

分类号: TG146

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2210120119



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 钛基表面激光熔覆制备 Ti-Sn

生物涂层及性能研究

论 文 作 者

汤 勇

校 内 导 师

疏 达 (教授)

校 外 导 师

李 荣 (高级工程师)

专业学位类别

机 械

研究方向 (领域)

表面工程

论文提交日期: 2024 年 5 月 30 日

分类号: TG146

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210120119

钛基表面激光熔覆制备 Ti-Sn 生物涂层及性能研究

PREPARATION AND PROPERTIES OF Ti-Sn BIO- COATINGS BY LASER CLADDING ON TITANIUM SURFACE

学生姓名: 汤 勇

指导教师: 疏 达 (教授)

校外导师: 李 荣 (高级工程师)

专 业: 机 械

研究方向: 表面工程

论文答辩日期: 2024 年 5 月 25 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：汤勇

日期：2024年5月30日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名： 汤勇

指导教师签名： 陈达

日期： 2024 年 5 月 30 日

日期： 2024 年 5 月 30 日

钛基表面激光熔覆制备 Ti-Sn 生物涂层及性能研究

摘 要

钛合金具备较低的弹性模量、强耐腐蚀性、良好生物相容性、高屈服强度和抗疲劳等特性，广泛应用于生物医学领域。然而，由于传统钛合金的弹性模量仍高于人体骨骼，且钛合金表面的耐磨性不足，容易导致种植体失效。本文利用第一性原理对 Ti-Sn 和 Ti-Sn-Mo 合金的结构稳定性和弹性性质进行计算，并采用激光熔覆技术在纯钛表面制备了 Ti-Sn 和 Ti-Sn-Mo 合金涂层，探究了 Sn、Mo 元素含量对合金微观组织和力学性能影响。其主要结论如下：

（1）利用第一性原理计算了 Ti-Sn 合金中化合物和 α -Ti、 β -Ti 的结构稳定性和力学性能。稳定性计算结果表明，所有结构的弹性常数均满足稳定判据，随着 Sn 含量增加，结合能、形成焓均呈上升趋势，表明化合物的稳定性降低，其中 Ti_3Sn 化合物稳定性最强。弹性性质计算结果表明， β -Ti（58.006GPa）和 Ti_3Sn 化合物（88.81GPa）的弹性模量较低，这表明加入适量 Sn 生成 Ti_3Sn 化合物能够降低弹性模量。力学性能计算结果表明， β -Ti 和 Ti_3Sn 的计算硬度较小，分别为 1.26GPa 和 2.85GPa， Ti_2Sn 和 $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 硬度较大，分别为 8.21GPa 和 8.58GPa，说明加入 Sn 能够提高钛合金的硬度。

（2）采用激光熔覆技术制备了 Ti-xSn（x=5、10、15、20、25，wt%）合金涂层并检测其微观组织和耐磨耐腐蚀性能。XRD 检测结

果表明, Ti-Sn 合金主衍射峰为 α 相, 其峰值随着 Sn 含量的增加先降低后升高, Ti_3Sn 和 β 相峰值呈升高趋势, 但是含量较少, 在 Ti-25Sn 合金中发现 Ti_2Sn 新物相。微观组织检测结果表明, 随着 Sn 含量提高, 条状 α 相开始变细变短向着针状马氏体转变。硬度和摩擦磨损试验结果表明, 硬度随 Sn 含量的增加先增大后减小, 最后突然增大, 平均摩擦磨损系数与硬度变化规律相反, 其中 Ti-10Sn 硬度 (698.28HV) 最高, 平均摩擦磨损系数 (0.656) 最低。腐蚀试验结果表明 Ti-10Sn 在生理盐水含 3.5%NaCl 溶液中腐蚀电位较低但通电后阻抗曲率大, 产生钝化膜保护合金, 耐腐蚀性较好。

(3) 利用第一性原理计算了 Ti-10Sn-xMo 合金的稳定性和力学性能。对合金结构稳定性计算表明, 合金结构的弹性常数均满足稳定判据, 随着 Mo 含量增加, 结合能、形成焓均呈下降趋势, 表明体系结构的稳定性增加, Mo 元素加入能够提高合金稳定性。弹性性质计算结果表明, Ti-10Sn-xMo 合金弹性模量随 Mo 元素含量的增加呈下降趋势, 其中 Ti-10Sn-15Mo 弹性模量为 63.521GPa, 说明加入 Mo 能有效的降低弹性模量。力学性能计算结果表明, 随着 Mo 含量的增加 B/G 值和泊松比 (ν) 均增加, 此外硬度随 Mo 含量的增加而减小, 这说明加入 Mo 能够提高钛合金的韧性。

(4) 采用激光熔覆技术制备了 Ti-10Sn-xMo ($x=5$ 、10、15、20, wt%) 合金涂层并检测了微观组织和耐磨耐腐蚀性能。XRD 结果表明, 随着 Mo 含量升高, Ti-10Sn-xMo 合金的 β 相峰值呈先升高后降低趋势, α 相含量先升高后逐渐降低, Ti-10Sn-15Mo 合金 β

相含量最多。微观组织试验结果表明，Mo 元素能够将更多的 β 相保留下来，Ti-10Sn-15Mo 合金的 β 相最多。根据硬度和摩擦磨损试验结果的分析，可以观察到随着 Mo 含量的增加，平均摩擦磨损系数呈先下降后上升的趋势，其中 Ti-10Sn-10Mo 平均摩擦磨损系数（0.637）最低，Ti-10Sn-15Mo（0.641）次之。腐蚀试验结果表明 Ti-10Sn-15Mo 在生理盐水含 3.5%NaCl 溶液中腐蚀电位最高，被腐蚀难度最高。

关键词：医用钛合金，第一性原理，激光熔覆，微观组织，摩擦磨损，电化学腐蚀

PREPARATION AND PROPERTIES OF Ti-Sn BIO-COATINGS BY LASER CLADDING ON TITANIUM SURFACE

ABSTRACT

The biomedical sector frequently employs titanium alloys because of their minimal elastic modulus, robust resistance to corrosion, outstanding biocompatibility, significant yield strength, and resistance to fatigue. Yet, conventional titanium alloys have a greater elasticity compared to human bones and lack adequate surface wear resistance, frequently resulting in implant malfunction. This research involved computing the structural integrity and elastic characteristics of Ti-Sn and Ti-Sn-Mo alloys through fundamental calculations. Furthermore, coatings of Ti-Sn and Ti-Sn-Mo alloys were created on unadulterated titanium surfaces using laser cladding techniques to explore how Sn and Mo elements affect the microstructure and mechanical characteristics of these alloys. The primary deductions can be summarized thus:

(1) First-principles calculations were employed to determine the structural integrity and mechanical characteristics of compounds found in Ti-Sn alloy and α -Ti, β -Ti. The stability calculation results show that the elastic constants of all structures meet the stability criteria. With the

increase of Sn content, the binding energy and formation enthalpy are increased, indicating that the stability of the compounds is decreased, and the Ti_3Sn compound has the strongest stability. The elastic properties calculation results show that βTi (58.006GPa) and Ti_3Sn compound (88.81GPa) have low elastic moduli, which indicates that the addition of appropriate Sn to generate Ti_3Sn compound can reduce the elastic moduli. The mechanical properties calculation results show that the calculated hardness of βTi and Ti_3Sn is small, 1.26GPa and 2.85GPa respectively, and the hardness of Ti_2Sn and $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ is larger, 8.21GPa and 8.58GPa respectively, indicating that all structures are basically ductile, and the addition of Sn can improve the hardness of titanium alloys.

(2) Alloy coatings of Ti-xSn ($x=5, 10, 15, 20, 25$ wt%) were fabricated through laser cladding techniques, and their minute structural details, along with resistance to wear and corrosion, were examined. XRD and metallographic experiments show that the main diffraction peak of Ti-Sn alloy is α phase peak, which decreases first and then increases with the increase of Sn content. The peak values of Ti_3Sn and β phases show an increasing trend, but the content is small. A new phase Ti_2Sn is found in Ti-25Sn alloy. Microstructure test results show that with the increase of Sn content, the strip α phase begins to thin and shorten towards acicular martensite transformation. Hardness and

friction and wear test results show that with the increase of Sn content, the hardness shows a trend of rising first and then falling and then rising. The average friction and wear coefficient is opposite to the change law of hardness. Among them, Ti-10Sn has the highest hardness (698.28HV) and the lowest average friction and wear coefficient (0.656). Corrosion test results show that Ti-10Sn has a low corrosion potential in saline solution containing 3.5% NaCl, but the impedance curvature is large after electrification, resulting in passivation film protection alloy.

(3) The stability and mechanical properties of Ti-10Sn-xMo alloy were calculated using first property principle. The calculation of the stability of the alloy structure shows that the elastic constants of the alloy structure meet the stability criterion. With the increase of Mo content, the binding energy and formation enthalpy are in a downward trend, indicating that the stability of the system structure is increased, and the addition of Mo element can improve the stability of the alloy. The calculation results of the elastic properties show that the elastic modulus of Ti-10Sn-xMo alloy is in a downward trend with the increase of Mo element content. The elastic modulus of Ti-10Sn-15Mo is 63.521GPa, indicating that the addition of Mo can better reduce the elastic modulus. The calculation results of the mechanical properties show that with the increase of Mo content, the B/G value and the Poisson's ratio (ν) are increased. In addition, the hardness decreases with

the increase of Mo content, indicating that the addition of Mo can improve the toughness of the titanium alloy.

(4) Laser cladding technology was employed to create Ti-10Sn-xMo alloy coatings (x=5, 10, 15, 20 wt%), followed by assessments of their microstructure and resistance to wear and corrosion. XRD results show that with the increase of Mo content, the peak value of β phase of Ti-10Sn-xMo alloy increases first and then decreases, and the content of α phase gradually decreases, and the β phase content of Ti-10Sn-15Mo alloy is the highest. Microstructure test results show that Mo element can convert more α phase into β phase. Hardness and friction and wear test results show that with the increase of Mo content, the average friction and wear coefficient increases first and then decreases, and the average friction and wear coefficient of Ti-10Sn-5Mo (0.462) is the lowest. Corrosion test results show that Ti-10Sn-15Mo has the highest corrosion potential and the strongest corrosion resistance in saline solution containing 3.5% NaCl, but the corrosion current density is larger and the corrosion speed is faster after electricity is turned on.

Tang Yong (Machinery)

Supervised by Prof. Da Shu

KEY WORDS: Medical titanium alloy, First principles, Laser cladding, Microstructure, Friction and wear, Electrochemical corrosion

目录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景及意义.....	1
1.2 生物医用材料研究进展	1
1.3 生物医用钛合金研究进展	2
1.4 生物医用钛合金制备方法	3
1.4.1 概述	3
1.4.2 激光熔覆技术	4
1.5 Ti-Sn 基医用钛合金研究进展	5
1.5.1 Ti-Sn 合金	6
1.5.2 Ti-Sn-Mo 合金	7
1.6 本课题开展的必要性	8
1.7 本论文主要研究内容	8
1.7.1 研究内容	8
1.7.2 研究技术路线	9
第 2 章 实验材料制备及表征方法.....	10
2.1 实验材料制备	10
2.1.1 实验材料准备	10
2.1.2 涂层制备方法	12
2.1.3 工艺参数选择	13
2.2 实验材料的表征方法	15
2.2.1 XRD 检测	15
2.2.2 表面形貌分析	16
2.2.3 显微硬度分析	17

2.2.4 摩擦磨损性能分析	18
2.2.5 电化学腐蚀性能分析	18
2.3 第一性原理计算方法	19
2.3.1 第一性原理计算概述	19
2.3.2 密度泛函理论	19
2.3.3 交换关联能量泛函	21
第 3 章 Ti-Sn 二元合金第一性原理研究	23
3.1 引言	23
3.2 计算方法和建模	23
3.3 结果与讨论	24
3.3.1 Ti-Sn 体系的晶格常数、结合能和形成焓	24
3.3.2 Ti-Sn 体系的力学性能	27
3.3.3 Ti-Sn 体系的电子特性	32
3.4 本章小结	36
第 4 章 Ti-Sn 二元合金的组织及性能	38
4.1 引言	38
4.2 Ti-Sn 合金微观组织分析	38
4.3 Ti-Sn 合金显微硬度分析	41
4.4 Ti-Sn 合金摩擦磨损性能分析	42
4.5 Ti-Sn 合金电化学腐蚀性能分析	45
4.5.1 Ti-Sn 合金开路电压	45
4.5.2 Ti-Sn 合金极化曲线	46
4.5.3 Ti-Sn 合金交流阻抗	47
4.6 本章小结	47
第 5 章 Ti-Sn-Mo 三元合金第一性原理研究	49
5.1 引言	49

5.2 计算方法与建模	49
5.3 结果与讨论	49
5.3.1 Ti-Sn-Mo 体系的晶格参数、结合能和形成焓	49
5.3.2 Ti-Sn-Mo 体系的力学性能	51
5.3.3 Ti-Sn-Mo 合金的电子特性	55
5.4 本章小结	57
第 6 章 Ti-Sn-Mo 三元合金的组织及性能	59
6.1 引言	59
6.2 Ti-Sn-Mo 合金微观组织分析	59
6.3 Ti-Sn-Mo 合金显微硬度分析	61
6.4 Ti-Sn-Mo 合金摩擦磨损性能分析	61
6.5 Ti-Sn-Mo 合金电化学腐蚀性能分析	64
6.5.1 Ti-Sn-Mo 合金开路电位	64
6.5.2 Ti-Sn-Mo 合金极化曲线	64
6.5.3 Ti-Sn-Mo 合金交流阻抗	67
6.6 本章小结	67
第 7 章 结论与展望	69
7.1 结论	69
7.2 展望	70
参考文献	71
攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参加项目	79
致谢	80

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

近年来，由于工业的快速发展，一线工作者长期处于粉尘化工等工作环境中，引发骨骼病变的风险大大增加^[1~2]。此外，人口老龄化加重，意外骨折的情况频频发生，对破损硬组织器官的修复需求量巨大^[3~4]，研发能够代替人体骨骼器官的生物医用材料成为研究热点^[5]。钛合金作为常见的骨骼植入物材料，服役的环境相对活动较多，与人骨长期摩擦磨损造成植入物磨粒磨屑脱落，会对人体造成感染，如炎症、过敏、甚至引发癌症等问题；而植入物的弹性模量远远高于人体骨骼时会导致骨萎缩，这些因素都会导致植入失败^[6,7]。尽管对医用钛合金的研究较为深入，但市面上仍未出现能够替代 Ti-6Al-4V 合金的医用钛合金。

1.2 生物医用材料研究进展

随着人民生活水平的不断提高和科学技术的不断发展，人们对自身健康状况越来越重视。社会人口老龄化成为常态，各种意外伤害、疾病、自然灾害等因素导致了对生物医用材料需求大大增加。据相关报道^[8-10]，中国作为人口大国，而每年由于创伤、意外事故等原因造成受伤的患者数量呈迅速增长趋势，并且年均增长率高达 7.2%，而 80% 以上的外科手术都需要使用生物医用材料，使得对生物医用材料需求逐年增加。

生物医用材料是一门新兴学科，其研究直接或间接应用于人体的材料，以实现对人体组织和器官功能进行诊断、治疗、修复、替代和恢复^[11]。生物医用材料是多个学科相互交叉作用产生的结果，包括材料学、力学、材料物理学、材料化学、医学、药学和生物学等领域。根据 2012 年发布的《新材料产业“十二五”发展规划》，我们在满足降低成本和提高质量的基础上大力发展生物医用材料，包括医用高分子材料、医用金属与合金以及生物陶瓷等等，以保证满足人工器官、心血管支架以及骨骼植入物等产品在临床医疗中的需求^[12]。

自 16 世纪以来，生物医学材料开始发挥作用。当时，用黄金修复牙齿，用陶瓷制作牙根，用金板修复颌骨。19 世纪初，经过研究使用金属材料来固定断骨。随后，在 19 世纪后期，石膏成为补充缺失部分的常见选择。20 世纪

初高分子材料的出现极大地促进了生物医学材料在外科手术中的应用，不锈钢和钛合金等金属材料得到了广泛应用。1938 年第一例人工关节置换手术完成，意味着骨科植入物技术发展步入正轨。由于其密度低、弹性模量与人体骨骼相似、优异的耐腐蚀性能和生物兼容性等优点，钛及其合金被广泛应用于植入物行业^[13,14]。

1.3 生物医用钛合金研究进展

金属材料最初应用在牙科领域，随后科技不断发展扩展到骨移植领域。在 20 世纪 40 年代初期，在外科植入物和矫形器械上首先应用了钛合金^[15]。博特和莱文塔尔首次通过在动物体内进行纯钛实验证明了其具有很好的生物相容性^[16,17]。此后，研究人员开始对 α 型纯钛和 Ti-3Al-2.5V(TA18)钛合金进行研究，并在牙齿种植和低负荷骨移植等方面取得进展，发现其较好的力学性能。随后，由于航空航天领域对 α 、 β 钛合金 TC4 合金表现出了比 TA18 更卓越的性能，应用范围十分广泛^[18]。但 TC4 合金最终被发现具有生物毒素，随着服役期增加，V 元素扩散至生物体内，在肝脏、肾脏等器官聚集导致功能障碍，不少患者因此患上此类疾病。而对于 Al 元素对人体的危害直到后来人们才意识到。Al 元素易于扩散和积累，从而引发阿尔茨海默氏病和神经紊乱等疾病^[19]。除了 V、Al 元素之外，Cr 等元素也具有一定的生物毒性，Cr 可导致血液异常，并被认为是致癌重要因素之一^[20]。

相关研究还表明 Nb、Zr、Ta、Mo、Sn 等元素都是无毒性且具有较好生物相容特性的。医用钛合金的第二代采用了毒性较低的 TC20 医用合金，使用 Nb 元素替代了有毒元素 V，避免了 V 元素对人体器官造成危害，Ti-6Al-7Nb 合金不仅解决了 V 元素带来的毒性还保持了 TC4 良好的力学性能^[21,22]。但是，在大量临床试验中发现，移植后一段时间，病人们都患上了相同的疾病，与植入物衔接的人体骨骼附近肌肉组织产生萎缩。研究结果显示，这是由于植入钛合金与人骨弹性模量之间差异较大引起的应力屏蔽现象^[23]。因此，当前医用钛合金设计需要解决的一个重要问题，即研发一种具有较低弹性模量特征的医疗钛合金。

第三代医用钛合金的主要研究方向是开发一种弹性模量较低的医用钛合金材料。研究表明，与 TC4 和 Ti-6Al-7Nb 钛合金相比，纯 β 型钛合金具有更大的优势，因为它具有更低的弹性模量和更好的生物相容性。目前关于 β 型钛合

金力学性能方面的研究成果很多,但对于其低弹性模量的原因还没有一个明确定论。鉴于 TC4 和 Ti-6Al-7Nb 合金的弹性模量都超过了 110GPa,远超过人体骨骼(大约 30GPa),因此,国内外的研究者决定将研发具有低弹性模量的 β 型钛合金作为他们的主要研究方向。在最初的研究阶段,科学家们首次对钛镍、钛钼、钛锡等二元合金进行了深入探讨,并观察到这些合金展现出了出色的生物兼容性和相对较低的弹性系数。随着人们对材料性能要求的不断提高,研究者又开始尝试制备新型二元或多元混合金属基复合材料。接下来,国内外的研究者们也研发了多种三元或四元的医用钛合金。实验中适当添加锆(Zr)、铌(Nb)、锡(Sn)、钽(Ta)、钼(Mo)和铁(Fe)等元素可以有效地保持钛在室温下呈现 β 晶体结构,从而降低钛合金的弹性模量。基于研究经验和理论计算分析,在研究降低弹性模量这方面,添加各种 β 相稳定元素已成为研究重点方向。

近年来,研究人员发现医用钛合金在植入人体后会面临细菌感染和生物相容性等问题,这是除了高弹性模量外要解决的新挑战。手术后的细菌感染是一种普遍存在且对手术成功和患者健康构成严重威胁的情况。一些学者认为,解决这种手术后细菌感染和生物相容性的差异,已成为当今医学界迫切需要解决的问题之一^[24]。一般会采用注射抗生素来抵抗细菌感染和扩散,但是,过度使用抗生素不但对人体器官有损害,还会增加细菌的耐药性^[25]。

综上所述,生物医用钛合金已经发展至第三代 β 型钛合金,具有低的弹性模量和良好的生物相容性,但是相较于 α 型钛合金力学性能降低,同时还要注意抗菌性问题。因此,如何研制出具有低弹性模量、强抗菌能力,同时又具有良好力学性能的医用钛合金,是目前医用材料科研人员重点研究的问题。

1.4 生物医用钛合金制备方法

1.4.1 概述

随着现代工业技术的迅猛进步,金属成型的制备方法也层出不穷。主要的医用钛合金制备手段包括:真空熔炉、粉末烧结以及激光 3D 打印和激光熔覆等。真空熔炉是一种通过中频感应加热将金属熔化再制造,并在真空保护环境中的设备^[26]。主要是为了小型部件的铸造以及对实验室材料的深入研发而设计的。王友善、李培友等人通过真空熔炉技术制备了 Ti-Nb-Sn 合金^[27],在 873 K 和 973 K 的热处理下,合金弹性模量分别达 43.3GPa 和 36.2GPa,且具

有较高的耐磨性。这项技术能够确保环境的安全性、高度的机械化和自动化，并提升产量效益。然而，这也存在某些局限，例如感应加温系统的复杂性；制作过程费用昂贵，难以确保复杂部件达到规定的品质标准。

粉末冶金是通过采用金属粉末或非金属粉末作为原材料，在烧结炉设备中经历成型和烧结两道工艺制成金属结构、复合结构以及其他类型的结构^[28]。李元元、邹黎明等人利用等离子放电烧结技术成功制备 Ti69.7Nb23.7Zr4.9Ta1.7合金^[29]，并获得了出色的力学性能和较低的弹性模量，例如压缩屈服强度约为 2425MPa，断裂强度约为 2650MPa，平均弹性模量约为 52GPa，并具有优异的耐磨性。该技术的优势包括适用于难熔化金属或化合物、节省成本并消除额外加工需求、确保粉末混合均匀准确以及可进行大规模生产。然而，存在缺点如产品强度低和韧性差、高昂的模具费用适合大规模生产而非研究应用以及受限制的尺寸和体积。

3D 打印技术通过设置好的形状指令，对建立的模型进行逐层打印，使得融化的材料冷却后逐层叠加，最终形成三维立体模型。张兰等人采用该技术成功制备了多孔钛合金骨小梁，并测试得到其极限载荷为 39.55~47.11 MPa，拉伸应力分布在 62.79~74.53MPa^[30]。3D 打印技术具有高精度、复杂结构可实现自动打印等优点，但制作成本较高且对材料和其形态有一定限制，同时粉末的利用率较低。

激光熔覆技术是采用激光高温迅速融化粉末并于基材结合良好的一种新兴技术。与其他技术相比，激光熔覆具有以下几个不同之处^[31,32]：(1)适用范围广泛，可用于多种材料，并通过设计不同成分的合金涂层来获得各种性能；(2)激光具备出色的定向性和高度能量集中性，其辐射范围相对较小且形变程度有限，稀释率低，保持了复合材料的优异性能；(3)采用激光熔覆工艺可以实现更好的冶金结合，并减少了孔隙率和夹杂物。(4)快速加热和冷却过程制备出微观结构细致的熔覆层，在细晶强化原理下提高了合金涂层的耐磨性和硬度。

1.4.2 激光熔覆技术

激光熔覆技术是使用高能量密度激光对涂料进行照射，使涂料与基体的薄层在同一时间熔融并迅速固化，并在基体上形成一层冶金结合良好的表面涂层，可以实现对金属、陶瓷等材料的表面改性和修复^[33,34]。激光熔覆设备组成很复

杂，其主要由激光器（产生激光）、激光头（安装在机械臂上）、送粉器（同步送粉）、工作台和控制台等部分构成。

激光熔覆的基本原理是由激光器产生的高能激光束经过透镜或反射镜聚焦后放大激光能量，从而使材料迅速升温并发生融化^[35]。在激光熔覆过程中，激光束与材料表面相互作用引发了各种反应，最后熔覆层材料与基材冶金结合为一体。首先，通过向材料表面输入能量，激光束使其迅速升温至高于熔点的温度，从而实现材料的熔化熔融的材料形成了一层液态池，通过表面张力和毛细现象，液态池在材料表面扩展，并逐渐凝固形成一层均匀致密的熔覆层。

激光熔覆的粉末输送方式可以分为两种^[36]：一种是粉末预置法，另一种是同步送粉法。在粉末预置法中，我们会将待熔覆的合金粉末与粘结剂混合后均匀地铺在基材表面上。然后，利用激光束对待熔覆层进行扫描，在高温下使其迅速融化，并且各种粉末之间发生反应，同时也会将热量传递到基材内部。而同步送粉法则采用专门的输送器直接将合金粉末送入激光作用区域，在基材上方被高温激光迅速融化并与基材快速结合，在激光扫描后形成一个具有冶金结构特征的合金涂层。示意图如图 1-1 所示。

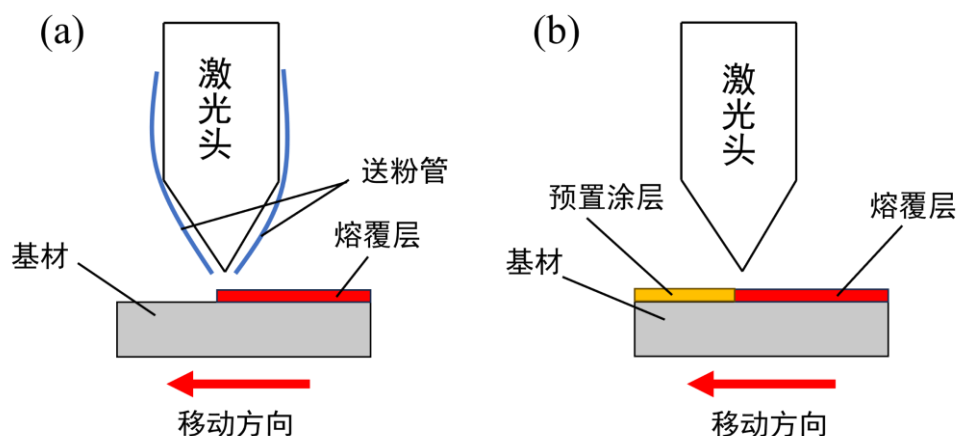


图 1-1 激光熔覆过程示意图：(a) 同步送粉法；(b) 粉末预置法

1.5 Ti-Sn 基医用钛合金研究进展

早在 20 世纪初，医用钛合金的弹性模量问题就备受关注，其中市面上最广泛的医用合金是 TC4，但是其弹性模量超过 100GPa，远高于人体骨骼，其中 Al 和 V 元素对细胞具有毒性。因此在相当长的一段时间内，无毒且低弹性模量医用钛合金的开发仍然是医用钛合金研究的重点之一^[37-39]。另外设计医用钛合金考虑的重点还有良好的力学性能和生物相容性。良好的力学性能保证了

医用钛合金的强度，解决与人体骨骼的磨损后的磨屑导致植入失败等问题。目前，医用钛合金怎样提高力学性能和生物相容性，同样是国内外学者研究的重点。

1.5.1 Ti-Sn 合金

Sn 元素是中性元素，通过共析反应可以与钛形成六种金属间化合物，且无毒、不致敏，是人体必需的微量元素之一^[40,41]。钛锡合金具有高力学性能、良好的耐腐蚀性和低密度^[42]等优点是骨科植入物的关键材料之一。李壮等人以合金薄片为原料，采用激光熔覆技术制备了 Ti-xSn 系列合金，并研究了 Ti-xSn 系合金显微组织与耐磨性能的变化^[43]。研究发现，在 Ti-Sn 合金中，当 Sn 的含量范围从 6at.%~10at.%时，合金的硬度会增加，摩擦系数会下降，而磨损的体积也会减少，这表明合金的耐磨性得到了提升；当 Sn 的含量在 10 at.%~20at.%范围内时，合金的硬度会下降，摩擦系数会增加，磨损体积也会增加，这反而会导致其耐磨性能下降；通过 XRD 的检测和分析，我们发现 β 相的含量对 Ti-xSn 合金的硬度和耐磨性有显著影响。当合金中的 Sn 含量在 6at.%~10at.%范围内时， β 相的含量会有所下降；在 10at.%~20at.%的范围内， β 相的含量呈现上升趋势；也就是说，其 β 相的含量较低，但硬度较高且具有良好的耐磨性。贺胜州等人研究了锡元素对钛合金组织与力学性能的影响，综述了 Ti-(0~20) Sn 合金(质量分数为 2~20%)的强化机理^[44]。通过研究发现铸态钛锡合金的强化机制不仅与合金中的锡含量有关而且还受到马氏体形貌的影响。当钛锡合金中的锡含量在 2% ~10%范围内时，其组织形态呈现为板条状 α 相；而当锡含量增加至 15%、20%时，则会出现针状马氏体结构。随着锡含量的增加，钛合金的强度和硬度得到提高，但冲击性能明显下降，伸长率略微降低。

Okamoto 等人结合 Ti-Sn 二元相图，计算了 Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 Ti_2Sn_3 金属间化合物的结构^[45]，其中 Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 为六方结构， $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 和 Ti_2Sn_3 为正交结构。丁等人计算了 Ti-Sn 二元系的六个金属间化合物 Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 Ti_2Sn_3 的晶格常数、弹性常数、体积模量 B、剪切模量 G、杨氏模量 E、泊松比 ν 、硬度 HV 以及各向异性比 A^B 、 A^G 和 A^U ^[46]。经过计算分析，我们发现在常温条件下， Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 和 Ti_2Sn_3 表现为稳定的相，而 $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 和 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 则呈现为竞争的相。基于力学稳定性的标准，它们的结构被认为是稳定的。黄

等人通过研究 Ti-Sn-Ag 合金的组织变化, 并对合金的抗腐蚀性性能进行了检测和分析^[47]。实验结果表明, Ti 和 Sn 元素可以形成 Ti-Sn 二元金属间化合物, 并且化合物类型受到由 Ti 和 Sn 原子比影响, 研究结果表明 Sn 元素的添加能在一定程度上提高合金的抗腐蚀性能。

综上所述, Ti-Sn 二元合金能够形成六种金属间化合物, 并且能够改变钛合金的组织、提高合金耐磨性以及耐腐蚀性等。然而, 关于激光熔覆制备 Ti-Sn 二元合金的研究不深入, 李壮等人对激光熔覆制备 Ti-Sn 合金时的扫描速度工艺进行了研究, 但缺少对激光功率工艺研究, 激光功率是影响熔覆质量的重要因素。激光熔覆具有能量集中、利用率高且稀释率低等特点, 制备合金时能够提高合金涂层的耐磨性和硬度。

1.5.2 Ti-Sn-Mo 合金

Mo 作为 β 相的稳定元素, 增加其含量能够更好的保留 β 相, 提高 β 相含量降低弹性模量, 减小应力屏蔽问题。王楚凡、蔡奇等人利用冷静压后常压烧结的方法制备了不同含量的 Ti-Mo 合金^[48]。组织结果表明, 随着 Mo 含量的增加 β 相含量增加, 当 Mo 含量达 30 % 时只有 β 相存在; 力学检测结果表明, 当 Mo 含量达 15% 时, 屈服强度最优, 达到了 1307 MPa。Muhammad Luqman HASHMI 等人采用电弧熔炼法技术制备了 Ti-xMo-3Sn ($x=2, 4, 6$, 摩尔分数, %)合金^[49], 研究结果表明 Ti-xMo-3Sn 合金体系中, 随着 Mo 的增加硬度先增加后减小, 硬度下降与大量 ω -ath 相析出有关, 淬火过程中, 随着 Mo 含量的增加, β 晶粒中形成 α'' 马氏体, 其数量减少, 这是由于 $\beta \rightarrow \omega$ 相变增多所致。Nthabiseng Abigail Moshokoa 等人在工业电弧重熔炉上制备了设计的(Ti-10.02wt% Mo、Ti-10.83wt% Mo、Ti-12.89wt% Mo 和 Ti-15.05wt% Mo)合金^[50], 通过 XRD、扫描电镜(SEM) 和电子背散射衍射(EBSD)检测物相, 结果表明, 组织由体心立方(BCC) β 相和正交马氏体(α'')相组成, 正交马氏体峰随 Mo 含量的增加而减小, 合金的弹性模量和显微硬度逐渐减小, 弹性模量最低为 70.48GPa。E.M. Park 和 C.H. Lee 等人采用纯元素电弧熔化制备了(Ti₈₂Sn₁₈)_{100-x}Mo_x ($x=0, 1, 3$ 和 5) 合金^[51], 组织研究表明 Ti-Sn-Mo 合金由过饱和的 β -Ti (Mo) 固溶体和具有不同体积分数和分布的层状结构 α -Ti 和 Ti₃Sn 相组成。随着 Mo 含量增加, β -Ti 含量增加, 沿 β -Ti 晶界区的粗过饱和 β -Ti (Mo) 相和由 α -Ti/Ti₃Sn 相组成的异相双晶结构的发展, 这提高了合金的强度和塑性。

