

分类号: TG146.2

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2210110109



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 激光熔覆 Ti-Nb-Cu
合金涂层及性能研究

论 文 作 者 吴文专

校 内 导 师 疏 达 (教授)

校 外 导 师 张大斌 (教授)

专业学位类别 机械工程

研究方向 (领域) 表面工程

论文提交日期: 2024 年 5 月 31 日

分类号: TG146.2

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210110109

激光熔覆 Ti-Nb-Cu 合金涂层及性能研究

RRESEARCH ON LASER CLADDING OF Ti-Nb-Cu ALLOY COATING AND ITS PROPERTIES

学生姓名: 吴文专

指导教师: 疏 达 (教授)

校外导师: 张大斌(教授)

专 业: 机 械 工 程

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：吴文专

日期：2024 年 5 月 31 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：吴文专

日期：2024 年 5 月 31 日

指导教师签名：疏达

日期：2024 年 5 月 31 日

激光熔覆 Ti-Nb-Cu 合金涂层及性能研究

摘 要

医用 β -Ti 合金，因其卓越的生物相容性、高强度、良好的耐磨性以及相对较低的弹性模量，已被广泛应用于医疗器材领域。尽管 β -Ti 合金具有良好的应用潜力，其弹性模量仍高于人体骨骼，导致植入体与人体组织之间存在“应力屏蔽”现象，这限制了其进一步应用。本研究通过调控 Ti-Nb-Cu 合金中 Nb 与 Cu 的含量 (wt.%, 质量百分比)，对 Ti-Nb-Cu 合金进行优化，以制备具有低弹性模量和高生物耐磨性的合金，本文主要工作如下：

首先，利用第一性原理计算分析了 Ti-Nb 和 Ti-Nb-Cu 合金体系的稳定性和弹性特性，发现随着 Nb 和 Cu 含量增加，合金的形成能下降，结合能也随之降低，表明材料稳定性随 Nb 和 Cu 含量的增加而提高。在 Ti-Nb-Cu 体系中，添加适量的 Nb 元素和 Cu 元素能显著降低材料的弹性模量，并增强其压缩与剪切强度。弹性常数计算发现 C_{11} - C_{12} 的差值均为正，呈现上升趋势；各向异性结果表明，Nb 的加入提高了 Ti 合金的各向异性，Cu 的加入则是降低了 Ti 合金的各向异性；态密度(DOS)结果显示体系能量在费米能级处下降，均表明了 Nb 和 Cu 的添加有助于合金体系稳定。

其次，通过激光熔覆技术在 Ti6Al4V 基底上制备了不同质量分数的 Ti-xNb 和 Ti-20Nb-xCu 合金。通过金相显微镜 (OM)、扫描显微镜

(SEM)、X 射线衍射 (XRD)、纳米压痕实验、硬度检测和湿摩擦磨损实验对合金进行表征, 研究 Nb 和 Cu 的含量对合金组织结构及性能的影响。微观组织结构表明, Nb 元素和 Cu 元素均促进了 α 相 (HCP 相) 向 β 相 (BCC) 的转变, 随着这两种元素含量的增加, 合金中 β 相比比例上升, 这种相变显著改善了合金的力学性能和耐磨性。

最后, Nb 含量在 20%wt. 时 Ti-Nb 体系中展现出最大显微硬度 (482.6HV); Cu 含量在 2%wt. 时 Ti-Nb-Cu 体系中展现出最大显微硬度 (494.3HV)。在模拟体液的 SBF 溶液中的湿摩擦磨损测试结果表明, Nb 添加量在 20%wt% 的熔覆层在 Ti-Nb 二元体系中表现出最佳磨损性能, 磨损率为 0.358g/Nmin, Cu 添加量在 5%wt. 在 Ti-Nb-Cu 三元体系中获得了最好的磨损率 0.310g/Nmin, 展示了其出色的力学性能和耐磨性。

关键词: 医用 β -Ti 合金; 第一性原理; 激光熔覆; 细晶强化; 摩擦磨损

RESEARCH ON LASER CLADDING OF Ti-Nb-Cu ALLOY COATING AND ITS PROPERTIES

ABSTRACT

Medical β -Ti alloys, renowned for their exceptional biocompatibility, high strength, good wear resistance, and comparatively low elastic modulus, have found widespread applications in the medical device field. Despite the promising application potential of β -Ti alloys, their elastic modulus still exceeds that of human bone, leading to a "stress shielding" phenomenon between the implant and human tissues, which limits their further application. This study optimizes the Ti-Nb-Cu alloy by regulating the content of Nb and Cu (wt.%, weight percentage) to prepare alloys with low elastic modulus and high biocompatibility and wear resistance. The main work of this paper is as follows:

Firstly, the stability and elastic properties of the Ti-Nb and Ti-Nb-Cu alloy systems were analyzed using first-principle calculations. It was found that with the increase in Nb and Cu content, the formation energy and cohesive energy of the alloy decreased, indicating that the material's stability improved with the increase in Nb and Cu content. In the Ti-Nb-Cu system, the addition of an appropriate amount of Nb and Cu elements significantly reduced the material's

elastic modulus and enhanced its compressive and shear strength. The calculation of elastic constants showed that the difference $C_{11}-C_{12}$ was positive and presented an upward trend. The anisotropy results indicated that the addition of Nb increased the anisotropy of Ti alloy, while Cu addition decreased it. The density of states (DOS) results showed that the system energy decreased at the Fermi energy level, all of which indicate that the addition of Nb and Cu contributes to the alloy system's stability.

Secondly, different mass fractions of Ti-xNb and Ti-20Nb-xCu alloys were prepared on a Ti6Al4V substrate using laser cladding technology. The alloys were characterized using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), nanoindentation, hardness testing, and wet sliding wear experiments to investigate the effects of Nb and Cu content on the microstructure and properties of the alloys. Microstructural analysis revealed that both Nb and Cu elements facilitated the transformation from the α phase (HCP phase) to the β phase (BCC phase). As the content of these two elements increased, the proportion of the β phase in the alloy rose, significantly enhancing the mechanical properties and wear resistance of the alloy.

In conclusion, the Ti-Nb system exhibited the highest microhardness (482.6HV) at a Nb content of 20%wt.; the Ti-Nb-Cu system showed the highest microhardness (494.3HV) at a Cu content of 2%wt. Wet sliding wear tests in simulated body fluid (SBF) solution demonstrated that the cladding layer with

20%wt. Nb in the Ti-Nb binary system exhibited the best wear performance, with a wear rate of 0.358g/Nmin. In the Ti-Nb-Cu ternary system, the cladding layer with 5%wt. Cu achieved the best wear rate of 0.310g/Nmin, showcasing its outstanding mechanical properties and wear resistance.

Author: Wenzhuan Wu (School of Mechanical Engineering)

Supervised by: Da Shu

KEY WORDS: medical β -ti alloy; first principles; laser cladding; grain refinement; friction wear

目 · 录

第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 医用 Ti 合金发展历史	2
1.3 医用 Ti 合金研究进展	2
1.4 医用 Ti 合金常用制备方法	5
1.4.1 铸造	6
1.4.2 微波烧结	6
1.4.3 激光粉末床熔融加工	7
1.4.4 激光熔覆（激光定向能量沉积）	8
1.5 本课题开展的必要性	9
1.6 主要研究内容	9
第 2 章 实验材料制备与表征方法	11
2.1 实验材料的制备	11
2.1.1 实验平台	11
2.1.2 实验准备材料	12
2.1.3 技术路线	12
2.2 制备方法	13
2.2.1 基材处理	13
2.2.2 工艺参数确定	14
2.3 熔覆层显微组织与性能测试	15
2.3.1 试样准备	15
2.3.2 XRD 测试	15
2.3.3 SEM 测试	15
2.3.4 显微硬度	16
2.3.5 摩擦磨损	17
2.3.5 纳米压痕测试	17
2.4 第一性原理计算	18

2.4.1 第一性原理计算概述	18
2.4.1 薛定谔方程	18
2.4.2 密度泛函理论	19
第 3 章 Ti-Nb 二元合金第一性原理研究	21
3.1 引言	21
3.2 计算方法与建模	21
3.3 结果与讨论	22
3.3.1 Ti-Nb 合金的晶格常数、结合能、形成能	22
3.3.2 Ti-Nb 合金弹性性质	24
3.3.3 Ti-Nb 二元合金的各向异性	27
3.3.4 Ti-Nb 合金态密度	28
3.4 Ti-Nb 二元合金第一性原理小结	29
第 4 章 Ti-Nb 二元合金的组织及性能	31
4.1 引言	31
4.2 Ti-Nb 合金微观组织分析	31
4.3 Ti-Nb 合金硬度分析	34
4.4 Ti-Nb 合金弹性模量分析	36
4.5 Ti-Nb 合金摩擦磨损性能分析	38
4.6 本章小结	40
第 5 章 Ti-Nb-Cu 合金第一性原理研究	41
5.1 引言	41
5.2 计算方法与建模	41
5.3 结果与讨论	42
5.3.1 Ti-Nb-Cu 合金的晶格常数、结合能、形成能	42
5.3.2 Ti-Nb-Cu 合金弹性性质	44
5.3.3 Ti-Nb-Cu 二元合金的各向异性	48
5.3.4 Ti-Nb-Cu 合金态密度	49
5.4 Ti-Nb-Cu 三元合金第一性原理小结	51
第 6 章 Ti-Nb-Cu 三元合金的组织及性能	52

6.1 引言	52
6.2 Ti-Nb-Cu 合金微观组织分析	52
6.3 Ti-Nb-Cu 合金硬度分析	55
6.4 Ti-Nb-Cu 合金弹性模量分析	58
6.5 Ti-Nb-Cu 合金摩擦磨损性能分析	59
6.6 本章小结	61
第 7 章 结论与展望	64
7.1 结论	64
7.2 展望	65
参考文献	66
攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参加项目	71
致谢	72

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及意义

Ti 及其合金因其独特的物理化学性质，在医疗领域特别是在骨科、牙科以及心脏瓣膜的制作上占据着举足轻重的位置^[1,2]。这类材料之所以广受关注，得益于它们卓越的生物相容性、优异的机械性能和杰出的耐蚀性，这些性质确保了 Ti 合金在人体中的长期稳定性，不会触发负面的免疫反应，同时保持其结构和功能的稳定^[3]。因此，作为骨科手术中内固定器械如板、螺钉等的主要材料，纯 Ti 和 Ti6Al4V 合金等 Ti 基合金发挥着不可替代的作用^[4]。

随着医疗技术的发展和人口老龄化的趋势，对医用 Ti 合金的需求日益增长，期望这些材料在增强生物相容性和力学性能的同时，能够进一步降低植入物的排异反应，减少术后感染，延长植入物的使用寿命^[5]。因此，Ti 合金的研究不仅专注于其物理和化学特性的改进，更关注如何通过表面工程或合金设计强化材料与生物组织的互动，促进愈合，减少术后并发症^[6]。

将 Cu 引入 Ti 合金是对抗植入物感染的一种创新手段。Cu 的天然抗菌特性能够有效提升合金的抗菌能力，这对于降低植入物相关的感染风险至关重要，特别是在骨科植入领域，感染可能导致手术失败，增加患者的痛苦和治疗成本^[7]。Nb 在 Ti 合金中同样扮演着重要角色，增加 Nb 的含量能有效调整合金的弹性模量，使其更接近人骨的自然弹性，有助于减轻应力屏蔽效应，促进植入物与骨组织的融合^[8]。

深入研究 Ti-Nb-Cu 合金体系，尤其是探讨 Cu 元素的添加，对于推动医用 Ti 合金技术的进步至关重要^[9]。这些研究不仅有助于提高材料的整体性能，还能为特定的医疗需求提供定制化的解决方案，从而提高患者的生活质量和降低医疗成本^[10]。通过这些全面的研究方法，医用 Ti 合金的开发不仅能够提升其基本的物理和化学属性，还能增强其与生物体的相互作用，特别是在促进组织愈合和降低感染风险方面^[11]。这些进步不仅对医用植入物技术的发展具有重要意义，也将促进整个生物医用材料领域的前进，为未来的医疗手术提供更安全、有效的材料选择，提高患者的生活质量^[12,13]。

公式节(下一节)

1.2 医用 Ti 合金发展历史

医用 Ti 合金的发展历程可划分为三个主要阶段。在最初的阶段，即 20 世纪 40 年代末至 60 年代，纯 Ti 和 Ti-6Al-4V 合金的发现及其初步应用标志着这一时期的开始。最早在 20 世纪 40 年代被发现的 Ti 金属，随后的十年里开始在航空航天领域得到运用^[14]。到了 60 年代，Ti 及其合金在医疗行业的潜能开始得到认可，尤其是它们出色的机械性能、耐蚀性以及生物相容性，使得 Ti 合金开始在牙科和骨科领域的部分应用中发挥作用^[15]。

进入第二个阶段，即 20 世纪 70 年至 90 年代，医用 Ti 合金的应用经历了快速扩展。更加深入的研究和金属加工技术进步促进了 Ti 合金在医疗领域的广泛使用^[16]。在这一时期，德国和瑞士通过用 Fe 和 Nb 替换 V，开发出了如 Ti-5Al-2.5Fe 和 Ti-6Al-7Nb 等第二代 $\alpha+\beta$ 型医用 Ti 合金^[17]。此外，Ti 合金的应用范围也扩大到了心脏瓣膜、骨髓钉、髓内钉以及其他外科手术工具的制造，种类和规格也更为丰富多样^[18]。

第三个阶段，从 21 世纪初至今，标志着医用 Ti 合金进入了创新和多功能化的新阶段。研究人员通过新颖的合金设计、表面处理技术和制造过程创新，不断寻求提升 Ti 合金性能和功能的途径。国内外陆续开发了不含 Al 和 V 等有毒元素，并具有更低弹性模量的第三代 β 型医用 Ti 合金，例如 Ti-13Nb-13Zr^[19]、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ)^[20]和 Ti(1.5~4.5)Zr-(0.5~5.5)Sn-(1.5~4.4)Mo-(23.5~26.5)Nb (TLM)^[21]等。这些新型 Ti 合金大多基于 Ti-Nb 系统，引入 Mo、Ta、Zr 和 Sn 等元素，展示出比纯 Ti 和 Ti-6Al-4V 更优异的生物相容性和更低的弹性模量。这一阶段的进展不仅推动了医用 Ti 合金材料性能的全面优化，也为医疗领域带来了更多元化和复杂的临床应用方案。

1.3 医用 Ti 合金研究进展

随着医学领域的不断发展，具有优良生物相容性和卓越机械性能的 Ti 合金已广泛应用于医疗植入领域。Ti-Nb 基合金是目前发展最为广泛的低弹性模量 β 类生物医用 Ti 合金，如 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr^[22]、Ti-35Nb-7Zr-5Ta^[23]、Ti-24Nb-4Zr-8Sn^[24]等。

西北有色金属研究院开发了多种医用 Ti 合金，例如 TAMZ、TLM、TLE，

并获得了多项专利^[25]。2016 年,中国科学院金属研究所利用轧制和真空烧结技术成功开发了 Ti2448 多孔医用 Ti 合金^[26]。含 $\alpha+\beta$ 相的 Ti-35Nb(wt.%)在拉伸^[27]过程中发生应力诱发马氏体相变。通过在 Ti-35Nb 中添加 Ta、Zr 和 Cr^[45]等元素,获得了较大的超弹性和较低的杨氏弹性系数,研究在 Ti-35Nb 中添加 Cu 以提高 β 相的稳定性并获得一定的抗菌活性,并对其物相、显微组织、力学性能和细胞毒性进行了表征和分析

Cai^[28]等人研制的 TNZA 合金则具有较好的抗菌性和生物相容性,以及优越的腐蚀性能。少量添加 Nb 可提高 Ti-Nb 合金的拉伸性能和硬度,因为 Nb 可提供固溶强化。Nicholas Mavros^[41]、Taban Larimian^[29]等通过放电等离子烧结方式对 TNTZ 合金进行研究,发现其具有优良的硬度和耐腐蚀性。而 Zhao^[30]课题组通过特殊热处理工艺,提高了 Ti-38Nb 合金的屈服强度和抗拉强度,同时保持了低弹性模量。在二元 Ti-Nb 合金的加工方面, Lee 等人^[31]使用高纯度 Ti-xNb ($x=5、10、15、17.5、20、22.5、25、27.5、30、35\text{wt}\%$) 合金,采用电弧熔炼真空压力铸造,将合金熔化三次以获得均匀的成分。Xu^[32]使用相同的方法从高纯粉末中制备 Ti-xNb ($x=5、10、15、20\text{wt}\%$) 合金。Kikuchi^[33]也采用了类似的方法,在氩弧熔炼炉中制备了 Ti-xNb ($x=2,5,10,15,20,25、30\text{wt}\%$) 合金。合金被重新熔化,并使用牙科铸造机铸造成镁基模具。Han^[34]也使用了类似的技术,即使用高纯度氩气对合金进行电弧熔化来制备 Ti-xNb ($x=5、10、15、20\text{wt}\%$) 合金。重熔过程后,使用管式炉在氩气气氛下对样品进行热处理 4 小时。然后将样品以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 冷却至 600°C ,并风冷至室温。还考虑通过粉末冶金制造 Ti-Nb 合金,主要重点是生产 Nb 浓度大于 10wt%的 β 型 Ti-Nb 合金。例如, Zhaoetal.^[35]使用粒径分别小于 $45\mu\text{m}$ 和 $110\mu\text{m}$ 的 Ti 和 Nb 粉末通过金属注射成型生产 Ti-xNb ($x=10、16、22\text{wt}\%$) 合金。同样, Yilmaz^[36]使用金属注射成型从粒径约为 $30\mu\text{m}$ 的 Ti 和 Nb 粉末中获得 Ti-xNb ($x=16、28、40\text{wt}\%$) 合金。Yilmaz 还研究了通过金属注射成型获得的多孔二元 Ti-Nb 合金^[37]和 Ti-16Nb-xZr^[36]和 Ti-16Nb-(0-4) Sn 合金。Kalita 等^[38]使用高纯度 Ti 和 Nb 粉末通过火花等离子烧结制备了 Ti-xNb ($x=14、20、26\text{wt}\%$) 合金,并将烧结合金在 1250°C 下退火 24h。

细菌感染是手术后的严重并发症,甚至可能导致种植失败^[39]。预防细菌相

关性感染仍然是高质量卫生保健的一项挑战，在手术过程中，除了应用抗生素降低感染风险之外，一种有效的策略是采用具备抗菌性能的植入材料来进一步减少细菌感染的可能性。Ag、Cu 和 Zn 已被用作抗菌元素^[33]。然而，Ag 价格昂贵，可能会导致一些生物安全问题^[40]。Cui^[41]等研究人员制备的 Ti-15Mo-xAg 合金展示了随着 Ag 含量增加，合金的抗菌能力和弹性模量同样上升，显示出在医用材料领域的应用潜力。Zn 的沸点远低于 Ti 的熔点，导致熔化过程中出现无法控制的损失。Cu 是一种低成本元素，能有效提高合金的抗菌性能。细菌生物膜的形成受到抑制。Cu 添加 317L 不锈钢和钴铬基合金，有望在临床领域应用^[42]。对于 Ti 合金，Cu 起到了 β 稳定剂的作用，可以降低 β 转变温度，提高 β 相的稳定性^[43]。在一些 Ti 合金中加入 Cu 可以提高其抗菌性能，如 Ti-6Al-4V-5Cu 和 Ti-15Zr-(3、5、7)Cu^[44]。遗憾的是，在 Ti 合金中添加过多的 Cu 降低了塑性，而包括低模数、高强度和合适的塑性在内的理想的力学性能仍然是添加 Cu 的抗菌 Ti 合金的研究目标^[45]。Shi^[46]等人制备的 TNZ-5Cu 合金通过热处理后展现出优化的弹性模量和抗菌能力。D.Pede^[47]等人研究的 β -Ti 合金显示出与传统 Ti 合金相比，改进的微观结构和耐腐蚀性。

Zhang 等^[48]生产 Ti-xCu ($x=0.5、1、2、5、10\text{wt}\%$) 合金，Yi 等^[49]生产 Ti-xCu ($x=2、5、7、10\text{wt}\%$) 合金，Zhang 等^[50]生产 Ti-5Cu 和 Ti-10Cu 合金。其中一些铸造合金还经过后处理热处理，例如 Zhang 等^[48]也使用一组不同的加工参数生产了相同的合金：在施加 30MPa 的单轴压力下，在 850 - 1050° C 下持续 2 小时。然后将烧结样品在 800° C 下以 10 mm/s 的挤出速率进行挤压。Liu 等^[50]也采用热压烧结法，在类似于 Zhang 等^[51]的真空加工条件下，从高纯度 Ti 和 Cu 粉末中制得 Ti-xCu ($x=2\%、5\%、10\%、25\%$) 合金。Alshammari 等^[52]使用经典的冷压加真空烧结法制造了 Ti-xCu ($x=0.5、2.5、5\text{wt}\%$) 合金，无需进行锻造，并随后进行锻造，以进一步密封烧结工艺留下的残余孔隙率^[53]。

Kikuchi^[54]等人使用了该技术还研究了考虑 Cu 和 Nb 对 Ti 的综合影响的合金，尽管程度要小得多，其主要思想是将一种或多种 β 的真构造元素与一种或多种 β 同族元素结合使用，以稳定 β 相并阻碍由于 β 的真构造元素而应形成的金属间化合物的形成。在这方面，Takahashi^[55]等人通过铸造生产 Ti-4Cu-6Nb、Ti-2Cu-18Nb 和 Ti-1Cu-24Nb，目的是将此类合金用于牙科应用。Mutlu 和 Oktay^[56]

通过粉末冶金法生产了 Ti-xCu-35Nb ($x=3, 5, 7, 10\text{wt}\%$), 以研究它们的腐蚀行为, 以期将其用于生物医学应用。Sato^[57]在研究的第一部分产生了一系列 Ti-xCu-yNb ($x=5, 7.5$ 和 $10\text{wt}\% + y=10, 20$ 和 $30\text{wt}\%$, 在研究的第二部分 $x=2, 5$ 和 $10\text{wt}\% + y=(10-x), (20-x)$ 和 $(30-x)\text{wt}\%$), 目的是构建 Ti-Nb-Ti₂Cu 伪三元相图。合金在氩弧熔炼炉中熔化, 锭在 200° C 的氩气压力牙科铸造机中使用镁熔模铸成试样, 然后进行台冷。

不难发现, 国内外学者都将目光聚集在不同元素添加和制造工艺上面, 其中由于 Nb 元素作为 β 族稳定元素而广泛使用; Cu 元素由于其较为低廉的价格和由于钝化膜而产生的生物抗菌性也大量使用。在制造工艺方面, 激光熔覆由于其快冷块热的特性使得其能够被广泛应用于 Ti 合金制造过程中。

1.4 医用 Ti 合金常用制备方法

Ti 合金因其高熔点 (1660° C) 而使得加工较为复杂, 目前研究主要聚焦于 β -Ti 合金的近净形态制造技术, 旨在降低加工费用。在表面工程领域, 由于能显著改善材料表面特性, 激光熔覆技术得到了广泛应用, 满足了现代工业对材料功能性和性能要求的多样化需求。

激光熔覆能精确调控覆层的厚度和成分, 从而细致地优化材料表面的性能。这项技术能在基材表面形成致密、均匀的涂层, 这些涂层与基材结合紧密, 展现出较低的孔隙率和优异的机械强度, 从而提升了材料的耐磨损、耐腐蚀和抗疲劳性能, 对于那些对表面特性有严格要求的应用场景尤为关键。

在激光熔覆的过程中, 产生的热影响区较小, 这有助于最小化基材的热损伤。相较于传统的涂层技术, 激光熔覆不仅提升了材料使用效率, 减少了浪费, 还维持了材料内部结构的稳定性, 避免了常规热处理可能引发的变形和应力问题。通过在材料表面形成硬度高、耐磨性强的涂层, 激光熔覆显著延长了材料的服务寿命, 减少了维护开销, 提高了系统的整体可靠性。

作为表面工程的一项高级技术, 激光熔覆在提升材料表面特性、延长使用寿命、降低维护成本等方面表现出其独特的优势, 尤其在生物医用 Ti 合金的制造中得到了广泛应用。

1.4.1 铸造

铸造作为制造医用 Ti 合金的常用技术，涉及将熔化的 Ti 合金灌注入模具，并通过冷却过程使其凝固成预定形状。这种方法在生产具有复杂形状或大尺寸的 Ti 合金构件时尤为有效^[58]。

铸造技术的优势在于其能够制造出结构复杂、形态特异的 Ti 合金部件，这些部件可能难以通过机械加工等其他方式实现。对于少量生产或单个产品的生产，铸造提供了一种相对于成本较高的机械加工更为经济的选择，特别是对于结构复杂的部件。与机械切削相比，铸造方法在形成最终零件时减少了材料的浪费。此外，通过调整铸造工艺参数，可以对零件的微观结构及其机械特性进行一定程度的控制。

