

微弧氧化对选区激光熔化多孔 Ti6Al4V 力学性能的影响

项一侯^{1,2}, 唐立威^{1,2}, 王景辉^{1,2}, 吴国龙^{1,2}, 张群莉^{1,2}, 姚建华^{1,2*}

(1. 浙江工业大学 a. 激光先进制造研究院 b. 机械工程学院, 杭州 310023;

2. 特种装备制造与先进加工技术教育部/浙江省重点实验室, 杭州 310023)

摘要: **目的** 探究多孔 Ti6Al4V 经过微弧氧化 (MAO) 表面改性后力学性能的变化规律。**方法** 采用选区激光熔化 (Selective Laser Melting, SLM) 制备了相对密度分别为 0.30、0.38、0.47 的多孔 Ti6Al4V 点阵材料, 利用表面化学抛光预处理和 MAO 工艺在其表面制备 MAO 膜层, 再通过显微观察和单轴压缩试验分析其微观形貌和力学性能。**结果** 经过表面化学抛光预处理和 MAO 之后的多级多孔 Ti6Al4V 表面 MAO 膜层的孔径大小与脉冲电压及氧化时间呈正相关, 膜层厚度和膜层中的钙磷原子比与氧化时间均呈现正相关关系, 且在 350 V 脉冲电压和 10 min 氧化时间条件下制备的膜层最为均匀。MAO 前后多孔 Ti6Al4V 的压缩应力-应变曲线基本一致, 两者的弹性模量和屈服强度均随相对密度的增加而提高。与 G-A 方程计算的理论值相比, 实测的弹性模量略有下降, 但不显著, 这可能是因为多孔 Ti6Al4V 在 SLM 成形过程中由于快速加热和冷却导致残余应力的产生, 从而导致其弹性模量减小。同时由于 SLM 成形的多孔 Ti6Al4V 点阵材料中的孔隙壁可能低于理论预测中所假设的值, 这会使得孔隙壁在加载过程中发生变形或破坏, 这也会导致材料整体弹性模量的降低。而实测的屈服强度高于 G-A 方程计算的理论值, 这可能是由于 SLM 成形多孔 Ti6Al4V 点阵材料的孔隙结构相较于 G-A 方程的理论模型更加规则。此外, 在对数坐标中, MAO 前后的屈服强度与弹性模量呈强正比关系, 斜率分别为 1.10 和 1.18, 十分趋近于 G-A 方程的理论值。这亦表明 MAO 对多孔 Ti6Al4V 的整体力学性能影响有限。**结论** 脉冲电压为 350 V、氧化时间为 10 min 条件下 MAO 工艺所制备的膜层最为均匀, 同时 MAO 对 SLM 成形多孔 Ti6Al4V 点阵材料的总体力学性能影响有限。

关键词: 微弧氧化; 选区激光熔化; 多级多孔 Ti6Al4V; 点阵材料; 相对密度; 力学性能

中图分类号: TG174.442 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)13-0084-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.13.009

Effect of Micro-arc Oxidation on the Mechanical Properties of Hierarchical Porous Ti6Al4V Prepared by Selective Laser Melting

XIANG Yihou^{1,2}, TANG Liwei^{1,2}, WANG Jinghui^{1,2}, WU Guolong^{1,2}, ZHANG Qunli^{1,2}, YAO Jianhua^{1,2*}

(1. a. Institute of Laser Advanced Manufacturing, b. College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China; 2. Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Manufacturing Technology, Ministry of Education and Zhejiang Province, Hangzhou 310023, China)

收稿日期: 2024-03-11; 修订日期: 2024-04-26

Received: 2024-03-11; **Revised:** 2024-04-26

基金项目: 国家基金区创重点 (U22A20199); 装备预研教育部联合基金项目 (8091B022215); 国家基金联合一般项目 (U2130122)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (U22A20199); Equipment Pre-research Joint Fund Project of the Ministry of Education (8091B022215); The National Natural Science Foundation of China (U2130122)

引文格式: 项一侯, 唐立威, 王景辉, 等. 微弧氧化对选区激光熔化多孔 Ti6Al4V 力学性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(13): 84-95.

XIANG Yihou, TANG Liwei, WANG Jinghui, et al. Effect of Micro-arc Oxidation on the Mechanical Properties of Hierarchical Porous Ti6Al4V Prepared by Selective Laser Melting[J]. Surface Technology, 2024, 53(13): 84-95.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: The work aims to investigate the change rule of mechanical properties of porous Ti6Al4V after surface modification through micro-arc oxidation (MAO). In this research, porous Ti6Al4V lattice materials with relative densities of 0.30, 0.38, and 0.47 were prepared by selective laser melting (SLM). The surface was pre-treated by chemical polishing and then the MAO film layer was formed on the surface by the MAO process, and then the microscopic morphology and mechanical properties were analyzed by microscopic observation and uniaxial compression test.

The surface chemical polishing pretreatment of porous Ti6Al4V was carried out by Kroll's reagent for 50 minutes to remove the residual unfused powder particles on the surface of porous Ti6Al4V, not causing acid etching of porous Ti6Al4V pillars, and the pore size of the MAO film layer on the surface of hierarchical porous Ti6Al4V after MAO was positively correlated with the pulse voltage and oxidation time, and the thickness of the MAO film layer was positively correlated with the oxidation time. The growth rate of the film layer thickness increased rapidly at first and then slowed down.

With the prolongation of the micro-arc oxidation time, the ratio of calcium and phosphorus atoms in the MAO film layer started to increase, and then tended to be stable, as the deposition and transformation of Ca, P compounds basically reached equilibrium, while the atomic ratio of calcium to phosphorus continued to rise, with the rate of increase gradually slowing down. The film layer prepared under the conditions of 350 V pulse voltage and 10 minutes of oxidation time was the most homogeneous. The compressive stress-strain curves of porous Ti6Al4V before and after MAO were basically the same, and the elastic modulus and the yield strength of the two both increased with the increase of the relative density. Compared to the theoretical values calculated by the G-A equation, the measured elastic modulus decreased slightly but not significantly, which might be attributed to the reduction of the elastic modulus of porous Ti6Al4V due to the generation of residual stresses caused by rapid heating and cooling during the SLM forming process, and also due to the fact that the pore wall in the formed porous Ti6Al4V lattice material might be lower than the value assumed in the theoretical predictions. This would cause the pore walls to deform or break down during the loading process, leading to a decrease in the overall modulus of elasticity of the material. The measured yield strength was on the higher side than the theoretical value calculated by the G-A equation, which might be due to the more regular pore structure of the SLM formed porous Ti6Al4V lattice materials compared to the theoretical model of the G-A equation. In addition, in logarithmic coordinates, the yield strength and elastic modulus before and after MAO showed a strong positive relationship, with slopes of 1.10 and 1.18, respectively, which were very close to the theoretical values of G-A equation. This also indicated that the overall effect of MAO on the mechanical properties of porous Ti6Al4V was limited.

Under the conditions of 350 V pulse voltage and 10 minutes of oxidation time, the MAO process contributes the most homogeneous MAO film layer. Moreover, the impact of MAO on the mechanical properties of SLM formed porous Ti6Al4V lattice materials is found to be minimal.

KEY WORDS: micro-arc oxidation; selective laser melting; hierarchical porous Ti6Al4V; lattice materials; relative density; mechanical property

Ti6Al4V 合金以其低密度 (约为高温合金和钢的 50%)、高比强度 (相当于不锈钢的 3.5 倍)、低热膨胀系数 (约为 $8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 以及高人体亲和性等出色特性而在医疗领域得到广泛关注^[1-2]。然而, 致密 Ti6Al4V 合金植入体的弹性模量为 90~110 GPa, 远远超过人体皮质骨的弹性模量范围 (仅为 1~29 GPa^[3-4]), 若直接应用这种合金植入体可能导致严重的“应力屏蔽”效应^[5]。为了解决这一问题, 研究人员采用多孔结构的 Ti6Al4V 植入物, 其可以有效地调整 Ti6Al4V 材料的弹性模量, 从而减轻“应力屏蔽”效应。与此同时, 多孔结构提供了更大的表面积, 这为骨细胞的生长和组织再生提供了更多的场所, 增强了其骨结合能力^[6]。

由于体心立方结构所具有的特定属性, 例如晶格的均匀排列以及较高的对称性, 这些特征为孔洞的均

匀分布和一致性提供了结构上的基础。体心立方结构中, 每个原子都被周围的原子均匀地包围, 这种几何对称性有助于模拟骨组织的结构, 并为细胞提供适宜的附着和生长环境。与其他结构相比, 体心立方结构具有较高的堆积密度和均匀的晶格分布, 这有助于实现更好的力学性能匹配和均匀的孔隙率分布。此外, 体心立方结构的对称性也有助于在制造过程中控制孔洞的形状和大小, 从而优化植入物的生物相容性和力学性能。

