

生物医用钛合金成分设计方法研究进展

Research Progress on Component Design Methods of Biomedical Titanium Alloys

供稿|雷征, 刘凡, 罗莹, 朱宏康 / LEI Zheng, LIU Fan, LUO Ying, ZHU Hongkang

内容导读

钛合金因其优异的力学性能、耐腐蚀性和生物相容性, 在生物医用材料研究中备受青睐。随着应用需求的不断提升, 新型生物医用钛合金的成分设计不仅需要考虑到合金元素的生物安全性指标, 而且要实现低成本与高性能。因此, 本文综述了生物医用钛合金成分设计策略的研究进展, 重点聚焦于低模量 β 型钛合金的设计方法, 系统介绍了钼当量(Mo_{eg})、d 电子合金设计理论、平均价电子浓度(VEC)、第一性原理计算及多种新型混合计算技术。这些设计方法拓宽了低模量钛合金的成分设计空间, 为未来生物医用钛合金的发展方向提供了新思路。

在生物医用材料领域, 安全性和生物相容性是材料设计的基本标准^[1]。此外, 优异的机械性能及耐腐蚀性对生物医用材料同样至关重要。因此, 经过近几十年对多种生物医用材料的开发及应用, 金属材料凭借其优良的综合性能, 成为新一代生物医用材料的研究焦点。

目前, 316L 不锈钢、钴铬合金、钛及其合金是应用最多的金属植入材料。但 316L 不锈钢和钴铬合金在人体内会释放出 Ni、Co、Cr 等元素, 存在潜在危害; 且这 2 种材料的弹性模量远高于人体骨骼, 可能导致长期植入后的应力屏蔽效应和植入物松动^[2]。因此, 具有低密度、高强度、高耐腐蚀性、低弹性模量、良好生物相容性、对体内环境完全惰性、与骨及其他组织结合能力强等优点的钛材料, 受到了

科研工作者的广泛关注。

目前已建立多种钛合金材料的成分设计策略, 合适的性能预测方法与合金元素有助于实现钛合金的多样化性能^[3]。本文将系统综述各类生物医用钛合金成分设计方法的研究进展, 基于对 β 型钛合金设计中 β 相稳定性的考虑, 详细阐述生物医用 β 型钛合金的成分设计研究进展, 包括运用钼当量(Mo_{eg})、d 电子合金设计理论、平均价电子浓度(VEC)、第一性原理计算及新型混合计算技术等方法, 以期设计新型高性能生物医用钛合金提供新思路新方法。

α 型和近 α 型钛合金

α 型钛合金是指具有 α 型单相态的钛合金, 主要

作者单位: 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016

包括不同牌号的工业纯钛（CP-Ti）和只含 α 稳定元素的合金。近 α 型钛合金则由 α 相和少量 β 相组成，通常含有1%~2%质量分数的 β -稳定剂^[1]。

CP-Ti是1950—1990年间开发的第一代生物医用钛合金，由于其表面的 TiO_2 钝化膜含有大量 OH^- 离子，可与骨骼表面的矿物成分发生反应，从而促进治疗骨融合，因此被广泛用于牙科等领域^[4]。在非负荷且要求高耐腐蚀的应用中，CP-Ti的性能通常优于近 α 型钛合金。

α 型钛合金和近 α 型钛合金具有相似的性能，高比例的 α 相晶体和稳定的显微组织使其具有优异的耐蚀性、焊接性和高抗蠕变性能^[5-6]。这2种合金可以进行应力消除、退火或再结晶处理，但由于 α 相强化能力有限，因此无法通过热处理获得高强度。较低的机械强度和疲劳强度使 α 型和近 α 型钛合金难以应用于负荷场景，限制了其作为生物医用材料的应用^[7]。生物医用领域常用钛合金的极限抗拉强度和弹性模量之间的关系如图1所示。

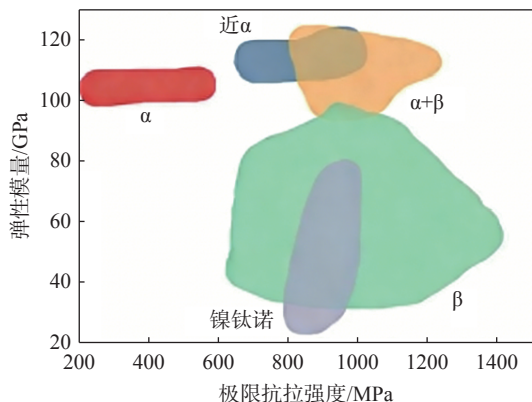


图1 生物医用领域常用钛合金的极限抗拉强度和弹性模量之间的关系^[1]

$\alpha+\beta$ 型钛合金

$\alpha+\beta$ 型钛合金的 β -稳定剂含量高于近 α 型钛合金， β 相质量分数为5%~30%，同时具有良好的可加工性、较高的室温强度和中等的高温强度^[8]。与 α 型钛合金相比， $\alpha+\beta$ 型钛合金的机械性能可以通过热处理来优化，其 α 相和 β 相的体积分数和性质取决于合金成分、热处理温度和冷却速度等因素^[9]。研究表明，通过适当的固溶处理和时效处理， $\alpha+\beta$ 型钛