然而，铸造工艺也存在一些局限，例如铸件可能包含气孔、砂眼或非金属杂质等缺陷，这些缺陷可能会削弱部件的疲劳强度和结构完整性。对于批量生产，铸造模具的制作和维护可能会导致额外的成本和时间开销。此外，铸造出的 Ti 合金部件可能需要后续的加工处理以实现更高的尺寸精度和表面光洁度。由于 Ti 合金的高熔点和对氧化的敏感性，铸造过程需要在真空或惰性气体保护环境下进行，这进一步增加了生产的成本和复杂度。



图 1-1 铸造

1.4.2 微波烧结

微波烧结作为一种利用微波能量将材料加热到高温实现烧结的高级制造方法，在 Ti 合金的生产中越来越受到重视。其独特之处在于微波能量的穿透能力，

能在材料内部产生热量，实现整体的均匀加热，而非单一的表面加热或依靠传统的传导和对流加热方式^[59]。

微波烧结技术的优势包括其将电磁能直接转化为热能的能力，通常这比传统的加热方法更为节能。微波烧结提供的体积加热方式使得加热过程更为迅速，有助于缩减生产时间。此外，该技术能够在材料中实现更均一的温度分布，从而减少热应力和变形的可能性。微波烧结的效率还意味着可以在较低温度下实现烧结，这对于控制材料的微观结构十分有利。

然而，微波烧结技术也存在一些局限，比如较高的设备初始投资和维护费用；运用和优化微波烧结的工艺参数需要专业的知识和技术支持；虽然该技术适合小批量生产和研究，但扩大其规模化应用仍面临挑战；并且，并不是所有材料都能有效地吸收微波能量以进行烧结，有时需要加入吸波剂。

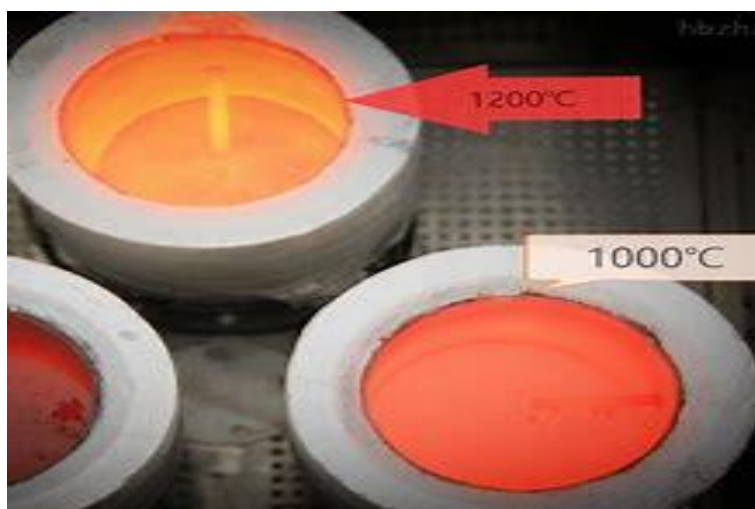


图 1-2 微波烧结技术

1.4.3 激光粉末床熔融加工

激光粉末床熔融加工（Laser Powder Bed Fusion, LPBF），亦称选择性激光熔化（Selective Laser Melting, SLM），代表了一种创新的增材制造方法。此技术通过高能激光束按层熔化金属粉末，逐步构建起复杂的三维结构。在 Ti 合金的生产中，这项技术格外关键，能够制造出几乎不受几何形状限制的部件，并能直接依据数字模型来制造^[60]。

激光粉末床熔融加工技术能够生产形状复杂、包含内部通道和空隙结构的构件，这些对于传统生产技术难以实现的设计极为有利；它通过仅在必要部分

熔化粉末，有效减少了材料的浪费；从计算机辅助设计（CAD）模型直接生成部件，减少了后期加工的需求；设计到产品的快速转换，极适合快速迭代和原型设计；通过调整激光参数，可以在一定程度上控制合金的微结构和性能；能够制造轻量化的网格结构和拓扑优化设计，这在航空航天等领域尤为重要。

然而，激光粉末床熔融加工也有其局限性：SLM 设备的购置和操作成本高昂；虽然适用于快速原型开发，但其生产速度不适合大批量制造；所生产部件通常需要后期的热处理和表面加工以提升性能和表面品质；粉末的管理需要严格控制，包括其存储和回收，以避免健康风险；生产过程中的高温梯度可能导致部件内部出现热应力，可能引发变形或裂纹；尽管能制造细致的结构，但其尺寸精度和表面光洁度相较传统技术有限。



图 1-3 激光粉末床熔融加工

1.4.4 激光熔覆（激光定向能量沉积）

本研究采用的激光熔覆手段是激光定向能量沉积（Laser Directed Energy Deposition, L-DED），亦称为激光金属沉积或激光工程净成形，属于增材制造领域的一种先进技术。此技术利用高功率激光将金属粉末或丝状材料熔化，直接在基底上堆积，以构建或修补复杂三维构件^[61]。

L-DED 技术的优势包括其应用于修补高价值部件或在现有部件上添加新的功能性结构的能力；与传统生产技术相比，其精确的材料堆积实现了高材料利用率；该技术能制造出结构复杂、具备内部特征的部件，如内部冷却通道；能在单一构件中应用多种材料，甚至在同一层实现材料的变换，以制造功能梯度

材料；适用于各种尺寸和形状的部件，应用范围广。



图 1-4 激光定向沉积技术

1.5 本课题开展的必要性

激光熔覆技术是一种表面改性技术，旨在增强材料表面的多项性能，如耐磨性、耐腐蚀性、硬度以及抗疲劳性。对于 Ti-Nb-Cu β -Ti 合金而言，激光熔覆技术尤其关键。首先，尽管 Ti-Nb-Cu β -Ti 合金在机械性能和生物相容性上表现出色，但在特定极端环境下，其表面性能可能不尽如人意。通过激光熔覆改性，合金表面能形成一层具有优异性能的覆层，显著提升其耐磨性和耐腐蚀性等特性。其次，激光熔覆技术能在 Ti-Nb-Cu β -Ti 合金表面添加不同的元素或合金，为合金赋予新增的功能或特性，进而扩大其在医疗、航天、汽车等行业的应用范围。与传统涂层技术相比，激光熔覆技术具有更优的材料利用率和较小的热影响区，有助于降低材料的浪费和能源消耗，同时确保涂层的高精度和高质量，带来显著的环境及经济效益。

综上所述，采用激光熔覆技术对 Ti-Nb-Cu β -Ti 合金进行改性，不仅能有效提升合金的表面特性，扩展其应用领域，还能提升材料的经济价值和环境友好性，满足特定行业对高性能材料的要求。

1.6 主要研究内容

(1) 通过第一性原理的理论计算，对 Ti-Nb 二元合金和 Ti-Nb-Cu 三元合金进行了稳定性、力学性能、各向异性以及态密度的预测性分析。这项预测的成

果进一步指导了实验的调整与结果的验证。

(2) 应用激光熔覆技术，在 TC4 表面制备了 Ti-xNb 二元合金和 Ti-Nb-xCu 三元合金这两种涂层。通过这项技术，观察了 Nb 和 Cu 不同含量对合金涂层微观结构及其力学属性的影响，并分析了这些影响的趋势及其力学性能与微观结构之间的关联。

(3) 本研究还对 Ti-Nb 二元合金和 Ti-Nb-Cu 三元合金的摩擦磨损性能及生物力学特性进行了详细探究。对这些合金涂层的耐腐蚀能力及其防腐机制进行了深入的分析 and 研究。

第2章 实验材料制备与表征方法

2.1 实验材料的制备

2.1.1 实验平台

试验平台主要由 IPG 公司（美国）生产的 YLS-10000 Nd YAG 激光器、岗春公司（中国江苏）生产的 PF2-2LC 送粉器、岗春公司（中国江苏）生产的 TS-6.0F 型光外同轴送粉式熔覆头、ABB 公司（瑞典）生产的 IRB 4600 六轴机械手、同飞公司（中国河北）生产的 MCW-15 型水冷循环系统等系统构成，如图 2-1 所示。沉积过程中，送粉器将粉末定量输送至分流器，粉末被均匀分配给四路同轴喷嘴，并在喷嘴下方汇聚成粉斑，而高能激光经光纤传输至熔覆头上端，经光学镜组准直、聚焦后在基板上形成液态熔池，捕获并熔化飞入的金属粉末，熔池冷却凝固后形成沉积道。为提高沉积质量，配置氩气仓降低空间内的氧气浓度，减少沉积过程中的粉末爆燃和液态金属氧化。



图 2-1 试验平台及材料沉积示意

激光器工作时，电能部分转化为热量使内部电子器件升温，熔覆头准直、聚焦镜片受激光照射，同轴喷嘴受熔融金属的高温辐照也会因受热而变形，因此激光器、熔覆头设置有循环水冷管路，以水冷机加压循环、回流冷却的方式吸收激光器、熔覆头内部热量，保证激光器和熔覆头在合适的温度范围内稳定工作。

2.1.2 实验准备材料

实验材料采取纯 Ti (99.99%, 40-80 μ m), 纯 Nb (99.99%, 40-80 μ m), 纯 Cu (99.99%, 40-80 μ m) 粉末微观形貌如图 2-2 所示 (德国 ZEISS Gemini SEM 300), 粉末经过行星球磨机 (长沙米淇 YXQM-2L, 如图 2-3 所示) 球磨 5h。

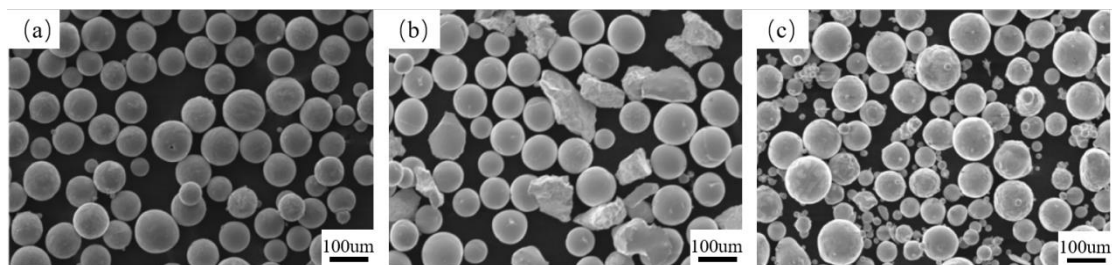


图 2-2 (a)纯 Ti 粉末的表面形貌; (b)纯 Nb 粉的表面形貌; (c)纯 Cu 粉的表面形貌



图 2-3 行星球磨机器

2.1.3 技术路线

如图 2-1 技术路线图所示, 该实验方案主要由理论计算和实验表征两个部分组成, 通过理论计算来探明实验的方向, 再通过实验对计算的结果进行验证, 最终得到最优的涂层元素质量分数。

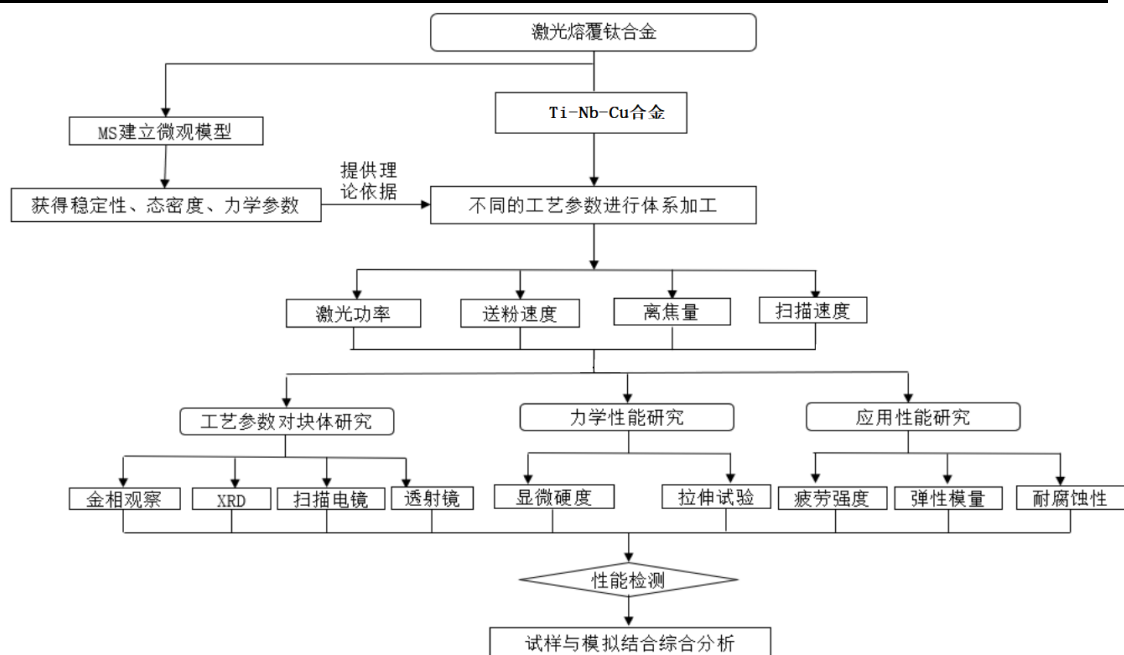


图 2-4 技术路线图

2.2 制备方法

2.2.1 基材处理



图 2-5 红外加热器

在本研究中，对 TC4Ti 合金表面进行了激光熔覆，覆盖了 Ti-Nb 二元合金和 Ti-Nb-Cu 三元合金。初始步骤包括使用线切割技术将 TC4 板材切割成数块尺寸为 100x100x8mm 的基板。接下来，利用砂轮片打磨机对基板的表面进行了细致打磨，随后用酒精进行清洗，除去任何表面的油污和铁锈，确保基板表面平整且光滑，这一步骤对防止熔覆过程中的杂质污染至关重要。经过打磨的样品

随后被置于烘箱中进行干燥，设定的干燥条件为 100℃，持续时间为 1 小时。

2.2.2 工艺参数确定

激光熔覆是一种先进的表面处理技术，它可以用于提高材料表面的硬度、耐磨性和耐腐蚀性。在确定激光熔覆过程中的工艺参数时，需要遵循一些基本要求，以确保最佳的成型质量和性能。以下是确定激光熔覆工艺参数时需要遵循的主要要求：

(1) 激光功率 P ：激光功率和能量密度直接影响熔覆过程中的熔化效果和熔池形成。通常需要根据材料的类型、厚度和应用要求来确定合适的功率和能量密度。查询相关论文，Ti-Nb 材料一般选择 1500w 到 2000w。

(2) 扫描速度 v ：扫描速度影响着激光熔覆过程中的熔池形成和熔覆层的厚度。合适的扫描速度可以确保熔池稳定并控制熔覆层的质量和厚度。

(3) 激光束直径 D 和焦距 d ：激光束直径和焦距影响着激光能量的聚焦和分布，从而影响着熔池的形成和熔覆层的质量。需要根据具体情况调整激光束的直径和焦距。

(4) 气氛控制：在激光熔覆过程中，气氛对于熔化和凝固的过程有重要影响。实验采用 Ar 气体来控制熔池周围的气氛，以防止氧化和其他不良反应的发生。

(5) 熔覆层厚度 W ：根据最终产品的要求，需要控制熔覆层的厚度和形状。可以通过调整送粉量来实现对熔覆层厚度的精确控制。

(6) 温度控制：在激光熔覆过程中，需要实时监控熔池和熔覆区域的温度，并根据需要进行调节，以确保熔覆过程稳定进行并获得理想的成型质量。

综上所述，确定激光熔覆过程中的工艺参数需要综合考虑材料特性、成型要求和生产条件等因素，以确保最终产品达到预期的性能和质量标准。

保证熔覆质量的前提下，最终取得实验最佳参数为：激光器功率 1500W，激光光斑直径 4mm，离焦量 17mm，搭接率 50%，送分量为 20g/min，加热温度保证加热平台图 2-5 所示保持 300℃。

2.3 熔覆层显微组织与性能测试

2.3.1 试样准备

在本研究中，所有制备的试样均使用电火花线切割技术裁剪成 $10 \times 10 \times 12\text{mm}$ 的立方体形状，接着分别经过 180、200、400、800、1500、3000 目粒度的砂纸顺序打磨。完成打磨后，试样表面使用氧化铝 (Al_2O_3) 抛光液进行精细抛光，以备 SEM 和 XRD 分析使用。所有试样表面均被处理至无污染、无明显划痕状态，之后用无水乙醇在超声波清洗器中进行清洗，并在烘干机中干燥，以便进行后续实验。

2.3.2 XRD 测试

在本研究中，使用德国制造的布鲁克 D8FOCUS 型 X 射线衍射仪（采用 Cu 靶，特征波长为 0.154nm ）对熔覆层样品的抛光表面进行物相组成分析，结果展示在图 2-6 中。X 射线衍射分析的操作条件包括管电压 40KV 和管电流 $3 \times 10^{-3}\text{A}$ ，扫描的角度范围设定为 10° 至 80° ，以 $1^\circ/\text{min}$ 的速度进行连续扫描。所得数据被导入 MDI Jade6.0 分析软件，通过对照 PDF 标准数据库卡片，分析并确定了熔覆层表面的相结构、类型及晶粒大小等关键信息。



图 2-6 XRD 设备

2.3.3 SEM 测试

如图 2-7 所示，扫描电子显微为德国 ZEISS Gemini SEM 300 型，用于检测粉末元素、金相组织的元素分布、摩擦磨损形貌，配套的能谱探头（Energy

dispersive spectroscopy, EDS) 用于表征组织不同位置的元素含量比例和分布, 以分析物相组成及元素分布规律。



图 2-7 SEM 设备

2.3.4 显微硬度

在图 2-8 中, 本研究采用了 HVZ-1000ZQ 型洛氏硬度计 (上海研润光机制造) 来测量 Ti-Nb 二元合金和 Ti-Nb-Cu 三元合金表面涂层的显微硬度。测试过程如下: 设置载荷为 100N, 加载时间定为 10 秒, 使用金刚石作为压头材料。在测试期间, 确保压头垂直于样品表面施压, 每隔 2.5mm 的间距对样品进行测试点的选择, 每种材料体系选择 5 个点进行测试, 并计算这些点的显微硬度平均值来代表该材料体系的硬度。本研究中记录硬度的单位为洛氏硬度(HRA)。



图 2-8 显微硬度计

2.3.5 摩擦磨损

在本研究中，使用了 Rtec MFT-5000 型高速环块磨损试验机（山东斯尔诺）来进行摩擦磨损实验，详见图 2-9。在实验过程中，先将待测样品进行固定，接着让摩擦副沿着测试涂层表面进行往复直线的移动，目的是为了评价涂层的抗摩擦和耐磨损能力。摩擦测试完成之后，通过使用平光干涉仪或扫描电子显微镜（SEM）观察样品的表面磨损状况，进而对其磨损机理进行分析。实验的摩擦磨损参数详细记录在表 2-2 中。实验结束后，将得到的 csv 格式文件导入到 Origin 软件中进行分析，以计算出涂层的平均磨损率和摩擦系数(COF)。

表 2-2 摩擦磨损试验工艺参数

摩擦路径	摩擦球	摩擦介质	载荷/N	摩擦速度 mm/s ⁻¹	摩擦距离/mm	摩擦时间/s
直线运动	AL ₂ O ₃	SBF 溶液	40	2.5	5	1800

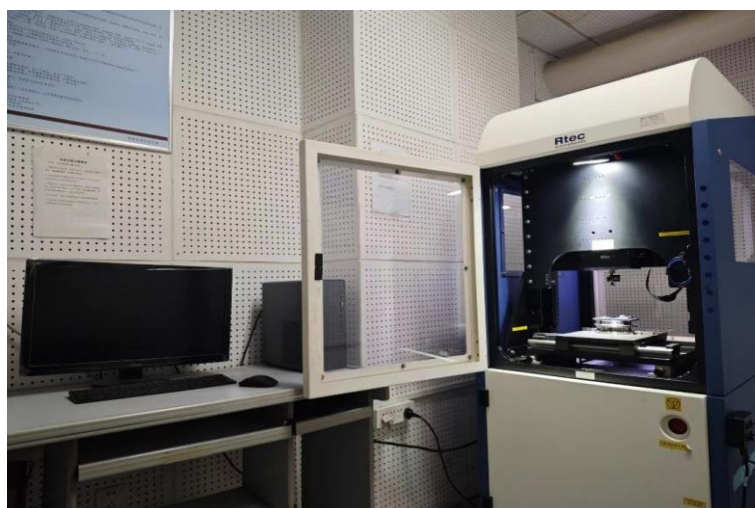


图 2-9 摩擦磨损试验机

2.3.5 纳米压痕测试

使用配备 Berkovich 压头的 Hysitron Triboindenter（美国科勒，纳米压痕仪 KLA-TencorG200）系统对样品进行纳米压痕测试，使用 200mN 的外加载荷、600mN/min 的载荷速率和 15s 的停留时间，对于同一块试样采取间隔 50um 取 7 个点，去除最大值和最小值的两个数据，其余的数据取平均值作为此样块的弹性模量数值。

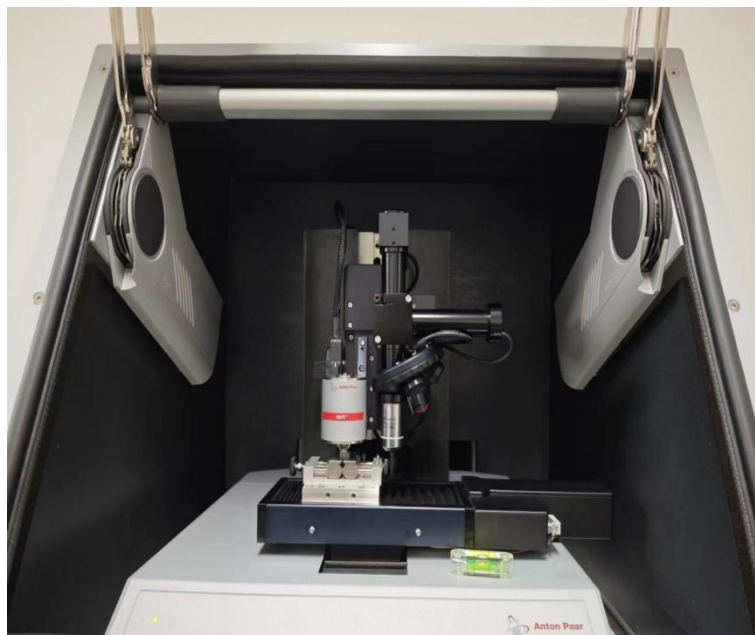


图 2-10 纳米压痕仪

2.4 第一性原理计算

2.4.1 第一性原理计算概述

第一性原理 (First-principles), 也被称为从头算法 (ab initio methods), 在物理和化学中指的是不依赖于或仅依赖于最小量的经验数据来进行计算的方法。在电子结构理论中, 第一性原理计算通常基于量子力学的基本方程——薛定谔方程。

第一性原理计算的主要目标是从最基础的物理定律出发, 预测和解释材料和分子的性质。这包括了材料的电子结构、能带结构、几何结构、磁性、光学性质和力学性能等。这种计算不需要借助任何实验结果, 如可测量的材料属性, 因而被认为是“原理上的”或“基础的”。

2.4.1 薛定谔方程

薛定谔方程是量子力学的基本方程, 由埃尔温·薛定谔在 1926 年提出^[62]。它描述了量子系统中粒子的量子态随时间的演化, 以及系统的能量特征。薛定谔方程是波函数的运动方程, 波函数本身包含了描述粒子位置的所有概率信息。

在 20 世纪初, 经典物理学无法解释某些微观现象, 如原子光谱的线性和光电效应。尼尔斯·玻尔的原子模型虽然解释了氢原子的光谱, 但在更复杂系统的

解释上存在局限。1923 年路易·德布罗意提出物质波假设后，薛定谔受到启发，发展出一套描述电子波动性质的方程。

薛定谔方程有时依赖和时独立两种形式：

(1) 时间依赖的薛定谔方程描述了波函数随时间的变化：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2-1)$$

其中， i 是虚数单位， $\hbar$ 是约化普朗克常数， Ψ 是波函数， $\mathbf{r}$ 是位置， t 是时间， $\hat{H}$ 是哈密顿算符（总能量算符）。

(2) 时间独立的薛定谔方程处理能量本征值问题：

$$\hat{H} \psi(\mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{r}) \quad (2-2)$$

其中， ψ 是位置的函数，不依赖于时间， E 表示能量本征值。

薛定谔方程的提出引领了量子力学的发展，并与海森堡的矩阵力学和狄拉克及冯·诺伊曼的变换理论一起构成量子力学的基础。这个方程的解释（如哥本哈根解释）和其在多体系统、非相对论性以及相对论性粒子系统的推广等方面都取得了丰富的发展。

量子化学中，通过使用薛定谔方程可以解析计算分子的结构和反应。在凝聚态物理学中，它对理解固体物理现象如超导和半导体物理提供了重要的理论工具。随后，薛定谔方程在量子场论的发展中被推广到描述粒子的场，如量子电动力学和标准模型。