然而, 多孔 Ti6Al4V 的表面化学性质与骨组织存在差异, 这会导致其缺乏生物活性, 从而难以与人体组织形成强有力的化学性结合。因此, 对多孔 Ti6Al4V 进行表面改性对于增强植入体和骨组织的结合具有重要意义^[7]。Nguyen 等^[8]通过溶胶-凝胶法

在 Ti6Al4V 合金表面制备磷酸钙涂层,并将其植入到兔子的胫骨内,经过两周的观察发现该植入体与骨组织相容良好且其向内生长面积有显著增加的趋势。该方法制备过程简单,需要较低制备温度,膜层的纯度高。然而其加工过程持续时间久,凝胶在干燥过程中极易产生开裂现象。Civantos 等^[9]研究了氢氟酸蚀刻时间对多孔钛支架体外细胞行为的影响。研究发现蚀刻表面改性使多孔钛表面的粗糙度增加,与孔壁的亲和力提高,但其难以控制材料的表面形貌,同时可能会对材料造成损伤,降低材料的强度。Wang 等^[10]采用氢氧化钠溶液对多孔 TiNbZr 合金进行加热处理,随后将试样浸入模拟体液中培养,结果显示,合成钙、磷材料对骨整合效果有明显的提升。化学浸渍方法操作简单,对于有机涂层促进成骨时效果良好,但涂层与基体结合性不强,容易在循环负载作用下断裂脱落,从而影响治疗效果。Ozhukil Kollath 等^[11]以丁醇为溶剂,在直流电场和交流电场下对羟基磷灰石粉末在钛板上进行电泳沉积。结果表明,与直流电相比,使用交流电时,厚度相似的样品具有更高的晶粒密度。这种简单而新颖的测试证明了交流电下的电泳沉积能够从非水介质中获得更均匀致密且裂纹更少的羟基磷灰石涂层。

传统钛合金的表面改性方法通常需要高成本和长时间才能完成,其次,传统方法产生的涂层往往不是原位生长,这就导致其结合强度较低。此外,传统表面改性方法在制备涂层时可能破坏成形件的原有结构,从而导致涂层原有的物理化学特性发生改变进而降低其生物相容性。因此,由传统钛合金表面改性技术制备的生物陶瓷膜层并不具备理想的效果。

本文选用的表面改性方法是电化学处理中的微弧氧化(MAO),不同于其他电化学处理,MAO 既可以实现对复杂几何形状零件的有效表面处理,又能制备性能优异的表面膜层,目前已被广泛应用于增材制造(AM)领域的表面处理。试验结合了选区激光熔化(SLM)与 MAO 工艺,SLM 基于“离散+堆积”的原理,通常用于制造具有内部复杂结构的异形金属零件^[12],具备设计与制造自由度高、能够快速制造任

意复杂几何形状零件的优势^[13],而 MAO 技术能够在多孔 Ti6Al4V 植入体表面形成一层活性陶瓷涂层。许多研究者已经对 MAO 技术的生物活性展开了深入研究,经过 MAO 工艺制备的微纳结构涂层不仅有助于提升植入体的生物相容性^[14-15],而且能有效抑制菌类感染^[16]。

尽管 SLM 与 MAO 两项技术在材料表面处理领域取得显著成就,但是就 MAO 工艺对多孔 Ti6Al4V 力学性能的影响而言,目前的研究仍有欠缺。解答这一问题对于深化这些材料在医学领域中应用的理解,以及为植入体的设计和制备提供更为精准的指导,具有重要的科学和实际价值。因此,本研究旨在深入探讨 MAO 对多孔 Ti6Al4V 力学性能的潜在影响。

1 试验方法

1.1 SLM 成形多孔 Ti6Al4V

SLM 所使用的试验装置为德国 SOLUTIONS 公司生产的 SLM280 型号选区激光熔化设备。金属粉末的选用为西安欧中公司生产的 Ti6Al4V ELI 粉末,其微观形貌如图 1 所示。金属粉末呈规则的球形,其粒径分布范围为 15~45 μm ,理论密度为 4.43 g/cm^3 ^[17]。关于金属粉末的详细成分比例可见表 1。多孔 Ti6Al4V 的成形结构借鉴体心立方结构(如图 2 所示),通过改变杆件的长径比来改变成形件的相对密度。在试验过程中,氩气被采用作为保护气体,而试样基板选择使用钛基板。选区激光熔化采用往复扫描策略,图 3 为往复扫描策略的示意图,制备过程中,使用激光功率为 400 W、扫描速度为 1.5 m/s、层厚为 30 μm 、扫描间距为 120 μm 的制备参数。成形多孔 Ti6Al4V 的相对密度按照式(1)进行计算。

$$\varphi_p = \frac{m_p}{V_p \cdot \rho_0} \quad (1)$$

式中: ρ_0 为全致密材料的密度, $\rho_0=4.43 \text{ g}/\text{cm}^3$; m_p 为多孔 Ti6Al4V 的实际质量; φ_p 为多孔 Ti6Al4V 的相对密度; V_p 为多孔 Ti6Al4V 的体积。

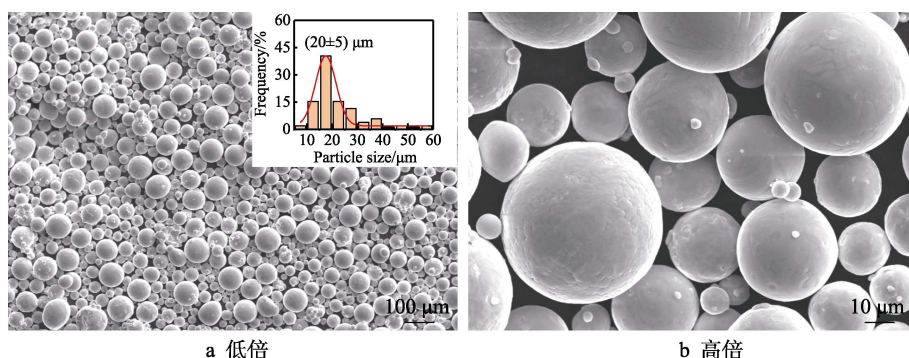


图 1 Ti6Al4V 合金粉末形貌

Fig.1 Morphology of Ti6Al4V alloy powder: a) low magnification; b) high magnification

表 1 Ti6Al4V ELI 钛合金粉末化学成分
Tab.1 Chemical composition of Ti6Al4V ELI alloy powder

wt. %						
Al	V	Fe	C	N	H	Ti
5.5-6.75	3.4-4.5	0.3	0.08	0.05	0.015	Bal.

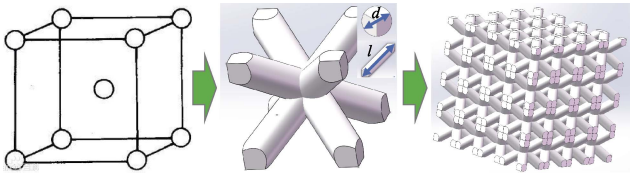


图 2 体心立方结构及成形件
Fig.2 Body-centered cubic structures and molded parts

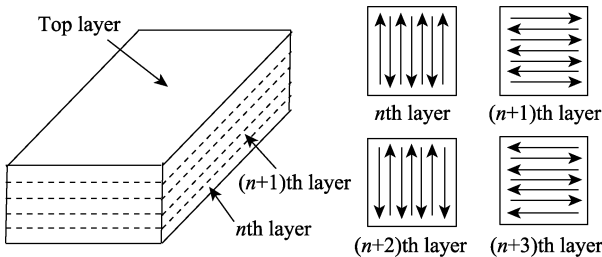


图 3 往复扫描策略示意图
Fig.3 Schematic diagram of the reciprocal scanning strategy

1.2 多孔 Ti6Al4V 的抛光

由于 SLM 成形的多孔 Ti6Al4V 表面黏附大量未熔融粉末颗粒, 为了优化表面特性便于后续 MAO 制备表面膜层, 采用 Kroll 溶液进行化学抛光。该溶液由氢氟酸 (AR, 质量分数为 40%, 由安耐吉生产)、硝酸 (AR, 质量分数为 65%~68%, 由上海泰坦科技股份有限公司生产) 和去离子水按照体积比 1 : 2 : 50 的比例混合而成。将 SLM 制备的多孔 Ti6Al4V 材料浸泡于 Kroll 溶液中进行化学抛光处理, 浸泡时间分别为 5、10、20、40、50、60 min。

