然科学基金(ZR2022QE073, ZR2021QE102); 烟台先进材料与绿色制造山东省实验室开放基金(AMGM2024F11); 山东省泰山学者项目(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, 山东 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等人^[6]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 $\rightarrow\beta$ 相的相变,杨氏模量从 100 ± 14 GPa降低到 64 ± 3 GPa,延伸率从 $14\%\pm2\%$ 提高到 $29\%\pm1\%$,断口分析表明Mo能有效地提高Mo/TC4复合材料的塑性。Wang等人^[7]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 K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495、512和530 HV,增长了约15%、19%和23%,且Mn元素促进了多道沉积过程中 $\beta\rightarrow\alpha+\text{Mn}_2\text{Ti}$ 的分解,显著提高了沉积层的显微硬度。He等人^[8]通过添加Fe元素制备了 $x\text{Fe-TC4-25Ti}$ 合金,发现室温下机械性能得到极大的提升。石磊等人^[9]在激光增材制造过程中往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。李鑫等人^[10]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, $(\text{Ti},\text{W})\text{C}_{1-x}$ 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^[11]。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。

2 实验

采用200 mm \times 100 mm \times 8 mm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,最后用乙醇清洗基板表面。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45~105 μm ,如图1所示。采用球磨机以转速180 r/min混合不同Mo含量的TC4粉末,球磨时间为5 h。

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5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4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(2.5 mL HNO_3 +1.5 mL HCl +1.0 mL HF +95 mL H_2O)对5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-K α , Japan)分析试样的物相组成。采用电子背散射衍射(EBSD, ZEISS Merlin Compat, Germany)分析试样的微观组织和织构。

采用维氏硬度计(TH702, CHINA)评估试样在沉积方向上的硬度分布,施加载荷为0.2 kg,保持时间为10 s,在沉积方向上,从底部到顶部间距为500 μm 、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5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3.5wt% NaCl ,温度为25 °C,在扫描速度为1 mV/s,扫描范围为-1~1 V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。

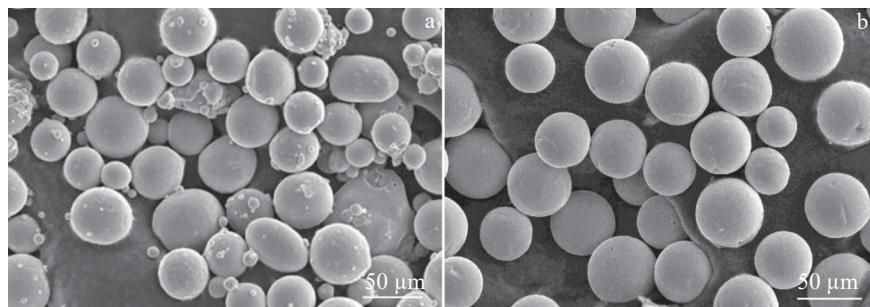


图1 TC4合金粉末和Mo粉末的SEM照片
Fig.1 SEM images of TC4 alloy powders (a) and Mo powders (b)

表1 激光沉积试验工艺参数

Table 1 Process parameters of laser deposition test

Parameter	Value
Laser power/W	1800
Scanning speed/mm·min ⁻¹	400
Powder feed rate/g·min ⁻¹	1.0
Spot diameter/mm	4
Cladding distance/mm	100
Shielding gas	Argon (99.99%)
Gas flow rate/L·min ⁻¹	15

3 实验结果

3.1 微观结构

TC4 钛合金和 TC4-xMo 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 2a 表明纯 TC4 钛合金中形成了晶粒尺寸超过 2 mm 的典型粗大柱状晶,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 晶粒有较强的外延生长的趋势^[12]。图 2b~2e 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^[13];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。

晶粒细化源于 Mo 元素在固液界面前沿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 合金的生长限制因子(Q)为 62~100 K^[14-15]。相比之下,在 TC4 中,Al 和 V 溶质提供可忽略不计的成分过冷($Q=8$ K)^[15],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 Q 与 Q 值成正比^[14],即

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

其中, ΔT_{cs} 表示成分过冷度, Ω 表示无量纲过饱和参数。

根据细化晶粒研究,经常使用 Q 值来选择溶质:

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

其中, 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 5 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 $TiAl_3$ 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 DO_{22} 有序四方结构,该原位 $TiAl_3$ 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,