综上所述，通过采用不同工艺方法制备加入了 Mo 元素的合金，不仅能够有效降低其弹性模量，还能显著增强合金的强度，并提高其抗菌性能。但是对于激光熔覆制备 Ti-Sn-Mo 合金的研究较少，而激光熔覆制备的合金会发生细晶强化，合金强度大大增强。因此，期望使用激光熔覆技术制备钛合金能够得到具有良好力学性能且低弹性模量的生物医用钛合金。

1.6 本课题开展的必要性

钛合金在人体植入物材料中的应用主要集中在相对活动多或频繁摩擦的部位。然而，长时间的摩擦会导致材料磨损，从而引发一系列宿主反应，如炎症、过敏甚至癌症。此外，由于钛合金与人体骨骼之间存在较大弹性模量差异，可能出现“应力屏蔽”现象，进而导致骨骼退化和功能丧失。因此，在医学领域寻找具有良好力学性能且低弹性模量的医用钛合金具有重要意义，并可提升当前医疗水平。

1.7 本论文主要研究内容

1.7.1 研究内容

医用钛合金需要满足良好的力学性能和低弹性模量等要求，因此在设计中选择了添加 Mo、Nb、Zr 和 Sn 等稳定元素。这些元素不仅无毒，而且符合医用钛合金的设计标准。其中，Sn 元素可以提高合金的力学功能，Mo 元素可以降低弹性模量。因此，在本研究中选取了 Mo 和 Sn 作为添加元素，并利用第一性原理计算方法对 Ti-Sn 二元合金及 Ti-Sn-Mo 三元合金进行了设计。通过激光熔覆技术制备了这些合金，并对其性能进行了检测和分析。主要包括以下内容：

（1）通过第一性原理计算 Ti-Sn 二元合金及其合金化合物和 Ti-Sn-Mo 三元合金的结构稳定性、力学性质和电子特性，并根据计算结果对实验进行设计和调整。

（2）采用激光熔覆技术对 Ti-Sn 二元合金及 Ti-Sn-Mo 三元合金进行涂层制备，并结合模拟计算结果研究了合金物相对合金的性能影响，分析了 Sn 元素与 Mo 元素变化对钛合金组织性能影响规律。

(3) 对 Ti-Sn 二元合金及 Ti-Sn-Mo 三元合金进行了摩擦磨损性能和电化学腐蚀性能研究, 进一步分析 Sn 元素与 Mo 元素变化对合金涂层的耐磨性及抗腐蚀机理。

1.7.2 研究技术路线

本课题研究路线如图 1-2 所示, 可以分为两步, 第一步对建立的模型进行第一性原理计算, 并对计算得到的结构稳定性和力学性能进行预测。第二步, 根据预测结果进行粉末配比, 采取优化后的激光功率和扫描速度制备出合金涂层, 对合金涂层制样进行微观组织变化分析、摩擦磨损性能检测、耐腐蚀性检测等。再根据检测结果加入新元素重复第一步和第二步。

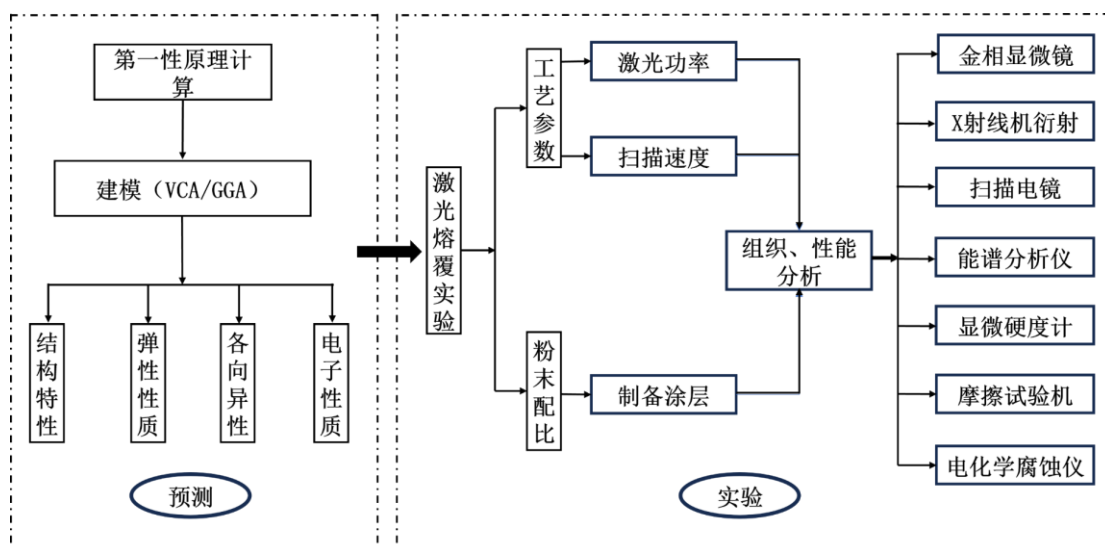


图 1-2 激光熔覆钛合金研究路线图

第 2 章 实验材料制备及表征方法

2.1 实验材料制备

2.1.1 实验材料准备

根据第一性原理预测和 Ti-Sn 二元相图进行成分设计,发现加入较低含量 Sn 元素时,生成的钛锡化合物能够有效提升合金力学性能和降低弹性模量。为了探索最佳配比,在 Ti-Sn 合金中添加 Sn 元素,并按照质量比例从 5%到 25%逐步增加,共有五组试样。通过检测结果筛选出综合性能最优的一组 Ti-Sn 合金后,进一步引入 Mo 元素。Mo 元素的添加量也按照质量比例从 5%到 20%逐步增加,共有四组试样。本文中所用熔覆层粉末均为单质粉,包括:球形 Ti 粉(纯度>99.4%,粉末粒度为 70 μm ~120 μm)、类球形 Sn 粉(纯度>99.6%,粉末粒度为 60 μm ~90 μm)和类球型钼粉(99.99 %,粉末粒度 60 μm ~80 μm),粉末的微观形貌如图 2-1 所示。粉末中还含有一些杂质,通过 EDS 能谱扫描发现杂质主要为 C、O 和 Si 之类,如表 2-1 所示。

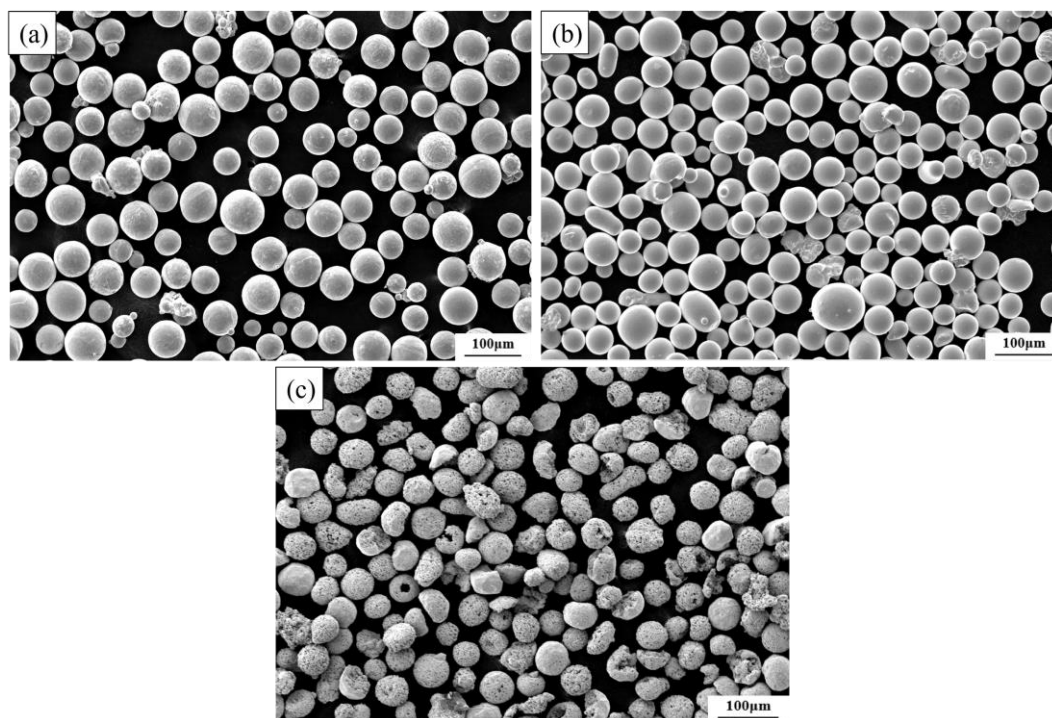


图 2-1 单质粉末的 SEM 形貌图: (a) 纯钛粉末; (b) 纯锡粉末; (c) 纯钼粉末

表 2-1 单质粉末和混合粉末中的杂质化学成分（质量分数，%）

粉末	C	O	Si	Ca	Br	Al
Ti	0.14	0.27	0.03	0.05	0.06	--
Sn	0.09	0.11	0.01	--	-	--
Mo	0.05	0.25	0.02	--	--	--
Ti-Sn	0.13	0.22	--	--	--	0.02
Ti-Sn-Mo	0.14	0.07	0.04	--	--	--

激光熔覆制备合金时，粉末混合不均匀会导致制备出的合金不同位置成分出现较大差异。将单质粉末按比例配置完成后在立式行星磨机(长沙天创 XQM-44，如图 2-2 所示)进行混合，转速 200r/min，球磨时间为 3h，保证粉末混合均匀。使用扫描电子显微镜(国产国仪量子 SEM3200 型)观察粉末粒径并进行能谱扫描，如图 2-3，2-4 所示，元素分布较均匀，说明混合效果良好。



图 2-2 立式行星球磨机

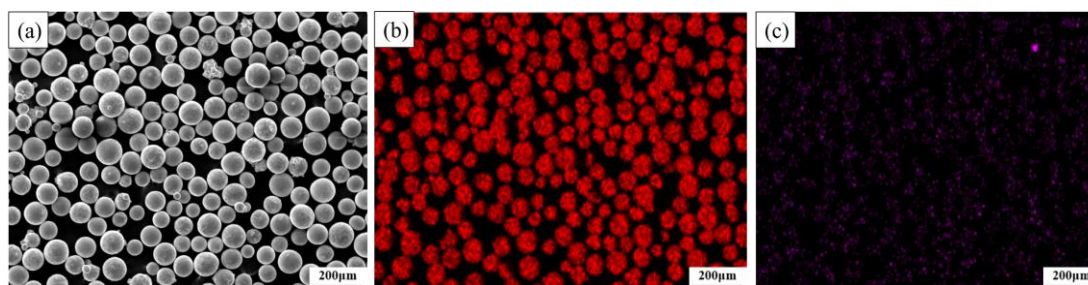


图 2-3 Ti-Sn 二元混合粉末 EDS 元素分布图：(a) Ti-Sn 混合粉末；(b) Ti 粉；(c) Sn 粉

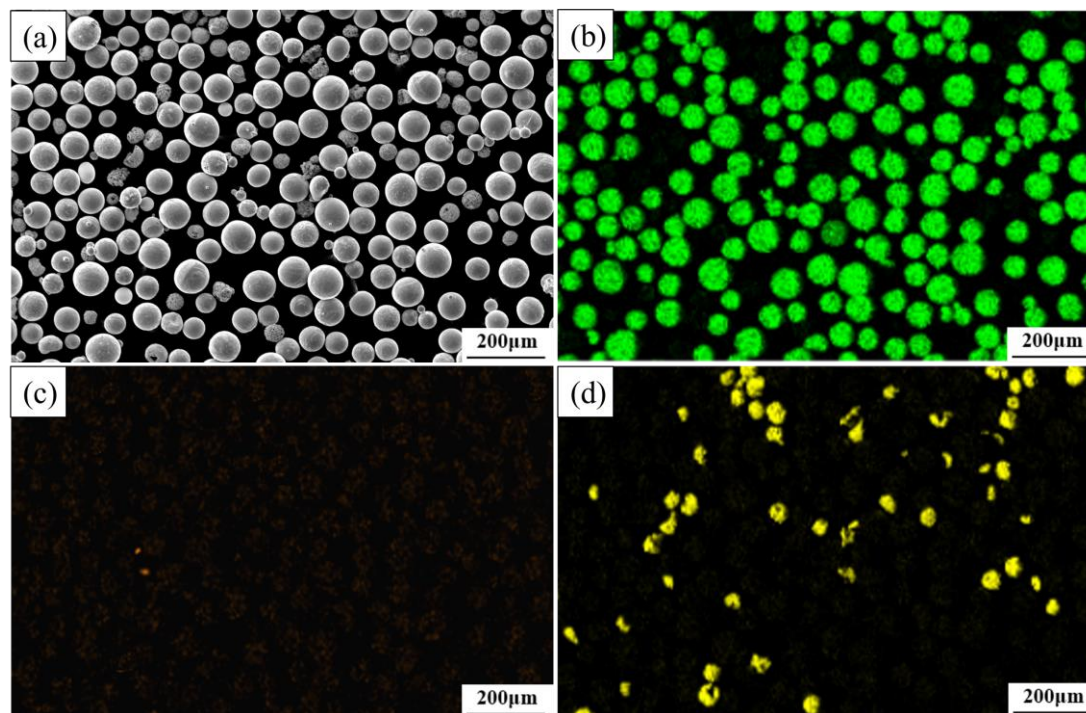


图 2-4 Ti-Sn-Mo 三元混合粉末 EDS 元素分布图：

(a) Ti-Sn-Mo 混合粉末；(b) Ti 粉；(c) Sn 粉；(d) Mo 粉

激光熔覆技术逐渐成熟，而熔覆层开裂问题是激光熔覆过程中常见的问题之一，影响它的主要因素是热膨胀系数和涂层与基体间的结合强度^[52,53]。为防止熔覆层与基体材料结合不好、易开裂，对基材和合金要求二者的热胀系数和熔点尽可能的接近。本课题实验选用的基体材料是在东莞市长安裕联金属制品商行采购的中等强度 TA1 纯钛板材，其大小为 100 mm×100 mm×8 mm。纯钛虽然强度不足以满足骨骼植入物的要求，但是其生物相容性和塑性良好，仍被广泛应用与接骨板和固定用螺钉领域，且其与钛合金熔覆层熔点相近，避免了因熔点相差较大导致的开裂问题。同时纯钛的价格便宜，故是作为激光熔覆制备医用钛合金基材的优异材料。其化学成分如表 2-2 所示，所含的元素除 Ti 外，其余还有一些 C、N、O 等杂质。

表 2-2 纯钛（TA1）的化学成分（质量分数，%）

元素	Ti	C	N	O	Si	Fe
TA1	余量	0.07	0.02	0.16	0.01	0.20

2.1.2 涂层制备方法

实验开始前，对实验基材进行处理，用 4 寸的碳化硅百叶片将纯钛表面打磨光滑，用乙醇擦去多余磨屑，显现出金属光泽，避免杂质影响熔覆层性质。

打磨完成后将基材放入加热炉中进行预热处理，本实验采取的预热温度为 400℃，预热至基材温度与设置温度相同。

本课题实验送粉方式为同轴送粉，其能够实时控制流量，调控涂层厚度。此外，对之前球磨后的 Ti-Sn 粉末以及 Ti-Sn-Mo 粉末进行烘干处理，保证粉末的流动性良好。本实验采用波长为 1080nm、光斑直径为 4.0mm 的商用激光器（IPGYLS-10000，美国 IPG 公司）作为激光源对纯 Ti 板进行激光熔覆试验。开始实验前用远红外微晶电热板（DB-XWJ）对基材进行预热。激光熔覆实验时，采用双筒双控送粉器（PF2-2LC）送粉，保护气体为高纯氩(Ar)气。激光熔覆后将制备的样块放进预热基材的加热炉中，让它随炉冷却，避免快速冷却造成裂纹。

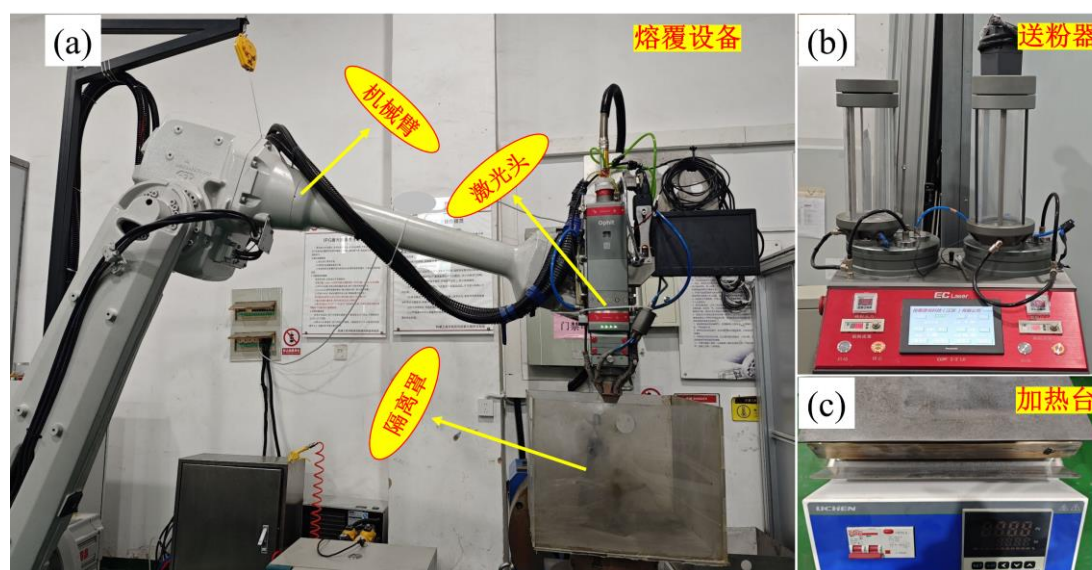


图 2-5 (a) 激光熔覆设备；(b) 送粉器；(c) 加热台

根据后续样块检测要求用正光机电科技有限公司生产的电火花数控切割机床(DK7720)对样块进行试样切割，切割后大小为 15mm×15mm×10mm。将切下的试样涂层表面打磨光滑，打磨时采用 60Cw~2000Cw 的氮化硅防水砂纸逐级进行打磨。

2.1.3 工艺参数选择

影响激光熔覆涂层质量的因素有很多，其中工艺参数主要是激光功率、扫描速度和光斑直径等影响熔覆层，由于光斑直径与激光头有关，基本固定，因此本研究主要调整激光功率和扫描速度参数^[54]。



图 2-6 电火花数控切割机床(DK7720)

本课题为贴近实际生产情况，同时依据课题组之前的经验，将扫描速度与光斑尺寸设定为固定值，其中扫描速度为 360mm/min，光斑尺寸为 4mm，通过改变激光功率来找到最佳的工艺参数^[94]。以 Ti-15Sn 粉末为材料，选取不同的激光功率：1000W、1500W、2000W、2500W，观察熔覆后的表面质量，电镜结果如图 2-7 所示。由图可知，功率 1000W 时，表面有一些小凹槽，这是粉末未完全熔化导致的，说明温度不够，功率升高，效果明显好转，当功率为 2000W 和 2500W 时表面质量良好，无明显大的孔洞凹槽。随后对四个功率的样品进行了硬度检测，结果如表 2-3 所示。可以看出，硬度总体相差不大，相对来说 2000W 时效果最好，结合熔覆块的表面观察结果，最终选取激光功率为 2000W。

表 2-3 Ti-Sn 合金不同工艺参数下的硬度检测

激光功率		硬度 (HV)						平均硬度
1000W	587.5	593.4	601.5	604.0	598.0	592.4	595.2	596.0
1500W	563.2	586.8	577.5	567.4	608.4	581.4	598.0	583.2
2000W	608.5	647.2	626.5	598.0	588.2	617.5	605.5	613.1
2500W	596.6	598.0	608.5	617.5	623.5	619.0	605.5	609.8

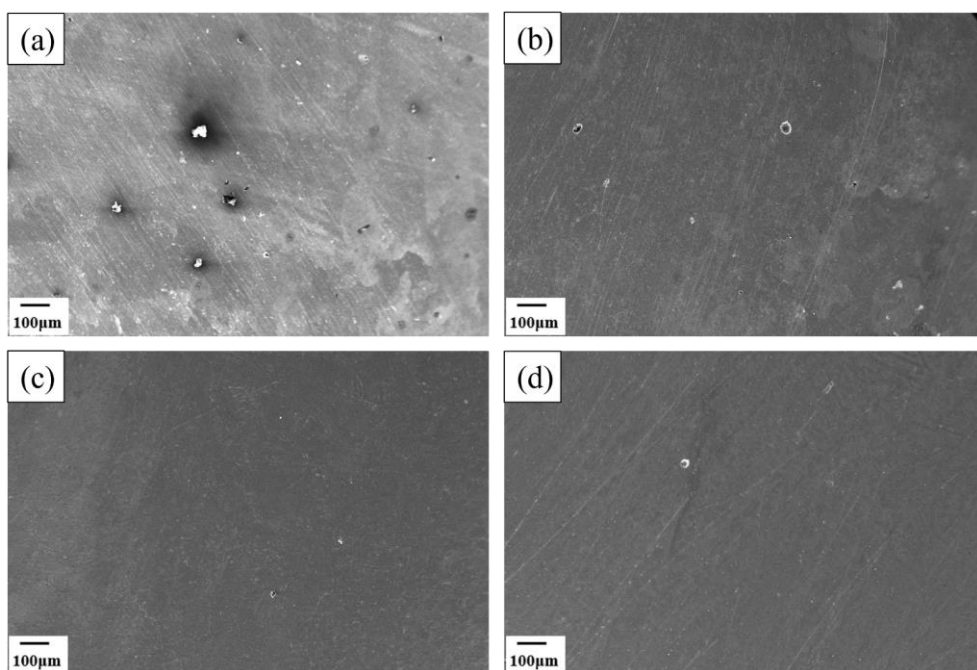


图 2-7 Ti-Sn 合金不同工艺参数下的表面质量(SEM): (a)1000W, 360mm/min; (b)1500W, 360mm/min; (c) 360mm/min ; (d) 2500W, 360mm/min

图 2-8 为 Ti-Sn-Mo 三元合金按照上述的工艺制备出的合金涂层，从表面来看质量较好。虽然 Mo 元素熔点 2623 °C 高于 Ti 元素熔点 1668 °C，但是 Mo 元素含量较少，所以激光功率 2000W，扫描速度 360mm/min，制备出的 Ti-Sn-Mo 合金表面质量符合要求。

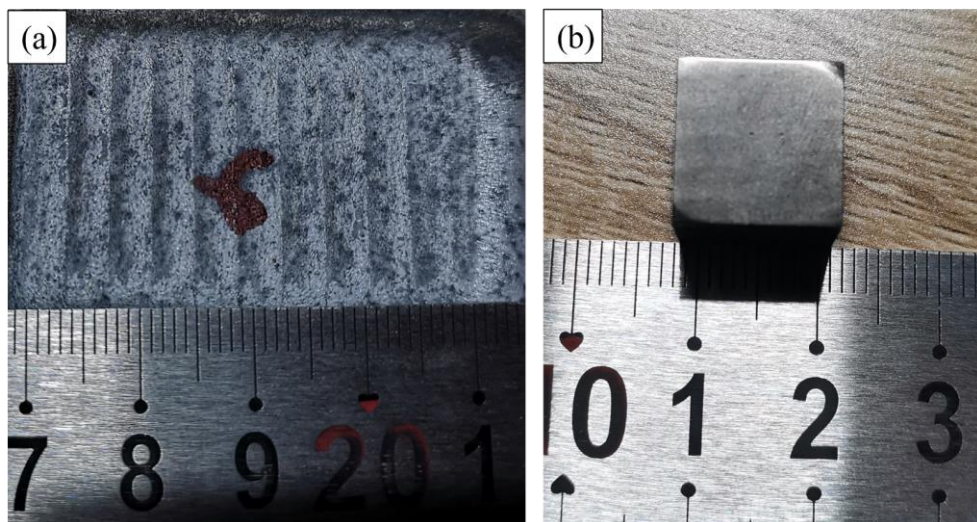


图 2-8 Ti-Sn-Mo 合金在激光功率 2000W，扫描速度 360mm/min 下的表面质量

2.2 实验材料的表征方法

2.2.1 XRD 检测

为了研究涂层的组织性能，使用电火花数控切割机(DK7720)对样块进行

试样切割，以间隙为 30 的速度进行切割加工出大小为 $15\text{mm}\times 15\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的待用试样。

采用自动磨抛设备，将砂纸固定在飞轮盘上，使用压盘固定样块并轻轻压在转动的砂纸上进行抛光，在此期间持续滴加自来水提供降温效果。砂纸目数依次增加，直至 1500 目，样块表面打磨至光滑无明显划痕效果，最后使用酒精擦拭并干燥样品。利用 X 衍射仪（德国布鲁克 D8 FOCUS 型）对抛光后的表层物相组成进行分析，图 2-9 为仪器图片。测试时设置最大管压为 40KV，最大管流为 $3\times 10^{-3}\text{A}$ ，在 $10^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 范围内以 $6^{\circ}/\text{min}$ 的扫描速度连续扫描模式下进行测量。将检测结果与 PDF 标准卡片进行比对，获得检测组织结构类型等。



图 2-9 德国布鲁克 D8 系列 X 射线衍射仪

2.2.2 表面形貌分析

采用扫描电子显微镜进行表面形貌分析，这主要是利用二次电子信号成像来检测样品的表面微观形貌。对样块表面继续进行高目数抛光，并注意抛光方向，避免明显的划痕。观察金相还需使用金相磨抛机(上海蔡康光学仪器 YMP-2)进行抛光直至达到镜面效果，磨抛机如图 2-10 (a) 所示，抛光布选用试验级金相专用真丝丝绒抛光布，最后使用金相腐蚀液将样块表面的金相组织腐蚀出来，腐蚀液使用的为 Kroll 金相腐蚀剂，腐蚀时间控制在为 80s~120s 之间。本课题采用国产国仪量子扫描电镜 (SEM3200 型) 试样表面进行 SEM 检测，观察显微表面组织变化，如图 2-10 (b) 所示。

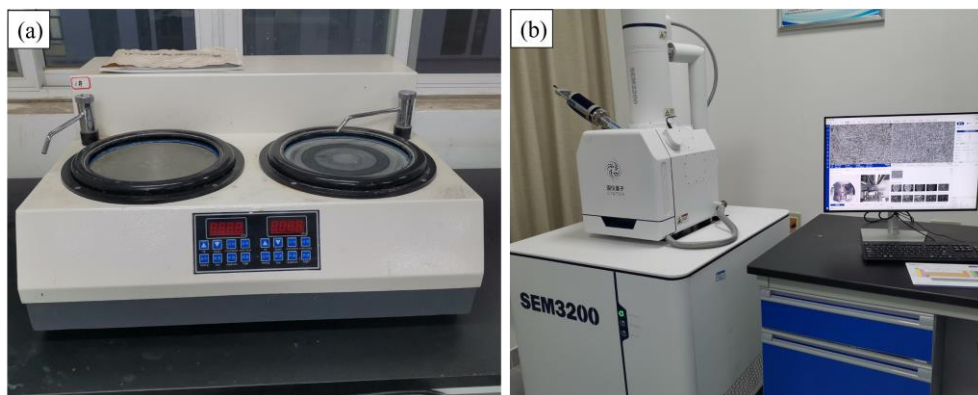


图 2-10 (a) 金相磨抛机；(b) 扫描电子显微镜

2.2.3 显微硬度分析

硬度是表征材料软硬程度的一种重要手段，也是衡量材料力学性能最简单直观的参数。本课题采用的是 TMVS-1 型数字显微硬度计（图 2-11 所示），测试前将样块进行抛光，然后在显微镜下选择表面平整无痕的地方进行检测。设定 9.8N（1Kg/f）为工作载荷，压头施加载荷后保载 15s，然后手动测量压痕对角线长度，通过对角线 D1、D2 值即可计算得出维氏硬度。每个样品测量 5 次，最终结果取 5 次平均值。

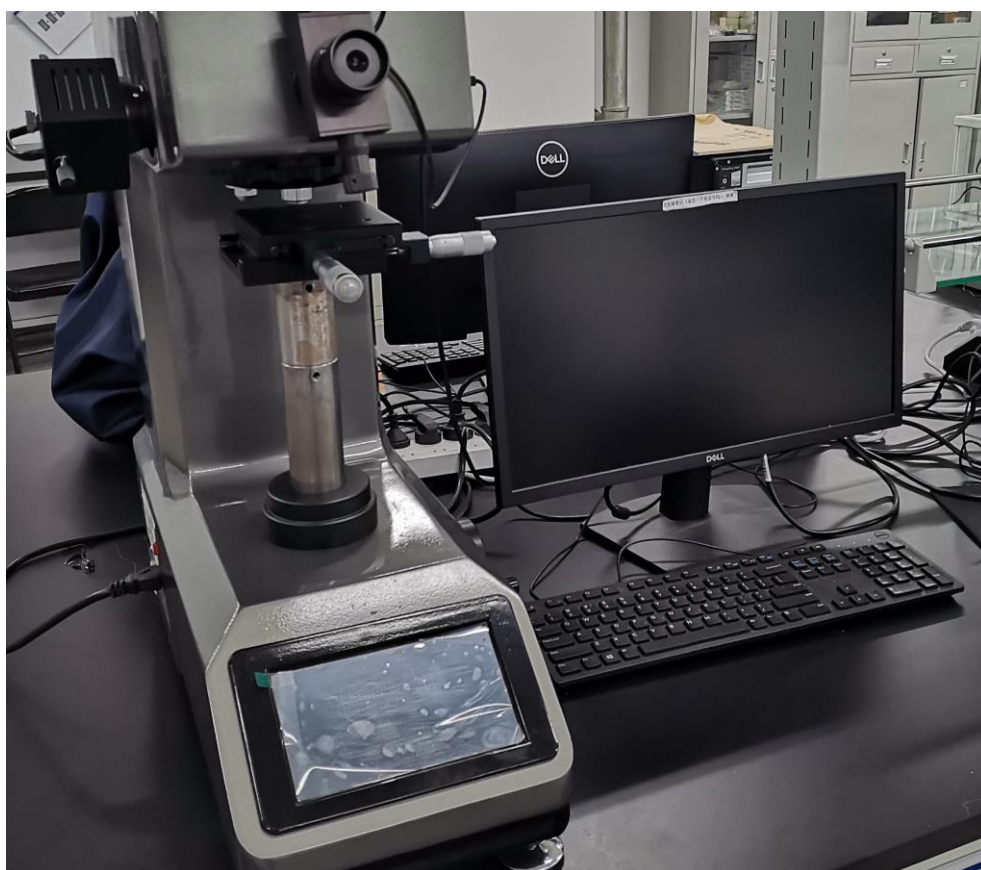


图 2-11 TMVS-1 型显微维氏硬度计

2.2.4 摩擦磨损性能分析

评价材料耐磨性的重要手段是对材料进行摩擦磨损性能测试。本课题利用 RtecMFT-5000 型高速至复式摩擦磨损试验机(如图 2-12 所示)对试样进行常温下的干滑摩擦磨损实验,测试前需用砂纸对材料表面打磨平整。为了评估材料的摩擦性能,我们采用直径为 4mm 的 GCr15 钢球作为摩擦副,硬度为 780HV,在 300r/min 的磨速下施加 40N 的法向负荷对样品进行 600s 的磨损实验。通过观察表面磨痕形态并利用仪器自带的表面轮廓仪测量钢珠与材料摩擦所产生的磨痕轮廓,可以获得反映材料摩擦性能水平的摩擦系数值。此外,还可计算出磨耗体积或质量以评估材料受到的磨损程度,并据此判断其摩擦性能优劣。一般对摩擦系数和磨耗体积进行多次测试,最后结果取平均值。

