

NbTaTiZr 系多组元合金骨科植入物材料力学性能的第一性原理计算

陈怀昊^{1,2}, 邓林红¹, 王立哲³, 吴长军¹, 潘志刚⁴

(1. 常州大学, 江苏 常州 213164)

(2. 沙洲职业工学院, 江苏 张家港 215600)

(3. 江苏城乡建设职业学院, 江苏 常州 213147)

(4. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 基于第一性原理密度泛函理论, 结合广义梯度近似(GGA), 对采用虚拟晶格近似(VCA)法建立的 NbTaTiZr 系体心立方结构模型, 进行结构性质、弹性性质、各向异性以及硬度和耐磨性的计算, 并结合骨科植入物材料的力学性能指标对计算结果进行了讨论。结果表明, Nb、Ta 元素可以提高材料的延展性和金属键特性。Ti 元素含量的增加有利于多组元合金杨氏模量和剪切模量的降低, 显著提高合金的塑性, 但考虑到泊松比与天然骨的匹配, 应该严格控制 Ti 的含量。Ta、Nb、Zr、Ti 对合金各向异性的影响依次增强。NbTa_{1.4}TiZr 合金的泊松比与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)人工髋关节相当, 最接近人体皮质骨的显微硬度。

关键词: 多组元合金; 骨科植入物; 力学性能; 第一性原理

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-3949-08

长期以来, 金属材料以其优异的力学性能和成型性能, 一直是医疗领域中, 特别是骨科植入物的关键材料^[1-4]。研究人员对此进行了大量的研究, 制备了各种骨科植入物金属材料, 但仍然无法得到同时具备高强度、低弹性模量、耐磨性优异以及生物相容性良好的材料^[5]。美国最早在 Ti 合金中增加了无毒低模量以及不引起过敏等良好的生物相容性的金属元素 Nb、Ta、Zr^[6]。Ti₁₃Nb₁₃Zr 是第 1 个被列入国际医用标准的医用钛合金材料^[7], Niinomi^[6,8,9]等最早研制开发了弹性模量较低的生物医用 NbTaTiZr(TNTZ)亚稳定 β 合金, 此后生物医用材料绝大多数是基于 TNTZ 系多组元合金进行研究^[10]。郝玉琳^[11]等发现 Ti₂₉Nb₁₃Ta_{4.6}Zr 合金在 β 相区低温时效(400 °C 以下)可使该合金杨氏模量低至 60 GPa。日本科研人员开发出弹性模量为 55 GPa 的亚稳态 β 钛合金 Ti₂₉Nb₁₃Ta_{4.6}Zr, 并以 TNTZ 为基础, 通过改变合金元素及其成分以降低成本, 应用于生物医学领域^[12,13]。Motallebzadeh 等^[14]以 TNTZ 为基础, 制备出 TiZrTaHfNb 和 Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5} 高熵合金(HEA)的耐磨性能、耐腐蚀性能均优于 CoCrMo 合金, 甚至是应用于航空航天领域的 Ti6Al4V

合金, 认为是很有应用前景的医用金属材料。骨科植入物 TiNbTaZrMo HEA 受合金化的影响, 杨氏模量高达 133~161 GPa, 但耐腐蚀性可以与 Ti6Al4V 合金相媲美, 耐磨性能优于 316L SS 和 CoCrMo 合金^[15]。Xu 等人^[16]通过控制轧制程度改变 Ti-Nb-Ta-Zr-Fe 的变形机制得到较低弹性模量的同时, 获得较高的强度和一定的塑性。李伯琼^[17]等还采用烧结工艺, 并通过控制烧结温度和时间, 改变 Ti-35Nb-7Zr-5Ta 合金中微观结构以得到与松质骨接近的弹性模量。

NbTaTiZr 系多组元合金高熔点^[14]、价格昂贵以及制备过程中成分难以控制的特征, 使得很多文献仅对基于 NbTaTiZr 系多组元高熵合金某个特定成分进行微观结构、相的组成以及机械性能的研究^[11,18,19]。随着计算机计算水平和性能的提高, 可以基于第一性原理(DFT)研究添加元素含量的变化对晶体结构和力学性能的影响^[20,21], 并对多组元合金的结构稳定性和力学性能进行合理的预测。建立模型的常用方法有特殊的准无序超胞法(SQS)、团簇扩展法(CE)、相干势法(CPA)和虚拟晶体近似法(VCA)。SQS 采用动力学蒙特卡洛和遗传算法, 构建多组元合金的固溶体无序超胞

收稿日期: 2021-03-05

基金项目: 国家自然科学基金(11532003, 31670950)

作者简介: 陈怀昊, 男, 1987 年生, 博士生, 讲师, 常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164, E-mail: chayewhy@126.com

模型, 利用 DFT 进行电子结构、力学性能等方面的计算, 可以很好地预测材料的性能; 但超胞模型中包含的大量的原子, 会使得计算机消耗的内存和计算时间呈指数式增加, 增加了计算成本。团簇扩展(CE)^[22]方法可以描述多分量系统的短期阶数, 计算量很大, 文献报道中很少见到 CE 方法在多组元体系中的应用。CPA 是一种平均场方法, 与精确的松模轨道(EMTO)方法相结合, 利用第一性原理, 可以计算任意成分下随机合金的晶格参数、体积模量、混合焓^[23]。VCA 法对各元素原子核周围的电子势进行简化, 在赝势层按一定比例进行混合^[24], 因不考虑原子间成键距离和电荷数上的局部差异, 适用于化学性质近似元素组成的合金^[25-27]; 文献[28,29]表明, VCA 法可以很可靠地用于高熔点元素的研究; 该方法和 CPA 方法一样, 不考虑晶格畸变对材料性能的影响。

