

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2025.4235

激光定向能量沉积 Ti-18Zr-13Mo 亚稳 β 生物钛合金组织与性能研究

王林增^{1,2}, 于 君^{1,2}, 林 鑫^{1,2}, 龙振宇^{1,2}, 邬良怡^{1,2}, 牛毅豪^{1,2}

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 陕西 西安 710072; 2. 西北工业大学 金属高性能增材制造与创新设计工业和信息化部重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: 钛及钛合金因其比强度高、耐腐蚀性好、密度低等性能被广泛用于航空航天、机械制造、生物医疗等领域。特别是在生物医疗领域, 钛合金相比于传统 316L 不锈钢、钴铬合金等, 具有相对更低的弹性模量、出色的耐腐蚀性和生物相容性, 逐渐受到行业人员的关注。本文基于混合元素法, 利用激光定向能量沉积技术成功制备了 Ti-18Zr-13Mo(质量分数, %)亚稳 β 生物钛合金, 合金由全 β 相构成, 沉积态弹性模量为 73.5 GPa, 屈服强度为 842.2 MPa, 伸长率为 20%, 性能全面优于临床应用广泛的 Ti6Al4V。通过固溶处理, 合金弹性模量进一步降低至 69.5 GPa。Ti-18Zr-13Mo 合金相比于 Ti6Al4V 合金可以有效减少植入物“应力屏蔽”现象的发生, 同时能够提供足够的强度支撑, 是一款适用于骨骼植入物的新型亚稳 β 生物钛合金。

关键词: 激光定向能量沉积; 亚稳 β 生物钛合金; 弹性模量; 屈服强度

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)02-0144-09

Study of the Microstructure and Properties of Ti-18Zr-13Mo Metastable β Biomedical Titanium Alloys by Laser Directed Energy Deposition

WANG Linzeng^{1,2}, YU Jun^{1,2}, LIN Xin^{1,2}, LONG Zhenyu^{1,2}, WU Liangyi^{1,2}, NIU Yihao^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. MIIT Key Laboratory of Metal High Performance Additive Manufacturing and Innovative Design, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Titanium and titanium alloys are widely used in aerospace, machinery manufacturing, biomedical and other fields because of their excellent properties, such as high specific strength, good corrosion resistance and low density. Compared with traditional 316L stainless steel and cobalt-chromium alloys, titanium alloys have relatively lower elastic moduli, excellent corrosion resistance and biocompatibility, gradually attracting the attention of industry personnel. In this work, a Ti-18Zr-13Mo (wt. %) metastable β -Ti alloy was successfully fabricated via laser directed energy deposition based on the mixed element method. The alloy is composed of β phase, with an elastic modulus of 73.5 GPa, a yield strength of 842.2 MPa, and an elongation rate of 20% in the deposition state. The elastic modulus of the alloy can be further reduced to 69.5 GPa by solution treatment. Compared with Ti6Al4V alloys, Ti-18Zr-13Mo alloys can effectively reduce the occurrence of the “stress shielding” phenomenon of implants and can provide sufficient strength support. Therefore, the Ti-18Zr-13Mo alloy is a suitable metastable β biomedical titanium alloy material for bone implants.

Key words: laser-directed energy deposition; metastable β biomedical titanium alloy; elasticity modulus; yield strength

钛及钛合金因其比强度高、耐腐蚀性好、密度低等被广泛应用于航空航天、机械制造、生物医疗等领域^[1-4]。特别是在生物医疗领域, 钛合金相较于传统

的316L不锈钢(190 GPa)、钴铬合金(230 GPa)等^[5], 具有相对更低的弹性模量(E)、出色的耐腐蚀性和生物相容性, 因此逐渐受到行业人员的关注。

收稿日期: 2024-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(52105401); 唐都医院重大科研项目(2022TDGS005); 凝固技术国家重点实验室自主课题(G8QT0526)

作者简介: 王林增, 1999年生, 硕士生. 研究方向为增材制造钛合金组织与性能研究. Email: lzwang@mail.nwpu.edu.cn

通信作者: 于 君, 1981年生, 博士, 副教授. 研究方向为金属增材制造研究. Email: yujun@nwpu.edu.cn

引用格式: 王林增, 于君, 林鑫, 龙振宇, 邬良怡, 牛毅豪. 激光定向能量沉积 Ti-18Zr-13Mo 亚稳 β 生物钛合金组织与性能研究[J]. 铸造技术, 2025, 46(2): 144-152.WANG L Z, YU J, LIN X, LONG Z Y, WU L Y, NIU Y H. Study of the microstructure and properties of Ti-18Zr-13Mo metastable β biomedical titanium alloys by laser directed energy deposition[J]. Foundry Technology, 2025, 46(2): 144-152.

目前,Ti6Al4V是临床上应用较为成熟的钛合金,被广泛应用于临床骨科手术中。但相较于人体骨骼(30 GPa),Ti6Al4V合金的弹性模量依然较高(~110 GPa)。作为植入物应用时,高弹性模量的合金材料将会承担更多的载荷,导致骨组织长期处于低应力水平,最终使得骨组织因得不到足够的力学刺激而发生骨质疏松等症状,产生“应力屏蔽”效应^[6],导致植入失败。同时,研究表明,Ti6Al4V中的Al元素和V元素对人体不利。V具有细胞毒性,对人体组织不利,并且有证据表明阿尔茨海默病与Al离子的长期参与有关^[7]。同时Boyce等^[8]发现,Al元素在体内大量蓄积会损伤器官,并引起骨软化和贫血等症状。因此,开发无毒、低模并具有较高强度的新型医用钛合金迫在眉睫。