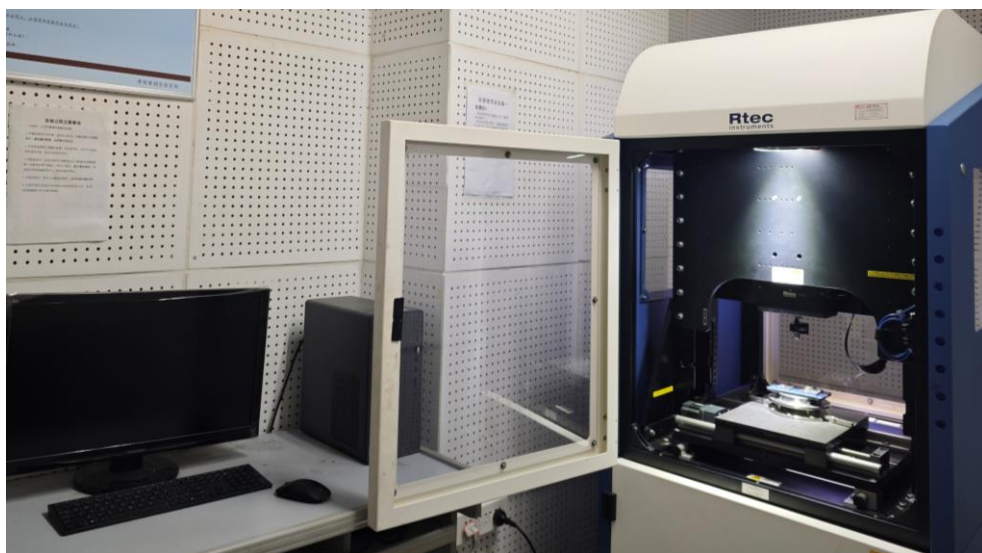


图 2-12 RtecMFT-5000 型摩擦磨损试验机

2.2.5 电化学腐蚀性能分析

本研究使用上海辰华生产的电化学工作站(型号 chi760,如图 2-13 所示)对合金表面进行了电化学腐蚀测试。试验时采用三电极体系,合金样块作为工作电极, Pt 片为对电极,饱和甘汞电极作为参比电极。在制样时采用冷镶嵌将铜导线与样块底部连接,保证能够通电,并将除样块表面外采用绝缘胶带包裹,只露出待测表面。腐蚀液选择了模拟体液的 3.5%NaCl 溶液,并设置扫描范围为-1~0.4V,扫描速度为 1mV/s。腐蚀结束后对腐蚀曲线进行分析,并对腐蚀表面进行观察。



图 2-13 电化学工作站 (chi760 型)

2.3 第一性原理计算方法

2.3.1 第一性原理计算概述

第一性原理是基于量子力学原理,利用原子核和电子之间的相互作用关系进行计算的方法。利用了原子库中提供的一些基本物理量,在计算时对于传统计算时的经验参数也可以忽略。因此,第一性原理也被称为从头算法。近些年来,计算材料学已经成为研究的重点,它克服了传统材料学的不足之处,通过提前模拟材料各种结构特性并深入理解从微观到宏观尺度下的现象和特征变化,可以实现设计新型材料目标。第一性原理方法的应用已经在结构稳定性、机械计算和相变领域中广泛应用。这种方法能够预测结果的准确性,并模拟材料的结构和机械性能在极端条件下(如高压或温度)的变化。因此,它被广泛认为是一种有效的研究材料特性的模拟方式。所以第一性原理已经成为国内外学者研究的热点,成为计算材料学的重要领域。

2.3.2 密度泛函理论

在 20 世纪 60 年代左右, P.Hohenberg 和 W.Kohn 提出了 Hohenberg-Kohn 定理^[55,56],以 Thomas-Fermi 模型为基础。这一定理为密度泛函理论的发展奠定了坚实的基础。Kohn-Sham 方程^[57]是在此之后由 Kohn 和 Sham 提出的基本方法,在多电子问题的解决方案中做出了巨大贡献。电子密度分布 $\rho(r)$ 在这个方程中作为基本变量,可以表达与系统基态相关的各种物理特性。因此,它已经成为预测材料特性的计算方式。

(1) Hohenberg-Kohn 定理^[58]

Hohenberg 和 Kohn 二人提出了两个定理:

定理一：外部势场与系统的基础态密度函数之间存在相应关系，因此可以通过推断系统特性。

定理二：如果体系的密度分布 $\rho(r)$ 是准确无误的，那么 $E[\rho(r)]$ 将对应着最低能量，即体系的基态能量。

第一个定理总结了多粒子系统在基态下的性质，如能量、波函数和各种算子的期望值。这些性质完全由密度函数及其泛函决定。粒子数密度函数在确定系统基态的物理特性方面起着至关重要的作用。另一方面，根据第二个定理，知道粒子数密度函数可以确定能量泛函的最小值，这代表了系统的基态能量。因此，通过改变粒子数密度，我们可以确定和分析基态的不同方面。然而，值得注意的是，直接推导 $\rho(r)$ 或计算 $T(\rho)$ (动能泛函) 不是单独通过 Hohenberg-Kohn 定理可以实现的。

(2) Kohn-Sham 方程^[57]

Kohn 和 Sham 提出了一个解决问题的方案，基于对电子系统动能的泛函 $T_s(\rho)$ 的选择，该泛函假设电子之间不存在相互作用，并替换原有的动能泛函 $T(\rho)$ ，以确保两种体系的密度函数保持一致。密度函数 $\rho(r)$ 由 N 个单电子波函数组成，表示如下式(2-1)：

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2 \quad (2-1)$$

公式中， $\varphi_i(r)$ 为单个电子的波函数的简写。

由以上的假设公式，对于体系总能量泛函 $E(\rho)$ 可以用一下公式表达：

$$E(\rho) = \sum_{i=1}^N \int dr \varphi_i^*(r) \left[-\nabla^2 \right] \varphi_i(r) + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + \int v(r)\rho(r)dr + E_{xc}[\rho] \quad (2-2)$$

上式可经变分后得到：

$$\left[-\nabla^2 + V_{ks}[\rho(r)] \right] \varphi_i(r) = E_i \varphi_i(r) \quad (2-3)$$

其中

$$V_{ks}[\rho(r)] = v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2-4)$$

以上式中 (2-1)，(2-3) 及 (2-4) 都用 Kohn Sham 方程来表达。只要能准确辨识 $E_{xc}(\rho)$ 则能利用式 (2-3) 得到系统内波函数。接着，根据该波函

数对新电子密集度进行估计，不断迭代直至一致。接下来，使用获得高度一致的电子密度函数来识别系统的基本物理属性，如基本能量和其相关的波函数等。很明显 Kohn 与 Sham 两人的研究把密度泛函理论发展到一个新里程碑，可以用它来解决现实中遇到的各种难题。

2.3.3 交换关联能量泛函

从上述内容中可以得知，在应用密度泛函理论时，Kohn-Sham 方程能够将含有多个电子的复杂系统简化为单电子问题，其计算方式与 Hartree-Fock 近似相似。不过，Kohn-Sham 方程给出的答案在精确度上表现得更为出色。为了精确地解决这一数学方程，需要确切地获取 $V_{xc}[\rho(r)]$ 的具体数值以及其清晰的解析描述。以下列出了一些经常使用的交换相关的泛函：

(1) 局域密度近似(LDA)

在假定电子气体分布均匀的前提下，Kohn-Sham 受到交换和关联作用的制约，提出了一种名为局域密度近似法（LDA Local Density Approximation）的近似解决方案^[59]。该近似法是利用量子力学基本原理来描述电子对相互作用所引起的电荷分布随时间的演化规律。这一理念的精髓在于，电子系统不统一的情况下，电荷密度 $\rho(r)$ 的变动相对温和。将电子空间细分为细小的体积单元 d^3r ，每个小单元内的电荷密度可视为一恒定值。但在整个系统范围内，随位置 r 变化，电荷密度也会相应变动。如式(2-5) 所示为 LDA 交换关联能量公式：

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho] d^3r \quad (2-5)$$

其中， E_{xc}^{LDA} 表示密度为 ρ 的交换关联能量。

(2) 广义梯度近似(GGA)

在广义梯度近似（GGA）的情况下^[60]，交换关联能不仅是电子密度梯度 $\nabla\rho$ 的泛函，还是电荷密度 $\rho(r)$ 的泛函。如式(2-6) 所示为 GGA 交换关联能量公式：

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad (2-6)$$

在实际计算中，由于广义梯度近似（GGA）加入了一个非局部梯度项，与局部密度近似（LDA）方法相比，GGA 方法能够更精确地计算能量和结构，并且更适合于非均匀开放系统的计算。此外，对于不同材料的样品，其结果具有明显差异。值得一提的是，在特定的场合下，LDA 能够有效地模拟晶格的

参数，但采用 GGA 技术可能会引发过度的校准问题。此外，对于具有复杂形状特征的材料来说，其内部微观缺陷的影响不可忽略。尽管如此，GGA 方法在计算复杂性和工作量上都相对较高，因此 LDA 和 GGA 方法现在得到了广泛的应用。

第 3 章 Ti-Sn 二元合金第一性原理研究

3.1 引言

纯钛的转变温度 (T_p) 为 $882^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 超过转变温度从低温 α 相转变为高温 β 相^[61]。目前, β 钛合金备受瞩目, 因其卓越的综合力学性能而备受关注, 研究人员正在积极探索钛合金的设计方法。影响钛合金力学性能的关键因素是添加元素及其含量变化, 直接影响了合金的组成成分。因此, 设计高性能的钛合金要研究其组成成分性质, 以便设计时选择合适的化学组成和含量。

本章采用第一性原理密度泛函理论计算了 Ti-Sn 合金金属间化合物和 α -Ti、 β -Ti 结构的机械性能和电子结构特征, 从理论方向研究 Ti-Sn 合金中物相的性质, 预测合金物相对合金性能的影响, 为后续试验提供理论基础。

3.2 计算方法和建模

Sn 元素是中性元素, 与钛合金的 α 相和 β 相无限互溶, 通过共析反应可以形成金属间化合物, Ti-Sn 合金的性能与组成它的化合物性质息息相关, 此外 α -Ti 和 β -Ti 是 Ti-Sn 合金中主要物相, 因此建立 Ti-Sn 不同构型的金属间化合物以及 α -Ti 和 β -Ti 模型进行计算。Ti-Sn 金属间化合物共有六中不同构型^[62], 其中 Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 和 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 为六方结构, 空间群分别为 $P63/\text{MMC}$ (194)、 $P63/\text{MMC}$ (194)、 $P63/\text{MCM}$ (193) 和 $P63/\text{MMC}$ (194); $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 和 Ti_2Sn_3 为正交结构, 空间群分别为 IMMM (71) 和 CMCA (64); α -Ti 和 β -Ti 分别为六方结构和立方结构^[63], 空间群分别为 $P1$ (1) 和 IM-3M (229), 如图 3-1 所示。

价电子和原子核之间的相互作用使用超软赝势进行管理, 来自广义梯度近似(GGA)方法的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函数被用来描述交换能和相关能^[64]。所有计算方案均采用 381eV 的平面波截止能量。基于 Monkhorst-Pack 方法^[65], Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 和 Ti_2Sn_3 化合物分别进行了 $5 \times 5 \times 6$ 、 $6 \times 6 \times 4$ 、 $4 \times 4 \times 6$ 、 $3 \times 3 \times 4$ 、 $2 \times 3 \times 4$ 、 $4 \times 1 \times 4$ 的 k 点网格划分, α -Ti 和 β -Ti 分别进行了 $10 \times 10 \times 6$ 、 $11 \times 11 \times 11$ 的 k 点网格划分。经过建模完成后, 对建模结构参数进行了全面的几何优化。为了确保基态的精确性, 采用了 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

(BFGS)方法来处理所有结构的几何优化^[66]。设定能量收敛精度为 10^{-5}eV/ 原子，并且每个结构都优化计算致原子间力小于 $0.03\text{eV/\AA}$ 。

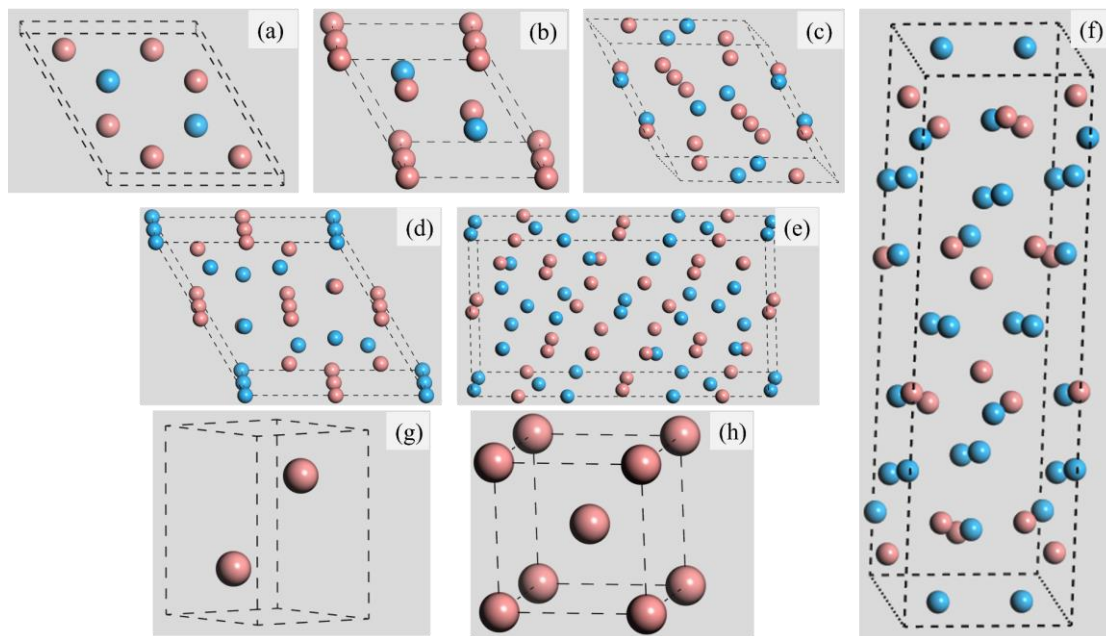


图 3-1 Ti-Sn 不同构型的金属间化合物和 α -Ti、 β -Ti 模型：

(a) Ti_3Sn ; (b) Ti_2Sn ; (c) Ti_5Sn_3 ; (d) $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (e) $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (f) Ti_2Sn_3 ; (g) $\alpha\text{-Ti}$; (h) $\beta\text{-Ti}$

3.3 结果与讨论

3.3.1 Ti-Sn 体系的晶格常数、结合能和形成焓

经过计算，得到 Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 Ti_2Sn_3 化合物和 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 的晶格参数结果及其他模拟和实验数据列于表 3-1。从表 3-1 可以看出，计算得到的晶格常数与其他论文中的实验数据^[67]和理论数据^[68,69]结果吻合较好，误差均不超过 2%。

通常计算结构的形成焓和结合能来比较合金的稳定性和合金化能力。结合能指在将孤立原子结合成稳定晶体或晶体分离为无限远的孤立原子吸收或释放的能量。它反映了材料内部原子之间相互吸引和连接的强度，决定了材料的稳定性。形成焓为标准状态下单质生成 1 摩尔某种纯物质所释放的能量。当体系的结合能与形成焓二者能量负值越大时结构越稳定，其值按式 (3-1)、(3-2) 来计算^[73]：

表 3-1 Ti-Sn 系合金化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的晶格参数以及现有的实验结果

化合物	晶格常数			
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	
Ti ₃ Sn	5.919	5.919	4.763	计算值
	5.924	--	4.763	[68]
	5.906	--	4.743	[69]
	5.918	--	4.765	[70,71]
Ti ₂ Sn	4.755	4.755	5.641	计算值
	4.743	--	5.626	[69]
	4.650	--	5.690	[70,71]
Ti ₅ Sn ₃	8.081	8.081	5.451	计算值
	8.066	--	5.431	[68]
	8.040	--	5.454	[66]
β -Ti ₆ Sn ₅	9.306	9.306	5.728	计算值
	9.288	--	5.714	[68]
	9.260	--	5.714	[66]
α -Ti ₆ Sn ₅	16.604	9.144	5.734	计算值
	16.504	9.144	5.725	[68]
	16.93	9.144	5.735	[66]
Ti ₂ Sn ₃	5.995	20.146	7.062	计算值
	5.990	20.069	7.044	[68]
	5.960	19.940	7.020	[66]
α -Ti	2.946	2.946	4.640	计算值
	2.942	--	4.633	[72]
β -Ti	2.822	2.822	2.822	计算值

$$E_{\text{cho}} = \frac{1}{E_{\text{total}}} [E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} \times E_{\text{Ti}}^{\text{atom}}],$$

$$E_{\text{cho}} = \frac{1}{E_{\text{total}}} [E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} \times E_{\text{Ti}}^{\text{atom}} - N_{\text{Sn}} \times E_{\text{Sn}}^{\text{atom}}] \quad (3-1)$$

$$E_{\text{f}} = \frac{1}{E_{\text{total}}} [E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} \times E_{\text{solid}}^{\text{Ti}}],$$

$$E_{\text{f}} = \frac{1}{E_{\text{total}}} [E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} \times E_{\text{solid}}^{\text{Ti}} - N_{\text{Sn}} \times E_{\text{solid}}^{\text{Sn}}] \quad (3-2)$$

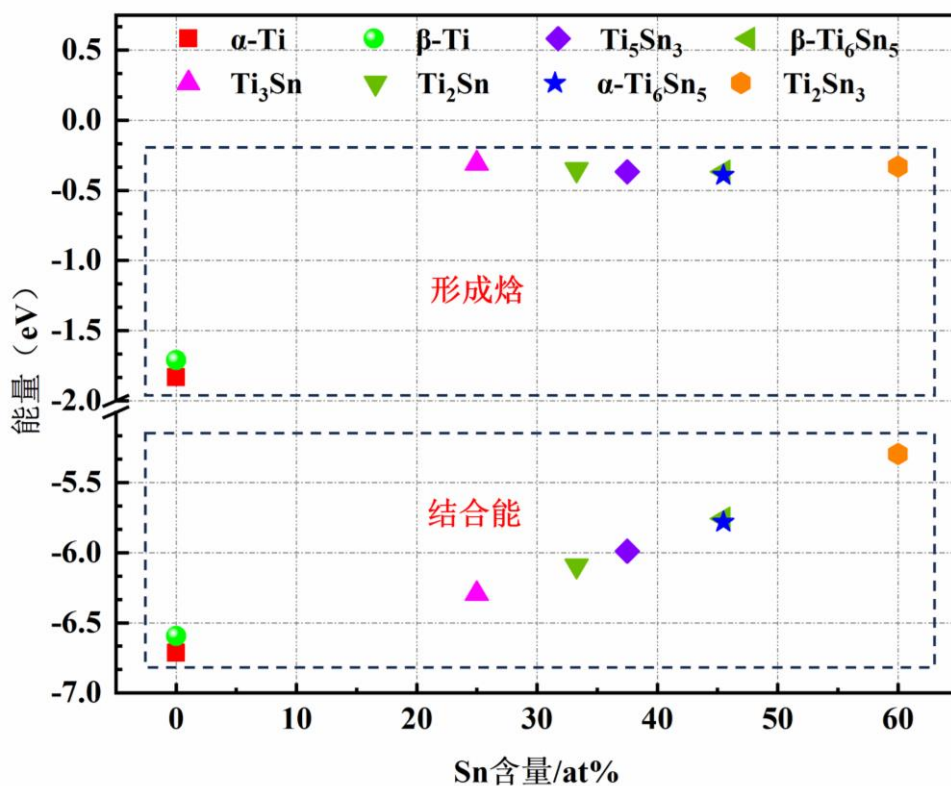
其中， E_{cho} 表示结合能， E_{f} 表示形成焓， E_{total} 表示结构的综合能量， N_{total}

表示总原子数, N_{Ti} 表示钛原子数, N_{Sn} 表示锡原子数, E_{Ti}^{atom} 、 E_{Sn}^{atom} 表示孤立 Ti、Sn 原子释放的能量, E_{solid}^{Ti} 、 E_{solid}^{Sn} 表示单质 Ti、Sn 体系中单个原子释放的能量。

由表 3-2 所示, Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta-Ti_6Sn_5$ 、 $\alpha-Ti_6Sn_5$ 、 Ti_2Sn_3 化合物的 Sn 元素含量是逐渐增加的。图 3-2 为不同化合物的结合能和形成焓, 由图所示, Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta-Ti_6Sn_5$ 、 $\alpha-Ti_6Sn_5$ 、 Ti_2Sn_3 化合物和 $\alpha-Ti$ 、 $\beta-Ti$ 的结合能和形成焓均为负值, 说明所有的结构都是稳定的。随着 Sn 含量的增加, 化合物的结合能和形成焓绝对值依次减小, 其中 $\alpha-Ti$ 和 $\beta-Ti$ 绝对值最大, Ti_2Sn_3 化合物绝对值最小。这表明 Sn 含量增加, 对化合物结构稳定性有降低效果, 同时 Sn 含量相同的结构稳定性相差不大, 如 $\beta-Ti_6Sn_5$ 和 $\alpha-Ti_6Sn_5$ 化合物。

表 3-2 Ti-Sn 金属间化合物的 Sn 含量

	Sn 含量 (at%)
$\alpha-Ti/\beta-Ti$	0
Ti_3Sn	25
Ti_2Sn	33.3
Ti_5Sn_3	37.5
$\alpha-Ti_6Sn_5/\beta-Ti_6Sn_5$	45.5
Ti_2Sn_3	60

图 3-2 Ti-Sn 金属间化合物和 $\alpha-Ti$ 和 $\beta-Ti$ 的结合能形成焓

3.3.2 Ti-Sn 体系的力学性能

为判断机械结构的稳定性，基于密度泛函理论（DFT）计算了材料的弹性常数(C_{ij})，其中包括立方相的 3 个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} ^[74]，六方相的 6 个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{66} 和正交相的 9 个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 、 C_{66} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{23} ^[75]，计算结果如表 3-3 所示。立方、正交和六方晶系的 Born 力学稳定性判据分别如公式（3-4）、（3-5）和（3-6）^[76-78]：

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0,$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0 \quad (3-3)$$

$$C_{11} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (3-4)$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0 \quad (3-5)$$

$$C_{11} > 0, C_{11} - [C_{12}] > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (3-6)$$

根据表 3-3 的数据，所有钛锡合金化合物以及 α -Ti 和 β -Ti 的单晶弹性常数均满足稳定条件，这意味着在 0GPa 下所有的结构都具备力学稳定性。

表 3-3 Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的单晶弹性常数

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
α -Ti	169.97	169.97	196.68	43.62	43.62	43.73	82.51	66.50	66.50
β -Ti	111.49	111.49	111.49	42.15	42.15	42.15	98.33	98.33	98.33
Ti ₃ Sn	147.89	147.89	202.10	33.62	33.62	21.07	105.75	60.92	60.92
Ti ₂ Sn	206.17	206.17	247.35	51.02	51.02	54.88	96.41	44.41	44.41
Ti ₅ Sn ₃	179.74	179.74	203.15	54.55	54.55	38.65	102.44	41.00	41.00
β -Ti ₆ Sn ₅	178.05	178.05	192.04	58.55	58.55	49.97	78.11	57.66	57.66
α -Ti ₆ Sn ₅	143.28	161.10	180.00	57.59	55.49	55.63	66.77	48.16	55.44
Ti ₂ Sn ₃	130.31	154.96	154.00	40.13	38.88	35.29	47.18	46.88	42.28

由 Vogit-Reuss-Hill 计算近似法, 可以计算多晶弹性模量。立方晶系结构 Voigt 和 Reuss 近似的体积模量(B_V , B_R)和剪切模量(G_V , G_R)计算公式如 (3-7)所示^[79]:

$$\left\{ \begin{array}{l} B_V = B_R = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \\ G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \\ G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \end{array} \right\} \quad (3-7)$$

正交晶系结构 B_V 和 B_R 以及 G_V 和 G_R 计算公式如公式(3-8)所示^[80]:

$$\left\{ \begin{array}{l} B_V = \frac{(C_{11} + C_{22} + C_{33})}{9} + \frac{2(C_{12} + C_{13} + C_{23})}{9} \\ G_V = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23}}{15} + \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{5} \\ B_R = \frac{1}{(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23})} \\ G_R = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \end{array} \right\} \quad (3-8)$$

六方晶系结构 B_V 和 B_R 以及 G_V 和 G_R 计算公式如公式(3-9)所示^[79]:

$$\left\{ \begin{array}{l} B_V = \frac{2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{12} + C_{33}}{9} \\ G_V = \frac{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}}{30} \\ B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \\ G_R = \frac{5C^2 C_{44} C_{66}}{2[3B_V C_{44} C_{66} + C^2(C_{44} + C_{66})]} \\ C^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \end{array} \right\} \quad (3-9)$$

在以上公式中 C_{ij} 为计算的弹性常数, S_{ij} 为弹性柔度 (S_{ij} 和 C_{ij} 是互为逆矩阵关系)。

最终, 多晶材料的弹性模量可视为 Hill 平均值, 即 $B = (GB_V + B_R)/2$ $G = (G_V + G_R)/2$ 。进一步, 杨氏模量(E)和泊松比(ν)的计算值分别由式 (3-10) 和 (3-11) 给出^[80]:

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (3-10)$$

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (3-11)$$

为了预测这些化合物的硬度，显微硬度参数 H 由下式计算^[81]:

$$H = 2 \left(K^2 G \right)^{0.585} - 3, K = \frac{G}{B} \quad (3-12)$$

式中， G 表示材料剪切模量， B 表示体积模量。

通过计算可知， Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta-Ti_6Sn_5$ 、 $\alpha-Ti_6Sn_5$ 、 Ti_2Sn_3 化合物和 $\alpha-Ti$ 、 $\beta-Ti$ 的杨氏模量、硬度、剪切模量以及体积模量和各向异性因子数据列于表 3-4。如表所示， $\alpha-Ti$ 和 $\beta-Ti$ 相比，体积模量 B 相差不大，抗变形压缩能力相差不多， $\beta-Ti$ 的剪切模量为 20.630Gpa， $\alpha-Ti$ 的剪切模量 G 为 47.080Gpa，说明 $\alpha-Ti$ 的抗剪切能力较强，同时 $\beta-Ti$ 的杨氏模量 E 为 58.006Gpa，低于 $\alpha-Ti$ 的 123.247Gpa，即 $\beta-Ti$ 材料在受力情况下易发生变形，但 β 钛合金的杨氏模量更接近骨骼的弹性模量（0~30GPa）。化合物的体积模量、剪切模量和杨氏模量变化规律随着 Sn 含量变化不明显，其中 Ti_3Sn 化合物的剪切模量（32.646GPa）和杨氏模量（88.810GPa）最低，说明抗剪切能力最弱，相对于其他化合物易发生变形； Ti_2Sn 化合物的剪切模量（60.805GPa）和杨氏模量（154.970GPa）最高，说明抗剪切能力最强，相对于其他化合物不易发生变形；六种化合物的体积模量变化不大，只有 Ti_2Sn_3 化合物的体积模量（77.324GPa）大幅度低于其他化合物，说明 Ti_2Sn_3 化合物抗变形压缩能力已于其他化合物。结合 $Ti-Sn$ 二元相图可知，当 Sn 含量在 25%附近时，会产生 Ti_3Sn 化合物，其弹性模量低于 $\alpha-Ti$ ，可以降低合金的弹性模量，这表明 Sn 元素虽然是 β 相中性元素，但是也有一定的稳定 β 相的作用。模拟的内容也为后面实验时粉末含量的设计提供了一定的理论依据。

晶体结构的材料，一般都具备各向异性特征^[53]。计算得到的杨氏模量可通过各向因子 A 来量化晶系的各向异性特征，各向异性因子数 A 越高，各向性越明显。本文基于一般各向异性指数 A^U 对材料的弹性各向异性进行分析，其公式为(3-13)^[82]:

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (3-13)$$

表 3-4 Ti-Sn 金属间化合物以及 α -Ti 和 β -Ti 的计算参数:

体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)、硬度(HV)和各向异性因子(A)	B	G	E	HV(GPa)	A
α -Ti	107.489	47.080	123.247	5.50	0.113
β -Ti	102.719	20.630	58.006	1.26	5.475
Ti ₃ Sn	105.878	32.646	88.810	2.85	1.027
Ti ₂ Sn	114.444	60.805	154.970	8.21	0.377
Ti ₅ Sn ₃	103.199	52.407	134.460	7.02	0.478
β -Ti ₆ Sn ₅	103.884	56.675	143.862	8.05	0.069
α -Ti ₆ Sn ₅	91.429	54.210	135.791	8.58	0.093
Ti ₂ Sn ₃	77.324	44.316	111.623	7.16	0.148

为了说明 Ti-Sn 合金化合物和 α -Ti、 β -Ti 的各向异性，观察弹性模量的三维（3D）轮廓是一种更生动的方法。图 3-3 为 Ti-Sn 合金化合物和 α -Ti、 β -Ti 的杨氏模量的三维表面图。各向同性系统的三维类似球体，各向异性大小由偏离程度反映。图 3-3(b)所示， β -Ti 的各向异性三维图偏离球体程度最大，随着 Sn 元素增加，化合物的各向异性有减小的趋势，其中 β -Ti₆Sn₅ 化合物的各向异性三维图最接近球形如图 3-3(f)所示，这表明所有结构中 β -Ti 的各向异性最大， β -Ti₆Sn₅ 化合物的各向异性最小，这与计算得到的各向异性因子 A 结果一致， β -Ti 的各向异性因子（5.475）最大， β -Ti₆Sn₅ 化合物的各向异性因子（0.069）最小。

材料的延展性和脆性在材料制造中起着至关重要的作用。体积模量和剪切模量的比值 B/G 和泊松比 ν 可以反应固体材料的韧性和脆性，材料的韧性和脆性的 B/G 临界值为 1.75，高的 B/G 值（>1.75）和 ν （>0.26）时材料呈韧性，合金结构表现出良好的延展性^[83]。柯西压力(C₁₂-C₄₄)可判断体系塑性或脆性行为特点，当柯西压力大于零时，材料呈韧性^[84]。表 3-5 列出了 Ti-Sn 合金化合物和 α -Ti、 β -Ti 的 B/G 比值、泊松比 ν 和柯西压力(C₁₂-C₄₄)，从表 3-5 中可以看出，除了 α -Ti₆Sn₅ 化合物的 B/G 值小于 1.75，其他的结构都大于 1.75，其中 α -Ti、 β -Ti 和 Ti₃Sn 化合物 B/G 值远大于其他化合物的，表明