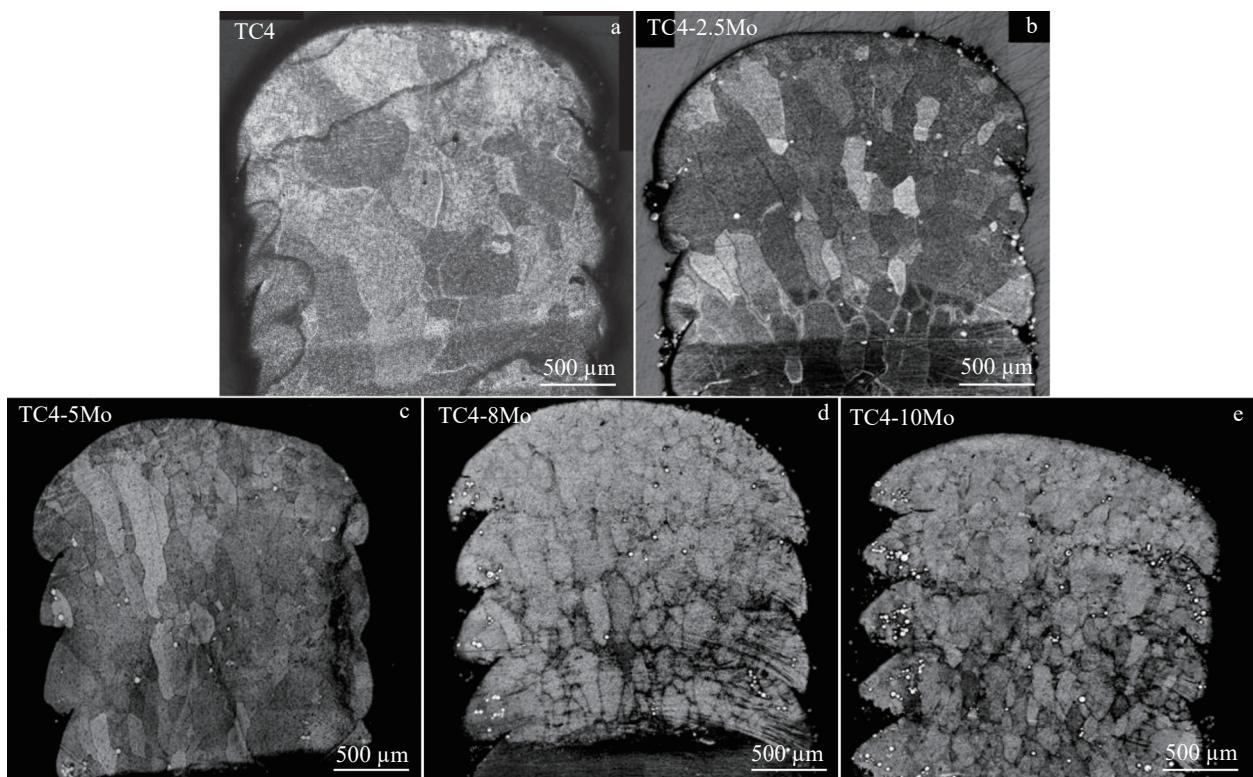


图 2 5 组沉积试样的金相组织

Fig.2 Metallographic microstructures of five groups of deposited samples

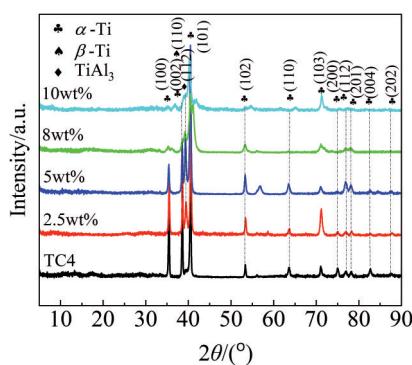


图3 5组沉积试样的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of five groups of deposited samples

从而提高材料的整体性能^[16]。

图4为不同Mo含量的TC4-xMo的SEM图像。由图4a可以清晰地观察到 α 相和 β 相均匀地分布在TC4合金中。图4b~4e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4d、4e所示。图5中EDS结果表明,Ti、V、Al、Mo这几种元素均匀地分布在合金中,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2b~2e中小白点是未熔化的Mo颗粒而并非气泡,图4b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7为TC4试样和TC4-8Mo试样的EBSD结果。图

7a、7b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力学性能^[1]。图7c、7d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4.2%、95.8%变化到16.2%、83.8%。图7e、7f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得更加紧密,从而增强材料的抵抗变形和断裂的能力^[17]。

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元素显著地削弱了钛合金中 α -Ti和 β -Ti的织构强度。当添加Mo含量为8wt%时, α -Ti和 β -Ti的最大织构强度分别从原始TC4试样的9.35、14.30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地削弱了<111>织构的形成,且没有导致其他织构的形成^[18]。

3.2 Mo对硬度的影响

图10a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10b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