合金的强度可提高30%~50%，而弹性模量基本保持不变^[10]。因此， $\alpha+\beta$ 型钛合金的屈服强度和极限抗拉强度均高于 α 型钛合金。

$\alpha+\beta$ 型钛合金通过在骨骼表面快速形成 TiO_2/OH 膜，在人体环境中表现出优异的耐腐蚀性和快速的骨整合能力^[11]。在 $\alpha+\beta$ 型钛合金中，Ti-6Al-4V是应用最广泛的生物医用合金。虽然Ti-6Al-4V最初是为航空航天目的而开发的，但其强度、断裂韧性和优异的耐腐蚀性使其在生物医用领域得到了广泛应用^[12]。通过降低其间隙杂质（如O、N、C和H）的含量，开发了Ti-6Al-4V特低间隙（ELI），其更高的延展性和断裂韧性使其被应用于人工髋关节的骨固定板和骨干^[13]。但由于Ti-6Al-4V含有有毒的V，科研工作者开发了Ti-6Al-7Nb和Ti-5Al-2.5Fe以替代Ti-6Al-4V。Ti-6Al-7Nb具有比Ti-6Al-4V更好的耐磨性，已用于骨折固定板、股骨髓柄、紧固件、钢丝、螺钉等医疗器械中。虽然Ti-6Al-7Nb和Ti-5Al-2.5Fe的冶金特性与Ti-6Al-4V相似，且避免了V元素，但这些合金中仍存在的Al元素被认为可能导致阿尔茨海默病等疾病。此外， $\alpha+\beta$ 型钛合金的弹性模量仍高于人骨模量，可能导致骨吸收和种植体松动。因此， $\alpha+\beta$ 型钛合金并非生物医用植入物的最佳选择^[14]，这推动了 β 型钛合金的发展。 β 型钛合金含有无毒 β -稳定剂（如Mo、Ta、Zr），同时具有较低的弹性模量和更好的生物相容性。

β 型钛合金

β 型钛合金可以分为近 β 型钛合金、亚稳 β 型钛合金和稳定 β 型钛合金。其中，亚稳 β 型钛合金因其多功能性而受到高度关注，生物医用材料领域的研究也以亚稳 β 型钛合金为主^[15]。

与 $\alpha+\beta$ 型钛合金相比， β 型钛合金含有较多的 β -稳定剂（如Mo、Ta、Zr）和较少的 α -稳定剂，通常不形成任何金属间相。 β 型钛合金可通过热处理强化，经固溶处理后，在450~650℃时效处理，由于 β 型钛合金中的 β 相部分转变为弥散强化相，其强度可以得到提升^[16]。实际上，增加 β 相的含量可以提高 β 型钛合金的韧性、塑性、热处理能力和时效淬透性，从而降低其弹性模量，这有利于减小应力屏蔽效应^[17]。同时， β 型钛合金中不同相之间存在微电

偶效应,与 $\alpha+\beta$ 型钛合金相比,具有相当的强度和更好的生物相容性,在人体中具有更高的耐腐蚀性。

β 型医用钛合金优异的耐腐蚀性能归功于其氧化钝化层的高稳定性^[18]。以Ti-Zr-Nb合金为例,其表面氧化层由TiO₂、ZrO₂、Nb₂O₃、Ta₂O₃等氧化物组成。这些氧化物有助于在合金表面形成连续稳定的氧化钝化层。同时,Ti、Zr、Nb、Ta、Mo等元素的生物相容性已通过体外细胞培养试验得到证实,其中Ti和Zr元素还可以进一步促进成骨细胞纤维粘连的生长。

在过去的二十多年中,许多具有类似或优化性能的新型 β 型钛合金和Gum Metal钛合金被开发。由于含有较多高密度合金元素(如Mo、Ta、Nb、Zr),这些 β 型钛合金的密度通常高于其他类型的钛合金;为增强钛合金的耐腐蚀性,还会引入Mo、Ru等元素^[19]。但这些合金元素价格昂贵,高熔点也造成偏析和制备困难。因此,目前的发展重点是开发新的低成本 β 型钛合金,这些新型合金需在 β -稳定剂和含量和机械性能之间取得良好平衡^[20]。为探索低成本高性能钛合金的成分比例,钼当量(Mo_{eg})、d电子合金设计理论、平均价电子浓度(VEC)和第一性原理计算等成分设计及预测方法近年来得到了快速发展^[21]。

钼当量(Mo_{eg})

钼当量(Mo_{eg})的概念及初始表达式由Molchanova等于1965年提出^[22],初始表达式中量化了各合金元素对 β 相稳定性的贡献,并以最有效的稳定剂Mo为基准进行对比,随着Mo_{eg}值的增加, β 相转变温度降低。

