

增材制造钛合金在人体环境中的应用

褚宇航¹ 陈靓瑜¹ 秦博渊¹ 姚增健²

(1.江苏科技大学材料科学与工程学院; 2.国家模具质量监督检验中心)

摘 要 钛合金作为目前主流的人体植入物,对其在不同人体环境下腐蚀行为的研究具有积极意义。概述了不同增材制造技术的特点和优势,重点论述了选择性激光熔融和电子束熔融制备的钛合金在口腔、硬骨等不同人体环境下的腐蚀行为,分析一些特定模拟人体环境和试验结果。根据目前的研究成果,提出增材制造钛合金在人体环境应用中还需改进的问题,并对其大规模应用和推广前景进行展望。

关键词 增材制造;钛合金;腐蚀;人体环境

中图分类号 TG146.23;G353.11;TP331

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.09.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Applications of Additive Manufactured Titanium Alloys in the Human Environment

Chu Yuhang¹, Chen Liangyu¹, Qin Boyuan¹, Yao Zengjian²

(1.School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology;

2.National Dies and Molds Quality Supervision Test Center)

Abstract: As the current mainstream human implants, it is of great significance to investigate the corrosion behavior of titanium alloys in various human environments. The characteristics and advantages of different additive manufacturing technologies were reviewed, and the corrosion behavior of titanium alloys prepared by selective laser melting and electron beam melting in different human environments were mainly discussed, such as oral cavity and hard bones, and some specific simulated human environments as well as experimental conclusions were summarized. On this basis, the problems that need to be improved in the applications of additive manufactured titanium alloys in the human environment were proposed, and large-scale applications and prospects were predicted.

Key Words: Additive Manufacturing, Titanium Alloys, Corrosion, Human Environment

钛及钛合金因其优异的力学性能、良好的耐腐蚀性能、较强的生物相容性而被广泛的应用于航空航天、石油化工和海洋工程等领域^[1]。随着以牙科、整形外科等为主的人体植入物和医疗器械钛材化,生物医疗用钛与日俱增。钛合金由于具有高强度、合适的杨氏模量、高生物相容性和优异的耐腐蚀性等^[2],在生物医学领域得到了广泛的应用。人体环境是指人体内的细胞外液构成的体内细胞生活的液体环境,在试验中通常用模拟唾液、模拟体液和模拟血液等溶液来模拟人体环境。用纯钛和 Ti-6Al-4V 合金制成的植入物可与人体形成骨整合。这类植入体质量轻、弹性模量小,可降低金属植入体与骨质界面处的应力集中。为了保证植入物在持续性负荷状态下的稳定性,不仅要求骨质界面与植入体形

成骨融合,还要能在界面处形成化学结合,以缩短愈合期。研究表明,Ti-6Al-4V 合金中的 V 离子进入人体后会引发慢性炎症,Al 与无机磷结合,造成体内磷缺乏,因此需要对植入材料进行表面改性,以提高耐蚀性和生物相容性^[3]。Ti-6Al-4V 作为牙齿植入物时,总是被制造成具有个性化和复杂的形状,来满足有不同需求的人群^[4]。目前钛合金的制造工艺包括铸造、锻造、机械加工等,其耗时长、成本高。因此,牙种植体的设计和制造迫切需要一种快速、经济的制造方法。近年来,3D 打印技术作为一种新型的增材制造技术,与传统的减材或铸造相比,具有独特的优势。

3D 打印是利用激光束和热熔喷嘴等方式将粉末状金属等材料进行逐层堆积,最终叠加成形来构造物体的

收稿日期:2022-03-08

基金项目:江苏省六大人才高峰资助项目(XCL-117);江苏科技大学深蓝人才计划资助项目

第一作者简介:褚宇航,男,1996 年出生,硕士研究生,江苏镇江(212000),E-mail:1804042453@qq.com

通信作者:陈靓瑜,男,1982 年出生,副教授,江苏镇江(212000),E-mail:lychen@just.edu.cn

引用格式:褚宇航,陈靓瑜,秦博渊,等. 增材制造钛合金在人体环境中的应用[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(9):1 091-1 097.

CHU Y H, CHEN L Y, QIN B Y, et al. Applications of additive manufactured titanium alloys in the human environment[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(9):1 091-1 097.

方法^[5]。与传统的工艺相比,采用增材制造技术制备个性化外科植入物的优势在于可以快速、精确地定制内植入物,克服传统通用内植入物的形状与人体不相容以及力学性能不达标的难题^[6]。现有的金属类增材制造技术中,激光融化(Laser beam melting, LBM)是通过激光层层熔化金属或聚合物粉末制造小型零件的主要技术;选择性激光熔融(Selective laser melting, SLM)是在惰性气体环境中使用高能激光将金属粉末快速熔化、快速凝固;直接金属激光烧结(Directmetal laser sintering, DMLS)技术是直接利用激光熔融金属粉末沉积,同时烧结固化粉末金属材料;激光金属熔合(Laser metal fusion, LMF)通过选择性地熔化来自粉床的粉末并将其与其支撑结构层层熔合来产生 3D 零件;电子束熔融(Electronbeam melting, EBM)是在真空下将高速电子束流的动能转换为热能作为热源来进行金属熔融的一种真空熔融方法;直接金属沉积(Direct metal deposition, DMD)不是其他基于粉床的类型,而是将材料送入被加热到其熔化温度的喷嘴,喷嘴在横截面路径中通过轴线移动,并在加热床上逐层添加物料^[7~12]。本课题从制备方法、采用的金属材料、不同的人体环境中钛合金的腐蚀行为等方面,总结了目前应用最广泛的 SLM、EBM 和 DMD 制备的钛合金在人体环境中的应用。