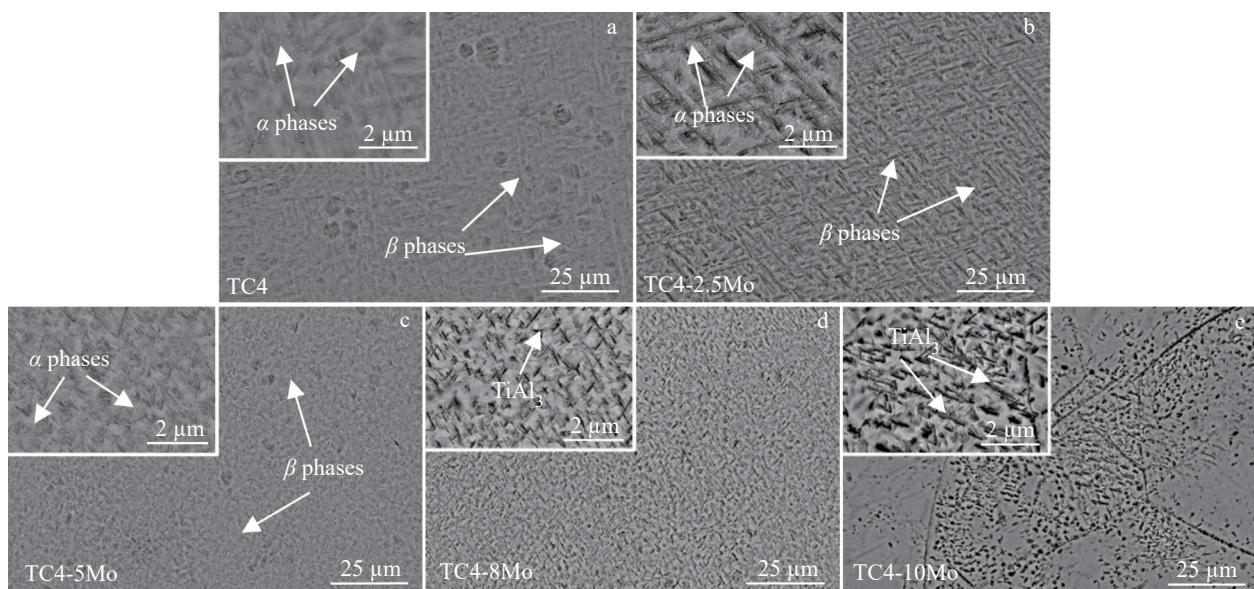


图4 5组沉积试样的SEM照片
Fig.4 SEM images of five groups of deposited samples

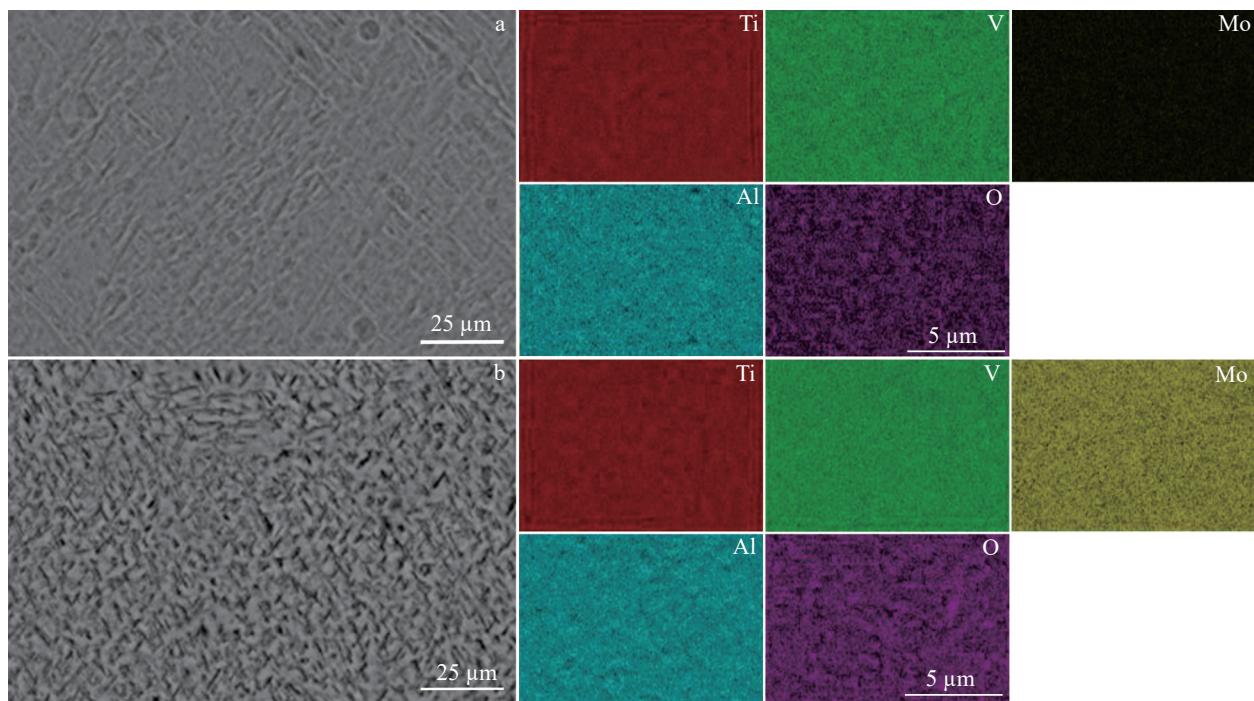


图 5 TC4 试样和 TC4-8Mo 试样的 EDS 面分析结果

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

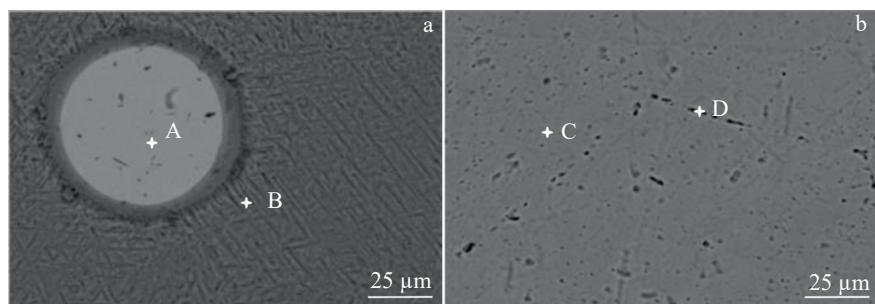


图 6 TC4-2.5Mo 试样和 TC4-10Mo 试样局部放大 SEM 图片

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

表 2 图 6 中标记点的 EDS 结果

Table 2 EDS results of points marked in Fig.6 (wt%)

Point	Ti	Al	V	O	Mo	Possible phase
A	1.0	0	0.2	15.2	83.6	Mo
B	76.3	5.1	3.3	12.8	2.5	-
C	74.0	4.8	3.5	12.2	5.4	-
D	83.6	2.9	4.0	5.1	4.4	-

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,合金平均硬度由原先的 324.4 HV_{0.2} 增大到最大值 419.5 HV_{0.2}。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,从而有效地提高了材料

硬度^[19];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^[20]。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 元素在钛合金中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^[21],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^[22]。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。

