

生物医用 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金的组织 and 性能研究

张国锋¹, 祝丹丹¹, 杨茂功¹, 龙平¹, 胡世文^{1, 2}, 刘德学^{1, 2}

(1. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050;

2. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃兰州 730050)

摘要: 为探究钛系BCC难熔中熵合金作为生物医用材料的潜力, 通过真空电弧熔炼制备了三种铸态生物医用 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金 ($x=7, 5, 3$; $y=1.5, 2.5, 3.5$), 并对其组织结构、力学性能和生物耐蚀性进行了详细表征。结果表明, 三种中熵合金均呈现树枝晶形态的单相BCC结构。合金在保持低弹性模量 (55~58 GPa) 的同时, 由于Mo产生模量失配引起的固溶强化作用, 屈服强度由781 MPa提高到927 MPa。合金在PBS溶液中未发生点蚀, 但随着Mo含量的增加, 耐蚀性逐渐下降。

关键词: 生物医用; 中熵合金; 力学性能; 腐蚀行为

作者简介:

张国锋 (1998-), 男, 硕士, 研究方向为生物医用难熔中熵合金。E-mail: zgflut2023@163.com

通讯作者:

胡世文, 男, 博士。E-mail: hswlut@163.com, 电话: 18394182644; 刘德学, 男, 教授。E-mail: dxliu@lut.edu.cn, 电话: 13919947009

中图分类号: TG13

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2024)

01-0025-07

基金项目:

国家自然科学基金 (No. 12162023), 甘肃省重点人才项目, 甘肃省基础研究创新群体。

收稿日期:

2023-09-20 收到初稿,

2023-11-30 到修订稿。

金属材料在骨科手术中占据主导地位^[1-3], 但部分医用合金与骨骼之间弹性模量不匹配所产生的“应力屏蔽效应”可能会导致植入物松动, 影响植入假体的长期稳定性^[4]。与不锈钢和钴基合金相比, 钛及钛合金有更低的密度和接近于人骨的弹性模量 (10~30 GPa)^[5], 因此钛合金作为生物材料的应用也越来越多。医用钛合金的发展可分为三个阶段: 以Ti6Al4V为主的第一代钛合金; 消除了毒性元素V的第二代新型 $\alpha + \beta$ 医用钛合金Ti-6Al-7Nb和Ti-5Al-2.5Fe; 第三代钛合金则是以添加无毒元素Nb、Zr、Ta、Mo等开发的具有近骨弹性模量的 β 和近 β 型钛合金^[6-9]。尽管 β 型钛合金排除了生物毒性元素并获得了较低的弹性模量, 但其大多具有较低的屈服强度, 这限制了其应用范围。

高熵合金 (HEAs) 被定义为由五种或五种以上元素组成, 每种成分的含量范围为5 at.%至35 at.%, 并且HEAs通常具有大于1.5 R的构型熵^[10-12]。受类似概念的启发, 提出并开发了构型熵在1 R和1.5 R之间的中熵合金 (MEA)^[13]。HEA和MEA通常呈现单一稳定的相结构, 其独特的设计策略为获得更好的合金性能提供了可能性^[10, 13]。在生物医学领域, Ti基BCC中/高熵合金具有与骨骼相近的弹性模量、高比强度、良好的腐蚀性和耐磨性, 意味着其在医疗健康领域具有应用前景^[14-16]。为此, 通过调整Nb、Hf和Mo元素的含量设计了3种Ti基BCC中熵合金: $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_7(\text{HfMo})_{1.5}$ 、 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_5(\text{HfMo})_{2.5}$ 、 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_3(\text{HfMo})_{3.5}$ 。通过金相分析和拉伸试验对其微观结构和力学性能进行了观察和研究, 借助电化学试验对其在磷酸盐缓冲液 (PBS溶液) 中的腐蚀行为进行了表征, 并利用XPS检测了钝化膜中的氧化物成分。

1 试验材料及方法

按合金成分进行称重配料, 用酸洗的方法去除表层污渍和长时间保存后生成的表面氧化层并干燥, 之后将各金属原料放入真空电弧熔炼炉中进行熔炼。为了保证合金的均匀性, 需要反复熔炼8次。经过铜模水冷得到重50 g的纽扣状铸态合金锭, 铸锭无后续热处理或变形加工, 以下试验均采用原始铸锭进行。