1 选择性激光熔融(SLM)

1.1 选择性激光熔融的工作原理

SLM 是通过在保护性气氛下使用基于计算机的激光束选择性地完全熔化和固化预先铺好的粉末,逐层生产零件^[13~15]。根据预先设计的 CAD 模型对粉末床进行扫描和处理。在制造第一层之后,对下一层重复制造过程,直到完成整个组件的构建^[16]。SLM 具有复杂形状的网状成形能力,材料利用率高,机加工最少,成为极具吸引力的生产复杂形状的钛零件的生产方案。

1.2 SLM 制备的钛合金在人体环境中的应用

种植体周围环境包含大量的生物分子^[17],包括白蛋白等蛋白质和细胞生理学产物如活性氧(ROS),其中包括过氧化氢(H₂O₂)^[18]。植入后,蛋白质会迅速吸附在植入物的表面。白蛋白是在血液和细胞外环境中发现的最丰富的蛋白质,其对钛合金植入物腐蚀行为的影响研究较多^[17,19]。然而,白蛋白对钛合金腐蚀速率的影响尚不清楚^[20~24]。一般认为,白蛋白降低钛合金的阴极反应,证明白蛋白起到阴极缓蚀剂的作用^[23,25,26]。

钛植入物暴露在复杂的生理环境中,其中含有盐、

蛋白质、脂质和细菌,这些细胞本身可在外界刺激下,产生各种生物分子^[27]。局部炎症可能发生在植入物周围,原因可能是发生感染或者是植入体本身产生的碎片所引起的^[28]。对钛牙种植体周围口腔粘膜的元素分析表明,在炎症过程中,H₂O₂的含量可能会由细菌或迁移到炎症部位的免疫细胞直接产生而升高^[18],与健康组织相比,发炎部位的种植体表面 Ti 的释放也会增加(见表 1),但是支持这一观点的机制尚未确定^[29]。

表 1 种植体周围试样中 Ti 的浓度(ICP-MS)^[29]

Tab.1 Concentration of titanium in specimens around implants (ICP-MS) ^[29]		
研究样本	上层清液/(×10 ⁻⁹)	沉淀物/(×10 ⁻⁹)
对照样本	0	0
种植体周围有炎组	2.02	2.44
种植体周围无炎组	0.41	0.88

TENGVALL P 等^[30]、MABILLEAU G 等^[31]研究表明,H₂O₂降低了钛植入体的耐蚀性,导致表面粗糙化和 Ti-6Al-4V 中 β 相的选择性溶解,这归因于 Ti 和 H₂O₂之间的络合反应,腐蚀产物的结构被认为是一个强水合的 Ti(IV)-H₂O₂络合物^[32,33]。这些研究包括白蛋白和炎症产物 H₂O₂,都只是单独考虑了这些物质的影响。YU F 等^[34]则采用长期浸泡试验和电化学方法研究了白蛋白和 H₂O₂对 Ti-6Al-4V 合金在生理盐水中的协同腐蚀作用。浸泡试验中 H₂O₂的浓度为 300 g/L,白蛋白采用的是牛血清蛋白[≥98% (琼脂糖凝胶电泳)]冻干粉,生理盐水为 0.9% NaCl,pH 值为 6.7~7。结果发现,在白蛋白和 H₂O₂同时存在的情况下,浸泡中金属的释放速率远高于这两种物质单独存在时的金属释放速率,见图 1。电化学极化曲线和恒电位测试表明,H₂O₂增加了阳极反应和阴极反应的速度,而白蛋白则显著降低了阴极反应的速度。白蛋白和 H₂O₂在浸泡试验中的协同作用归因于白蛋白的吸附降低了阴极反应速率,从而将开路电位降低到Ti的活化区,此

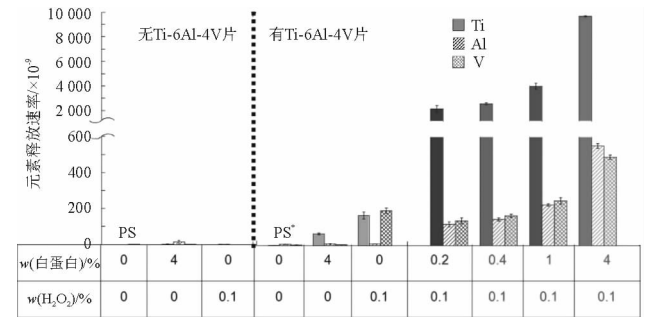


图 1 用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测定 Ti-6Al-4V 合金在有无 H₂O₂和白蛋白浸泡后的元素释放^[34]