1.3 多孔 Ti6Al4V 的微弧氧化

采用最佳化学抛光工艺处理多孔 Ti6Al4V 后, 对其进行超声清洗并自然风干, 再 MAO 以制备表面膜层。MAO 试验中所采用的设备由哈尔滨迪思数控设备有限责任公司制造, 型号为 DSM301M, 该设备配有搅拌器和冷却液。搅拌器是为了保证电解液成分在 MAO 过程中的均匀性并防止沉淀团聚。在加工过程中, 多孔 Ti6Al4V 被设为阳极, 而不锈钢槽则作为阴极。

本文采用以 0.1 mol/L 一水合醋酸钙 (AR, 纯度 98%, 由阿拉丁生产) 和 0.06 mol/L 磷酸氢二钠 (AR, 纯度 98%, 由广东光华科技股份有限公司生产) 为主的电解液。为了调节电解液的 pH 值至 12~13 之间, 添加适量的氢氧化钠 (AR, 纯度 96%, 片状, 由麦

克林生产)。在 MAO 电工艺参数上, 设定脉冲频率为 500 Hz, 占空比为 40%, 设定脉冲电压为 300 V 和 350 V, 氧化时间分别为 5、10、20 min。

1.4 多孔 Ti6Al4V 的形貌表征

采用场发射扫描电子显微镜 (SIGMA 型) 对涂层的表面膜层进行观察并研究其孔洞分布, 并利用 Image-Pro plus 软件测量表面膜层的孔径大小。在对微弧氧化膜层进行分析时, 采用扫描电子显微镜配备的能谱仪 (EDS) 进行深入研究。通过该技术, 对微弧氧化膜层的截面结构及其元素组成进行详细的表征。在元素组成的统计分析中, 采用选区的面扫描策略, 以确保数据的代表性。为了获得更为全面的信息, 每个样品均在 3 个不同的面上进行扫描。

1.5 力学性能测试

制备多组相同工艺参数但具有不同相对密度的试样, 并在其中一半试样上进行化学抛光处理, 另一半试样在经过化学抛光后进行 MAO。通过使用电子万能试验机 (MTS CMT4204, 由美国 SANS 公司制造) 对 MAO 前后具有不同孔隙率的多孔 Ti6Al4V 试样进行压缩测试。

采用 Gibson-Ashby 模型^[14]预测多孔 Ti6Al4V 合金弹性模量与屈服强度, 其公式为:

$$E_p = E_0 \cdot C_1 \cdot \varphi_p^{n_1}$$
(2)

$$\sigma_p = \sigma_0 \cdot C_2 \cdot \varphi_p^{n_2}$$
(3)

式中: E_p 为多孔 Ti6Al4V 合金的弹性模量; E_0 为实体 Ti6Al4V 合金材料的理论弹性模量; σ_p 为多孔 Ti6Al4V 合金的屈服强度; σ_0 为实体 Ti6Al4V 合金材料的理论屈服强度; C_1 、 C_2 、 n_1 、 n_2 为常数。SLM 成形 Ti6Al4V 合金的弹性模量和屈服强度分别为 110 GPa 和 990 MPa^[17-18], 常数 C_1 和 C_2 分别为 0.145 3 和 0.574 6^[19], 指数因子 n_1 、 n_2 分别取值 2.0 和 1.9^[19]。

2 结果与分析

2.1 多孔 Ti6Al4V 的基体打印以及化学抛光

孔径在 100~500 μm 范围内的多孔支架对于骨组织生长是非常有利的^[20-22], 在这个孔径范围内, 支架能够为细胞提供足够的空间进行黏附、增殖和分化, 同时允许血管和营养物质渗透, 这对于骨组织的再生和修复至关重要。而本文的孔洞直径分别为 230、500、200 μm, 都在取值范围内。图 4 为 SLM 成形的多孔 Ti6Al4V 合金基体实物图, 从左至右的相对密度按照理论公式计算分别为 0.38、0.47、0.30。

众所周知, 成形件表面若黏附大量粉末颗粒, 那么这些粉末颗粒会对成形件的相关性能造成严重影响, 而传统的机加工表面改性技术仅能去除成形件表

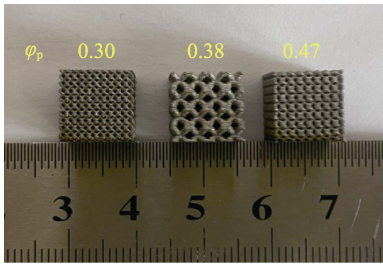


图 4 SLM 成形的多孔 Ti6Al4V
Fig.4 SLM molded porous Ti6Al4V

面黏附的粉末颗粒,却无法对复杂成形件内部的粉末颗粒进行有效改性。因此本文选择化学抛光来去除黏附在成形件表面的未熔融粉末颗粒。

图 5c~e 展示了在 Kroll 溶液中浸泡 20、40、50 min 后的多孔 Ti6Al4V 表面形貌。随着浸泡时间的延长,表面上的未熔融粉末颗粒逐渐减少。当浸泡时间达到 50 min 时,多孔 Ti6Al4V 表面的未熔融粉末颗粒完全被去除,而在表面产生的微小凹痕是由于化学抛光去除了 SLM 过程中粉末黏附产生的突出颗粒所致^[23]。

继续在 Kroll 溶液中进行化学抛光(如图 5f 所示)会导致 Kroll 溶液的酸蚀,进而降低其承载能力。因此,试验中最优化的化学抛光时间为 50 min。化学抛光前后的实际密度和理论密度数据见表 2,从中可以看出,经过化学抛光处理后,多孔 Ti6Al4V 合金的密度降低了 0.1~0.2 g/cm³。

表 2 多孔 Ti6Al4V 合金化学抛光前后的实际密度以及理论密度

Tab.2 Actual and theoretical densities of porous Ti6Al4V alloys before and after chemical polishing

State	Actual density/(g·cm ⁻³)			Relative density			Theoretical density/(g·cm ⁻³)
	230 μm	500 μm	200 μm	230 μm	500 μm	200 μm	
Before chemical polishing	1.49	1.86	2.21	0.34	0.42	0.50	4.43
After chemical polishing	1.32	1.70	2.08	0.30	0.38	0.47	

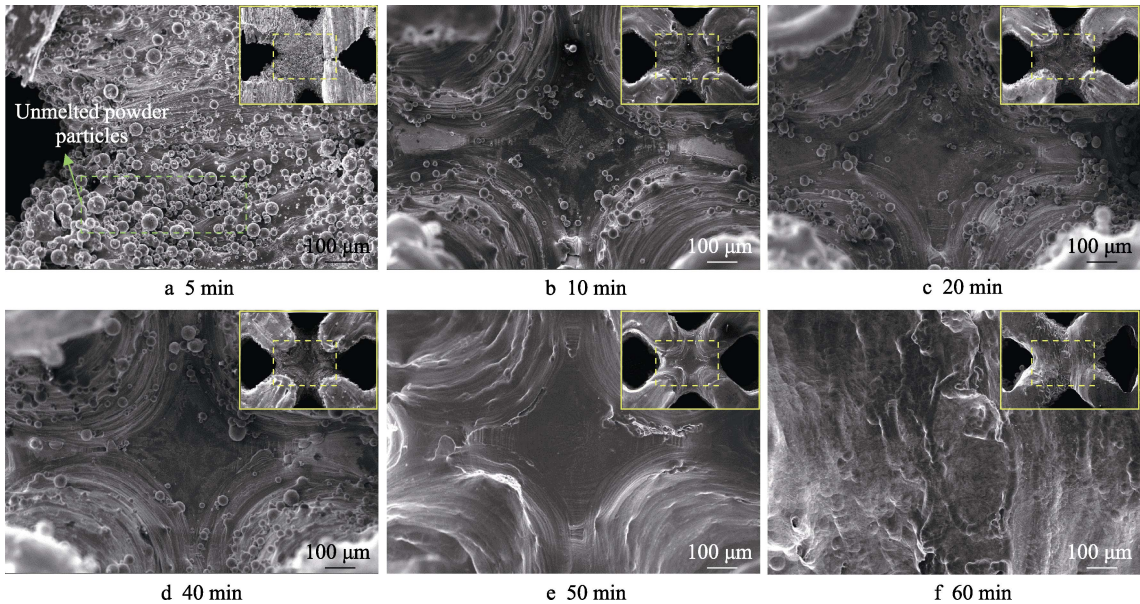


图 5 不同化学抛光时长的基体表面粉末附着情况

Fig.5 Powder adhesion situation on the substrate surface for different chemical polishing time