2.4.2 密度泛函理论

交换密度泛函（Exchange Density Functional）是密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）中用于描述电子交换作用的数学表述。在量子化学和凝聚态物理中，密度泛函理论是一种计算电子结构的强大方法，它提供了一种相对于波函数方法更加高效的处理电子间相互作用的方式^[63]。

在传统的波函数理论中，电子之间的相互作用通常通过解薛定谔方程来处理，但随着体系大小的增长，计算的复杂性会指数性增加。DFT 通过将电子相互作用的复杂性转化为电子密度的函数，从而简化了问题。其中，电子交换作用是电子间的一种相互作用，DFT 中使用交换密度泛函来处理。

交换密度泛函的具体形式可以有多种，其中最简单也是最著名的是局域密度近似（Local Density Approximation, LDA），它假设电子密度在每一点上都是均匀的。尽管这个假设在许多情况下是不准确的，但 LDA 已经在许多系统中给出了合理的结果。随后，为了提高准确性，科学家们发展了梯度修正（Generalized Gradient Approximation, GGA）和杂化泛函（Hybrid Functionals）等更高级的泛函形式，这些泛函考虑了密度在空间中变化的信息。

交换密度泛函关键的思想是，通过将电子交换作用的影响表示为电子密度的泛函，可以将三维积分问题简化为对电子密度的一维积分，大大降低了计算复杂性，使得大规模体系的电子结构计算成为可能。

第3章 Ti-Nb 二元合金第一性原理研究

3.1 引言

当前,运用计算模拟技术设计材料并探索其特性已经变成研究领域的一个焦点。在这项研究中,采用了基于第一性原理的密度泛函理论来执行体系的计算与分析。这种方法可以深入探讨电子结构,优势在于它能深入揭示物理现象的本质,并理解材料形成及其变化的基本机制。第一性原理的计算手段已被广泛应用于评估结构稳定性、计算力学属性以及研究相变,其计算成果与实验观察高度吻合。此方法还可以模拟材料在极端条件下的结构与力学性质变化,是探索材料性能的关键技术。

在本节中,利用第一性原理预测了 Ti-Nb 二元合金体系的弹性模量和力学性能,为实验研究提供了坚实的理论基础,并对合金的稳定性、晶体结构的各向异性以及其态密度进行了详细分析。

3.2 计算方法与建模

在本项研究中,采用了第一性原理和密度泛函理论来探讨电子间以及电子与势场之间的交换相互作用。利用广义梯度近似(GGA)以及PBE形式的交换关联势来处理泛函。对Ti-Nb合金的分析,通过X射线衍射(XRD)揭示了其从 α 相向 β 相的转变。模型建立在体心立方(BCC)结构基础上,采用Fm3m空间群来构建晶格模型,并将特定元素原子定位于(0,0,0)和(0.5,0.5,0.5)的坐标位置。使用虚晶近似(VCA)技术来调整原子比例,这种技术依靠部分填充机制来设定原子的比例,有利于避免构建超晶胞,从而简化模型并缩短计算时间。模型建立后进行能量结构优化,如图3-1所示,该图为建模结构和主要参数。计算参数设定如下:平面波截断能设为421.8eV,能量收敛标准为 $1.0\text{e-}5\text{eV/atom}$,应力和位移的最大限制分别为 $0.03\text{eV/\AA}$ 和 $0.001\text{\AA}$,布里渊区内K点设置为 $8\times 8\times 8$ 网格。采用OTFG超软赝势计算,确保所有参数在经过收敛测试后能满足研究需求。

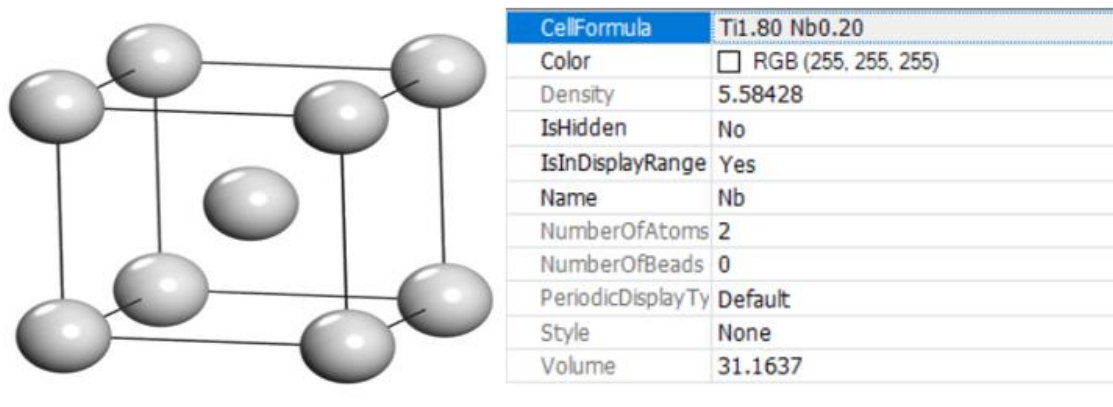


图 3-1 Ti-Nb 建模模型

3.3 结果与讨论

3.3.1 Ti-Nb 合金的晶格常数、结合能、形成能

图 3-2 阐明了 β 型 Ti-Nb 二元合金的晶格常数及晶格体积如何随 Nb 含量的增加而演变。观察到, Nb 含量升高时, 晶格常数和体积展现出一致的线性减少趋势。这种晶格常数的减小主要是由于固溶体效应, 即 Nb 原子逐步替代 Ti 原子在晶格结构中的位置。鉴于 Nb 的原子半径 (1.47 nm) 轻微超过 Ti 的原子半径 (1.45 nm), Nb 原子的插入导致 Ti 基固溶体中局部晶格扩张。这种扩张效应并非均匀, 因为它受到邻近 Ti 原子的制约, 最终导致整体晶格常数的降低。

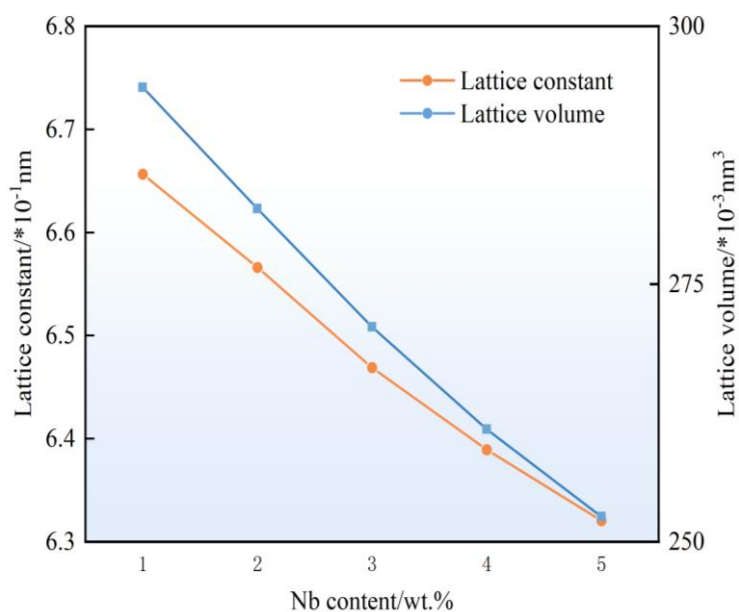


图 3-2 Nb 含量对 Ti-Nb 二元合金的晶格常数与晶格体积影响

晶格体积的变动直接关联于晶格常数的调整, 因为体积直接受晶格常数的

控制。随着晶格常数的降低，晶格单元的内部体积相应减小，形成线性下降的趋势。此变化体现了固溶体中因原子尺寸不匹配而引发的晶格结构调整，这在材料科学领域是一个关键现象，它深刻影响着合金的物理及化学属性。

晶体结构的稳定性与结合能 E_{coh} 、形成能 E_f 有关^[64]，结合能通常指的是将材料的各个组成部分（如原子、分子、离子或者小团簇）从无限分离的状态组合成一个特定结构时所释放或者所需的能量。这是一个重要的物理量，因为它描述了形成稳定结构的能力以及组成部分间的相互作用强度。结合能通常是负值，表示能量的释放，且数值上越大，说明组成部分间的相互作用越强，体系越稳定。其公式 3-1、3-2 如下方所示：

$$E_f = \frac{1}{N_{\text{total}}} (E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{solid}}^{\text{Ti}} - N_{\text{Nb}} E_{\text{solid}}^{\text{Nb}}) \quad (3-1)$$

$$E_c = \frac{1}{N_{\text{total}}} (E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{Ti}}^{\text{atmo}} - N_{\text{Nb}} E_{\text{Nb}}^{\text{atmo}}) \quad (3-2)$$

式中：

N_{total} 、 N_{Ti} 、 N_{Nb} 分别是总原子数、Ti 原子和 Nb 原子数；

E_{total} 是晶体的总能量，分别 $E_{\text{solid}}^{\text{Ti}}$ 是 $E_{\text{solid}}^{\text{Nb}}$ 具有平衡晶格参数的 Ti 和 Nb 原子的能量；

$E_{\text{Ti}}^{\text{atmo}}$ 分别 $E_{\text{Nb}}^{\text{atmo}}$ 是孤立的 Ti 和 Nb 原子的能量。

图 3-3 为 Ti-Nb 二元合金形成能与结合能变化曲线图，由图可知 β 型 Ti-Nb 合金随着 Nb 含量的增加，体系结合能与形成能能量逐渐降低，表明 Ti-Nb 二元合金的微观结构对 Nb 含量的变化很敏感，Nb 元素的增加可使得 β 相愈发稳定。

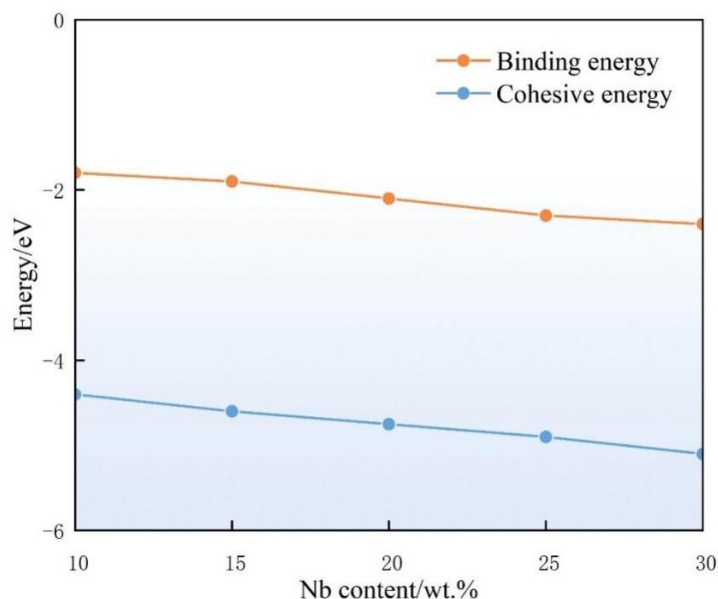


图 3-3 Nb 含量对 Ti-Nb 二元合金的形成能与结合能影响

3.3.2 Ti-Nb 合金弹性性质

利用密度泛函理论 (DFT)，可以计算材料的弹性常数。对于 β 型 Ti 合金，它主要呈现体心立方 (BCC) 晶体结构，在简化模型中，仅需考虑三个独立的弹性常数： C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。在体心立方结构中， C_{11} 表示沿着立方晶格一个轴的线性压缩或拉伸时的应力应变比，而 C_{12} 表示当沿一个轴径向应力时，垂直于该轴的方向上的横向应变。这些常数不仅能从能量的视角评估 β 型 Ti-Nb 合金的稳定性，而且还可以从力学角度考察体心立方结构的稳定性。通过这些弹性常数，能够推导出评估材料力学性能的关键方程式如公式 3-3 所示^[65,66]：

$$\begin{cases} C_{11} + C_{12} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad (3-3)$$

根据上述公式， $C_{11} - C_{12}$ 与价电子浓度 e/a 均是判断体心立方结构稳定性的重要参数指标。 $C_{11} - C_{12}$ 是体现材料机械性能的重要物理量，它们在体心立方 (BCC) 晶体结构的弹性理论中尤为重要。

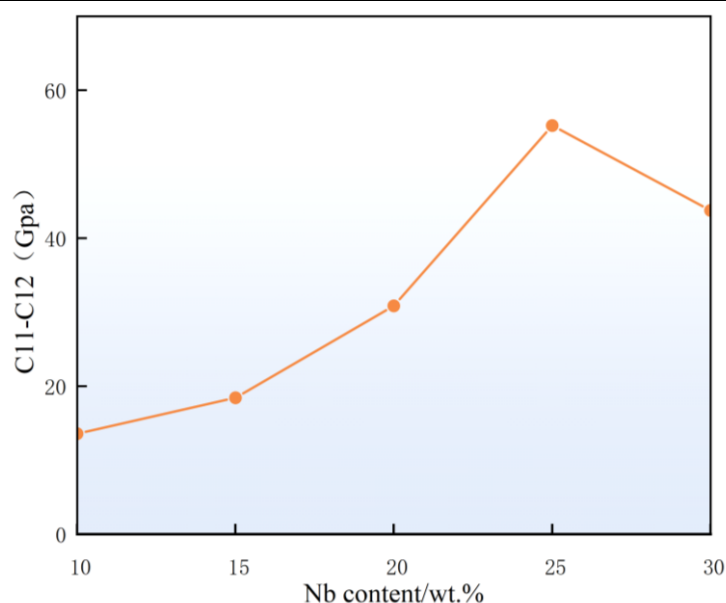


图 3-4 Nb 含量对 Ti-Nb 二元合金 $C_{11}-C_{12}$ 影响

从图 3-4 中观察到，随着 Nb 含量的提升，材料的剪切刚度先是增长至一个顶点，随后呈现下降趋势。这一现象揭示了随着 Nb 含量的增加，材料的剪切刚度最初得到增强，达到最优 Nb 含量后，进一步提高 Nb 含量反而导致剪切刚度的降低。通常情况下，将合金元素加入基体材料中，会通过固溶强化及第二相强化等机制，影响基体材料的弹性常数。当 Nb 含量较低时，固溶强化可能是主导机制。随着 Nb 含量的增加，可能会形成新相或 Nb 原子对位错的阻碍作用增强，这可能是剪切刚度增加的原因。具体而言，随着 Nb 含量的提升， $C_{11}-C_{12}$ 弹性常数呈现上升趋势，意味着材料的剪切模量随着 Nb 含量的增加而提高，进而可能增强材料的硬度和强度。 $C_{11}-C_{12}$ 弹性常数在 Nb 含量约为 25wt.% 时达到最大值，大约 55.2GPa。在 Nb 含量为 10wt.% 时， $C_{11}-C_{12}$ 相对较低，随着 Nb 含量的增加而上升，暗示低 Nb 含量未能显著改变材料的弹性属性。在 Nb 含量超过 25wt.%，向 30wt.% 增加过程中， $C_{11}-C_{12}$ 有轻微下降，这可能表明过量 Nb 含量不再提升材料的剪切模量，甚至可能由于过量合金元素导致微观结构的不稳定。

价电子浓度是决定合金相结构稳定性的关键参数之一，在 Ti-Nb 二元合金系统中，随着 Nb 含量的增加，价电子浓度从 4.2 升高至 4.6。根据 LiTS^[67] 等研究者的理论，当合金的价电子浓度(e/a)超过 4.1 时，合金体系将倾向于形成稳定的 β 相结构。这一理论依据是基于电子理论和合金相结构之间的关系，因此随着 Nb 含量的增加，Ti-Nb 合金的价电子浓度上升，意味着更多的 Nb 原子贡献

了其外层电子，从而增强了合金中的金属键，这有利于 β 相的形成和稳定。

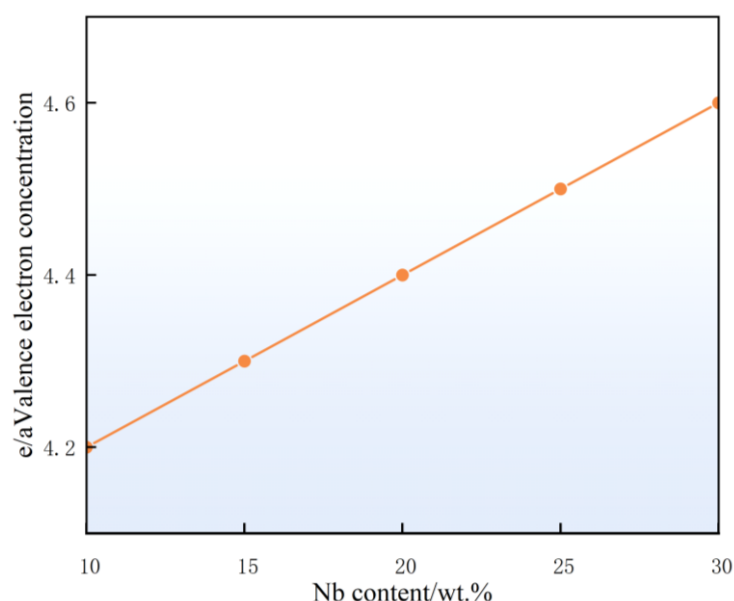


图 3-5 Nb 含量对 Ti-Nb 二元合金价电子浓度的影响

此外， β 相的稳定性对于材料的机械性能有重要影响，因为它决定了材料的塑性、硬度和强度。在 Ti-Nb 合金中，随着价电子浓度的增加， β 相的稳定性提高，可能导致材料具有更好的延展性和更高的强度。因此，通过控制合金的 Nb 含量和调节价电子浓度，可以有效地调控 Ti-Nb 合金的相结构和机械性能，以满足不同的应用需求。

实验结果显示，随着 Nb 含量的变化，弹性常数 C 表现出先降低后升高再降低的趋势，尤其是当 Nb 含量达到 25% 时，弹性常数 C_{44} 达到最低点。低弹性模量的 Ti 合金因此，通过精确控制 Nb 含量，可以有效调节 β 型 Ti 合金的弹性常数，进而影响其弹性模量。

通过弹性常数 C_{ij} 、弹性柔顺系数 S_{ij} 与不同方向上应力应变的比值可以获得不同的弹性模量，包括：体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)。体积模量（单位 GPa）反映了材料对压缩的抵抗能力。在 Ti-Nb 合金中，当 Nb 的含量为 10wt.% 和 15wt.% 时，体积模量较高，分别为 70.01GPa 和 119.93GPa，这表明这些合金在这些特定含量下对体积压缩有很好的抵抗力。而在 30wt.% 时，体积模量下降至 34.814 GPa，这表明过多的 Nb 含量会显著减少合金的压缩抵抗能力。剪切模量（单位 GPa）是指材料在受到剪切力时的抗变形能力。可以看出，随着 Nb 含量的增加，剪切模量呈现先下降后上升的趋势。特别是 Nb 含量为 30wt.% 时，剪切模量有所增加，达到 50.435 GPa，这表明合金的剪切强度在高 Nb 含量

时得到了一定程度的提高。杨氏模量（单位 GPa）是衡量材料抵抗长度变化的能力的指标。计算结果表明随着 Nb 含量的增加，杨氏模量先是上升，达到 Ti-15Nb 时的 92.942 GPa 的最大值，然后随着 Nb 含量的继续增加开始下降。这与不同 Nb 含量下相变的发生有关，可能存在一个优化的 Nb 含量使得合金的弹性模量达到最大。泊松比是材料横向应变与纵向应变的比率，用于描述材料在受力时的体积变化情况。Ti-Nb 合金在 Nb 含量为 10wt.%和 15wt.%时，泊松比相同，为 119.939 GPa，而在 30wt.%时，泊松比下降到最低点 34.814 GPa。较低的泊松比表明材料在受到拉伸时体积膨胀较小，对于某些应用来说是有利的特性。

表 3-2 Ti-Nb 二元合金力学性能计算

合金体系	体积模量(GPa)	剪切模量(GPa)	杨氏模量(GPa)	泊松比 ν
Ti-10Nb	70.010	44.230	105.805	0.239
Ti-15Nb	119.939	33.899	92.942	0.370
Ti-20Nb	79.642	29.298	50.110	0.334
Ti-25Nb	84.534	37.675	98.406	0.305
Ti-30Nb	34.814	50.435	102.034	0.206

综上可知，随着 Nb 含量的增加，Ti-Nb 合金的弹性常数会发生变化，在 Nb 含量为 15wt.%时，材料展现出较高的体积模量和杨氏模量，在 20wt.%时，取得了最低的剪切模量和杨氏模量，而在 30wt.%时，虽然剪切模量有所提高，但体积模量和杨氏模量均降低，这表明过量的 Nb 可能导致了材料结构上的某些不利变化。从表中数据分析得知，通过调节 Nb 含量，可以精细调控 Ti-Nb 合金的弹性常数，从而设计出具有理想机械性质的医用 Ti 合金。

3.3.3 Ti-Nb 二元合金的各向异性

具有晶体结构的材料，通常表现出各向异性的属性^[57]。各向异性是指材料性质随方向变化的特征，这种特性在晶体材料中十分常见，因为不同的晶体面和方向具有不同的原子排列和键之间的结合强度。由图 3-7 Ti-Nb 二元合金各向异性图可知，当 Nb 含量为 15%、20%、25%时，体现出较明显的各向异性特征，合金的各向异性更加显著，形状尖锐，颜色对比强烈，这表明材料的某些方向上具有较高的模量值，而其他方向则相对较低，说明在不同方向上的材料性能差异较大。当 Nb 含量为 10%与 30%时，有转为各向同性特征的趋势，这个合金

展现了相对均匀的各向异性分布。颜色渐变比较平滑，表明各向异性变化不剧烈。深蓝色区域显示出较高的模量值，而红色区域表示较低的模量值，表明在这些方向上材料表现出不同的机械响应。从晶向指数看，当 Nb 含量为 10%和 30%时，杨氏模量主要沿<111>等晶向扩展，当 Nb 含量为 15%、20%、25%时，杨氏模量主要沿<100>、<010>、<001>等晶向扩展。值得注意的是，在 Nb 含量为 20wt.%时，整体结构的杨氏模量最低。这与先前对 Ti-Nb 体系中 Ti-20Nb 的弹性模量最低的结论相吻合，进一步验证了合金中的特定成分可能对整体性能产生显著影响。

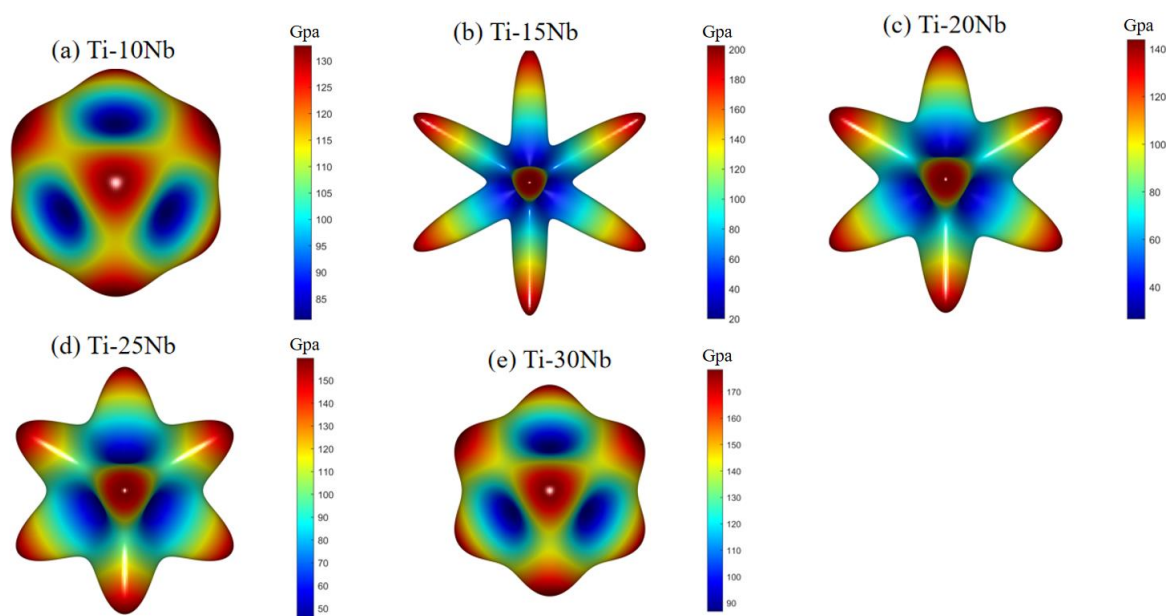


图 3-7 Ti-Nb 二元合金的各向异性: (a)Ti-10Nb; (b)Ti-15Nb; (c)Ti-20Nb; (d)Ti-25Nb; (e)Ti-30Nb

3.3.4 Ti-Nb 合金态密度

从提供的态密度图（图 3-8）可以看出，随着 Nb 含量在 Ti-Nb 二元合金中的增加，合金的总态密度（DOS）以及分波态密度都经历了一系列的变化。这些图表显示了不同能量水平上电子态的分布，其中 s、p、d 指的是电子的轨道角动量量子数，对应不同的电子轨道。