利用D/Max-2400D8型X射线衍射仪对试样进行物相检测; 利用Quanta FEG-450

型场发射电子显微镜观察合金显微组织形貌并对样品表面的元素分布进行分析；在Instron 5565万能试验机上以 0.001 s^{-1} 的速率进行拉伸测试，拉伸试样如图1所示，试样尺寸按国家标准GB 6397—1986进行线切割加工（ $L_0=5.65\sqrt{A_0}$ ， L_0 为标距段尺寸， A_0 为标距段截面积）；采用CHI660E电化学工作站对制备试样在磷酸盐缓冲液（PBS溶液）中的耐蚀性进行测试，测量开路电位3 600 s，待开路电位曲线稳定后，测试样品的动电位极化曲线，拟合得到腐蚀电流 I_{corr} 与腐蚀电位 E_{corr} 。样品在电解液中浸泡1 h后，设置电压幅值为10 mV，测试频率范围为： $10^4\text{ Hz}\sim 10^{-2}\text{ Hz}$ ，进行交流阻抗谱测试（EIS）；将试样浸入 $25\text{ }^\circ\text{C}$ PBS溶液7天之后，使用Thermo ESCALAB 250XI型X射线光电子能谱仪进一步研究试样表面形成的氧化膜成分。

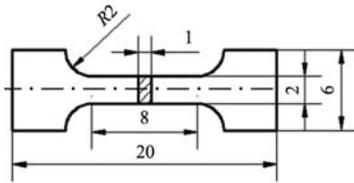


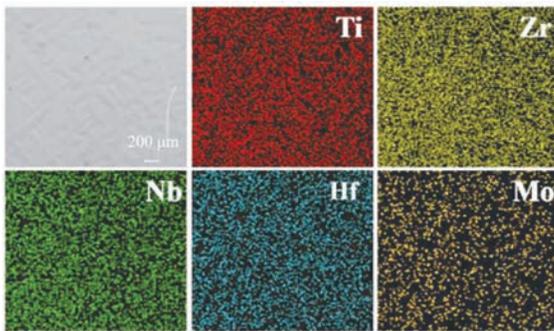
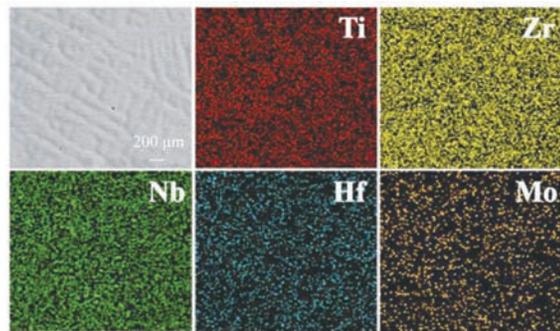
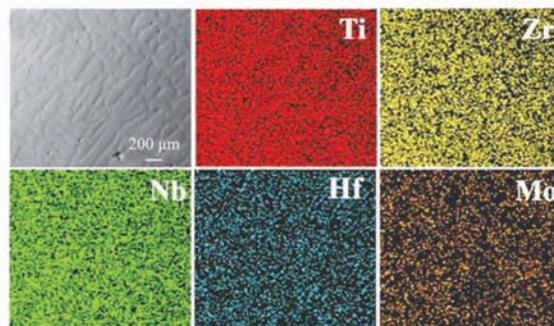
图1 拉伸试样尺寸示意图

Fig. 1 Size diagram of tensile specimen

2 结果与讨论

2.1 微观结构表征

图2是 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金的XRD衍

(a) $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_7(\text{HfMo})_{1.5}$ (b) $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_5(\text{HfMo})_{2.5}$ (c) $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_3(\text{HfMo})_{3.5}$ 图3 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金的SEM图及EDS元素分布图Fig. 3 SEM and EDS element distribution of $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ medium entropy alloys

射图谱。能观察到的衍射峰有（110）、（200）、（211）以及（220），对比标准PDF卡片可知，合金为单相BCC结构，没有生成其他的金属中间相。（110）晶面对应衍射峰最强且尖锐，且衍射主峰没有发生明显偏移。

图3是铸态 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金的SEM图及元素分布图。三种合金都形成了完整的树枝晶形貌且存在垂直于一次枝晶的二次枝晶。在图中并没有发现第二相颗粒的出现，说明合金保持了单相结构，这与先前XRD分析的结果一致。借助能谱仪对合金进行元素面扫描，发现合金熔炼相对均匀。表1则通过点

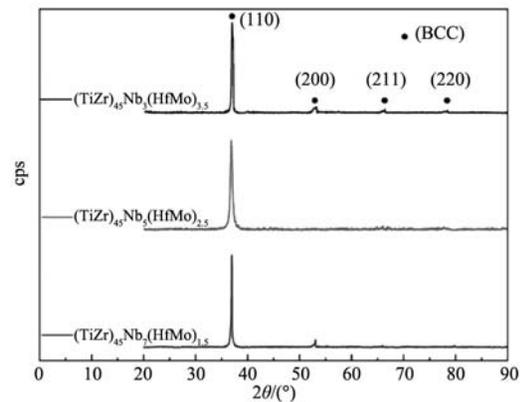
图2 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金XRD衍射图Fig. 2 XRD diffraction patterns of $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ medium entropy alloys