Fig.1 Determination of the element release of Ti-6Al-4V alloy before and after soaking in H₂O₂ and albumin by inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)^[34]

时 H_2O_2 络合作用增大了腐蚀速率,见图 2。可以认为,由于忽略了白蛋白和植入体周围组织中发现的和 H_2O_2 等活性氧物的协同作用,目前在生理盐水或磷酸盐缓冲盐水中的标准测试可能低估了种植体周围环境中的腐蚀速度。因此,研发能够提供更真实的种植体周围环境的模拟溶液也迫在眉睫。

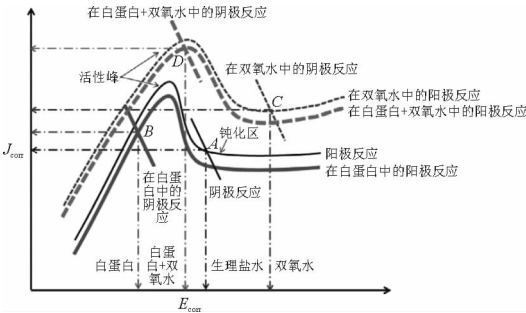


图 2 H_2O_2 、白蛋白以及白蛋白和 H_2O_2 组合对 Ti-6Al-4V 在生理盐水中的腐蚀电位和腐蚀电流密度的影响^[34]

Fig.2 The effect of H_2O_2 , albumin, and the combination of albumin and H_2O_2 on the corrosion potential and corrosion current density of Ti-6Al-4V in physiological saline(PS)^[34]

SLM 制备的 Ti-6Al-4V 合金作为牙种植体时,势必会与 F^- 形成氢氟酸(HF),当 HF 浓度超过 0.03 g/L 时,会破坏由 TiO_2 组成的钝化膜,即使在低含量下也会严重恶化钛的耐蚀性^[35]。钛及钛合金的耐蚀性存在一个临界氟化物浓度,超过这个临界值,钛及钛合金的耐蚀性会严重恶化,且该临界值随着 pH 值的升高而增大^[36,37]。因此,研究 SLM 成形 Ti-6Al-4V 合金的腐蚀临界值和再钝化过程,阐明 pH 值对钝化膜的影响,有助于全面了解 SLM 成形 Ti-6Al-4V 合金的腐蚀行为。

ZHANG H W 等^[38]通过电化学测试和显微分析,对比研究了 SLM 和铸造 Ti-6Al-4V 在不同 NaF 浓度和 pH 值的人工唾液中的腐蚀行为,确定了不同 pH 值的腐蚀溶解临界值和再钝化转折点,讨论了 SLM 成形 Ti-6Al-4V 合金的 pH 值和特征组织对腐蚀行为的影响。电化学开路电位测试表明,在 pH=2、4 和 6 时,SLM 和锻造 Ti-6Al-4V 合金的临界 NaF 浓度相近,分别为 0.002 0、0.080 和 0.10 mol/L。当 NaF 浓度超过临界值时,由于保护性腐蚀产物层的形成,合金的耐蚀性提高。这里的保护性腐蚀产物层被称为再钝化膜,其形成过程称为再钝化。随着 NaF 浓度和 pH 值的升高,Al 和 F 结晶度与含量降低^[38]。与铸造相比,由于存在马氏体相和钝化膜中的缺陷,SLM 成形试样相比于铸态试样,均表现出较差的耐蚀性。

虽然 SLM 成形和锻造态 Ti-6Al-4V 合金的腐蚀行为非常相似,但在腐蚀溶解和再钝化过程中也存在着细微的差异。一般来说,金属材料的腐蚀行为取决于其微

观结构。SLM 成形 Ti-6Al-4V 合金的主要特征组织是针状马氏体(α'),这是因为在 SLM 过程中,元素扩散受到较高冷却速率的限制^[39]。锻造态 Ti-6Al-4V 合金的热处理冷却速度远低于 SLM 试样,元素 V 向晶界扩散,稳定了 β 相,因此形成了典型的片层状 $\alpha+\beta$ 双相组织。由此可见,虽然在 SLM 成形 Ti-6Al-4V 合金中用透射电镜观察到了 β 相,但其含量远低于锻造试样^[39]。

有研究发现,SLM 成形和锻造态 Ti-6Al-4V 合金中含有的 α' 、 α 和 β 相具有不同的耐蚀性^[40,41]。铸造 Ti-6Al-4V 合金中沿 β 相晶界分布的 α 相含有更高含量的 V 元素,表现出更好的耐蚀性^[42],而 SLM 试样中的 α' 相由于凝固过程中原子扩散不充分,被认为具有更高的能态,更容易受到腐蚀^[43]。在 ZHANG H W 等^[38]的研究中,两种合金在腐蚀溶解过程中的不同选择性溶解也证实了 3 种相的耐蚀性顺序为: β 相 $>$ α 相 $>$ α' 相。因此,以针状 α' 马氏体为主的 SLM 成形 Ti-6Al-4V 的耐蚀性能不如锻造试样。