本研究采用 Materials Studio 软件, 考虑到 Nb、Ta、Ti、Zr 4 种元素化学性质相近, 建立 NbTaTiZr 系多组元合金虚拟晶体近似(VCA)模型^[26], 利用 CASTEP 模块对晶体模型的弹性常数进行第一性原理计算, 研究其力学性能随不同组元成分的变化趋势, 为 NbTaTiZr 系多组元合金为基础的医用高熵合金材料的设计与制备提供理论依据。

1 建立模型

建立 NbTaTiZr 系多组元合金的晶体结构 VCA 模型, 首先需要结合具体的参数以及相应的经验公式对合金晶体结构的类型进行判定。

NbTaTiZr 系多组元合金由 4 种元素以不同的含量组成, 4 种元素的具体参数^[15]如表 1 所示。由文献[30-32]给出的式(1)~式(4), 对 NbTaTiZr 系合金的 VEC、 δ 和 λ 进行计算, 具体数值如表 2 所示。根据 Guo 等提出 bcc 结构多组元合金的电子浓度 VEC 应该不大于 6.8^[30,33], Zhang 给出无序固溶体结构多组元合金的原

表 1 Nb、Ta、Ti、Zr 4 种元素参数

Table 1 Four element parameters of Nb, Ta, Ti and Zr

Element	r_i/nm	VEC	E/GPa	ν	B/GPa	G/GPa
Nb	0.1429	5	105	0.4	170	38
Ta	0.1430	5	186	0.3	200	69
Ti	0.1418	4	116	0.3	110	44
Zr	0.1551	4	68	0.3	75.4	33

子尺寸差 δ 小于 6.6%^[31]的判定标准; 以及 Wang 基于原子随机排列的多组元合金体系总结出固溶体形成的必要条件: 原子分配系数 λ 小于 1.175^[32]。得出这 4 种元素在不同摩尔浓度下的 NbTaTiZr 系多组元合金均为 bcc 单相固溶体结构。因此可采用虚拟晶格近似法(VCA)构建出 NbTaTiZr 系合金的 bcc 晶体结构模型。

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i \text{VEC}_i \tag{1}$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i \tag{2}$$

$$\lambda = \omega_s / \omega_l \tag{3}$$

$$\omega_s = 1 - \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}}, \quad \omega_l = 1 - \sqrt{\frac{(r_l + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_l + \bar{r})^2}} \tag{4}$$

其中, c_i 表示元素的摩尔分数, VEC_i 表示元素的价电子数, r_i 表示元素的原子半径, \bar{r} 表示元素的平均原子半径, r_s 表示元素的最小原子半径, r_l 表示元素的最大原子半径。

2 计算方法

本研究在进行体相计算时, 考虑到原子核周围电子密度梯度的变化, 交换—关联函数设置为广义梯度近似(generalized-gradient approximation, GGA)的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)形式; 相对论修正方法

表 2 NbTaTiZr 系合金的 VEC、 δ 和 λ 数值
Table 2 Values of VEC, δ and λ of NbTaTiZr series alloys

x	Nb _x TaTiZr			NbTa _x TiZr			NbTaTi _x Zr			NbTaTiZr _x		
	VEC	$\delta/\%$	λ	VEC	$\delta/\%$	λ	VEC	$\delta/\%$	λ	VEC	$\delta/\%$	λ
1.0	4.5	3.8342	1.112544	4.5	3.8342	1.112544	4.5	3.8342	1.112544	4.5	3.8342	1.112544
1.2	4.52381	3.758	1.112578	4.52381	3.758	1.112578	4.47619	3.8214	1.112624	4.47619	3.9765	1.112394
1.4	4.545455	3.686	1.11261	4.545455	3.686	1.11261	4.454545	3.8033	1.112698	4.454545	4.0802	1.112259
1.6	4.565217	3.6179	1.112638	4.565217	3.6179	1.112638	4.434783	3.7813	1.112765	4.434783	4.1552	1.112135
1.8	4.583333	3.5532	1.112665	4.583333	3.5532	1.112665	4.416667	3.7564	1.112827	4.416667	4.2088	1.112023
2.0	4.6	3.4918	1.112689	4.6	3.4918	1.112689	4.4	3.7293	1.112883	4.4	4.2459	1.111919

选择 Schrödinger，赝势设置为模守恒赝势 (norm-conserving)；经过收敛性测试，平面波截断能为 1100 eV，设置倒格矢空间的布里渊区 Monkhorst-Pack 网格的 k 点为 $15 \times 15 \times 15$ ；自洽收敛条件为总能量小于 5.0×10^{-6} eV/atom，作用在每个原子上的力小于 0.01 eV/Å，最大压力变化小于 0.02 GPa，以及原子最大位移小于 5×10^{-7} nm。每一步自洽计算收敛条件为总能量小于 5.0×10^{-7} eV/atom，最大迭代次数设置为 500。由于处理的是金属体系，采用密度混合法可以用较少的次数获得可靠的收敛，本研究采用默认的 Pulay 混合^[34]。