2.2 脉冲电压与氧化时间对微弧氧化膜层表面形貌的影响

影响微弧氧化成膜的主要因素为电解液成分、电参数和氧化时间。本文首先探讨了不同脉冲电压和氧化时间对氧化膜层表面形貌以及孔径尺寸的影响,进而分析了氧化时间对氧化膜元素含量以及厚度的影响。试样在进行了 50 min 化学抛光后,对其进行 MAO 处理。图 6 展示了试样在不同脉冲电压条件下多孔 Ti6Al4V 膜层表面的状态演变以及膜层孔径尺寸的统计图。当脉冲电压为 300 V 时(见图 6a~c),MAO 过程中试样表面产生弧光,随着氧化时间的延长,表面膜层逐渐形成孔洞,但 5 min 时表面孔洞数量较少,同时孔径仅有 (0.4±0.1) μm。当氧化时达到 10 min 时,表面微孔数量增多,且孔径尺寸也略大于 5 min 时的尺寸,当氧化时长为 20 min 时(如图 6c 所示),可以观察到膜层表面微孔数量少于 10 min 时的数量但孔径尺寸大于 10 min 时的尺寸。

当脉冲电压增至 350 V 时,在图 6d 中,能观察到相同氧化时长下较 300 V 更多的微孔以及更大的孔径尺寸,微孔呈现类似火山状的凸起,这是由于基体熔融物通过微孔喷射出来,并沉积在微孔周围,从而形成了火山状的形貌。当氧化时长增加时(图 6d~f),多孔 Ti6Al4V 膜层表面的孔洞尺寸呈现

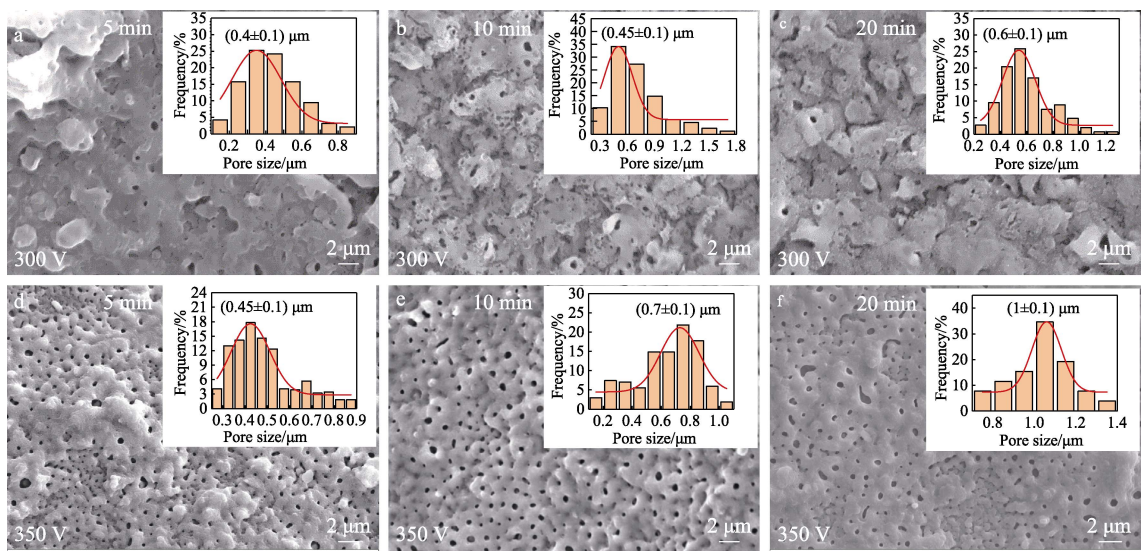


图 6 多孔 Ti6Al4V 不同脉冲电压及氧化时间下氧化膜层表面的状态图
Fig.6 Stage diagram of the oxide film layer of porous Ti6Al4V under different voltage and oxidation time

持续增大的趋势。值得注意的是,随着氧化时间的延长,孔洞的整体数量呈现先上升后下降的趋势。此外,在相同氧化时长的条件下,350 V 脉冲电压条件下的平均孔径大于 300 V 脉冲电压条件下的平均孔径。这种现象的解释在于,在高电压和长氧化时间的条件下,基体熔融物的生成随着较高能量输入而增加,导致小尺寸的微孔被堵塞,留下较大的孔洞^[24]。因此,脉冲电压和氧化时间的协同作用影响了多孔 Ti6Al4V 膜层的孔洞形貌,为进一步理解和优化多孔结构的形成提供了重要的试验观察和分析依据。

而且较大的孔洞有利于细胞的侵入和生长,其提供了更大的表面积和更多的通透性,从而促进细胞黏附和增殖,同时更多的孔洞意味着更多的细胞附着点和增殖空间,有利于细胞的生长和组织修复。因此,由以上膜层形貌可以看出,在相同氧化时间条件下,脉冲电压为 350 V 时所制备的氧化膜层更有利于细胞的吸附。

此外,多孔 Ti6Al4V 合金表面的微弧氧化膜层均匀性良好,表面呈现出平滑、连续的特征。如图 7 所示,图 7a~c 展示了在多孔 Ti6Al4V 合金外表面、支

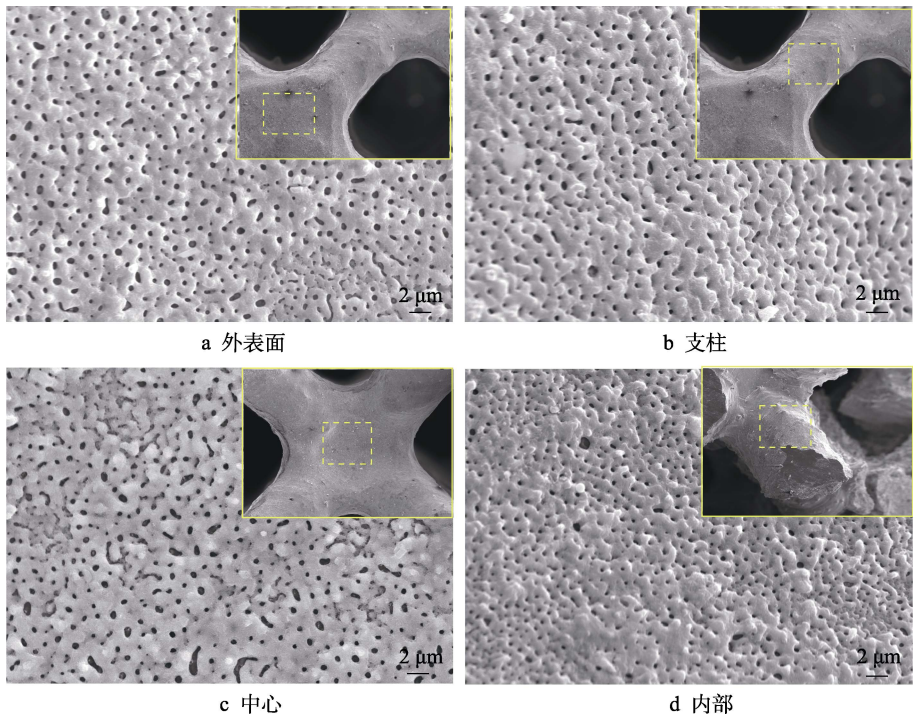


图 7 成形件不同区域的膜层形貌表征
Fig.7 Characterization of the film morphology in different regions of the molded part:
a) outer surface; b) pillar; c) center; d) interior

柱和中心位置的微弧氧化膜层的生长情况,可以明显看出膜层在不同位置的生长状态均匀一致。而图 7d 展示了多孔 Ti6Al4V 合金内部的微弧氧化膜层形貌,从图中可以清晰地看到,在多孔 Ti6Al4V 合金内部也形成了一层均匀的微弧氧化膜层。经过微弧氧化处理后,多孔 Ti6Al4V 合金表面和内部均原位生长了一层均匀、连续的氧化膜层,这极大提高了多孔 Ti6Al4V 合金的生物活性,从而提升了后期的植入性能。

