

高效组合材料设计方法在生物钛合金领域的应用

张兴东¹, 刘立斌^{1,2}, 王建丽¹, 熊翔²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 运用一种改进的方法制作多元扩散节 Ti-Zr-Nb, 并在 1173 K 温度下退火 1800 h, 水淬至室温。结合纳米压痕仪(nano-indentation)与电子探针(EPMA), 测定扩散节上每一点的成分、硬度和弹性模量, 建立 Ti-Zr-Nb 体系成分-硬度-弹性模量数据库。结果表明, 硬度与弹性模量强烈地依赖于 Zr 和 Nb 的成分变化, Ti-41Zr-10Nb 具有较小的弹性模量, 且硬度较大, 有望在此基础上开发新型生物医用钛合金。这种高效的扩散多元节组合材料设计方法可以加快生物医用钛合金的研制、开发与应用的的速度。

关键词: 生物钛合金; 组合材料设计方法; 扩散节; 纳米压痕

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

Application of high-efficiency combinatorial approach in biomedical titanium alloy

ZHANG Xing-dong¹, LIU Li-bin^{1,2}, WANG Jian-li¹, XIONG Xiang²

(1. School of Material science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ti-Zr-Nb system with diffusion multiple was manufactured, then annealed at 1273 K for 1800 h, and water quenched to room temperature. Combining nano-indentation and electron probe micro-analyze (EPMA), the elastic modulus, hardness as well as composition at each point of the diffusion multiple were determined. Based on the experimental data, the composition-hardness-elastic modulus database of the Ti-Zr-Nb alloys is obtained. The results show that the elastic modulus and hardness depend strongly on Zr and Nb content. Ti-41Zr-10Nb has a relative lower elastic modulus, and a relative larger hardness, which is promising candidates as metallic biomaterials for application. The high-efficiency combinatorial approach has demonstrated to be an effective tool in accelerating the metallic biomaterials research and discovery.

Key words: biomedical titanium alloy; combinatorial approach; diffusion multiple; nano-indentation

生物医用金属材料有不锈钢、钴基合金、钛及钛合金(含钛基形状记忆合金)、贵金属、纯金属(钽、铌、锆)5 大类。钛及钛合金无毒、质轻、耐腐蚀且具有良好的生物相容性, 成为人工关节(髋、膝、肩、踝、肘、腕和指关节等)、骨创伤产品(髓内钉、钢板和螺钉等)、脊柱矫形内固定系统、牙种植体、牙托、牙矫形丝、

人工心脏瓣膜、介入性心血管支架等医用植入产品的首选材料^[1]。其中, Ti-6Al-4V 在金属植入物方面得到了广泛应用。然而随着生物材料的深入研究, 发现 Al 在人体内积累会对神经系统造成损害, 影响脑和阿兹海默氏脑脊髓症, V 的细胞毒性很强, 影响酵素系统^[2]。且由于植入材料弹性模量与人骨弹性模量(10~

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2014CB644000); 国家自然科学基金资助项目(51371200)

收稿日期: 2013-12-10; **修订日期:** 2014-03-25

通信作者: 刘立斌, 教授, 博士; 电话: 0731-88877732; E-mail: lbliu.csu@gmail.com

30 GPa)相差较大,将会引起“应力屏蔽”问题,造成种植失败;而不含毒性元素且具有相对较低弹性模量、高强高韧、耐腐蚀的 β 及亚稳 β 型钛合金可以克服上述缺点^[3-6]。研究表明^[7-9],在三元系 Ti-Zr-Nb 中可能存在低弹性模量的 β 及亚稳 β 型合金成分,可以通过合金成分优化与热处理等手段改善生物医用材料的性能。但在如此广泛的成分范围内,如果通过制备单个不同成分合金样品,进行材料的探究与研发不仅需要花费大量的时间,而且要有充足的经费支撑。寻找高效的组合设计方法对加快生物医用钛合金材料的研究与开发具有重要的现实意义。

扩散多元节组合材料设计方法可加速材料研制,成为高效率低成本探索新材料的方法。目前,材料成分、晶体结构、点阵常数、热导率、比热容、热膨胀系数、弹性模量、硬度的微区测量已经解决。GE 公司已经将该方法用于超合金的开发^[10]。著名材料学家 CAHN^[11]在 *Nature* 杂志上撰文介绍并推广这一研究方法。

本文作者利用高效的扩散多元节组合材料设计方法测量了 Ti-Zr-Nb 体系硬度和弹性模量随成分的变化。通过不同合金的成分-硬度-弹性模量的关系,可以确定低模量钛合金开发的大致成分,可为低模量生物钛合金的研发提供有益的参考。

1 实验

1.1 实验原理及扩散多元节的制备

扩散多元节组合材料设计方法利用高温扩散得到

连续的且具有多元成分变量的成分梯度样品,然后进行热处理,采用微区测量的方法如纳米压痕、EBSD 和 EPMA 等检测,得到不同热处理工艺条件下不同合金体系的成分-结构-性能的关系。