在以上参数设置条件下，计算具有 bcc 结构的 NbTaTiZrMo 高熵合金 VCA 模型，得出的晶格参数为 0.333 55 nm，与文献[35]给出的实验值 0.325、0.333 nm 相一致。因此，本研究所选取的参数设置比较合理。

3 结果与讨论

3.1 结构性质

植入物材料密度的大小，关系到能否减轻人体负荷量。由于不锈钢材料的密度与人体的硬组织相差较大，导致其力学相容性较差^[36]，使得低密度的钛合金正逐步取代不锈钢，已成为中高端外科植入物的主要原料^[37]。因此，有必要对 NbTaTiZr 系多组元合金进行密度(ρ)和晶格参数的计算。多组元合金的密度计算公式如下：

$$\rho = \frac{\sum_i (N_i M_i)}{N_A a^3} \quad (5)$$

式中， N_i 是第 i 种元素的原子数， M_i 是第 i 种元素的相对原子量， $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ ，为阿伏伽德罗常数， a 为第一性原理几何优化后得出的晶格常数。

图 1 给出了 NbTaTiZr 系多组元合金晶格常数和密度随着 Nb、Ta、Ti、Zr 含量的变化。从图 1a 中可以看出，随着 Nb、Ta、Ti 3 种元素含量的逐渐增加，合金的晶格常数在逐渐减小，而 Zr 的增加却使得合金的晶格常数增大，这是由于 Zr 是这 4 种元素中半径最大的元素。从图 1b 可看出 Nb、Ti、Zr 3 种元素含量的逐渐增加，可以降低 NbTaTiZr 合金的密度，而 Ta 元素含量的增加却使得该合金的密度增大。这是因为 Ta 元素密度高于其他 3 种元素。因此，增加半径较大元素的含量可以使得多组元合金的晶格常数增加，增加密度较大的元素含量可以使得多组元合金的密度增加。

在以 NbTaTiZr 为基础制备轻量化医用高熵合金材料时，可以增加低密度 Ti、Zr 元素的含量，减少高密度 Ta 元素的含量；或者考虑添加其他与天然骨密度

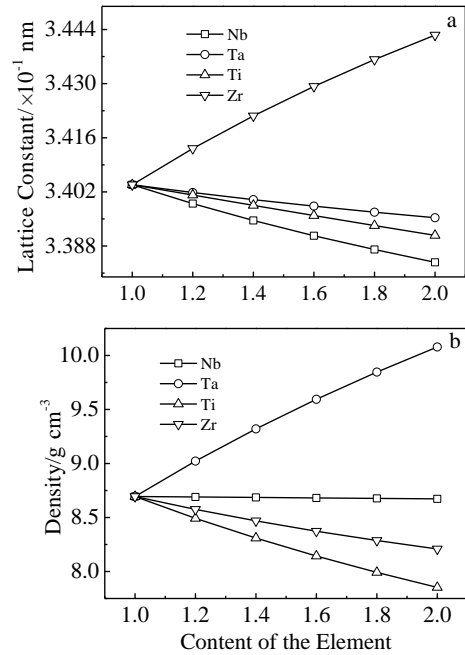


图 1 Nb、Ta、Ti、Zr 含量对晶格常数和密度的影响

Fig.1 Influence of Nb, Ta, Ti, Zr contents on lattice constant (a) and density (b)

相近且易降解的 Mg 等具有良好生物相容性元素；此外还可以借助 3D 打印技术，在保证抗压强度和疲劳性能的同时，引入多孔互通结构^[38]，以降低密度，促进新骨的生长，提高生物相容性^[39,40]。

3.2 弹性性质

材料的弹性性质由弹性常数决定^[41]，根据 bcc 晶体点阵的对称性，独立弹性常数只有 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。表 3 给出了采用第一性原理密度泛函理论计算得出的 NbTaTiZr 系合金弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 以及正方剪切常数 $C_{11}-C_{12}$ 。依据 Nye 提出的立方晶体结构的力学稳定性判定公式^[42]：

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad (6)$$

得出 NbTaTiZr 系合金是力学性能稳定的 bcc 晶体结构。

由于 NbTaTiZr 系多组元合金存在各向异性，3 种独立参数变化均不相同。 C_{11} 随着 Nb、Ta 含量的增加而升高，但随着 Ti、Zr 含量的增加而降低； C_{44} 随着 Nb、Ta 含量的增加而降低，但随着 Ti、Zr 含量的增加而升高； C_{12} 随 4 种金属元素含量的增加变化不大。正方剪切常数 $C_{11}-C_{12}$ 可以衡量无序固溶体合金的稳定性^[43]。Nb、Ta 含量的增加使得该多组元合金稳定性先增加后降低，Ti、Zr 元素的增加使得无序固溶体合金稳定性降低。

材料的延展性和脆性可以用柯西压力($C_{12}-C_{44}$)进行判断^[44]，如果 $C_{12}-C_{44}$ 为正，数值越大，则延展性越

表 3 NbTaTiZr 系合金的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 及正方剪切常数 $C_{11}-C_{12}$

Table 3 Elastic constants (C_{11} , C_{12} , C_{44}) and the square shear constant ($C_{11}-C_{12}$) of NbTaTiZr series alloys