2.3 氧化时间对微弧氧化膜层元素含量的影响

除了膜层的表面形貌之外,膜层的元素含量也是选取 MAO 工艺参数的重要指标。其中 Ca、P 元素通过增加微弧氧化膜层的骨诱导性可以直接影响植入体与人骨的亲和性^[25],当脉冲电压为 350 V 时,探究不同氧化时间下氧化物膜层中各原子相对含量的变化曲线(如图 8 所示),可以观察到随着氧化时间的增长,O 元素几乎保持不变,而 Ti 元素整体呈现下降趋势。与之相反,Ca 和 P 元素则呈现出先上升后下降的势态,而 Ca 和 P 的原子含量比则呈现持续上升的趋势。这说明电解液中的 Ca、P 元素参与了多孔 Ti6Al4V 合金的 MAO 过程,但是不同的氧化时间对 Ca、P 元素的影响不同。在 MAO 初期阶段,随着多孔 Ti6Al4V 合金表面的氧化反应进行,电解液中的 Ca、P 化合物被吸附到多孔 Ti6Al4V 合金表面,并逐渐沉积形成氧化膜。在这个阶段 Ca、P 元素的含量相对较低。当氧化时间处于 5~15 min 时,随着氧化时长的增加,放电的剧烈程度随着氧化时间的增加逐渐变大,使得 Ca 离子以越来越快的扩散速度靠近多孔 Ti6Al4V 合金表面(阳极)。与此同时,含 P 离子主要通过电泳方式进入膜层^[26],P 离子的消耗速度和电迁移速率随着氧化时间的增加逐渐趋于平衡,其变化趋势相对较小。因此,Ca、P 原子含量不断增加。而当氧化时间超过 15 min 以后,氧化膜中的 Ca、P 元

素含量会趋于稳定。此时,Ca、P 化合物的沉积和转化基本达到平衡。同时,在氧化时长超过 15 min 后,多孔 Ti6Al4V 合金表面微弧氧化膜层的微孔数量减少,这就降低了 Ca、P 元素沉积的主要通道,因而 Ca、P 原子含量会略微降低。综上所述,MAO 的氧化时长应该控制在 5~10 min。

2.4 氧化时间对微弧氧化膜层厚度的影响

氧化膜层的厚度也会对多孔 Ti6Al4V 的力学性能产生直接的影响,如强度、韧性和疲劳性能等。微弧氧化膜层在不同氧化时间条件下的截面形貌如图 9 所示,图 10 为对应的膜层厚度变化曲线。由图 10 可以观察到多孔 Ti6Al4V 合金表面微弧氧化膜层的厚度随时间的变化呈现出增长的趋势。在 MAO 的初始阶段(如图 9a~b 所示),膜层的生长速率较快。这是因为在氧化刚开始的时候,Ti6Al4V 合金表面的氧化反应非常活跃,氧化膜层的生长速率较快,膜层厚度迅速增加。随着氧化时间推移至 10~15 min(如图 9b~c 所示),微弧氧化膜层的生长速率逐渐趋于稳定,在这个阶段,膜层厚度仍然在增加,但增长速率相对于初始阶段有所降低。这是因为随着氧化过程的进行,氧化膜表面的孔洞逐渐形成并扩张,使得氧化反应的速率逐渐减慢。同时由图 9c 可见,膜层在变厚的同时因为其内部气孔和缺陷的增加从而导致膜层变得越来越疏松。当氧化时间为 15~20 min 时(如图 9c~d 所示),膜层厚度的增长速率进一步减缓,膜层厚度趋于稳定,不再出现显著的增长,这是因为氧化膜层的厚度会随着氧化时间的延长而不断增加,导致击穿难度越来越大,在相同反应时间内会产生越来越少的 Ti-O 熔体参与成膜反应^[27]。

由此可见,随着氧化时间的延长,微弧氧化膜层的厚度整体会变得越来越厚,但其致密性却在逐渐下降。因此,综合截面形貌与厚度,本文对 MAO 的氧化时长确定为 10 min。

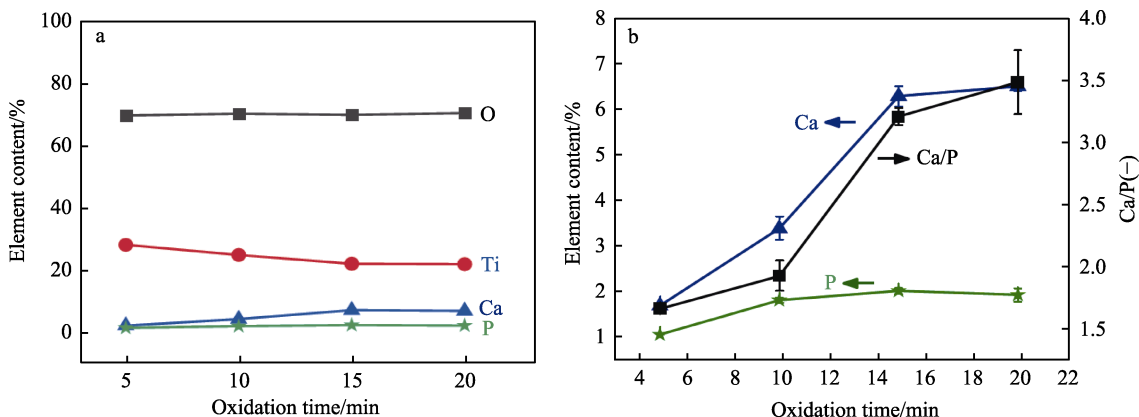


图 8 氧化物膜层各原子相对含量随氧化时间的变化

Fig.8 Change of relative content of each atom in the oxide film layer with different oxidation time

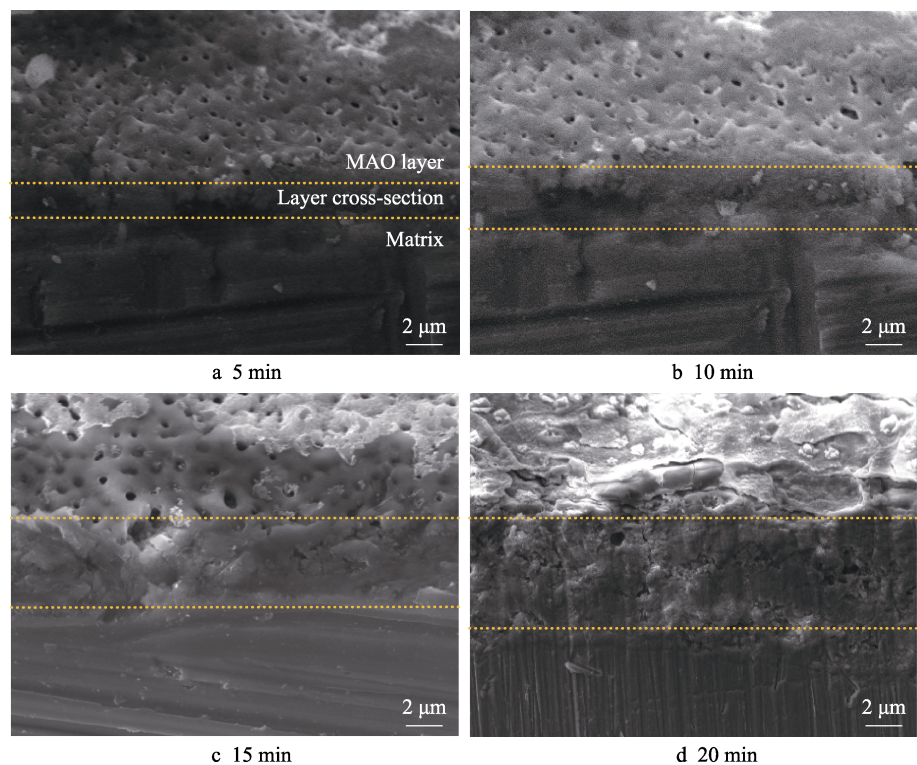


图 9 不同氧化时间下氧化膜的截面形貌
Fig.9 Cross-section morphology of oxide film for different oxidation time

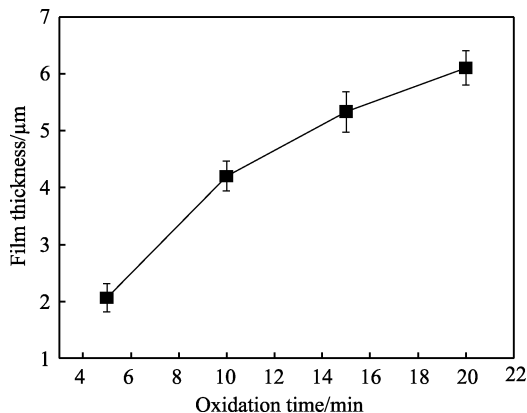


图 10 不同氧化时间内制备的氧化膜层厚度
Fig.10 Thickness of oxide films prepared for different oxidation time