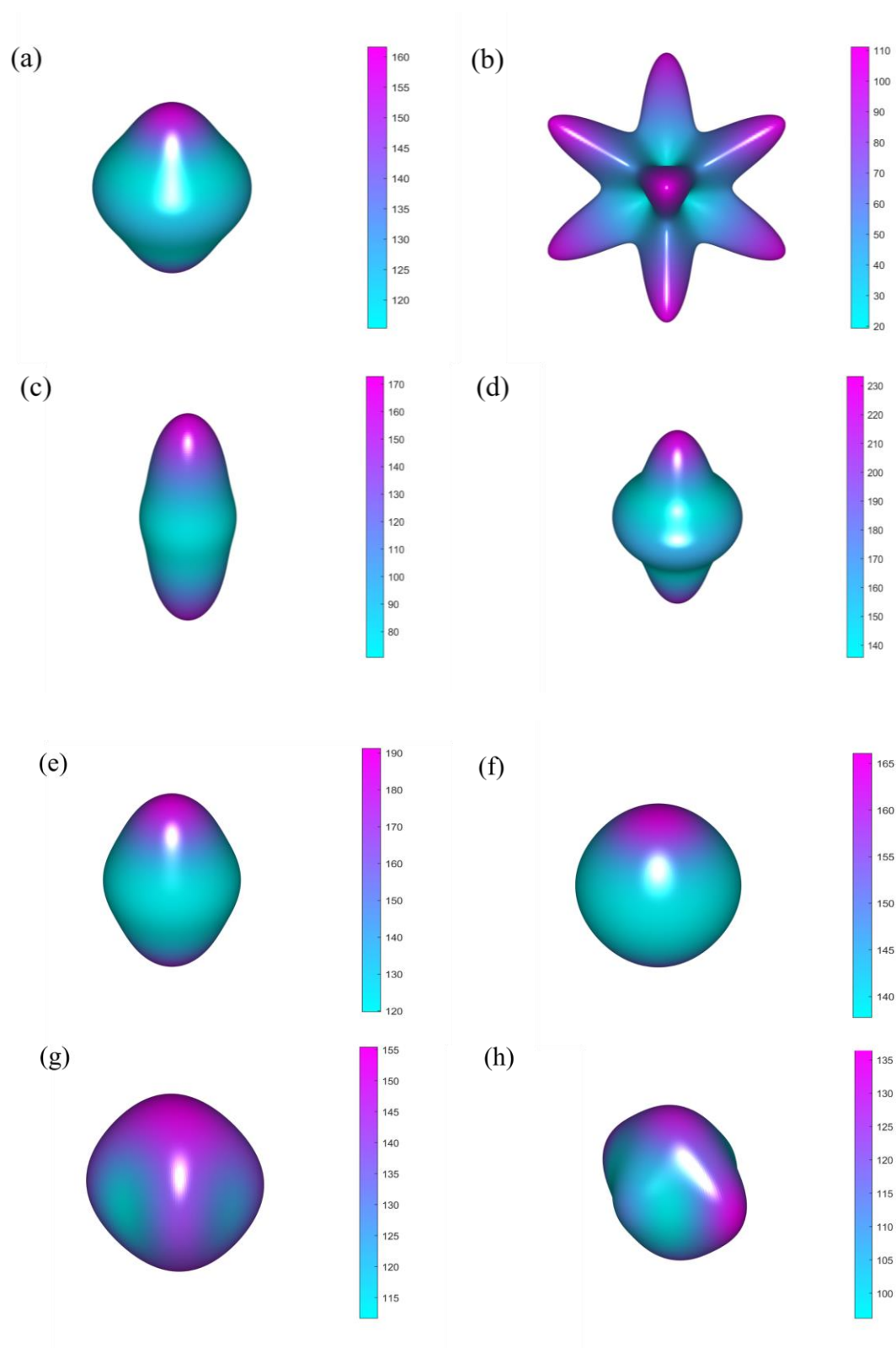


图 3-3 Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的各向异性特征: (a) α -Ti; (b) β -Ti ; (c) Ti_3Sn ; (d)

Ti_2Sn ; (e) Ti_5Sn_3 ; (f) $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (g) $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (h) Ti_2Sn_3

$\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 化合物时脆性材料, Ti_3Sn 、 Ti_2Sn 、 Ti_5Sn_3 、 $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$ 、 Ti_2Sn_3 化合物和 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 都表现出韧性行为, 且 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 和 Ti_3Sn 化合物的韧性大于其他

化合物。此外 α -Ti 和 β -Ti 以及 β -Ti₆Sn₅ 和 α -Ti₆Sn₅ 属于同一物质的不同结构，但 B/G 值差别较大，表明同素异构体的性质是有差别的。各结构的泊松比 ν 变化规律和 B/G 值相似， α -Ti₆Sn₅ 化合物泊松比 ν 小于 0.26，表明其是脆性材料，与 B/G 值结果一致。而柯西压力(C_{12} - C_{44})计算结果所有的值都是大于零的，所以所有的结构都是韧性材料，其中 Ti₂Sn 和 α -Ti₆Sn₅ 化合物的柯西压力在 10 以内，柯西压力计算结果表明所有结构都表现出韧性行为。由于 Ti₂Sn 和 α -Ti₆Sn₅ 化合物的 B/G 和 ν 模拟在临界值附近，所以实际中 α -Ti₆Sn₅ 化合物的脆韧性还无法确定。

表 3-5 Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的 B/G 值、泊松比(ν)和柯西压力(C_{12} - C_{44})

	B/G	ν	C_{12} - C_{44}
α -Ti	2.283	0.309	38.895
β -Ti	4.979	0.406	56.172
Ti ₃ Sn	3.243	0.360	72.125
Ti ₂ Sn	1.882	0.274	45.393
Ti ₅ Sn ₃	1.969	0.283	47.884
β -Ti ₆ Sn ₅	1.833	0.269	19.560
α -Ti ₆ Sn ₅	1.687	0.252	9.178
Ti ₂ Sn ₃	1.750	0.260	7.049

3.3.3 Ti-Sn 体系的电子特性

为进一步研究相稳定与成键的特征关系，本文计算了 Ti-Sn 合金化合物和 α -Ti、 β -Ti 的能带结构图，在过去的几十年里，布里渊区整合路径已经被包括在书籍和文献中，对于所有不同情况下的路径的标准化定义是缺失的，本文结构的布里渊区路径采用 Wahyu Setyawan 等人研究的路径^[85]。计算的结果如图 3-4 所示，可以看出，所有结构均有带穿过费米能级，这表明所有结构均有金属特性，其中带穿过费米能级处的数量越多表明在费米能级上被占用态越多，金属特性越强。 α -Ti 和 β -Ti 相比， α -Ti 的能带穿过费米能级处的数量多，有两条， β -Ti 只有一条，所以 α -Ti 的金属特性强于 β -Ti。同理，Ti-Sn 合金化合物中 α -Ti₆Sn₅ 化合物的带穿过费米能级处的数量最多，Ti₂Sn 化合物的带穿过费米能级处的数量最少，这表明 Ti-Sn 合金化合物中 α -Ti₆Sn₅ 化合物的金属特性最强。

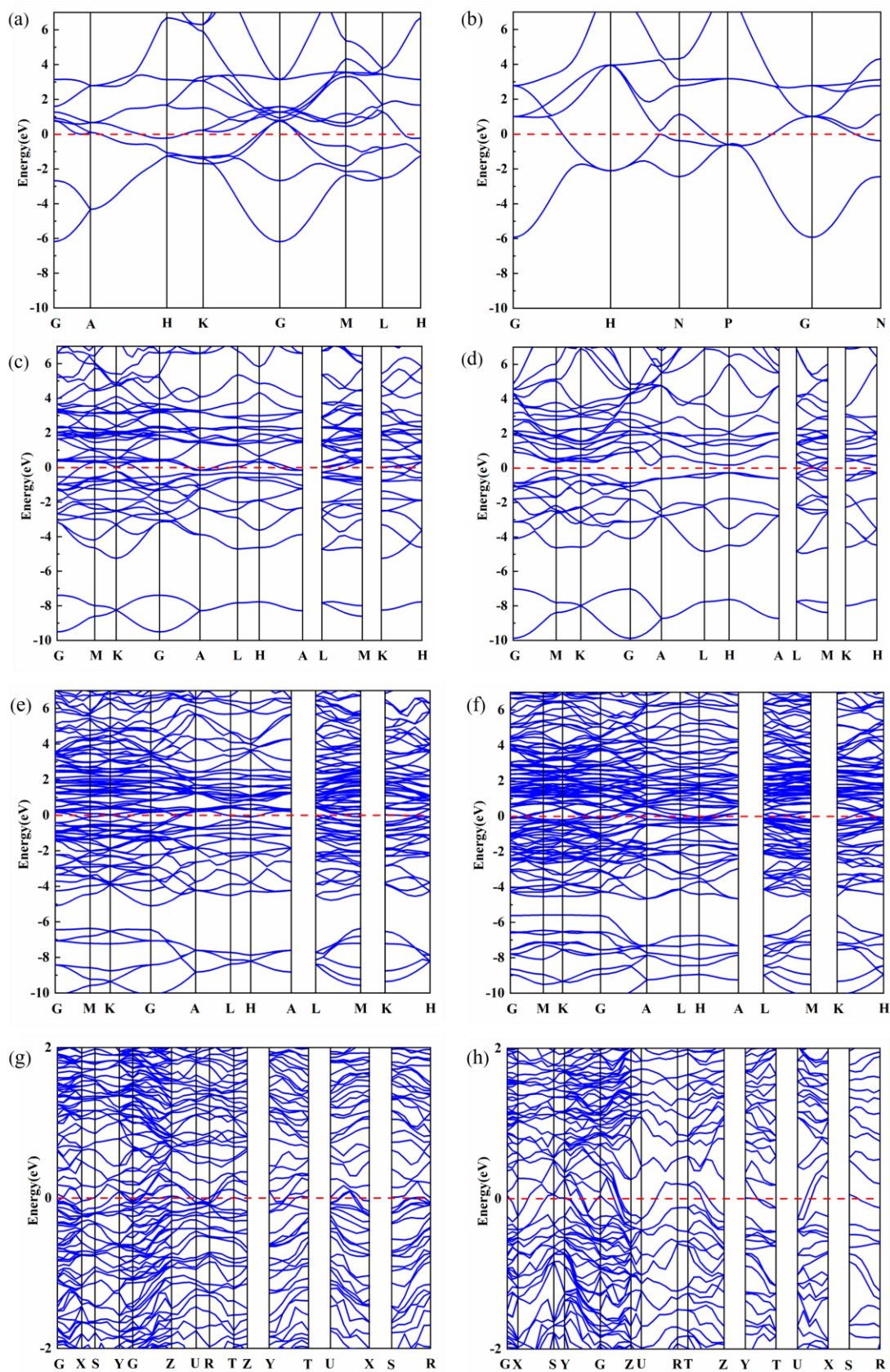


图 3-4 Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的能带结构图: (a) α -Ti; (b) β -Ti ; (c) Ti_3Sn ; (d)

Ti_2Sn ; (e) Ti_5Sn_3 ; (f) $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (g) $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (h) Ti_2Sn_3

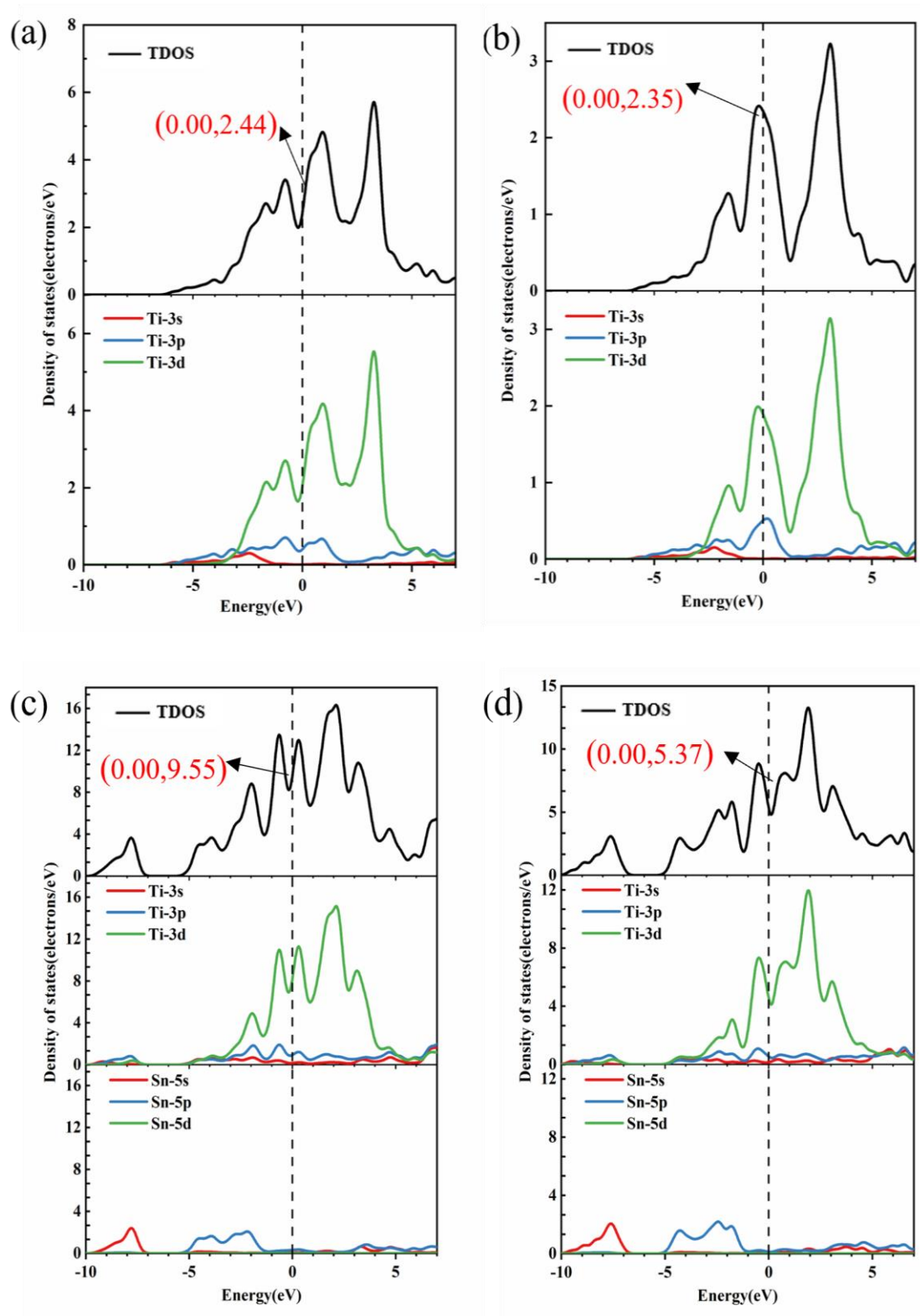
根据图 3-5 所示, 还计算并绘制了各个结构费米能级处的总态密度图

(TDOS) 和 Ti、Sn 原子的分态密度图 (PDOS), 以进一步深入理解其能带结构和键合特性。如图所示, 费米能级处的总态密度在所有结构中都不为零, 这表明材料具有金属性质, 这与上述能带结果一致。其中 α -Ti 和 β -Ti 态密度图相似, Ti-Sn 化合物的态密度图都很相似。我们将其划分为能量范围在 $-10\sim-6\text{eV}$ 的低能区、 $-6\sim 0\text{eV}$ 的较低能区和高于费米能级的导带区域。本文以费米能级作为基准点, 对此进行了分析, 并得出以下结论:

(1) 在低能量区, α -Ti 和 β -Ti 基本没有能量, 而 Ti-Sn 合金化合物的态密度主要来自于 Sn 原子 s 轨道电子的贡献, Sn 原子的 p 轨道电子和 Ti 原子的 d 轨道电子对总态密度的贡献很小。

(2) 在较低能量区, α -Ti 和 β -Ti 的态密度主要由 Ti 的 d 轨道贡献, 在 $-6\sim-1\text{eV}$ 范围内时, 还是以 Ti 原子的 d 轨道贡献最多, 在 $-1\sim 0\text{eV}$ 范围内时, 由 Ti 原子的 d 轨道和 p 轨道贡献, 相比于 α -Ti, β -Ti 的 p 轨道贡献更大一些; Ti-Sn 化合物的态密度在较低能量区主要由 Ti 的 d 轨道电子和 Sn 的 p 轨道电子的贡献, Sn 原子的 s 轨道电子 Ti 原子的 p 轨道电子也有小部分贡献, 可以看出, Ti 原子的 d 轨道和 Sn 原子的 p 轨道有很强的杂化作用, 表明有 Ti-Sn 共价键的存在。在费米能级处 Ti-Sn 合金化合物的态密度也是主要来自于 Ti 原子的 d 轨道, Sn 原子对态密度贡献相较于能量为 $-6\sim-1\text{eV}$ 时要少, 不难发现, Ti-Sn 合金化合物中的 Ti 和 Sn 分态密度图中存在一个伪能隙, 这是由于价电子轨道交叠后形成的成键态和反键态存在一个能隙, 从而在态密度图上形成一个明显很小的区域, 而费米能级位于伪能隙附近。

(3) 在导带区, α -Ti 和 β -Ti 的态密度主要来自于 d 轨道和 p 轨道, 其中 d 轨道占主体部分; Ti-Sn 合金化合物的态密度基本全部由 Ti 的 d 轨道贡献能量。



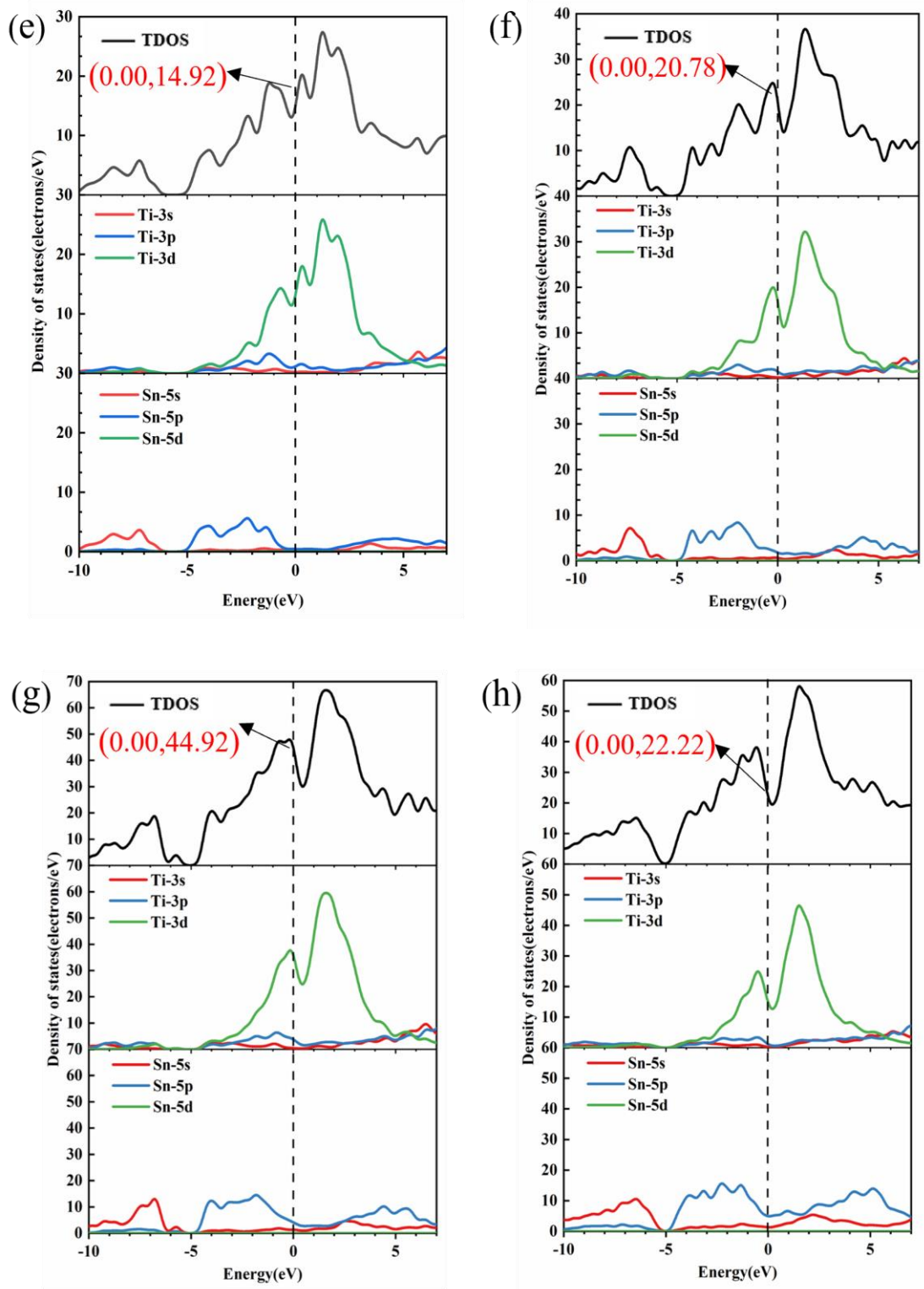


图 3-5 Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的总态密度与分态密度: (a) α -Ti; (b) β -Ti ; (c) Ti_3Sn ; (d) Ti_2Sn ; (e) Ti_5Sn_3 ; (f) $\beta\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (g) $\alpha\text{-Ti}_6\text{Sn}_5$; (h) Ti_2Sn_3

3.4 本章小结

通过计算，系统研究了 Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的结构稳定性、

力学性能、各向异性和态密度等，得出以下结论：

(1) Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 的负生成焓以及所有结构的弹性常数所满足的力学稳定性判据，说明了它们的结构稳定性。

(2) α -Ti 的弹性模量明显高于 β -Ti，但是 β -Ti 的计算硬度较低，加入 Sn 元素后，各化合物的杨氏模量基本呈向上升后下降的趋势， Ti_3Sn 化合物的杨氏模量最低， Ti_2Sn 化合物杨氏模量最高，而 Ti_2Sn 化合物的硬度最高。这说明加入适量 Sn 元素后可以得到较低弹性模量同时具有良好力学性能合金。

(3) 通过研究化合物的各向异性结果来看， β -Ti 和 Ti_3Sn 化合物具有较大的各向异性同时其弹性模量较低， α -Ti 和其他化合物各向异性减弱，向着各向同性转变，且其弹性模量较高。各向异性变化规律与计算所得的各向异性因子规律一致。

(4) Ti-Sn 金属间化合物和 α -Ti 和 β -Ti 都具有金属性，这种特性可以通过其能带结构来证明。基于态密度分析，Ti-Sn 金属间化合物在低能区的能量贡献主要依赖于来自 Sn 原子 s 轨道电子的参与。相反，在费米能级，Ti-Sn 合金化合物的态密度主要受 Ti 原子 d 轨道贡献的影响。与较低能级相比，Sn 原子对态密度的影响相对有限。

第 4 章 Ti-Sn 二元合金的组织及性能

4.1 引言

Ti-Sn 合金具备优异的性能, 同时 Sn 元素的加入能够提高合金的硬度和耐磨性, Sn 元素无毒、较好的生物相容性, 成为众多学者的研究对象。激光作为近些年来新型技术, 相比很多传统制备技术具有独特的优势, 本文采用激光熔覆工艺制备 Ti-Sn 合金, 且根据计算结果发现, 添加适量 Sn 含量其合金弹性模量值低于传统 TC4 合金弹性模量, 因此本章拟采用 Ti-Sn 二元合金作为涂层合金, 研究不同 Sn 含量对 Ti-Sn 合金显微组织和力学性能的影响。

4.2 Ti-Sn 合金微观组织分析

图 4-1 为 Sn 含量对 Ti-Sn 合金组织成分变化的 XRD 图谱。从图 2 可以看出 Ti-xSn(x=5、10、15、20、25, wt%)合金微观组织含有 α -Ti 和 β -Ti 相, 还有适量的 Ti_3Sn 和 Ti_2Sn 金属间化合物, 其中 Ti_2Sn 金属间化合物仅在 Sn 含量为 25%的合金中出现。 Ti-Sn 化合物具有强化作用, 很好的提高了合金的性能。 Ti-Sn 合金主要是由 α -Ti 组成, β -Ti 相占比较少, 在 70° 附近有 β -Ti 相的峰, 随 Sn 含量的增加, 峰值先降低后增加, 在 Sn 含量为 10%时峰值最低, β -Ti 含量最少, 这说明 Sn 元素虽然时中性元素, 但也有一定稳定 β -Ti 相的作用。 Ti_3Sn 金属间化合物在合金中的含量随 Sn 含量的增加而增加, 通过检测 Ti_2Sn 金属间化合物在 Sn 含量为 25%时出现, 但含量较少, 根据 Ti-Sn 二元相图, 出现的原因可能是熔覆时粉末不够均匀和熔覆时出现的成分偏析等原因引起的。

Ti 和 Sn 共析反应形成金属间化合物, 通过金相显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 观察和分析不同 Sn 含量对 Ti-Sn 合金的显微组织形貌变化和微观相组成及分布规律。如图 4-2 所示为 OM 拍摄图片, 由图可知, 当 Sn 含量为 5%~15%时, 合金组织为条状 α 相为主, 随着 Sn 含量提高, 条状 α 相开始变细, 变短。当 Sn 含量为 20%~25%时组织中一部分条状 α 相已经往针状马氏体转变。根据 Sato 等人的研究结果^[86], 当钛锡合金中含有 2%~9%的锡时, 其马氏体转变温度为 $740^\circ\text{C}\sim 760^\circ\text{C}$, 因此只能形成马氏体结构。而锡元素对 β 相具有轻微稳定作用, 并降低了 Ms 温度^[87]。随着锡含量的增加, 在 Ms 温度低于一定值时, 由于条状 α 相无法充分长大, 将会生成针状马氏体。

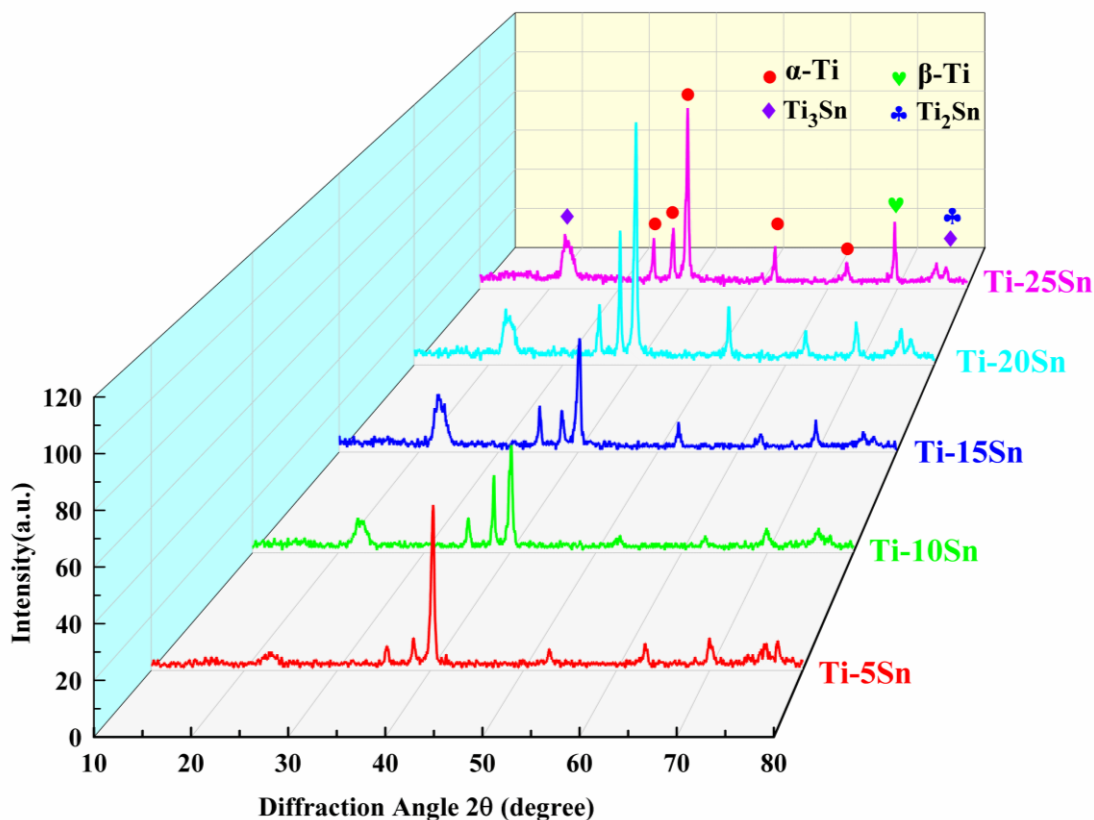


图 4-1 Ti-Sn 合金的 X 射线衍射瀑布图

同时 Sn 含量为 20%和 25%时，在合金组织中发现了 Ti_3Sn 相和 Ti_2Sn 相，与之前 XRD 结果相符。结合 Ti-Sn 二元相图， Ti_2Sn 相出现的原因可能是熔覆时成分偏析后合金高温快速冷却导致。

如图 4-3 所示为 SEM 拍摄图片，由图 4-3(a)可以看出，Sn 含量为 5%时，图中有很多白色组织，其为 Ti 和共晶组织，根据 Ti-Sn 二元相图以及金相结果图 4-3(a)，共晶是 $(\alpha\text{Ti}+\text{Ti}_3\text{Sn})$ 化合物，随着 Sn 含量增加，共晶组织逐渐减少，最后在 Ti-25Sn 中发现 Ti_2Sn 化合物。图 4-4 为选取的 Ti-5Sn 和 Ti-20Sn 合金的 α 相形貌，图 4-4(a) 为 Ti-5Sn 合金 SEM 微观组织，图 4-4(b) 为 Ti-20Sn 合金 SEM 微观组织。 α 相组织呈平行排列的条状结构，具有相同的位相特征^[88]。随着锡含量增加， M_s 温度降低，导致残余 β 相分解所需时间更长。初生板条状结构能有效穿越原始 β 相并高效分解它。被分解后的 β 相转变为一系列较短、针状马氏体，在 Ti-20Sn 和 Ti-25Sn 合金中主要呈现针状形貌。

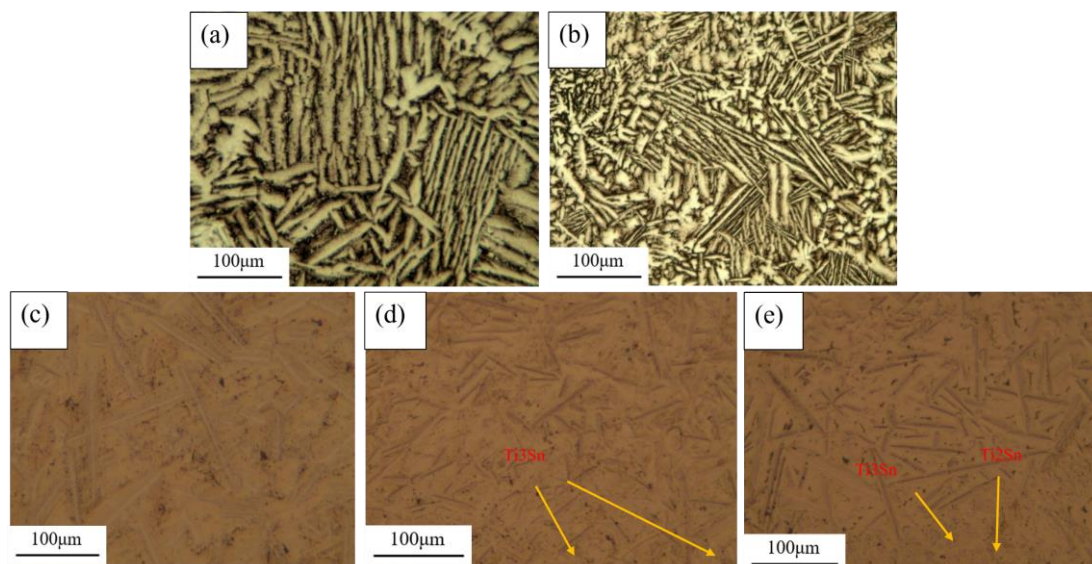


图 4-2 Ti-Sn 二元合金微观组织 (OM):