表1 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中熵合金的名义及实际元素含量分布

Table 1 Nominal and actual element content distribution of (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y medium entropy alloys at%

MEAs		Ti	Zr	Nb	Hf	Mo
	nominal	45	45	7	1.5	1.5
(TiZr) ₄₅ Nb ₇ (HfMo) _{1.5}	DR	44.2	45.4	7.1	1.6	1.7
	ID	45	45.4	6.6	1.7	1.3
	nominal	45	45	5	2.5	2.5
(TiZr) ₄₅ Nb ₅ (HfMo) _{2.5}	DR	44.5	44.3	5.8	2.7	2.7
	ID	45.9	46	4.4	1.9	1.8
	nominal	45	45	3	3.5	3.5
(TiZr) ₄₅ Nb ₃ (HfMo) _{3.5}	DR	43.5	43.6	4.0	4.5	4.4
	ID	46.1	45.7	2.1	2.9	3.2

扫描给出了合金的枝晶 (DR) 与枝晶间 (ID) 区域的名义成分与实际成分。在枝晶间区域Ti、Zr出现微量偏析, 而Hf、Nb、Mo元素主要富集在枝晶上。从熔点的角度出发, 合金中的高熔点Nb、Hf、Mo元素先于其他元素在枝晶上凝固, 而低熔点的Ti、Zr元素会随着温度的降低随机分布在枝晶和枝晶间区域。从热力学的角度出发, Mo与其他几种元素都有负的混合焓^[14], 说明Mo与其他原子的结合力更大, 在凝固过程中起到了一定的溶解效果, 最先凝固的Mo原子会与其他原子结合并在枝晶上凝固, 因此微量的Mo元素的加入有减弱元素偏析的作用。

2.2 室温拉伸性能

图4为三种 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中熵合金的室温拉伸曲线。从曲线中可以得出, 合金都表现出了一定的室温拉伸塑性, 在出现颈缩之前发生了加工软化, 其他的BCC结构合金如β钛合金和近β钛合金在室温拉伸时也出现了类似的轻微加工硬化或加工软化, 具体表现为较高的屈强比^[15]。由表2可知, 三种合金弹性

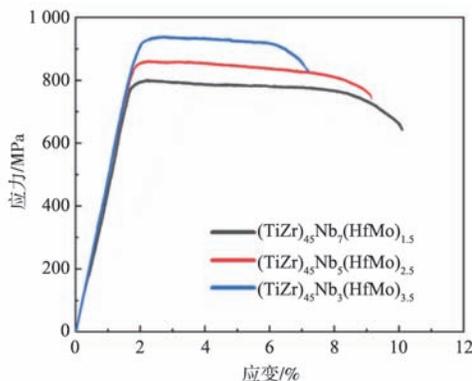


图4 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中熵合金的室温拉伸曲线

Fig. 4 Engineering tensile stress-strain curves of (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y medium entropy alloys

模量介于55~58 GPa, 远低于Ti6Al4V (110 GPa), 由图5可知, 三种合金相较于传统生物医用β型钛合金, 弹性模量水平接近并拥有良好的力学性能。

表2 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中熵合金的拉伸性能
Table 2 Tensile properties of (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y medium entropy alloys

MEAs	E/GPa	σ _y /MPa	σ _{uts} /MPa	ε _f /%
(HfMo) _{1.5}	55 ± 0.4	781 ± 8	796 ± 5	10 ± 0.2
(HfMo) _{2.5}	57 ± 0.1	843 ± 6	860 ± 6	9 ± 0.3
(HfMo) _{3.5}	58 ± 0.8	927 ± 5	942 ± 6	7 ± 0.2

随着难熔元素Hf和Mo的加入合金呈现强度提高塑性降低的趋势, 对于铸态单固溶相的中熵合金来说, 其高强度来源于固溶强化作用。金属固溶强化源于溶质原子局部应力场与位错应力场之间的弹性相互作用, 而相互作用力的大小会随着原子尺寸失配参数和模量失配参数的增大而增大。因此, 可以认为固溶强化是由原子半径失配和模量失配引起的晶格畸变造成的。Senkov^[16]等最早提出了针对BCC难熔高熵合金的固溶强化理论。根据各个组分的原子尺寸失配和模量失配, 对固溶强化效果进行量化计算。