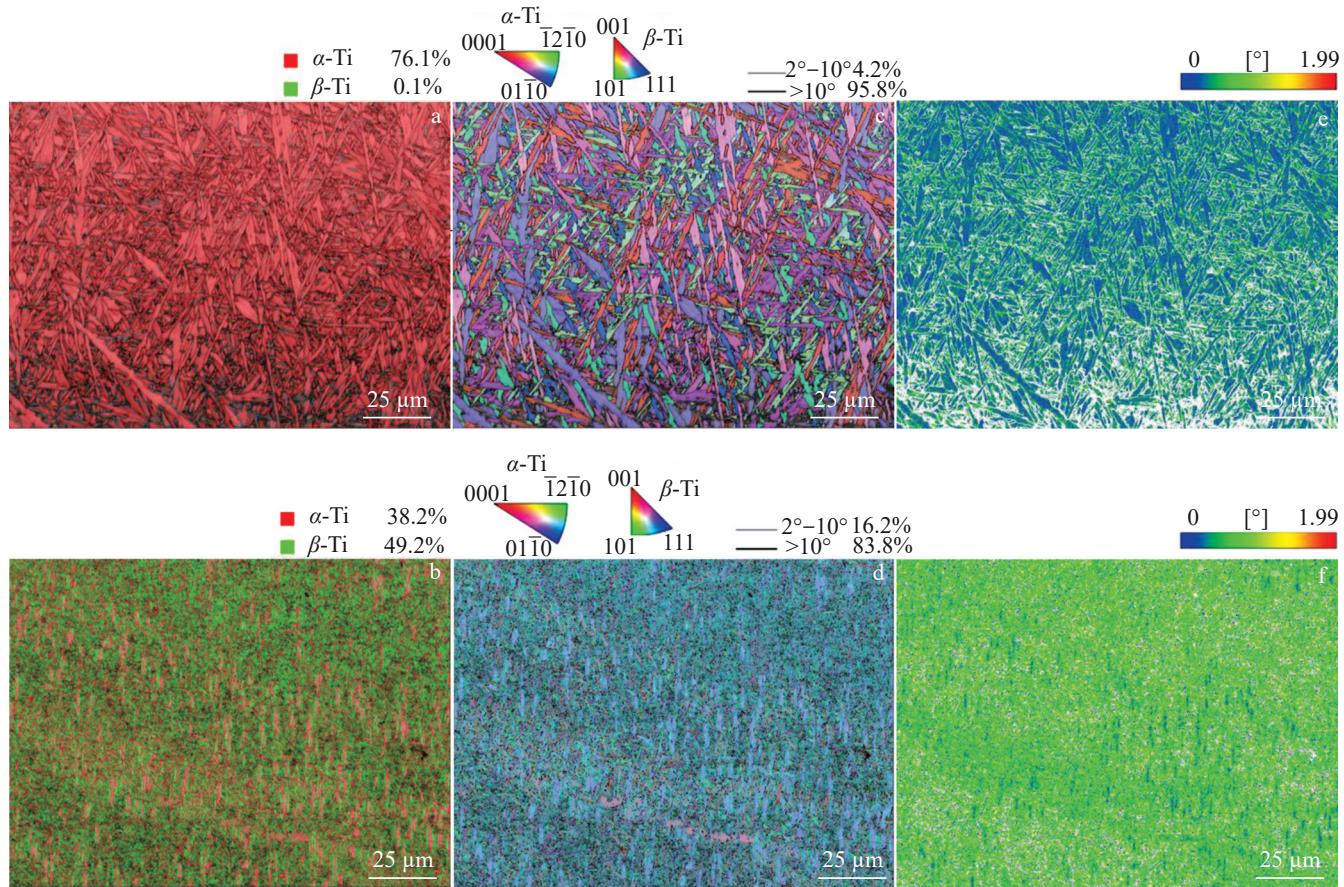


图7 TC4和TC4-8Mo合金沉积试样的EBSD结果

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

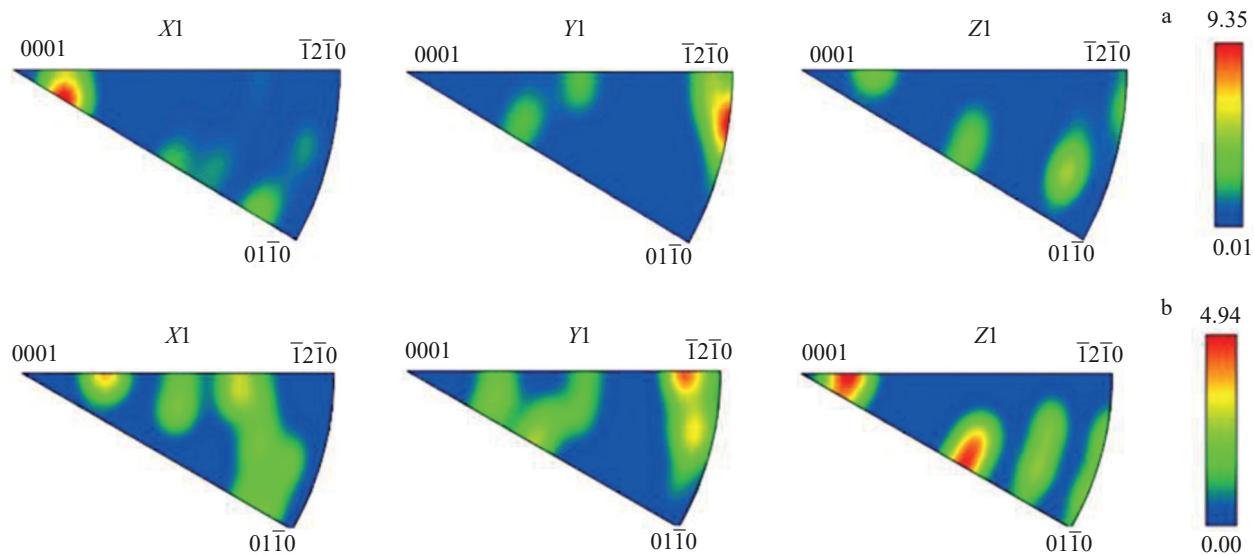
图8 TC4试样和TC4-8Mo试样中的 α -Ti反极图

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

3.3 Mo对拉伸性能的影响

图11a为不同Mo含量的TC4- x Mo合金的拉伸曲线。随Mo含量的增加,合金的抗拉强度、硬度呈先增大后减

小趋势,伸长率先减小后增大,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11b、11c所示。加入Mo元素之后,杨氏模量从原先的128.5 GPa^[23]降至