(a) Ti-5Sn; (b) Ti-10Sn; (c) Ti-15Sn; (d) Ti-20Sn; (e) Ti-25Sn

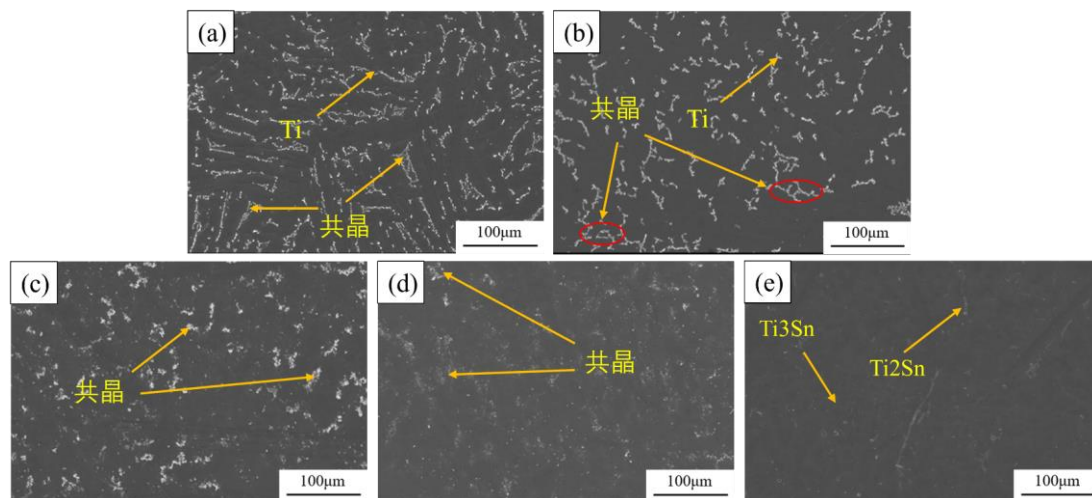


图 4-3 Ti-Sn 二元合金微观组织 (SEM):

(a) Ti-5Sn; (b) Ti-10Sn; (c) Ti-15Sn; (d) Ti-20Sn; (e) Ti-25Sn

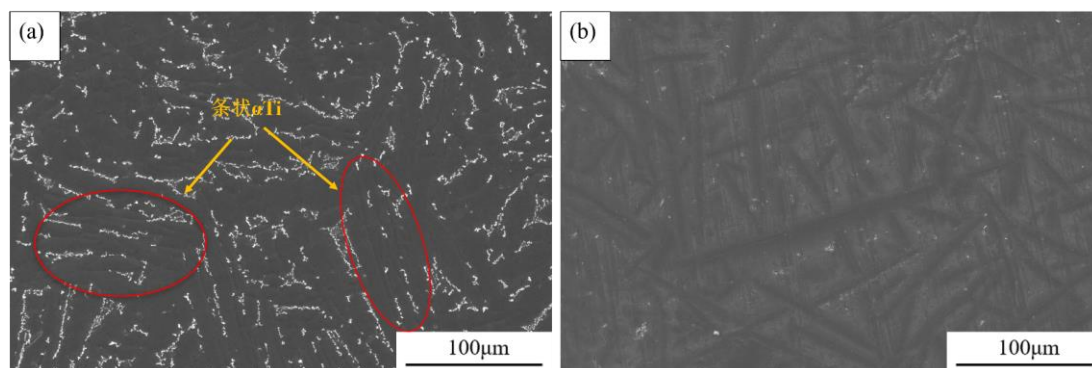


图 4-4 Ti-5Sn 和 Ti-20Sn 合金 α 相形貌对比: (a) Ti-5Sn; (b) Ti-20Sn

4.3 Ti-Sn 合金显微硬度分析

图 4-5 为不同 Sn 含量下 Ti-Sn 合金的显微硬度变化曲线图，由图 4-5 可知，当 Sn 含量为 5%~20%时，Ti-Sn 合金的硬度呈先上升后下降的趋势，其中 Ti-10Sn 合金的硬度最高，为 698.28HV，Sn 含量为 25%时，合金硬度突然升高，这与合金的微观相组织息息相关。其主要原因可以通过上文所描述的条状 α 相强度韧性高，针状马氏体脆性硬度大来解释，随着 Sn 含量增加，合金硬度升高，但是 Sn 含量大于 10%时，合金硬度降低，这与 Ti 和 Sn 反应产生的金属间化合物有关。结合 XRD 检测结果和第三章中硬度计算结果，如图 4-6 为合金中出现的物相硬度计算结果，发现 Ti_3Sn 化合物降低合金的硬度， Ti_2Sn 化合物提高合金的硬度，这也解释了 Sn 含量为 25%时合金硬度突然升高的原因。表明加入 Sn 元素能够提高钛合金的硬度，金属间化合物对合金具有强化作用，这也符合最初选用 Ti-Sn 合金的预测。

在 Ti-Sn 合金中， β 相为 BCC 相滑移系较多（12 或 24 个），而 α 相 FCC 相滑移系较少（3 或 6 个）。这会导致 α 相比 β 相更难变形且更硬。因此，在 Ti-xSn (x=5, 10, 15, 20, 25 wt%)系列二元合金中，硬度和摩擦性能等宏观特性可能与其他材料存在差异。

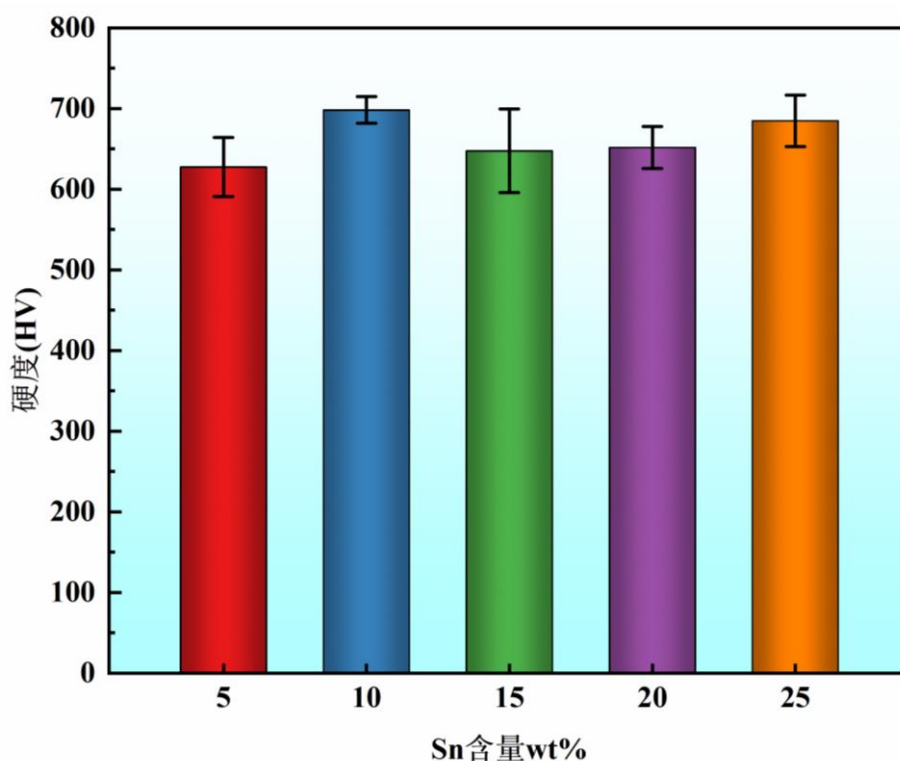


图 4-5 Ti-Sn 二元合金显微硬度

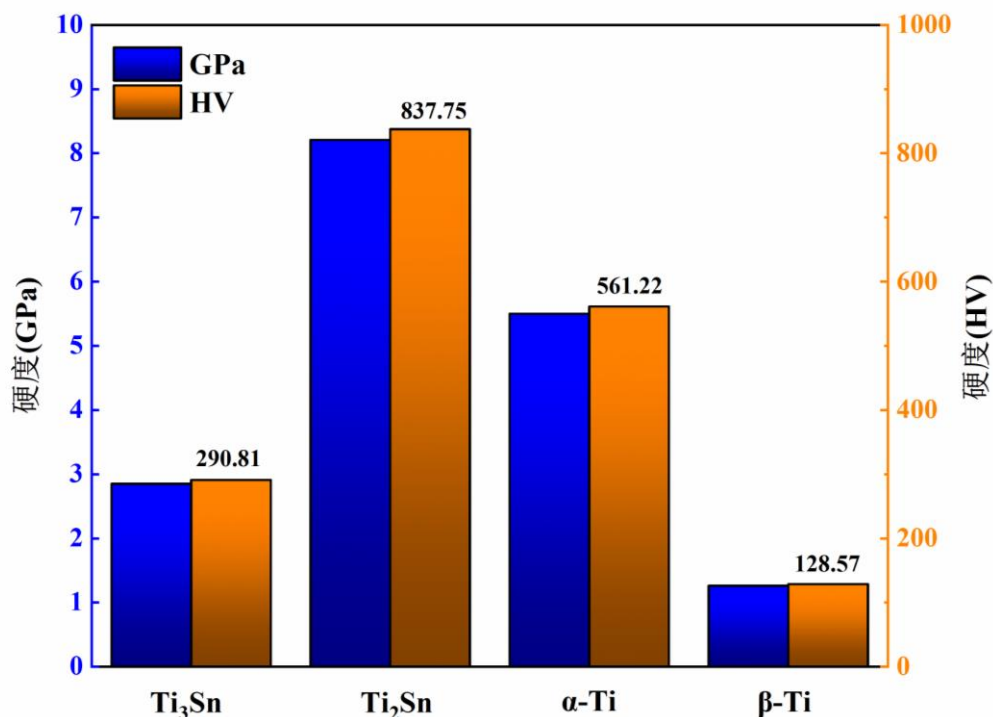


图 4-6 Ti₃Sn、Ti₂Sn 化合物和 α-Ti、β-Ti 的计算硬度

4.4 Ti-Sn 合金摩擦磨损性能分析

本章节主要通过改变 Sn 元素含量，研究了激光熔覆工艺制备的 Ti-Sn 合金的耐磨性能，其摩擦磨损曲线趋势图如图 7 所示。降低摩擦系数可以显著改善材料防止磨损失效的能力^[89]。

在一般的零部件摩擦副中，摩擦磨损过程可分为三个阶段^[90]：

(1) 初始阶段：起初，由于摩擦表面存在粗糙度，接触面积较小，导致摩擦系数迅速增加。经过一定时间的磨合后，表面逐渐被平滑剪切，从而减小了摩擦系数；

(2) 稳定阶段：两个表面接触面积增大，摩擦磨损速率减缓，并保持稳定；

(3) 急剧磨损阶段：当达到一定时间或受到外界因素影响（如突然变化的载荷、卡死、进入杂质等），会导致摩擦系数和磨损体积迅速增加，在零部件断裂或失效之前发生。这种三个过程通常在黏着性摩擦磨损中最为常见。

如图 4-7 中所示，选取了稳定阶段的摩擦曲线，摩擦曲线都已趋于稳定，试样也在平均摩擦系数范围内上下浮动。表 4-1 给出了 Ti-Sn 二元合金的平均摩擦磨损系数，随着 Sn 含量的增加，Ti-Sn 合金的平均摩擦磨损系数呈现先减

小后增大的趋势，并在 Sn 含量达到 25%时突然出现降低。合金的平均摩擦磨损系数如表 4-1 所示，Ti-xSn (x=5, 10, 15, 20, 25 wt%)合金的摩擦系数分别为 0.699、0.656、0.708、0.710、0.664，其中 Ti-10Sn 合金的摩擦系数最小，说明相比于其他合金 Ti-10Sn 合金的耐磨性能最好。

表 4-1 Ti-Sn 二元合金平均摩擦系数

合金成分/ wt%	Ti-5Sn	Ti-10Sn	Ti-15Sn	Ti-20Sn	Ti-25Sn
平均摩擦系数	0.699	0.656	0.708	0.710	0.664

影响耐磨性的自身重要因素之一就是硬度，一般情况下耐磨性的优劣可以通过硬度高低来判断。图 4-8 为 Ti-Sn 合金硬度和摩擦系数的对比图，由图 4-8 可知，Ti-Sn 硬度越高，摩擦系数越低，变化趋势相反。由上可知，随着 Sn 含量的增加，合金耐磨性先提高后降低，Sn 含量为 25%时耐磨性又有提高，相对比 Ti-10Sn 合金性能最好。

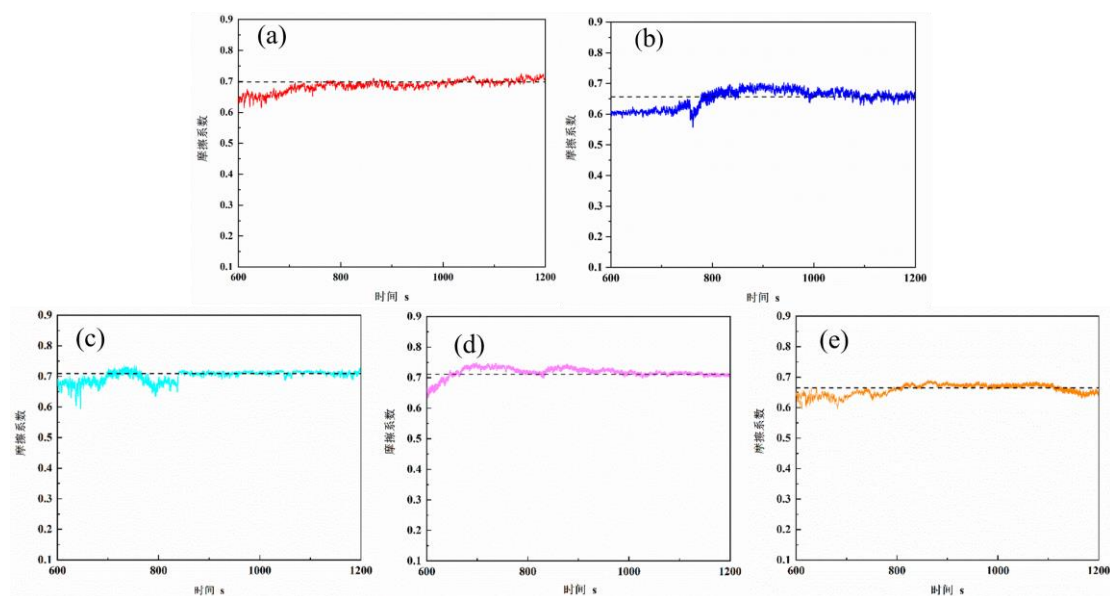


图 4-7 Ti-Sn 二元合金的摩擦系数曲线:

(a) Ti-5Sn; (b) Ti-10Sn; (c) Ti-15Sn; (d) Ti-20Sn; (e) Ti-25Sn

图 4-9 所示为 Ti-Sn 合金磨损后的形貌图，从图中可得，表面有明显的犁沟痕迹和脱落坑，此外还有一些磨损颗粒黏着在表面。这说明 Ti-xSn(x=5, 10, 15, 20, 25 wt%)合金的磨损机制为黏着磨损和磨粒磨损共存的状态，Sn 含量为 10%时，磨损后的表面脱落坑较少，表面犁沟明显，一些未完全脱落的碎片黏着在表面；Sn 含量为 15~20%时，表面破坏明显，大片的脱落坑和一些黏着

碎片，还有一些磨损颗粒散落在周边。磨损时，当表面收到的应力大于材料本身极限后，表面会被破坏，形成颗粒或片层状碎片脱落，磨损后的表面越完整，

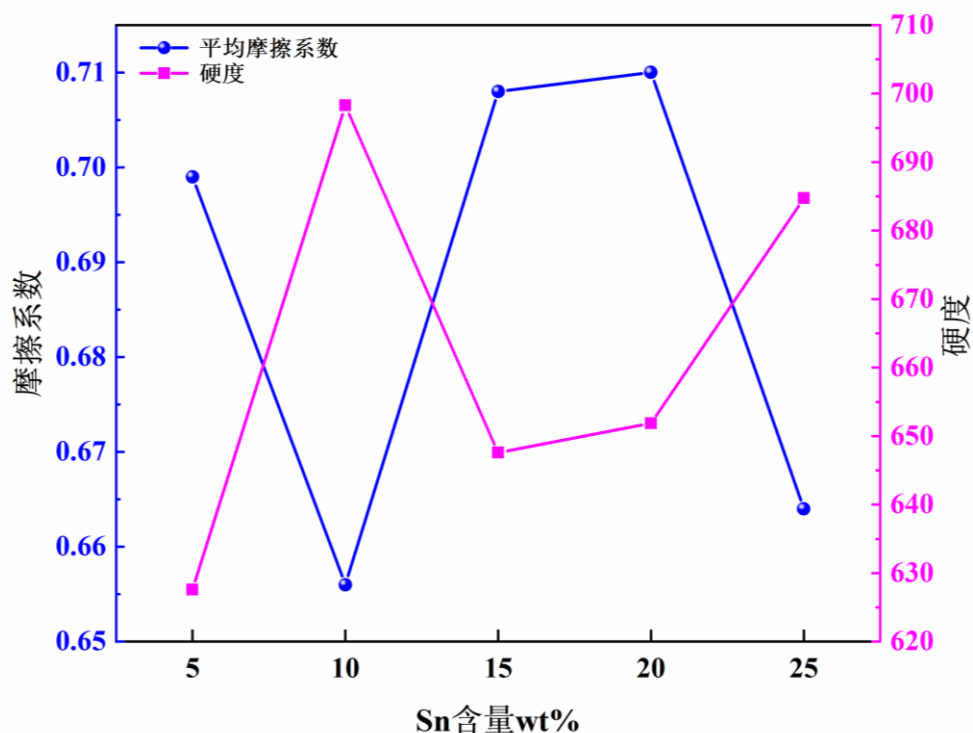


图 4-8 Ti-Sn 二元合金的平均摩擦系数与硬度对比曲线

磨屑细小，其耐磨性越好。图(b)和(e)中表面较完整，耐磨性相对较好，而其余表面有明显的黏着碎片和破碎情况，耐磨性相对较差。这表明 Ti-10Sn 和 Ti-25Sn 的耐磨性较好，这与上述摩擦系数结果所得规律基本一致。

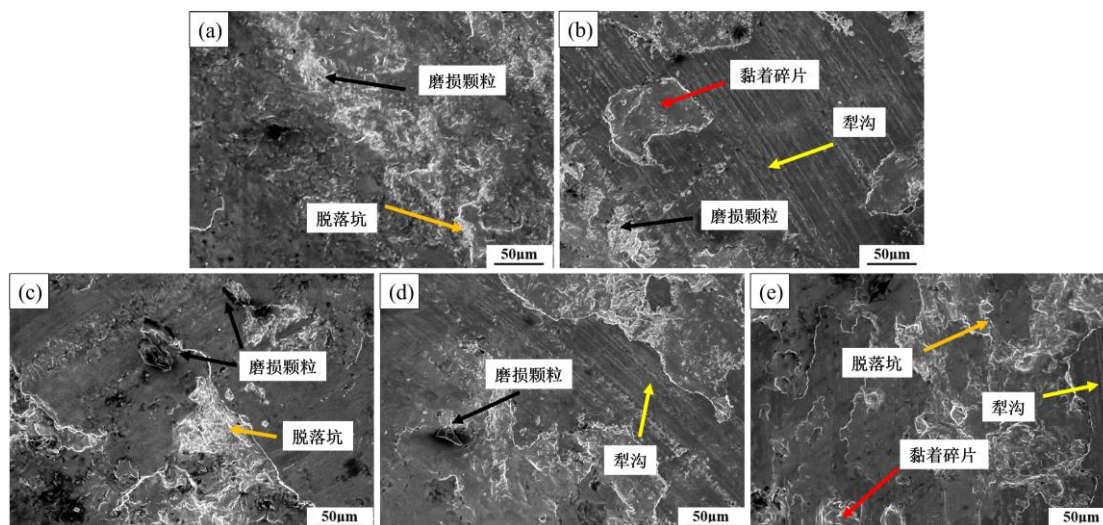


图 4-9 Ti-Sn 二元合金的磨损形貌 (SEM):

(a) Ti-5Sn; (b) Ti-10Sn; (c) Ti-15Sn; (d) Ti-20Sn; (e) Ti-25Sn

4.5 Ti-Sn 合金电化学腐蚀性能分析

骨骼植入物不仅服役环境大都为相对活动或摩擦比较频繁的部位，还一直处于体液中，为探究不同 Sn 含量钛合金的耐腐蚀性，本章通过电化学腐蚀检测了钛合金熔覆层，并对其性能进行分析和研究。

4.5.1 Ti-Sn 合金开路电压

图 4-10 为 Ti-Sn 合金在无电位条件下的开路电位随时间变化曲线图，腐蚀溶液为接近人体体液的 3.5%NaCl 溶液。根据图示可得出结论，刚开始浸泡时点位跳动较大随后逐渐趋于稳定，在约 500 秒之后达到基本稳定状态。这说明在经历了 NaCl 溶液腐蚀后，合金表面会逐渐发生钝化，并最终形成具有保护性质的钝化膜。稳定后的开路电位越高，表明合金在 3.5%NaCl 溶液中越不易被腐蚀。Sn 含量为 5%、10%、15%时的开路电位明显低于 Sn 含量为 20%和 25%时的，无电位状态下 Ti-20Sn 和 Ti-25Sn 合金在 3.5%NaCl 溶液不易被腐蚀。虽然开路点位的高低不能表示材料耐腐蚀性的优劣，但 Sn 含量增加，Ti-Sn 合金在接近人体体液的 3.5%NaCl 溶液的腐蚀难度在增加。

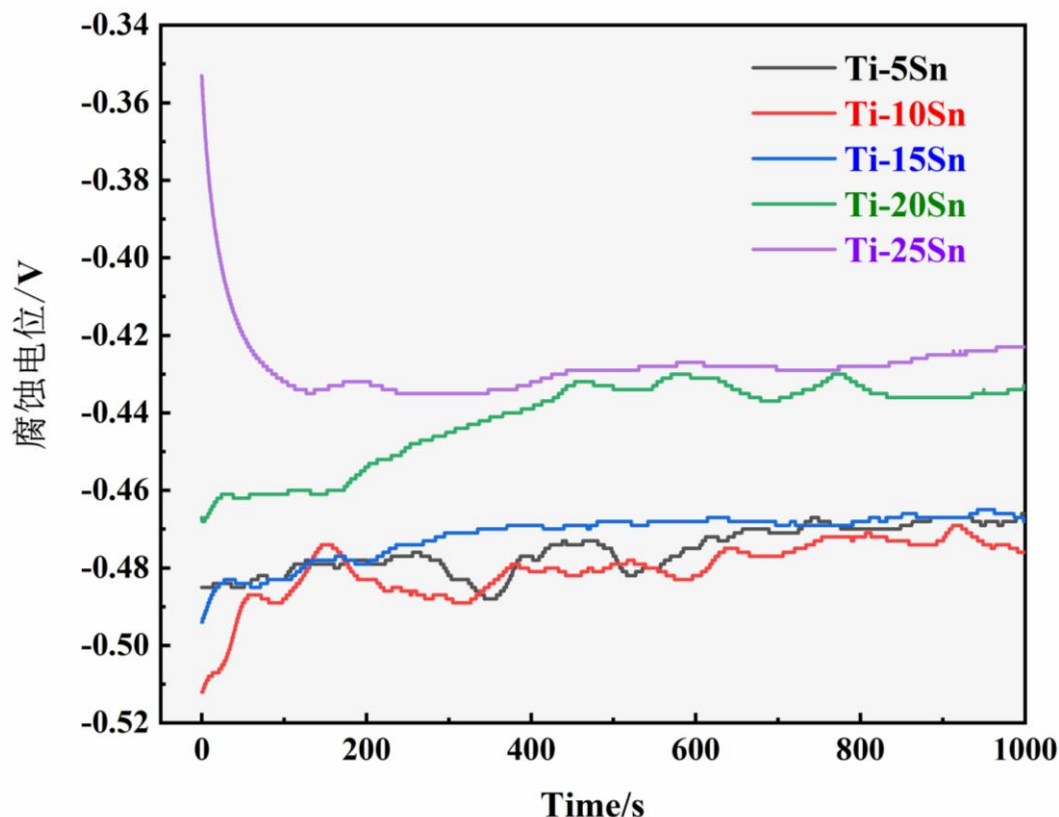


图 4-10 Ti-Sn 二元合金开路电位曲线

4.5.2 Ti-Sn 合金极化曲线

图 4-11 为 Ti-Sn 合金极化曲线图, 根据图所示, 在电压为-0.3V 左右, 腐蚀电流几乎不增加, 说明合金表面开始形成钝化膜保护合金, 进入钝化阶段。在电压为 0.1V 左右, 腐蚀电流又开始增加, 说明电压达到点蚀电位, 钝化膜被破坏, 合金表面被腐蚀, 图中所示合金均经历了钝化和过钝化过程。在稳定电压附近, Ti-25Sn 的电流密度曲线最高, Ti-5Sn 的电流密度曲线最低。表 4-2 中展示了 Ti-Sn 合金的腐蚀电流密度, 金属的腐蚀电流密度与其电化学原理直接相关, 可以作为确定其腐蚀速率的指标^[91]。从表中数据得出, Ti-25Sn 的腐蚀电流密度最大, Ti-5Sn 的腐蚀电流密度最小, 这表明在稳定电压相同时通电状态下 Ti-25Sn 的腐蚀速度最快, Ti-5Sn 的腐蚀速度最慢。

表 4-2 Ti-Sn 二元合金电化学腐蚀参数: 稳定腐蚀电压 (Φ_{corr})、腐蚀电流密度 (V_{corr})

合金	$\Phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$V_{\text{corr}}/(10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ti-5Sn	-0.620	1.598
Ti-10Sn	-0.663	2.796
Ti-15Sn	-0.653	3.331
Ti-20Sn	-0.600	2.876
Ti-25Sn	-0.656	4.269

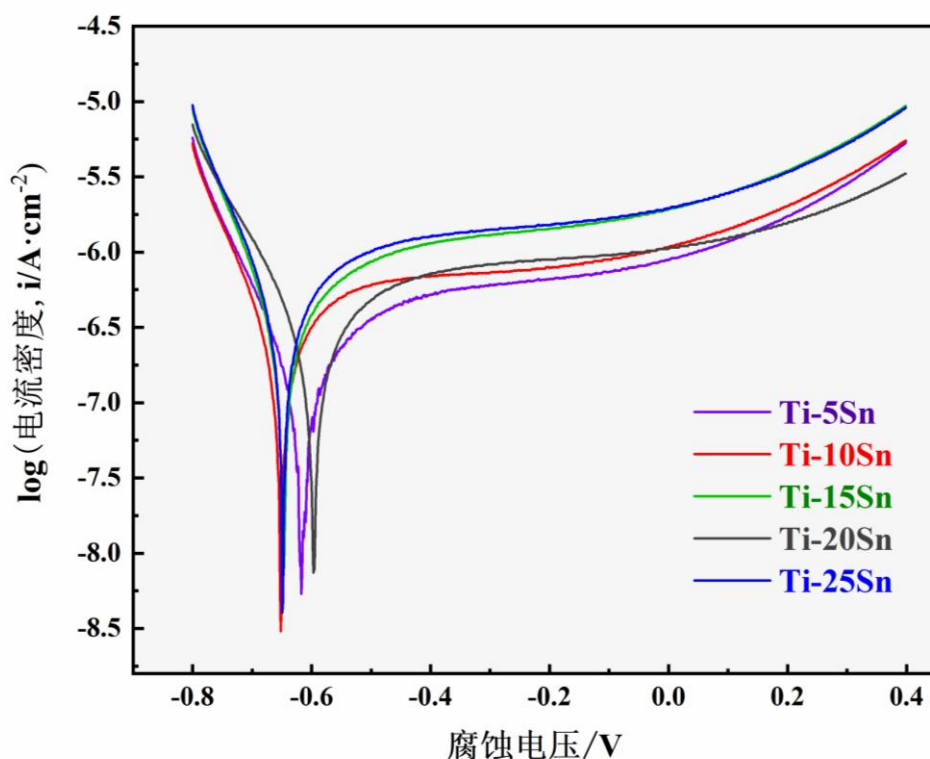


图 4-11 Ti-Sn 二元合金动电位极化曲线

4.5.3 Ti-Sn 合金交流阻抗

电化学阻抗谱(EIS)是一种通过将电化学系统置于不同频率的低强度交流电信号下,同时监测电压电流比作为正弦波频率 ω 的函数,来评估材料耐腐蚀性能的技术。图 4-12 展示了 Ti-Sn 合金阻抗复平面图(Nyquist 图),其中合金阻抗呈现单一半圆形状,表明材料表面生成了稳定的钝化膜。而半圆弧的半径越大,则代表钝化膜越稳定。图中当 Sn 含量为 10%时阻抗曲线的曲率半径最大,耐腐蚀性最优。

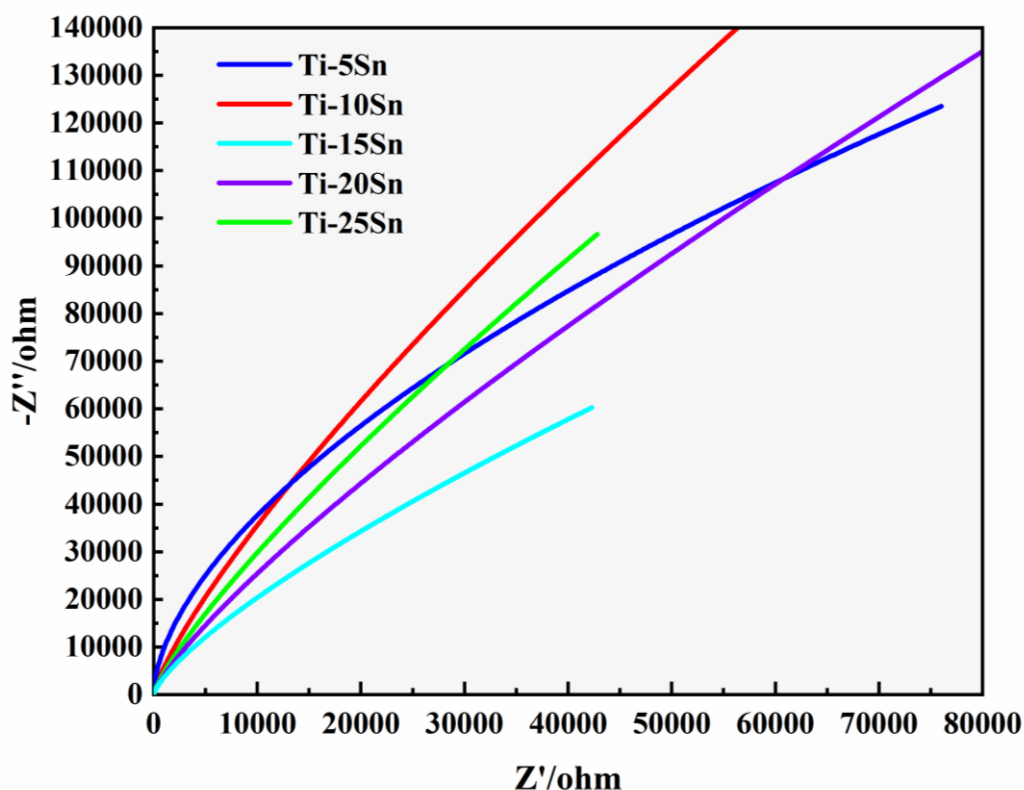


图 4-12 Ti-Sn 二元合金阻抗复平面图 (Nyquist 图)

4.6 本章小结

采用激光熔覆技术制备 Ti-xSn (x=5、10、15、20、25 wt%)合金涂层。通过扫描电镜分析、摩擦磨损试验和电化学腐蚀实验,研究了 Sn 含量对涂层显微组织、耐磨性和耐蚀性的影响,研究结果如下:

(1) 激光熔覆制备的 Ti-Sn 合金组织中不仅产生了 α 相与 β 相,还有 Ti-Sn 金属间化合物生成,随着 Sn 含量增加 β 相含量缓慢增加,条状 α 相逐渐往针状马氏体转变,由此可知,加入 Sn 元素具有细化晶粒的作用。Ti₃Sn 化合物存在整个体系中,当 Sn 含量为 25%时,合金中出现 Ti₂Sn 新物相。

(2) 随着 Sn 含量的增加, 其硬度呈现先逐渐增加后下降再突然显著提升的趋势, 当 Sn 含量为 5~10%时, 条状 α 相变细, 硬度升高, 当 Sn 含量为 10~20%时, β 相和 Ti_3Sn 含量增加导致合金硬度降低, 当 Sn 含量为 25%时, 出现 Ti_2Sn 新物相, 提高了合金的硬度。Ti-10Sn 硬度最高, 为 698.28HV。