图 1 所示为扩散多元节的垂直截面图与内套的透视图。扩散节的内套与外套均采用商业纯钛进行加工。外套的内部与内套的外部均为尺寸相切合的圆锥。将圆锥体压入圆锥孔时,可以通过锥形模具将竖直单一方向上的压力转化为三维压力,形成配合紧密的密封样品。将高纯 Nb(99.95%)和高纯 Zr(99.95%)用线切割机切割成 $5\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 21\text{ mm}$ 的长方体块,打磨、抛光、超声波清洗后组合安装,放入内套之中。最后利用普通液压机在内套的两端分别压入厚度为 3 mm 的 Ti 帽防止纯金属的挥发、氧化、粉化及热处理过程中的污染。

由于 Ti、Nb 对氧、氮比较敏感,扩散处理前必须将扩散节包覆在 Ta 箔中,在充入氩气的石英管中密封。Ti 帽、Ta 箔石英管可以很好地保护扩散多元节,防止污染物的影响。石英管放置在高温扩散炉里,在 1173 K 温度下扩散退火 1800 h 后,将石英管放入冷水中,石英管破裂,扩散节水淬到室温。水淬之后,利用线切割机将扩散节切成需要的尺寸,然后镶样、打磨、抛光、超声波清洗。

利用 Veeco, Model 3100 Dimension V Atomic Probe Microscope 原子力显微镜(AFM)表征试样的表面粗糙度,只有良好的样品表面质量才能保证纳米压痕测试结果的可靠性。纳米压痕实验在 Nano Indenter UNHT, CSM 纳米压痕仪上进行,压头均为三棱锥 Berkovich 压头。采用固定压入载荷法加载,最大压入

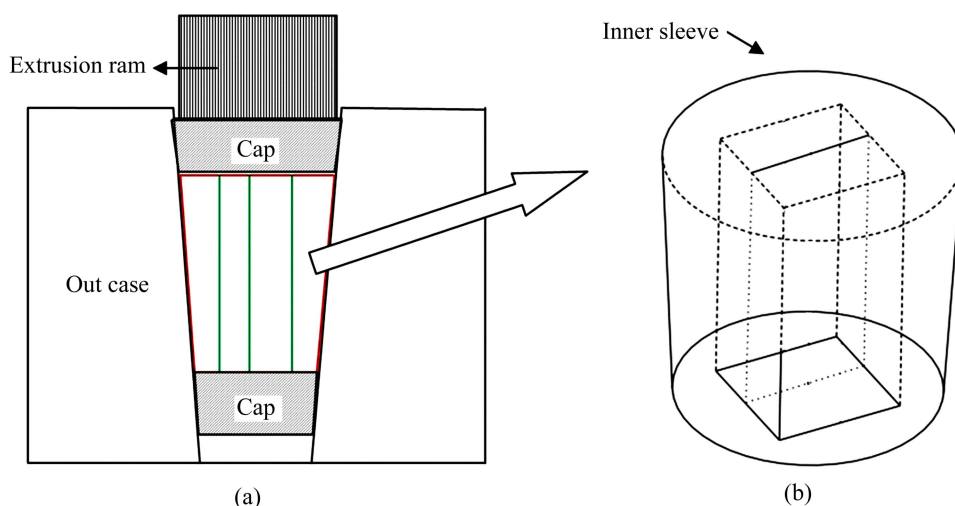


图 1 高效扩散多元节 Ti-Zr-Nb 示意图

Fig. 1 High-efficiency diffusion multiple of Ti-Zr-Nb: (a) Cross-sectional vies; (b) Inner sleeve perspective view

载荷为 220 mN, 加载卸载速率为 10 mN/S, 最大载荷下保持 15 s。在压痕周边进行电子探针微区分析, 电子探针的操作条件是电压 20 kV, 电流 2×10^{-8} A 和 40° 偏角。

1.2 纳米压痕的实验原理

纳米压痕实验测试过程中, 仪器可连续的记录相应的力、位移、时间, 同时得到位移-载荷的关系曲线。图 2 所示为典型的纳米压痕载荷-位移关系曲线。

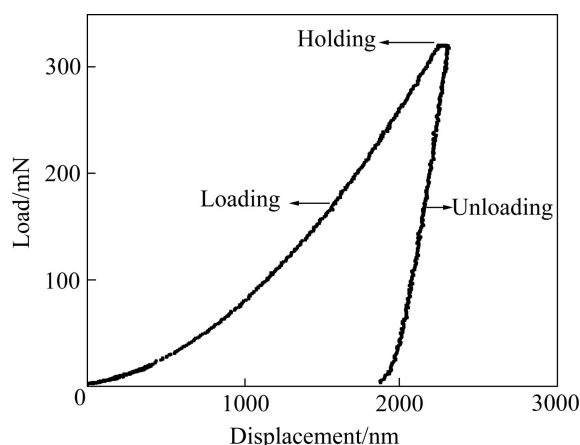


图 2 典型的纳米压痕载荷-位移曲线

Fig. 2 Typical load-displacement curve in nano-indentation test

曲线分为加载、保持、卸载 3 部分。在加载过程中, 位移随着载荷的增加而增加, 加载初期, 试样发生弹性变形, 随着载荷的增加, 试样开始发生塑性变形, 因此, 载荷-位移曲线呈现非线性, 最大压力为 $p_{\max}$ 。保持阶段, 载荷需要保持最大压力一段时间, 对应的最大压入深度为 $h_{\max}$ 。卸载过程就是试样弹性回复的过程, 载荷为零时的残留深度称为最终深度 H_f , 卸载曲线顶部斜率称为弹性接触刚度 S 。