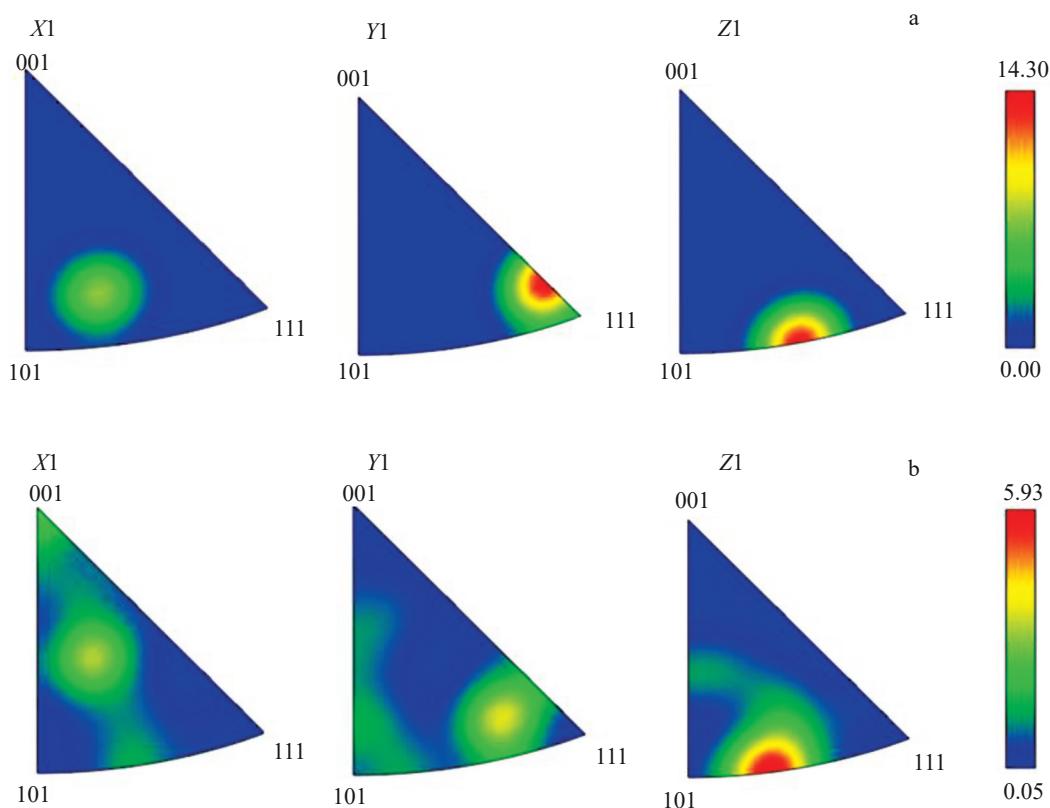
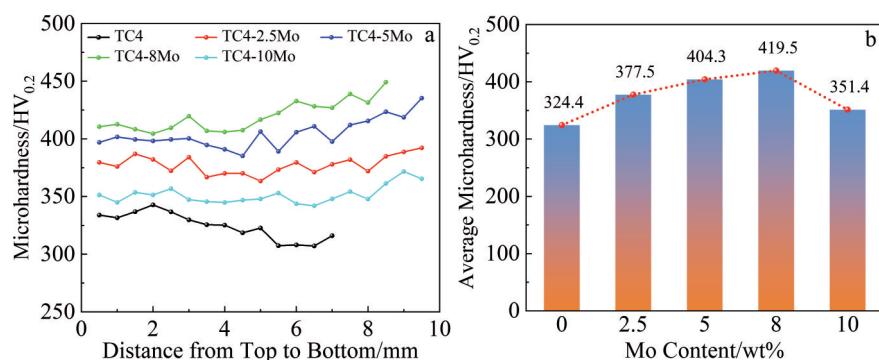
图9 TC4 试样和TC4-8Mo 试样中的 β -Ti 反极图Fig.9 IPFs of β -Ti in deposited samples: (a) TC4 sample; (b) TC4-8Mo sample

图10 5组沉积试样的截面硬度分布和平均硬度

Fig.10 Cross-sectional microhardness distribution (a) and average microhardness (b) of five groups of deposited samples

34.2 GPa,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^[13]。需要指出的是,当Mo含量为8wt%,合金杨氏模量值为55.4 GPa。此外,在拉伸曲线中可以清晰地观察到当加入Mo元素时发生了双屈服现象^[24-25]。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。Mo含量为8wt%时,抗拉强度为1065.6 MPa。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11d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767.83 MPa下降至232.22 MPa。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^[26]。

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^[27-34],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2种合金都比较满足生物低模量植入的要求。

图13为5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11c中伸长率变化具有对应关系。图13a为TC4试样的拉伸断口形貌,可以清晰地观察到韧窝的

形貌,在部分区域分布着类似于解理面的特征。图13b为TC4-2.5Mo试样的断口形貌,可以清晰地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13c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理断裂组合的混合断裂^[10]。表明进一步提高Mo含量时,沉积试样的塑性得到改善。图13d、13e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。