每一个图表都包含四条曲线，对应不同轨道电子的态密度以及总态密度（黑色曲线）。在费米能级（0 eV 附近）的峰值代表了材料的电子态在费米能级的分布密度，这对材料的电子性质如导电性和磁性质有着直接影响。随着 Nb 含量的增加，特别是在费米能级附近，总态密度和 d 轨道的态密度有所增加。这

可能是由于 Nb 元素的 d 轨道电子增加导致的。

在能量较低的区域（约-6 eV 至-4 eV），所有合金的态密度趋势相似，这表明这个能量区域内原子间相互作用较为稳定。

在费米能级之上，p 轨道的态密度随 Nb 含量的增加而减小，这可能是因为 Nb 原子较多的 d 电子与 Ti 的 p 电子的杂化减少了 p 轨道上的空闲态。

这些变化反映了合金电子结构的变化，而这些电子结构的变化直接关联到材料的物理性能。d 轨道态密度在费米能级的增加通常与金属的结合强度增加有关，这可能导致合金的硬度提高。同样，能态密度的分布也影响着材料的塑性和其他机械性能。随着 Nb 含量的提升，成键电子数增多，表明 β -Ti 合金的结构稳定性增强，这一发现与 Nb 元素有助于提高体系稳定性的结论是一致的^[67]。

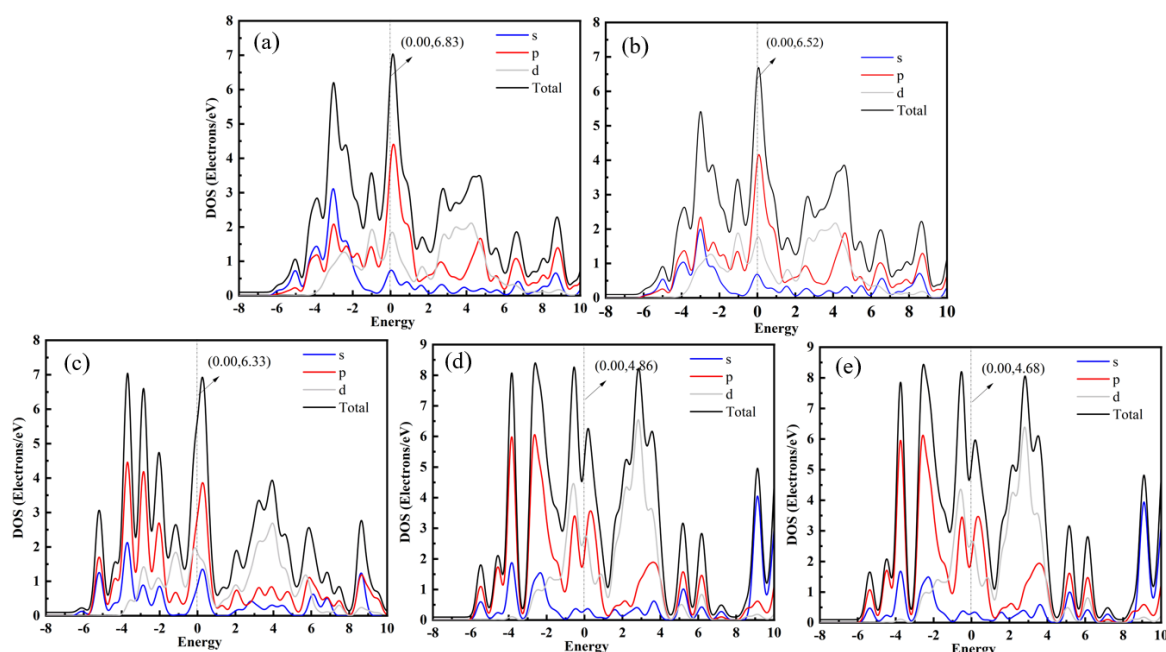


图 3-8 Nb 含量对 Ti-Nb 二元合金的总态密度与分波态密度影响：
(a)Ti-10Nb; (b)Ti-15Nb; (c)Ti-20Nb; (d)Ti-25Nb; (e)Ti-30Nb

3.4 Ti-Nb 二元合金第一性原理小结

本章节对 Ti-Nb 二元合金进行了第一性原理研究，得出以下关键结论：

(1) 随着 Nb 含量的增加，Ti-Nb 二元合金的晶格常数和体积呈现线性下降趋势。这一变化反映了 Nb 原子半径略大于 Ti，导致的尺寸效应，进而影响合金的晶格参数。

(2) Ti-Nb 合金的结合能和形成能随 Nb 含量增加而降低，表明合金的微观

结构对 Nb 含量非常敏感，且 Nb 的增加有利于 β 相的稳定性。

(3) 合金的剪切模量和杨氏模量随 Nb 含量的变化表现出复杂趋势，指示 Nb 含量对合金的机械性能有显著影响。特别是当 Nb 含量达到某一最优值时，合金的剪切模量达到最大。

(4) Ti-Nb 合金系统中，价电子浓度随 Nb 含量的增加而上升，有利于 β 相的形成和稳定，进而影响合金的机械性能。

(5) Ti-Nb 二元合金展现了与 Nb 含量依赖的各向异性特征，其中某些 Nb 含量下合金显示出更显著的各向异性，影响材料在不同方向上的性能表现。

(6) 电子态密度计算揭示了成键电子数随 Nb 含量增加而增多，表明随着 Nb 含量的提升， β 型 Ti 合金的结构稳定性增强。

第 4 章 Ti-Nb 二元合金的组织及性能

4.1 引言

Ti-Nb 合金，凭借其优秀的强度和耐磨性、优异的生物相容性以及低弹性模量等特点，已成为医疗器械与生物医学植入材料领域的优选材料。这些显著性能的形成依赖于合金的微观组织结构，该结构受合金化学成分及其制备工艺的影响深远。尤其在医用植入领域，Ti-Nb 合金低弹性模量的特性，能有效减小植入体与人骨之间的应力差异，从而促进生物整合，降低植入失败的风险。

通过本文第三章的计算分析，已证实添加 Nb 元素可以有效地降低 β 型 Ti 合金的弹性模量，为了进一步证实这一理论分析的准确性，本研究将在实验层面进行验证。精细的合金设计与热处理工艺的优化，在调控合金中 β 相含量以及精确操控合金的机械性能方面，提供了有效手段。通过制备一系列不同 Nb 含量的 Ti-xNb ($x=10, 15, 20, 25, 30$) 合金，并对其进行详细的表征和分析，本节将深入探讨 Nb 元素对 β 型 Ti 合金影响机理的全貌。

本研究节将集中于阐明 Ti-Nb 合金的微观组织与晶体结构特征，及这些特征是如何综合作用，影响合金的弹性模量、硬度和其他关键力学性能。综合不同 Nb 含量对 Ti-Nb 合金组织与性能的影响分析。

4.2 Ti-Nb 合金微观组织分析

图 4-1 展示了 Ti-xNb 合金的 XRD 图谱，该合金由 $\text{hcp}\alpha\text{-Ti}$ 和 $\text{bcc}\beta\text{-Ti}$ 两种相组成。由图可知，随着 Nb 含量的变化，不同相的峰强度发生了明显的变化。首先，在 Nb 含量为 10% 和 15% 时，XRD 图谱显示 α 相的峰强度明显高于 β 相，这表明在低 Nb 含量下，合金更倾向于形成 $\text{hcp}\alpha\text{-Ti}$ 相。而随着 Nb 含量的增加，当达到 20% 和 25% 时， β 相的峰强度开始减弱，而 α 相的峰强度逐渐增强。这表明高 Nb 含量下，合金更有可能形成 $\text{bcc}\beta\text{-Ti}$ 相。尤其值得注意的是，当 Nb 含量达到 30% 时， β 相的峰值强度达到最高。这种趋势揭示了 Nb 元素对于 β 相的稳定性产生显著影响。Ti-Nb 平衡相图^[27]提供了关于合金凝固路径的重要信息。通过观察图 3，可以概括 Ti-Nb 合金的凝固路径如下： $\text{Liquid} \rightarrow \text{liquid} + \beta\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti} \rightarrow$

α -Ti+ β -Ti。随着 Nb 含量的增加， β 相的形成能和内聚能呈下降趋势。以 Nb 含量为 10wt.% 为例， β 相的内聚能为 -1.87eV，而当 Nb 含量分别增加到 15wt.%、20wt.%、25wt.% 和 30wt.% 时， β 相的内聚能分别降低了 2.5%、4.9%、7.2% 和 9.1%。这一趋势直观地展示了 Nb 含量对 β 相稳定性的正向影响，即随着 Nb 含量的增加，合金中 β 相的形成变得更为有利。

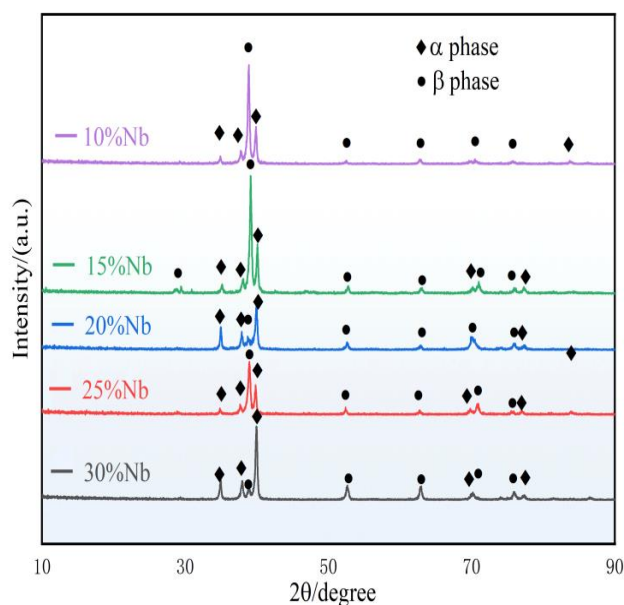
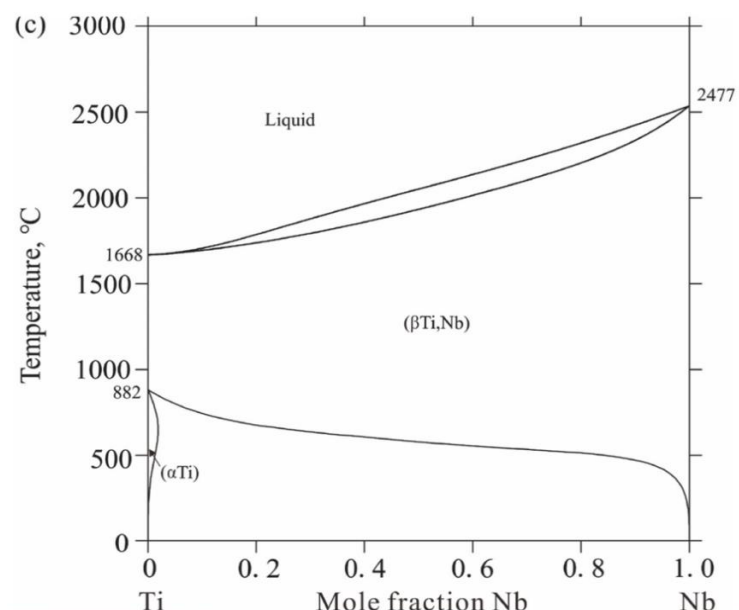


图 4-1 Ti-xNb 合金的 XRD 图谱

这种影响的机理可以从两个方面解释。首先，Nb 元素是一种 β 相稳定元素，其加入使得 Ti 合金中 β 相的强度得到了明显的增强。其次，Nb 元素的引入促进了 β 相的形成，这在 XRD 图谱中清晰可见。尤其当 Nb 含量最高时，合金中 β 相的峰强度达到最大值，进一步印证了 Nb 元素对 β 相形成的促进作用。

在 Ti-xNb 合金中，Nb 元素的稳定 β 相效果在高 Nb 含量下得到了显著提升，图 4-3(a) 呈现了 Ti-10wt.%Nb 合金的显微组织，其中包含了由等轴基体晶粒（原 β 相）和板条状 α 马氏体（M）组成的结构。随着 Nb 含量的逐渐增加，从图 4-3(a) 到图 4-33(e) 中可以观察到显微组织发生了显著的变化。这一变化主要体现在等轴晶尺寸的减小以及粗大的板条状马氏体向细小的针状马氏体的转变。

图 4-2 Ti-Nb 相图^[68]

首先，等轴基体晶粒的尺寸逐渐减小，这表明随着 Nb 含量的增加，晶体结构发生了细化。这种细化可能与 Nb 元素作为 β 相的稳定元素有关，因为 Nb 的引入提供了更强的驱动力，使得晶粒尺寸更为均匀。其次，从图 4-3(a)到图 4-3(e)可以清晰地观察到板条状 α 马氏体向细小的针状马氏体的转变。这种转变不仅表明了晶体结构的演变，也反映了相变行为的调控。Nb 作为 β 相的稳定元素，在相转变过程中发挥了重要作用。由于 Nb 的引入，合金中的马氏体结构得以优化，使得马氏体的形态更趋向于针状，这对于提高合金的强度和硬度至关重要。

综合来看，Ti-xNb 合金的显微组织变化不仅是结构演变的体现，更是相变行为受 Nb 元素影响的结果。这一演变过程既表明了合金中晶体结构的调控效果，也揭示了 Nb 元素在相变机理中的重要作用。通过调整合金中的 Nb 含量，可以实现对晶体结构和相组成的精确控制，从而优化合金的性能。

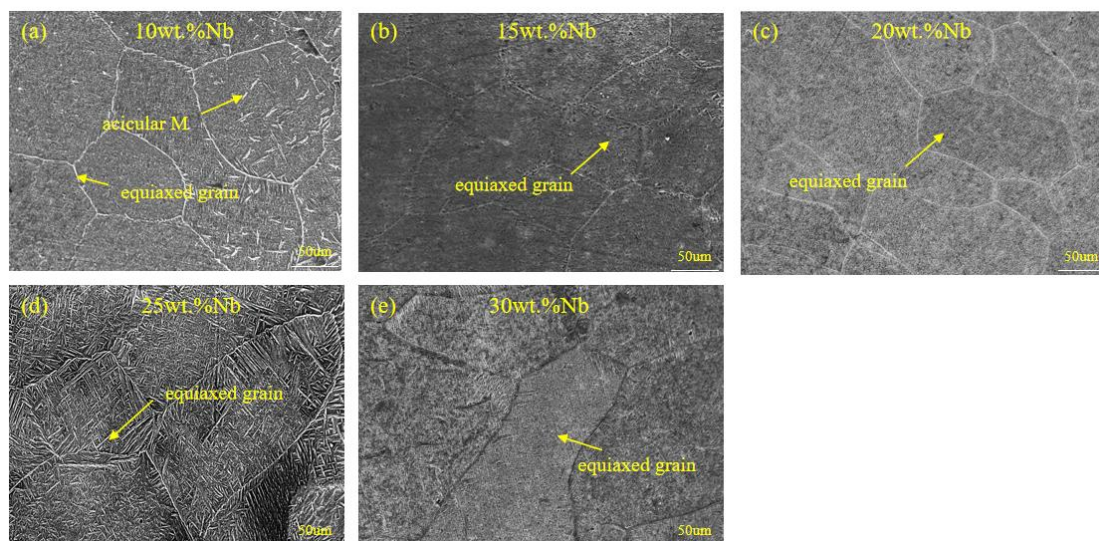


图 4-3 Ti-Nb 合金 SEM 图: (a)Ti-10wt.%Nb; (b)Ti-15wt.%Nb;
(c)Ti-20wt.%Nb; (d)Ti-25wt.%Nb; (e)Ti-30wt.%Nb

4.3 Ti-Nb 合金硬度分析

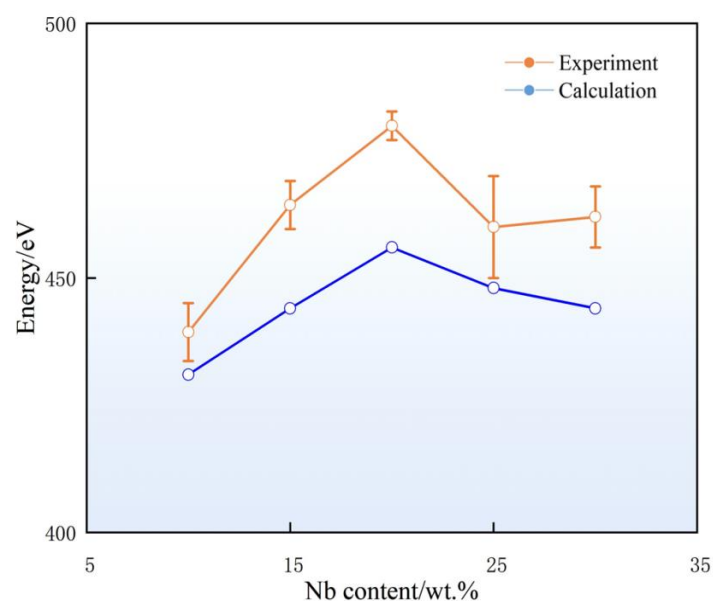


图 4-5 Nb 含量对 Ti-Nb 合金硬度计算值和实验值影响

如图 4-5 所示, 随着 Nb 含量的增加, 在 Nb 含量较低时 (约 5wt.%), 合金的硬度较低。随着 Nb 含量的增加到 20wt.%左右, 硬度显著上升, 实验和计算数据都显示出了硬度的峰值。在达到峰值后, 实验数据显示硬度有所下降, 尤其在 Nb 含量超过 20wt.%之后。然而, 计算数据则在这一点后呈现出波动趋势, 但大体上硬度维持在较高水平。实验数据的误差棒表示测量的不确定性, 随着 Nb 含量的增加, 不确定性似乎变大了, 特别是在 25wt.%和 30wt.%的数据点上。

除 Ti-25wt.%Nb、Ti-30wt.%Nb 合金外，平均硬度随着 Nb 含量的增加而增加。观察到 20wt.%Nb 的峰值硬度(482.6HV)。Ti-Nb 合金的硬度随 Nb 含量增加而增加，达到一个峰值后可能会下降。这可能是由于过多的 Nb 元素开始影响合金的微观结构，可能导致硬度下降。同时，实验数据与计算结果之间的差异可以总结为模拟计算过程中只考虑了 β 相的作用，但在实际实验中生成了 α 相，在 4-1 的 XRD 图谱中也证实了这一观点，所以造成了误差。

在 Ti-Nb 合金的凝固过程中，如图 4-3（d）所示：在晶界周围形成了树枝晶，这是由于先结晶的部分含高熔点组元较多，后结晶的部分含低熔点的组元较多，在晶体内部存在着浓度差别，造成了元素偏析。Nb 元素的偏析促进了固/液界面处的组织过冷。根据晶粒细化的相互依存理论，组织过冷区内的“二次”形核可以限制“一次”晶粒的长大，从而导致晶粒细化^[29]。溶质的晶粒细化效率可用生长限制因子 Q 定量表示，计算公式为^[69]：

$$Q = mc_0(k-1) \quad (4-1)$$

其中：

m 是液相线斜率的梯度， m 的平均值为 11.35°C/wt.%；

c_0 是二元合金中的溶质浓度；

k 是分配系数， k 值约为 2.5；

Q 值随着 Nb 含量的增加而增加，晶粒细化效率也随之增加。Ti-30wt.%Nb 合金的最大 Q 值约为 396。

二元合金的相对晶粒尺寸（RGS）值反映晶粒尺寸随溶质浓度和成核剂颗粒效力的相对变化。RGS 可以通过以下方式计算^[64]：

$$RGS = 1 - \left(\frac{mc_0}{mc_0 - \Delta T_n} \right)^{\frac{1}{1-k}} \quad (4-2)$$

式中：

ΔT_n 为形核所需的过冷度，对于 β -Ti 合金其值约为 12°C。所有 Ti-xNb 合金的过冷度均保持在 12°C。

如图 4-6 所示：RGS 值随着 Nb 含量的增加而降低，RGS 值得降低表明：Nb 含量的增加导致了晶粒尺寸的降低，引入了更多的晶界，位错会在晶界处富集，从而实现细晶强化。

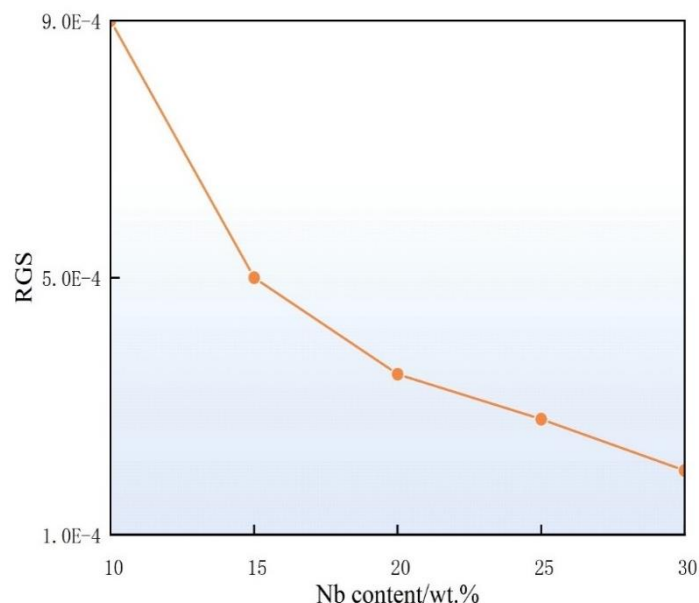


图 4-6 Nb 含量对 RGS 影响

固溶强化和细晶强化还与马氏体转变温度 (M_s 温度) 有关^[70]。根据 Ti-Nb 平衡相图: M_s 温度随着 Nb 含量的增加而降低, 当 Nb 含量为 10wt.% 时, M_s 温度较高; 当先前的 β 相发生滑移时, 会形成板条马氏体; 随着 Nb 含量的增加, β 相的稳定性和固溶强化效果增强, 而 M_s 温度降低, 从而抑制了先前 β 相中的滑移, 并且不便于孪晶的晶格剪切, 从而导致针状马氏体的形成。

如上所述, Nb 含量的增加提高了晶粒细化效率并降低了 RGS 值, 从而细化了晶粒尺寸。Nb 含量的增加降低了 M_s 温度, 从而促进了针状马氏体的形成。

4.4 Ti-Nb 合金弹性模量分析

如图 4-7 所示, 实验结果和理论计算都显示了弹性模量随 Nb 含量增加而发生变化的趋势, 但具体变化有所不同。对于实验结果, 弹性模量在 Nb 含量约为 15wt.% 时达到最小值, 实验和计算弹性模量的最小值分别为 106.7Gpa 和 82.34Gpa, 随后随着 Nb 含量的增加而增加。

这种趋势可能由以下因素造成: Ti-Nb 合金随着 Nb 含量的增加会发生从 α 相到 β 相的转变, 这种相变会显著影响材料的弹性模量。 β 相通常具有较低的弹性模量, 因此随着 β 相的增多, 合金的整体弹性模量可能下降。微观结构的变化: 不同 Nb 含量下, 合金的微观结构可能出现显著变化, 比如晶粒大小、晶体缺陷等, 这些都可以影响材料的弹性模量。固溶强化效应: 初期 Nb 的添加可能导致晶格畸变和固溶强化, 这可能增加弹性模量。但随着 Nb 含量继续增加, 可

能会出现晶格松弛现象，导致弹性模量降低。

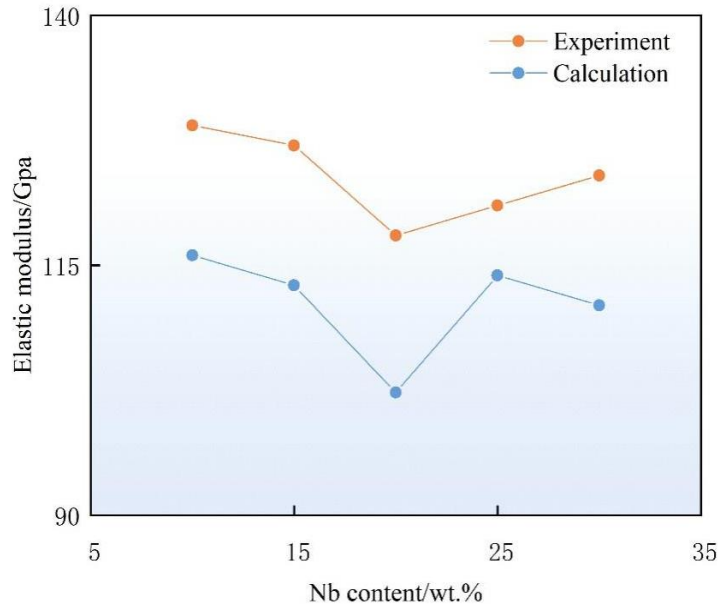


图 4-7 Nb 含量对 Ti-Nb 合金弹性模量计算值和实验值影响

Nb(143pm)的原子半径略小于 Ti(145pm)的原子半径。作为取代原子，过饱和的 Nb 原子降低了 Ti 基体的晶格常数和体积。Ti 基体的晶格常数 (L) 和体积几乎随着 Nb 含量的增加而线性减小。如图所示：二元合金中的固溶强化效应 ($\Delta\sigma_{ss}$) 是由于晶格坐标相对于理想位置的变化造成的，可以通过以下公式计算^[71]：

$$\Delta\sigma_{ss} = Ax^{2/3} \quad (4-3)$$

其中 x 是溶质浓度，A 可以简化为：

$$A = 3\mu Z(\xi(c^2|\delta|^2 + \eta^2)^{1/2})^{4/3} \quad (4-4)$$

$$\Delta\sigma_{HP} = \sigma_y - \sigma_0 = KD^{-1/2} \quad (4-5)$$

其中 σ_y 是屈服强度；

D 是晶粒尺寸；

σ_0 和 K 是实验常数， σ_0 取 573MPa，K 取 29。

压痕硬度 α 相高于 β 相，每个相的贡献通过该相的硬度与其分数的乘积来评估^[34]。通过第一性原理模型^[25]计算 α 相和 β 相的硬度， α 强化效应或 β 相软化效应 (ΔH_{PS}) 可以描述为：

$$\Delta H_{PS} = H_\alpha \Delta f_\alpha + H_\beta \Delta f_\beta \quad (4-6)$$