(3) 平均摩擦磨损系数随 Sn 含量变化呈先下降后上升趋势, 最后在 Sn 含量为 25%时突然又降低, 这表明加入适量的 Sn 含量能够提高合金的耐磨性, 平均摩擦磨损系数变化规律与硬度正好相反。

(4) 通过电化学腐蚀检测发现, Sn 含量越高, Ti-Sn 合金的开路电压越高, 在 3.5%NaCl 溶液的腐蚀难度在增加, Sn 含量为 20%和 25%时, 腐蚀电位明显高于其他含量的合金; 通电情况下, Ti-25Sn 合金的腐蚀速率最快; 阻抗曲线中 Ti-10Sn 和 Ti-25Sn 合金的弧半径明显大于其他合金, 耐腐蚀性能也较优。

第 5 章 Ti-Sn-Mo 三元合金第一性原理研究

5.1 引言

通过 Ti-xSn 合金检测的结果, Ti-10Sn 合金中的马氏体组织和钛锡金属间化合物, 提高了合金的耐磨性能, Ti-10Sn 合金的综合性能最好。因此本章在 Ti-10Sn 的基础上加入 Mo 元素, Mo 元素为 β 相稳定元素, 降低 β 相的转变温度, 保留更多的 β 相, 减小骨科植入物的“应力屏蔽”效应。本章通过对不同 Mo 含量的 Ti-10Sn-xMo 合金进行建模计算了结构的机械性能和电子结构特征, 预测 Ti-10Sn-xMo 合金体系的性能。

5.2 计算方法与建模

Mo 元素为 β 相稳定元素, 与 Ti 无限固溶, 并不反应产生金属间化合物, 故 Ti-10Sn-xMo 合金采用原子占比的方式进行建模(虚晶近似), 建立立方晶系, 空间群为 F-43M(216)。计算时, 建立的模型如图 5-1 所示。价电子和原子核之间的相互作用使用超软赝势进行管理, 而来自广义梯度近似(GGA)方法的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)泛函数被用来描述交换能和相关能^[64]。所有计算方案都利用平面波截止能量为 421.8eV, 收敛精度在 1.0×10^{-5} eV/原子以内, 最大压力限制在 0.03 eV/Å, 最大位移限制在 0.001 Å, 使用 Monkhorst-Pack 方法进行布里渊区 K 点计算, K 点网格尺寸为 $6 \times 6 \times 6$, 并使用 OTFG ultrasoft 的超软赝势进行计算。

5.3 结果与讨论

5.3.1 Ti-Sn-Mo 体系的晶格参数、结合能和形成焓

图 5-2 为三元合金 Ti-10Sn-xMo 结构优化后, 随 Mo 含量变化的其结构晶格常数与晶格体积的变化趋势。一般情况下, 原子占用率和晶格结构直接或间接地决定了材料的力学性质。由图可知, 随着 Mo 含量不断增加, Ti-10Sn-xMo 合金的晶格常数(a)和晶格体积(v)逐渐减小, Ti-10Sn-xMo 结构建模时以 Mo 元素替换 Ti 元素, 而 Mo 的原子半径(0.140 nm)小于 Ti (0.147 nm), 导致晶格体积和晶格常数都减小。

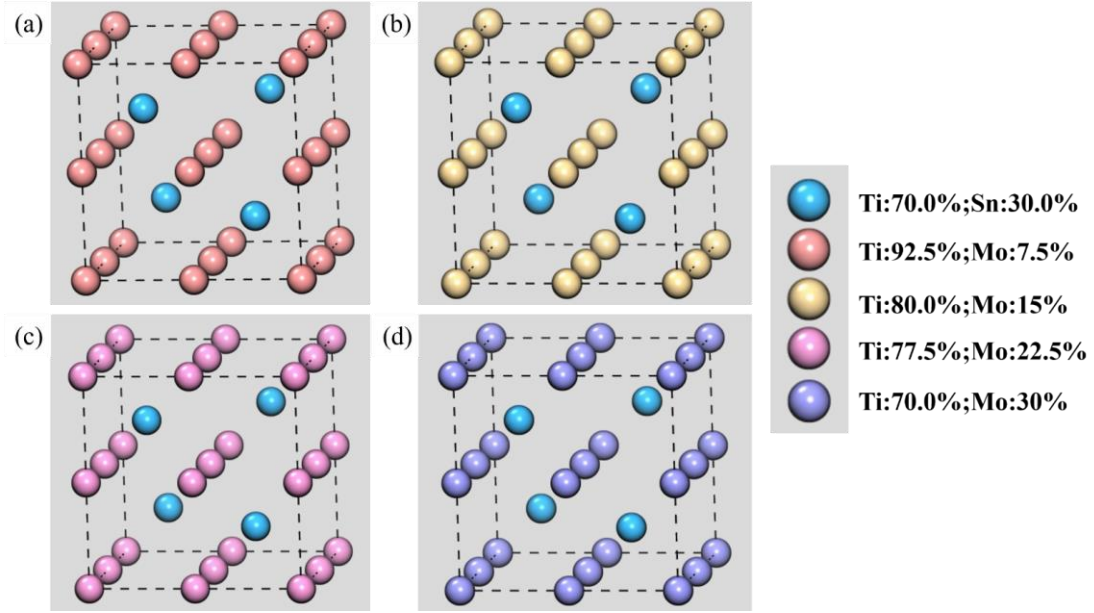


图 5-1 Ti-Sn-Mo 合金建模：

(a) Ti-10Sn-5Mo; (b) Ti-10Sn-10Mo; (c) Ti-10Sn-15Mo; (d) Ti-10Sn-20Mo

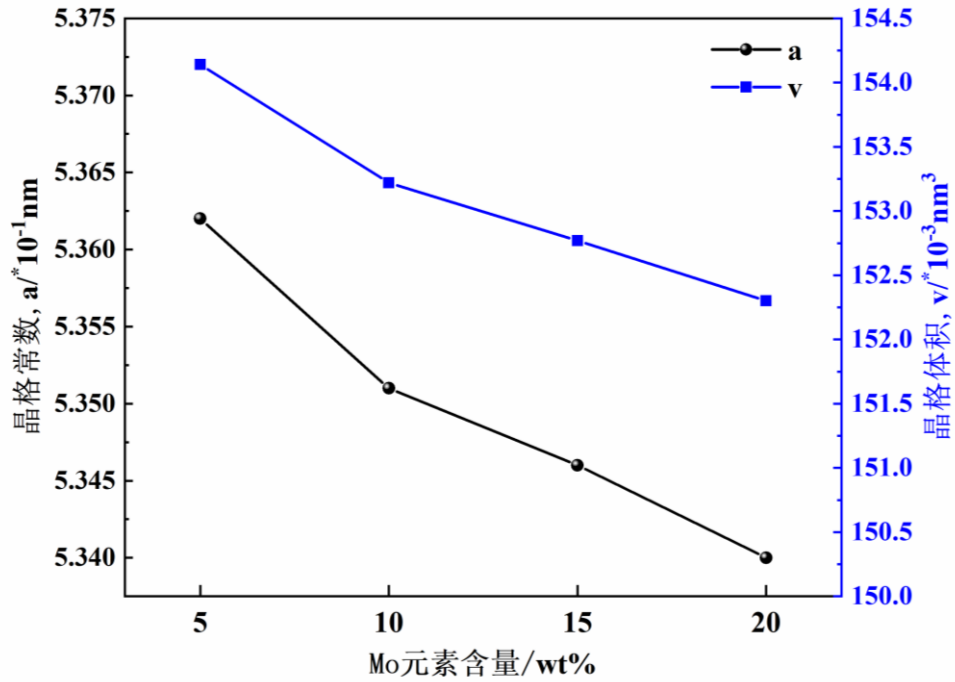


图 5-2 Mo 元素变化对 Ti-Sn-Mo 合金晶格参数的影响

结合能与形成能是判断化合物形成过程是否稳定的重要依据，结合能与形成能表达式如下^[92]：

$$E_{\text{cho}} = \frac{1}{E_{\text{total}}} \left[E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} \times E_{\text{Ti}}^{\text{atom}} - N_{\text{Sn}} \times E_{\text{Sn}}^{\text{atom}} - N_{\text{Mo}} \times E_{\text{Mo}}^{\text{atom}} \right] \quad (5-1)$$

$$E_{\text{f}} = \frac{1}{E_{\text{total}}} \left[E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} \times E_{\text{solid}}^{\text{Ti}} - N_{\text{Sn}} \times E_{\text{solid}}^{\text{Sn}} - N_{\text{Mo}} \times E_{\text{solid}}^{\text{Mo}} \right] \quad (5-2)$$

其中, E_{cho} 表示结合能, E_f 表示形成焓, E_{total} 表示结构的综合能量, N_{total} 表示总原子数, N_{Ti} 表示钛原子数, N_{Sn} 表示锡原子数, N_{Mo} 表示钼原子, $E_{\text{Ti}}^{\text{atom}}$ 、 $E_{\text{Sn}}^{\text{atom}}$ 和 $E_{\text{Mo}}^{\text{atom}}$ 表示孤立 Ti、Sn 和 Mo 原子释放的能量, $E_{\text{solid}}^{\text{Ti}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Sn}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{Mo}}$ 分别表示单个原子在体系中所散出的能量。

Mo 元素变量影响合金结合能和形成焓的规律如图 5-3 所示。由图所示, 计算得到的 Ti-10Sn-Mo 结合能、形成焓都是负值, 表明 Ti-10Sn-Mo 合金在 0GPa 下都是结构稳定的。随着 Mo 含量的增加, Ti-10Sn-Mo 合金的结合能和形成焓均呈下降趋势, Mo 含量越多, 结构越稳定, 这表明 Mo 元素含量增加合金体系越稳定。

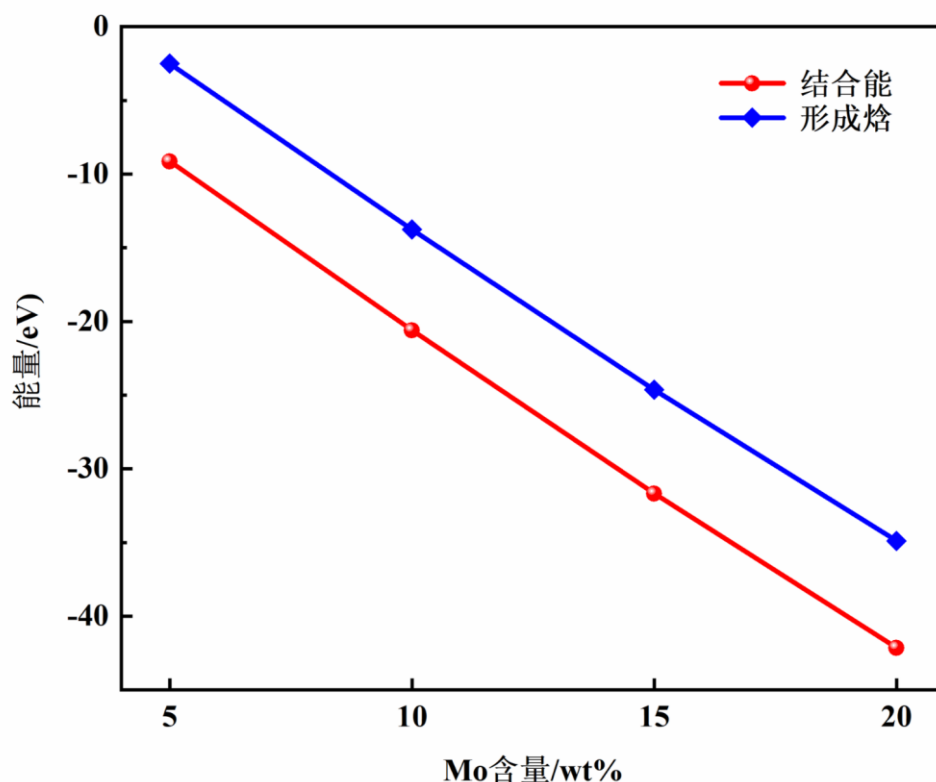


图 5-3 Mo 元素变化对 Ti-Sn-Mo 合金能量的影响

5.3.2 Ti-Sn-Mo 体系的力学性能

为判断机械结构的稳定性, 基于密度泛函理论 (DFT) 计算了材料的弹性常数 (C_{ij}), C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 为立方相的三个独立弹性常数, 如表 5-1 所示。依据立方相的稳定判据, $C_{11}+C_{12}>0$ 、 $C_{11}-C_{12}>0$ 、 $C_{44}>0$, Ti-Sn-Mo 体系的合金均满足稳定判据, 表明合金都是力学稳定的。 $C_{11}-C_{12}$ 是判断立方结构稳定性的重要参数指标, $C_{11}-C_{12}$ 数值越大, 钛合金越稳定, 由图 5-4 可知, 随着

Mo 含量的增加, C_{11} - C_{12} 值呈先上升后下降趋势, 其中 Mo 含量为 10%时, C_{11} - C_{12} 值最大, 结果表明, Mo 含量的增加能够提高合金的力学稳定性。

表 5-1 Ti-Sn-Mo 合金结构的弹性常数

合金体系	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	$C_{11}-C_{12}$ (GPa)
Ti-10Sn-5Mo	320.444	144.871	13.066	175.573
Ti-10Sn-10Mo	396.610	160.318	11.376	236.292
Ti-10Sn-15Mo	360.649	192.333	10.246	168.316
Ti-10Sn-20Mo	351.167	200.264	9.993	150.903

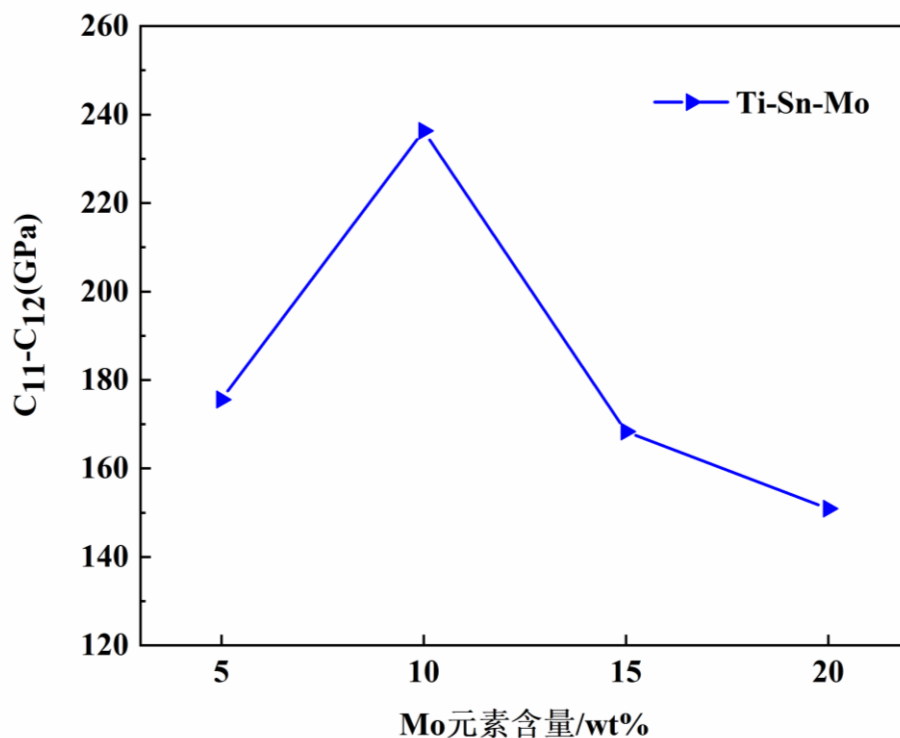


图 5-4 C_{11} - C_{12} 变化趋势

由 Vogit-Reuss-Hill 计算近似法, 计算了硬度和杨氏模量等结果如表 5-2 所示, 体积模量随 Mo 元素的增加逐渐增大, 而杨氏模量和剪切模量随 Mo 元素的增加均呈下降趋势。重要的是, 可以观察到 Mo 的存在对钛合金弹性模量的影响非常明显, 特别是在杨氏模量的变化趋势中, 其中 Ti-10Sn-20Mo 合金的杨氏模量最小, 为 52.291GPa, 相比于 Ti-10Sn 合金大大降低, 已经接近人体骨骼弹性模量 (0~30GPa), 被认为是一种很有前途的骨科植入物应用材料。体积模量 B 和剪切模量 G 可以用来测量合金对体积变形和形状变形的阻力,

剪切模量随 Mo 含量的增加呈下降趋势，说明 Mo 含量的增加，合金抗剪切变形的特性下降，而对合金抗体积变形的能力更为有效。从表中计算得到的合金硬度数据来看，Mo 含量的增加导致合金的硬度呈降低趋势。

表 5-2 Ti-Sn-Mo 合金的杨氏模量(E)、体积模量(B)、剪切模量(G)、硬度(HV)和各向异性因子(A)

合金体系	E(GPa)	B(GPa)	G(GPa)	HV(GPa)	A
Ti-10Sn-5Mo	89.515	206.395	35.049	1.520	8.698
Ti-10Sn-10Mo	75.147	231.749	28.505	0.910	10.580
Ti-10Sn-15Mo	63.521	246.439	27.492	0.793	7.428
Ti-10Sn-20Mo	59.291	264.232	20.990	0.587	3.607

图 5-5 为弹性常数 C_{44} 和杨氏模量 (E) 随 Mo 含量变化的趋势图，如图所示，弹性常数 C_{44} 和杨氏模量 (E) 都随 Mo 含量增加呈降低趋势，较小的弹性常数 C_{44} 可能会导致较低的杨氏模量特性。在理论设计低弹性模量合金时弹性常数 C_{44} 可以作为其中一个标准，进行 Ti-Sn-xMo 合金成分设计时，可以以 C_{44} 为其中一个切入点。

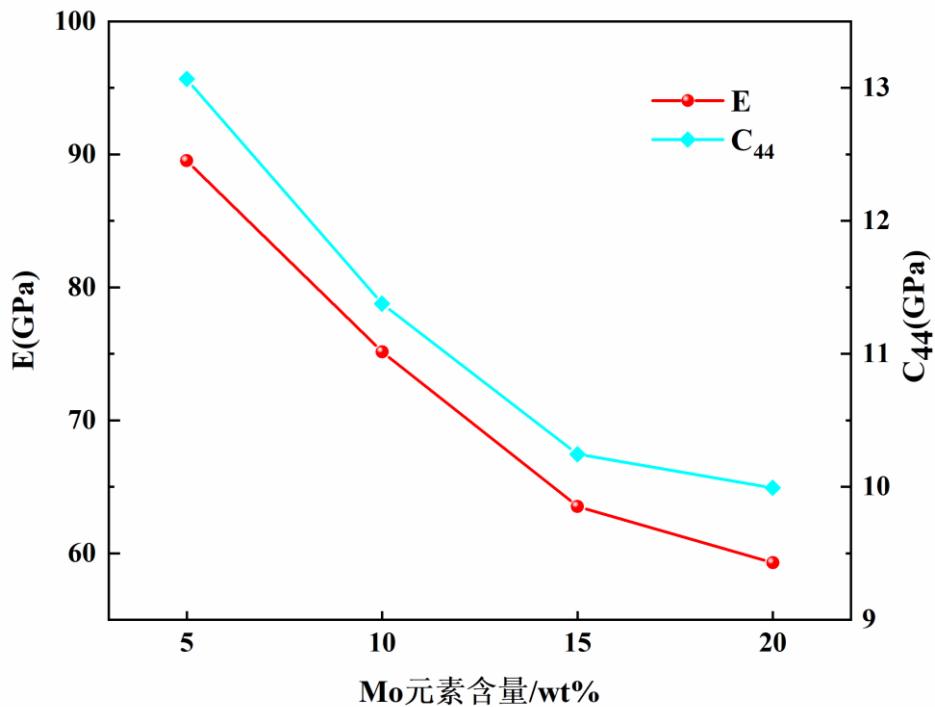


图 5-5 Mo 含量对 Ti-Sn-Mo 合金杨氏模量与弹性常数 C_{44} 的影响

图 5-6 为 Ti-10Sn-xMo 合金的杨氏模量各向异性随 Mo 元素含量变化的三

维表面图，由图可知，Ti-10Sn-xMo 合金的各向异性特征明显，随着 Mo 元素增加，Ti-10Sn-xMo 合金的各向异性呈先增大后减小的趋势，其中 Ti-10Sn-10Mo 的各向异性三维图偏离球体程度最大，Ti-10Sn-20Mo 的各向异性三维图相对偏离球体程度小，这表明 Ti-10Sn-10Mo 的各向异性最大，Ti-10Sn-20Mo 的各向异性最小。各向异性因子值越大，各向异性越大^[82]，由表 5-2 所示各向异性因子，可以得出 Ti-10Sn-10Mo 的各向异性因子最大（14.58），Ti-10Sn-20Mo 的各向异性因子最小（3.607），因此各向异性因子的变化规律和各向异性三维表面图所得结论一致。

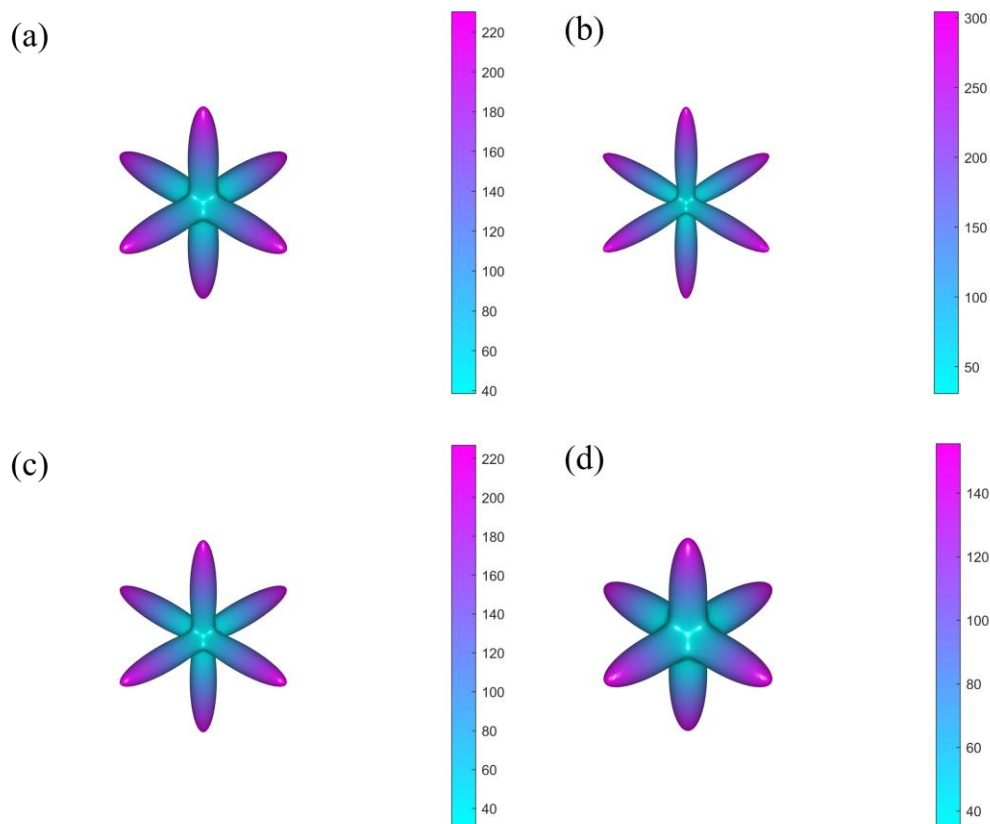


图 5-6 Mo 含量对 Ti-Sn-Mo 合金各向异性特征影响：

(a) Ti-10Sn-5Mo; (b) Ti-10Sn-10Mo; (c) Ti-10Sn-15Mo; (d) Ti-10Sn-20Mo

表 5-3 中所示数据为 Ti-10Sn-xMo 合金随 Mo 含量变化其 B/G 比值、泊松比 (ν) 和柯西压力 ($C_{12}-C_{44}$) 的变化趋势，由表可知，随着 Mo 含量的增加，Ti-10Sn-xMo 合金的普氏比值 (B/G) 和泊松比 (ν) 值均大于其临界值，且随 Mo 含量的增加呈上升趋势，这表明 Ti-10Sn-xMo 合金材料呈韧性且 Mo 元素含量越高韧性越好，合金结构表现出良好的延展性。

表 5-3 中合金的柯西压力(C_{12} - C_{44})均大于零, 也且随 Mo 含量的增加呈上升趋势, 说明合金体系表现韧性特点, 计算结果与 B/G 比值、泊松比 (ν) 所得结论一致。

表 5-3 Ti-Sn-Mo 合金的 B/G 值、泊松比 (ν) 和柯西压力(C_{12} - C_{44})

合金体系	B/G	ν	C_{12} - C_{44} (GPa)
Ti-10Sn-5Mo	5.889	0.419	131.805
Ti-10Sn-10Mo	8.130	0.441	148.942
Ti-10Sn-15Mo	8.964	0.446	182.087
Ti-10Sn-20Mo	12.588	0.464	220.271

5.3.3 Ti-Sn-Mo 合金的电子特性

由 Ti-10Sn-xMo 合金结构计算的能带结构如图 5-7 所示, 由图中可知, Ti-10Sn-xMo 的能带结构相似, 均有能带穿过费米能级处 (如图中橙色圆圈标注所示), 说明 Ti-10Sn-xMo 合金均具有金属性。随着 Mo 含量的增加, 穿过费米能级处的能带整体下移, 其能带范围分别为 -0.472~0.524eV、-0.522~0.437 eV、-0.596~0.362 eV 和 -0.646~0.275 eV。

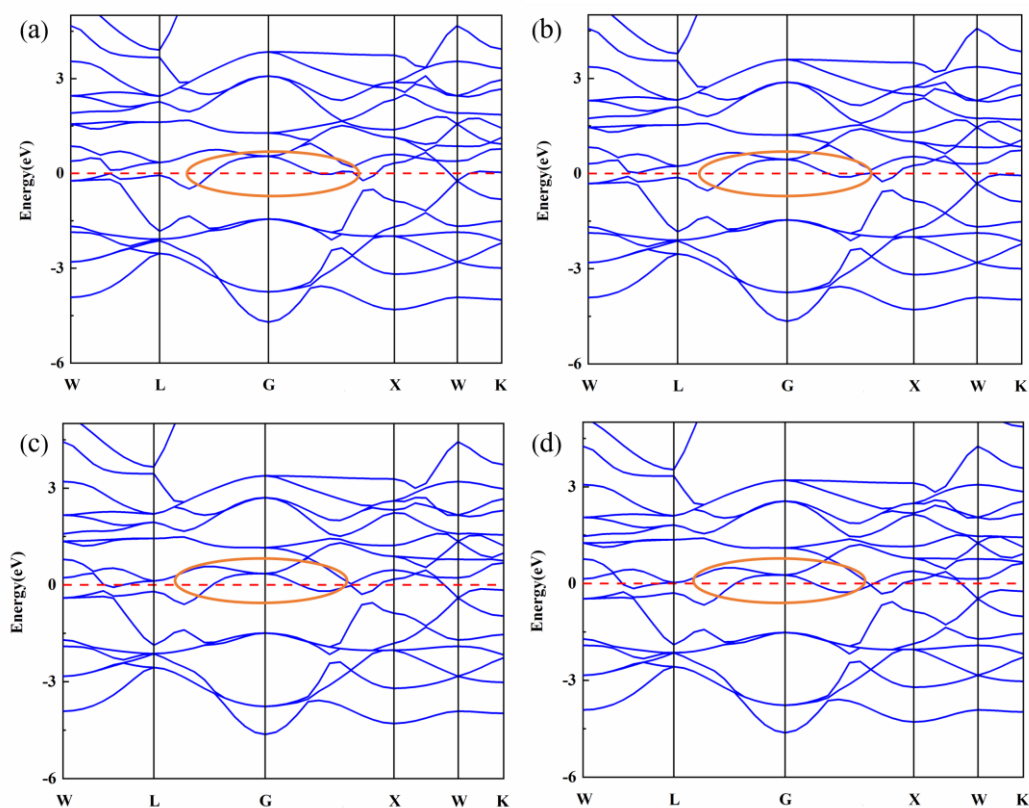


图 5-7 Mo 含量对 Ti-Sn-Mo 合金的能带结构影响:

(a)Ti-10Sn-5Mo; (b) Ti-10Sn-10Mo; (c) Ti-10Sn-15Mo; (d) Ti-10Sn-20Mo

为进一步研究相稳定与成键的特征关系，如图 5-8 所示，还计算了 Ti-10Sn-xMo 各个结构费米能级处的总态密度图（TDOS）和分态密度图。如图 5-8 所示，费米能级为能量在零附近的虚线，费米能级是价电子和自由电子之间的边界，金属材料的价电子一般分布在费米能级以下。所有结构总态密度在费米能级处（能量为 0 处的虚线）均呈非零，表明所有结构均具有金属特性，这与上述能带结果一致。与第三章 Ti-Sn 合金分析相似，态密度分析所得的结论如下：

（1）在 -6~0 eV 低能量区，Ti-10Sn-xMo 的总态密度能量由 s、p 和 d 轨道共同贡献，其中 p 和 d 轨道贡献较多，s 轨道贡献较少。随着 Mo 含量的增加，p 和 s 轨道的贡献逐渐减少，d 轨道对总态密度的贡献占据主要部分。在此范围内，s、p 和 d 轨道存在较强的杂化，说明体系中含有共价键。

（2）在费米能级处，能量主要由 p 和 d 轨道贡献，Mo 元素含量为 5% 时，在费米能级处能量 p 轨道比 d 轨道贡献得多，随着 Mo 含量的增加，p 轨道贡献减少，s 和 d 轨道的贡献变化很小，当 Mo 元素含量为 20% 时，p 轨道和 d 轨道贡献已经基本一致，Mo 元素对 p 轨道的影响较大。合金的结构稳定性与其在费米能级周围的键合电子有关。对于 Ti-10Sn-xMo 合金，总态密度在费米能级处的能量也随 Mo 含量的增加而逐渐降低，Ti-10Sn-xMo 在费米能级处的能量分别为 4.65、4.46、4.15 和 3.92，电子向较低的能级移动，这意味着 Ti-10Sn-xMo 合金随着 Mo 的加入而变得更加稳定，这与上述结合能、形成焓计算结果一致。

（3）在导带区，能量贡献与 -6~0 eV 时能量贡献相似，由 p 和 d 轨道主要贡献，s 轨道贡献较少，p 轨道贡献随 Mo 元素含量的增加而逐渐降低，而 s 和 d 轨道的贡献变化很小，说明 Mo 元素含量变化主要影响分态密度中 p 轨道的能量。