依据纯金属的细胞相容性分析数据,目前被认为无毒和非过敏性的合金元素有Si、Nb、Ta、Zr、Sn、Mo、Fe、Hf^[9-13]。其中Zr被认为是一种中性元素,具有优异的耐腐蚀性,并且与Ti无限混溶,因此在Ti合金中添加Zr不会由于金属间化合物的产生而导致与金属基体的电偶腐蚀和耐腐蚀性降低^[14]。Zr可以形成稳定的氧化物,人骨髓间充质干细胞可以在Zr表面分化、增殖和矿化^[15]。Mo是一种有效的 β 稳定剂,且含有Mo的Ti合金具有优异的机械相容性和良好的细胞相容性。Kuroda等^[16]研究了电弧熔炼Ti-20Zr-10Mo合金的微观组织和力学性能,发现合金由 β 相构成,弹性模量为(96±2) GPa,相对于Ti6Al4V合金下降了14.3%。Zhang等^[17]研究了轧制Ti-18Zr-13Mo合金的微观组织和力学性能,合金为全 β 相,屈服强度约为800 MPa,伸长率为18%,但研究人员未对合金弹性模量进行探究。Zhao等^[18]研究了电弧熔炼的Ti-5Zr-12Mo固溶态下的拉伸力学性能,合金的弹性模量为(64.5±0.3) GPa,屈服强度和抗拉强度分别为(509±16) MPa和(628±32) MPa,伸长率为4.7%±0.3%,同时合金具有良好的耐蚀性。Correa等^[19]研究了电弧熔炼Ti-15Zr-15Mo合金的微观组织、力学性能和生物相容性,发现合金由 β 相构成,弹性模量为(75±3) GPa,同时合金能够促进成骨细胞的粘附,表现出良好的生物相容性。因此Zr和Mo元素的添加可以提高钛合金的力学性能,同时拥有良好的耐蚀性能和生物相容性。

激光定向能量沉积(laser-directed energy deposition, LDED)是一种重要的激光增材制造技术,其采用高功率和送粉条件下的逐点逐层沉积方式,可以实现大型复杂构件的高效成形^[20-22]。同时,LDED过程中熔池具有的高温梯度快速凝固行为和多重

再热累积特性使合金易获得不同于传统熔炼的晶粒形貌,通过合理的调控手段能够有效提高合金的力学性能。例如,Zhao等^[23]研究了LDED Ti-15Mo合金的显微组织和拉伸性能,并详细阐述了独特的热循环条件对合金显微组织和相形成的影响机理。结果表明,LDED Ti-15Mo沉积试样的屈服强度为731.5 MPa,抗拉强度为887.7 MPa,分别超过锻造标准51.4%和28.7%。Yang等^[24]通过SLM制备了Ti2448合金并沿不同方向取样,结果表明其屈服强度、极限抗拉强度和均匀伸长率均优于传统锻造材料。

更重要的是,LDED具有原位合金化优势,可以实现多材料同步送入熔池,获得近乎均匀的新合金成分,为合金成分的快速设计提供了有利途径。因此,本文应用激光增材制造LDED技术,通过添加Zr和Mo元素,制备Ti-18Zr-13Mo(质量分数,%,下同)亚稳 β 生物钛合金,探究最优成形工艺参数组合,明晰沉积态和固溶态条件下合金的组织特征,以及由组织特征决定的合金的弹性模量、屈服强度和伸长率,并以Ti6Al4V合金作为基准,分析增材制造专用的新型亚稳 β 生物钛合金Ti-18Zr-13Mo的力学优势。

1 实验材料与方法

实验材料选取Ti、Zr、Mo球形单质粉末,Ti粉和Zr粉粒径为75~150 μm ,Mo粉粒径为15~53 μm ,纯度均为99.95%。图1a~c分别为Ti、Zr和Mo金属单质粉末形貌。将3种粉末按照既定比例进行称重,装入玛瑙球磨罐中并使用全方位行星磨机进行机械球磨,设定频率为25 Hz,运行时间为3 h,球磨后的混合粉末形貌如图1d所示。在激光定向能量沉积实验之前,粉末在真空干燥箱中烘干脱水,设定温度120 $^{\circ}\text{C}$,保温120 min,冷却至室温后取出粉末。

使用120 mm×60 mm×10 mm的轧制纯钛板作为基材,实验前去除表面油污。在沉积试样的同时,基材底部采用水冷铜板进行降温处理。试样是由LD-ED系统制备,该系统由最大输出功率为10 kW的光纤激光器、氩气手套箱和带有4个同轴喷嘴的粉末给料器组成。沉积试样尺寸为50 mm×20 mm×20 mm,采取编织扫描的策略降低成形过程的热应力。在箱式气氛炉对沉积试样进行固溶处理,固溶温度为800 $^{\circ}\text{C}$,保温时间为1 h,固溶态Ti-18Zr-13Mo合金在图5和9中以Ti-18Zr-13Mo-ST表示。

依次采用240#、400#、800#、1 000#、1 500#、2 000#、3 000#砂纸对试样进行打磨,在抛光机上用体积分数为30% H_2O_2 +70% SiO_2 的抛光液对试样进行抛

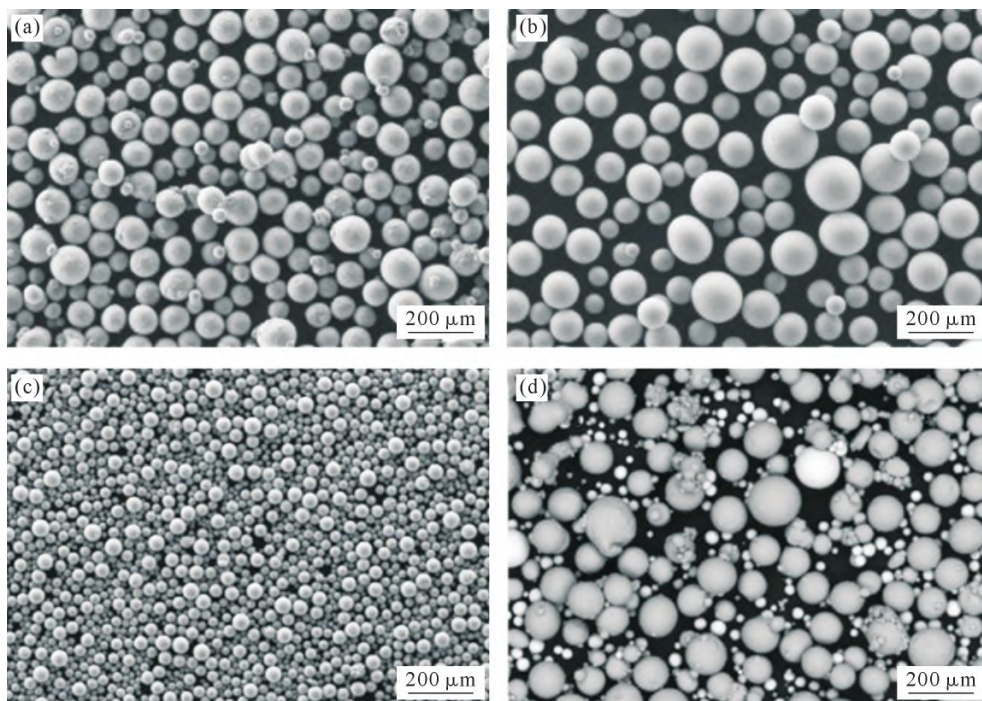


图1 金属单质及混合粉末形貌特征:(a) Ti粉;(b) Zr粉;(c) Mo粉;(d) 机械球磨混合粉末

Fig.1 Morphological characteristics of the metal powders: (a) Ti powder; (b) Zr powder; (c) Mo powder; (d) mechanically milled powder