到目前为止,Mo_{eg}表达式经历了多次修改^[23]。Zr此前一直被认为是中性元素,但Abdel-Hady等^[24]研究发现,钛合金中 β 稳定元素(如Nb)与Zr共存能提高 β 相的结合能,从而增强 β 相的稳定性。此外,Zr或Sn的共存可抑制 α' 马氏体转变,有利于维持单相 β 组织。2017年,Jiang等^[25]在[(Mo_{0.5}Sn_{0.5})-(Ti,Zr)₁₄](Nb,Zr)_{1.2}合金中研究了Zr和Nb对 β 相稳定性的影响。他们认为,原Mo_{eg}方程中提出的Nb和Zr的系数(0.28和0.47)不匹配,Nb是比Zr是更强的 β -稳定剂。因此,对系数进行了修正,

将Nb的系数调整为0.33,Zr的系数调整为0.31。最新修正后的w(Mo_{eg})方程为:

$$w(\text{Mo}_{\text{eg}}) = w(\text{Mo}) + 0.25w(\text{Ta}) + 0.33w(\text{Nb}) + 0.59w(\text{W}) + 1.25w(\text{V}) + 1.84w(\text{Cr}) + 2.46w(\text{Ni}) + 1.93w(\text{Fe}) + 1.51w(\text{Cu}) + 2.67w(\text{Co}) + 2.26w(\text{Mn}) + 0.3w(\text{Sn}) + 0.31w(\text{Zr}) + 3.01w(\text{Si}) - 1.47w(\text{Al}) \quad (1)$$

式中,w(X)为元素X质量分数,%。

为了获得最佳的生物力学性能,研究人员致力于调控钛合金中的相组成。不同相的强度顺序为 $\omega>\alpha'>\alpha''>\beta>\alpha$,弹性模量顺序为 $\omega>\alpha>\alpha'>\alpha''>\beta$ 。合金中 ω 相的出现会显著提高弹性模量,因此应选择抑制其形成的合金成分。亚稳 β 钛合金具有通过热处理提高强度的特点,是生物植入物设计的首选材料。采用Mo_{eg}方程设计的低弹性模量(<50 GPa)钛合金,其Mo_{eg}值在8~14。在Ti-Nb-Ta-Zr和Ti-Nb-Sn合金体系中,力学性能与Mo_{eg}值成反比;而在Ti-Zr-Cr、Ti-Zr-Cr-Mo、Ti-Nb-Mo合金体系中,力学性能与Mo_{eg}值成正比^[25]。

基于 β 型钛合金设计中对 β 相稳定性的考虑,科研工作者研制了多种新型合金,如Ti-7Fe-xNb(x=0,1%,4%,6%,9%,11%)、Ti-33Zr-xFe-yCr(x=3%,5%,7%;y=2%,4%)、Ti-xFe-yTa(x=8%,9%,10%;y=0,2%,5%,8%,9%,10%)、Ti-xFe-yTa(x=8%,9%,10%;y=0,5%,8%,9%,10%)、Ti-11Nb-xFe(x=0.5%,3.5%,6%,9%)(x、y为质量分数)等。这些低成本的 β 型钛合金具有与传统 β 型钛合金相当的力学性能,并且其 β 相稳定性可通过Mo当量法进行预测^[26]。

在这些新型合金中观察到,Mo_{eg}值随着 β -稳定剂(如Nb和Ta)含量的升高而增加,合金强度随之降低。但Rabadia等^[27]通过设计Ti-27Nb-7Fe-xCr(质量分数x=0,2%,4%,6%,8%)合金,观察到当Cr(β -稳定剂)的质量分数>4%时,Ti-27Nb-7Fe-xCr的强度并没有持续下降,而是随着Mo_{eq}的增加而保持稳定。Ehtemam-Haghighi等^[28]设计的Ti-11Nb-xFe(质量分数x=0.5%,3.5%,6%,9%)合金中, β 相的比例随Fe(β -稳定剂)含量的增加而增加,相应Mo_{eg}值由25增加到35。由于Nb和Fe在 β 相中的固溶强化作用,Ti-11Nb-xFe的强度和伸长

率均得到提高。因此,与 Ti-11Nb-0.5Fe 相比,含有更多 β 相的 Ti-11Nb-3.5Fe 具有更高的屈服强度和塑性,以及良好的延展性和高强度。Ti-11Nb-6Fe 和 Ti-11Nb-9Fe 具有比 CP-Ti、Ti-6Al-4V、Ti-15Mo 等更高的弹性势能,具有更好的承载能力。综上,通过调整合金成分可调控 β 型钛合金的相组成,进而优化其性能。例如,加入适量的金属间化合物 (C15 Laves) 相可以在保持较大塑性的同时提高合金的强度,新合金的高强度和大塑性可以保证其在人体中的承载能力。

d 电子合金设计理论

d 电子合金设计概念最早由 Straumal 等^[29]提出,用于钛合金设计。该方法通过考虑 3 个通用电子参数建立相图,参数包括键级 (B_0 , 反映钛与合金元素间共价键强度)、平均 d 轨道能 (M_d)、平均电子/原子比 (e/a)。这些参数均基于 DV- X_α 簇分子轨道计算理论确定。