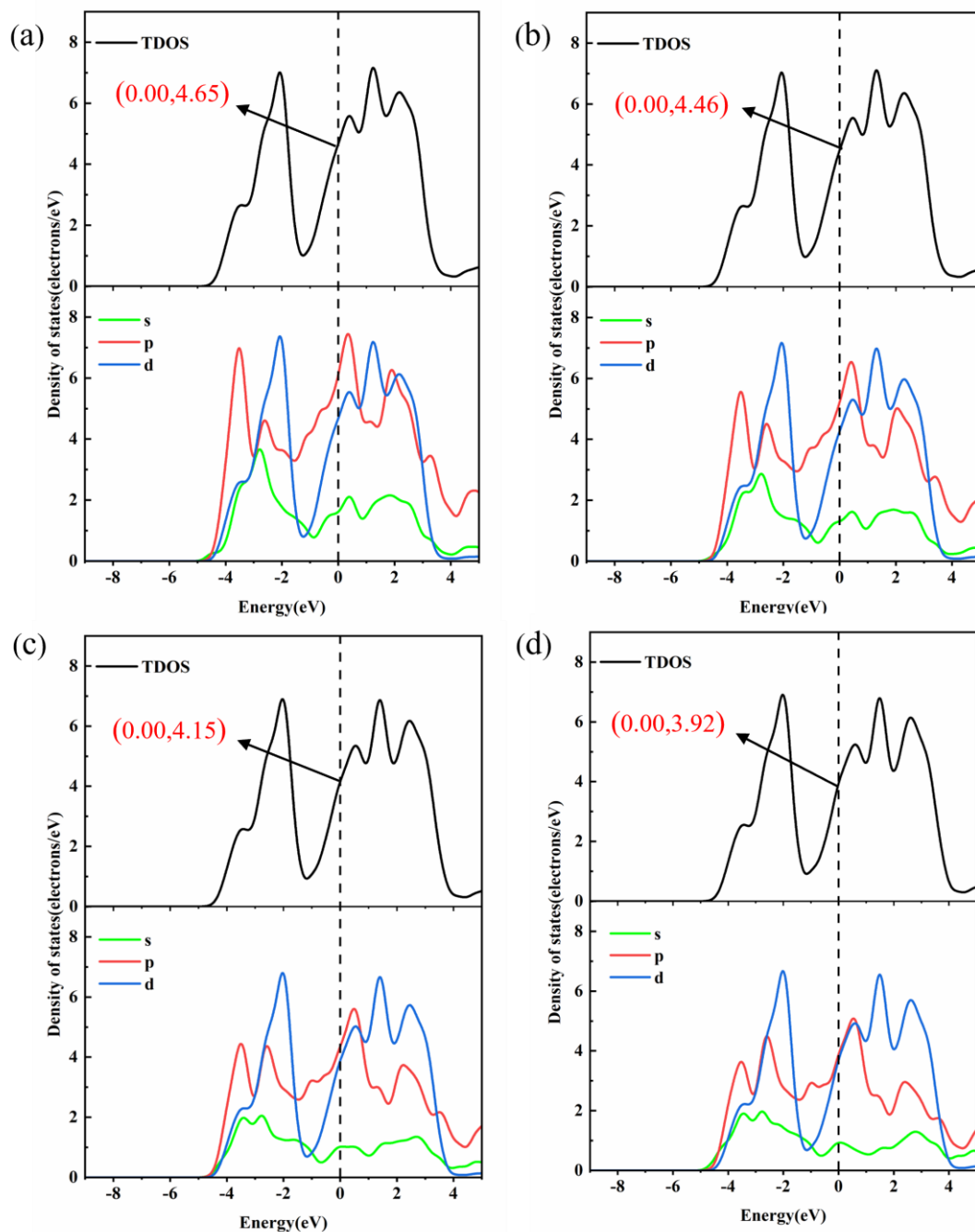


图 5-8 Mo 含量对 Ti-Sn-Mo 合金的总态密度与分态密度影响:

(a) Ti-10Sn-5Mo; (b) Ti-10Sn-10Mo; (c) Ti-10Sn-15Mo; (d) Ti-10Sn-20Mo

5.4 本章小结

根据 Ti-Sn 合金试验检测结论, 继续往合金中添加 Mo 元素, 通过第一性原理计算了 Ti-10Sn-xMo 合金的稳定性、力学性质和电子特性, 结论如下:

(1) 随着 Mo 含量的增加, Ti-10Sn-xMo 合金的结合能和形成焓逐渐降低, 这说明合金结构稳定性增加。Mo 原子半径较小, 含量增加时晶格参数减小。

(2) Ti-10Sn-xMo 合金的杨氏模量随着 Mo 含量的增加逐渐减小, 且减小

越来越慢，Ti-10Sn-20Mo 杨氏模量最低，为 59.291GPa。同时普氏比值（B/G）和泊松比（ ν ）值呈上升趋势，这表明 Ti-10Sn-xMo 合金材料呈韧性且 Mo 元素含量越高韧性越好。

（3）各向异性计算表明，随着 Mo 元素增加，Ti-10Sn-xMo 合金的各向异性呈先增大后减小的趋势，Ti-10Sn-10Mo 的各向异性最大，且所有结构杨氏模量各向异性均往 $\langle 1,0,0 \rangle$ 等方向扩展。

（4）费米能级处总能量随 Mo 含量增加逐渐减小，合金体系的稳定性增强。在费米能级处，能量主要由 p 和 d 轨道贡献，随着 Mo 元素增加 p 轨道贡献逐渐减小，在 Mo 含量为 20% 时，p 和 d 轨道贡献基本相同，杂化比较强烈。

第 6 章 Ti-Sn-Mo 三元合金的组织及性能

6.1 引言

通过 Ti-10Sn-xMo 合金体系计算可知, 在 Ti-Sn 合金结构中加入 Mo 元素会减小钛合金的杨氏模量。众所周知, 骨骼植入物过高弹性模量, 会与人体骨不匹配, 会导致骨骼萎缩, 最终骨骼植入手术失败, 同时 Mo 元素和 Sn 元素一样无毒。本章制备了 Ti-Sn-Mo 合金涂层, 研究了 Ti-Sn-Mo 合金显微组织和力学性能的变化规律。

6.2 Ti-Sn-Mo 合金微观组织分析

图 6-1 为 Ti-Sn-Mo 合金涂层的 X 射线衍射的三维瀑布图。如图中所示, Ti-Sn-Mo 合金涂层主要由 β 相和 α 相组成, 少量还以 Ti_3Sn 相的形式存在。与 Ti-Sn 合金检测结果相比, Ti-Sn-Mo 合金中 β 相含量明显增加, α 相含量减少, 这表明 Mo 元素是 β 相的稳定元素。在 Mo 含量为 5%~15% 时, 随着 Mo 含量的增加, β 相峰值逐渐高于 α 相, 合金中 β 相含量呈上升趋势, Ti-15Mo 合金 β 相含量最多。当 Mo 含量为 20% 时, β 相含量略有降低, 但是峰值仍远高于 α 相峰值, 这是由于 Mo 作为 β 相的稳定元素, 为相转变提供了更强的驱动作用 [93]。

如图 6-2 所示为 Ti-Sn-Mo 合金的 SEM 微观组织。在图中可以明显地发现等轴晶, 说明 Ti-Sn-Mo 合金中含有 β 相, 同时在晶界附近析出了板状 Ti_3Sn 相, 这与上述 XRD 检测成分一致。在图(a)中, Mo 含量为 5% 时合金的组织, 可以发现组织基本都为长条状 α 相。随着 Mo 含量增加, 组织中等轴晶尺寸减小, 晶粒细化, 同时长条状 α 相变细, 变短, 逐渐转变为马氏体, β 相含量增加。如图(c)所示, Ti-10Sn-15Mo 合金组织中等轴晶尺寸明显小于图(a)中的, 在晶界内部布满短小的马氏体组织, 而晶界内部偏暗的组织为 β 相。Mo 含量进一步增加, 图(d)中的 Ti-10Sn-20Mo 合金组织马氏体进一步细化, 基本转变为针状, 结合 XRD 检测结果, Ti-10Sn-20Mo 合金中 β 相含量略有降低, 猜测 β 相部分转变为其他组织。这表明加入 Mo 元素能够抑制 α 相的生成, 其原因为 Mo 元素固溶于 β 相中, 使得 β 相到 α 相的转变温度降低, β 相在常温下保留的更多。此外 Mo 元素还能够细化晶粒, 提高合金性能, 但是 Mo 元素含量超

过一定范围后会将 β 相转变为其他组织使得 β 相含量降低。

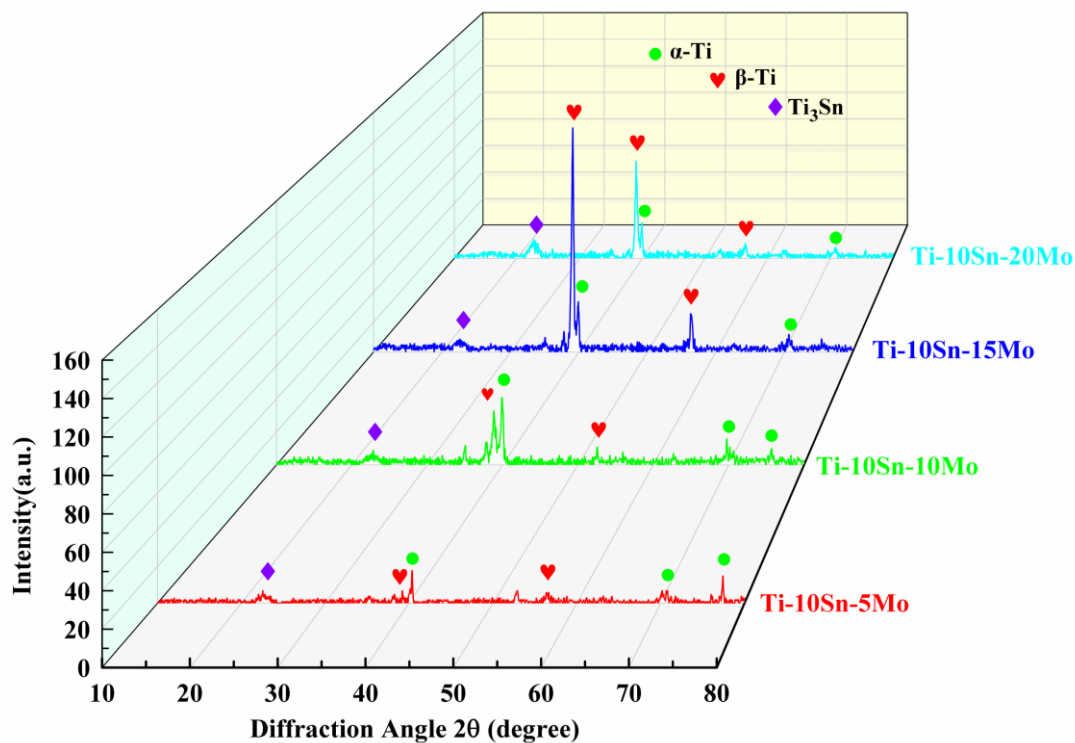


图 6-1 Ti-Sn-Mo 合金的 X 射线衍射瀑布图

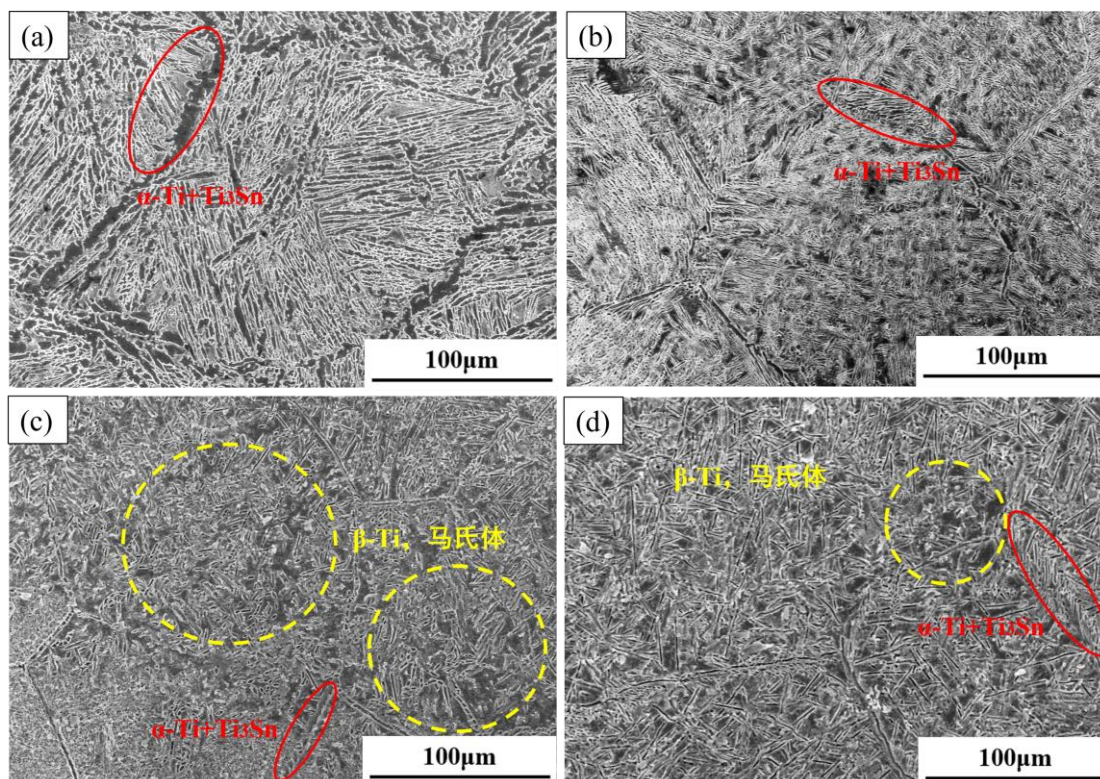


图 6-2 Ti-Sn-Mo 合金的 SEM 微观形貌：

(a) Ti-10Sn-5Mo；(b) Ti-10Sn-10Mo；(c) Ti-10Sn-15Mo；(d) Ti-10Sn-20Mo

6.3 Ti-Sn-Mo 合金显微硬度分析

如图 6-3 所示, 随着 Mo 含量的变化, Ti-Sn-Mo 合金的显微硬度呈现出先上升后下降的规律。随着 Mo 元素含量的增加, 合金硬度逐渐升高, 达到最大值后逐渐下降, 在 Mo 元素含量为 10%和 15%时, Ti-Sn-Mo 合金硬度相差无几, 分别为 661.38HV 和 660.72HV。结合 XRD 和组织结构检测结果, Mo 含量从 5~10%时硬度增加是由于 α 相含量有所增加, 同时组织中晶粒细化以及马氏体也能提高硬度, 结合第三章计算结果, 钛合金中 α -Ti 计算硬度大于 β -Ti, α -Ti 含量升高能够提高合金硬度, 而 Mo 含量在 10%和 15%时硬度相差无几的原因因为 β 相含量增加, 硬度降低, 但马氏体增加且由板条状逐渐向针状转变, 组织中晶粒细化也提高硬度, 综合因素下 Ti-Sn-Mo 合金硬度略有下降。Mo 含量从 15~20%时硬度减小猜测与 β 相含量降低有关, 在 Muhammad Luqman HASHMI 等人研究中也出现类似现象, 他们发现硬度降低与淬火时 β 相逐渐转变以 ω -ath 相形式析出有关^[49], 而本研究通过激光制备合金, 在实验时与淬火的条件类似, 因此本研究猜测 Ti-10Sn-20Mo 合金组织中 β 相转变为的组织为 ω -ath 相。

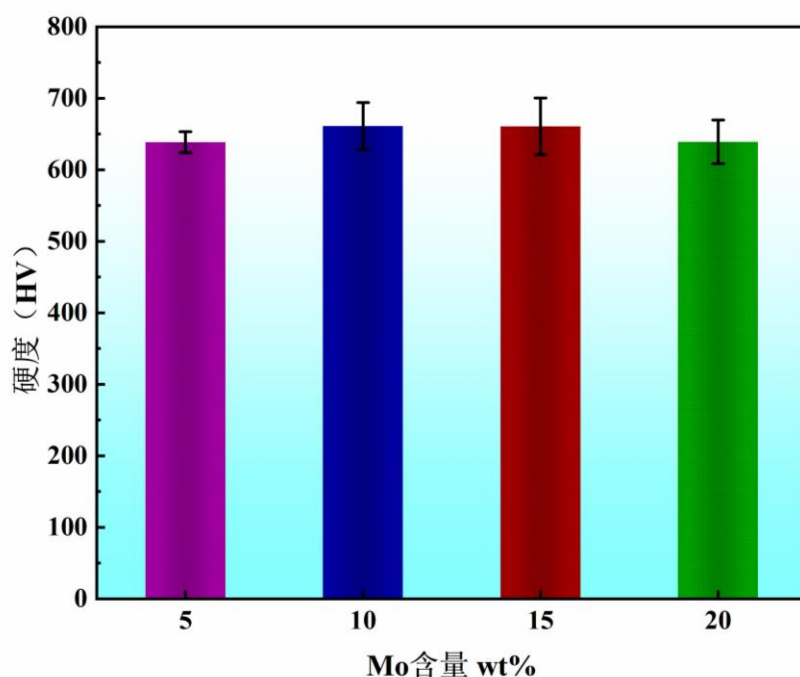


图 6-3 Ti-Sn-Mo 三元合金显微硬度

6.4 Ti-Sn-Mo 合金摩擦磨损性能分析

如图 6-4 所示为 Ti-Sn-Mo 合金在常温下的摩擦曲线变化图, 由图中所示,

刚开始摩擦时处于磨合期，摩擦系数突然增加后缓慢上升，在 400s 后曲线逐渐趋于稳定，其中当 Mo 为 15%和 20%时，曲线上下浮动较小，表现出良好的平稳性。Ti-Sn-Mo 合金的摩擦曲线较为接近，平均摩擦系数记录于表 6-1 中，由表中数据所示，Mo 元素的加入导致 Ti-Sn-Mo 合金的摩擦系数略低于 Ti-Sn 合金，说明加入 Mo 元素能够提高 Ti-Sn 合金的耐磨性。Ti-Sn-Mo 合金的摩擦系数随 Mo 的增加呈先下降后上升的趋势，摩擦系数越小代表合金的耐磨性越优秀，其中 Ti-10Sn-10Mo 和 Ti-10Sn-15Mo 合金摩擦系数相对较小且相差不大，摩擦系数分别为 0.637 和 0.641，说明其耐磨损性能良好。

如图 6-5 为 Ti-Sn-Mo 合金硬度与摩擦系数的趋势变化图，可以明显看出 Ti-10Sn-10Mo 硬度最高，摩擦系数最小，呈现出一定的对应关系，随着 Mo 的增加，硬度和平均摩擦系数呈现相反的变化规律，Ti-10Sn-10Mo 和 Ti-10Sn-15Mo 合金摩擦系数相对较小，同时它们的硬度也较大且相差无几，这也表明 Ti-10Sn-10Mo 和 Ti-10Sn-15Mo 合金摩擦磨损性能优异。

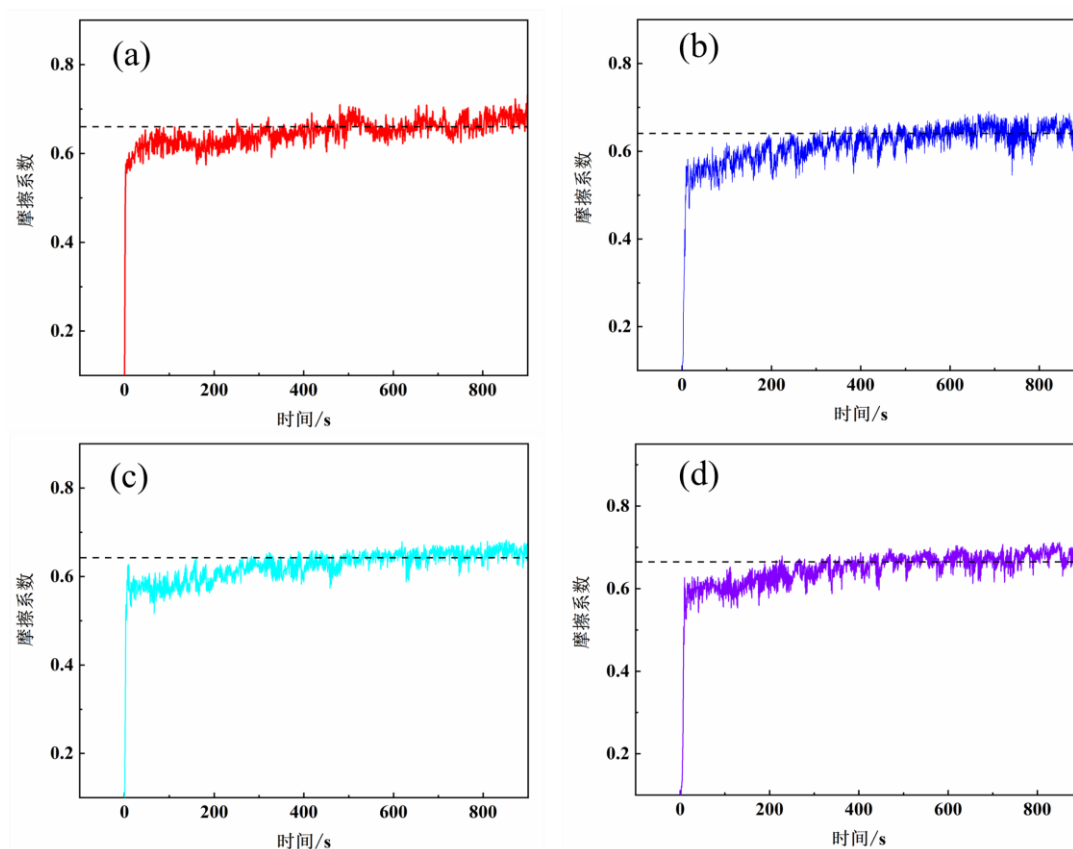


图 6-4 Ti-Sn-Mo 三元合金摩擦系数曲线：

(a) Ti-10Sn-5Mo; (b) Ti-10Sn-10Mo; (c) Ti-10Sn-15Mo; (d) Ti-10Sn-20Mo

表 6-1 Ti-Sn-Mo 三元合金平均摩擦系数

合金成分（wt%）	Ti-10Sn-5Mo	Ti-10Sn-10Mo	Ti-10Sn-15Mo	Ti-10Sn-20Mo
平均摩擦系数	0.659	0.637	0.641	0.664

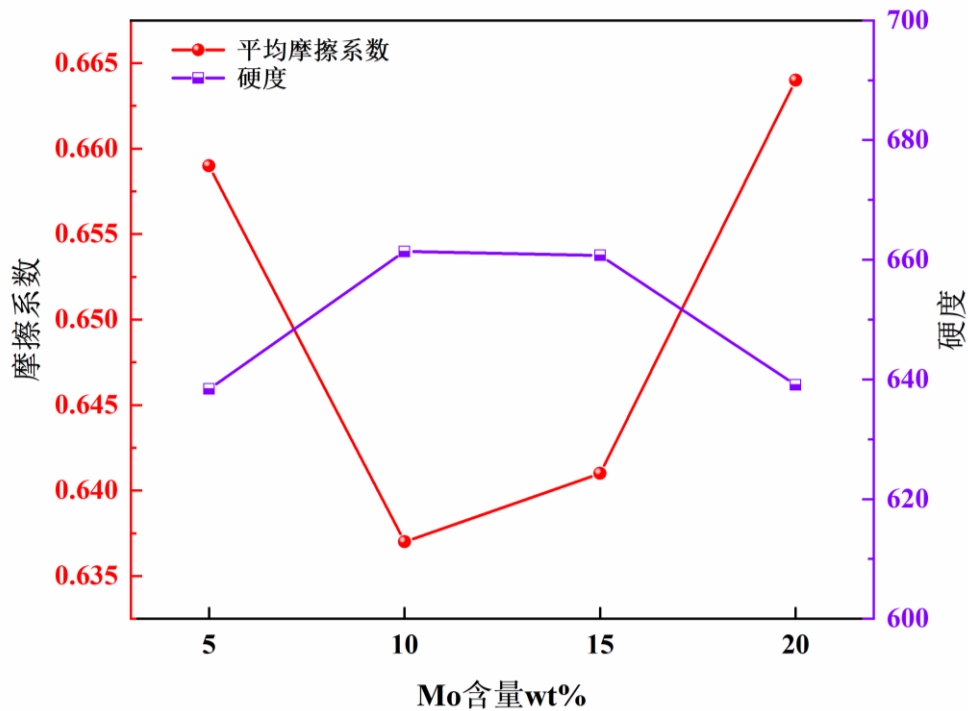


图 6-5 Ti-Sn-Mo 三元合金的平均摩擦系数与硬度对比曲线

图 6-6 为 Ti-Sn-Mo 合金磨损后微观形貌图，由图可得，Mo 含量为 5%时，表明有明显的脱落坑和一些碎片，磨损机制还是黏着磨损为主，磨粒磨损为辅。Mo 含量为 10%之后，磨损后的表面较为完整，磨屑基本为白色颗粒，但是 20%时，还是有一些黏着碎片，这表明 Mo 含量为 10%之后的合金磨损机制为磨粒磨损为主，黏着磨损为辅。加入 Mo 元素后，磨损机制由黏着磨损和磨粒磨损共存状态向磨粒磨损单一状态转变，Mo 元素继续增加后，磨损表面黏着碎片增加，有向黏着磨损和磨粒磨损共存状态转变的趋势。Ti-10Sn-10Mo 和 Ti-10Sn-15Mo 合金磨损以磨粒磨损为主，耐磨性较好，与上述摩擦系数所得结论基本一致。相比于 Ti-Sn 合金磨损形貌，Ti-Sn-Mo 合金磨损形貌较为完整，这是由于加入 Mo 元素后改善了合金组织，同时根据 Ti-Sn-Mo 体系计算结果发现合金延展性较好，综合性能优异。

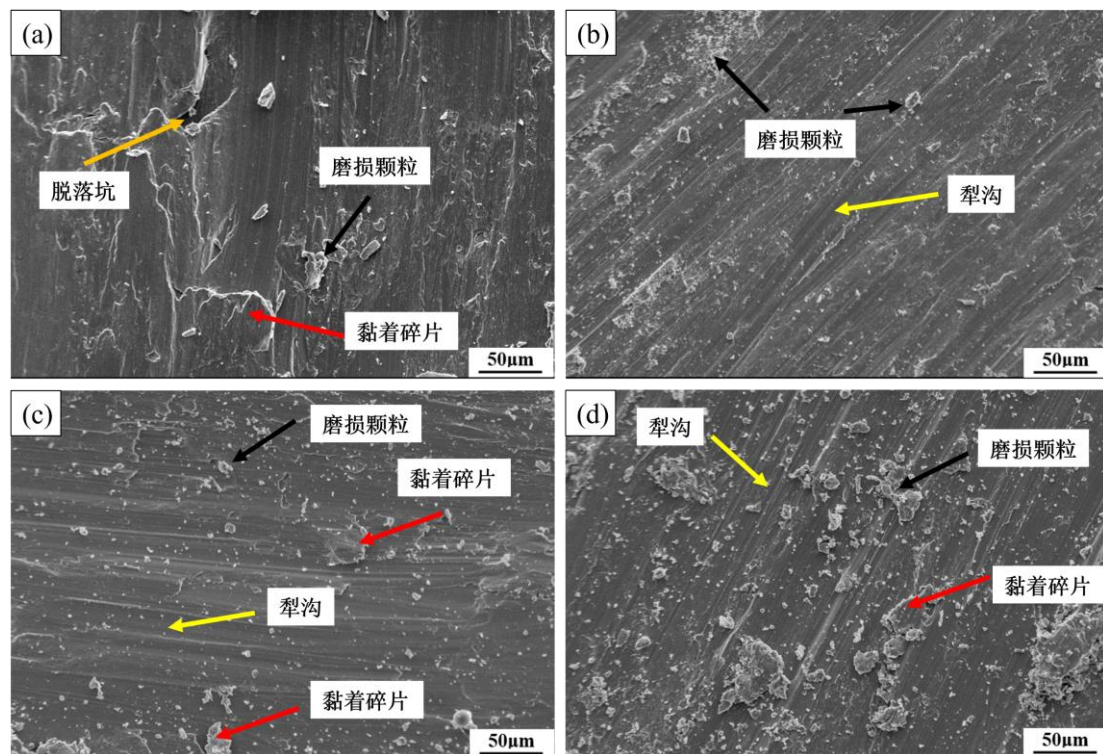


图 6-6 Ti-Sn-Mo 三元合金磨损形貌 (SEM):

(a) Ti-10Sn-5Mo; (b) Ti-10Sn-10Mo; (c) Ti-10Sn-15Mo; (d) Ti-10Sn-20Mo

6.5 Ti-Sn-Mo 合金电化学腐蚀性能分析

6.5.1 Ti-Sn-Mo 合金开路电位

如图 6-7 所示为 Ti-Sn-Mo 合金在无电位条件下的开路电位随时间变化曲线图, 腐蚀溶液为接近人体体液的 3.5%NaCl 溶液。根据图示可得出结论, 刚开始浸泡时点位跳动较大随后逐渐趋于稳定, 300s 后合金在腐蚀后逐渐发生钝化反应并形成钝化膜保护合金表面。其中 Ti-10Sn-15Mo 合金稳定开路电位最高, 最终趋于-0.238V, Mo 含量为 5%、10%和 20%时, 合金稳定开路电位分别为-0.427V、-0.430V 和-0.331V, Ti-10Sn-5Mo 和 Ti-10Sn-10Mo 合金电压值接近。根据在 3.5%NaCl 溶液中电位的高低变化, Ti-10Sn-15Mo 合金在 3.5%NaCl 溶液的腐蚀难度最高, Ti-10Sn-20Mo 合金次之。

6.5.2 Ti-Sn-Mo 合金极化曲线

图 6-8 为 Ti-Sn-Mo 合金极化曲线图, 根据图所示, Mo 含量为 15%和 20%时, 在电压为-0.2V 左右合金表面有明显的钝化过程, 腐蚀电流几乎不增加, 在电压为 0.1V 左右, 腐蚀电流又开始增加, 说明电压达到点蚀电位, 钝化膜

被破坏，合金表面被腐蚀。Mo 含量为 5%和 10%时,相较于 Ti-10Sn-20Mo 合金的钝化过程并不明显。

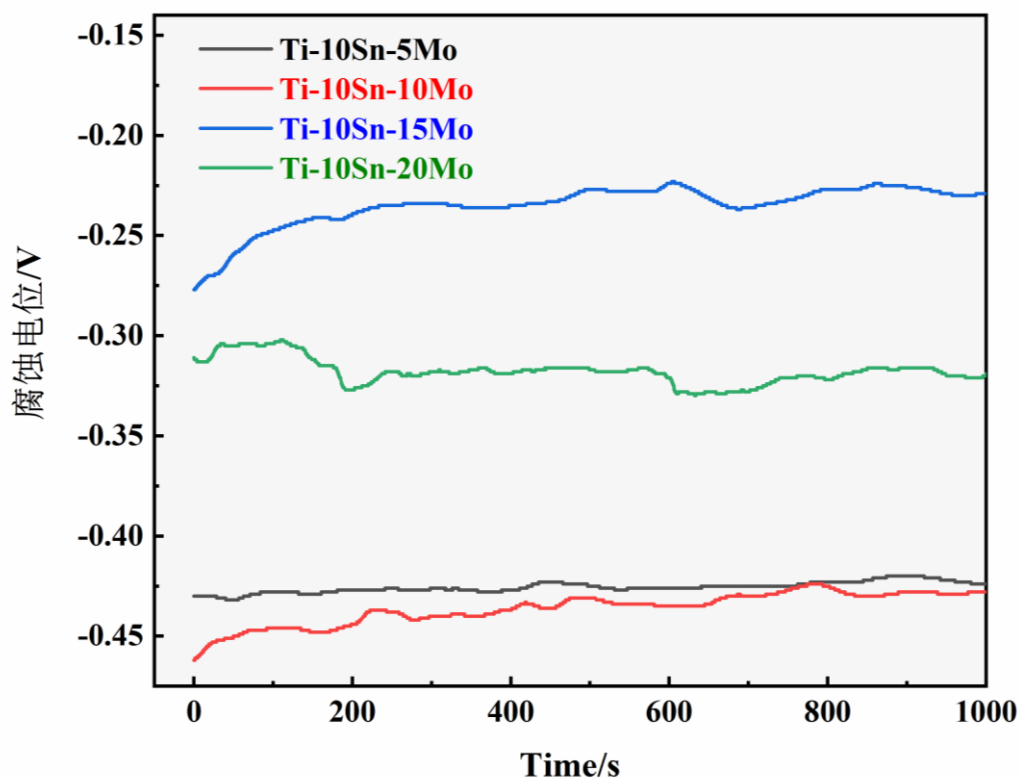


图 6-7 Ti-Sn-Mo 三元合金开路电位曲线

如图 6-8 所示，Mo 含量为 5%和 10%时电流密度曲线较低，而 15%和 20%时电流密度曲线明显较高。表 6-2 中展示了 Ti-Sn-Mo 合金的腐蚀电流密度，从表中提供的信息可以推断，含 Mo 量 20%的合金具有最高的腐蚀电流密度，而含 Mo 量 5%的合金具有最低的腐蚀电流密度，这表明在稳定电压相同时通电状态下 Ti-10Sn-20Mo 的腐蚀速度最快，Ti-10Sn-5Mo 的腐蚀速度最慢。