光处理,直至试样表面光滑无划痕。用Kroll试剂(1 mL HF, 3 mL HNO₃, 50 mL H₂O)对抛光后的试样表面进行腐蚀,腐蚀时间为10 s,腐蚀完成后用无水乙醇清洗并吹干试样表面。

通过光学显微镜(OM, Keyence VHX)、扫描电子显微镜(SEM, FEI Nova SEM718)和透射电镜(TEM)观察合金微观结构。利用X射线衍射仪(XRD, D8 DISCOVER)表征物相组成,扫描速度4 (°)/min,扫描角度范围20°~100°。采用INSTRON 3382电子万能材料试验机进行室温力学性能测试,初始拉伸应变率为10⁻³ s⁻¹,拉伸试样尺寸如图2所示。

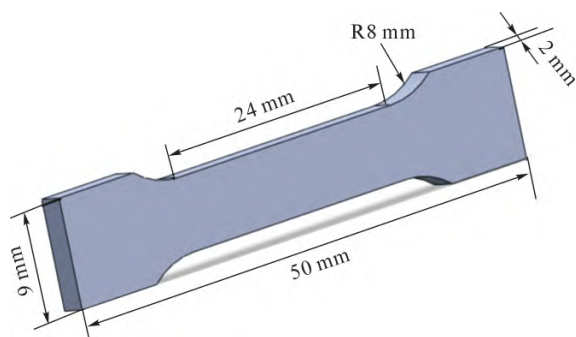


图2 拉伸试样的具体尺寸

Fig.2 Specific dimensions of the tensile specimen

2 实验结果及讨论

2.1 合金物相计算

亚稳β钛合金是指Mo当量在8%~30%之间的钛合金^[25]。根据钼当量计算公式(1)可知,Ti-18Zr-13Mo

合金的Mo当量为13,表明合金属于亚稳β钛合金。

$$\begin{aligned} \text{Mo}_{\text{Eq}} = & [\text{Mo}] + 0.67[\text{V}] + 0.4[\text{W}] + 0.28[\text{Nb}] + 0.2[\text{Ta}] \\ & + 2.5[\text{Fe}] + 1.25[\text{Cr}] + 1.25[\text{Ni}] + 1.7[\text{Mn}] \\ & + 1.7[\text{Co}] \end{aligned} \quad (1)$$

在实验开始前,利用Thermo calc软件Scheil模型对Ti-18Zr-13Mo合金进行凝固路径模拟计算。由图3模拟结果可知,合金呈全β相凝固,合金在1 680 °C开始凝固,1 572 °C时完全转变为BCC单相固溶体。激光增材制造技术具有熔池高温梯度快速凝固行为和逐层沉积方式决定的热累积现象,形成了明显区别于传统平衡凝固的组织,极大地将高温β相保留至室温从而获得以β相为主体甚至全β组织。

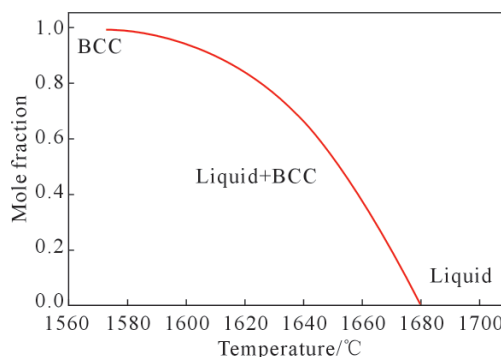


图3 合金 Scheil 模型凝固路径图

Fig.3 Solidification path diagram of the Scheil model

2.2 工艺参数选择与合金微观组织

由于Ti-18Zr-13Mo合金中存在难熔金属单质Mo,因而实验采用高能量输入、快扫描的沉积策略,

面能量密度分布在68~78 J/mm²范围内,具体的沉积参数如表1所示。

如图4a~d所示,对应表1设定参数下的沉积试样光学显微镜下的形貌图,通过Image J软件统计合金的孔隙率显示在图片右上角。如图4a,当能量密度输入较低时,合金中存在熔合不良现象,孔隙率较大,为0.867%。而随着激光能量密度的增加,试样中熔合不良的数量逐渐减少,试样3中熔合不良得到消除(图4c),孔隙率仅为0.051%。如图4d所示当能量密

度输入过大时,会导致低熔点粉末发生汽化,在快速凝固的过程中,未及时排出熔池的金属蒸汽在沉积样品中形成微观气孔,导致沉积样品的孔隙率再次升高。最终确定试样3的工艺参数为最佳窗口,后续实验分析均采用该参数制备的试样。

图5为激光定向能量沉积Ti-18Zr-13Mo合金沉积态和固溶态下的XRD图谱以及BCC Ti的标准衍射峰分布。可见沉积态和固溶态合金的XRD结果中均显示出单个BCC相的衍射峰,表明合金由BCC单

表 1 混合元素法激光定向能量沉积 Ti-18Zr-13Mo 合金工艺参数
Tab.1 Processing parameters of laser directed energy deposited Ti-18Zr-13Mo alloy

Specimen	Laser power /W	Scanning speed /(mm·s ⁻¹)	Spot diameter /mm	Increment of Z/mm	Powder feeding rate /(g·min ⁻¹)	Laser energy density /(J·mm ⁻²)
1	3 400	10	5	0.8	15	68
2	3 600	10	5	0.8	15	72
3	3 800	10	5	0.8	15	76
4	3 900	10	5	0.8	15	78