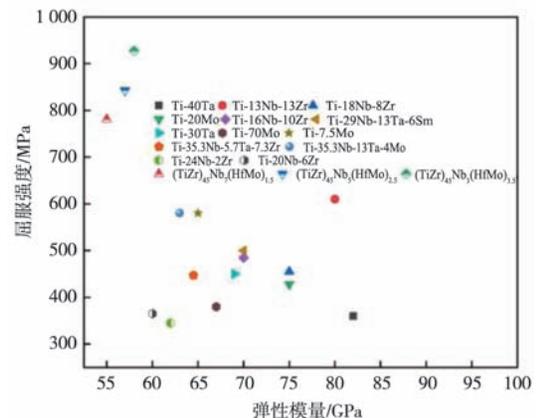


图5 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中熵合金与β钛合金的弹性模量和强度对比

Fig. 5 Comparison of elastic modulus and strength between (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y medium entropy alloys and β titanium alloys

BCC晶格中的每个溶质都有8个近邻原子, 从而形成9个原子簇。在局部浓度等于合金平均浓度的理想情况下, BCC晶胞中心位置中的元素i将平均具有其他元素中每一个的1.8个原子和角位置中的相同元素的0.8个原子。元素i与相邻原子的原子尺寸失配δ_{ai}和模量失配δ_{Gi}为:

$$\delta_{ai} = \frac{9}{8} \sum_j X_j \delta_{aij} \quad (1)$$

$$\delta_{Gi} = \frac{9}{8} \sum_j X_j \delta_{Gij} \quad (2)$$

上述式中 X_j 是合金中j元素的摩尔浓度, 9是BCC晶格中i中心团簇的原子数, 8是与中心原子i相邻的原子数, 而 $\delta_{aij} = 2(r_i - r_j) / (r_i + r_j)$ 是元素i和j的原子尺寸错配, r_i 和 r_j 是元素i、j的原子半径, $\delta_{Gij} = \delta_{Gij} / (1 + |\delta_{Gij}|/2)$ 为原子i和j的模量错配, 其中 $\delta_{Gij} = 2(G_i - G_j) / (G_i + G_j)$ ^[17]。计算所需参数由表3给出。

表3 Ti、Zr、Nb、Hf、Mo的原子半径和剪切模量
Table 3 Atomic radius and shear modulus of Ti, Zr, Nb, Hf and Mo

项目	Ti	Zr	Nb	Hf	Mo
原子半径/pm	141.8	155.1	142.9	154.1	136.3
剪切模量/GPa	45.6	35	59.4	56	125.6

由表4可以得出Zr具有最大的原子尺寸失配值, 但合金中不同元素间原子尺寸失配的相对差值较小。模量失配在不同元素间的表现却相差很大, Mo造成的模

量失配值最大。这是因为构成合金的元素都为难熔元素, 元素之间的原子尺寸差距很小(136.3~155.1 pm), 而剪切模量之间的差异却很大(24.8~123 GPa)。Mo元素的剪切模量为123 GPa, 产生的模量偏差要大于其他元素, 从而产生了较大的有效模量失配, 大幅的提升了合金的屈服强度。

图6是三种 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金的断口形貌。 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_7(\text{HfMo})_{1.5}$ 的断口形貌中观察到大量的韧窝, 并伴随有撕裂脊的生成; 在 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_3(\text{HfMo})_{2.5}$ 中, 韧窝数量明显减少并存在由解理台阶组成的解理面, 两者断裂特征为准解理断裂; $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_3(\text{HfMo})_{3.5}$ 相对于前者没有观察到明显的韧窝, 且出现了涟波花样和解理面, 断裂形式表现为解理断裂的特征, 在断裂机制的影响下, $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_3(\text{HfMo})_{3.5}$ 的拉伸塑性变差只有6%。断口形貌与拉伸应力-应变曲线的变化趋势基本一致。

表4 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金的原子尺寸失配 δ_{ai} 和模量失配 δ_{Gi}
Table 4 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ entropy alloys with atomic size mismatch δ_{ai} and modulus mismatch δ_{Gi}

元素	$(\text{HfMo})_{1.5}$		$(\text{HfMo})_{2.5}$		$(\text{HfMo})_{3.5}$	
	δ_{ai}	δ_{Gi}	δ_{ai}	δ_{Gi}	δ_{ai}	δ_{Gi}
Ti	-0.046 9	0.137 7	-0.047 2	0.141 0	-0.047 5	0.144 2
Zr	0.054 3	-0.238 4	0.053 9	-0.240 6	0.053 6	-0.242 7
Nb	-0.037 9	0.452 9	-0.038 3	0.447 8	-0.038 6	0.442 6
Hf	0.047 0	0.099 7	0.046 6	0.094 9	0.046 3	0.090 0
Mo	-0.091 3	0.807 7	-0.091 7	0.802 3	-0.092 0	0.796 8