应用 Oliver-Pharr 方法^[12], 就可以得到被测试样品的弹性模量 E 与硬度 H 。其中 3 个重要参数为最大压入载荷 $p_{\max}$, 弹性接触刚度 S , 接触面积 A 。

通常接触面积 A 的表达式为

$$A = 24.56h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{(1/2)^i} \quad (1)$$

其中,

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{p_{\max}}{S} \quad (2)$$

式中: h_c 为接触深度; C_i 为常数, 对于不同的压头其数值不同, 具体由实验确定。参数 ε 由压头形状确定。

综合弹性模量 E_r 的表达式为

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\beta\sqrt{A}} \quad (3)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (4)$$

式中: β 是与压头形状有关的常数, 对于 Vicker 压头 $\beta=1.102$, Berkovich 压头 $\beta=1.034$ 。 ν 、 ν_i , E 、 E_i 分别代表样品与压头材料的泊松比和弹性模量。对于金刚石压头, $\nu_i=0.07$, $E_i=1141$ GPa, 本实验中 ν 取值为 0.3。

硬度表达式为

$$H = \frac{p_{\max}}{A} \quad (5)$$

2 结果与分析

2.1 表面粗糙度

为了确保纳米压痕实验数据的可靠性, 要尽量提高样品表面的质量。试样表面粗糙度对测量精度的影响尤为重要。它直接影响着测试定位零点的确定, 影响着载荷, 影响着深度的测量, 而载荷和深度是计算弹性模量的基本参量。图 3 所示为在空气中测得的多元节试样的三维原子力显微镜(AFM)像, 图像中色彩明暗代表样品表面垂直方向上的凸起和凹下, 视场范围为 $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ 。

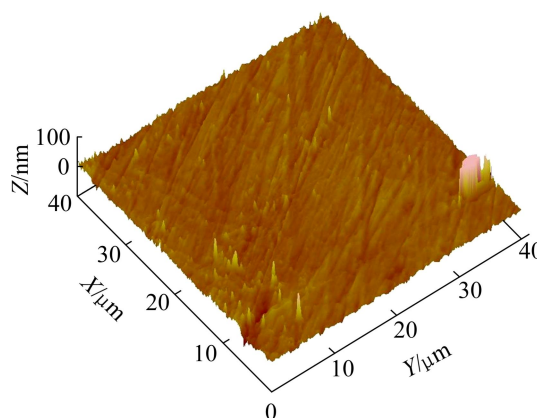


图 3 Ti-Zr-Nb 扩散节表面三维原子力显微镜(AFM)像

Fig. 3 Atomic force microscopy image of Ti-Zr-Nb ternary diffusion zone

表 1 所列为试样 3 个区域的表面粗糙度。3 个视场中的粗糙度平均值大小约为 5 nm, 远小于纳米压痕的接触深度 $1.5 \mu\text{m}$ 。该表面质量可以满足纳米压痕的实验要求。

表 1 Ti-Zr-Nb 扩散节表面粗糙度

Table 1 Surface roughness of Ti-Zr-Nb diffusion-multiple

Zone No.	Roughness/nm
1	5.6
2	4.2
3	4.3
Mean	4.7

2.2 EPMA 面扫描分析

图 4 所示为 Ti-Zr-Nb 三元区域的电子探针面扫描分析结果。在长时间的高温退火过程中, Ti、Zr 和 Nb 之间发生了大范围的互扩散, 从而得到了一个成分连续变化的 β 相区域。

图 4(b)所示为 Nb 元素面分布图, Nb 分别向纯 Ti 和纯 Zr 方向进行扩散, 随着扩散距离越来越远, Nb 含量慢慢降低。图 4(c)和(d)所示为 Ti 和 Zr 元素分布图, 可见 Ti 和 Zr 之间发生了充分的互扩散, 但是只有很少量的 Ti、Zr 扩散进入纯 Nb 区域。这与元素间的互扩散系数有关。LIU 等^[13-15]利用丰富的实验数据及可靠的热力学、动力学数据库, 采用 CALPHAD 方法优化了 Ti-Zr、Nb-Ti 和 Nb-Zr 二元体系互扩散行为。计算结果表明, 在 1173 K 下, D_{ZrZr}^{Ti} 随成分变化较小,

约为 $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 。然而, Nb-Ti、Nb-Zr 二元系中, D_{TiTi}^{Nb} 、 D_{ZrZr}^{Nb} 随成分变化较大, 在贫 Nb 区域为 $1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, 而在富 Nb 区域的为 $1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ 左右, 即在富 Nb 端时, Nb-Ti 和 Nb-Zr 的互扩散系数较小, 扩散不明显。

图 5(a)所示为 Ti-Nb 二元部分的背散射电子像。背散射电子像的衬度与被测元素的平均原子序数有关, Nb 的原子序数大于 Ti 的, 所以富 Ti 端衬度最暗, 然后逐渐变亮。图 5(b)所示为 Ti-Nb 二元系成分与距离关系曲线。从图 5(b)可以看出, Ti、Nb 成分连续变化, 扩散距离已经超过 700 μm 。