Nb _x TaTiZr					NbTa _x TiZr				
x	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11}-C_{12}$	x	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11}-C_{12}$
1.0	161.02690	111.37476	26.14414	49.65214	1.0	161.02690	111.37476	26.14414	49.65214
1.2	167.63317	110.18833	24.71821	57.44484	1.2	167.34857	110.31440	25.08519	57.03417
1.4	173.06390	109.50771	23.36852	63.55619	1.4	172.61729	109.72245	24.12383	62.89484
1.6	176.85486	109.57679	21.99929	67.27807	1.6	176.44057	109.80755	23.19493	66.63302
1.8	178.90967	110.36605	20.49269	68.54362	1.8	178.72638	110.58721	22.17436	68.13917
2.0	179.66067	111.70776	18.82255	67.95291	2.0	179.66643	111.84879	21.01198	67.81764

NbTaTi _x Zr					NbTaTiZr _x				
x	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11}-C_{12}$	x	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$C_{11}-C_{12}$
1.0	161.02690	111.37476	26.14414	49.65214	1.0	161.02690	111.37476	26.14414	49.65214
1.2	153.98621	113.51907	27.21726	40.46714	1.2	155.31655	111.50695	27.26048	43.80960
1.4	147.99321	115.14745	27.90376	32.84576	1.4	150.31052	111.41510	28.08157	38.89542
1.6	143.11112	116.30460	28.50290	26.80652	1.6	145.90624	111.18745	28.68424	34.71879
1.8	139.40617	117.03079	29.19943	22.37538	1.8	141.99305	110.85117	29.10479	31.14188
2.0	136.80286	117.36855	30.07786	19.43431	2.0	138.53298	110.44807	29.42021	28.08491

好；如果 $C_{12}-C_{44}$ 为负，则为脆性材料。此外，柯西压力($C_{12}-C_{66}$)和柯西压力($C_{13}-C_{44}$)可以描述材料的成键行为^[45]，如果 $C_{12}-C_{66}$ 和 $C_{13}-C_{44}$ 为正且数值越大，则表明材料中的键为金属特性且金属性越强；反之则说明材料中的键表现为共价特性。根据晶体对称点阵的弹性常数关系，仅需计算柯西压力($C_{12}-C_{44}$)就可以研究材料的延展性、脆性以及成键行为。

从图 2 中可以看出，Nb、Ta 元素可以提高材料的延展性和金属键特性，考虑到 Ta 的价格昂贵及其高熔点，在材料制备时应该优先增加 Nb 的含量；而增加 Zr 元素则会降低材料的延展性以及原子间的金属键特性；Ti 作为最常用的医用材料，其在多组元合金中的含量对合金延展性和金属键特性影响相对较小。

骨科植入物材料与天然骨模量不匹配时，会因二者承受的载荷不同而产生“应力遮挡效应”^[46]。因此弹

性模量是衡量材料能否作为骨科植入物材料的重要指标。多数国内外文献只对植入物材料的拉伸弹性模量(杨氏模量 E)进行了研究^[11-14,17]，但天然骨的受力形式除了拉伸以外，还有压缩和剪切等^[47,48]。因此在研究杨氏模量 (E)的同时，有必要对该合金的体积模量(B)、剪切模量(G)进行研究。图 3 给出了 Nb、Ta、Ti、Zr 的含量分别对合金弹性模量(B 、 E 、 G)的影响。

从图 3 可以看出，较大体积模量的 Nb、Ta 可以提高合金的体积模量(B)，且体积模量的变化趋于一致；但较小体积模量的 Ti、Zr 含量的增加却使得合金的体积模量(B)降低，其中 Zr 的增加更有利于多组元合金体积模量的降低。骨科植入物材料的体积模量与天然骨不匹配时，人体受到冲击后会产生应力遮挡效应，使人体的骨骼受损。应该根据这几种元素对体积模量的影响来制备符合人体的骨科植入物材料，尤其考虑增加 Zr 的含量，以获得更低体积模量的植入物材料^[49]。

杨氏模量(E)和剪切模量(G)的随元素含量的变化趋势一致，这是因为 $E=2G(1+\nu)$ 中泊松比 ν 随元素含量变化较小，2 种模量存在近似的线性关系，可以将 E 和 G 作为一个指标来进行考虑。 E 和 G 随着 Nb、Ta 含量的增加而先升高后降低，但升高趋势不太明显，总体还是呈下降趋势；而 Ti、Zr 含量的增加使得 E 和 G 逐渐降低。从表 1 可知，元素 Ti 的 E 和 G 均高于 Nb、Zr，但 Ti 元素含量的增加，更有利于该多组元合金的 E 、 G 的降低，这可能是由于体系中电子的相互作用产生了类似于合金多元化后的性能耦合^[6]。NbTaTiZr 系多组元合金 E 最高约为 75 GPa，远低于医用不锈钢和 TC4 钛合金材料。其中 NbTaTi₂Zr 合金，

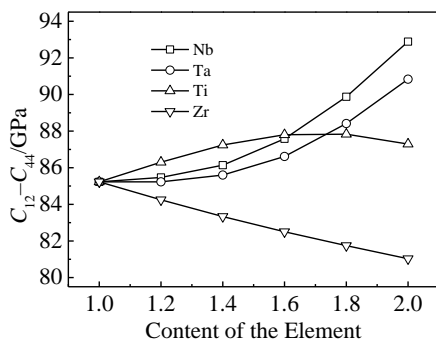


图 2 Nb、Ta、Ti、Zr 含量分别对合金柯西压力($C_{12}-C_{44}$)的影响
Fig.2 Influence of Nb, Ta, Ti, Zr contents on Cauchy pressure ($C_{12}-C_{44}$) for the alloys