3.4 Mo对耐腐蚀性能的影响

图14a为5组沉积试样的电化学阻抗谱图(EIS),其横坐标表示阻抗的实部(Z'),表示电阻性或欧姆性分量,纵坐标表示阻抗的虚部(Z''),表示电容性分量,储存和释放能量而不消耗能量。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^[35]。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5wt%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

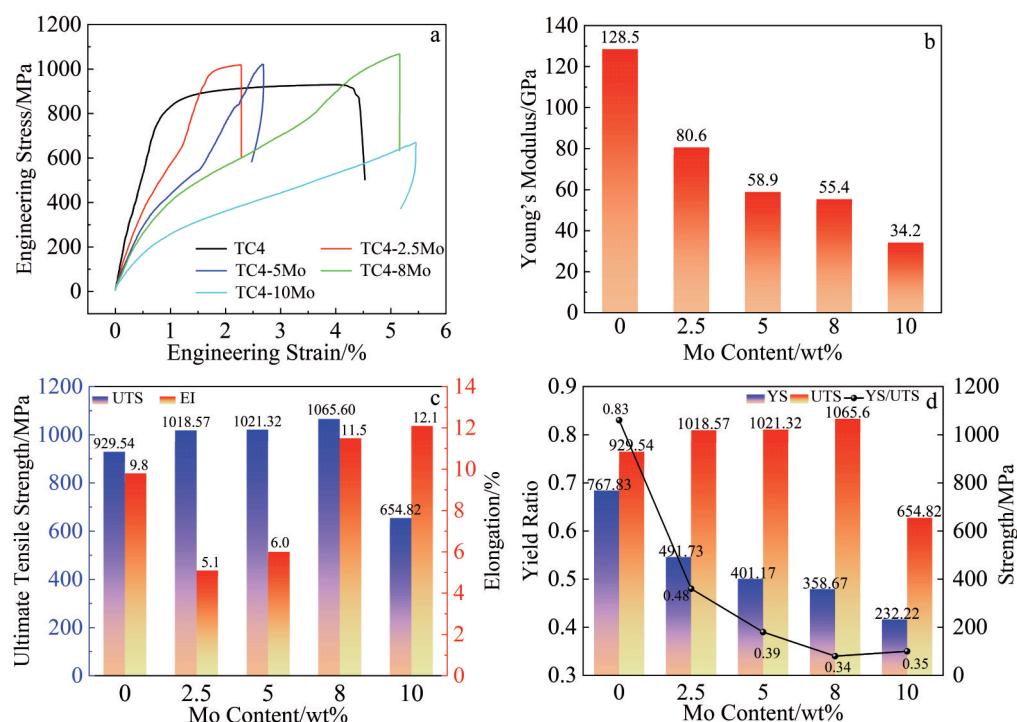


图11 5组沉积试样的力学性能

Fig. 11 Mechanical properties of five groups of deposited samples: (a) engineering stress-engineering strain curves; (b) Young's modulus; (c) ultimate tensile strength and elongation; (d) yield ratio

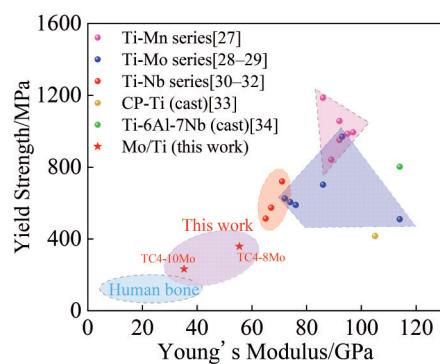


图 12 各种钛合金以及人体骨骼的屈服强度和杨氏模量图

Fig.12 Yield strength and Young's modulus of various titanium alloys and human bones

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 $\geq 8\text{wt\%}$ 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。

图 14b 为 5 组样品的电化学极化曲线(Tafel), 其横坐标表示自腐蚀电流密度(I_{corr}), 主要表示电化学反应的绝对速率, 纵坐标表示电极电位(E), 主要表示电化学反应的驱动力。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- x Mo 合金的耐腐蚀性先增大后减小, 可以观察到 TC4-10Mo 的耐腐蚀性能最差。TC4 和 TC4- x Mo 在阴极区有着类似的阴极反应^[36], 与还原反应有关, 在阳极区可以观察到

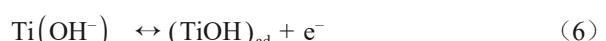
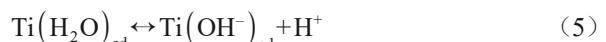
明显的溶解活跃区, 这就意味着基体中的 Ti 被氧化形成 TiO_2 , 随后 5 组试样在阳极区进入一个稳定平缓的钝化区, 这是一个典型的自发的钝化行为, 表明在试样表面覆盖着一层钝化膜, 最后, 所有合金在钝化区之后又开始进行反应, 说明已经击穿了钝化膜, 意味着在试样表面形成了点蚀^[37]。

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, 相较于本工作提到的其他合金, 更适合做人体医学植入物的合金材料。

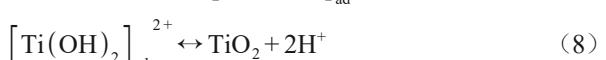
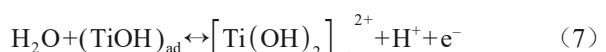
本研究继续探究了在阴阳两极发生的具体电极反应, 在阴极区进行还原反应, 在该区域发生还原反应:



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:



随后在活性区之后, 阳极区发生钝化反应:



4 讨论

4.1 Mo 元素对晶粒尺寸的影响

为了更直观地看到 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^[38], 对试样的主峰拟合, 计

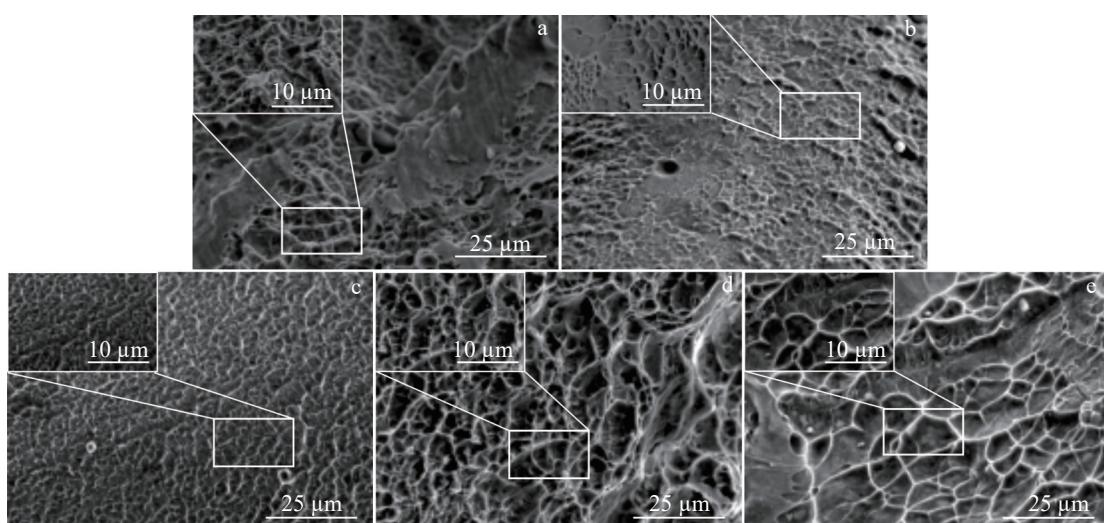


图 13 5 组沉积试样的拉伸断口形貌

Fig.13 Tensile fracture morphologies of five groups of deposited samples: (a) TC4; (b) TC4-2.5Mo; (c) TC4-5Mo; (d) TC4-8Mo; (e) TC4-10 Mo

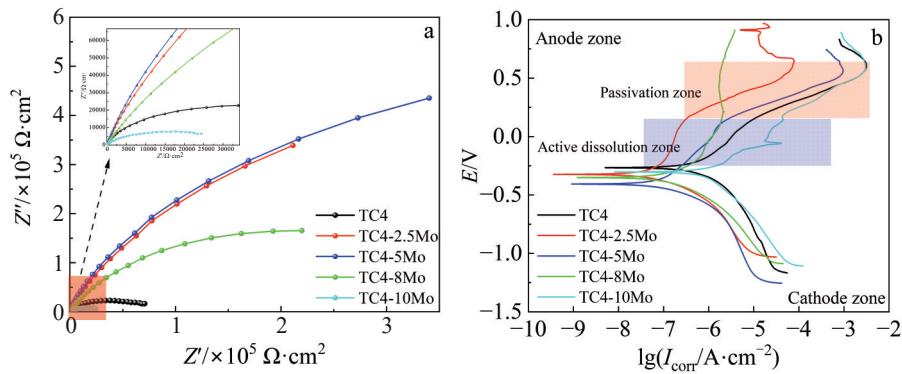


图14 5组沉积试样电化学阻抗谱图和极化曲线

Fig.14 Electrochemical curves of five groups of deposited samples: (a) Nyquist plots; (b) Tafel plots

算可得晶粒尺寸。Scherrer公式如公式(9)所示。

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

式中, DSH 表示晶粒尺寸, 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 5 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、1.562 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 15a 所示。随 Mo 含量的增加, TC4-xMo 合金晶粒尺寸先减小后略有回升, 当 Mo 含量达到 8wt% 时晶粒尺寸达到最小, 为 11.6 μm 。

4.2 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^[38]:

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

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:

$$2D \sin \theta = n\lambda \quad (11)$$

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:

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

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, 其中 FWHM 表示半高宽, 将其代入可以得到各个试样的位错密度, 如图 15b 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 $7.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。主要是由于加入 Mo 元素后会导

表3 5组沉积试样衍射峰拟合数据

Table 3 Fitting data of diffraction peaks of five groups of deposited samples

Parameter	TC4	TC4-2.5Mo	TC4-5Mo	TC4-8Mo	TC4-10Mo
$2\theta/(\text{°})$	40.48	40.57	40.46	40.67	40.19
FWHM/rad	0.298	0.317	0.389	1.562	1.237