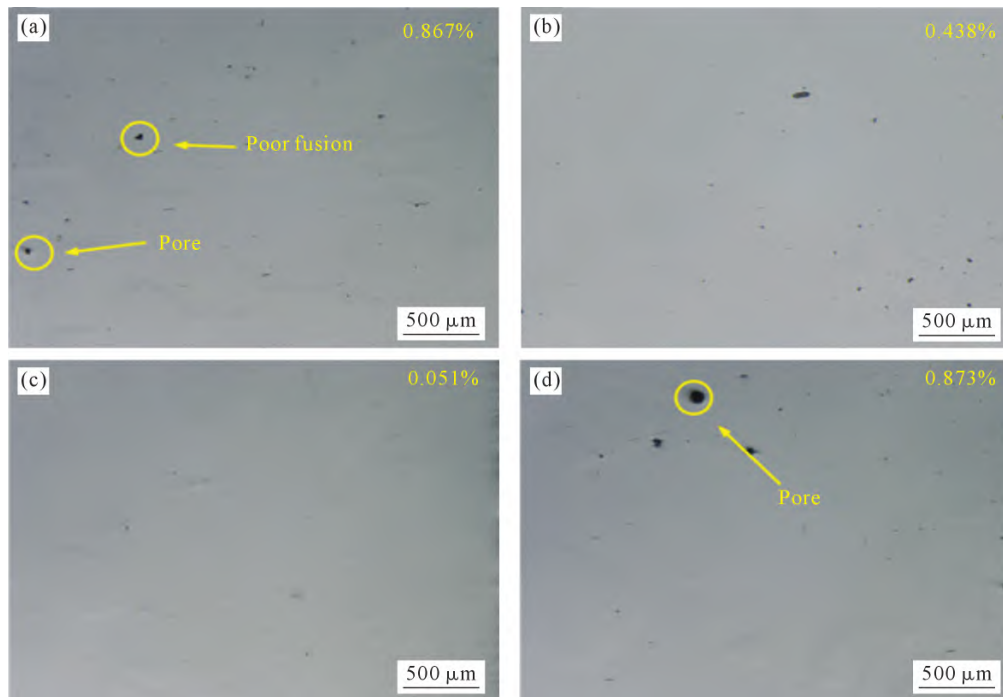


图 4 不同参数下试样微观结构形貌特征: (a) 试样 1; (b) 试样 2; (c) 试样 3; (d) 试样 4

Fig.4 Microstructure and morphology characteristics of the samples with different parameters: (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4

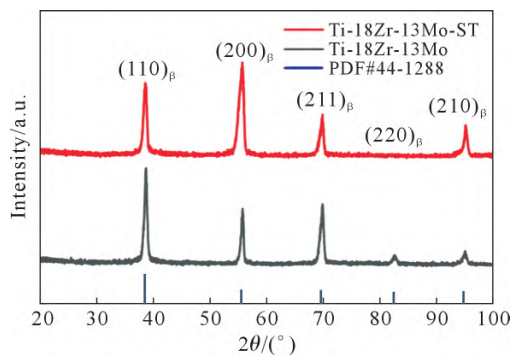


图 5 Ti-18Zr-13Mo 合金 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the Ti-18Zr-13Mo alloys

相组成。这是因为Mo作为强 β 稳定剂,当其含量高于10%时, β 相保留到室温;Zr在钛合金中通常被认为是中性元素,但目前有研究指出,当另有其他 β 稳定元素存在时,Zr也起到稳定 β 相的作用,被认为是 β 稳定元素,Zr的添加还会延缓冷却过程中的马氏体转变,从而有助于提高淬透性^[26-27]。Antipov等^[28]认为,添加6%Zr可以产生与1.5%Mo相当的效果。因此Zr的添加能够进一步稳定 β 相,也使得Ti-18Zr-13Mo合金在非平衡凝固状态下呈现出单一 β 相。

图6为激光定向能量沉积Ti-18Zr-13Mo合金

在沉积态和固溶态下的电子背散射衍射(electron backscatter diffraction, EBSD)图。由图6a可知, Ti-18Zr-13Mo合金由全 β 晶粒构成且呈现(100)晶向织构,图6b统计了合金的平均晶粒尺寸,约为196 μm 。如图6c所示,合金固溶处理后仍由全 β 晶粒构成且呈现(100)晶向织构,同时图6d显示晶粒长大并不明显,平均晶粒尺寸为200 μm ,这是因为在制定热处理制度时,为防止晶粒过度长大,缩短了保温时间。

图7为Ti-18Zr-13Mo合金的SEM扫描图和EDS元素分布图。如图7a和c所示,沉积态和固溶态合金全部由 β 晶粒构成,晶界处无析出物。同时由图7b和d可见,晶界和晶内元素分布均匀,无明显偏析。由于采用了混合元素法原位合金化制备方式,图7a中合金存在着贝壳状结构,Kang等^[29]在Ti-7.5Mo的粉末床熔融增材制造试样中也发现这一现象。

图8为沉积态合金沿[101]晶带轴成像的TEM图,由高分辨图像(图8b)和衍射斑点(图8c)进一步确定了Ti-18Zr-13Mo合金由全 β 相构成,且未观察到第二相。这是因为13%的Mo元素在快冷条件下能够将 β 相保留至室温,同时较高的Zr含量能够阻碍(110) β 晶面的坍塌,进而抑制 ω 相的形核^[30]。图8d~f为各Mo、Ti、Zr元素的EDS元素分布图,可见在亚微米尺度合金成分呈均匀分布特征,无明显元素偏析现象。

2.3 Ti-18Zr-13Mo合金力学性能

为明确激光定向能量沉积Ti-18Zr-13Mo合金的力学性能,进一步分析合金元素对合金弹性模量、强

度及塑性的影响,对合金进行了室温拉伸力学性能测试。图9a为试样单轴拉伸试验的工程应力-应变曲线,图9b总结了拉伸力学性能参数,同时与应用广泛的Ti6Al4V进行了对比。

弹性模量是衡量生物材料力学性能的重要指标,在相同试验条件下对相同制备条件下获得的3根试样进行了拉伸测试,结果表明沉积态下Ti-18Zr-13Mo合金的拉伸弹性模量平均值约为73.5 GPa,相比于Ti6Al4V合金(112 GPa),Ti-18Zr-13Mo合金弹性模量下降了34.4%,能够有效降低植入物的“应力屏蔽”效应。与此同时,合金拉伸屈服强度为842.2 MPa,优于Ti6Al4V合金的屈服强度(830 MPa),约为商业纯钛(CP-Ti, 240 MPa)的3.5倍,可有效降低因种植体强度不足而在长期复杂应力作用下发生断裂的风险。与前文提到的Zhang等^[17]制备的轧制Ti-18Zr-13Mo合金相比(屈服强度约800 MPa,伸长率为18%),激光定向能量沉积制备的Ti-18Zr-13Mo合金具备更高的屈服强度,更好的伸长率以及合适的弹性模量。相较于电弧熔炼制备的Ti-15Zr-15Mo合金弹性模量(75 $\pm$ 3) GPa^[19],Ti-18Zr-13Mo合金具备更低的弹性模量。固溶态Ti-18Zr-13Mo合金的弹性模量进一步降低,为69.5 GPa,屈服强度有所降低,为611.2 MPa。同时,两种状态的Ti-18Zr-13Mo合金均保持超过20%的伸长率,这是因为高浓度合金元素提高位错核心成分起伏频率,导致了更多位错核心扭折的出现,从而使亚稳 β 合金在塑性变形过程中,表现出更