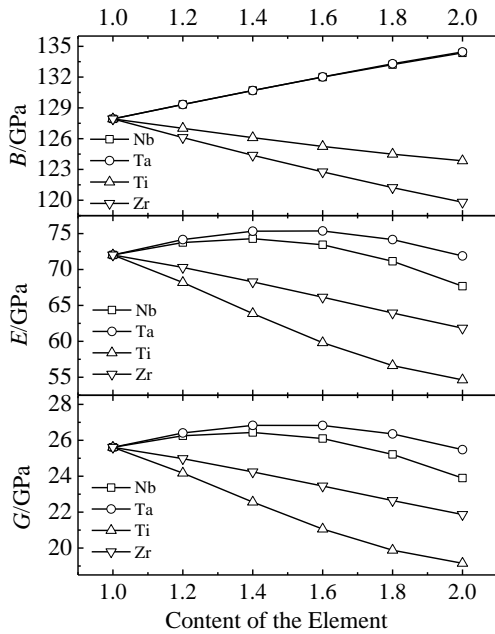


图 3 Nb、Ta、Ti、Zr 的含量对合金的 B 、 E 、 G 的影响
Fig.3 Influence of Nb, Ta, Ti, Zr contents on B (bulk modulus), E (Young modulus), and G (shear modulus) for the alloys

其 E 低至 54 GPa, 接近致密骨的弹性模量(30 GPa 左右)^[50], 远低于钛合金、医用不锈钢以及钴铬钼合金的弹性模量, 具有很广阔的应用前景。此外, Li 等通过在 NbTaTiZr 系多组元合金基础上增加成本低、密度低以及生物相容性好的 Si 元素, 设计出弹性模量为 37 GPa 的新型 β 钛合金^[51]。

低弹性模量的骨科植入物材料还可以通过轧制使其发生塑性变形、产生相变而获得^[16]。为防止在材料制备的轧制过程中产生裂纹, 需要对合金材料的塑性进行研究。合金塑性一般采用体积模量与剪切模量的比值 B/G 和泊松比(ν)来衡量^[41]。体积模量和剪切模量的比值 B/G 越大于 1.75, 金属材料的韧性越好^[52]; 泊松比($-1 < \nu < 0.5$)数值越大, 表明材料断裂前侧向收缩能力越大, 吸收的能量越高^[53], 材料的塑性越好^[54]。Nb、Ta、Ti、Zr 4 种元素的含量分别对合金 B/G 、泊松比 ν 的影响如图 4 所示。

图 4 中的合金 B/G 和泊松比 ν 变化趋势一致。随着 Ti、Zr 元素含量的增加, B/G 和泊松比 ν 呈现上升趋势; 而随着 Nb、Ta 元素含量的增加, B/G 和泊松比 ν 呈现先下降后上升趋势, 且 2 个物理量的最小值所对应的成分一致。NbTaTiZr 系多组元合金 B/G 的数值远大于材料韧脆性的临界值 1.75, 具有很好的韧性, 该组元合金制备的金属股骨头发生塑性变形时, 可以吸收内应力而避免突然失效。NbTa_{1.4}TiZr 的 ν 约为 0.4, 与临床上使用最广泛的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)

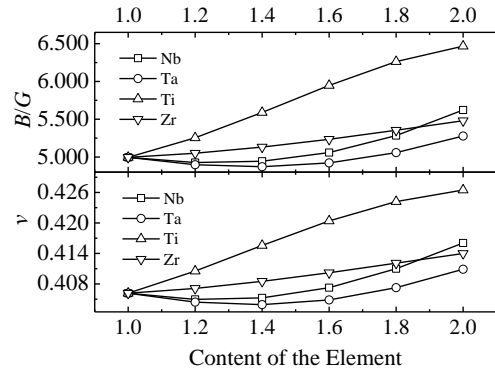


图 4 Nb、Ta、Ti、Zr 含量分别对合金 B/G 、泊松比 ν 的影响
Fig.4 Influence of Nb, Ta, Ti, Zr contents on B/G and Poisson's ratio ν for the alloys

人工髋关节 0.46 的泊松比相当^[55]。虽然 Ti 可以显著的提高合金的塑性, 但为了得到与泊松比(ν)较小的天然骨^[56]相匹配的 NbTaTiZr 系多组元植入物合金材料, 要严格控制 Ti 的含量。

3.3 各向异性

材料在使用过程中微裂纹的产生与弹性各向异性密切相关^[57]。微裂纹的产生会导致金属离子在体液中析出溶解, 影响植入物材料的寿命。因此研究材料的各向异性, 具有一定的实际意义。

材料的各向异性系数有通用各项异性系数 A^U ^[58]、体积模量各向异性系数 A^B 、剪切模量各向异性系数 A^G 和基于(100)、(010)、(001) 3 个切面的剪切模量各向异性系数 A_1 、 A_2 、 A_3 ^[59], 以及采用由第一性原理计算得出的弹性柔度系数(s_{ij})来衡量 E 的各向异性公式 $s_{11}-s_{12}-s_{44}/2$ ^[60]: 当 $s_{11}-s_{12}-s_{44}/2=0$ 时, E 为各向同性; 当 $s_{11}-s_{12}-s_{44}/2>0$ 时, E 在[111]方向最大而在[100]方向最小; 当 $s_{11}-s_{12}-s_{44}/2<0$ 时, E 在[111]方向最小而在[100]方向最大。NbTaTiZr 系多组元合金的弹性各向系数如图 5 所示, 其中立方晶系的体积模量为各向同性: $A^B=0$ 。