式中：

H_α 和 H_β 分别是 α 和 β 的相位；

Δf_α 和 Δf_β 是分别 α 和 β 的分数增量；

$\Delta\sigma_{ss}$ 、 $\Delta\sigma_{HP}$ 和 ΔH_{PS} 的参数值总结于表 4-1 中。

以 Ti-10wt.%Nb 合金的硬度为基值，其硬度约为屈服强度的三倍，计算其他合金的固溶强化效应、晶粒细化强化效应和 β 相软化效应，总结如图 4-8 所示，随着 Nb 含量的增加，固溶强化效应对硬度增量的影响占主导地位，而由于晶粒尺寸较大，晶粒细化强化效应的影响较小。当 Nb 含量增加到 30wt.%时， β 相软化效应占主导地位，并降低硬度。图 4-5 中的计算的硬度显示出与实验结果类似的趋势，除了 Ti-15wt.%Nb 合金的硬度有所下降之外，计算结果与实验结果的偏差可能是由于计算中忽略了 α 相形貌造成的。

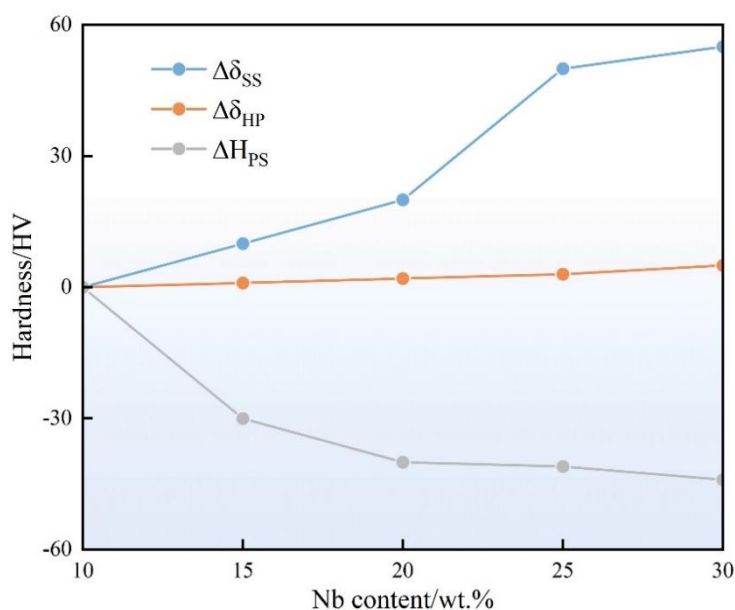


图 4-8 Nb 含量对应的强化效果影响

表 4-1 参数的详细值

参数	Z	ξ	c	$ \delta $	η	K/MPa. mm ^{-1/2}	H_α / GPa	H_β / GPa
取值	1/550 ^[75]	2.0 ^[72]	16 ^[74]	0.072	2.949	15.7 ^[73]	2.11	1.43

4.5 Ti-Nb 合金摩擦磨损性能分析

Ti-xNb 合金的摩擦系数 (COF) 如图 4-9 所示，除了 Ti-30wt.%Nb 合金外，随着 Nb 含量的增加，COF 值呈现下降趋势。尤其在 25wt.%Nb 的合金中观察到

最小的 COF 值。这一趋势表明了 Nb 含量对合金的摩擦性能产生了显著的影响。

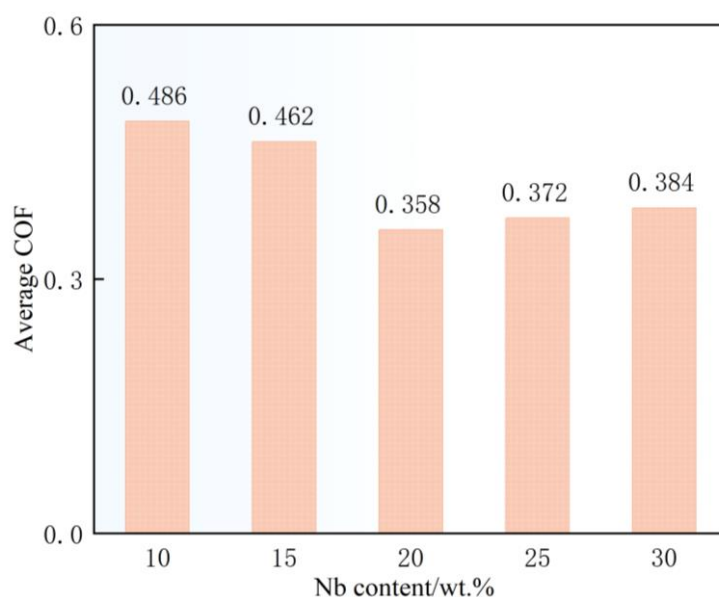


图 4-9 Ti-Nb 合金平均磨损率 COF

图 4-10(a)展示了 Ti-10Nb 合金的磨损表面，可见碎屑堆积和一些剥落坑，这表明粘着磨损行为在磨损过程中起主导作用。然而，随着 Nb 含量的增加到 15wt.%、20wt.%和 30wt.%，碎片逐渐减小，剥落坑消失，取而代之的是犁沟的出现，这是磨料磨损的典型特征。当 Nb 含量达到 20wt.%时，磨屑消失，犁沟变得更为明显，表明磨损机制转变为磨料磨损。这一观察进一步印证了不同 Nb 含量下合金的摩擦磨损行为的差异。

从图 4-10(b)到图 4-10(e)可以清晰地观察到磨损表面的演变。当 Nb 含量分别为 15wt.%、20wt.%和 30wt.%时，碎片减小，剥落坑减少，而犁沟逐渐增加，这是磨料磨损特有的磨损形貌。当 Nb 含量为 20wt.%时，磨屑几乎消失，犁沟变得更加显著，这表明在这个合金成分下，磨损机制主要是由磨料磨损引起的。最后，磨损性能与硬度结果一致，即 Ti-xNb 合金的硬度与摩擦磨损性能呈现一致的趋势。硬度的提高通常与更好的耐磨性能相关联。因此，图 7 和图 9 的结果相互印证，强调了 Nb 含量对于 Ti-xNb 合金的摩擦性能和磨损机制的显著影响。

综合而言，Ti-xNb 合金的摩擦性能在不同 Nb 含量下呈现出明显的变化，从粘着磨损到磨料磨损的转变。这一变化不仅可以通过 COF 值的观察得以确认，而且在磨损表面形貌的演变中也得到了充分的展现。这对于理解合金的摩擦磨损行为以及在实际应用中的性能优化具有重要意义。

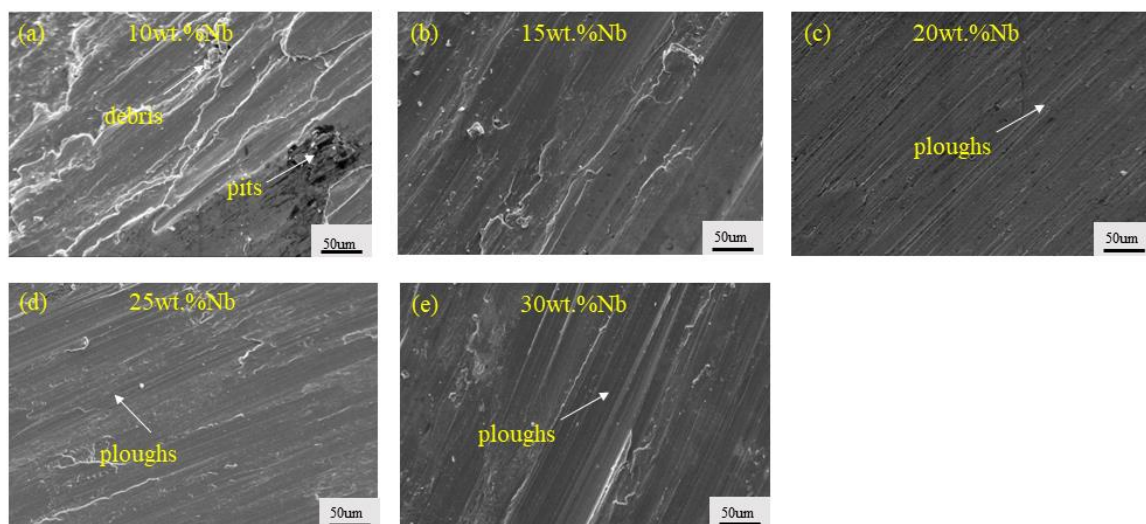


图 4-10 磨损表面形貌 SEM: (a)Ti-10wt.%Nb 合金; (b)Ti-15wt.%Nb 合金;
(c)Ti-20wt.%Nb 合金; (d)Ti-25wt.%Nb 合金; (e)Ti-30wt.%Nb 合金

4.6 本章小结

采用激光定向能量沉积工艺制备了不同 Nb 含量的 Ti-xNb ($x=10, 15, 20, 25, 30$) 合金, 并通过实验和计算研究了其显微组织和性能。可以得出以下结论:

- (1) Nb 含量的增加降低了形成能和内聚能, 从而稳定了 β 相。
- (2) Nb 含量的增加提高了晶粒细化效率并降低了 RGS 值, 从而细化了晶粒尺寸。
- (3) Nb 含量的增加降低了 M_s 温度, 抑制了早期 β 相的滑移, 从而促进了针状马氏体的形成。
- (4) 固溶强化细晶强化效应有助于提高硬度和耐磨性能, 而 β 相软化效应则随着 Nb 含量的增加而降低。

第 5 章 Ti-Nb-Cu 合金第一性原理研究

5.1 引言

在第 4 章中，通过对 Ti-Nb 二元合金微观组织及其性能进行的研究发现，在 Nb 含量达到 20% 时，合金涂层展现出了针状马氏体的微观结构，这种结构显著增强了材料的硬度和脆性，记录了最低弹性模量为 106.7 GPa。观察到此合金的平均摩擦系数降至最低值 0.358，显示出卓越的耐磨性能，同时摩擦曲线展现出平稳趋势，没有显著的波动。基于这些发现，本章进一步探讨了在 Ti-20Nb 合金中加入 Cu 元素 (Cu)，以期进一步增强其硬度和耐磨性。这一改良策略旨在优化合金的机械性能，为更广泛的应用领域提供理论和实践基础。

5.2 计算方法与建模

在本章节中，继续利用第一性原理的密度泛函理论对 Ti-Nb-Cu 三元合金的体系进行预测和分析。为了保持一致性，本次计算同样采取广义梯度近似法 (GGA-PBE)。具体的计算参数与之前对 Ti-Nb 二元合金的研究相同。在模型构建方面，以 Ti-20Nb 二元合金为基础，通过加入 Cu 元素来扩展到三元合金体系，图 5-1 为建模结构和主要参数。

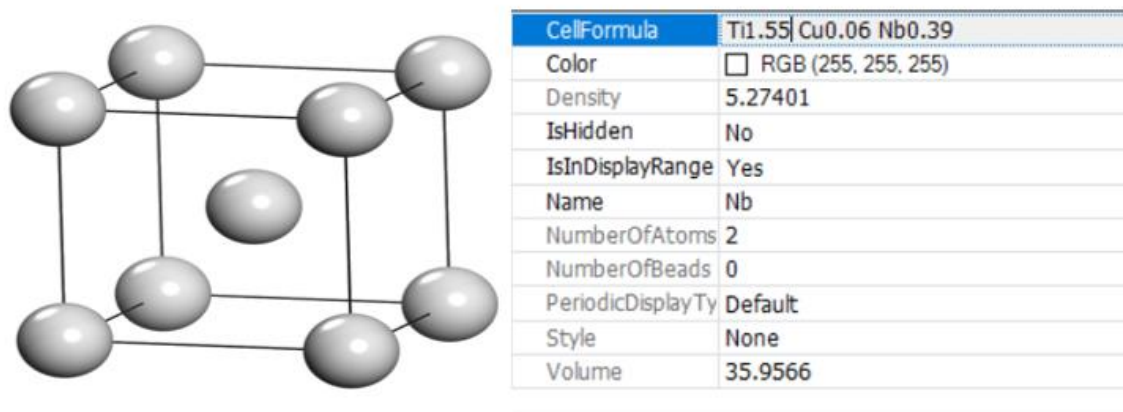


图 5-1 Ti-Nb-Cu 建模模型

5.3 结果与讨论

5.3.1 Ti-Nb-Cu 合金的晶格常数、结合能、形成能

图 5-2 所示结果表明，在 Cu 含量发生变化的条件下， β -Ti-Nb-Cu 三元合金的晶格常数及体积呈现了一定的变化规律。分析图表可见，Cu 含量的增减直接影响了晶格参数，具体表现为 Nb 含量升高时，晶格常数和晶格体积均显示出一种线性的降低趋势。这一现象主要由 Ti-Nb-Cu 三元合金中各元素原子半径差异导致。在这些合金中，Cu 的原子半径为 1.28nm，而 Nb 和 Ti 的原子半径分别为 1.47nm 和 1.45nm。由于 Cu 的原子半径小于 Nb 和 Ti，其在固溶体中的替位会引起显著的尺寸效应，进而导致晶格常数的减小。鉴于晶格体积和晶格常数之间存在正相关性，因此晶格体积的减小也伴随着晶格常数的降低而发生。

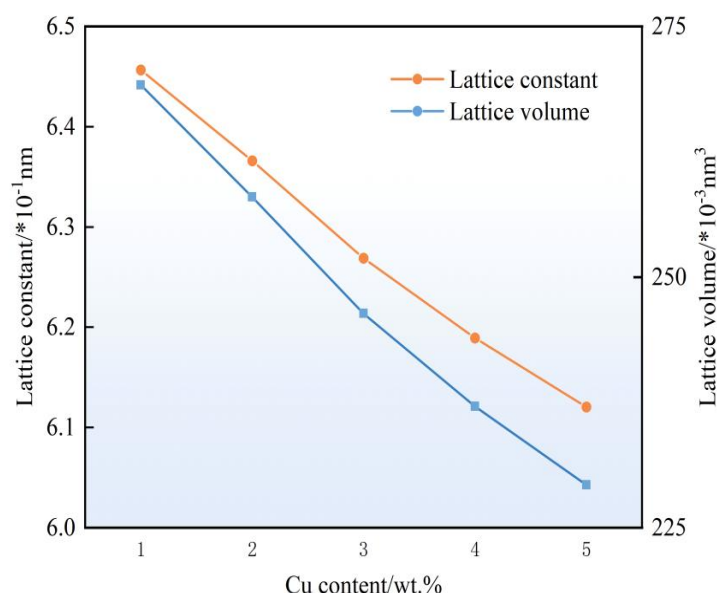


图 5-2 Cu 含量对 Ti-Nb-Cu 三元合金的晶格常数与晶格体积影响

晶体结构的稳定性与结合能 E_{coh} 、内聚能 E_f 有关^[52]，结合能可以理解为形成晶体晶格时，原子、离子或分子之间相互作用所释放的能量。晶体的结合能越大，其组成粒子之间的相互作用就越强，晶体也就越稳定。内聚能也称形成能，是指将固体从其组成的自由状态（通常是元素的标准状态）组装到特定结构时系统能量的变化。当体系的结合能与形成能二者能量负值越大时，体系结构越稳定，其公式 5-1、5-2 如下方所示：

$$E_c = \frac{1}{N_{\text{total}}} (E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{Ti}}^{\text{atmo}} - N_{\text{Nb}} E_{\text{Nb}}^{\text{atmo}} - N_{\text{Cu}} E_{\text{Cu}}^{\text{atmo}}) \quad (5-1)$$

$$E_f = \frac{1}{N_{\text{total}}} (E_{\text{total}} - N_{\text{Ti}} E_{\text{solid}}^{\text{Ti}} - N_{\text{Nb}} E_{\text{solid}}^{\text{Nb}} - N_{\text{Cu}} E_{\text{solid}}^{\text{Cu}}) \quad (5-2)$$

式中：

N_{total} 、 N_{Ti} 、 N_{Nb} 、 N_{Cu} 分别是总原子数、Ti 原子 Nb 原子数和 Cu 原子数；

E_{total} 是晶体的总能量；

$E_{\text{solid}}^{\text{Ti}}$ 、 $E_{\text{solid}}^{\text{Nb}}$ 和 $E_{\text{solid}}^{\text{Cu}}$ 具有平衡晶格参数的 Ti、Nb 和 Cu 原子的能量；

$E_{\text{Ti}}^{\text{atmo}}$ 、 $E_{\text{Nb}}^{\text{atmo}}$ 和 $E_{\text{Cu}}^{\text{atmo}}$ 是孤立的 Ti、Nb 和 Cu 原子的能量。

图 5-3 展现了 Ti-Nb-Cu 三元合金的形成能与结合能随 Cu 含量增加的变化趋势。该图揭示了两个关键的趋势：首先，合金的形成能随着 Cu 含量的提升呈逐步下降趋势，这表明随着 Cu 的加入，合金原子间的相互吸引力有所减弱。这一现象可能源于 Cu 引入对合金中原子间电子分布的影响，这不仅改变了金属键的强度，也可能改变了晶格的稳定性。其次，相比于结合能，内聚能的降低幅度较为温和。内聚能是衡量形成固态材料所需能量的指标，其轻微的下降低暗示着增加 Cu 含量虽然影响了合金的整体稳定性，但变化并不剧烈，这进一步说明 Cu 的添加增强了 β 相的稳定性。

Cu 原子与 Ti 和 Nb 原子之间的相互作用可能引起晶格的畸变或电子结构的重排，这可以解释结合能和内聚能的变化。随着 Cu 含量的上升，合金的微观结构可能趋向新相的形成，导致晶格参数的调整和能量状态的变化。此外，Cu 与 Ti 和 Nb 原子尺寸的差异可能导致尺寸失配，从而引入晶格应力，这同样会影响合金的能量水平。

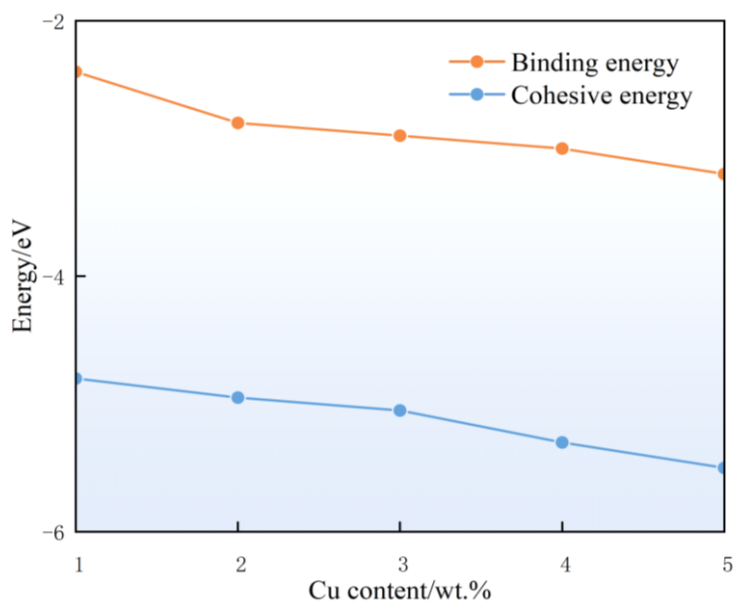


图 5-3 Cu 含量对 Ti-Nb-Cu 三元合金的形成能与结合能影响

总结来看，Cu 元素的添加对 Ti-Nb-Cu 合金的相构成和微观结构具有显著影响。通过精确调控 Cu 含量，可以优化合金的相稳定性，为进一步提升合金的力学性能与热性能提供指导。这些发现对三元合金设计和性能优化的研究具有重要的科学和工程价值。

5.3.2 Ti-Nb-Cu 合金弹性性质

图 5-4 展示了 Cu 含量从 1%至 5%变化时，合金的 C_{11} - C_{12} 弹性常数差值的变化趋势。 C_{11} - C_{12} 通常被用来衡量材料的各向异性，值越大，表示材料在不同方向上的力学性质差异越大。

从图中可见，随着 Cu 含量的增加， C_{11} - C_{12} 的值经历了一个非单调的变化过程：Cu 含量从 1%增加到 2%时， C_{11} - C_{12} 的值明显下降，这表明合金的各向异性在初期减少。这可能是由于较低的 Cu 添加量改善了合金晶格的对称性，导致在不同晶向上的力学性质变得更为相似。随后，Cu 含量增加到 3%时， C_{11} - C_{12} 的值上升，指出合金各向异性的增加。这可能是由于更多的 Cu 加入时引起了晶格畸变，或者是在特定晶向上产生了更多的缺陷，从而增加了各向异性。在 4%的 Cu 含量时， C_{11} - C_{12} 达到最大值，这个峰值可能代表了合金各向异性的最大化。这可能是由于此时的 Cu 含量导致了某种晶格重排或新相的形成，这些新的相可能在特定晶向上具有较大的力学性质差异。Cu 含量继续增加到 5%时， C_{11} - C_{12} 的值急剧下降，这可能是由于过高的 Cu 含量导致合金中产生了新的微观结构变

化，可能是由于析出相的形成，这些相可能在减小晶体的各向异性方面发挥了作用。总的来说， C_{11} - C_{12} 的这种变化可能是由于 Cu 含量的变化导致的合金微观结构变化，如晶格畸变、缺陷的形成或析出相的产生。这类变动将直接对材料的机械特性产生影响，诸如硬度、抗拉强度及延展性等方面。

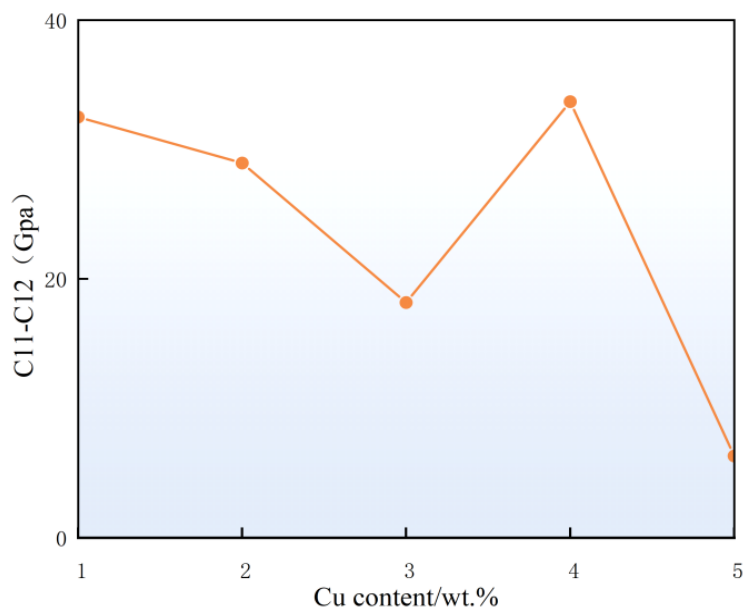
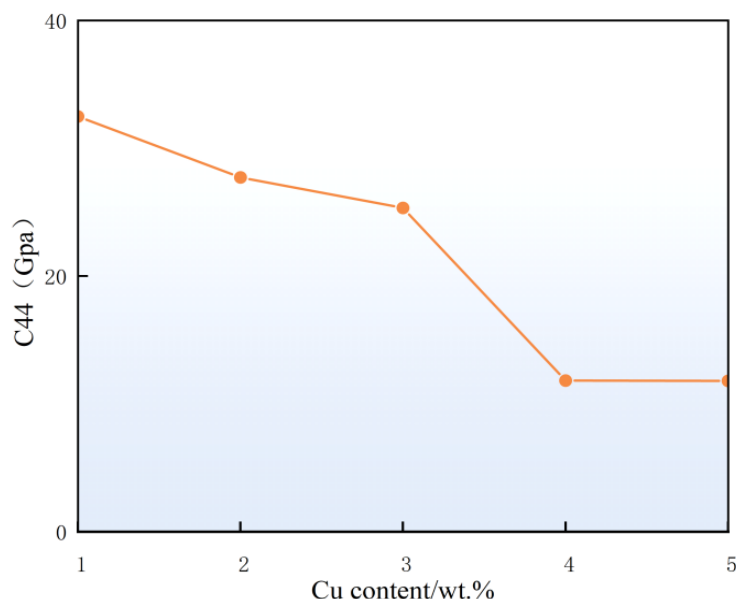