此外,V 元素的分布也影响两种 Ti-6Al-4V 合金的耐蚀性。 β 相中的 V 元素可以稳定晶格结构,形成稳定的氧化膜,有利于钛合金的耐蚀性能。然而, α' 相中的 V 元素相对容易溶解,这是因为 V 元素的过饱和度导致高活性,从而降低了钛合金的耐蚀性^[44]。对于本研究中的两种合金,V 元素集中在锻造的 Ti-6Al-4V 中的 β 相中,而在 SLM 试样的 α' 相内,V 元素过饱和。在此基础上,可以确定锻造 Ti-6Al-4V 合金比 SLM 制备的 Ti-6Al-4V 合金具有更好的耐蚀性。

2 电子束熔融(EBM)

2.1 电子束熔融的工作原理

EBM 是在真空环境中以电子束作为热源来逐层融化金属粉末的工艺方法。其工作原理是提前铺好粉,高能电子束偏转后聚焦产生高能量,在局部微小区域内使扫描到的粉末层产生高温甚至熔融,经过电子束连续扫描产生能量使得熔池之间相互融合并凝固,连接成线状和面状金属层。当上一层加工结束后,重复进行铺粉操作直至试样成形^[16]。EBM 在真空环境下熔炼既保证高的材料强度,还可避免合金氧化。其主要优势在于:产生的电子束功率耗电量少且产出速度高,整体的总实际功率高;电子束偏转无需移动设备,从而提高扫描速率;热环境保证制件形状稳定性,满足生物学要求,而且金属粉末可以循环利用^[45]。

2.2 EBM 制备钛合金在人体环境中的应用

LI X 等^[46]采用 EBM 技术制备的多孔结构可控生物活性钛合金在人体模拟环境中表现出良好的生物性

能,制备试样的多孔结构与设计的结构相吻合。结果表明,EBM 工艺可以精确控制植入物的内部孔隙结构。孔隙率为 60.1% 的种植体抗压强度为 163 MPa,其杨氏模量为 14 GPa,与皮质骨相似。HOLLANDER D A 等^[47]制备了结构各异的 Ti-6Al-4V 合金,经过处理后,孔径减小了约 300 μm 。培养 14 d 后,成骨细胞在 Ti-6Al-4V 上开始增殖。由于钛合金的生物惰性,植入活体后通常被纤维组织包裹。对钛种植体表面进行生物活性改性是一种有效的方法。LI X 等^[46]研究的是利用 EBM 工艺制备多孔结构可控的 Ti-6Al-4V 植入体,并采用碱热处理对植入体表面进行改性,可诱导模拟体液中磷灰石的形成。体外细胞试验表明,在 7 d 的培养时间内,成骨细胞可以在改性试样的表面扩散和增殖。EBM 制备的多孔 Ti-6Al-4V 合金试样,经过化学处理表面改性后具有良好的生物活性,并且成骨细胞在其表面能良好附着和增殖,有望成为骨替代的材料。

人工椎体被广泛用于椎体置换和脊柱融合,但利用 EBM 技术制作人工椎体的研究还在进行。YANG J 等^[48]采用 EBM 技术制备的多孔 Ti-6Al-4V 人工椎体(SSAVB)是一种新型的自稳定人工椎体,虽然是将其植入绵羊体内颈椎,但是能促进人体临床应用的进一步研究。绵羊骨骼结构和成分与人类相似,且对手术耐受,对感染有抵抗力,颈椎的生物力学特性也与人类颈椎相似^[49]。生物力学测试证实,该 EBM 制备的多孔 Ti-6Al-4V 植入物能保持颈椎的稳定性^[48]。这项工作有望促进临床应用的进一步研究。

魏崇斌等^[50]研究了 EBM 制备的医用 Ti-6Al-4V 不同打印截面在模拟人工体液中的电化学腐蚀行为。采用开路电位和动电位极化曲线方法研究了 Ti-6Al-4V 不同打印截面,分别记为 EBM-XOY 面(垂直于打印方向的钛合金截面)和 EBM-YOZ 面(平行于打印方向的钛合金截面),在模拟人体液中的电化学腐蚀行为^[51],利用 SEM、XRD 和金相显微镜分析了其表面形貌、物相组成及其腐蚀机理,并传统医用铸造 Ti-6Al-4V 合金进行了对比研究。结果表明,EBM-YOZ 面钛合金在模拟人体液中的开路电位、腐蚀电位和腐蚀电流与传统铸造 Ti-6Al-4V 合金相当,耐腐蚀性能相近;EBM-XOY 面钛合金的耐腐蚀性能较 EBM-XOZ 面和传统铸造钛合金稍差,主要原因是 EBM-XOY 面的 $\alpha + \beta$ 相界面积大, α 相含量较高,且被优先溶解,因此,耐腐蚀性能较差。