B_0 - M_d 相图提供了钛合金的力学性能、化学性能和变形机理等重要信息。例如,当合金 β 相稳定性高时变形以滑移为主,稳定性较低时则以孪生为主。因此,设计在滑移/孪晶界附近具有 B_0 - M_d 相图值的合金,可以获得丰富的力学性能。 B_0 - M_d 相图还可以用于解释复合孪晶诱导塑性 (TWIP) 和相变诱导塑性 (TRIP) 的变形机理。此外,具有较高键级合金元素组成的钛合金具有良好的耐蚀性^[23]。

合金的弹性模量随 B_0 值的增大而减小。基于这一规律, Kuroda 等^[16]利用 d 电子合金设计方法设计出弹性模量为 65 GPa 的亚稳 β 型钛合金 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ),其 B_0 和 M_d 值分别为 2.878 和 2.462。此外, Li 等^[30]利用 d 电子合金设计理论设计了 $(\text{Ti}_{69.71}\text{Nb}_{23.72}\text{Zr}_{4.83}\text{Ta}_{1.74})_{98}\text{Si}_2$ 合金,获得了具有 1296 MPa 高屈服强度和 38.8 GPa 低弹性模量的超细颗粒纳米复合材料结构,具有极大的生物医用潜力。

B_0 - M_d 相图可作为设计低 B_0 值下不含 Ni 和 V 的新型医用 β 型钛合金体系的指导。Ushida 等^[31]在设计 Ti-(2~7)Fe-3Nb-3Zr (原子数分数) 合金体系时,采用 B_0 - M_d 相图准确预测了其相组成。该研究以 Fe 代替 Ta 作为低成本 β -稳定剂,制备了 Ti-Fe-Nb-Zr 系合金,并通过热机械处理研究了 5 种

成分合金的力学性能和生物相容性。X 射线衍射 (XRD) 分析验证了合金的 B_0 - M_d 设计理念,其中最不稳定的单相合金 (即 Ti-5Fe-3Nb-3Zr) 具有最低的杨氏模量 (约 81 GPa)。与 Ti-6Al-4V ELI 和 SUS316L 不锈钢相比, Ti-5Fe-3Nb-3Zr 具有更好的接触成骨生物相容性。

固溶处理的 β 型钛合金的变形受应力诱导马氏体 (SIM)、机械孪晶和位错滑移控制, DV- X_α 法也可用于揭示 β 型钛合金变形行为和 β 相稳定性之间的关系。但 Wang 等^[32]指出 B_0 - M_d 图仍存在问题:在 B_0 - M_d 图中 Ti-10V-3Fe-3Al 位于孪晶区,但实际上,其室温变形后的组织中存在应力诱导的 α'' 马氏体。因此, Wang 等^[32]提出一种半经验方法,利用平均电子原子比 (e/a) 和原子半径差 (Δr) 作为 B_0 - M_d 图的补充,构建了 e/a - Δr 图来预测 β 型钛合金的变形行为。 e/a - Δr 图的主要特征表明:滑移区 e/a 值高于孪晶/SIM 区,孪晶/SIM 变形主要发生在 $e/a < 4.2$ 和 $\Delta r > -2.5$ 的区域;孪晶/SIM 区的 e/a 在 Δr 接近 0 时出现峰值,然后随着 Δr 的增加而下降。因此,除了 β 相稳定性外, e/a 和 Δr 还通过控制晶格剪切难度来影响 β 型钛合金的变形行为。

平均价电子浓度 (VEC)

为了开发更多新型钛合金以满足生物医用材料应用的需求,需要使用更多方法来预测钛合金的性能。Ikehata 等^[33]研究了二元钛合金体系 $\text{Ti}_{1-x}\text{X}_x$ ($\text{X}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$, 质量分数 $x=0, 0.25\%, 0.5\%, 0.75\%, 1.0\%$) 中 VEC 对弹性模量的影响,表明合金 VEC 值可以预测其晶体结构。当 VEC 值为 4.20~4.24 时,合金可达到体心立方 (BCC) 亚稳态,获得较低的弹性模量。Hao 等^[34]利用 VEC 理论开发出弹性模量为 42 GPa 的亚稳 β 型钛合金 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn (TNZS),经过数次加载循环后稳定为 33 GPa,其 VEC 值为 4.15。当 β 型钛合金的 VEC 低于 4.20 时, β 相变得不稳定,从而导致其形成亚稳的 α'' 相和 ω 相,抑制这些亚稳相有助于获得具有较低弹性模量的钛合金。

目前,基于 VEC 研究最广泛的合金之一是 Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn。在设计这种合金时,认为 VEC=4.15 时合金的弹性模量最低^[15],而不是 Ikehata 等^[33]

提出的 4.20~4.24。这可能是由于计算 VEC 最优值的弹性常数值不同。Bahl 等^[35] 利用 VEC 理论设计了一种新的 β 型钛合金成分 Ti-32Nb-2Sn。在溶液处理条件下, 该合金在 VEC 值为 4.20 的条件下获得了 60 GPa 的低弹性模量, 其中 Sn 元素能够抑制亚稳 ω 或 α'' 相的形成, 从而降低合金的弹性模量。