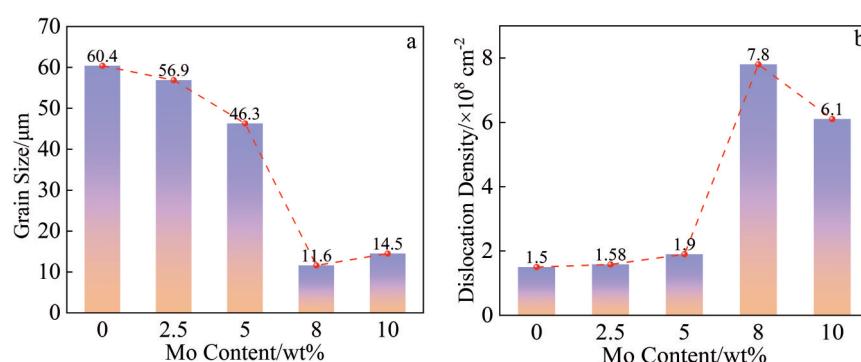


图15 基于XRD结果的5组沉积试样拟合晶粒尺寸图和位错密度统计图

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

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。

5 结论

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 的含量先增大后减小。与 TC4 合金相比,TC4-8Mo 合金组织强度明显减小;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 $7.8 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ 。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,其硬度有先增大后减小的趋势,其平均硬度从原先的 $324.4 \text{ HV}_{0.2}$ 增大到 $419.5 \text{ HV}_{0.2}$ 后减小,同时杨氏模量、屈服强度分别从 128.5 GPa 、 767.83 MPa 减小到 34.2 GPa 、 232.22 MPa ,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 I_{corr} 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) 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, 1008: 176524
- [2] Chen Y, Yang W X, Zhu S *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 200: 112858
- [3] Liu Z Q, Ma R X, Xu G J *et al. Materials Letters*[J], 2020, 263: 127210
- [4] Wang C Y, Shang C, Liu Z Q *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
- [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
- [8] He Z J, Yang W W, Liu C *et al. Metals*[J], 2024, 14(2): 198
- [9] 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(5): 1674
- [10] Li Xin(李鑫), Liu Hongjun(刘红军), Zhao Yuhui(赵宇辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(5): 1861
- [11] Cao X J, Liu X, He R *et al. Vacuum*[J], 2024, 230: 113720
- [12] Jiang G R, Chen Z B, Liu C M *et al. Additive Manufacturing*[J], 2024, 93: 104410
- [13] Attar H, Ehtemam-Haghghi S, Kent D *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2023, 25(6): 2201265
- [14] Zhang D Y, Qiu D, Gibson M A *et al. Nature*[J], 2019, 576(7785): 91
- [15] Kurz W, Fisher D J. *Fundamentals of Solidification*[M]. Zurich: Trans Tech Publications, 2023
- [16] Gao L N, Li S F, Liu L *et al. Intermetallics*[J], 2023, 161: 107963
- [17] Zhan Y, Liu C, Zhang J J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 762: 138093
- [18] Yuan D, Shao S Q, Guo C H *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2021, 73: 105472
- [19] Čebron M, Kosel F. *Strojniški vestnik-Journal of Mechanical Engineering*[J], 2014, 60(7-8): 462
- [20] Su B, Wang H, Cao Y *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2020, 106: 5421
- [21] Xu J L, Tao S C, Bao L Z *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2019, 97: 156
- [22] Xie K Y, Wang Y B, Zhao Y H *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2013, 33(6): 3530
- [23] Vrancken B, Thijs L, Kruth J P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 541: 177
- [24] Zhang D C, Yang S, Wei M *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2012, 13: 156
- [25] Jiang X J, Bao S J, Zhang L W *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 24: 8782
- [26] 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
- [27] Ismaeel A, Wang C S. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(5): 1007
- [28] Zhang C, Wang P, Liu C Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2022, 910: 164802
- [29] Zhang W D, Liu Y, Wu H *et al. Materials Characterization*[J], 2015, 106: 302
- [30] Zhao D L, Dong H R, Niu Y T *et al. Dental Materials*[J], 2022, 38(2): 431
- [31] Henriques V A R, Galvani E T. *Journal of Materials Science*[J], 2010, 45: 5844
- [32] Ehtemam-Haghghi S, Liu Y J, Cao G H *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 60: 503
- [33] Wang W F, Han C. *Metals*[J], 2019, 9(1): 23
- [34] Lin C W, Ju C P, Lin J H C. *Materials Transactions*[J], 2004, 45(10): 3028
- [35] Liu Y S, Liu R, Zhang D L *et al. Anti-Corrosion Methods and Materials*[J], 2023, 70(6): 376

- [36] Nie Jingjing(聂敬敬), Ma Pingyi(马平义), Sun Jingli(孙京丽). 2025, 712: 164226
Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(6): 2126
- [37] Meng Y G, Zhou Y, Wu C et al. *Applied Surface Science*[J], 2019, 45(11): 14084

Effect of Mo Content on Microstructure and Properties of Laser Additive Manufactured TC4 Alloy

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 outstanding biocompatibility, TC4 titanium alloy has been widely used in the aerospace and medical device field. Laser additive manufacturing (LAM) is an important technique for fabricating titanium alloys. The presence of large numbers of columnar crystals and acicular martensite in additive manufactured TC4 titanium alloy results in anisotropy and reduced plasticity. In this work, molybdenum (Mo) was added to tailor the microstructure and properties of additive manufactured TC4 titanium alloy, with a specific focus on the effect of Mo content. The results show that an appropriate Mo content can effectively refine the grains. Furthermore, with the addition of Mo element, the $TiAl_3$ phase is gradually precipitated from the alloy matrix, and its content is increased with the increase in Mo content. When the Mo content reaches 8wt%, a fine and dispersed lamellar structure is distributed in the alloy, and the β -phase content increases sharply. In addition, the maximum degrees of grain refinement and dislocation density are obtained. As Mo content increase from 0 to 10wt%, the tensile strength, hardness and corrosion resistance of the alloy increase first and then decrease, whereas the elongation shows the opposite trend. Concurrently, the Young's modulus gradually decreases. When Mo content is 8wt%, the alloy achieves the best mechanical properties: a tensile strength of 1065.6 MPa, an elongation of 11.5% and Young's modulus of 55.4 GPa. Additionally, its corrosion resistance is improved. Overall, TC4-8Mo sample has excellent mechanical properties and superior corrosion resistance, demonstrating high potential for use in human medical implant.

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, P. R. China, E-mail: pankunming2008@haust.edu.cn