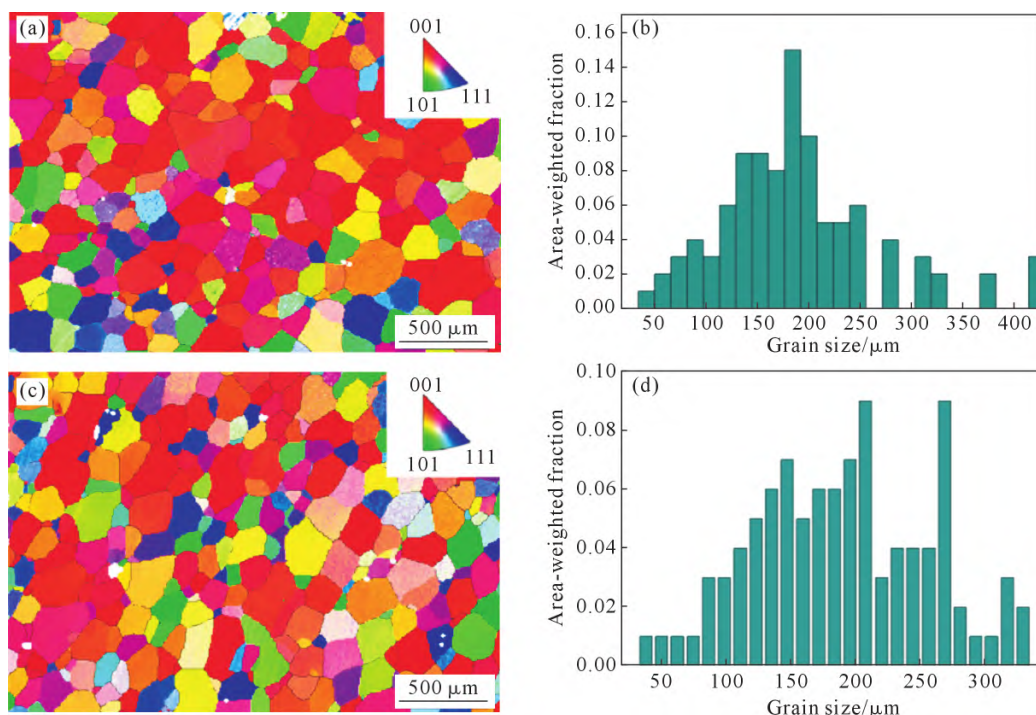


图6 Ti-18Zr-13Mo合金微观组织特征:(a)沉积态EBSD图谱;(b)沉积态晶粒统计;(c)固溶态EBSD图谱;(d)固溶态晶粒统计
Fig.6 Microstructural characteristics of the Ti-18Zr-13Mo alloy: (a) EBSD map of the LDED state sample; (b) grain size statistics of the LDED state sample; (c) EBSD map of the solution treatment state sample; (d) grain size statistics of the solution treatment state sample