3 直接金属沉积(DMD)

3.1 直接金属沉积的工作原理

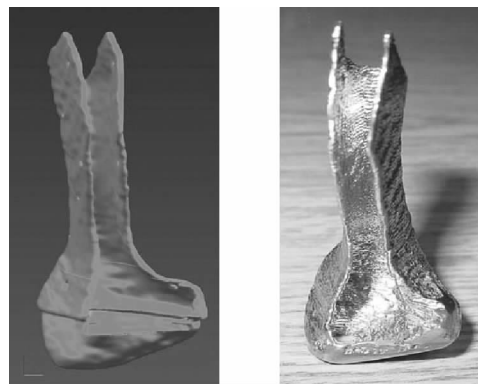
DMD 是一种定向能量沉积技术,将材料注入熔池,而非在粉末床上扫描。首先将基板或现有部件放置在

工作台上,与粉末床熔合类似,机器腔封闭,充满惰性气体(用于激光加工)或真空(用于电子束加工),以将腔内的氧气水平降低到所需的水平。DMD 工艺还提供局部屏蔽,不需要惰性气室处理活性低于钛的金属,如钢、镍合金、钴合金等。在循环开始时,带有同心激光或电子束的工艺喷嘴聚焦在零件表面以形成熔池。材料的输送形式是通过同轴喷嘴或通过金属导线的侧面输送。喷嘴以恒定速度移动,并根据 CAD 数据创建的预定刀具路径行进。当喷嘴移开时,熔池凝固,形成一层金属。连续的图层遵循相同的原理,并通过层构建零件层,直到完成。DMD 的主要优势在于更适合于用较高的加工速度制造相对较大的零件,相比于 SLM 和 EBM, DMD 制备的材料还能进行硬涂层和多材料构建,还能进行金属添加^[52]。

3.2 DMD 制备的钛合金在人体中的应用

DMD 是一种快速的激光辅助沉积方法,可以从计算机辅助设计(CAD)文件中制造出近网形状的零件,可用于生产完全致密或多孔的金属零件。理想情况下,材料应该表现出足够的力学和生物性能。植入体支架的主要作用为:①作为细胞的黏附基质,促进细胞被植入时的定位和输送;②为新生长的组织提供临时的机械支撑;③引导具有适当功能的新组织的发展。同时,支架应该是生物相容性的。由于其相对较低的模量,良好的生物相容性,并且与更多常规的不锈钢和钴合金相比,钛合金,特别是 Ti-6Al-4V,专门用作生物医学应用的植入物材料^[53]。

DINDAG P 等^[54]通过 DMD 技术制造了 Ti-6Al-4V 合金支架,用于患者特异性骨组织工程,并实现了良好的几何控制和较低的表面粗糙度,见图 3。通过 X 射线衍射(XRD),扫描电镜(SEM),透射电镜(TEM)和张应力试验研究了支架的结构和性质。结果表明,沉积的拉伸试样的延展性低于 Ti-6Al-4V 合金植入物的 ASTM



(a) 脚手架 CAD 建模图 (b) DMD 制备的支架

图 3 脚手架 CAD 建模图以及 DMD 制备的支架^[54]

Fig.3 CAD modeling drawing of scaffold and scaffold prepared by DMD^[54]

(美国材料实验协会标准)限制但在合适的热处理后(在 950 ℃ 下退火,然后用炉冷却),强度和延展性变得高于医疗植入物的 ASTM 限制。为了满足用于骨组织工程的基本机械和表面标准,需要进行退火和喷砂的额外处理。

针对用作生物医学植入物的 Ti-6Al-4V 合金中 V 的毒性问题,PIMENOVA N Y 等^[55]用 DMD 制备了由 Ti、Al、Fe 等无毒元素组成的具有较低弹性模量和较强耐蚀性的新型钛合金库,并采用循环伏安法和极化法测试了多种钛基合金在模拟人工体液中的抗电化学腐蚀性能。结果表明,DMD 制备的 Ti-*x*Al-*y*Fe 合金的硬度值高于电弧熔炼制备的 Ti-*x*Al-*y*Fe 合金。电化学研究表明,钛合金中加入少量 Fe 可以提高合金的耐蚀性,其中 Ti-5Al-4Fe 合金的耐蚀性最好。Ti-*x*Al-*y*Fe 合金的腐蚀机理可能与 DMD 制备过程中的快速凝固和表面重熔导致的马氏体相变有关。

目前为止,对增材制造钛合金在人体中的研究中,绝大多数都是选用 SLM 和 EBM 等技术制备的钛合金,而 DMD 方法制备的钛合金研究报道很少。可能是粉末床熔融技术使用了更小的光束尺寸和更小的层厚度,从而提供了更低的表面粗糙度,适合于更精确、更复杂的小尺寸物体,而 DMD 更适合于以较高的加工速度制造相对较大的零件,但是其精加工表面较为粗糙,因此在人体中应用较少。