2.5 多孔 Ti6Al4V 微弧氧化前后的压缩性能

在最优 MAO 工艺研究的基础上, 制备了 3 组相对密度临近的 BCC 成形件。图 11a 展示的是在不同相对密度条件下多孔 Ti6Al4V 在 MAO 前后的应力-应变曲线对比, 其中黑线代表 MAO 之后的应力-应变曲线, 红线代表 MAO 之前的应力-应变曲线。从图中可以观察到, 在相同相对密度的条件下, 2 条曲线在弹性阶段几乎重合。这表明, 多孔 Ti6Al4V 在 MAO 前后具有相近的弹性模量和条件屈服强度。这一观察结果强调了 MAO 对多孔 Ti6Al4V 力学性能的影响较小, 尤其是在材料的弹性行为方面。此外, 相似的弹性响应暗示了 MAO 处理未引起显著的微观结构变化

或变形行为, 从而保持了材料在弹性阶段的一致性。这对于多孔 Ti6Al4V 在不同应用环境下的力学性能稳定性具有重要意义。

在不同相对密度条件下多孔 Ti6Al4V 的屈服强度与 G-A 方程理论值的对比如图 11b 所示, 图中横纵坐标均已作对数处理, 其中红色三角形表示多孔 Ti6Al4V 在经过 MAO 处理之后的屈服强度对数值, 而紫色圆表示未经 MAO 处理之前的多孔 Ti6Al4V 的屈服强度对数值。由图可知, 多孔 Ti6Al4V 的屈服强度随相对密度的增加而增加, 这是因为随着相对密度的增加, 多孔结构中的孔隙尺寸减小, 材料的连续性增加, 这意味着载荷在材料中的传递路径更为连续, 从而减少了应力集中, 提高了材料的强度和屈服强度。同时相对密度的增加可能会增加材料的位错密度, 特别是在孔壁附近。这些位错可以充当位错源, 并在外加应力下移动和堆积, 提高了材料的塑性变形能力, 从而增加了屈服强度。通过图示可以观察到, 与 G-A 方程的理论值相比, 实测的屈服强度值偏高, 这可能是由于 SLM 成形的多孔 Ti6Al4V 点阵材料中的孔隙形状更加规则, 使得材料屈服强度值高于理论值。而观察图 11b 可知, MAO 前后多孔 Ti6Al4V 的屈服强度十分接近, 究其原因可能是因为虽然氧化膜层可能增加了多孔 Ti6Al4V 表面的硬度和耐蚀性, 但其附着性可能不足以在多孔 Ti6Al4V 的压缩过程中有效抵抗应力集中和裂纹扩展。因此, MAO 工艺对多孔 Ti6Al4V 屈服强度的影响不大。

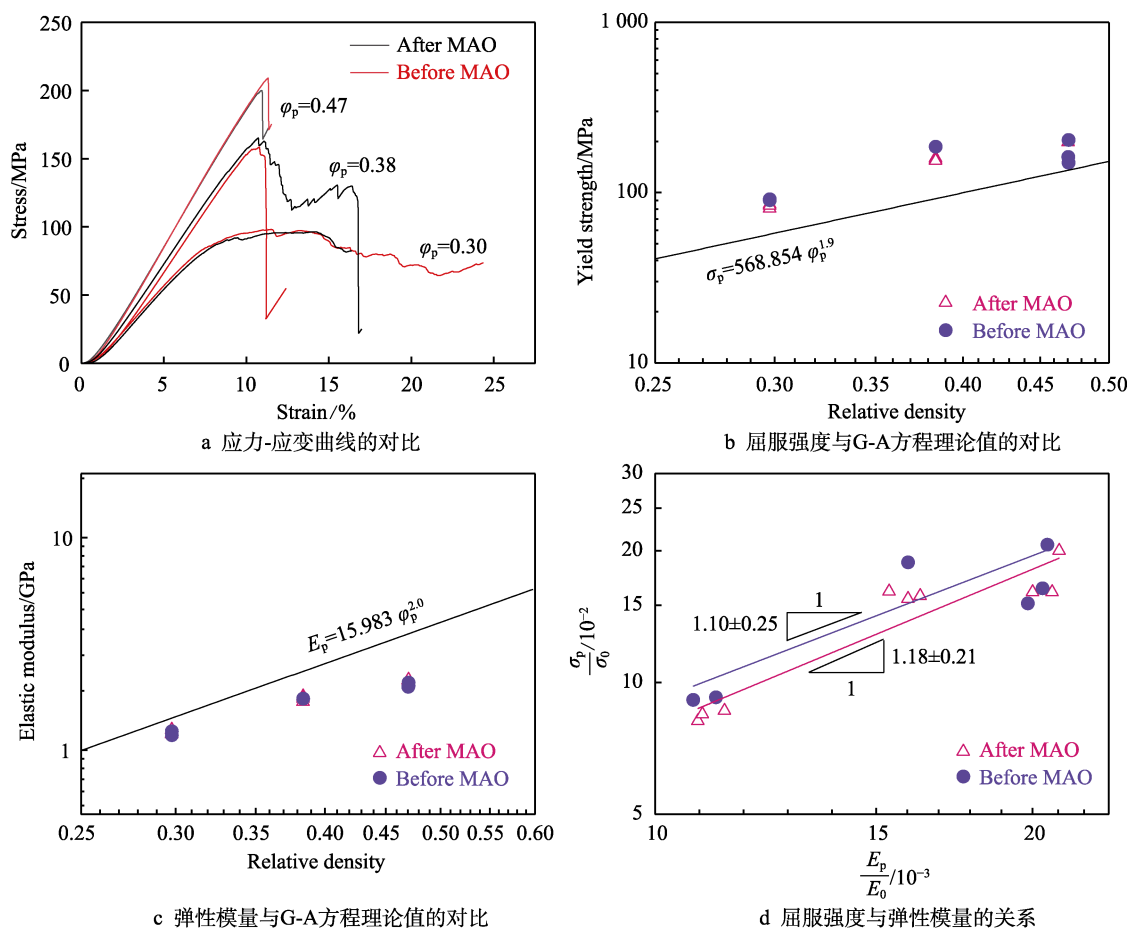


图 11 多孔 Ti6Al4V 微弧氧化前后力学性能的对比

Fig.11 Comparison of mechanical properties of porous Ti6Al4V before and after micro-arc oxidation: a) comparison of stress-strain curves; b) comparison of yield strength with theoretical values of the G-A equation; c) comparison of elastic modulus with theoretical values of the G-A equation; d) relationship between yield strength and elastic modulus

图 11c 为不同相对密度下 MAO 前后多孔 Ti6Al4V 的弹性模量与理论值的对比, 图中横纵坐标值均已作对数处理。图中红色三角形表示经 MAO 处理之后多孔 Ti6Al4V 的弹性模量对数值, 而紫色圆表示未经 MAO 处理的多孔 Ti6Al4V 的弹性模量对数值。观察图 11c 可知, 随着相对密度的增加, 多孔 Ti6Al4V 的弹性模量也随之增大, 这是因为随着相对密度的增加, 多孔结构中孔隙壁的数量也随着增加, 孔隙壁之间的距离减小, 这可能导致孔隙壁更多地承载载荷, 从而增加了材料的弹性模量, 同时, 应力分布也会随着相对密度的增加变得更加均匀, 从而使材料的弹性模量增加。其中成形件的实际弹性模量值低于 G-A 方程预测的理论值, 这可能是由于 SLM 成形的多孔 Ti6Al4V 点阵材料中的孔隙壁低于理论预测中所假设的值, 这会使得孔隙壁在加载过程中发生变形或破坏, 导致材料整体弹性模量降低。而在相同相对密度条件下, MAO 前后多孔 Ti6Al4V 的弹性模量几乎重合, 这是因为 MAO 通常形成的氧化膜层相对较薄, 一般在几微米左右, 对于多孔 Ti6Al4V 材料, 薄膜状的氧化层并不会显著改变整体材料的弹性模量。同

时, 与多孔结构相比, MAO 处理形成的氧化层在材料中所占的体积分数通常很小, 这也是氧化层对整体弹性模量影响相对较小的原因。由此可以推断, MAO 对多孔 Ti6Al4V 的弹性模量影响微乎其微。

根据 G-A 方程的换算可以推导出多孔 Ti6Al4V 材料 E_p/E_0 和 σ_p/σ_0 之间的对数值呈线性关系。具体地, 可以由式 (4) 表示, 其中 $C = \lg C_2 - \frac{n_2}{n_1} \lg C_1$ 。

$$\lg \frac{\sigma_p}{\sigma_0} = \frac{n_2}{n_1} \lg \frac{E_p}{E_0} + C \quad (4)$$