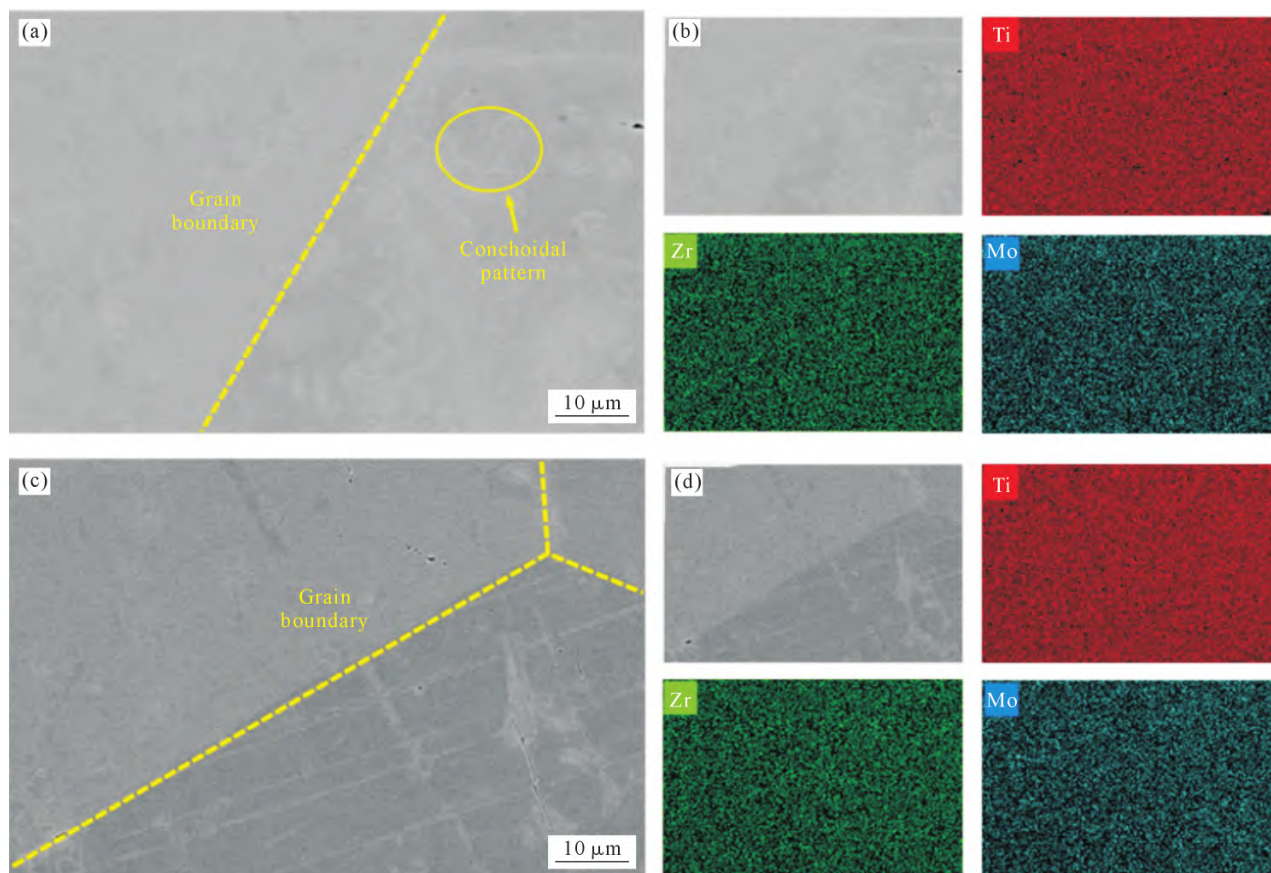


图 7 Ti-18Zr-13Mo 合金微观组织特征:(a, b) 沉积态晶界 SEM 图及元素分布 EDS 图谱;(c, d) 固溶态晶界 SEM 图及元素分布 EDS 图谱

Fig.7 Microstructure characteristics of the Ti-18Zr-13Mo alloy: (a, b) SEM image and EDS maps of the element distribution along the grain boundaries in the LDDED state; (c, d) SEM image and EDS maps of the element distribution along the grain boundaries in the solution treatment state

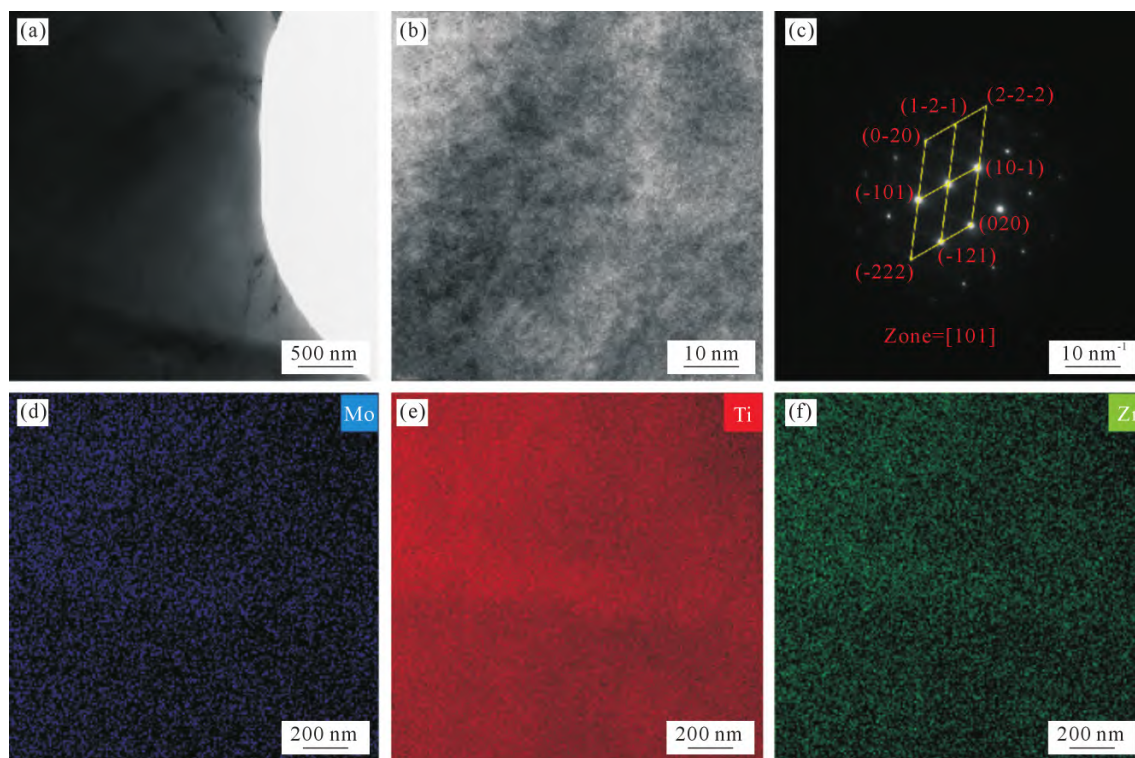


图 8 合金 TEM 图像与成分分布特征:(a) 明场像;(b) 高分辨像;(c) 选区电子衍射花样;(d~f) Mo, Ti, Zr 元素 EDS 面扫图

Fig.8 TEM images and elemental distributions of the Ti-18Zr-13Mo alloy: (a) bright-field image; (b) HRTEM image; (c) SAED patterns; (d~f) EDS mappings of Mo, Ti and Zr

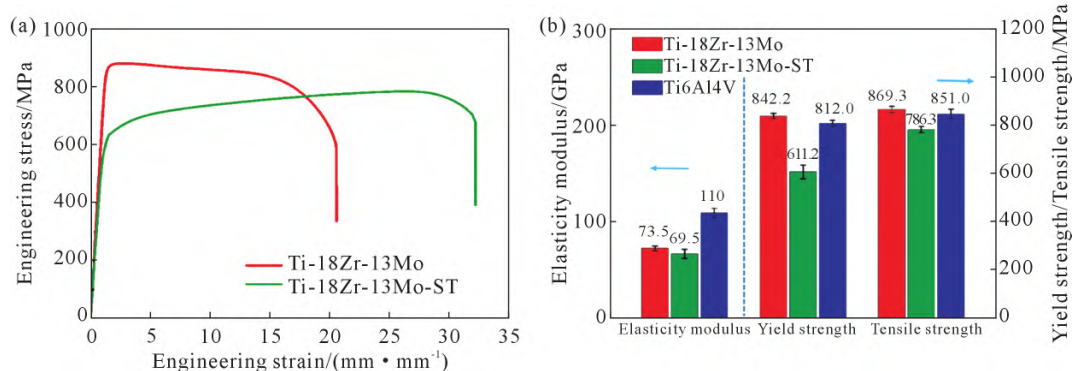


图9 Ti-18Zr-13Mo合金拉伸力学性能:(a)工程应力-应变曲线;(b)拉伸数据统计

Fig.9 Tensile mechanical properties of the Ti-18Zr-13Mo alloys: (a) engineering stress-strain curves; (b) tensile data statistics