2.3 纳米压痕测试

图 6 所示为 Ti-8%Nb、Ti-21%Nb、Ti-32%Nb 和 Ti-36%Nb 合金的载荷-位移曲线。本实验中所有的成分均为质量分数。通过该曲线可以确定压入弹性模量和压痕硬度。在同样的最大载荷加载条件下, 不同的压痕曲线及压入深度表现出合金不同的性能和硬度。Ti-8%Nb、Ti-21%Nb、Ti-32%Nb 和 Ti-36%Nb 合金在同样大的压入载荷下的最大压入深度分别为 1640、1450、1800 和 2010 nm, 这表明 Ti-21%Nb 合金的硬度相对较大, 而 Ti-36%Nb 的相对更软。这与利用 Oliver-Pharr 方法计算得到的硬度值相符。图中曲线

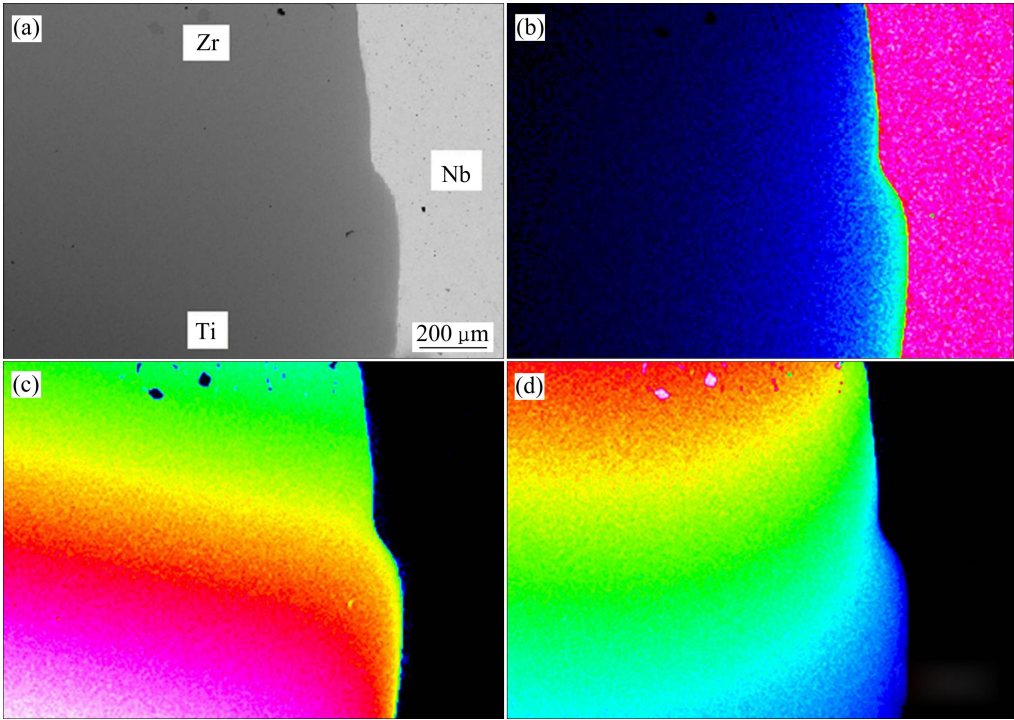


图 4 Ti-Zr-Nb 扩散节 BE 形貌及元素面扫描分析结果

Fig. 4 BE image and map scanning results of element distribution for Ti-Zr-Nb diffusion multiple: (a) Backscattering electron image; (b) Nb; (c) Ti; (d) Zr

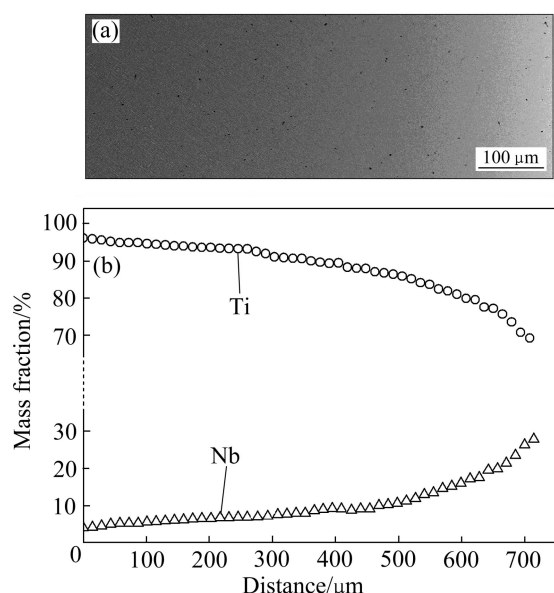


图 5 Ti-Nb 二元扩散偶背散射像和成分-距离曲线

Fig. 5 Backscatter electron SEM image(a) and composition-distance curves(b)

所包围的面积表示压入的塑性功, 曲线包围的面积越大, 塑性越好, 所以从曲线包围面积的大小可以判断不同材料塑性的高低。由于 Ti-36%Nb 的曲线包围面积远大于 Ti-21%Nb 的, 因此 Ti-36%Nb 的塑性最好, Ti-21%Nb 的塑性较差。