从图 5 可以看出, 等组元 NbTaTiZr 合金各向异性系数最接近水平虚线位置, 即最接近各向同性。通用各向异性系数 A^U 和剪切模量各项异性系数 A^G 随着各元素含量的增加逐渐增大, 各向异性增强。 A_1 、 A_2 、 A_3 表示的是不同晶面剪切模量的各向异性, 依据立方晶体对称性, $A_1=A_2=A_3$, 随着元素含量的增加, 剪切模量的各向异性系数偏离 1 的程度逐渐增大, 抵抗剪切变形的各项异性增强。等组元 NbTaTiZr 合金的 E 最大值和最小值分别出现在[111]方向和[100]方向, 随着 Ti、Zr 含量的增加, 并没有改变杨氏模量最大值和最小值的方向; 但随着 Nb、Ta 含量的增加, 使得 NbTaTiZr 系合金 E 的最值方向发生了互换。

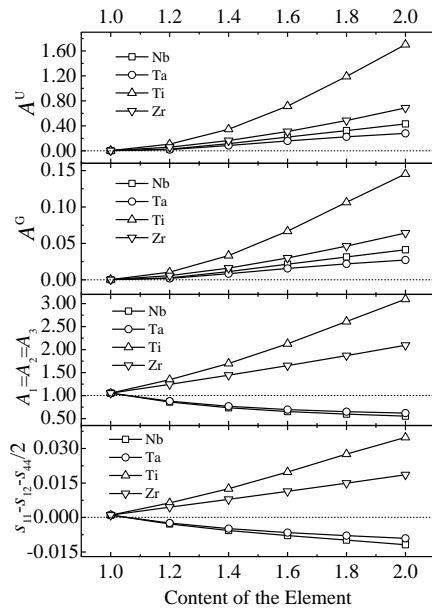


图 5 Nb、Ta、Ti、Zr 含量对合金各向异性的影响

Fig.5 Influence of Nb, Ta, Ti, Zr contents on anisotropy parameters for the alloys

4 种元素对各向异性系数影响的强弱顺序为: Ti>Zr>Nb>Ta。元素含量的越大, 各项异性系数偏离 0 或者 1 的程度越大, 越容易产生裂纹。在制备 NbTaTiZr 系多组元合金时, 可以利用其弹性模量各向异性的特点, 控制轧制方向, 使其产生较大的塑性变形诱使马氏体相变产生微缺陷以降低弹性模量, 使弹性模量接近皮质骨水平^[37]。

3.4 硬度与耐磨性

生物医用材料的耐磨性是衡量材料能否作为人工关节植入物的重要标准。虽然骨关节中人体分泌的骨关节液可以润滑关节以降低磨损程度, 但是在人体复杂力学和生理环境长期作用下, 假体容易出现磨损失效并产生大量磨屑颗粒, 颗粒的聚集会诱发炎症的产生, 致使患者假体寿命严重缩短而易患上“磨屑病”^[61]。材料的耐磨性可直接用硬度来衡量, 因此需要对该多组元合金的硬度进行研究。合金的硬度与弹性和永久塑性变形有关, Chen 通过对各种晶体硬度实验值进行分析, 并给出了硬度(H)与体积模量和剪切模量之间的关系^[62]。

$$H = 1.887(k^2G)^{0.585}, (k = G/B) \quad (7)$$

NbTaTiZr 系多组元合金的 k 值受元素含量变化的影响较小, 可以利用式(7)对该系多组元合金的硬度进行计算对比, 来评价各元素含量对耐磨性能的影响。图 6 给出了 Nb、Ta、Ti、Zr 4 种元素的含量分别对合金硬度(H)的影响。

从图 6 中可以看出, H 与 E 、 G 变化趋势几乎一

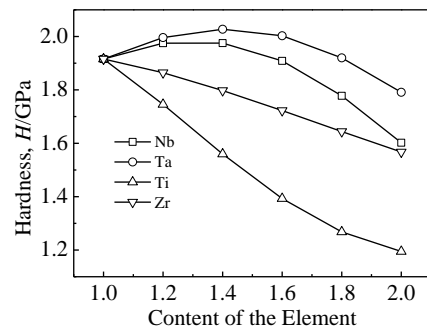


图 6 Nb、Ta、Ti、Zr 的含量分别对合金硬度(H)的影响

Fig.6 Influence of Nb, Ta, Ti, Zr contents on the hardness (H) for the alloys

致, 完全符合 Gao^[41]给出的合金的硬度大小与 G 、 E 数值相关的观点, 也验证了用该公式来衡量硬度随元素变化的可行性。适当增加 Nb、Ta 的含量, 可以提高该多组元合金的硬度, 其中 NbTa_{1.4}TiZr 最接近人体皮质骨的显微硬度(约 2.2 GPa)^[63]。制备人工关节植入物材料时, 为得到硬度和耐磨性较高的低模量 NbTaTiZr 系多组元合金, 可以通过表面超细晶化^[64], 或者采用冷加工诱发合金塑性变形、制备耐磨涂层等方法提高硬度和耐磨性, 达到与人体骨骼相匹配的硬度, 以减少骨关节磨屑的产生和应力屏蔽效应^[65], 提高材料的力学生物相容性。