图 5-4 Cu 含量对 C_{11} - C_{12} 影响

如图 5-5 所示，看到的是 Cu 含量变化对合金中某一弹性常数 C_{44} 的影响随着 Cu 含量从 1% 增加到 3%， C_{44} 逐渐下降，表明合金的剪切模量在这一区间随 Cu 含量的增加而降低。当 Cu 含量继续增加到 4% 时， C_{44} 的值几乎保持不变，这表明在这个含量级别上，Cu 对剪切模量的影响趋于饱和或稳定。在 Cu 含量增加到 5% 时， C_{44} 的值有一个突然的小幅度上升。这种现象的可能是由固溶强化和晶格畸变：初始含量的 Cu 可能导致晶格畸变和固溶强化，因为 Cu 原子可能与 Ti 合金的晶格不完全匹配。随着 Cu 含量增加，合金中可能出现晶格重排或相变，导致 C_{44} 的变化。Cu 含量的变化可能导致合金微观结构中缺陷和相界的变化，从而影响剪切模量。在 Cu 含量较高时，可能形成新的相，如 Cu 丰富的固溶体或化合物，这些新相可能对 C_{44} 有不同的影响。

图 5-5 Cu 含量对 C_{44} 影响

在这张图表中，展示的是价电子浓度随着 Cu 含量增加的变化情况。价电子浓度随 Cu 含量的增加而线性上升。在 Ti-Nb-Cu 三元合金系统中，随着 Cu 含量的增加，观察到价电子浓度从 4.4 升高至 4.8。根据 LiTS 等研究者的理论，当合金的价电子浓度(e/a)超过 4.1 时，合金体系将倾向于形成稳定的 β 相结构。这表明当 Cu 元素的含量提高时，合金中每个原子平均上拥有更多的价电子。Cu 原子有一个未满的 d 壳层，其原子序数大于 Ti 和 Nb。因此，当合金中 Cu 含量增加时，它将更多未成对的电子贡献给合金的价电子池，从而增加了价电子浓度。价电子浓度对材料的电子结构和物理性能有重要影响，因为它们参与金属键的形成和维持。因此，随着 Cu 含量的增加，预计合金的电导性和其他相关的电子性质也会发生变化。这种稳定上升的趋势说明合金系统在 Cu 添加过程中保持了一定程度的均匀性，并且没有明显的新相或第二相的形成，这可能会打破这一趋势。

图 5-6 显示了 Cu 含量对 Ti-Nb-Cu 合金中价电子浓度具有显著影响，这可能会对合金的电子性质和相关的机械性质产生进一步的影响。在材料科学和合金设计中，控制和调整价电子浓度是优化合金性能的一个重要策略。

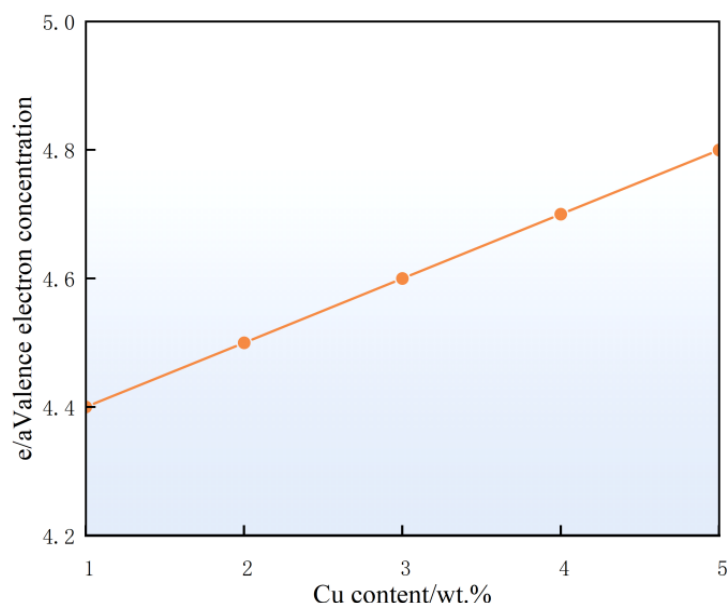


图 5-6 Cu 含量对价电子浓度影响

表 5-1 Ti-Nb 二元合金的弹性常数计算

合金体系	$C_{11}(\text{GPa})$	$C_{12}(\text{GPa})$	$C_{11}-C_{12}(\text{GPa})$	$C_{44}(\text{GPa})$
Ti-20Nb-Cu	103.156	70.648	32.507	32.489
Ti-20Nb-2Cu	97.382	68.426	28.955	27.715
Ti-20Nb-3Cu	89.861	71.687	18.173	25.331
Ti-20Nb-4Cu	85.141	51.443	33.698	11.827
Ti-20Nb-5Cu	49.789	43.457	6.332	11.805

通过弹性常数 C_{ij} 、弹性柔顺系数 S_{ij} 与不同方向上应力应变的比值可以获得不同的弹性模量，包括：体积模量(B)、剪切模量(G)、杨氏模量(E)。通过计算可知，随着 Cu 含量的变化，Ti-Nb-Cu 三元合金体积模量、剪切模量、杨氏模量的变化趋势如表 3-2 所示。

这些弹性常数值是评估材料机械性能的重要参数。从表 5-2 中，可以看到列出了不同 Cu 含量的 Ti-20Nb-Cu 合金体积模量、剪切模量和杨氏模量似乎随着 Cu 含量的增加而减小。尤其是在 Cu 含量为 4% 时，下降的速率开始变缓，特别是对于总体模量和剪切模量，从 1%Cu 到 3%Cu 时下降最为显著。泊松比则呈现相反的趋势，随着 Cu 含量的增加而逐步上升。在 4%Cu 的数据点，总体模量、剪切模量和杨氏模量达到了最低值，而泊松比达到了相对高值，因此 4% 的 Cu 可能是该体系下最优的参数。

表 5-2 Ti-Nb 二元合金力学性能计算

合金体系	体积模量(GPa)	剪切模量(GPa)	杨氏模量(GPa)	泊松比 ν
Ti-20Nb-Cu	78.7654	25.4754	50.684	0.369
Ti-20Nb-2Cu	77.745	18.016	40.173	0.392
Ti-20Nb-3Cu	54.412	10.833	30.477	0.421
Ti-20Nb-4Cu	59.343	9.435	26.369	0.425
Ti-20Nb-5Cu	45.568	12.349	26.684	0.475

Cu 的添加可能导致了合金中的固溶强化现象，在初始阶段这可能导致材料硬度增加。但随着含量增加，可能因为超出了固溶强化的最佳浓度范围，导致了材料的软化。由于 Cu 原子尺寸与 Ti 和 Nb 原子的尺寸可能不匹配，其加入可能在晶格中引起应力和畸变，从而影响材料的力学性质。较高的 Cu 添加量可能促成了新相的形成，这些新相可能具有不同的力学特性，从而降低了模量值。Cu 的加入可能改变了材料的电子结构，影响了原子间的键合力，这些变化可能导致力学性质的变化。通常，较高的泊松比表示材料在拉伸时横向收缩程度较大。Cu 可能在 Ti-Nb 基体中引入了更多的非弹性形变机制，如滑移或孪晶，这可能导致泊松比的增加。

5.3.3 Ti-Nb-Cu 二元合金的各向异性

如图 5-7 所示，Ti-20Nb-xCu(x=1,2,3,4,5)合金在不同 Cu 含量下的电子密度。从观察到的内容来看：随着 Cu 的添加，图案变得越来越复杂，表明随着 Cu 含量的增加，电子分布或所测量属性发生了变化。色彩强度在整个系列中发生了变化。图案的对称性也随之演变，这可能反映了由于 Cu 原子整合进入而导致的晶体结构或电子结构的变化。5-7 (a)、(b)都具有较高的对称性，而 5-7 (e)显示了最复杂的图案，有明显的瓣片或花瓣形状，表明在最高 Cu 含量下电子分布或测量属性发生了最显著的改变，5-7 (c)、(d)则具有较为突出的各向异性。这可能是由于 Cu 原子的添加改变了 Ti-20Nb 合金的电子结构，这可能影响电子密度、键合特性或材料中电子的潜在能景。Cu 与 Ti 和 Nb 的电子构型不同，这可能导致金属键合特性、键强以及可能在合金中形成不同相或化合物的变化。随着 Cu 的整合，它可能引入了局部晶场的变化，影响了电子状态，从而影响电子密度分布。更高的 Cu 含量可能导致形成具有不同电子属性的新相，如在图案日益复杂化特别是在图 (e) 中明显可见。

综上所述，图像表明 Cu 对 Ti-20Nb 合金的电子或结构特性有显著影响，随着 Cu 含量的增加，图中特征的复杂度和强度也在增加。这些变化可能影响材料的物理性质，并且对于特定应用定制合金的性能非常重要。

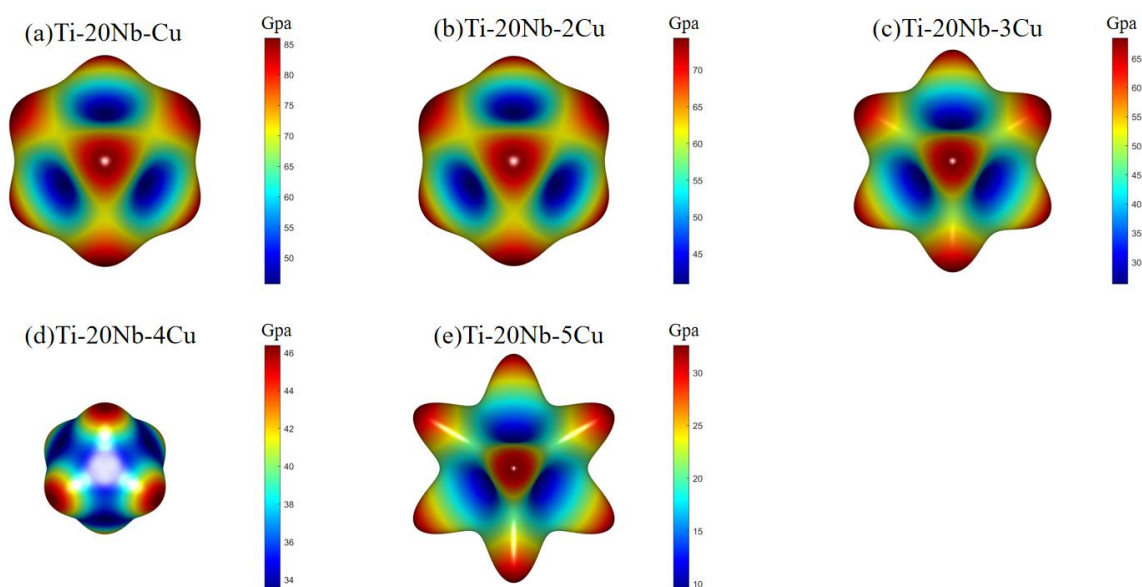


图 5-7 Cu 含量对 Ti-Nb-Cu 三元合金各向异性特征影响:

(a)Ti-20Nb-Cu; (b)Ti-20Nb-2Cu; (c)Ti-20Nb-3Cu; (d)Ti-20Nb-4Cu; (e)Ti-20Nb-5Cu

5.3.4 Ti-Nb-Cu 合金态密度

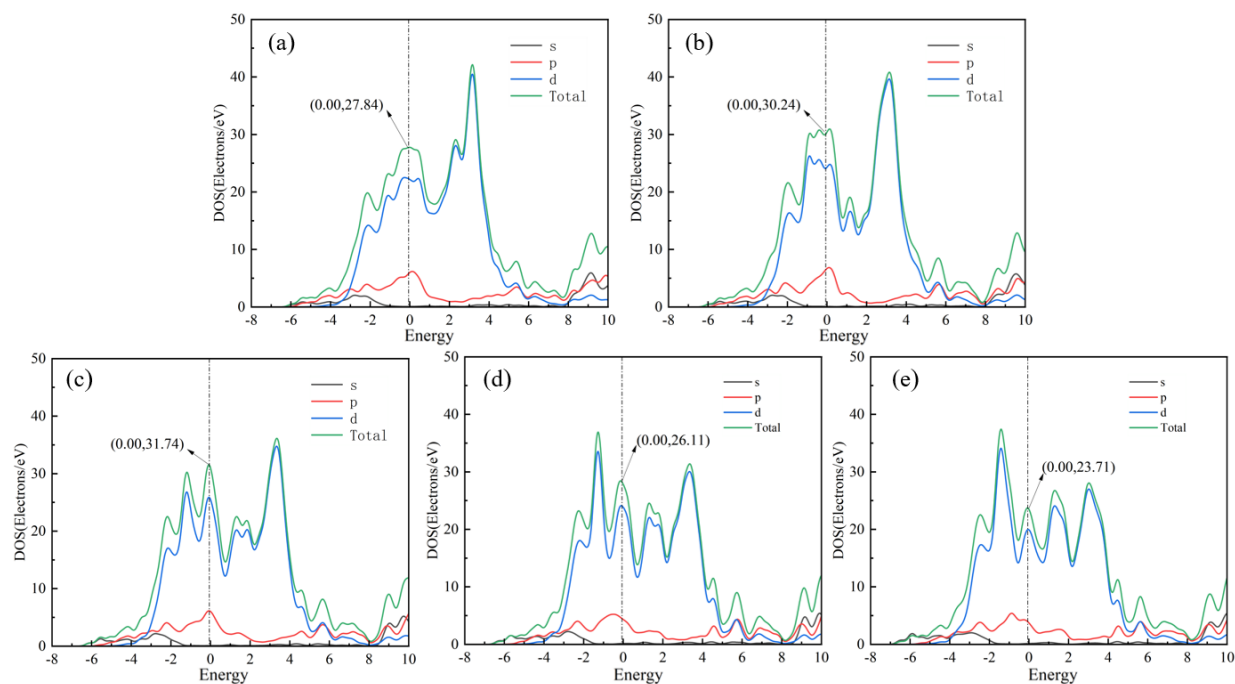


图 5-7 Cu 含量 Ti-Nb-Cu 三元合金的总态密度与分波态密度影响:

(a)Ti-20Nb-Cu; (b) Ti-20Nb-2Cu; (c) Ti-20Nb-3Cu; (d) Ti-20Nb-4Cu; (e) Ti-20Nb-5Cu

根据图 5-7 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、Nb 和 Cu 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 3-5 所示，费米能级处的总态密度在所有结构中都不为零，这意味着材料具有金属性质，这与上述能带结果一致。其中 α -Ti 和 β -Ti 态密度图相似，Ti-Nb-Cu 化合物的态密度图都很相似

根据图 5-7 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、Nb 和 Cu 原子的分态密度图(PDOS)，以进一步深入理解其能带结构和键结合特性。图中显示了含不同比例 Cu 的 Ti-Nb-Cu 三元合金的总态密度（DOS）以及 s、p、d 轨道的分波态密度。将其划分为能量范围在 -10~-6eV 的低能区、-6~0eV 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）随着 Cu 含量的增加，从(a)到(e)，总态密度在费米能级（ $E=0$ ）附近有显著变化，这对合金的电子性质和相关物理性质有重要影响。

（2）对于所有合金，s 轨道的贡献在费米能级附近相对较小，而 p 和 d 轨道在这个区域有显著贡献。由于过渡金属的 d 轨道在化学键合和金属的电子性质中起主导作用，可以预见这些合金的电子性质主要由 d 轨道电子所支配。

（3）在图(a)到(e)中，看到随着 Cu 含量的增加，d 轨道的峰在费米能级附近似乎变得更加突出，这可能表明 Cu 的加入增强了合金中 d 电子的贡献，可能会改善合金的电导性。

（4）总态密度的形状和能量分布随 Cu 含量的变化而变化。例如，在(b)、(c)、(d)和(e)中，相对于(a)显示出不同的峰值结构，这表明了 Cu 添加影响了合金的电子结构。

（5）特别在低能区域（能量小于费米能级），随着 Cu 含量的增加，d 轨道贡献增加，表明 Cu 的 d 轨道与 Ti-Nb 合金中的 d 轨道有较强的相互作用。

（6）在能区域（能量大于费米能级），p 轨道贡献似乎随 Cu 含量增加而减少，这可能表明 p-d 轨道间的杂化在 Cu 含量增加时减弱。

这些变化反映出 Cu 添加到 Ti-Nb 合金中时，Cu 原子与 Ti 和 Nb 原子之间的电子相互作用导致了能态密度的重排，其中 d 轨道作用强烈，进而影响材料的机械性能、电子性能和化学稳定性。

5.4 Ti-Nb-Cu 三元合金第一性原理小结

通过使用建立在密度泛函理论上的第一性原理计算技术，本研究细致探讨了 Ti-Nb-Cu 三元合金中 Cu 元素浓度对其结构稳定性、力学性质、各向性、以及电子态密度的影响，并得到如下发现：

(1) Cu 含量上升导致 Ti-Nb-Cu 合金的晶格参数和体积均减小。相应的，形成能和结合能也有所下降，这暗示着合金的 β 相逐渐向更高的稳定性发展。

(2) 弹性常数与合金的价电子浓度关联表明了合金的稳定性。计算结果显示，随着 Cu 浓度的增加， C_{11} - C_{12} 和价电子浓度均呈下降趋势，这一变化预示着合金稳定性的提升。

(3) C_{44} 的变化对设计低弹性模量材料具有重要意义。计算揭示，5%Cu 含量下 C_{44} 达到最小值，而 1%Cu 含量时 C_{44} 取得最大值。

(4) 尽管体积模量未显示出明显的变化模式，剪切模量和杨氏模量却表现为先降低后增加再次降低的趋势。在 1%Cu 含量时体积模量达到峰值，说明材料具有最强的抗压缩性。5%Cu 含量时，剪切和杨氏模量降至最低，说明 Ti-20Nb-4Cu 合金的抗剪切能力最弱，且更易于发生形变。

(5) 关于合金的各向异性，Cu 含量在 3%和 5%时，合金表现出显著的各向异性；而在 Nb 含量为 1%、2%和 4%时，合金趋向于表现出各向同性。

(6) 通过对 Ti-Nb-Cu 合金的总态密度与分波态密度的观察，当 Cu 含量超过 3%时，在低能区域，d 轨道主要贡献于总态密度的增长；在费米面以上的能量区域，则是 p 轨道和 d 轨道的贡献交替出现。Cu 浓度的增长伴随着成键电子数的提升，进而增强了合金的整体稳定性。

第 6 章 Ti-Nb-Cu 三元合金的组织及性能

6.1 引言

Ti-Nb-Cu 合金，凭借其卓越的强度和耐磨性、卓越的生物相容性以及低弹性模量等特点，已成为医疗器械与生物医学植入材料领域的优选材料。这些显著性能的形成依赖于合金的微观组织结构，该结构受合金化学成分及其制备工艺的影响深远。尤其在医用植入领域，Ti-Nb 合金低弹性模量的特性，能有效减小植入体与人骨之间的应力差异，从而促进生物整合，降低植入失败的风险。

通过本文第五章的计算分析，已证实添加 Nb 元素可以有效地降低 β 型 Ti 合金的弹性模量，为了进一步证实这一理论分析的准确性，本研究将在实验层面进行验证。精细的合金设计与热处理工艺的优化，为在调控合金中 β 相含量以及精确操控合金的机械性能方面，提供了有效手段。通过制备一系列不同 Nb 含量的 Ti-20Nb-xCu ($x=1,2,3,4,5$) 合金，并对其进行详细的表征和分析，本节将深入探讨 Nb 元素对 β 型 Ti 合金影响机理的全貌。

因此，本研究节将集中于阐明 Ti-Nb 合金的微观组织与晶体结构特征，及这些特征是如何综合作用，影响合金的弹性模量、硬度和其他关键力学性能。综合不同 Nb 含量对 Ti-Nb 合金组织与性能的影响分析，本节旨在为设计和制备高性能合金提供创新的科学见解，并为这些合金在生物医学及航空航天等关键领域的应用发展奠定坚实基础。

6.2 Ti-Nb-Cu 合金微观组织分析

图 6-1 呈现了 Ti-xNb 合金的 XRD 图谱，揭示了主要由 bcc β -Ti 相构成的晶体结构。细致的图谱分析显示，随着 Cu 含量的增加，各相特征峰的强度经历了显著变化。在 1%Cu 的样本中， β 相的特征峰明显占优，尽管也观察到了 CuTi₃ 相的存在。然而，当 Cu 含量提升至 2%和 3%时， β 相的峰强度在特定角度有所下降，暗示着 Cu 的加入可能引起了 β 相晶格的畸变，或是促成了新相的形成。而在 Cu 含量为 4%和 5%的样本中， β 相的峰强度再次上升，指示出在这一成分

比例下合金的相稳定性得到了增强。

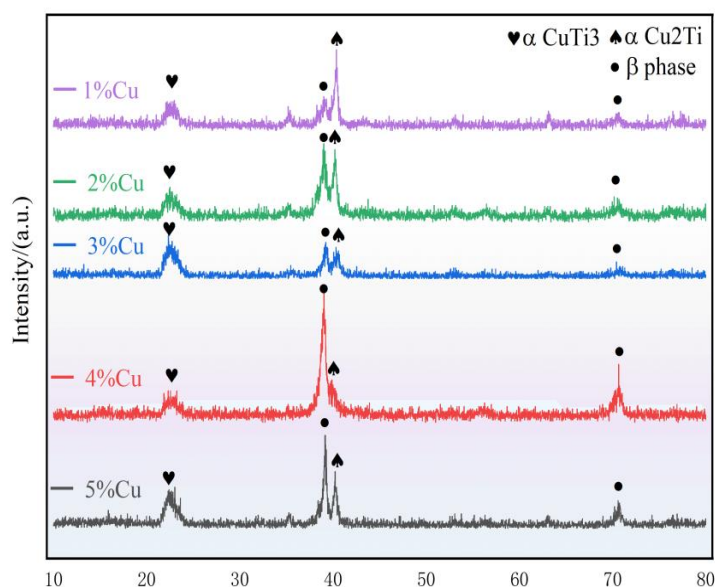


图 6-1 Ti-20Nb-xCu 合金的 XRD 图谱

该合金的相稳定性受 Cu 含量的显著影响，尤其在 Cu 含量为 2%和 3%的区间内，XRD 图谱的新峰和峰强度变化揭示了明确的相变现象。Cu 含量的进一步增加至 4%和 5%则似乎促进了合金相的重新稳定化，这可能是由于合金组成逼近了某个新相的理想化学计量比。此外，合金中的非晶态区域虽然在 XRD 图谱中不产生明显的衍射峰，但仍可能对合金的整体性能产生影响。XRD 图谱中各个峰的强度和宽度，也受晶粒尺寸和晶体缺陷的影响，其中较宽的峰表征了更小的晶粒尺寸或更多的晶体缺陷。这种趋势揭示了 Cu 元素对于 β 相的稳定性产生显著影响，为了更详细地理解这一影响，将目光投向了 Ti-Nb 平衡相图^[68]。

Ti-Cu 平衡相图提供了关于合金凝固路径的重要信息。通过观察图 3，可以概括 Ti-Nb-Cu 合金的凝固路径如下：Liquid $\rightarrow$ liquid+ β -Ti $\rightarrow$ β -Ti $\rightarrow$ α -Ti+ β -Ti。在 Ti-20Nb[28]中，马氏体相变起始温度(M_s)约为 160°C 随着 Cu 含量的增加， β 相的形成能和内聚能呈下降趋势。这一趋势直观地展示了 Nb 含量对 β 相稳定性的正向影响，即随着 Nb 含量的增加，合金中 β 相的形成变得更为有利。Cu 元素在一定程度上也是 β 相稳定元素，其加入使得 Ti 合金中 β 相的强度得到了明显的增强。其次，Cu 元素的引入促进了 β 相的形成，这在 XRD 图谱中清晰可见。

在 Ti-Nb-Cu 合金中，Cu 元素的稳定 β 相效果在高 Cu 含量下得到了显著提升，这对于合金的性能调控具有重要意义。通过调整合金中 Cu 的含量，可以实现对 β 相的精确控制，从而在实际应用中优化材料的力学性能、热学性能等方

面。因此,深入研究 Ti-Nb-Cu 合金的 XRD 图谱和 Ti-Nb 平衡相图为合金设计和性能优化提供了有力的支持,为未来的 Ti 合金材料研究开辟了新的方向。