图 7 所示为 Ti-21%Nb 和 Ti-36%Nb 合金在 220 mN 条件下形成的纳米压痕表面。从图 7 可以看出, 样品表面平整光滑, 并留有明显的金刚石形状压痕, 压头在样品表面产生了较为明显的凸肩。

压痕处的成分采用 EPMA 测定。通过纳米压痕和

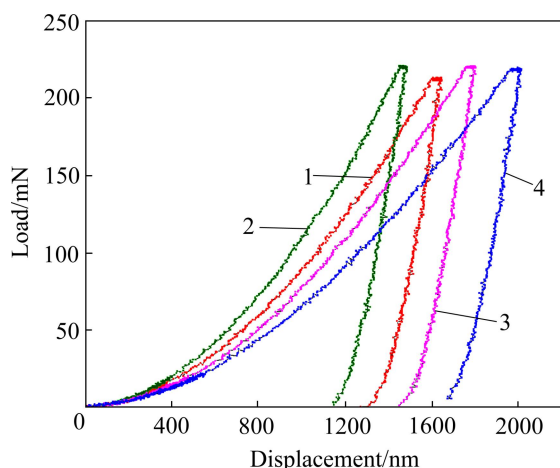


图 6 Ti-Nb 二元合金纳米压痕载荷-位移曲线

Fig. 6 Typical load-displacement curves obtained from Ti-Nb alloys: 1—Ti-8%Nb; 2—Ti-21%Nb; 3—Ti-32%Nb; 4—Ti-36%Nb

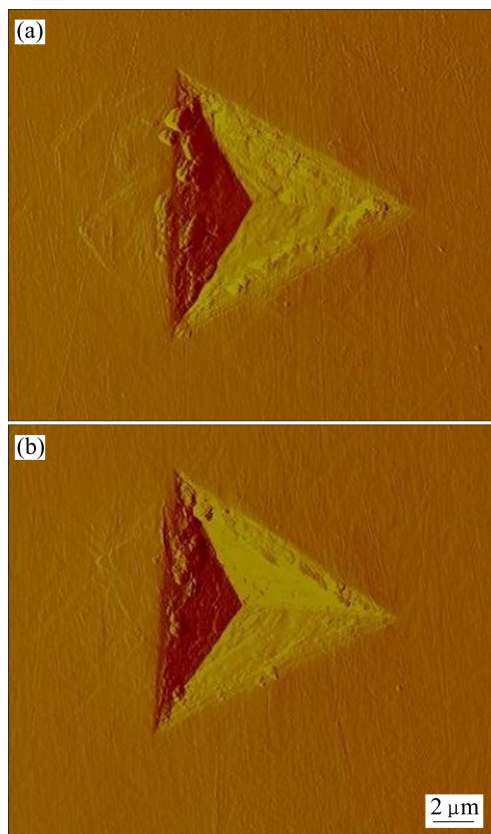


图 7 Ti-21%Nb 和 Ti-36%Nb 合金的纳米压痕表面形貌

Fig. 7 AFM observation after nano-indentation tests for Ti-21%Nb alloy(a) and Ti-36%Nb alloy(b)

EPMA 的结合, 可以得到二元系 Ti-Nb 及三元系 Ti-Zr-Nb 的成分-弹性模量-硬度数据库。纳米压痕方法测得纯 Ti 的平均弹性模量为 123.5 GPa, 这与 MAJUMDAR 等^[3](119 GPa)的数据非常接近。

图 8 所示为 Ti-Nb 合金弹性模量随成分变化的关系图。由图 8 可以看出, 弹性模量先随着 Nb 含量的增加而减小, 在含 Nb 含量达到 15%时, 弹性模量到达低谷 90 GPa; 随后弹性模量随 Nb 含量的继续增加而增大, 当 Nb 含量达到 21%, 弹性模量达到最大值; 之后当 Nb 含量为 38%时, 弹性模量又降至另一低谷 73 GPa, 最终弹性模量随着 Nb 含量的增加而连续增加。这与 FEDOTOV 等^[16]得到的结果相一致: 当 Nb 的含量在 0~60%之间变化时, Ti-17%Nb 和 Ti-40%Nb 的弹性模量相对较低。DAVIDSON 等^[17]也得出 Nb 含量在 10%~20%和 35%~50%范围时, Ti-17%Nb 和 Ti-40%Nb 的弹性模量相对较低。这些研究均表明本实验中所采用的高效扩散多元组组合设计方法的可行性和准确性。高效性体现在利用一个样品得到的实验结果与常规方法利用多个甚至数十个合金试样测量的结果相一致。

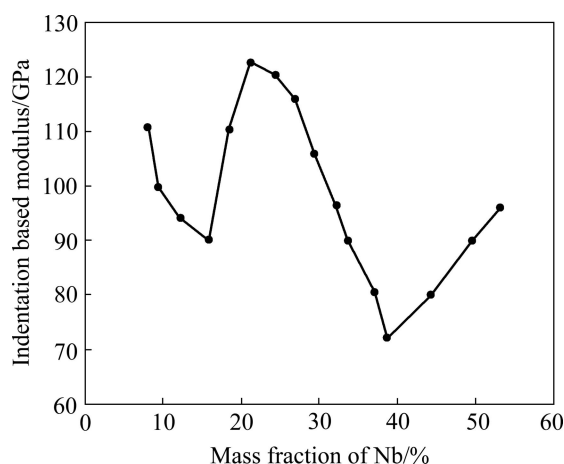


图8 Ti-Nb 二元系弹性模量与成分的关系

Fig. 8 Relationship between indentation based modulus and Nb content in Ti-Nb system