但利用 VEC 值简单设计低模量 β 型钛合金有一定的局限性。与 d 电子合金设计方法类似, 对合金元素的选择缺乏明确的指导, 在合金设计中使用的 VEC 最小值没有达成一致。例如, 虽然理论预测的范围为 4.20~4.24, 但也使用 4.15 和 4.10。此外, 对于计算 VEC 值时是否应考虑 O 的价电子, 也未达成共识。还有研究表明, Ti-Nb-Ta-Zr 合金的模量远低于 VEC 的期望值, 因此还存在其他因素控制着这种复杂合金的模量。

第一性原理计算

第一性原理计算 (也称从头算方法) 是一种能够精确预测和评价材料的计算方法, 其使用 5 个基本物理量 (电子质量 m_0 、元电荷 e 、普朗克常数 h 、光速 c 、玻尔兹曼常数 k_B), 无须引入任何经验参数, 为设计低模量 β 型钛合金提供了理论基础, 有助于缩短钛合金的设计周期并降低成本^[36]。该方法以理论导出的弹性常数计算合金的杨氏模量, 进而研究合金元素对相稳定性和弹性性能的影响。

Raabe 等^[37] 提出了一种基于第一性原理的低模量合金设计策略, 从理论上确定了钛铌体系中 β 相稳定性低于钛钼体系。此外, 研究发现在相同的 Nb 和 Mo 原子浓度下, 钛铌的理论弹性模量始终低于钛钼, 且二者的模量差异随原子浓度的变化而变化。因此, 可通过添加三元或四元元素来稳定钛铌中的 β 相, 并在保持较低刚度的同时, 利用这些合金元素的固溶强化作用提升合金强度。在 Raabe 等研究的基础上, Karre 等^[38] 利用第一性原理密度泛函理论, 确定了具有稳定 β 相和低杨氏模量的二元 Ti-Nb 和三元 Ti-Nb-Zr 合金体系的低钛合金成分, 计算表明在 Ti-25Nb- x Zr 体系中, Ti-25Nb-6.25Zr 的弹性模量最低, 为 50 GPa。

第一性原理方法在预测弹性模量方面优于 VEC 或 d 电子合金设计方法, 但该方法通常只能针

对特定成分区间内的离散组合进行性质预测。此外, 对合金元素浓度的影响及超级单体中几种可能的结构会在合金设计中引入不确定性, Sahara 等^[39] 和 Ojha 等^[40] 采用特殊的准随机结构 (SQS) 模型和团簇加连接原子模型来解决这一问题。实验结果表明, 2 种模型均可以通过第一性原理计算来预测固溶体合金的各种性能。尽管目前第一性原理计算在生物医用钛合金设计方面的应用已十分广泛, 但在计算周期、体系及模型精确描述无序固溶体系等方向还需进一步完善优化。随着新计算技术不断发展, 与第一性原理计算的混合模型将在医用金属材料设计中发挥更大作用。

混合计算技术

Moeg、d 电子合金设计理论、VEC 及第一性原理计算等方法简单, 可以快速预测钛合金的物相和性能。与此同时, 作为新兴技术, 软计算方法在预测生物医用钛合金成分和力学性能方向的应用也逐渐增多, 其概念如图 2 所示。软计算方法包括相图计算 (CALPHAD)、人工神经网络等, 其成功依赖于数据库与实验数据的验证。新的混合计算技术以及数学与材料科学之间的合作, 均有助于克服与合金设计概念相关的局限性。

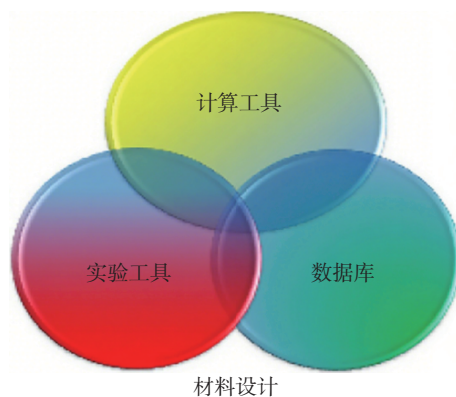


图2 软计算方法概念^[23]

合金系统的相图可以描述其在不同化学成分、温度和压力下的相平衡关系的重要特征。基于实验结果和热力学模型的计算构建相图的方法称为 CALPHAD 方法, 该方法通常用于实验难以直接测定或复杂的多组分合金系统。CALPHAD 的成功依赖于多相数据库的开发和实验结果的验证, 将第一

性原理计算与 CALPHAD 方法相结合, 可以应用于三元、四元等高元合金体系的相图计算, 但在确定高元体系的亚稳平衡或金属间相信息方面的可行性仍然有限^[41]。