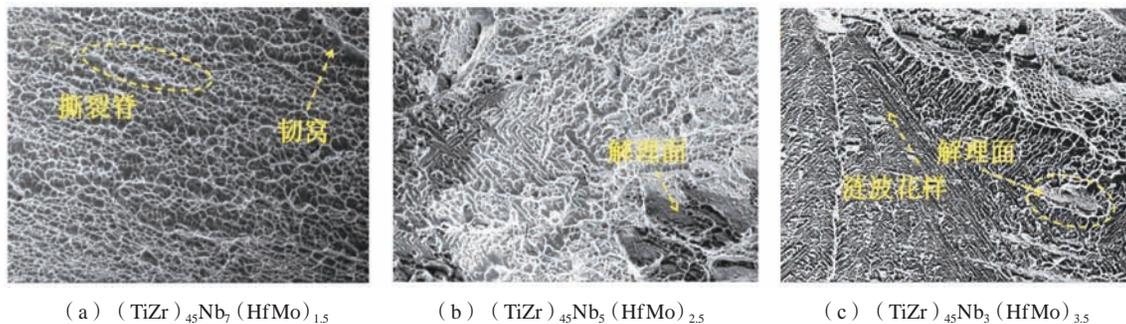


图6 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphologies of $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ medium entropy alloys

2.3 生物耐蚀性测试

为了表征 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中熵合金的生物腐蚀行为, 在磷酸盐缓冲液(PBS溶液)中对三种合金进行了电化学测试。合金出现稳定的钝化电流平台, 表明合金表面生成了一层稳定的钝化膜。动电位极化曲线(图7)中并未观察到类似316L或CoCrMo合金电流密度迅速增加的情况^[18], 没有发生明显的点蚀现象, 表明合金在模拟生理环境溶液中具有较好的耐腐蚀性能, 有利于生物医学应用。

根据Tafel曲线外推法结合CHI660e拟合出相关电化学腐蚀参数, 见表5。三种中熵合金的自腐蚀电位都低于Ti6Al4V, 但自腐蚀电位(E_{corr})只能表明腐蚀发生的倾向, 并不能准确的表征真实的腐蚀情况。腐蚀电流密度(I_{corr})可以表征合金的耐蚀性, I_{corr} 的值越低表明从活化状态到钝化状态的速度越快。与Ti6Al4V对比后发现, 三种中熵合金的 I_{corr} 值更小, 耐蚀性能更加优异, 这可能与合金不同的相组成有关。与本文研究的合金体系不同, Ti6Al4V由 α 和 β 相所组成, 而 α 相所

表5 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中合金的 electrochemical corrosion parameters
Table 5 Electrochemical corrosion parameters of (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y medium entropy alloys

合金	E_{corr}/V	$I_{corr}/(\times 10^{-7} \mu A \cdot cm^{-2})$
(TiZr) ₄₅ Nb ₇ (HfMo) _{1.5}	-0.932	3.295
(TiZr) ₄₅ Nb ₅ (HfMo) _{2.5}	-0.835	5.504
(TiZr) ₄₅ Nb ₃ (HfMo) _{3.5}	-0.776	6.769
Ti6Al4V	-0.495	7.566

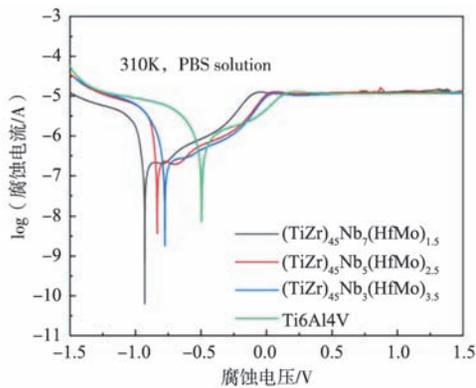


图7 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中合金的动电位极化曲线
Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y medium entropy alloys

生成的氧化膜中含有更多的热力学稳定性差的Al₂O₃, 相对于β相表现出更差的耐蚀性^[19]; 化学活性不同的α相和β相所形成的微电偶腐蚀也是诱发腐蚀的主要原因之一^[20]。此外, 随着Hf和Mo元素的增加合金腐蚀电流密度逐渐增大。