4 结 论

- 1) 半径较大元素含量的增加可以增大合金的晶格常数, 密度较大元素含量的增加可以使得合金的密度增加。
- 2) Nb、Ta 元素可以提高材料的延展性和金属键特性, 而增加 Zr 元素则会降低材料的延展性和金属键特性, Ti 的影响不大。
- 3) Zr 的含量增加有利于多组元合金体积模量的降低, Ti 元素含量的增加有利于合金杨氏模量和剪切模量的降低, 显著提高合金的塑性, 但考虑到泊松比与天然骨的匹配, 应该严格控制 Ti 的含量。
- 4) Ta、Nb、Zr、Ti 对合金各向异性的影响依次增强, 杨氏模量的最大值和最小值方向随 Nb、Ta 元素含量的增加而发生改变。
- 5) NbTa_{1.4}TiZr 合金的泊松比与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)人工髋关节相当, 最接近人体皮质骨的显微硬度。

参考文献 References

[1] Saini Monika, Singh Yashpal, Arora Pooja *et al.* World

- Journal of Clinical Cases*[J], 2015, 3(1): 52
- [2] Geetha M, Singh A K, Asokamani R *et al. Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(3): 397
- [3] Harun W S W, Asri R I M, Alias J *et al. Ceramics International*[J], 2017, 44(2): 1250
- [4] Zhao Guohua, Aune Ragnhild E, Espallargas Nuria. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2016, 63: 100
- [5] Zhang Yong, Zuo Tingting, Zhi Tang *et al. Progress in Materials Science*[J], 2014, 61(8): 1
- [6] Niinomi Mitsuo. *Materials Sciences and Engineering A*[J], 1998, 243: 231
- [7] Yu Zhentao(于振涛), Zhang Minghua(张明华), Yu Sen(余森) *et al. Chinese Journal of Medical Instrumentation(中国医疗器械信息)*[J], 2012, 18(7): 1
- [8] Niinomi Mitsuo. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2002, 33A: 477
- [9] Niinomi Mitsuo. *Science and Technol of Advanced Materials*[J], 2003(4): 445
- [10] Takeshi Nagase, Mitsuharu Todai, Takao Hori *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 753: 412
- [11] Hao Yulin(郝玉琳), Yang Rui(杨锐), Li Shujun(李述军) *et al. Acta Metallica Sinica(金属学报)*[J], 2002, 38: 126
- [12] Zhao Xiaoli, Niinomi Mitsuo, Nakai Masaaki. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2011,4(8): 2009
- [13] Zhao Xiaoli, Niinomi Mitsuo, Nakai Masaaki *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2011(7): 3230
- [14] Motallebzadeh A, Peighambar dust N, Sheikh S *et al. Intermetallics*[J], 2019, 113: 106 572
- [15] Wang Shaoping, Xu Jian. *Materials Science and Engineering C*[J], 2017, 73: 80
- [16] Xu Y F, Yi D Q, Liu H Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 547: 64
- [17] Li Boqiong(李伯琼), Xie Ruizhen(谢瑞珍), Li Chunlin(李春林). *Powder Metallurgy Industry(粉末冶金工业)*[J], 2020, 30(3): 58
- [18] Wang Liqiang, Lu Weijie, Qin Jining *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 491: 372
- [19] Saad Sheikh, Samrand Shafeie, Hu Qiang *et al. Journal of Applied Physics*[J], 2016, 120: 164 902
- [20] Tian Fuyang, Varga Lajos Karoly, Chen Nanxian *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 599: 19
- [21] Huang Jen-Ching. *Advanced Materials Research*[J], 2012, 579: 398
- [22] Sanchez J M, Ducastelle F, Gratias D. *Physica A*[J], 1984, 128: 334
- [23] Tian Fuyang, Varga Lajos Karoly, Chen Nanxian *et al. Physical Review B*[J], 2013, 87: 075 144
- [24] Larkin Jason M, Mcgaughey Alan J H. *Journal of Applied Physics*[J], 2013, 114(2): 023 507
- [25] Liu Qian(刘谦), Wang Xinyang(王昕阳), Huang Yanbin(黄燕滨) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2019, 33(S1): 392
- [26] Bellaiche L, Vanderbilt D. *Physical Review B*[J], 2000, 61(12): 7877
- [27] Gyorffy B L. *Physical Review B*[J], 1972, 5(6): 2382
- [28] Li T S, Morris J W, Nagasako Jr N *et al. Physical Review Letters*[J], 2007, 98(10): 105 503
- [29] Qi L, Chrzan D C. *Physical Review Letters*[J], 2014, 112(11): 115 503
- [30] Guo S, Liu C T. *Progress in Natural Science: Materials Internals International*[J], 2011, 21(6): 433
- [31] Zhang Y, Lu Z P, Ma S G *et al. MRS Communications*[J], 2014, 4(2): 57
- [32] Wang Zhijun, Huang Yunhao, Yang Yong *et al. Scripta Materialia*[J], 2015, 94: 28
- [33] Zhang Yong, Qiao Junwei, Liaw Peter K. *Journal of Iron and Steel Research*[J], 2016, 23(1): 2
- [34] Wang Lanxin(王兰馨). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017
- [35] Senkov Oleg N, Miracle Daniel B, Chaput Kevin J. *Journal of Materials Research*[J], 2018, 33(19): 3092
- [36] Hou Meng(侯猛). *Dissertation for Master(硕士论文)*[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010
- [37] Yu Zhentao(于振涛), Yu Sen(余森), Chen Jun(程军) *et al. Acta Metallica Sinica(金属学报)*[J], 2017, 53(10): 1238
- [38] Niu Jingzhe(牛京喆), Sun Zhonggang(孙中刚), Chang Hui(常辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(5): 1697
- [39] Jakus Adma E, Rutz Alexandra L, Shah Ramille N. *Biomedical Materials*[J], 2016, 11: 014 102
- [40] Xu Guangsheng(徐广胜), Kou Hongchao(寇宏超), Liu Xianghong(刘向宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(8): 2041
- [41] Gao Yu, Qiao Linjing, Wu Dongting *et al. Vacuum*[J], 2020, 179: 109 459
- [42] Nye J F. *Physical Properties of Crystals*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1985
- [43] Wen Yufeng, Sun Jian, Huang Jian. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(9): 2522
- [44] Fu C L, Wang X D, Ye Y Y *et al. Intermetallics*[J], 1999,