通过耦合动力学模型与 CALPHAD 方法相结合, 可以补偿热力学数据中的误差。采用 CALPHAD 方法, Tan 等^[42]研究了可用于新型亚稳 β 型生物医用 $(\text{Ti,Zr})_5\text{Sn}_{3+x}$ 三元合金体系成分设计, 为完善多组分 Ti/Zr 热力学数据库及促进新型亚稳 β 型钛合金的开发做出了贡献。Marker 等^[43]采用基于 CALPHAD 的建模方法开发了 Ti-X-Y ($X \neq Y = \text{Mo, Nb, Sn, Ta, Zr}$) 三元钛合金数据库, 将数据库的结果与实测模量进行比较, 证明了该方法能够准确预测模量。Wu 等^[44]利用高通量扩散多元技术和热力学数据库, 设计了新型高强度钛合金, 将扩散-多重法与 CALPHAD 计算相结合, 研究了 Mo 含量对钛合金组织和性能的影响, 丰富了 CALPHAD 方法的数据库, 加速了新型钛合金开发。

近几十年来, 神经网络技术在材料科学领域受到高度重视, 被用于预测合金的热变形行为、疲劳裂纹形成、腐蚀行为、应力、相变等性能。新型计算技术可以实现对材料性能的精确预测, Quan 等^[45]利用反向传播神经网络预测了 Ti-13Nb-13Zr 合金的变形机制, 表明训练良好的人工神经网络模型具有较强的处理复杂流动行为的能力, 在热变形过程中具有很大的应用潜力。2019 年, Wu 等^[46]提出了基于机器学习的人工神经网络方法来设计低成本的骨科和假体植入物钛合金, 最终设计出杨氏模量低至 42.4 GPa 的 Ti-12Nb-12Zr-12Sn 钛合金, 该合金满足生物相容性、低模量和低成本的所有要求。Noori Banu 等^[47]采用神经网络和递归划分方法对 Ti-xNb-yTa 合金的力学和生物学性能进行了优化, 以合金成分和加工参数作为输入, 得出 Nb 和 Ta 对 β 型钛合金有显著影响的结论。Yang 等^[48]将 β -结构稳定性概念和成分元素相互作用概念应用于机器学习方法中, 设计了 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn-Ta 体系中的低杨氏模量 β 型钛合金, 基于混合模型提出的几种新低模量 β 型钛合金 $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})-(\text{Ti}_{1.3}\text{Zr}_1)](\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})$ 、 $[(\text{Mo}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})-(\text{Ti}_{1.3}\text{Zr}_{0.5})](\text{Nb}_{1.5}\text{Ta}_{0.5})$ 和 $[(\text{Sn}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})-\text{Ti}_{1.4}](\text{Nb}_{2.5}\text{Ta}_{0.5})$ 与实验结果一致。

Chai 等^[49]采用物理冶金模型与机器学习相结合的方法, 以 Mo_{eg} 值、d 电子理论和 VEC 为指导, 建立了基于机器学习的医用钛合金开发框架, 设计了 $\text{Ti}_{79.08}\text{Mo}_{1.96}\text{Nb}_{18}\text{Sn}_{0.96}$ (原子数分数)、 $\text{Ti}_{75.11}\text{Mo}_{0.24}\text{Nb}_{23.32}\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.83}$ 两种低弹性模量 β 型医用钛合金。实验验证结果与新合金弹性模量预测值吻合, 物理参数的加入使该设计框架更符合物理冶金原理。因此, 将机器学习与物理冶金模型相结合, 可显著提高 β 型医用合金的设计效率。

结束语

在过去的二十多年中, 含无毒稳定剂、兼具良好生物相容性和低弹性模量的钛合金在生物医用领域发展迅速, 这对钛合金的成分设计提出了更高要求。结合国内外的研究现状, 生物医用钛合金成分设计方法的未来发展面临如下挑战:

(1) 运用 Mo_{eg} 概念、d 电子合金设计理论、VEC、第一性原理计算等方法可以快速有效设计合金的物相和性能, 但难以应对复杂的多组分合金体系。因此, 亟需对传统成分设计方法进行优化, 以拓宽其应用范围并提高预测精度。

(2) 混合计算方法是预测合金成分和力学性能的新兴技术, 与传统计算结合后可以应用于高元体系相图计算。开发新混合计算技术, 推动计算材料科学在生物医用新合金研究中的应用, 有助于克服合金设计概念的局限性。随着计算模型的不断完善和计算能力的提升, 混合计算方法将在医用金属材料设计中发挥更大作用。

总之, 生物医用钛合金的成分设计探索还有待进一步深入, 以实现在高屈服强度、低模量和低成本方面的突破。

参考文献

- [1] Marin E, Lanzutti A. Biomedical applications of titanium alloys: A comprehensive review. *Mater*, 2024, 17(1): 114
- [2] Wong K K, Hsu H C, Wu S C, et al. A review: Design from beta titanium alloys to medium-entropy alloys for biomedical applications. *Materials*, 2023, 16(21): 7046
- [3] Gao Y, Chen J, Gan Y L, et al. Biomedical Ti-Nb-O alloy with high strength and ultra-low Young's modulus. *Mater Res Lett*, 2025, 13(3): 179