(TiZr)₄₅Nb₃(HfMo)_{3.5}中合金的高分辨去卷积谱线(特征谱), 如图8所示。Ti元素的特征谱由Ti⁴⁺2p^{3/2}和Ti⁴⁺2p^{1/2}组成, Zr、Hf和Mo元素与前者类似。上述特征谱中没有发现纯金属态元素的存在, 说明在浸泡过程中Ti、Zr、Hf、Mo元素发生水解反应生成了

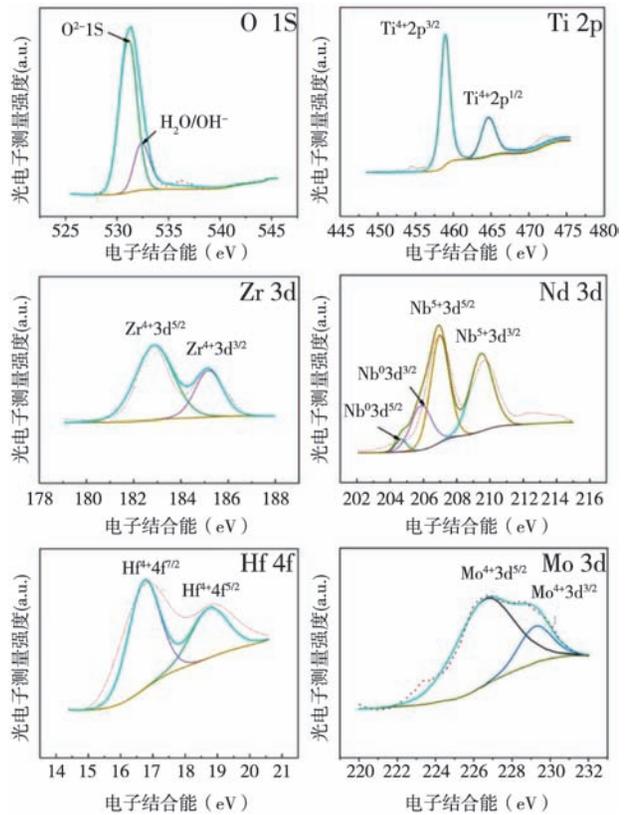
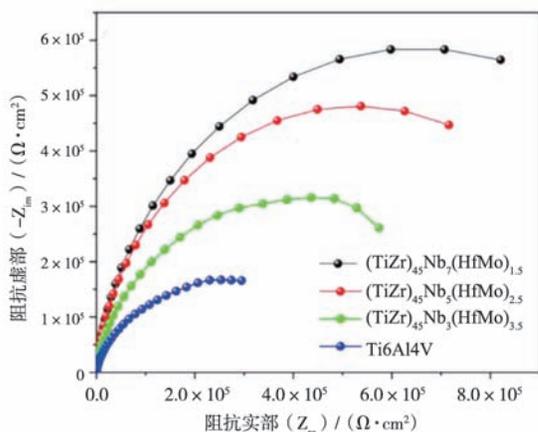


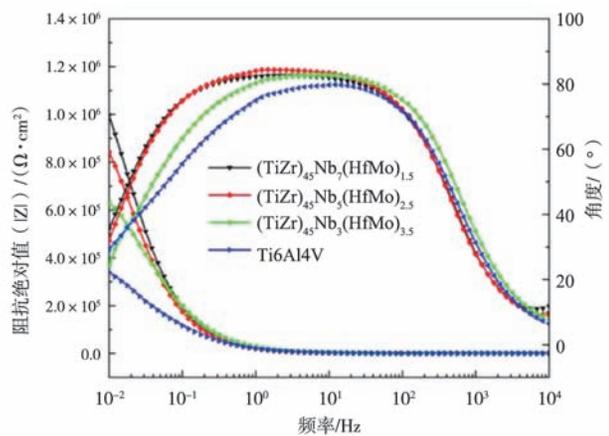
图8 (TiZr)₄₅Nb₃(HfMo)_{3.5}中合金的XPS特征谱线
Fig. 8 XPS characteristic lines of (TiZr)₄₅Nb₃(HfMo)_{3.5} medium entropy alloys

氧化物TiO₂、ZrO₂、HfO₂和MoO₂。Nb元素在特征谱中不仅检测到了氧化物的存在, 同时也检测到了金属态Nb。金属态元素信号的出现可能是因为表面氧化膜较薄, 基体的光电子信号可以穿过较薄的氧化膜而被收集到; 也可能是因为金属表面钝化膜生成不完全, 其中包含了金属态的合金元素^[21]。