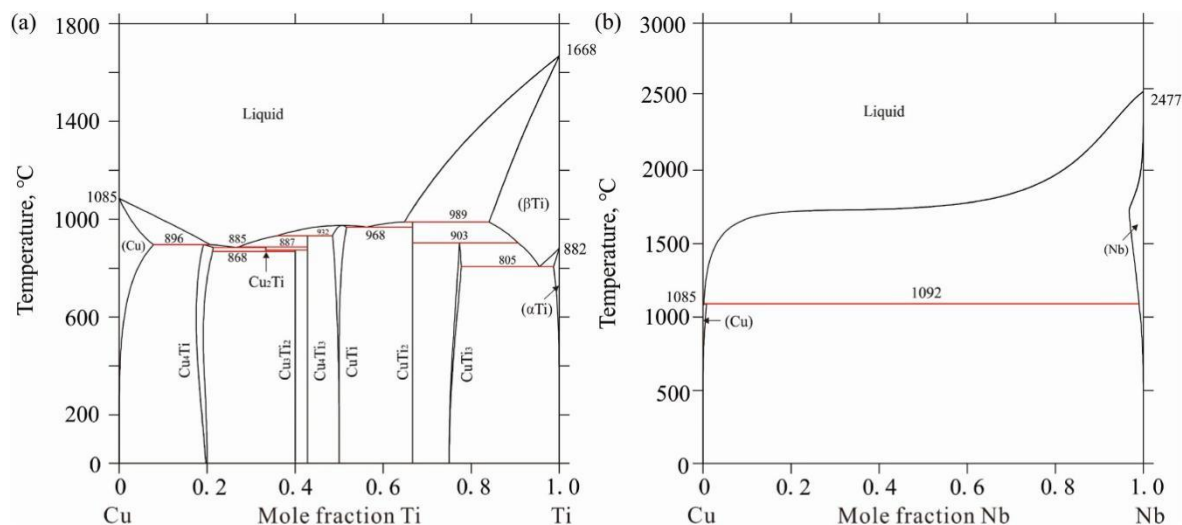


图 6-2 Ti-Nb-Cu 相图^[68]

图 6-3(a)展示了 Ti-20Nb-xCu(x=1,2,3,4,5)合金的微观结构,其中全部由等轴晶构成,这些等轴晶原本属于 β 相。Cu 含量的增加使得从图 6(a)至图 6(e)的微观组织经历了明显的变化,这一变化表现为等轴晶尺寸的显著减小以及晶体内大量细小颗粒的出现。在 Ti-20Nb-xCu 合金中,晶粒尺寸的减少及其分布的均匀化与 XRD 结果一致,进一步确认了 Cu 作为 β 相的稳定剂的作用。

晶粒尺寸的减小指示了晶体结构的精细化,这可能归因于 Nb 作为 β 相的稳定化元素所发挥的影响;Nb 的加入不仅促进了晶粒尺寸的均匀化,而且强化了晶体的驱动力。此外,图 6(a)至图 6(e)中的微观图像清楚地显示了晶界处大量白色颗粒的出现,这些颗粒预计为 Ti-Cu 化合物,其存在不仅揭示了晶体结构的演变,而且暗示了相变调控的过程。Cu 的加入不仅稳定了 β 相,而且通过固溶强化作用优化了等轴晶结构,从而降低了等轴晶尺寸,这对增强合金的力学性能至关重要。

总体而言, Ti-20Nb-Cu 合金的微观结构变化反映了晶体结构调控的成效,并展现了 Cu 元素在相变机制中的核心角色。通过调节 Cu 的含量,能够精确控制晶体结构和相的构成,优化合金的综合性能。因此,本研究不仅深化了对 Ti-Nb-Cu 合金相行为的理解,也为通过合金设计实现特定力学属性提供了一条途径,开拓了 Ti 基合金材料科学领域的新疆界。

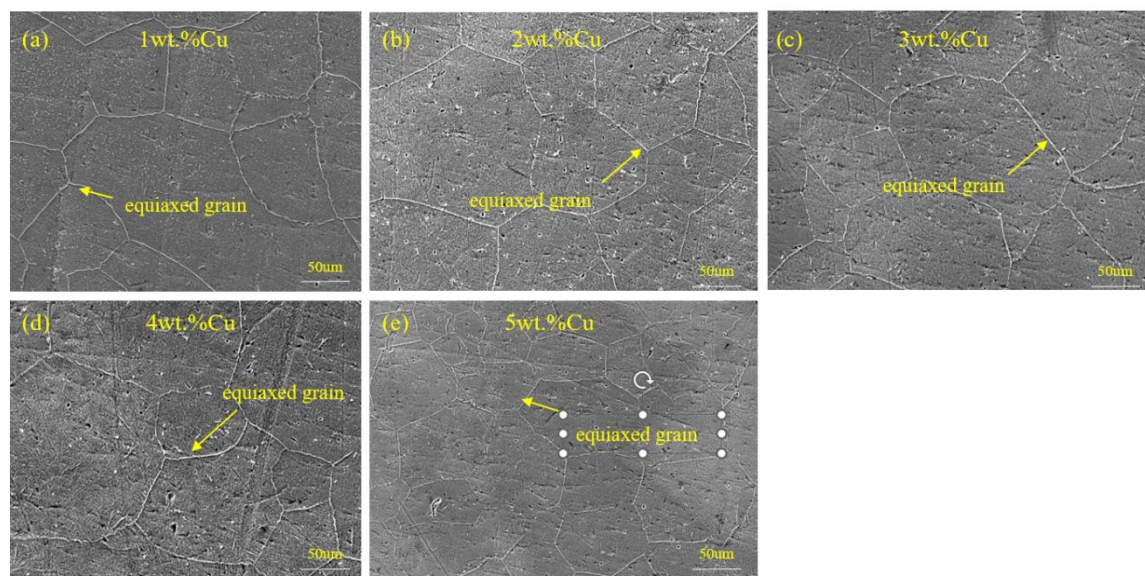


图 6-3 Ti-Nb-Cu 合金 SEM 图(a)Ti-20Nb-Cu; (b)Ti-20Nb-2Cu;
(c)Ti-20Nb-3Cu; (d)Ti-20Nb-4Cu; (e)Ti-20Nb-4Cu

6.3 Ti-Nb-Cu 合金硬度分析

如图 6-4 所示，随着 Cu 含量的增加，实验数据和计算结果都显示了硬度的上升趋势。实验曲线表明硬度在 Cu 含量增加到 2%时达到最高值，随后略有波动，但整体趋势是随着 Cu 含量的增加硬度先增加后减少。理论计算曲线则呈现出随着 Cu 含量的增加，硬度整体呈线性上升趋势。

在 2%Cu 含量时，实验得到的硬度曲线呈现出显著的峰值，这一结果在硬度测试中尤其突出。该现象可能源自几个影响因素：首先，较低的 Cu 含量时 Cu 原子的固溶可能会替代 Ti 或 Nb 原子，引入晶格畸变并增强合金的硬度，这一过程被称为固溶强化。其次，Cu 含量增加引致的新相的形成或现有晶界结构的变化可能在 2%的 Cu 含量处达到强化效果的顶峰。然而，随着 Cu 含量的继续增加，可能因为 Cu 的过度的固溶或 Cu 富集相的形成而导致硬度的下降。

实验与理论结果之间的差异可能由实验中的多种复杂因素引起，例如微观缺陷、应力状态和温度控制的不同。硬度测试的实验误差也可能对数据准确性产生影响，通常这会通过误差棒在图表上表示。而理论计算是基于理想化模型进行的，可能没有完全考虑到实际材料的非均匀性和缺陷等特征。

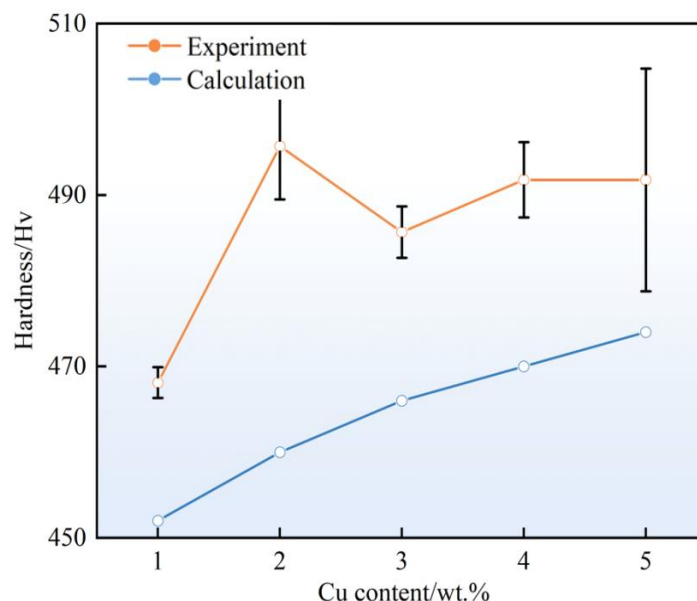


图 6-4 Cu 含量对硬度计算值与实验值的影响

Ti-Nb-Cu 合金的硬度随 Cu 含量的增加而增加，但在达到某一峰值后可能会出现下降趋势。这一趋势可能与 Cu 元素对合金微观结构的影响相关，尤其是当 Cu 元素含量过多时可能会导致硬度降低。在实际实验中，由于实验方法的局限性，可能产生了 α 相，这在相应的 XRD 图谱中也得到了证实，而计算模拟过程中可能只考虑了 β 相的作用。这种实验与计算之间的差异为揭示了微观结构和相变行为对合金硬度的复杂影响，强调了在合金设计过程中综合应用实验与理论计算的重要性。

在 Ti-Nb-Cu 合金的凝固过程中，如图 6-3 (d) 所示：在晶界周围形成了树枝晶，这是由于先结晶的部分含高熔点组元较多，后结晶的部分含低熔点的组元较多，在晶体内部存在着浓度差别，造成了元素偏析。Cu 元素的偏析促进了固/液界面处的组织过冷。根据晶粒细化的相互依存理论，组织过冷区内的“二次”形核可以限制“一次”晶粒的长大，从而导致晶粒细化^[29]。

二元合金的相对晶粒尺寸 (RGS) 值反映出品粒尺寸随溶质浓度和成核剂颗粒效力的相对变化。RGS 可以通过以下方式计算^[77]：

$$RGS = 1 - \left(\frac{mc_0}{mc_0 - \Delta T_n} \right)^{\frac{1}{1-k}} \quad (6-1)$$

式中 ΔT_n 为形核所需的过冷度，对于 β -Ti 合金其值约为 12°C ，所有 Ti-Nb-Cu 合金的过冷度均保持在 12°C 。其他计算数值与公式 4-1 保持一致。

如图 6-5 所示：RGS 值随着 Cu 含量的增加而降低。从图中的趋势可以看出，随着 Cu 含量从 1% 增加到 5%，残留气体饱和度呈现出下降的趋势。整个过程中没有出现任何突变或异常点；下降趋势平稳且一致。这种现象的原因可能包括：Cu 可能影响合金的微观结构或化学环境，导致结构更加紧密，空隙减少，气体残留空间减少，因而残留气体饱和度下降。随着 Cu 百分比的增加，合金的密度可能提高，可用于残留气体的体积减少，导致残留气体饱和度降低。Cu 的加入可能会减少缺陷的数量或改变其性质（如位错、空位或间隙原子），这些缺陷可以捕获气体，因此降低了残留气体饱和度。Cu 和涉及的气体之间可能存在化学亲和力，Cu 可能帮助气体发生反应形成化合物，并从固溶体中逸出，从而减少了残留气体饱和度。RGS 值得降低表明：Cu 含量的增加导致了晶粒尺寸的降低，引入了更多的晶界，位错会在晶界处富集，从而实现细晶强化。

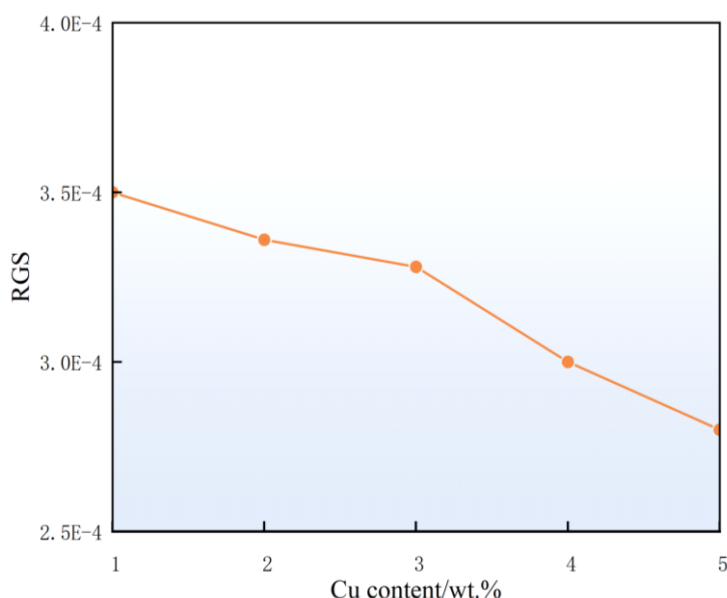


图 6-5 Cu 含量对 RGS 的影响

固溶强化和细晶强化还与马氏体转变温度（ M_s 温度）有关^[78]。根据 Ti-Nb-Cu 平衡相图： M_s 温度随着 Nb 含量的增加而降低，Cu 含量较低时， M_s 温度较高；当先前的 β 相发生滑移时，会形成板条马氏体；随着 Nb 含量的增加， β 相的稳定性和固溶强化效果增强，而 M_s 温度降低，从而抑制了先前 β 相中的滑移，并且不便于孪晶的晶格剪切，从而导致针状马氏体的形成。

如上所述，Cu 含量的增加提高了晶粒细化效率并降低了 RGS 值，从而细化了晶粒尺寸。Cu 含量的增加降低了 M_s 温度，从而促进了针状马氏体的形成。

6.4 Ti-Nb-Cu 合金弹性模量分析

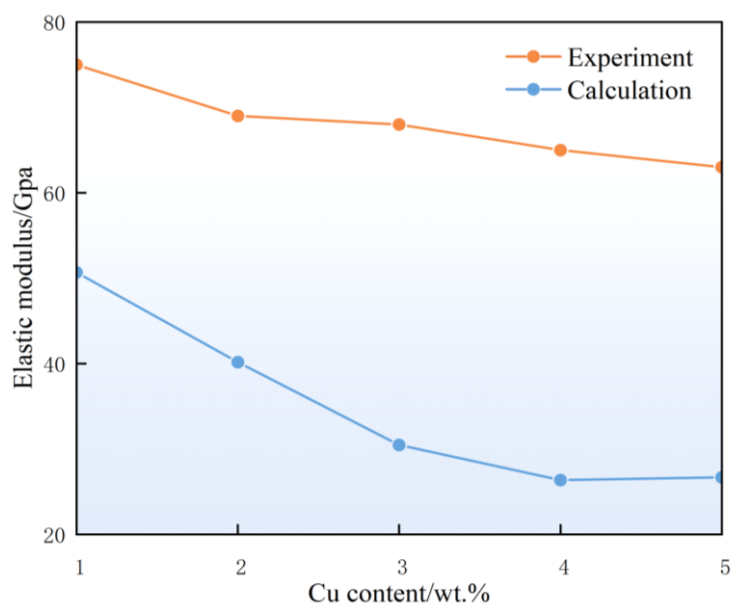


图 6-6 Cu 含量弹性模量计算值和实验值的影响

如图 6-6 所示，实验结果和理论计算都显示了弹性模量随 Cu 含量增加而发生变化的趋势，但具体变化有所不同。对于实验结果，弹性模量在 Cu 含量约为 4wt.% 时达到最小值，实验和计算弹性模量的最小值分别为 63.7Gpa 和 26.39Gpa，随后随着 Cu 含量的增加而趋于平缓。

造成这种现象的原因分析可能包括 Cu 原子可能在 Ti 基合金的晶格中形成固溶体，随着 Cu 含量的增加，晶格畸变增加，可能导致材料的宏观弹性模量降低。Cu 与 Ti 和 Nb 原子在尺寸上的失配可能导致晶格应力，进而影响材料的弹性响应。特定的 Cu 含量可能导致合金中新相的形成 (CuTi_3 、 Cu_2Ti)，这些新的相可能具有不同的弹性特性，进一步影响整体的弹性模量。计算值与实验值之间的差异可能反映了理论模型的局限性。计算通常基于假定和近似，可能无法完全捕捉实验条件下的复杂微观结构变化。

Cu 的原子半径 127pm 略小于 Ti(145pm)和 Nb(143pm)的原子半径。作为取代原子，过饱和的 Cu 原子降低了 Ti 基体的晶格常数和体积。Ti 基体的晶格常数 (L) 和体积几乎随着 Cu 含量的增加而线性减小。如图 6-7 所示：三元合金中的固溶强化效应 ($\Delta\sigma_{ss}$) 是由于晶格坐标相对于理想位置的变化造成的，根据第四章中给出的公式 4-3、4-5、4-6 计算 $\Delta\sigma_{ss}$ 、 $\Delta\sigma_{HP}$ 和 ΔH_{PS} 。

$\Delta\sigma_{ss}$ 显示随着 Cu 含量的增加，硬度持续增加。这表明合金中存在一种强化

机制，可能是由于 Cu 原子被合并到材料的晶格中，引起固溶强化。 $\Delta\sigma_{HP}$ 相对平坦，表明由于这种特定因素或急速变冷导致的硬度变化与 Cu 含量关系不大或者是恒定的。 ΔH_{PS} 显示随着 Cu 含量的增加，合金硬度有所降低，这表明了 Cu 的存在导致软化效应。这可能意味着 Cu 促进了某种相的转变或以某种方式影响了材料，从而降低了硬度，如引入了更软的相或增加了延展性。所有趋势中都没有突变或异常点，这表明 Cu 对硬度的影响是渐进的，不涉及材料微观结构或性质的突然转变。

固溶强化占主体导致了发生这样的现象，Cu 原子取代合金晶格中的原子可能导致晶格畸变，阻碍位错移动，从而增加硬度。橙色线条表明热处理相关的硬度变化并不受 Cu 含量的显著影响，表明可能已经优化了不同 Cu 含量范围内的热处理参数。灰色线条的下降趋势可能是由于 Cu 诱导了比基体更软或更延展的相，或者可能是退火效应导致晶格松弛。

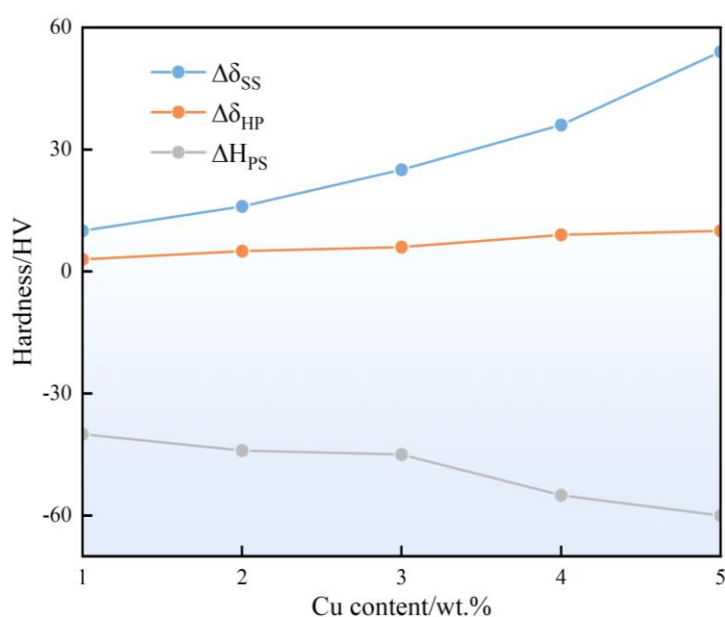


图 6-7 Cu 含量对强化效应的影响

6.5 Ti-Nb-Cu 合金摩擦磨损性能分析

如图 6-8 所示，该图显示了材料的平均摩擦系数（COF）随不同 Cu 含量（从 1%到 5%）的变化。在最低 Cu 含量（1%）时观察到最高的平均 COF，数值为 0.358。与未加 Cu 的 Ti-Nb 相当，这个可能是实验的局限性导致的元素富集现象。Cu 含量增加到 2%时，平均 COF 显著下降到 0.335。当 Cu 含量为 3%

时, COF 进一步下降, 达到系列中的最低值 0.317。在 Cu 含量为 4% 时, COF 略有上升至 0.31, 而在 Cu 含量为 5% 时, COF 又略有上升至 0.321。造成这样的磨损率存在诸多原因: 随着 Cu 含量的增加, 摩擦系数最初的下降可能是由于 Cu 在合金中提供的润滑效应, 这可能是因为 Cu 的剪切强度较基体金属低。在 3% 的 Cu 含量时, 合金的组成可能在实现硬度与延展性平衡方面达到最佳, 导致了最低的 COF。在 4% 和 5% 的 Cu 含量时 COF 的增加可能表明, 超出最佳点后, 进一步添加 Cu 不再有助于润滑, 甚至可能导致凸点之间的相互作用增加, 从而增加摩擦。在更高的 Cu 百分比下 COF 的增加可能是由于微观结构的变化, 这些变化可能增加了表面粗糙度或改变了表面相互作用, 导致更高的 COF。

这一分析表明, Cu 含量与摩擦行为之间的关系并非线性, 可能存在一个最佳 Cu 含量, 可以在这一材料体系中最小化 COF。理解不同 Cu 含量变化下的微观结构变化对于进一步解释观察到的趋势至关重要。

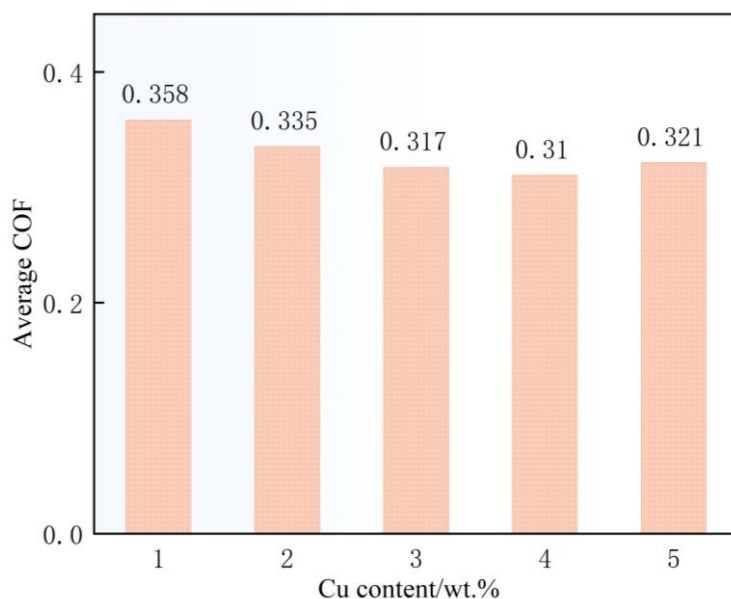


图 6-8 Ti-Nb-Cu 合金平均磨损率 COF

如图 6-9 所示, 该图采用平光干涉仪采取, 展现的是不同 Cu 含量下的三位磨损形貌, 图 6-9 (a)、(b) 和 (e) 中磨痕部分呈现蓝色, 说明了该区域的磨损量较小, 而 6-9 (c) 和 (e) 图中的磨痕的位置呈现红色表示在该特定的 Cu 含量下合金表现出不同的磨损特性。这与磨损量相互关联, 侧面应证了 Cu 的加入能够大大提高 Ti 合金的耐磨性能。造成添加 Cu 能够提高耐磨性有以下几个可能的原因: Cu 元素的硬度本来就是大于 Ti 和 Nb, Cu 含量的增加会影响合金的硬度, 从而影响其抗磨损能力。通常, 硬度较高的合金会有更小的磨损深度。

Cu 的添加可能引起固溶强化或新相的形成，这可能会改变合金的磨损行为在磨损过程中，不均匀的微观结构可能导致应力集中，在特定区域产生更深的磨损。Cu 的某些含量可能改善了合金的润滑特性，减少磨损。