Nb 含量比较少时, Nb 元素的加入使得 Ti-Nb 合金的弹性模量明显降低,但随着 β 稳定元素 Nb 的逐渐增加,合金的弹性模量并没有一直减小,而是呈“W”形状的变化趋势。这是因为具有不同 Nb 含量的 Ti-Nb 合金自高温 β 相区水淬至室温时具有不同的相变过程。理论上说,弹性模量决定于原子之间的相互结合力,是一个对组织不敏感的力学性能指标,外在因素对其影响较小。因此,对于由单相组成的合金, Nb 含量不同导致晶格常数变化,而引起弹性模量的变化,而多相合金弹性模量取决于各单相的弹性模量及相含量。钛合金高温冷却时,根据合金成分的不同, β 相可转变为六方晶格的中间过渡相即 ω 相、六方马氏体 α' 、斜方马氏体 α'' 、密排六方 α 相及过冷 β 相。 β 相为 BCC 结构,致密度小于 α (HCP)相,所以, β 相具有比 α 相更低的弹性模量。经证实, ω 、 α 、 α'' 、 β 相的弹性模量依次减小^[18-20],且 $E_{\alpha}=1.5E_{\beta}$, $E_{\omega}=2E_{\beta}$ 。HAO 等^[18]研究了在 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr(质量分数, %)合金中 α'' 相对弹性模量的影响,结果表明, α'' 相具有与 β 相相当的弹性模量。KIM 等^[21]研究发现,与 β 相相比,亚稳 β 相具有更低的弹性模量。而 Ti-21%Nb 附近出现弹性模量的异常增大,这主要是由硬且脆的 ω 相导致的。

图9所示为 Ti-Nb 合金硬度随成分变化的关系图。从图9可以看出,随着 Nb 含量的增加, Ti-Nb 合金的硬度不断增大,在低 Nb 区,主要是由于固溶强化的作用,当 Nb 含量增加到 21%时,硬度达到最大值 5.1 GPa,这与在 Nb 含量达到 21%时 Ti-Nb 合金弹性模量出现异常增大的原因是一致的,主要原因是 Ti-21%Nb 合金从高温 β 相区水淬至室温过程中发生相变形成了

硬且脆的 ω 相。随后,随着 Nb 含量的继续增大,硬度值逐渐降低。

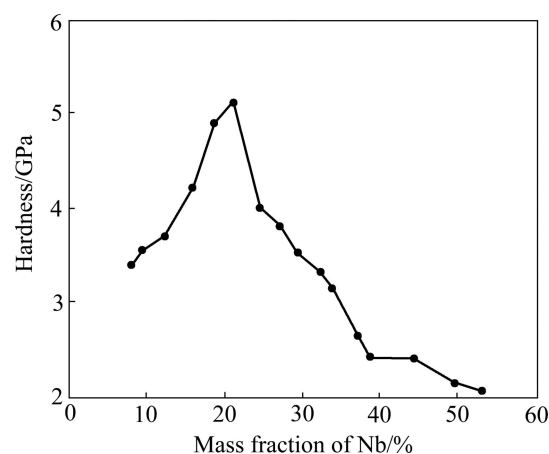


图9 Ti-Nb 二元系硬度-Nb 含量曲线

Fig. 9 Curve of hardness-Nb content in Ti-Nb system

图10所示为 Ti-Zr-Nb 体系成分与硬度、弹性模量的关系曲线。Ti-Zr-Nb 体系的纳米压痕弹性模量的变化范围在 73~114 GPa 之间,硬度值在 2.1~4.7 GPa 之间。Ti-Zr-Nb 体系成分-硬度-弹性模量数据库中所涉及的实验数据均来自纳米压痕及电子探针实验。数据库由两个输入量(Ti 和 Nb 的成分)和两个输出量(硬度和弹性模量)组成。从图10可以看出,由于形成 ω 相导致弹性模量的异常变化一直从 Ti-Nb 二元系(最高峰在约 21% Nb 处)一直延伸到 Ti-Zr 二元系(最高峰在约 40% Zr 处)。在开发新型低弹性模量钛合金时应尽量远离这一成分区域。如果用熔炼合金的方式来研究这一问题,要得到同样的结果需要熔炼很多合金。在 Ti-Zr-Nb 体系中, Ti-8Zr-35Nb 和 Ti-41Zr-10Nb 具有较小的弹性模量,分别为 73 GPa、76 GPa。Ti-26Zr-10Nb 和 Ti-15Zr-10Nb 具有较大的硬度值,分别为 4.7 和 4.4 GPa。考虑到植入材料的力学性能要求,即具有较小的弹性模量的同时,还要保持较大的硬度, Ti-41Zr-10Nb 具有较小的弹性模量,且硬度较大,所以有望在此基础上进一步开发新型的生物医用钛合金。值得指出的是,由于纳米压痕测试过程中的累积效应,在没有修正的情况下,用纳米压痕测得的弹性模量值偏高,但作为相对低模量材料的探索仍然是一种有益的方法。