合金表面发生的电化学过程是一个复杂的过程。



(a) Nyquist图



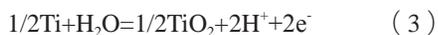
(b) Bode图

图9 (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y中合金在PBS溶液中的EIS
Fig. 9 EIS of (TiZr)₄₅Nb_x(HfMo)_y medium entropy alloy in PBS solution

电化学阻抗测试提供了发生在表面上的电化学过程的更多细节。如图9a所示,所有合金的Nyquist图均为相似的半圆弧形,这一特征与非均匀表面上电荷转移和扩散机理相关^[22]。容抗弧的半径与阻抗的绝对值相关,半径越大说明其溶解阻力越大。随着Hf和Mo的添加,圆弧半径呈缩小趋势,合金耐蚀性逐步减弱。

在图9b中,由于溶液电阻的影响,合金在高频区($10^4\sim 10^3$ Hz)内阻抗值几乎保持在 $2 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右不变;在中频区和低频区($10^3\sim 10^2$ Hz),合金的阻抗值随频率的降低呈线性增加趋势,表现与电容相似的特性。合金在终止频率(10^2 Hz)出现了最高阻抗值。从相位角与频率的变化关系可以得知,最大相位角均超过 80° 并集中在中频区,最大相位角和相应的频率范围随着Hf、Mo含量的增加而减小,表明钝化膜的稳定性和致密度受到了负面影响。

由极化曲线和EIS图可以得到,随着Hf和Mo含量的增加,合金的耐蚀性呈下降趋势。从热力学的角度出发,外层界面的钝化膜稳定性取决于各自氧化物的稳定性($\Delta_f G_m^\theta$)。但是,由于水分子分解向内部扩散氧离子,导致钝化膜不同界面中的实际氧离子浓度是不同的。合金/钝化膜界面处的氧离子供应并不充足,而溶液/钝化膜界面氧离子供应充足。因而在溶液/钝化膜界面需要对氧化反应进行归一化处理^[23]。以Ti为例,将氧化反应归一化后可以表示为^[24]:



由表6可以得到:溶解速度从大到小顺序为: $\text{MoO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{HfO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5$ 。 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中合金的钝化膜中因 MoO_2 含量增多,而较为稳定的 Nb_2O_5 的含量减少,提高了溶液/钝化膜界面处的阳离子

表6 各元素生成氧化物的吉布斯自由能
Table 6 Gibbs free energies of oxides formed by each element

氧化物	$\Delta_f G_m^\theta$ (kJ · mol ⁻¹)
TiO ₂	-888.8
ZrO ₂	-1 100.6
Nb ₂ O ₅	-1 765.8
HfO ₂	-1 133.54
MoO ₂	-533

释放速率。根据点缺陷破坏机制^[25],在氯离子的作用下,膜上会产生更多的阳离子空位和氧空位对。这将促进钝化膜中点缺陷的增加,从而降低腐蚀抗性。

3 结论

(1) 所有 $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中合金都呈现出具有树枝晶形态的单相BCC结构。在枝晶间区域Ti、Zr出现微量偏析,Hf、Nb、Mo、Ta元素主要富集在枝晶上。

(2) 依据高熵合金固溶强化理论计算后发现,Mo造成模量失配最大,因此对合金强度的提升更加明显。合金强度由781 MPa提升至927 MPa。拉伸断裂机制由韧脆混合断裂转变为脆性断裂。

(3) $(\text{TiZr})_{45}\text{Nb}_x(\text{HfMo})_y$ 中合金的弹性模量远低于Ti6Al4V,与 β 钛合金相当,且拥有更优异的力学性能。

(4) 三种合金在PBS溶液中没有发生点蚀,耐蚀性优于Ti6Al4V。随Mo的含量的提高,钝化膜中稳定氧化物 Nb_2O_5 的含量减少,合金耐蚀性逐渐下降。

参考文献:

- [1] PARK J B, FUNG Y C. Biomaterials, an introduction [J]. Journal of Biomechanical Engineering, 1980, 102 (2): 161.
- [2] SCHATZKER J, TILE M, SCHATZKER J. Principles of internal fixation [J]. The Rationale of Operative Fracture Care, 2005: 3-31.
- [3] BLACKWOOD D J. Biomaterials: past successes and future problems [J]. Corrosion Reviews, 2003, 21 (2-3): 97-124.
- [4] RAMSDEN J J, ALLEN D M, STEPHENSON D J, et al. The design and manufacture of biomedical surfaces [J]. CIRP Annals, 2007, 56 (2): 687-711.
- [5] ZHANG L C, CHEN L Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect [J]. Advanced Engineering Materials, 2019, 21 (4): 1801215.
- [6] 李军, 魏建华, 张玉梅, 等. 新型医用钛合金生物相容性评价 [J]. 实用口腔医学杂志, 2010, 26 (5): 636-640.
- [7] NAG S, BANERJEE R, FRASER H L. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti-Nb-Zr-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe and Ti-15Mo biocompatible alloys [J]. Materials Science and Engineering: C, 2005, 25 (3): 357-362.
- [8] SEMLITSCH M F, WEBER H, STREICHER R M, et al. Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy [J]. Biomaterials, 1992, 13 (11): 781-788.
- [9] WELLS M G H, ROOPCHAND B, MONTGOMERY J S, et al. Titanium applications and R&D for army ground systems [J]. Non-Aerospace Applications of Titanium, 1998: 289-296.
- [10] YE H J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6 (5): 299-303.