4 结 语

目前,增材制造在外科植入和矫形器械产品的制备方面获得了显著的研究进展与成就。然而,这项技术在生物医药领域还处于刚起步阶段,要实现这项技术在临床上的大规模广泛应用存在许多挑战。由于粉末原材料、制备工艺水平以及设备自身条件等因素,目前增材制造很难实现高精度一次成形,还需要后期优化处理。同时,还缺少准确的符合各种人体环境的模拟溶液,来进行不同模拟试验。在口腔环境中,需要考虑在含氟条件下钛合金的腐蚀过程,以及 pH 值对腐蚀行为的影响。在人体骨环境中,增材制造制备的多孔 Ti-6Al-4V 植入物,外部形状和内部孔隙结构都得到了很好的控制,其力学性能与人类皮质骨的力学性能相似。多孔种植体表面经过化学改性后,具有良好的生物活性,有助于成骨细胞在其表面良好的附着、增殖。需要借鉴前期研究经验,进一步提升增材制造钛合金的性能,未来,必将制备出更加安全且广泛适用于不同人体环境的增材制造钛合金。

参 考 文 献

[1] 白旭,王珂,赵春阳,等.基于 Walker 模型的新型钛合金疲劳裂纹扩

- 展参数分布特征分析[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2020, 34(5): 9-14.
- [2] 王珂,顾浩洋,尹群,等. Ti-6Al-4V 疲劳小裂纹扩展速率研究[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2019(5): 1-5.
- [3] ADDISON O, DAVENPORT A J, NEWPORT R J, et al. Do 'passive' medical titanium surfaces deteriorate in service in the absence of wear? [J]. Journal of the Royal Society Interface, 2012, 76(9): 3 161-3 164.
- [4] OLMEDO D G, NALLI G, VERDÚ S, et al. Exfoliative cytology and titanium dental implants: A pilot study[J]. Journal of Periodontology, 2013, 84(1): 78-83.
- [5] 张安峰,张金智,张晓星,等. 激光增材制造高性能钛合金的组织调控与各向异性研究进展[J]. 精密成形工程, 2019, 11(4): 1-8.
- [6] 刘龙涛,陈超越,李霞,等. 激光增材制造单晶高温合金研究进展[J]. 精密成形工程, 2019, 11(4): 73-80.
- [7] KRUTH J P, FROYEN L, VAN V J, et al. Selective laser melting of iron-based powder[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 149(1): 616-622.
- [8] LAUMER T, KARG M, SCHMIDT M. Laser beam melting of multi-material components [J]. Physics Procedia, 2012, 39: 518-525.
- [9] HEINL P, ROTTMAIR A, KÖRNER C, et al. Cellular titanium by selective electron beam melting[J]. Advanced Engineering Materials, 2007, 9(5): 360-364.
- [10] SIMCHI A, PETZOLDT F, POHL H. On the development of direct metal laser sintering for rapid tooling[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 141(3): 319-328.
- [11] KHAIRALLAH S A, ANDERSON A T, RUBENCHIK A, et al. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones[J]. Acta Materialia, 2016, 108: 36-45.
- [12] DHINAKARAN V, MANOJ K K P, BUPATHI R P M, et al. A review on recent advancements in fused deposition modeling[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27: 752-756.
- [13] 谢瑞山,陈高强,史清宇. 金属增材制造零件变形研究现状[J]. 精密成形工程, 2019, 11(4): 15-20.
- [14] 吴世彪,窦文豪,杨永强,等. 面向激光选区熔化金属增材制造的检测技术研究进展[J]. 精密成形工程, 2019, 11(4): 37-50.
- [15] 牛京喆,孙中刚,常辉,等. 3D 打印医用钛合金研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(5): 1 697-1 706.
- [16] ZHANG L C, ATTAR H. Selective laser melting of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: A review[J]. Advanced Engineering Materials, 2016, 18(4): 463-475.
- [17] FRANCIS G L. Albumin and mammalian cell culture: implications for biotechnology applications[J]. Cytotechnology, 2010, 62(1): 1-16.
- [18] ROBINSON J M. Reactive oxygen species in phagocytic leukocytes[J]. Histochemistry and Cell Biology, 2008, 130(2): 281-297.
- [19] WANG L N, HUANG X Q, SHINBINE A, et al. Influence of albumin on the electrochemical behaviour of Zr in phosphate buffered saline solutions[J]. Journal of Materials Science, 2013, 24