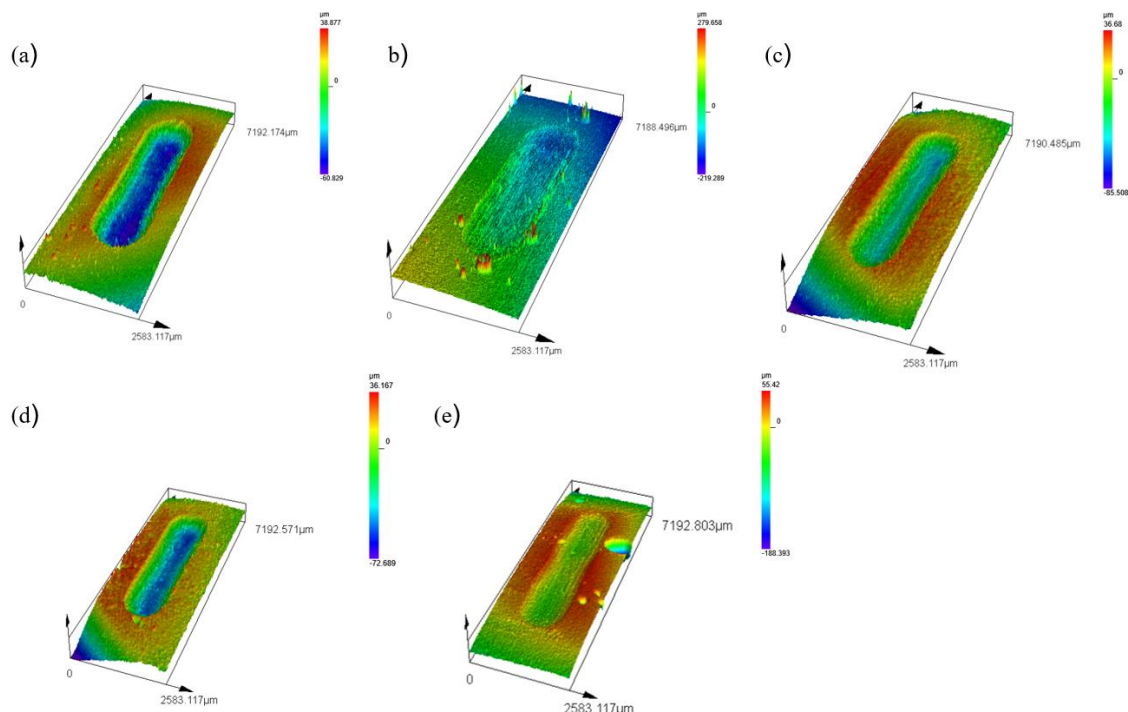


图 6-9 磨损三维形貌: (a)Ti-20-Cu; (b) Ti-20-2Cu; (c) Ti-20-3Cu;
(d) Ti-20-4Cu; (e) Ti-20-5Cu

6.6 本章小结

采用激光定向能量沉积工艺制备了不同 Nb 含量的 Ti-20Nb-xCu (x=1, 2, 3, 4, 5) 合金，并通过实验和计算研究了其显微组织和性能。可以得出以下结论：

(1) 随着 Cu 含量的增加，Ti-Nb 合金的 β 相特征峰强度经历显著变化。Cu 含量在 1% 时 β 相占优势，而在 2% 和 3% 时 β 相峰值强度有所减弱，暗示 Cu 可能引起晶格畸变或促成新相的形成。当 Cu 含量达到 4% 和 5% 时， β 相峰值强度增强，表明在这些比例下合金相稳定性增强。

(2) 所有 Ti-20Nb-xCu 合金的显微组织都显示等轴晶尺寸随 Cu 含量增加而减小，晶体结构细化。合金中的 Cu 作为 β 相的稳定剂，促进晶粒尺寸的均匀化和晶体驱动力的强化。

(3) 硬度实验值在 Cu 含量 2% 时达到峰值后，有所下降。这可能是由固溶

强化、新相形成和 Cu 添加引起的晶格畸变所致。

(4) 平均摩擦系数(COF)在 1%Cu 含量时最高,随着 Cu 含量增加至 3%,COF 降至最低,之后略有上升。Cu 含量的变化影响合金的润滑特性和硬度,进而影响磨损率。

(5) 磨损形貌图显示 Cu 含量不同的 Ti 合金的磨痕有不同的深度和颜色变化,这反映了 Cu 含量变化提高了合金耐磨性。

第 7 章 结论与展望

7.1 结论

采用激光定向能量沉积工艺制备了不同 Nb 含量的 Ti-xNb (x=10, 15, 20, 25, 30) 合金和 Ti-20Nb-xCu (x=1, 2, 3, 4, 5) 合金并通过实验和计算研究了其显微组织和性能。可以得出以下结论:

(1) Nb 含量的增加降低了形成能和内聚能, 从而稳定了 β 相。Nb 含量的增加提高了晶粒细化效率并降低了 RGS 值, 从而细化了晶粒尺寸。Nb 含量的增加降低了 M_s 温度, 抑制了早期 β 相的滑移, 从而促进了针状马氏体的形成。

(2) 固溶强化与细晶强化效应有助于提高硬度和耐磨性能, 而 β 相软化效应则随着 Nb 含量的增加而降低。

(3) 随着 Cu 含量的增加, Ti-Nb 合金的 β 相特征峰强度经历显著变化。Cu 含量在 1% 时 β 相占优势, 而在 2% 和 3% 时 β 相峰值强度有所减弱, 暗示 Cu 可能引起晶格畸变或促成新相的形成。当 Cu 含量达到 4% 和 5% 时, β 相峰强度逐渐增强, 表明在这些比例下合金相稳定性增强。

(4) 所有 Ti-20Nb-xCu 合金的显微组织都显示等轴晶尺寸随 Cu 含量增加而减小, 晶体结构细化。合金中的 Cu 作为 β 相的稳定剂, 促进晶粒尺寸的均匀化和晶体驱动力的强化。

(5) 硬度实验值在 Cu 含量 2% 时达到峰值后, 有所下降。这可能是由固溶强化、新相形成和 Cu 添加引起的晶格畸变所致。

(6) 平均摩擦系数(COF)在 1%Cu 含量时最高, 随着 Cu 含量增加至 3%, COF 降至最低, 之后略有上升。Cu 含量的变化影响合金的润滑特性和硬度, 进而影响磨损率。

(7) 磨损形貌图显示 Cu 含量不同的 Ti 合金的磨痕有不同的深度和颜色变化, 这反映了 Cu 含量变化提高了合金耐磨性。

7.2 展望

在生物医用 Ti 合金领域，关键的研究目标是增强其生物和力学相容性，尤其是针对 Ti-Nb-Cu 基 β -Ti 合金，该系列合金在医疗植入领域显示了极大的应用前景。尽管如此，传统的设计和制备技术往往难以兼顾实现合金的低弹性模数与高强度。目前，只有少数 β -Ti 合金在临床上得到应用。因此，研究的重点是进一步降低 β -Ti 合金的弹性模数，同时提升其抗拉强度、疲劳耐受性和其他综合性能，以推动其在医疗行业的应用普及。建议着重研究以下领域：

（1）开展 Ti 合金的设计和制造技术研究，旨在同时达到高强度和低弹性模数的目标，开发新的合金成分与性能调节策略。详细分析 β 相纯 Ti 合金与 $\alpha+\beta$ 两相 Ti 合金的微观结构对其弹性模数、屈服强度以及耐磨和疲劳性能的影响，探究不同相的结构和稳定性对合金力学行为的具体作用。此外，考虑研究多孔材料的应用，通过加入造孔剂形成的多孔试样，可能在维持所需强度的同时，实现减小弹性模数的效果。

（2）通过计算材料科学，尤其是第一性原理计算和相图计算，可以预测合金的相稳定性和力学性能，从而指导合金的设计。本文由于建模方式的限制，其精度较差，后续可以采用原子替换的建模方法，基于更高精度的计算方法，可以更好地研究 Nb 和 Cu 含量对合金弹性模量、强度和耐蚀性等性能的影响，实现性能的定制化。

（3）现阶段 β -Ti 合金没有广泛应用的另一个重要原因是由于材料成本和制造成本的限制，合金植入物当前的成本非常高昂，对于普通家庭来说是一笔很大的支出，因此，后续的研究可以考虑 Fe、Zr 等相对廉价的材料，较低的制造成本能够降低终端的价格，才能做到广泛应用。

Ti-Nb-Cu 基的 β -Ti 合金在医用材料领域展现出极大的潜力，特别是在医疗植入物的应用上。这类合金结合了优异的生物相容性、适宜的弹性模量，以及可调节的力学性能，使其成为未来医疗器械和植入物材料研究的重点。

参考文献

- [1] 韦凤贵,杨剑冰,谭翔云,等.Ti-Sn-HA 骨科材料的发展现状[J].热加工工艺,2023,52(08):1-5+11.
- [2] 陆东兴.Ti-Nb-Sn 牙科合金的腐蚀及磨损性能研究[D].江南大学,2023.
- [3] 陈岚.医用钛表面纳米结构及功能元素的免疫应答研究[D].中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所),2020.
- [4] 白玲,丁紫阳.生物医用材料 Ti6Al4V 的研究进展[J].中原工学院学报,2022,33(02):24-27.
- [5] 郭伶俐.生物医用材料表面功能化涂层的构建及其抗菌/抗污性能研究[D].西南大学,2021.
- [6] 武静文,罗彦凤,杨柳,等.运用电感耦合等离子体原子发射光谱法进行生物医用钽和钛材料的成分分析[J].医疗装备,2021,34(19):44-47+50.
- [7] 吴昊澎.钛表面铜核—碳壳纳米颗粒复合涂层的成骨表达和抗菌特性研究[D].中国医科大学,2023.
- [8] 周海兰.多孔表层 Ti2448 种植体在颌骨内应力分布的研究[D].遵义医科大学,2021.
- [9] 李研,徐翠香,黄晓燕,等.抗菌钛合金 Ti24Nb4Zr8Sn-8Cu 抗菌性能及生物相容性初步评价[J].药物生物技术,2023,30(05):455-458.
- [10] 张朔.新型可降解生物医用锌合金的制备与性能研究[D].河北工业大学,2022.
- [11] 陈希鹏.3D 打印负载盐酸万古霉素的 PGCL+Ti₃C₂ 多功能支架在急性感染性骨缺损治疗中的实验研究[D].吉林大学,2023.
- [12] 崔振铎,朱家民,姜辉,等.Ti 及钛合金表面改性在生物医用领域的研究进展[J].金属学报,2022,58(07):837-856.
- [13] 张天馨,岳颖,于继洋,等.航空航天用高温钛合金及钛基 (Ti-Al) 材料研究概况及应用[C].中国金属学会.第十四届中国钢铁年会论文集—10.先进钢铁材料与应用.鞍钢集团北京研究院有限公司钒钛研究院;成都先进金属材料产业技术研究院股份有限公司;;2023:6.
- [14] 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.
- [15] Guo S , Zhang J , Shang Y ,et al.A novel metastable β -type Zr-12Nb-4Sn alloy with low Young's modulus and low magnetic susceptibility[J].Journal of Alloys & Compounds, 2018:S0925838818305292.
- [16] López Pavón, Luis, Kim H Y , Hosoda H ,et al.Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn alloys[J].Scripta Materialia, 2015, 95:46-49.
- [17] Zhentao Y , Lian Z , Lijuan L ,et al.Process, Microstructure, Properties of Newly Developed β -Type Biomedical Titanium Alloy TLM[J].Chinese Journal of Rare Metals, 2006.
- [18] Minghua Z , Zhentao Y , Lian Z ,et al.Evaluation on biocompatibility of beta-type titanium alloys[J].RARE METAL MATERIALS AND ENGINEERING, 2007, 36(10):1815-1819.

- [19] Li S J , Zhang Y W , Sun B B ,et al.Thermal stability and mechanical properties of nanostructured Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn alloy[J].Materials Science & Engineering A, 2008, 480(1-2):101-108.
- [20] Wang Y , Gao J , Wu H ,et al.Strain glass transition in a multifunctional β -type Ti alloy[J].Scientific Reports,2023.
- [21] Akahori, Toshikazu, Niinomi, et al. OS7(2)-5(OS07W0142) Fatigue Characteristics of Low Rigidity Titanium Alloy, Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, for Biomedical Applications[J].Abstracts of ATEM International Conference on Advanced Technology in Experimental Mechanics Asian Conference on Experimental Mechanics, 2003.
- [22] Ferrandini P L , Cardoso F F , Souza S A ,et al.Aging response of the Ti-35Nb-7Zr-5Ta and Ti-35Nb-7Ta alloys[J].Journal of Alloys & Compounds, 2007, 433(1-2): 207-210.
- [23] Wang K , Gustavson L , Dumbleton J ,et al.The characterization of Ti-12Mo-6Zr-2Fe- a new biocompatible titanium alloy developed for surgical implants[J].Beta Titanium Alloys in the S, 1993.
- [24] Li H , Lei T , Zhao J ,et al.Production of Ti-13Nb-13Zr Alloy by Powder Metallurgy (P/M) via Sintering Hydrides[J].Advanced Manufacturing Processes, 2014, 3 1(6):719-724.
- [25] Miao N , Sa B , Zhou J ,et al.Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta₃B₄-type structure: A class of hard and refractory materials[J].Elsevier, 2011(4).
- [26] Byeong-Joo, Lee. Thermodynamic assessment of the Fe-Nb-Ti-C-N system[J].Metallurgical & Materials Transactions A, 2001.
- [27] Luke C A , Taggart R , Polonis D H .Electronic factors and the metastable constitution of quenched alloys based on titanium and zirconium[J].Journal of Nuclear Materials, 1965, 16(1):7-18.
- [28] B Y Z A , A K C , A S H ,et al.Fabrication of high strength, antibacterial and biocompatible Ti-5Mo-5Ag alloy for medical and surgical implant applications[J].Materials Science and Engineering: C, 106[2024-05-24].
- [29] Azmat A , Tufail M , Chandio A D .Synthesis and Characterization of Ti-Sn Alloy for Orthopedic Application[J].Materials (Basel, Switzerland), 2021, 14(24).
- [30] Stepanovska J , Roman Matějka, Rosina J ,et al.Treatments for enhancing the biocompatibility of titanium implants. A review[J].Biomedical papers of the Medical Faculty of the University Palacky, Olomouc, Czechoslovakia, 2020, 164(1):23-33.
- [31] Barberi J , Spriano S .Titanium and Protein Adsorption: An Overview of Mechanisms and Effects of Surface Features[J].Materials, 2021, 14(7):1590.
- [32] Banerjee D , Williams J C .Perspectives on Titanium Science and Technology[J].Acta Materialia, 2013, 61.
- [33] Alabort E , Tang Y T , Barba D ,et al.Alloys-by-design: A low-modulus titanium alloy for additively manufactured biomedical implants[J].Acta materialia, 2022(29-).
- [34] Nouri A , Shirvan A R , Li Y ,et al.Additive manufacturing of metallic and polymeric load-bearing biomaterials using laser powder bed fusion: A review[J].Journal of Materials Science and Technology -Shenyang-, 2021, 94.

- [35] Diefenbeck, M.Schrader, C.Gras, F.Mueckley, T.Schmidt, J.Zankovych, S.Bossert, J.Jandt, K. D.Voelpel, A.Sigusch, B. W.Schubert, H.Bischoff, S.Pfister, W.Edel, B.Faucon, M.Finger, U.Gentamicin coating of plasma chemical oxidized titanium alloy prevents implant-related osteomyelitis in rats[J].Biomaterials, 2016, 101.
- [36] Komisar V , Robinovitch S N .The Role of Fall Biomechanics in the Cause and Prevention of Bone Fractures in Older Adults[J].Current Osteoporosis Reports, 2021.
- [37] Alibhai S M H , Gogov S , Allibhai Z .Long-term side effects of androgen deprivation therapy in men with non-metastatic prostate cancer: A systematic literature review[J].Critical Reviews in Oncology/Hematology, 2007, 60(3):201-215.
- [38] Cong,Peng,Shuyuan,et al.Effect of annealing temperature on mechanical and antibacterial properties of Cu-bearing titanium alloy and its preliminary study of antibacterial mechanism.[J].Materials science & engineering. C, Materials for biological applications, 2018.DOI:10.1016/j.msec.2018.08.018.
- [39] Walter N , Rupp M , Lang S ,et al.The epidemiology of fracture-related infections in Germany[J].Scientific Reports, 2021, 11(1).
- [40] 李佐臣, 张春宝. 外科植入物用新型 TAMZ 合金的生物学性能(II)[J]. Ti 工业进展, 2001(05):37-40.
- [41] 王玺涵, 李述军, 贾明途, 等. 多孔医用 Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金的制备和力学性能[J].材料研究学报, 2010,24(04):378-382.
- [42] A Y F , A J W , B W X A ,et al.Microstructure evolution and mechanical properties of Ti-8Nb-2Fe-0.2O alloy with high elastic admissible strain for orthopedic implant applications - ScienceDirect[J].Progress in Natural Science: Materials International, 2020, 30(1):100-105.
- [43] Jeong H D J , Lee J S R , McNickle D ,et al.Suggestions of efficient self-similar generators[J].Simulation Modelling Practice and Theory, 2007, 15(3):328-353.
- [44] Crystal Structure, Transformation Strain, and Superelastic Property of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta Alloys[J].Shape Memory & Superelasticity, 2015, 1(2):107-116.
- [45] Al-Zain Y , Kim H Y , Hosoda H ,et al.Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys[J].Acta Materialia, 2010, 58(12):4212-4223.
- [46] Shi A , Cai D , Hu J ,et al.Development of a low elastic modulus and antibacterial Ti-13Nb-13Zr-5Cu titanium alloy by microstructure controlling[J].Materials Science and Engineering C, 2021, 126(5):112116.
- [47] Matsumoto H , Watanabe S , Hanada S .Beta TiNbSn Alloys with Low Young's Modulus and High Strength[J].Materials Transactions, 2005, 46(5):1070-1078.
- [48] Guo S , Meng Q , Cheng X ,et al.Microstructural evolution and mechanical behavior of metastable β -type Ti - 30Nb - 1Mo - 4Sn alloy with low modulus and high strength[J].自然科学进展: 英文版, 2015(5):5.
- [49] Li Q , Ma G , Li J ,et al.Development of low-Young's modulus Ti-Nb-based alloys with Cr addition[J].Journal of Materials Science, 2019.
- [50] Nag S , Banerjee R .Fundamentals of Medical Implant Materials[J]. 2012.
- [51] Mitsuo,Niinomi,Tomokazu,et al.Development of Low Rigidity β -type Titanium Alloy for Biomedical Applications[J].MATERIALS TRANSACTIONS, 2002, 43(12):2970-2977.

- [52] T. Saito. Multifunctional Alloys Obtained via a Dislocation-Free Plastic Deformation Mechanism[J]. Science, 2003.
- [53] Mavros N, Larimian T, Esquivel J, et al. Spark plasma sintering of low modulus titanium-niobium-tantalum-zirconium (TNTZ) alloy for biomedical applications[J]. Materials & Design, 2019, 183:108163-.
- [54] Lu Z, Zhang C, Fang R, et al. Microstructure evolution and corrosion behavior of the novel maraging stainless steel manufactured by selective laser melting[J]. Materials Characterization, 2022:190.
- [55] Shi A, Cai D, Hu J, et al. Development of a low elastic modulus and antibacterial Ti-13Nb-13Zr-5Cu titanium alloy by microstructure controlling[J]. Materials Science and Engineering C, 2021, 126(5):112116.
- [56] Cai D, Zhao X, Yang L, et al. A novel biomedical titanium alloy with high antibacterial property and low elastic modulus[J]. Journal of Materials Science and Technology -Shenyang-, 2021, 81.
- [57] Cui S, Liu S, Nie 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]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 908:164639-.
- [58] 郭婷婷. 搅拌铸造 Ti_p-GW83 镁基复合材料微观组织与力学性能研究[D]. 沈阳工业大学, 2023.
- [59] 廖益龙. 微波烧结技术在 Ti 基复合材料制备中应用研究[J]. 科学技术创新, 2021, (26):71-73.
- [60] 常浩东. Mo 添加对激光粉末床熔融 Ti6Al4V 合金组织性能的影响[D]. 山东大学, 2023.
- [61] 曹鹏, 王守勇, 郝建洁, 等. 激光定向能量沉积工艺对 Mo 涂层裂纹及耐磨性的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2023, 46(05):27-33.
- [62] 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[J]. Computational Materials Science, 2017, 140:121-139.
- [63] You L, Song X. First principles study of low Young's modulus Ti-Nb-Zr alloy system[J]. Materials Letters, 2012, 80(none):165-167.
- [64] Madigoe M N, Modiba R, Cornish L. Use of first principles and Thermo-Calc to identify potential low elastic modulus titanium-based alloys for biomedical applications[J]. Suid-Afrikaanse Tydskrif vir Natuurwetenskap en Tegnologie, 2022.
- [65] Ikehata H, Nagasako N, Furuta T, et al. First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys[J]. Physical Review B, 2004, 70(17):3352-3359.
- [66] 朱建国 郑文琛 郑家贵. 固体物理学[M]. 科学出版社, 2005.
- [67] 张兴广, 孙琨, 张猛, 等. Fe-Cr-Ni 合金中点缺陷形成及相互作用的第一性原理研究[J]. 原子与分子物理学报, 2020, 37(05):783-790.
- [68] 茹金豆, 马瑞, 万明攀, 等. BCC 结构 TiCrTaV 合金的电子结构和力学性能的第一性原理计算[J]. 原子与分子物理学报, 2023, 40(01):127-133.
- [69] Yue Q, Shao Z, Chang S, et al. Adsorption of gas molecules on monolayer MoS₂ and effect of applied electric field[J]. Nanoscale research letters, 2013, 8(1):425.
- [70] Wang Z, Fang Q, Li J, et al. Effect of lattice distortion on solid solution strength

- ning of BCC high-entropy alloys[J].材料科学技术: 英文版, 2018, 34(2):6.
- [71] Liu Z , Welsch G .Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys[J].Metallurgical Transactions A, 1988, 19(3): 527-542.
- [72] A A I , B P V , A J U ,et al.Refined grain formation behavior and strengthening mechanism of α -titanium with nitrogen fabricated by selective laser melting - ScienceDirect[J].Additive Manufacturing, 36[2024-05-24].
- [73] Toda-Caraballo,I.A general formulation for solid solution hardening effect in multicomponent alloys[J].Scripta Materialia, 2017, 127(Complete):113-117.
- [74] Katti D R , Sharma A , Ambre A H ,et al.Molecular interactions in biomineralized hydroxyapatite amino acid modified nanoclay: In silico design of bone biomaterials[J].Materials Science & Engineering C, 2015, 46:207-217.
- [75] Revathi A ,Alba Dalmau Borrás, Muoz A I ,et al.Degradation mechanisms and future challenges of titanium and its alloys for dental implant applications in oral environment[J].Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017, 76:1354-1368.
- [76] Alabort E , Tang Y T , Barba D ,et al.Alloys-by-design: A low-modulus titanium alloy for additively manufactured biomedical implants[J].Acta materialia, 2022(229-).
- [77] Xiqun M A , Zhentao Y U , Jinlong N ,et al.Design and Application Progress of Novel Titanium Alloys for Biomedical Application[J].Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2018.
- [78] Li H , Lei T , Zhao J ,et al.Production of Ti–13Nb–13Zr Alloy by Powder Metallurgy (P/M) via Sintering Hydrides[J].Advanced Manufacturing Processes, 2014, 31(6):719-724.

攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参加项目

[1] 吴文专, 戴思超, 疏达. 基于第一性原理计算高温下 CoCrCuNi 中熵合金结构及性能[J]. 安徽工程学报, 2024.

[2] 刘恩智, 汤勇, 吴文专. 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, 2024.

[3] 吴文专. 第二届增材制造技术高峰论坛论文汇报宣讲, 论文一等奖

[4] Wenzhuan Wu, Da Shu. Investigation of Microstructure and Properties of Laser-Deposited Ti-Nb Biomedical Materials (SCI 三区, 在投)

致谢

硕士论文的顺利完成预示着三年研究生生活即将结束，也为在安工程的人生生活画上了圆满的句号。三年的时间，看似时间很长，经历了太多事情后，又觉得时间好短，转瞬即逝大家都已经要分开。还记得拿到录取通知书的欣喜，进入安工程学习生活的期待，紧张学习的忙里偷闲，学术创作的绞尽脑汁。时光如水流逝，又要踏上新的征程。

研究生生涯毕业之际，首先，要感谢的导师疏达教授，课题从选题、立题到论文撰写都凝结了他的心血和智慧的结晶，在导师的耐心指导和帮助下，论文得以顺利完成。在读研这三年里，导师给创造了良好的学习和研究环境，并在生活上，思想上给予很多帮助，表示由衷的感谢！

其次要感谢在贵州大学的张大斌教授，在研二研三的两年时间里，到贵州大学进行实验和学习，张老师无论是学术上还是生活上都给予了无微不至的关心，对他的帮助表示深切的感谢！

此外，要感谢远在日本的吴东升老师、贵州大学的曹阳老师、课题组王建彬老师、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。

同时，感谢课题组的司武东、戴思超、赵垒、李维汉师兄，同门汤勇、刘恩智同学，李永昆、刘少辉、王宜红师弟以及在贵州大学的刘鹏飞、马宗鹏、张记杨、黄佳瑜、雷朝娇、胡卓涛同学在学习过程中的帮助和关怀。

最后，很感谢的父母和姐姐，三年来陪伴在一起的室友欧阳俊祎、高传康、张文轩和亲朋好友对的关怀和帮助，是你们一直以来对的包容和支持让顺利度过了三年美好的研究生生活。

祝大家人生有梦，各自精彩！

吴文专
安徽工程大学

尚德敏学 唯实惟新