- [11] MIRACLE D B, SENKOV O N. A critical review of high entropy alloys and related concepts [J]. *Acta Materialia*, 2017, 122: 448–511.
- [12] ZHANG W, LIAW P K, ZHANG Y. Science and technology in high-entropy alloys [J]. *Sci. China Mater*, 2018, 61 (1): 2–22.
- [13] 牛利冲, 李杰, 赵思杰, 等. FeCoNiCrMn系高熵合金变形机制的研究进展 [J]. *中国有色金属学报*, 2022, 32 (8): 2316–2326.
- [14] HUA N, WANG W, WANG Q, et al. Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti-Zr-Nb-Ta-Mo high entropy alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 861: 157997.
- [15] JUAN C C, TSAI M H, TSAI C W, et al. Simultaneously increasing the strength and ductility of a refractory high-entropy alloy via grain refining [J]. *Materials Letters*, 2016, 184: 200–203.
- [16] SENKOV O N, SCOTT J M, SENKOVA S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509 (20): 6043–6048.
- [17] MOTALLEBZADEH A, PEIGHAMBARDUST N S, SHEIKH S, et al. Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and $Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5}$ refractory high-entropy alloys for biomedical applications [J]. *Intermetallics*, 2019, 113: 106572.
- [18] SHI Y, YANG B, XIE X, et al. Corrosion of $Al_3CoCrFeNi$ high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior [J]. *Corrosion Science*, 2017, 119: 33–45.
- [19] GUO W Y, SUN J, WU J S. Electrochemical and XPS studies of corrosion behavior of Ti-23Nb-0.7 Ta-2Zr-O alloy in Ringer's solution [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113 (2–3): 816–820.
- [20] SU B, WANG B, LUO L, et al. Effect of zirconium content on the microstructure and corrosion behavior of as-cast Ti-Al-Nb-Zr-Mo alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 15: 4896–4913.
- [21] Surface analysis: the principal techniques [M]. John Wiley & Sons, 2011.
- [22] SONG Q T, XU J. ($TiZrNbTa$)₉₀Mo₁₀ high-entropy alloy: electrochemical behavior and passive film characterization under exposure to Ringer's solution [J]. *Corrosion Science*, 2020, 167: 108513.
- [23] RANGLES J E B. Kinetics of rapid electrode reactions [J]. *Discussions of the Faraday Society*, 1947 (1): 11–19.
- [24] YANG W, LIU Y, PANG S, et al. Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy [J]. *Intermetallics*, 2020, 124: 106845.
- [25] MACDONALD D D. The history of the point defect model for the passive state: a brief review of film growth aspects [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (4): 1761–1772.

Microstructure and Properties of Biomedical $(TiZr)_{45}Nb_x(HfMo)_y$ Medium Entropy Alloys

ZHANG Guo-feng¹, ZHU Dan-dan¹, YANG Mao-gong¹, LONG Ping¹, HU Shi-wen^{1,2}, LIU De-xue^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

Abstract:

In order to explore the potential of titanium-based BCC refractory medium entropy alloys as biomedical materials, three types of cast biomedical $(TiZr)_{45}Nb_x(HfMo)_y$ mesoentropic alloys ($x=7, 5, 3$; $y=1.5, 2.5, 3.5$) were prepared by vacuum arc melting and characterized in details for their organization, mechanical properties and biological corrosion resistance. The results show that the three medium entropy alloys all exhibit a single-phase BCC structure with dendritic morphology. While maintaining a low elastic modulus (55–58 GPa), the yield strength of the alloy increased from 781 MPa to 927 MPa due to the solid solution strengthening caused by the modulus mismatch of Mo. No pitting corrosion occurred in PBS solution, but the corrosion resistance decreased with the increase of Mo content.

Key words:

biomedical; medium entropy alloy; mechanical properties; corrosion behavior