表 6-2 Ti-Sn-Mo 合金电化学腐蚀参数:稳定腐蚀电压 (Φ_{corr})、腐蚀电流密度 (V_{corr})

合金	$\Phi_{\text{corr}}/\text{V}$	$V_{\text{corr}}/(10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2})$
Ti-10Sn-5Mo	-0.615	2.904
Ti-10Sn-10Mo	-0.608	3.939
Ti-10Sn-15Mo	-0.439	12.56
Ti-10Sn-20Mo	-0.609	14.63

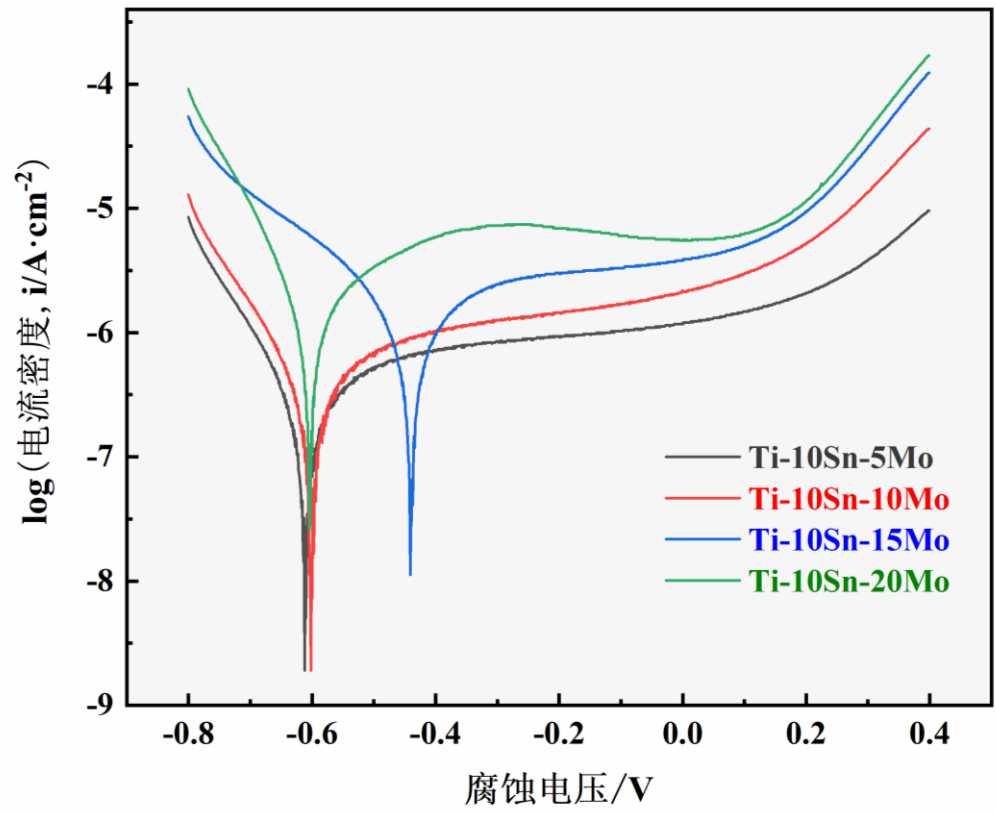


图 6-8 Ti-Sn-Mo 三元合金的动电位极化曲线

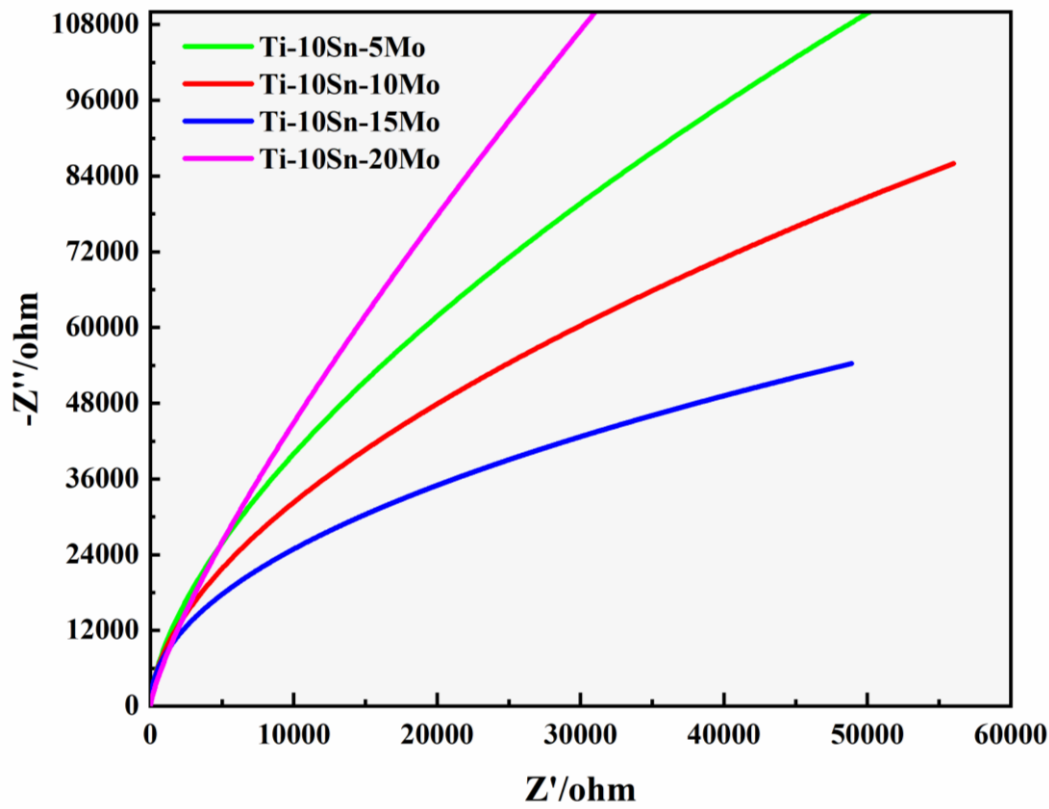


图 6-9 Ti-Sn-Mo 三元合金的阻抗复平面图(Nyquist 图)

6.5.3 Ti-Sn-Mo 合金交流阻抗

此外还测试了合金在电解液中的阻抗谱,图 6-9 所示为 Ti-Sn-Mo 合金的阻抗复平面图(Nyquist 图),其中合金阻抗呈现单一半圆弧形,表明材料表面生成了稳定的钝化膜。而半圆弧的半径越大,则代表钝化膜越稳定。Mo 含量在 5~15%时, Ti-10Sn-20Mo 合金的耐腐蚀性逐渐降低,但当 Mo 含量为 20%时,合金的耐腐蚀性最优。

6.6 本章小结

采用激光熔覆技术制备 Ti-10Sn-xMo (x=5、10、15、20 wt%)合金涂层。通过扫描电镜分析、摩擦磨损试验和电化学腐蚀实验,研究了 Mo 含量对涂层显微组织、耐磨性和耐蚀性的影响,研究结果如下:

(1) Ti-10Sn-xMo 合金的组织主要由 α 相与 β 相以及少量的 Ti_3Sn 物相组成,随着 Mo 含量增加,主衍射峰逐渐由 α 相转变为 β 相,且 β 相峰值呈先上升后下降的趋势,在 Mo 含量为 15%时, β 相含量最多。

(2) 随着 Mo 含量增加,组织中等轴晶尺寸减小,晶粒细化,同时长条状 α 相变细,变短,逐渐转变为针状马氏体, β 相含量增加。同时在 Mo 含量 15~20%时晶界内部布满马氏体组织,而在马氏体之间偏暗的组织为 β 相。此外,在 Mo 含量 20%时, β 相含量降低,研究猜测组织中 β 相转变 ω -ath 相。

(3) Ti-10Sn-xMo 合金的硬度普遍略低于 Ti-Sn 合金硬度, Mo 含量增加导致合金的硬度先增加后减小,在 Mo 含量为 10%,硬度最高,为 661.38GPa,这是由于 α 相含量增加,马氏体增加且由版条状逐渐向针状转变,组织中晶粒细化等综合因素导致的。而 Ti-10Sn-20Mo 合金硬度降低是由于 β 相逐渐转变为 ω -ath 相导致的。

(4) Ti-10Sn-xMo 合金随着 Mo 含量的增加,平均摩擦磨损系数呈先下降后上升趋势,最后在 Sn 含量为 25%时突然又降低,这表明加入适量的 Sn 含量能够提高合金的耐磨性,平均摩擦磨损系数变化规律与硬度正好相反。

(5) 通过电化学腐蚀检测发现,随着 Mo 含量的增加, Ti-10Sn-xMo 合金的开路电压逐渐升高后降低,在 Mo 含量为 15%,开路电位最高,在 3.5%NaCl 溶液的腐蚀难度最高;通电情况下, Ti-10Sn-25Mo 合金的腐蚀速率

最快，Ti-10Sn-5Mo 合金的腐蚀速率最慢；阻抗曲线中 Ti-10Sn-20Mo 合金的圆弧曲率半径突然变大，其耐腐蚀性最优。

第 7 章 结论与展望

7.1 结论

本研究主要利用第一性原理密度泛函理论，对 Ti-Sn 二元体系和 Ti-Sn-Mo 三元体系的化合物以及结构进行了预测计算。计算内容包括晶格常数、能量、力学性质、各向异性以及态密度等方面的分析。随后，我们采用激光熔覆技术制备了这两组合金，并对其微观组织变化、硬度、摩擦磨损以及电化学腐蚀等进行了测试。最终得出以下结论：

(1) Ti-Sn 和 Ti-Sn-Mo 的化合物和结构随着 Sn 元素和 Mo 元素的加入其稳定性逐渐增强，表现为结合能形成焓降低，Ti-Sn-Mo 体系的弹性常数 C_{11} - C_{12} 差值增加，能量在费米能级处降低等等。

(2) 计算 Ti-Sn 化合物发现， Ti_3Sn 化合物的弹性模量相对较低，说明加入适量的 Sn 元素会降低钛合金的弹性模量；而计算 Ti-Sn-Mo 体系发现 Mo 元素的加入能够大幅度降低弹性模量，且在 15%~20% 时，降低幅度明显降低。计算结果说明加入适量的 Sn 元素和 Mo 元素对降低钛合金弹性模量很有帮助。

(3) 对 Ti-Sn 和 Ti-Sn-Mo 合金中出现的物相计算表明， α -Ti 的弹性模量明显高于 β -Ti，但是 β -Ti 的计算硬度较低，加入 Sn 元素后，各化合物的杨氏模量基本呈先上升后下降的趋势， Ti_3Sn 化合物的杨氏模量最低， Ti_2Sn 化合物杨氏模量最高，而 Ti_2Sn 化合物的硬度最高。这说明加入适量 Sn 元素后可以得到较低弹性模量同时具有良好力学性能的合金。

(4) 激光熔覆制备的合金组织中不仅产生了 α 相与 β 相，还有 Ti-Sn 金属间化合物生成，随着 Sn 含量增加 β 相含量缓慢增加，条状 α 相逐渐往针状马氏体转变；而随着 Mo 含量增加，主衍射峰逐渐由 α 相转变为 β 相，且有马氏体生成，晶粒细化。

(5) Ti-Sn-Mo 合金的平均摩擦系数整体略低于 Ti-Sn 合金，表明 Ti-Sn-Mo 合金的耐磨性较高。从摩擦磨损系数来看 Ti-10Sn-15Mo 合金耐磨性能最优。

(6) Ti-Sn 合金硬度随 Sn 含量增加而先升后降再升的规律与 α 相、 β 相和 Ti_2Sn 、 Ti_3Sn 化合物含量的变化密不可分， Ti_2Sn 化合物能大幅度提高硬度；

而 Ti-Sn-Mo 合金硬度的变化更多是由于 β 相含量增加 α 相含量减小和大量马氏体生成的综合影响。

(7) 通电情况下, Ti-25Sn 合金的腐蚀速率最快; 阻抗曲线中 Ti-10Sn 和 Ti-25Sn 合金的弧半径明显大于其他合金, 耐腐蚀性能也较优。随着 Mo 含量的增加, Ti-10Sn-xMo 合金的开路电压逐渐升高后降低, 在 Mo 含量 15%, 开路电位最高, 在接近人体体液的 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀难度最高。Ti-10Sn-20Mo 合金的圆弧曲率半径突然变大, 其耐腐蚀性最优。表明, 添加一定量的 Mo 元素合金的耐腐蚀性增强。

7.2 展望

本课题在进行激光熔覆 Ti-Sn 和 Ti-Sn-Mo 合金时发现钛合金很容易氧化, 而熔覆涂层时由于一些原因 (如脆性材料, 与基材热膨胀系数相差过大等) 会产生裂纹, 采用预热能有效降低裂纹, 但是难免会接触空气, 高温下更易氧化。此外钛合金中的组织由于制备工艺和添加元素及其含量不同等原因会不断变化, 直接影响合金性质, 对于这种转变我们还不能清楚的研究。针对以上不足及结合激光熔覆制备涂层中存在的一些缺陷, 可对激光熔覆制备钛合金研究提出以下展望:

(1) 计算高温高压下的组织结构及性质变化, 系统对其变化过程做出计算, 争取建立激光熔覆制备钛合金组织变化的模拟库。

(2) 可以建立预热与隔离罩一体的工作台, 有些钛合金的组织脆性材料多, 需要预热温度高且需随炉冷却 (如钛铁合金), 在这过程中往往导致氧化严重, 一体的工作台能避免氧化和裂纹的产生。

参考文献

- [1] 姚叶豹, 马得勋, 殷爱民, 等. 低剂量电离辐射对人体健康影响的研究现状[J]. 辐射防护通讯, 2020, 40(03):1-8+24.
- [2] 袁宗祥, 莫玉焕, 李少军, 等. PAS-Na 对染锰大鼠血清脂质过氧化、血和骨骼金属元素水平的影响[J]. 毒理学杂志, 2015,29(04):266-269.
- [3] 蒲娇,黄青,张薇等.生物医用 Ti 合金处理工艺、力学性能及耐腐蚀性能研究进展[J/OL].热加工工艺,2024(04):5-9+15[2024-03-13].
- [4] 陈学思. 蓬勃发展的中国生物医用材料[J]. 科学通报, 2021,66(18):2215-2216.
- [5] Im G I. Biomaterials in orthopaedics: the past and future with immune modulation[J]. Biomaterials Research, 2020, 24(1).
- [6] Pitchi C S, Priyadarshini A, Sana G, et al. A review on alloy composition and synthesis of β -Titanium alloys for biomedical applications[J]. Materials today: proceedings, 2020, 26.
- [7] 杨佳惠,张一凡,武俊霞等.生物医用钛合金研究进展[J].稀有金属与硬质合金,2021,49(05):29-34+40.
- [8] Baoming H. 生物医用钛及其合金材料的开发应用进展, 市场状况及问题分析 [J]. 新材料 产业, 2003 (7): 23-28.
- [9] 王正国. 创伤研究进展[J]. 成都医学院学报, 2008, 1(1): 2-4.
- [10] 张益, 顾晓明. 我国口腔颌面创伤外科的现状与展望[J]. 中华口腔医学杂志, 2001, 36(2): 88-90.
- [11] 张文毓.生物医用金属材料研究现状与应用进展[J].金属世界,2020(01):21-27.
- [12] 韦丝雨.生物医用金属材料的分类及应用[J].中国高新区, 2019.
- [13]de Freitas Quadros F, Kuroda P A B, Zambuzzi W F, et al. Chemical, structural, microstructural, mechanical, and biological characterization of Ti-25Ta-xNb system alloys for biomedical applications[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 3699-3706.
- [14] Fellah M, Hezil N, Bouchareb N, et al. Effect of milling time on structural, mechanical and tribological behavior of a newly developed Ti-Ni alloy for biomedical applications[J]. Materials Today Communications, 2024: 108201.

- [15] Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2003, 4(5):445-454.
- [16] Bothe R T, Beaton L E, Davenport H A. Reaction of bone to multiple metallic implants[J]. surg gynecol obstet, 1940.
- [17] Leventhal G S. Titanium, a metal for surgery[J]. Journal of Bone & Joint Surgery-american Volume, 1951, 33-A(2):473-474.
- [18] Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M, et al. Design and mechanical properties of new type titanium alloys for implant materials[J]. MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING -LAUSANNE- A, 1998.
- [19] 曾荣昌. “生物医用金属材料表面改性”专题序言[J]. 表面技术, 2021,50(02):11.
- [20] H. Kröger, P. Venesmaa, J. Jurvelin, et al. Alhava, Bone density at the proximal femur after total hip arthroplasty[J]. Clin.Orthop.Relat.R.352 (1998) 66–74.
- [21] Rack H J, Qazi J I. Titanium alloys for biomedical applications[J]. Materials Science & Engineering C, 2006, 26(8):1269-1277.
- [22] Semlitsch M, Staub F, Weber H. Titanium-aluminium-niobium alloy, development for biocompatible, high strength surgical implants[J]. Biomedizinische Technik Biomedical Engineering, 1985, 30(12):334-339.
- [23] Kim KM, Kim HY, Miyazaki S. Effect of Zr Content on Phase Stability, Deformation Behavior, and Young's Modulus in Ti-Nb-Zr Alloys. Materials (Basel). 2020 Jan 19;13(2):476.
- [24] 金胡日查,沈吴钦,许家婧等.细晶表面对 $\text{Ti}_3\text{Zr}_2\text{Sn}_3\text{Mo}_{25}\text{Nb}$ 生物力学相容性的影响[J].稀有金属,2022,46(09):1190-1198.
- [25] Jessica M A, Blair, Mark A, et al. Molecular mechanisms of antibiotic resistance [J]. Nature reviews. Microbiology, 2015.
- [26] 吴建敏. 感应加热重熔技术最新进展——真空/气体保护气氛感应加热重熔炉[C]//第八届中国铸造协会年会论文集,2008:506-508.
- [27] 王永善, 李培友, 马昕迪, 等. 热处理温度对生物医用 Ti-(87)Nb-8Sn-5 合金微观组织和力学性能影响[J]. 材料热处理学报, 2020,41(07):49-56.

- [28] 段家欢. 浅析粉末冶金材料及冶金技术发展[J]. 世界有色金属, 2018(15):16+18.
- [29] 李元元, 邹黎明, 杨超. 粉末冶金法合成高强低模超细晶医用钛合金[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2012, 40(10):43-50.
- [30] 张兰, 王翔, 刘军, 等. 3D 打印钛合金骨小梁多孔结构的拉伸性能[J]. 中国组织工程研究, 2020, 24(22):3498-3503.
- [31] 孙会来, 赵方方, 林树忠, 等. 激光熔覆研究现状与发展趋势[J]. 激光杂志, 2008, 29(1):4-6.
- [32] 刘录录, 孙荣禄. (刘录录 and 孙荣禄 2007)[J]. 热加工工艺, 2007, 36(11):58-61.
- [33] 徐国建, 李春光, 郭云强, 等. 激光熔覆 Stellite-6+VC 混合粉末的熔覆层组织[J]. 焊接学报, 2017, 038(006):73-78.
- [34] 陈乐, 洪晓峰, 魏光强等. 激光熔覆 Stellite 6 合金涂层的耐磨耐蚀性能研究[J/OL]. 激光杂志:1-6[2024-03-15].
- [35] 张国昌, 吕杰, 宋宝强等. 激光熔覆涂层硬度强化研究进展[J]. 制造技术与机床, 2023(12):65-72.
- [36] 吕昊. 深度学习在激光熔覆领域的发展与应用[J]. 造船技术, 2023, 51(06):76-80.
- [37] Xue R, Wang D, Yang D, et al. Novel Biocompatible Zr-Based Alloy with Low Young's Modulus and Magnetic Susceptibility for Biomedical Implants [J]. Materials (Basel), 2020, 13(22)
- [38] Kudryshova A, Sheremetyev V, Lukashevich K, et al. Effect of a combined thermomechanical treatment on the microstructure, texture and superelastic properties of Ti-18Zr-14Nb alloy for orthopedic implants [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 843(156066)
- [39] Tan M H C, Baghi A D, Ghomashchi R, et al. Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti-xNb-7Zr alloys for medical implants [J]. J Mech Behav Biomed Mater, 2019, 99(2019):78-85.
- [40] H.C. Hsu, S.C. Wu, Y.S. Hong, W.F. Ho, Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti-Sn alloys, J. Alloys Compd. 479 (2009) 390–394.

- [41] M.F. Ijaz, D. Laillé, L. Héraud, D.-M. Gordin, P. Castany, T. Gloriant, Design of a novel superelastic Ti-23Hf-3Mo-4Sn biomedical alloy combining low modulus, high strength and large recovery strain, *Mater. Lett.* 177 (2016) 39–41.
- [42] L.C. Tsao, Effect of Sn addition on the corrosion behavior of Ti–7Cu–Sn cast alloys for biomedical applications, *Mater. Sci. Eng. C* 46 (2015) 246–252.
- [43] 李壮. 生物医用 Ti-Sn 涂覆层合金的制备及其摩擦性能研究[D].湘潭大学,2015.
- [44] 贺胜通,刘红梅,孙兵.铸态钛锡合金的马氏体形貌及力学性能[J].金属热处理,2015,40(05):25-28.
- [45] Okamoto H. Sn-Ti(Tin-Titanium)[J].*Journal of Phase Equilibria and Diffusion*,2010, 31(2):202-203.
- [46] 丁伟. X-Sn (X=Ti、Zr、Hf) 二元体系物理性能的第一性原理研究[D].广西大学,2020.
- [47] 黄宗福,李沈玲,吴少仪,陈琳婧,祝金明.Ti 基 Ti-Sn-Ag 合金的微观组织和抗腐蚀性能[J].企业科技与发展,2014(10):55-57.
- [48] 王楚凡, 蔡奇, 刘金旭, 等. Mo 含量对粉末冶金 Ti-Mo 合金组织与力学性能的影响[J/OL]. 中国有色金属学报:1-21[2022-07-14]
- [49] Hashmi M L, Wadood A. Microstructural, mechanical and shape memory characterizations of Ti–Mo–Sn alloys[J].*Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(3):688-700.
- [50] B N A M A, B M L R A, B R M A, et al. The effect of molybdenum content on the microstructural evolution and tensile properties of as-cast Ti-Mo alloys - ScienceDirect[J]. 2021.
- [51] Park E M, Lee C H, Park J M, et al. Heterogeneous duplex structured Ti–Sn–Mo alloys with high strength and large plastic deformability[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, 574(Complete):546-551.
- [52] Wang D Z, Hu Q W, Zeng X Y. Residual Stress and Cracking Behaviors of Cr13Ni5Si2 Based Composite Coatings Prepared by Laser-Induction Hybrid Cladding[J].*Surface & Coatings Technology*, 2015, 274:51-59.

- [53] Feng Y, Feng K, Feng Y, et al. Influence of residual stress on the cracking of the laser-cladded high-hardness coating[J]. *Materials Letters*, 2023(Oct.15):349.
- [54] 王志坚,董世运,徐滨士等.激光熔覆工艺参数对金属成形效率和形状的影响[J].*红外与激光工程*,2010,39(02):315-319.
- [55] Sutapa Mondal Roy, Bijal R. Mehta, Sarthak Trivedi, et al. Biological activity of some thiazolyl-thiadiazines as BACE-1 inhibitors for Alzheimer's disease in the light of density functional theory based quantum descriptors[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2022, ISSN 0894-3230.
- [56] E.Güler, Ş. Uğur, M. Güler, et al. Exploring the elastic, mechanical and anisotropic response of Ti-5Al-XSn alloys through DFT calculations[J]. *Chinese Journal of Physics*, Volume 77, 2022, Pages 151-160, ISSN 0577-9073.
- [57] Kohn W, Sham L. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, DFT[J].1965.
- [58] Kohn W, Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas[J]. 1964.
- [59] Sakshi, Vinay Kukreja. Recent trends in mathematical expressions recognition: An LDA-based analysis[J]. *Expert Systems with Applications*, Volume 213, Part B, 2023, 119028, ISSN 0957-4174.
- [60] Fehime Hayal Gecit, Suleyman Cabuk. Structure and electronic properties of LnScO₃ compounds: A GGA+U calculation[J]. *Computational Materials Science*, Volume 208, 2022, 111350, ISSN 0927-0256.
- [61] 刘远宏.高温钛合金中 β 相晶体取向对次生 α 相变体选择影响的研究[D].中国科学技术大学,2021.
- [62] 刘思扬. Ti、Nb、Sn 及其二元合金结构稳定性和电子结构的研究[D].辽宁大学,2015.
- [63] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [64] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188–5192.
- [65] B.G. Pfrommer, M. Côté, S.G. Louie, M.L. Cohen, *J. Computat. Phys.* 131 (1997) 233–240.
- [66] O'Brien J W, Dunlap R A, Dahn J R. A mössbauer effect and X-ray diffraction investigation of Ti–Sn intermetallic compounds:II. Nanostructured phases

- p>prepared by ball milling with
- Al_2O_3
- and
- Ti N
- [J]. Journal of Alloys and Compounds,2003, 353(s1-2):65-73.
- [67] Jianbing Y, Yanjun Z, Mingjun P, et al. Pressure-dependence of mechanical properties and thermodynamic behavior of hexagonal and orthorhombic Ti_3Sn : A first-principles investigation[J]. Vacuum,2023,207.
- [68]丁伟. X-Sn (X=Ti、Zr、Hf) 二元体系物理性能的第一性原理研究[D].广西大学,2020.
- [69] Vennstrom M, Andersson Y. Crystal structural properties of Ti_3SnD [J].Journal of Alloys and Compounds,2002,330:166-168.
- [70] Peng S, Wu M Q, Wang X F, et al. Study of structure stabilities and electronic characteristics of Ti-Sn intermetallic compounds[J]. Materials Review,2010(22):73-76.
- [71] Zhang J, Pan Y, Zhou Q, et al. A first-principles study of interstitial oxygen on the strength/ductility of α -Ti: Crystal structures, elastic properties and electronic structures[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 106952.
- [72] Zhang J, Pan Y, Zhou Q, et al. A first-principles study of interstitial oxygen on the strength/ductility of α -Ti: Crystal structures, elastic properties and electronic structures[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 106952.
- [73] Ji J, Bu H, Duan Y, et al. Electronic, elastic and thermal properties of hexagonal $\text{TM}_5\text{Si}_3\text{N}$ investigated by first-principles calculations[J]. Vacuum: Technology Applications & Ion Physics: The International Journal & Abstracting Service for Vacuum Science & Technology, 2023:214.
- [74] 赵垒,李维汉,疏达等.第一性原理计算生物医用 β 钛合金的弹性性质与稳定性[J].佳木斯大学学报(自然科学版),2023,41(01):129-134.
- [75] Yuan X L, Xue M A, Chen W, et al. Concentration-dependent crystal structure, elastic constants and electronic structure of $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}$ alloys under high pressure[J]. Frontiers of Physics, 2014, 9(2):219-225.
- [76] Born M. Thermodynamics of Crystals and Melting[J]. The Journal of Chemical Physics, 1939, 7(8):591-603.

- [77] Frederick, Milstein, Rodney, et al. Divergences among the Born and Classical Stability Criteria for Cubic Crystals under Hydrostatic Loading[J]. Physical Review Letters, 1979.
- [78] Chen K, Tian X, Yu Y, et al. Mechanical, electronic and thermodynamic properties of hexagonal and orthorhombic U_2Mo : A first-principle calculation[J]. Progress in Nuclear Energy, 2017, 99(aug.):110-118.
- [79] Lu Y, Jia D, Gao F, et al. First-principles study on the elastic properties of Sr–Ti–O ceramics[J]. Solid State Communications, 2014, 182(182):43-46.
- [80] Cao JJ, Gou X F. Pressure effect on the mechanical, electronic and thermodynamic properties of Ba_2Bi_3 : First-principle calculations[J]. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS, 2017.
- [81] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, et al. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to $TiSi_2$ [J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(9): 4891-4904.
- [82] Cao L, Zhang X, Wang F. Structural, elastic, anisotropic, electronic, thermal properties and tensile strength of $AlTM_2Ti$ (TM= Ni, Fe, Cu, Co, Au) studied by first-principles calculations[J]. Chemical Physics Letters, 2023, 830: 140796.
- [83] Xu Y, Tian M, Hu C, et al. Structural, electronic, mechanical, and thermodynamic properties of Cu–Ti intermetallic compounds: First-principles calculations[J]. Solid State Communications, 2022.
- [84] Thompson R P, Clegg W J. Current Opinion in Solid State and Materials Science[J], 2018, 22(3): 100
- [85] Setyan W, Curtarolo S. High-throughput electronic band structure calculations: challenges and tools[J]. Computational Materials Science, 2010, 49(2):299-312.
- [86] Sato T, Hukai S, Huang Y C. The Ms points of binary titanium alloys [J]. J Aust Inst Met, 1960, 5: 149-153.
- [87] 刘永全. 钢的热处理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [88] 贺胜通, 刘红梅, 孙兵. 铸态钛锡合金的马氏体形貌及力学性能[J]. 金属热处理, 2015(5):4.

- [89] Qiao H B, Guo Q, Tian A G, et al. A study on friction and wear characteristics of nanometer Al₂O₃/PEEK composites under the dry sliding condition[J]. tribology international, 2007, 40(1): 105-110.
- [90] 徐荣, 侯克青. 摩擦与磨损[J]. 煤, 2006, 14(6): 60-61.
- [91] C, op't, Hoog, et al. Corrosion of Pure Mg as a Function of Grain Size and Processing Route[J]. Advanced Engineering Materials, 2008.
- [92] 徐珂浩, 傅高升, 宋莉莉, 等. Al-Ce 二元金属间化合物的第一性原理研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2022, 42(01): 40-45.
- [93] Mohan P, Rajak D K, Pruncu C I, et al. Influence of β -phase stability in elemental blended Ti-Mo and Ti-Mo-Zr alloys[J]. Micron, 2020, 142(17).
- [94] 赵垒. 激光增材制造医用 β 钛合金及性能研究[D]. 安徽工程大学, 2023.

攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参加项目

[1] 疏达, 汤勇, 徐斌秀, 孙际超, 江本赤, 王建彬, 吴文专, 刘恩智, 王明辉, 王伟峰. 车载扫雪装置[P].中国专利: CN114457740B, 2023-09-12. (发明授权)

[2] 刘恩智, 汤勇, 李永昆, 刘少辉, 吴文专, 疏达. 医用低弹性模量 Ti-xFe 合金的第一性原理计算[J].佳木斯大学学报

致谢

转眼间三年的研究生时光就过去了，毕业论文的完成也预示着我在安工程的学习画上了圆满的句号。在此期间不仅学到了知识，也收获到了友情，有在深夜里为论文苦恼，也有与师兄弟在一起的欢声笑语。时光飞逝，毕业后我们又将迈上新的征程。

在校期间，首先要感谢我的导师疏达教授，在论文的进行过程中遇到许多困难，导师一直给我提供思路指导方向，在教导我的同时也让我发挥自主性学习更多的知识，最终完成论文。同时，导师提供给了我们很好的研究环境，还教我们一些生活中的知识，让我受益良多，在此由衷感谢。

此外，也感谢远在日本的吴东升老师、材料学院王蒙蒙老师、贵州大学张大斌老师、大课题组江本赤老师、王建彬老师和计算机学院孙际超老师在科研过程中给与的指导和帮助。感谢贵州大学和安徽中科春谷激光产业技术研究院有限公司的实验支持。感谢春谷 3D 打印研究院研发中心赵薇老师、校外导师李荣和中科春谷熔覆部门部长卢义明的指导和帮助。

同时感谢来自课题组和室友帮助，赵垒和李维汉师兄，同届刘恩智和吴文专，还有师弟李永昆、刘少辉、王宜红师弟以及室友李瑞在学习过程中的帮助和关怀。

最后，感谢我的父母、家人和一起陪伴我三年的室友和同事，正因为有你们的关怀和帮助，我才顺利度过这三年研究生时光。

汤勇

安徽工程大学

尚德敏学 唯实惟新