- (2): 295-305.
- [20] KHAN M A, WILLIAMS R L, WILLIAMS D F. The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions[J]. *Biomaterials*, 1999, 20(7): 631-637.
 - [21] KARIMI S, NICKCHI T, ALFANTAZI A M. Long-term corrosion investigation of AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in simulated body solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(16): 6 087-6 096.
 - [22] PADILLA N, BRONSON A. Electrochemical characterization of albumin protein on Ti-6Al-4V alloy immersed in a simulated plasma solution[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2007, A81(3): 531-543.
 - [23] CHENG X, ROSCOE S G. Corrosion behavior of titanium in the presence of calcium phosphate and serum proteins[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(35): 7 350-7 356.
 - [24] HUANG H H, LEE T H. Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin[J]. *Dental Materials*, 2005, 21(8): 749-755.
 - [25] MARECI D, CHELARIU R, GORDIN D M, et al. Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(9): 3 625-3 639.
 - [26] HIROMOTO S, MISCHLER S. The influence of proteins on the fretting-corrosion behaviour of a Ti6Al4V alloy[J]. *Wear*, 2006, 261(9): 1 002-1 011.
 - [27] MABILLEAU G, BOURDON S, JOLY-GUILLOU M L, et al. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium[J]. *Acta Biomaterialia*, 2006, 2(1): 121-129.
 - [28] HALLAM P, HADDAD F, COBB J. Pain in the well-fixed, aseptic titanium hip replacement[J]. *The Journal of Bone and Joint Surgery*, 2004, B86(1): 27-30.
 - [29] OLMEDO D G, NALLI G, VERDÚ S, et al. Exfoliative cytology and titanium dental implants: A pilot study[J]. *Journal of Periodontology*, 2013, 84(1): 78-83.
 - [30] TENGVAL P, LUNDSTRÖM I, SJÖQVIST L, et al. Titanium-hydrogen peroxide interaction: model studies of the influence of the inflammatory response on titanium implants[J]. *Biomaterials*, 1989, 10(3): 166-175.
 - [31] MABILLEAU G, BOURDON S, JOLY-GUILLOU M, et al. Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium[J]. *Acta Biomaterialia*, 2006, 2(1): 121-129.
 - [32] TENGVAL P, BERTILSSON L, BO L, et al. Degradation of dried Ti-peroxy gels made from metallic titanium and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990, 139(2): 575-580.
 - [33] TENGVAL P, ELWING H, LUNDSTRÖM I. Titanium gel made from metallic titanium and hydrogen peroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 130(2): 405-413.
 - [34] YU F, ADDISON O, DAVENPORT A J. A synergistic effect of albumin and H₂O₂ accelerates corrosion of Ti-6Al-4V[J]. *Acta Biomaterialia*, 2015, 26: 355-365.
 - [35] KONG D S, FENG Y Y. Electrochemical anodic dissolution kinetics of titanium in fluoride-containing perchloric acid solutions at open-circuit potentials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, C156(9): 283-291.
 - [36] SOUZA J C, BARBOSA S L, ARIZA E A, et al. How do titanium and Ti-6Al-4V corrode in fluoridated medium as found in the oral cavity? An in vitro study[J]. *Materials Science and Engineering*, 2015, C47: 384-393.
 - [37] FOVET Y, GAL J Y, TOUMELIN-CHEMLA F. Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: Stability of titanium dioxide[J]. *Talanta*, 2001, 53(5): 1 053-1 063.
 - [38] ZHANG H W, MAN C, DONG C F, et al. The corrosion behavior of Ti6Al4V fabricated by selective laser melting in the artificial saliva with different fluoride concentrations and pH values[J]. *Corrosion Science*, 2021, 179: 109 097.
 - [39] FOUSOVÁ M, VOJTĚCH D, KUBÁSEK J, et al. Promising characteristics of gradient porosity Ti-6Al-4V alloy prepared by SLM process[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2017, 69: 368-376.
 - [40] ZHANG L C, LIU Y J, LI S J, et al. Additive manufacturing of titanium alloys by electron beam melting: A review[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(5): 1 700 842.
 - [41] WU B T, PAN Z X, LI S Y, et al. The anisotropic corrosion behaviour of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution[J]. *Corrosion Science*, 2018, 137: 176-183.
 - [42] WANG Q Z, ZHOU F, ZHOU Z F, et al. Effect of titanium or chromium content on the electrochemical properties of amorphous carbon coatings in simulated body fluid[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 603-611.
 - [43] DAI N W, ZHANG J X, CHEN Y, et al. Heat treatment degrading the corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, C164(7): 428.
 - [44] LU J W, GE P, LI Q, et al. Effect of microstructure characteristic on mechanical properties and corrosion behavior of new high strength Ti-1300 beta titanium alloy[J]. *Journal of Alloy and Compound*, 2017, 727: 1126-1135.
 - [45] 汤海波, 吴宇, 张述泉, 等. 高性能大型金属构件激光增材制造技术研究现状与发展趋势[J]. *精密成形工程*, 2019, 11(4): 58-63.
 - [46] LI X, WANG C T, WANG L, et al. Fabrication of bioactive titanium with controlled porous structure and cell culture in vitro[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(10): 1 697-1 701.
 - [47] 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.
 - [48] YANG J, CAI H, LV J, et al. In vivo study of a self-stabilizing artificial vertebral body fabricated by electron beam melting[J]. *Spine*, 2014, 39(8): 486-492.
 - [49] KANDZIORA F, PFLUGMACHER R, SCHOLZ M, et al. Comparison between sheep and human cervical spines: an anatomic, radiographic, bone mineral density, and biomechanical study[J]. *Spine*, 2001, 26(9): 1 028-1 037.
 - [50] 魏崇斌, 马骏, 王彩梅, 等. 电子束熔融法制备的医用 Ti-6Al-4V 在人工模拟体液中的耐腐蚀行为[J]. *生物骨科材料与临床研究*, 2017, 14(4): 6-10.