同时,MAJUMDAR 等^[3]、GABRIEL 等^[22]和 NAG 等^[23]同样采用了纳米压痕实验方法测定了 Ti-35Nb-5.7Ta-7.2Zr、Ti-13Zr-13Nb、Ti-12Mo-3Nb 和 Ti-20Nb-xTa($0 < x < 10$)合金的弹性模量,表2所列是对比结果。Ti-8Zr-35Nb 和 Ti-41Zr-10Nb 的弹性模量

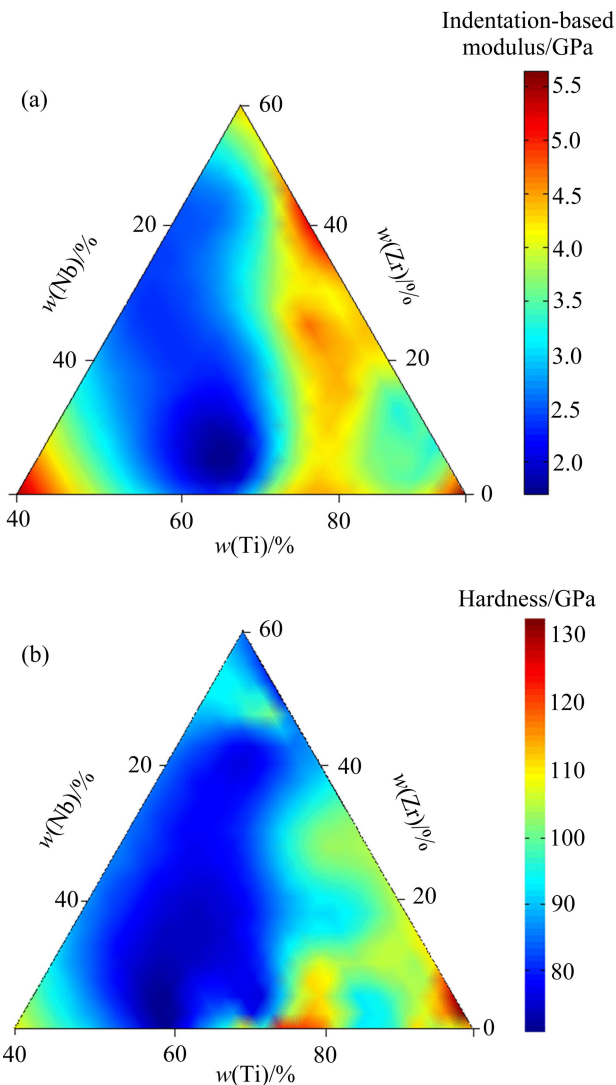


图 10 Ti-Zr-Nb 体系的成分与硬度和弹性模量曲线
Fig. 10 Relationships among composition, indentation-based modulus(a) and hardness(b) of Ti-Zr-Nb system

表 2 不同合金纳米压痕方法测定的弹性模量对比结果
Table 2 Comparison results of indentation-based modulus of different alloys from references

Alloy	Indentation-based modulus/GPa		Reference
	FC	WQ	
Ti-35Nb-5.7Ta-7.2Zr	—	57±3.0	[3]
Ti-13Zr-13Nb	69±8	65±8	[3]
Ti-13Zr-13Nb	67±6.3	70±8.2	[3]
Ti-12Mo-3Nb	—	105	[22]
Ti-20Nb-xTa (0<x<10)	107–123	—	[23]
Ti-8Zr-35Nb	—	73	This study
Ti-41Zr-10Nb	—	76	This study

低于 Ti-12Mo-3Nb^[22]和 Ti-20Nb-xTa^[23]合金的, 而与 Ti-13Zr-13Nb 和 Ti-35Nb-5.7Ta-7.2Zr^[3]合金的弹性模量相近。Ti-41Zr-10Nb 合金的弹性模量与 Ti-8Zr-35Nb、Ti-13Zr-13Nb、Ti-35Nb-5.7Ta-7.2Zr 合金的相当, 但其硬度较 Ti-8Zr-35Nb 合金的大, 且其中高熔点元素 Nb(Nb 单质熔点为 2468 ℃)的含量较低, 而 Zr 的含量较高, Zr 元素添加到纯钛(熔点 1670 ℃)中可以有效地降低其熔点(加入 10%Zr 熔点降至 1640 ℃左右; 加入 40%Zr 熔点降至 1560 ℃左右)^[24], 从而降低钛合金的熔炼难度。

3 结论

- 1) 利用扩散多元节组材料设计方法快速建立了 Ti-Nb、Ti-Zr-Nb 体系成分-硬度-弹性模量关系, 所测得的弹性模量数据与他人利用单个合金测量结果相一致, 证明该方法是一种高效、可靠的实验方法, 即利用一个扩散多元节样品得到的实验结果与常规方法利用多个甚至数十个合金试样测量的结果相一致, 因此, 该方法可以加快生物医用钛合金材料的研究与新发现。
- 2) Ti-41Zr-10Nb 具有较小的弹性模量(76GPa), 且硬度较大(3.0GPa), 有望在此基础上开发新型的生物医用钛合金。

REFERENCES

[1] 何宝明, 王玉林, 戴正宏. 生物医用钛及其合金材料的开发应用进展、市场状况及问题分析[J]. 钛工业进, 2003, 20(4): 82–87.