- [4] Song W, Wang H, Koenigsmann K, et al. Biomedical core-shell micro-nanocrystalline Ti6Al4V5Cu alloy with high fatigue properties. *Mater Des*, 2023, 227: Art No. 111769
- [5] Hao Y L, Li S J, Yang R. Biomedical titanium alloys and their additive manufacturing. *Rare Met*, 2016, 35: 661
- [6] Stráský J, Preisler D, Seiner H, et al. Achieving high strength and low elastic modulus in interstitial biomedical Ti-Nb-Zr-O alloys through compositional optimization. *Mater Sci Eng: A*, 2022, 839: Art No. 142833
- [7] Pradeep R C, Karthik B N B, Rajesh K A, et al. Progress in the optimization of compositional design and thermomechanical processing of metastable β Ti Alloys for biomedical applications. *ACS Biomater Sci Eng*, 2024, 10(6): 3528
- [8] Geetha M, Singh A K, Asokamani R, et al. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review. *Prog Mater Sci*, 2009, 54(3): 397
- [9] Cui S S, Liu S, Nie J J, et al. Design and preparation of a biomedical titanium alloy with low elastic modulus and high antibacterial property based on Ti-Mo-Ag system. *J Alloys Compd*, 2022, 908: Art No. 164639
- [10] Chen Q Z, Thouas G A. Metallic implant biomaterials. *Mater Sci Eng R Rep*, 2015, 87: 1
- [11] Sidambe A T. Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—A review. *Materials*, 2014, 7(12): 8168
- [12] Qiang M, Yang X R, Wang G J, et al. Enhanced strength and reduced elastic modulus of biomedical metastable β Ti-Nb alloy via intermediate phase transformation. *Mater Des*, 2025: Art No. 113662
- [13] Mahmud A, Huynh T, Zhou L, et al. Mechanical behavior assessment of Ti-6Al-4V ELI alloy produced by laser powder bed fusion. *Metals*, 2021, 11(11): 1671
- [14] Yang C, Yang S J, Chen L Q, et al. Low modulus Ti-rich biocompatible TiNbZrTaHf concentrated alloys with exceptional plasticity. *Mater Res Lett*, 2023, 11(7): 604
- [15] Bahl S, Suwas S, Chatterjee K. Comprehensive review on alloy design, processing, and performance of β Titanium alloys as biomedical materials. *Int Mater Rev*, 2021, 66(2): 114
- [16] Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M, et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Mater Sci Eng: A*, 1998, 243(1/2): 244
- [17] Qi P, Li B L, Wang T B, et al. Microstructure and properties of a novel ternary Ti-6Zr-xFe alloy for biomedical applications. *J Alloys Compd*, 2021, 854: Art No. 157119
- [18] Ji P F, Li B, Chen B H, et al. Effect of Nb addition on the stability and biological corrosion resistance of Ti-Zr alloy passivation films. *Corros Sci*, 2020, 170: Art No. 108696
- [19] Afzali P, Ghomashchi R, Oskouei R H. On the corrosion behaviour of low modulus titanium alloys for medical implant applications: A review. *Metals*, 2019, 9(8): 878
- [20] Xu J Y, Zhang J W, Shi Y F, et al. Surface modification of biomedical Ti and Ti alloys: A review on current advances. *Materials*, 2022, 15(5): 1749
- [21] Zhang L C, Chen L Y. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect. *Adv Eng Mater*, 2019, 21(4): Art No. 1801215
- [22] Mishra R K, Singh S S. Comprehensive review of biological response, alloy design, strengthening mechanisms, performance evaluation, and surface modifications of titanium alloys for biomedical applications. *Multiscale Multi Mod Exp Des*, 2025, 8(1): 67
- [23] Sidhu S S, Singh H, Gepreel M A H. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials. *Mater Sci Eng: C*, 2021, 121: Art No. 111661
- [24] Abdel-Hady M, Fuwa H, Hinoshita K, et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. *Scripta Mater*, 2007, 57(11): 1000
- [25] Jiang B B, Wang Q, Wen D H, et al. Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti-Mo-Sn-based alloys with low modulus. *Mater Sci Eng: A*, 2017, 687: 1
- [26] Oh J M, Park C H, Hong J K, et al. High strength and ductility in low-cost Ti-Al-Fe-Mn alloy exhibiting transformation-induced plasticity. *Mater Sci Eng: A*, 2020, 772(20): Art No. 138813
- [27] Rabadia C D, Liu Y J, Cao G H, et al. High-strength β stabilized Ti-Nb-Fe-Cr alloys with large plasticity. *Mater Sci Eng: A*, 2018, 732: 368
- [28] Ehtemam-Haghighi S, Liu Y J, Cao G H, et al. Phase transition, microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Fe alloys induced by Fe addition. *Mater Des*, 2016, 97: 279
- [29] Straumal B, Gornakova A S, Kilmametov A R, et al. β -Ti-based alloys for medical applications. *Russ J Non-Ferrous Met*, 2021, 62(1): 54
- [30] Li Y H, Yang C, Wang F, et al. Biomedical TiNbZrTaSi alloys designed by d-electron alloy design theory. *Mater Des*, 2015, 85: 7
- [31] Ushida K, Tsuge K, Akahori T, et al. Mechanical strength and biocompatibility of meta-stable β type Ti-5Fe-3Nb-3Zr for biomedical applications. *J Jpn Inst Met*, 2012, 76(6): 397
- [32] Wang C H, Russell A M, Cao G H. A semi-empirical approach to the prediction of deformation behaviors of β -Ti alloys. *Scripta Mater*, 2019, 158: 62
- [33] Ikehata H, Nagasako N, Furuta T, et al. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys. *Phys Rev B*, 2004, 70(17): Art No. 174113
- [34] Hao Y L, Li S J, Sun S Y, et al. Elastic deformation behaviour of Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn for biomedical applications. *Acta biomater*, 2007, 3(2): 277
- [35] Bahl S, Krishnamurthy A S, Suwas S, et al. Controlled nanoscale precipitation to enhance the mechanical and biological performances of a metastable β Ti-Nb-Sn alloy for orthopedic applications. *Mater Des*, 2017, 126: 226
- [36] Zhao Xi, Yu S, Zhang J M, et al. First-principles calculation study of