铸造方法对 Al-Li-Cu-Mg-Sc-Zr 合金组织和性能影响

王一笑¹ 吴国华¹ 张 亮¹ 张小龙¹ 李沛森²

(1.上海交通大学材料科学与工程学院,轻合金精密成型国家工程研究中心; 2.山西江淮重工有限责任公司)

摘 要 采用砂型铸造、金属型铸造和砂型低压铸造制备了 Al-2Li-2Cu-0.5Mg-0.2Sc-0.2Zr 合金,研究了不同铸造方法对其组织和力学性能的影响。结果表明,不同铸造方法制备合金的组织主要由 α -Al 相、 δ' -Al₃Li、 θ -Al₂Cu、T₁-Al₂CuLi 等相构成。冷却速率和压力改变了析出相密度,主要为含 Sc 相和富 Cu 析出相。随着冷却速度和压力增加,其组织得到细化,金属型铸造晶粒尺寸约为 34.85 μm ,砂型低压铸造的晶粒尺寸约为 42.42 μm 。金属型铸造的抗拉强度为 277 MPa,低压铸造的伸长率可达到 1.5%。通过对断口分析,发现金属型铸造和砂型低压铸造合金均含有大量的韧窝,而砂型铸造合金中韧窝含量较少,这主要与合金的晶粒尺寸、第二相尺寸与密度、内部缺陷等有关。

关键词 Al-Li-Cu-Mg-Sc-Zr 合金;铸造;力学性能;组织
中图分类号 TG146.21;TG292 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.09.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Different Cast Methods on the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Li-Cu-Mg-Sc-Zr Alloy

Wang Yixiao¹, Wu Guohua¹, Zhang Liang¹, Zhang Xiaolong¹, Li Peisen²

(1.National Engineering Research of Center of Light Alloy Net Forming, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University; 2.Shanxi Jianghuai Heavy Industry Co., Ltd.)

Abstract: Al-2Li-2Cu-0.5Mg-0.2Sc-0.2Zr alloys were prepared by sand casting, metal mold casting and low pressure casting, respectively. The microstructure and mechanical properties of the alloys with different casting methods were investigated by OM, SEM, XRD and tensile testing. The results show that the as-cast microstructure of the alloy by different casting methods mainly consists of α -Al, δ' -Al₃Li, θ -Al₂Cu, T₁-Al₂CuLi. With a higher cooling rate and pressure, the density of precipitates mainly composed of Al₃Zr and copper-rich phase are varied. With the increase of the cooling rate and pressure, the microstructure of alloy is refined, where the grain size of metal mold casting and low-pressure casting is about 34.85 μm and 42.42 μm , respectively. In addition, the ultimate tensile strength of alloy by metal mold casting reach up to 277 MPa, while the elongation of alloy by low pressure casting reaches 1.5%. The fracture morphology show that the alloy by metal mold casting and low-pressure sand casting contain a large number of dimples, however sand mold casting alloys have more internal defects, which are mainly related to the grain size, secondary phase size and density, internal defects of the alloy.

Key Words: Al-Li-Cu-Mg-Sc-Zr Alloy, Casting, Mechanical Properties, Microstructure

收稿日期:2022-01-10;修改稿收到日期:2022-03-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51871148,51821001);国家重点研发计划资助项目(2016YFB0301003)

第一作者简介:王一笑,男,1992 年出生,博士研究生,上海(200240),E-mail:wyixiao@sjtu.edu.cn

通信作者:吴国华,男,1964 年出生,教授,上海(200240),E-mail:ghwu@sjtu.edu.cn

引用格式:王一笑,吴国华,张亮,等. 铸造方法对 Al-Li-Cu-Mg-Sc-Zr 合金组织和性能影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(9):1 097-1 101.

WANG Y X, WU G H, ZHANG L, et al. Effects of different cast methods on the microstructure and mechanical properties of Al-Li-Cu-Mg-Sc-Zr alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(9):1 097-1 101.

[51] IBRIS N, MIRZA ROSCA J C. EIS study of Ti and its alloys in biological media[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002, 526(1): 53-62.

[52] DUTTA B, FROES F H. The additive manufacturing (AM) of titanium alloys[J]. Metal Powder Report, 2017, 72(2): 96-106.

[53] MAZUMDER J, DUTTA D, KIKUCHI N, et al. Closed loop direct metal deposition: Art to part[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2000, 34(4): 397-414.

[54] DINDA G P, SONG L, MAZUMDER J. Fabrication of Ti-6Al-4V scaffolds by direct metal deposition[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2008, A39(12): 2 914-2 922.

[55] PIMENOVA N V, STARR T L. Electrochemical and corrosion behavior of Ti-xAl-yFe alloys prepared by direct metal deposition method[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51(10): 2 042-2 049.

(编辑:彭瑾)