推算可得多孔 Ti6Al4V 材料的 E_p/E_0 和 σ_p/σ_0 对数值之间的斜率为 0.95。图 11d 为多孔 Ti6Al4V 在 MAO 前后 E_p/E_0 和 σ_p/σ_0 之间的关系, 图中横纵坐标均已作对数处理。由图可以观察到, MAO 前后的 E_p/E_0 和 σ_p/σ_0 对数值呈强正比关系, 斜率十分接近, 分别为 1.10 与 1.18, 较 G-A 方程所推算的斜率偏大, 这可能是因为多孔 Ti6Al4V 材料的孔隙壁强度高于 G-A 方程中的理论强度, 受力时, 孔隙壁可承担更多的载荷, 从而导致实际屈服强度高于理论值, 而弹性模量可能会因孔隙的存在而低于理论值, 这也使得两者斜率会

高于 G-A 方程的理论值。

Cheng 等^[28]将多孔 Ti6Al4V 点阵材料进行压缩试验, 并将实测值与 G-A 方程的预测值进行对比, 发现弹性模量和屈服强度分别相差 3.5%和 14.8%。Xu 等^[29]通过 SLM 成形多孔 Ti6Al4V 点阵材料并对其进行压缩试验, 得到的弹性模量与 G-A 方程的预测值偏差较大, 但与人体骨骼的弹性模量相匹配。由此可见, 实测值与计算值的偏差是普遍存在的。

2.6 多孔 Ti6Al4V 合金的断口分析

在压缩应力作用下, 多孔 Ti6Al4V 合金发生断裂, 断口的微观形貌见图 12 和图 13。从图 12 可以观察到, 多孔 Ti6Al4V 合金断口周围的微弧氧化膜层

有轻微的脱落, 同时膜层表面出现微小裂纹, 但整体仍紧密附着在基体上, 并未出现大面积的脱落。在图 13 中, 经过化学抛光后, 成形件内部未发现松散的粉末附着。

在图 13a 中, 可以观察到一簇相互平行、位于不同高度的晶面形成的解理台阶, 这表明断口呈现出脆性断裂的特征。图 13b 展示的断裂面呈现“河流花样”形貌, 这是一种解理断裂, 一般也具有脆性特征。而从图 13c 的低倍图中, 可以看到断裂面上有大量的解理台阶, 进一步放大后发现断裂面分布有撕裂棱和少量的韧窝。综合上述观察和分析, 多孔 Ti6Al4V 合金在压缩应力下主要表现为脆性断裂, 但也存在少量的韧性断裂现象。

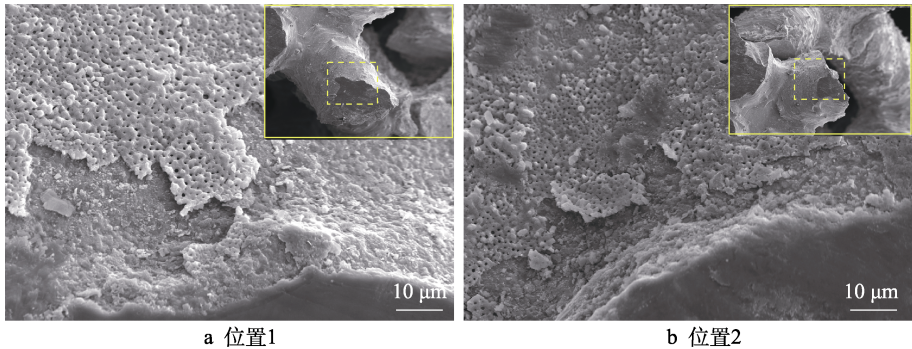


图 12 断口氧化膜层附着情况
Fig.12 Adhesion of oxide film layer at the fracture: a) position 1; b) position 2

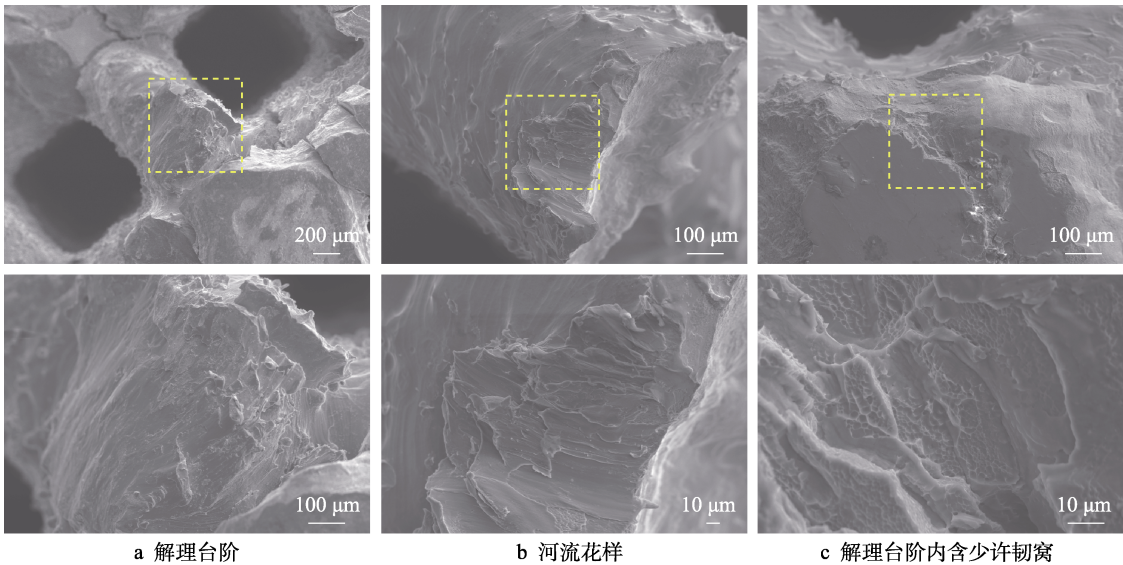


图 13 多孔 Ti6Al4V 合金的断口形貌
Fig.13 Fracture morphology of porous Ti6Al4V alloy: a) cleavage step;
b) riverpattern; c) cleavage step containing a few tough fossae

3 结论

1) 脉冲电压和氧化时间是多孔 Ti6Al4V 表面成膜过程中 2 个关键的影响因素。随着脉冲电压和氧化

时间的增加, 氧化膜表面的孔洞数量与尺寸均增加, 但在较长氧化时间条件下, 孔洞数量呈现下降趋势。此外, 随着氧化时间的延长, 氧化膜的厚度以及膜层中的钙磷原子比也随之增加, 而膜层内的钙、磷原子比则是先增大后减小。在脉冲电压为 350 V、氧化时

间为 10 min 的条件下制备的膜层表面呈现出最良好的形貌和性能。

2) 随着相对密度的逐渐增加, 多孔 Ti6Al4V 材料的弹性模量与屈服强度均呈现增加趋势。这是因为相对密度的提高导致多孔结构中孔隙尺寸减小, 材料的连续性增加, 减少了应力集中, 从而提高了材料的强度和屈服强度。

3) MAO 前后, 多孔 Ti6Al4V 的弹性模量和屈服强度的变化受到相对密度的支配, 并未引发显著的结构变化, 而且氧化膜对多孔 Ti6Al4V 整体性能的影响较小, 无法有效抵抗多孔 Ti6Al4V 在压缩过程中的应力集中和裂纹扩展。所以, MAO 对多孔 Ti6Al4V 进行表面改性后, 对其力学性能未产生显著影响。

参考文献:

- [1] 杨晶晶. 激光选区熔化成形 Ti-6Al-4V 合金的组织演变及调控[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017.
YANG J J. Microstructural Evolution and Control of Ti-6Al-4V Alloy Produced by Selective Laser Melting[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017.
- [2] 王建东. 激光熔化沉积 TiC/Ti6Al4V 复合材料的组织性能调控[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
WANG J D. Control of Microstructure and Properties of TiC/Ti6Al4V Composites Manufactured by Laser Melting Deposition[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [3] REILLY D T, BURSTEIN A H, FRANKEL V H. The Elastic Modulus for Bone[J]. Journal of Biomechanics, 1974, 7(3): 271-275.
- [4] 李卿. 激光选区熔化成形医用多孔 Ti6Al4V(ELI)合金工艺及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
LI Q. Study on Process and Properties of Medical Porous Ti6Al4V(ELI) Alloy Formed by SLM[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [5] KRISHNA B V, BOSE S, BANDYOPADHYAY A. Low Stiffness Porous Ti Structures for Load-Bearing Implants[J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3(6): 997-1006.
- [6] LIANG C Y, JIANG X J, JI R L, et al. Preparation and Surface Modification of 3D Printed Ti-6Al-4V Porous Implant[J]. Rare Metals, 2021, 40(5): 1164-1172.
- [7] YAVARI S A, WAUTHLE R, VAN DER STOK J, et al. Fatigue Behavior of Porous Biomaterials Manufactured Using Selective Laser Melting[J]. Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications, 2013, 33(8): 4849-4858.
- [8] NGUYEN H Q, DEPORTER D A, PILLIAR R M, et al. The Effect of Sol-Gel-Formed Calcium Phosphate Coatings on Bone Ingrowth and Osteoconductivity of Porous-Surfaced Ti Alloy Implants[J]. Biomaterials, 2004, 25(5): 865-876.
- [9] CIVANTOS A, DOMÍNGUEZ C, PINO R J, et al. Designing Bioactive Porous Titanium Interfaces to Balance Mechanical Properties and in Vitro Cells Behavior towards Increased Osseointegration[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 368: 162-174.
- [10] WANG X J, LI Y C, HODGSON P D, et al. Biomimetic Modification of Porous TiNbZr Alloy Scaffold for Bone Tissue Engineering[J]. Tissue Engineering Part A, 2010, 16(1): 309-316.
- [11] OZHUKIL KOLLATH V, CHEN Q, CLOSSET R, et al. AC vs. DC Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite on Titanium[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(13/14): 2715-2721.
- [12] 周鑫. 激光选区熔化微尺度熔池特性与凝固微观组织[D]. 北京: 清华大学, 2016.
ZHOU X. Research on Micro-Scale Melt Pool Characteristics and Solidified Microstructures in Selective Laser Melting[D]. Beijing: Tsinghua University, 2016.
- [13] GONG H J, RAFI K, GU H F, et al. Analysis of Defect Generation in Ti-6Al-4V Parts Made Using Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Processes[J]. Additive Manufacturing, 2014, 1/2/3/4: 87-98.
- [14] LV Y T, GUO J W, HUANG W M, et al. Study on Bioactivity of SLMed Variable Gradient TC4 Biomedical Porous Scaffolds with Micro-Arc Oxidation Treatment[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2022, 69(6): 660-666.
- [15] MA J, WANG C Z, BAN C L, et al. Pulsed Laser Deposition of Magnesium-Containing Bioactive Glass Film on Porous Ti-6Al-4V Substrate Pretreated by Micro-Arc Oxidation[J]. Vacuum, 2016, 125: 48-55.
- [16] 江晓静. 定制式骨质疏松适用型 3D 打印钛合金植入物的开发与生物学评价[D]. 天津: 河北工业大学, 2020.
JIANG X J. Development and Biological Evaluation of Customized 3D Printed Titanium Alloy Implant for Osteoporosis[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2020.
- [17] 李卿, 赵国瑞, 闫星辰, 等. 选区激光熔化成形多孔 Ti-6Al-4V 合金力学性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(1): 011403.
LI Q, ZHAO G R, YAN X C, et al. Mechanical Properties of Porous Ti-6Al-4V Titanium Alloys Fabricated by Selective Laser Melting[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(1): 011403.
- [18] MURR L E, AMATO K N, LI S J, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Open-Cellular Biomaterials Prototypes for Total Knee Replacement Implants Fabricated by Electron Beam Melting[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2011, 4(7): 1396-1411.
- [19] CRUPI V, KARA E, EPASTO G, et al. Static Behavior of Lattice Structures Produced via Direct Metal Laser Sintering Technology[J]. Materials & Design, 2017, 135: 246-256.
- [20] 梁芳慧, 陈波, 毛唯, 等. 用于人体关节植入物的多孔

- 纯钛/钛合金研究[J]. 生物骨科材料与临床研究, 2009, 6(1): 5-8.
- LIANG F H, CHEN B, MAO W, et al. Investigation of Porous Pure Titanium/Titanium Alloy Coatings on Titanium Alloy Used for Human Joint Implants[J]. Orthopaedic Biomechanics Materials and Clinical Study, 2009, 6(1): 5-8.
- [21] DE FÁTIMA FERREIRA MARIOTTO S, GUIDO V, YAO C L, et al. Porous Stainless Steel for Biomedical Applications[J]. Materials Research, 2011, 14(2): 146-154.
- [22] 石志良, 卢小龙, 黄琛, 等. 钛合金植入物梯度孔结构设计及其力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(6): 1829-1834.
- SHI Z L, LU X L, HUANG C, et al. Gradient Pore Structure Design and Mechanical Properties of Titanium Alloy Implant[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(6): 1829-1834.
- [23] 马宁, 于忠浩. 激光增材制造 TC4 点阵结构化学抛光研究[J]. 沈阳航空航天大学学报, 2023, 40(3): 9-15.
- MA N, YU Z H. Chemical Polishing Study of Laser Additive Manufacturing TC4 Dot Matrix Structure[J]. Journal of Shenyang Aerospace University, 2023, 40(3): 9-15.
- [24] 常煜, 赵国瑞, 闫星辰, 等. 选区激光熔化成形 Ti6Al4V 合金微弧氧化生物活性膜层的制备、结构及性能[J]. 表面技术, 2019, 48(2): 100-108.
- CHANG Y, ZHAO G R, YAN X C, et al. Preparation, Structure and Properties of Micro-Arc Oxidation Bio-Coatings on Selective Laser Melting Fabricated Ti6Al4V Alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 100-108.
- [25] 蒋百灵, 徐胜, 时惠英, 等. 电参数对钛合金微弧氧化生物活性陶瓷层钙磷成分的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(2): 264-269.
- JIANG B L, XU S, SHI H Y, et al. Effect of Electrical Parameters on Calcium and Phosphorus Composition of Bioactive Ceramic Layer on Titanium Alloy by Micro-Arc Oxidation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(2): 264-269.
- [26] 黄平, 徐可为, 憨勇. 钙、磷在钛表面微弧氧化层中的存在形式及进入机制[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(9): 1184-1188.
- HUANG P, XU K W, HAN Y. Status and Entrance Mechanism of Calcium and Phosphate in Microarc Oxidation Layer on Titanium[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(9): 1184-1188.
- [27] 郭宝刚, 梁军, 陈建敏, 等. 氧化时间对 Ti-6Al-4V 微弧氧化膜结构与性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(6): 981-986.
- GUO B G, LIANG J, CHEN J M, et al. Effects of Oxidation Time on Microstructure and Performance of Micro-Arc Oxidation Coatings Formed on Ti-6Al-4V Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(6): 981-986.
- [28] CHEN S Y, HUANG J C, PAN C T, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Open-Cell Porous Ti-6Al-4V Fabricated by Selective Laser Melting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 713: 248-254.
- [29] XU Y L, ZHANG D Y, ZHOU Y, et al. Study on Topology Optimization Design, Manufacturability, and Performance Evaluation of Ti-6Al-4V Porous Structures Fabricated by Selective Laser Melting (SLM)[J]. Materials, 2017, 10(9): 1048.
- (上接第 74 页)
- [27] OUYANG Y B, CHEN Z N, GUO E Y, et al. Bioinspired Superhydrophobic Surface via One-Step Electrodeposition and Its Corrosion Inhibition for Mg-Li Alloy[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 648: 129145.
- [28] WANG Y X, ZHANG G F, HE Z, et al. Superhydrophobic Ni Nanocone Surface Prepared by Electrodeposition and Its Overall Performance[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 464: 129548.
- [29] LIU S, XIAO G J, LIN O C, et al. Laser Belt Processed Micropillars with Microporous Structure and Nanoparticles to Control the Surface Wettability of Superhydrophobic Inconel 718 Alloy[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 42: 103429.
- [30] WANG S Q, XUE Y P, BAN C L, et al. Fabrication of Robust Tungsten Carbide Particles Reinforced CoNi Super-Hydrophobic Composite Coating by Electrochemical Deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 385: 125390.
- [31] PAN R, ZHANG H J, ZHONG M L. Triple-Scale Superhydrophobic Surface with Excellent Anti-Icing and Icephobic Performance via Ultrafast Laser Hybrid Fabrication[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(1): 1743-1753.
- [32] LI K K, XIE Y X, LEI J, et al. An Inspiration from Purple Orchid Leaves: Surface Characteristics and Wettability of Nanoscale Organometallic Coatings Electrodeposited on Laser-Patterned Microstructures[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 427: 127817.
- [33] KWON M H, SHIN H S, CHU C N. Fabrication of a Super-Hydrophobic Surface on Metal Using Laser Ablation and Electrodeposition[J]. Applied Surface Science, 2014, 288: 222-228.
- [34] ZHANG Z Y, GU Q M, JIANG W, et al. Achieving of Bionic Super-Hydrophobicity by Electrodepositing Nano-Ni-Pyramids on the Picosecond Laser-Ablated Micro-Cu-Cone Surface[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 363: 170-178.