- low Young's modulus Ti-Mo-Sn alloys for biomedical applications. *Rare Met Mater Eng*, 2021, 50(1): 35
- [37] Raabe D, Sander B, Friák M, et al. Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments. *Acta Mater*, 2007, 55(13): 4475
- [38] Karre R, Niranjana M K, Dey S R. First principles theoretical investigations of low Young's modulus β Ti-Nb and Ti-Nb-Zr alloys compositions for biomedical applications. *Mater Sci Eng: C*, 2015, 50: 52
- [39] Sahara R, Emura S, Li S, et al. First-principles study of electronic structures and stability of body-centered cubic Ti-Mo alloys by special quasirandom structures. *Sci Technol Adv Mater*, 2014, 15(3): Art No. 035014
- [40] Ojha A, Sehitoglu H. Critical stresses for twinning, slip, and transformation in Ti-based shape memory alloys. *Shape Mem Superelasticity*, 2016, 2: 180
- [41] Gorbachev I I, Popov V V, Katz-Demyanetz A, et al. Prediction of the phase composition of high-entropy alloys based on Cr-Nb-Ti-V-Zr using the calphad method. *Phys Met Metallogr*, 2019, 120: 378
- [42] Tan J Y, Xu G L, Tao X M, et al. CALPHAD assessment of bio-oriented Ti-Zr-Sn system and experimental validation in Ti/Zr-rich alloys. *Calphad*, 2019, 67: Art No. 101686
- [43] Marker C, Shang S L, Zhao J C, et al. Elastic knowledge base of bcc Ti alloys from first-principles calculations and CALPHAD-based modeling. *Comput Mater Sci*, 2017, 140: 121
- [44] Wu D, Wang W L, Zhang L G, et al. New high-strength Ti-Al-V-Mo alloy: from high-throughput composition design to mechanical properties. *Int J Miner Metall Mater*, 2019, 26: 1151
- [45] Quan G Z, Pu S A, Zhan Z Y, et al. Modelling of the hot flow behaviors for Ti-13Nb-13Zr alloy by BP-ANN model and its application. *Int J Precis Eng Manuf*, 2015, 16: 2129
- [46] Wu C T, Chang H T, Wu C Y, et al. Machine learning recommends affordable new Ti alloy with bone-like modulus. *Mater Today*, 2020, 34: 41
- [47] Noori Banu P S, Devaki Rani S. Artificial neural network based optimization of prerequisite properties for the design of biocompatible titanium alloys. *Comput Mater Sci*, 2018, 149: 259
- [48] Yang F, Li Z, Wang Q, et al. Cluster-formula-embedded machine learning for design of multicomponent β -Ti alloys with low Young's modulus. *NPJ Comput Mater*, 2020, 6(1): Art No. 101
- [49] Chai C R, Wang Y, Zhao S, et al. Machine learning-assisted design of low elastic modulus β -type medical titanium alloys and experimental validation. *Comput Mater Sci*, 2024, 238: Art No. 112902
- 基金项目：**陕西省科学技术情报学会“开源科技情报采集与应用”培育课题资助项目（2024KTP-16）。
- 作者简介：**雷征（1994—），男，硕士研究生，陕西西安人，西北有色金属研究院工程师。2022年毕业于陕西师范大学材料物理与化学专业。主要研究方向：材料情报。通信地址：陕西省西安市未央区96号西北有色金属研究院；E-mail: 809247743@qq.com。
- 通信作者：**朱宏康（1977—），男，陕西西安人，西北有色金属研究院高级工程师。主要研究方向：材料情报。通信地址：陕西省西安市未央区96号西北有色金属研究院；E-mail: zhuhongkang@163.com。