HE Bao-ming, WANG Yu-lin, DAI Zheng-hong. Progress in the development and application of biomedical titanium and its alloys, market conditions and problem analysis[J]. Titanium Industry Progress, 2003, 20(4): 82–87.

[2] MACARA I G. Vanadium-an element in search of a role[J]. Trends in Biochemical Sciences, 1980, 5(4): 92–95.

[3] MAJUMDAR P, SINGH S B, CHAKRABORTY M. Elastic modulus of biomedical titanium alloys by nano-indentation and ultrasonic techniques—A comparative study[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 489: 419–425.

[4] 马秀梅, 孙 威, 杨永健. 生物医用 Ti-Nb-(Ta)-Zr 合金的微观结构与性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1195–1202.

MA Xiu-mei, SUN Wei, YANG Yong-jian. Microstructures and properties of biomedical Ti-Nb-(Ta)-Zr alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1195–1202.

- [5] 李 军, 李佐臣, 陈杜鹃. 新型外科植入用钛合金 TZNT 的生物相容性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 756–764.
LI Jun, LI Zuo-chen, CHEN Du-juan. Biocompatibility of new titanium alloy TZNT for surgical implant application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 756–764.
- [6] 麻西群, 于振涛, 牛金龙, 余 森. Ti3Zr2Sn3Mo25Nb 医用钛合金相变与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s410–s413.
MA Xi-qun, YU Zhen-tao, NIU Jin-long, YU Sen. Phase transformation and mechanical properties of Ti3Zr2Sn3Mo25Nb alloy for biomedical application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s410–s413.
- [7] GEETHA M, SINGH A K, MURALEEDHARAN K. Effect of thermomechanical of a Ti-13Nb-13Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 329(1/2): 264–271.
- [8] GEETHA M, SINGH A K, GOGLA A K, R Asokamani. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 384(1/2): 131–144.
- [9] 侯峰起, 郝玉林, 杨 锐, 郭正晓. Nb、Zr 含量对于 Ti-Nb-Zr 合金组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37: 427–430.
HOU Feng-qi, HAO Yu-lin, YANG Rui, GUO Zheng-xiao. Effect of Nb and Zr content on microstructure and mechanical properties of Ti-Nb-Zr alloy[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2008, 37: 427–430.
- [10] ZHAO J C, JACKSON M R, PELUSO L A. A diffusion-multiple approach for mapping phase diagrams, hardness and elastic modulus[J]. JOM, 2002, 54: 42–45.
- [11] CAHN R W. Rapid alloy assessment[J]. Nature, 2001, 410: 643–644.
- [12] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus[J]. Journal of Materials Research, 1992, 7: 1564–1583.
- [13] LIU Y J, ZHANG L J, DI Y. Computational study of mobilities and diffusivities in bcc Ti-Zr and bcc Ti-Mo alloys[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009, 30(4): 334–344.
- [14] LIU Y J, PAN T Y, ZHANG L J. Kinetic modeling of diffusion mobilities in bcc Ti-Nb alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 476: 429–435.
- [15] LIU Y J, ZHANG L J, PAN T Y. Study of diffusion mobilities of Nb and Zr in bcc Nb-Zr alloys[J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2008, 32: 455–461.
- [16] FEDOTOV S G, CHELIDEZ T V, KOVNERISTYY Y K. Peculiarities of changes in elastic properties of titanium matersite[J]. Phys Met Metall, 1986, 62: 109–113.
- [17] DAVIDSON J A, KOVACS P. Titanium molybdenum hafnium alloy. US Patent 5954724[P]. 1999.
- [18] HAO Y L, NIINOMI M, KURODA D. Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr in relation to α'' martensite[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(10): 3137–3144.
- [19] BANERJEE R, NAG S, FRASER H L. A novel combinatorial approach to the development of beta titanium alloys for orthopaedic implants[J]. Materials Science and Engineering C, 2005, 25(3): 282–289.
- [20] HON Y H, WANG J Y, PAN Y N. Composition/phase structure and properties of titanium-niobium alloys[J]. Materials Transactions, 2003, 44(11): 2384–2390.
- [21] KIM H S, KIM W Y, LIM S H. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(5): 887–891.
- [22] GABRIEL S B, PANAINO J V P, SANTOS I D. Characterization of a new beta titanium alloy(Ti-12Mo-3Nb) for biomedical applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 536(S1): s208–s210.
- [23] NAG S, BANERJEE R, FRASER H L. A novel combinatorial approach for understanding microstructural evolution and its relationship to mechanical properties in metallic biomaterials[J]. Acta Biomaterialia, 2007, 3(3): 369–376.
- [24] HO W F, CHEN W K, WU S C, HSU H C. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti-Zr alloys[J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2008, 19(10): 3179–3186.

(编辑 龙怀中)