加显著的多面滑移特征^[25]。实验结果表明Mo和Zr元素合金化能够有效降低合金弹性模量,对钛合金有良好的固溶强化作用,同时保持良好的伸长率。

图10为Ti-18Zr-13Mo合金室温拉伸后的断口形貌。如图10a所示,沉积态Ti-18Zr-13Mo合金断口处晶粒大量发生形变,同时可以发现大量的韧窝,是典型的韧性断裂。图10b为图10a的局部放大图,可以发现韧窝在合金内部大量均匀分布,可以说明合金变形较为均匀,这也是合金塑性较高的原因。如图10c和d固溶态合金断口与沉积态相似,均分布有大量韧窝,具有良好的塑性变形。

综上,激光定向能量沉积Ti-18Zr-13Mo合金具有全 β 组织,相比于Ti6Al4V合金,Ti-18Zr-13Mo合金弹性模量明显降低,能够有效减少植入物“应力屏蔽”效应的发生。同时Ti-18Zr-13Mo合金具有较高的

屈服强度和良好的拉伸塑性,在服役过程中能够降低因强度不足发生断裂现象的发生风险。因此,LDED Ti-18Zr-13Mo亚稳 β 钛合金是一款适用于骨骼植入物的合金材料。

3 结论

(1)采用混合元素法原位制备了Ti-18Zr-13Mo亚稳 β 生物钛合金,获得了激光定向能量沉积过程最优的工艺参数组合:激光功率3 800 W,扫描速度10 mm/s,搭接率为50%,送粉量为15 g/min,该工艺参数条件下制备的试样致密度达到了99.949%。

(2)Ti-18Zr-13Mo合金沉积态试样和固溶态试样均为 β 组织,合金元素分布均匀,晶内与晶界处无偏析,无第二相析出,沉积态合金平均晶粒尺寸约为196 μm ,固溶态合金晶粒无明显长大,平均晶粒尺

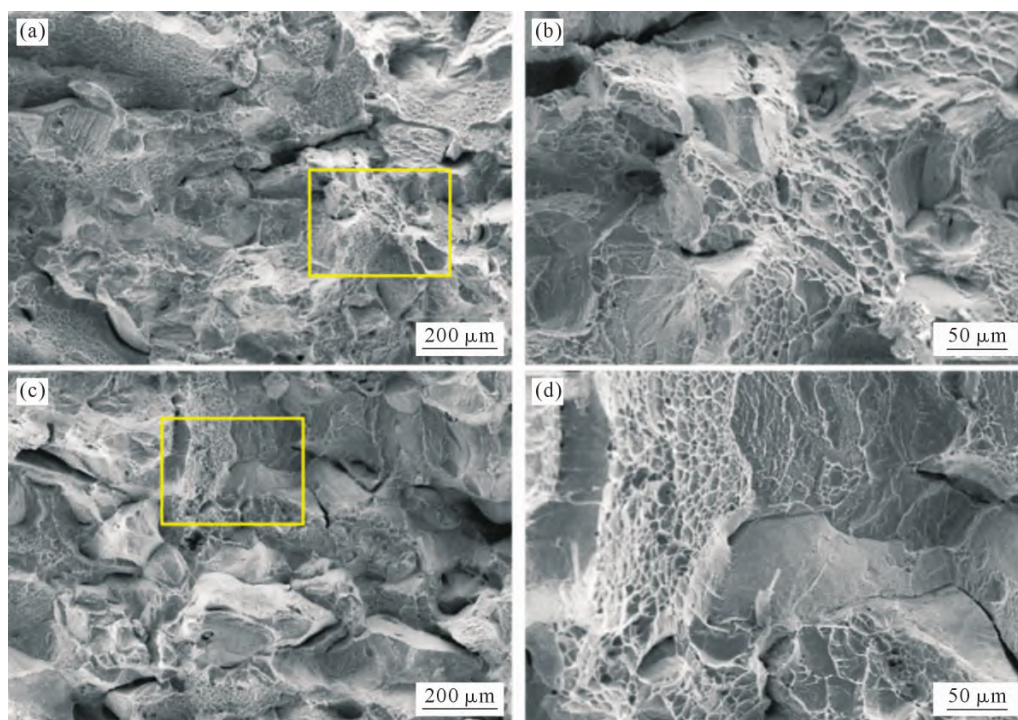


图10 Ti-18Zr-13Mo合金拉伸断口形貌:(a,b)沉积态合金;(c,d)固溶态合金

Fig.10 Tensile fracture morphology of the Ti-18Zr-13Mo alloy: (a, b) alloy in the LDED state; (c, d) alloy in the solution treatment state

寸为200 μm 。

(3)激光定向能量沉积Ti-18Zr-13Mo合金具有优异的力学性能,沉积态试样弹性模量为73.5 GPa,屈服强度为842.2 MPa,抗拉强度为869.3 MPa,相比与Ti6Al4V合金,弹性模量下降了34.4%,同时保持良好的屈服强度和塑性。固溶态Ti-18Zr-13Mo合金弹性模量为69.5 GPa,屈服强度为611.2 MPa,抗拉强度为786.3 MPa。Ti-18Zr-13Mo合金能有效降低植入物应力屏蔽的影响,同时可有效降低因种植体强度不足而在长期复杂应力作用下发生断裂的风险。

参考文献:

- [1] MA H Y, WANG J C, QIN P, LIU Y J, CHEN L Y, WANG L Q, ZHANG L C. Advances in additively manufactured titanium alloys by powder bed fusion and directed energy deposition: Microstructure, defects and mechanical behavior[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 183: 32-62.
- [2] HAUBRICH J, GUSSONE J, BARRIOBERO-VILA P, KURNSTEINER P, JÄGLE A, RAABE D, SCHELLI N, RQUEUNE G. The role of lattice defects, element partitioning and intrinsic heat effects on the microstructure in selective laser melted Ti-6Al-4V [J]. Acta Materialia, 2019, 167: 136-148.
- [3] LIU S Y, SHIN Y C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review[J]. Materials & Design, 2019, 164: 107552.
- [4] BOYER R R. An overview on the use of titanium in the aerospace industry[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 213(1-2): 103-114.
- [5] LEE T, LEE S, KIM I S, MOOM Y H, KIM H S, PARK C H. Breaking the limit of Young's modulus in low-cost Ti-Nb-Zr alloy for biomedical implant applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 828: 154401.
- [6] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, GOGIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(3): 397-425.
- [7] AISHAMMARI Y, YANG F, BOLZONI L. Mechanical properties and microstructure of Ti-Mn alloys produced via powder metallurgy for biomedical applications [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2019, 91: 391-397.
- [8] BOYCE B F, BYARS J, MCWILLIAMS S, MOCAN M Z, ELDER H Y, BOYLE I T, JUOR B J. Histological and electron microprobe studies of mineralisation in aluminium-related osteomalacia [J]. Journal of Clinical Pathology, 1992, 45(6): 502-508.
- [9] SPATARU M C, BUTNARU M, SANDU A V, VULPE V, VLAD M D, BALTATU M S, GEANTA V, VOICULESCU I, VIZUREANU P, SOLCAN C. In-depth assessment of new Ti-based biocompatible materials [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 258: 123959.
- [10] MENG X, WANG X N, GUO Y, MA S S, LUO W J, XIANG X C, ZHAO J H, ZHOU Y M. Biocompatibility evaluation of a newly developed Ti-Nb-Zr-Ta-Si alloy [J]. Journal of Biomaterials and Tissue Engineering, 2016, 6(11): 861-869.
- [11] SUN Y, SONG Y, ZUO J L, WANG S Q, GAO Z L. Biocompatibility evaluation of novel β -type titanium alloy (Ti-35Nb-7Zr-5Ta)₉₀Si₁₀ *in vitro* [J]. RSC Advances, 2015, 123: 101794-101801.
- [12] BĂLȚATU M S, VIZUREANU P, GOANȚĂ V, ȚUGUI C A, VOICULESCU I. Mechanical tests for Ti-based alloys as new medical materials[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 572: 012029.
- [13] YANG W, LIU Y, PANG S J, LIAW P K, ZHANG T. Bio-corrosion behavior and *in vitro* biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy[J]. Intermetallics, 2020, 124: 106845.
- [14] JI P F, LIU S G, SHI C B, XU K X, WANG Z G, CHEN B H, LI B, YANG Y G, LIU R P. Synergistic effect of Zr addition and grain refinement on corrosion resistance and pitting corrosion behavior of single α -phase Ti-Zr-based alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 896: 163013.
- [15] SALDAÑA L, MÉNDEZ-VILAS A, JIANG L, MULTIGNER M, GONZÁLEZ-CARRASCO J, PÉREZ-PRADO M, GONZÁLEZ-MARTÍN M, MUNUERA L, VILABOA N. *In vitro* biocompatibility of an ultrafine grained zirconium[J]. Biomaterials, 2007, 28(30): 4343-4354.
- [16] KURODA P A B, BUZALAF M A R, GRANDINI C R. Effect of molybdenum on structure, microstructure and mechanical properties of biomedical Ti-20Zr-Mo alloys[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 67: 511-515.
- [17] ZHANG J Y, SUN F, CHEN Z, YANG Y, SHEN B L, LI J, PRIMA F. Strong and ductile beta Ti-18Zr-13Mo alloy with multimodal twinning[J]. Materials Research Letters, 2019, 7: 251-257.
- [18] 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.
- [19] CORREA D R N, KURODA P A B, LOURENCO M L, FERNANDES C J C, BUZALAF M A R, ZAMBUZZI W F, GRANDINI C R. Development of Ti-15Zr-Mo alloys for applying as implantable biomedical devices[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 749: 163-171.
- [20] LI Z, SUI S, MA X, TAN H, ZHONG C L, BI G J, CLARE A T, GASSER A, CHEN J. High deposition rate powder- and wire-based laser directed energy deposition of metallic materials: A review[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2022, 181: 103942.
- [21] ERA I Z, FARAHANI M A, WUEST T, LIU Z C. Machine learning in Directed Energy Deposition (DED) additive manufacturing: A state-of-the-art review [J]. Manufacturing Letters, 2023, 35: 689-700.
- [22] LIU Z C, JIANG Q H, LI T, DONG S Y, YAN S X, ZHANG H C, XU B S. Environmental benefits of remanufacturing: A case study of cylinder heads remanufactured through laser cladding [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 133: 1027-1033.
- [23] ZHAO K X, ZHOU X, HU T T, LI Y, YE Z M, ZHANG F Y, WANG M, TAN H. Microstructure characterization and ten-

- sile properties of Ti-15Mo alloy formed by directed energy deposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 858: 144103.
- [24] YANG C L, ZHANG Z J, LI S J, LIU Y J, SERCOMBE T B, HOU W T, ZHANG P, ZHU Y K, HAO Y L, ZHANG Z F, YANG R. Simultaneous improvement in strength and plasticity of Ti-24Nb-4Zr-8Sn manufactured by selective laser melting[J]. *Materials & Design*, 2018, 157: 52-59.
- [25] 李金山, 唐斌, 樊江昆, 王川云, 花珂, 张梦琪, 戴锦华, 寇宏超. 高强亚稳 β 钛合金变形机制及其组织调控方法[J]. *金属学报*, 2021, 57(11): 1438-1454.
- LI J S, TANG B, FAN J K, WANG C Y, HUA K, ZHANG M Q, DAI J H, KOU H C. Deformation mechanism and microstructure control of high strength metastable β titanium alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2021, 57(11): 1438-1454.
- [26] HO W F, WU S C, HSU S K, LI Y C, HSU H C. Effects of molybdenum content on the structure and mechanical properties of as-cast Ti-10Zr-based alloys for biomedical applications[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32(3): 517-522.
- [27] CORREA D R N, ROCHA L A, DONATO T A G, SOUSA K S J, GRANDINI C R, AFOSO C R M, DOI H, TSUTSUMI Y, HANAWA T. On the mechanical biocompatibility of Ti-15Zr-based alloys for potential use as load-bearing implants[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2): 1241-1250.
- [28] ANTIPOV A I, MOISEEV V N. Coefficient of β -stabilization of titanium alloys [J]. *Metal Science and Heat Treatment*, 1997, 39: 499-503.
- [29] KANG N, LI Y L, LIN X, FENG E H, HUANG W D. Microstructure and tensile properties of Ti-Mo alloys manufactured via using laser powder bed fusion [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771: 877-884.
- [30] CORREA D R N, KURODO P A B, LOURENCO M L, FERNANDES C J C, BUZALAF M A R, ZAMBUZZI W F, GRANDINI C R. Development of Ti-15Zr-Mo alloys for applying as implantable biomedical devices[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 749: 163-171.