- 7(2): 179
- [45] Li Zhi, Yu Wen, Jin Changqing. *Solid State Communications*[J], 2007, 143(6-7): 353
- [46] Agrawal C M. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*[J], 1998, 50: 31
- [47] Guo Xinlu(郭新路). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018
- [48] Li Yongyao(李永耀), Zhao Yong(赵勇), Cheng Hao(程灏) *et al. Chinese Journal of Tissue Engineering Research*(中国组织工程研究)[J], 2020, 24(30): 4769
- [49] Hu Qingmiao, Li Shujun, Hao Yulin *et al. Applied Physics Letters*[J], 2008, 93(12): 121 902
- [50] Hara Daisuke, Nakashima Yasuharu, Sato Taishi *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 59: 1047
- [51] Li Y H, Yang C, Wang F *et al. Materials and Design*[J], 2015, 85: 7
- [52] Pugh S F. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*[J], 2009, 45: 823
- [53] Zhao Yanchun(赵燕春), Xu Congyu(许丛郁), Yuan Xiaopeng(袁小鹏) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2018(3): 467
- [54] Cao Yong, Zhu Jingchuan, Liu Yong *et al. Physica B*[J], 2013, 412: 45
- [55] Kurtz S M. *Chapter 1-A Primer on UHNWPE, in UHNWPE Biomaterials Handbook*[M]. Boston: Academic Press, 2009: 1
- [56] Zhu Xinghua(朱兴华), Gong He(宫赫), Bai Xuefei(白雪飞) *et al. Chinese Journal of Biomedical Engineering*(中国生物医学工程学报)[J], 2003, 22(3): 250
- [57] Tvergaard Viggo, Hutchinson John W. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1988, 71(3): 157
- [58] Ranganathan, Shivakumar I. *Physical Review Letters*[J], 2008, 101: 055 504
- [59] Ravindran P, Fast Lars, Korzhavyi P A *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1998, 84: 4891
- [60] Chen Zhiqian(陈志谦), Li Chunmei(李春梅), Li Guannan(李冠男). *Material Design, Simulation and Calculation*(材料的设计、模拟与计算)[M]. Beijing: Science and Education Press, 2019: 253
- [61] Wang Chengtao(王成焘). *Human Bio-tribology*(人体生物摩擦学)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 1
- [62] Chen Xingqiu, Niu Haiyang. *Intermetallics*[J], 2011, 19: 1275
- [63] Qi Yuanchen(戚元臣). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: Jinan University, 2010
- [64] Kirmanidou Yvoni, Sidira Margarita. *BioMed Research International*[J], 2016: 2 908 570
- [65] Roach Paul, Eglin David, Rohde Kirsty *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2007, 18: 1263

First-Principle-Based Computational Studies of Mechanical Properties of NbTaTiZr Multi-Component Alloys as Orthopedic Implant Materials

Chen Huaihao^{1,2}, Deng Linhong¹, Wang Lizhe³, Wu Changjun¹, Pan Zhigang⁴

(1. Changzhou University, Changzhou 213164, China)

(2. Shazhou Professional Institute of Technology, Zhangjiagang 215600, China)

(3. Jiangsu Urban and Rural Construction College, Changzhou 213147, China)

(4. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: In this study, we used a virtual crystal approximation (VCA) method based on the first-principle density functional theory and the generalized gradient approximation (GGA) form to establish a body centered cubic structure model of NbTaTiZr alloys. In order to provide a theoretic basis for optimizing the NbTaTiZr alloy according to the requirement of orthopedic implant materials, we computed the structural and mechanical properties of the model alloys including elasticity, anisotropy, hardness and wear resistance, and investigated the influence of the components on these properties. The results show that Nb and Ta can improve the ductility and bond properties of the alloys. The increase of Ti element content is conducive to the reduction of Young's modulus and shear modulus of the multi-component alloy, which significantly improves the plasticity of the alloy. However, in order to match the alloys to the natural bone in terms of Poisson's ratio, the content of Ti should be strictly controlled. The influence of Ta, Nb, Zr and Ti on the anisotropy of the alloy increases successively. The Poisson's ratio of NbTa_{1.4}TiZr alloy is comparable to that of the ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) used for artificial hip joint and the microhardness is most close to that of human cortical bone.

Key words: multicomponent alloy; orthopedic implant; mechanical property; first-principles