

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0753-06

基于 BP 算法的 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系 钛合金成分优化^①

张新平¹, 于思荣^{1, 2}, 刘耀辉^{1, 2}, 何镇明¹

(1. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130025; 2. 吉林大学汽车材料教育部重点实验室, 长春 130025)

[摘 要] 研究了不同成分的 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 合金的压缩强度、硬度及其在 Hank's 人工体液中的耐腐蚀性能, 得到了高压压缩强度、硬度与牙本质相近的钛合金。在综合考虑钛合金成本、力学性能及耐腐蚀性能的基础上, 采用 BP 神经网络建立了钛合金中的元素质量分数与硬度之间的关系, 并通过实验进行了验证, 预测结果与实验测定结果的对比是令人满意的。在保证性能的基础上, 利用训练好的 BP 网络结构对材料的成分进行优化, 以减少贵重元素的加入量。

[关键词] 钛合金; BP 算法; 硬度; 成分优化

[中图分类号] TB 155

[文献标识码] A

我国是牙病高发区。第二次全国口腔流行病学调查结果表明, 35~44 岁人群平均失牙 0.88 颗, 65~74 岁人群平均失牙 9.86 颗, 义齿市场非常大。在义齿材料中金属材料的强度、硬度、耐磨性和韧性等性能普遍优于塑料、复合树脂, 是牙科最常用的材料。牙科合金主要有金合金、Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、不锈钢和钛合金等。金合金的性能很适合于制义齿, 但价格昂贵, 颜色不理想, 故使用受到了很大限制。Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金和不锈钢均含有 Ni, Co, Cr 等有害元素, 因此逐渐被淘汰。钛密度小、比强度高, 具有极好的生物相容性和耐腐蚀性。在用于人体硬组织修复的金属材料中, 钛的弹性模量与人体硬组织最接近, 约为 80~110 GPa, 这可以减轻金属种植体与骨组织之间的力学不适应性。钛的导热性能较 Ni-Cr 合金、Co-Cr 合金、金合金差, 其导热系数仅为金合金的 1/17, 与其他合金相比, 钛制嵌体、全冠等具有保护牙髓、避免冷热刺激的作用。因而, 从 20 世纪 80 年代起发达国家就开始研究钛在口腔修复中的应用, 首先用于牙种植, 以后又用于义齿支架、冠桥和正牙丝, 钛及钛合金的研究已成了牙科应用合金研究的一个热点^[1~4]。目前, 在医学领域中广泛使用的钛仍是纯钛(TA₁~TA₃), Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe 和 Ti-6Al-7Nb 合金, 这些钛合金会析出极微量的钒和铝离子, 降低了其细胞适应性且有可能对人体造成危

害, 这一问题早已引起医学界的广泛关注, 各国相继开展了无铝、无钒、具有生物相容性的钛合金研制工作, 并取得一些新的进展^[3, 5, 6]。

由于目前牙科用钛合金的硬度不很理想, 均低于牙本质的 1~2 倍, 制备出的义齿耐磨性较差, 另外从国内外新牙科用钛合金的成分可以看出均含贵重元素, 如 Zr, Mo, Nb, Ta, 这必然造成成本的提高, 但是 Zr, Mo, Nb, Ta 对提高钛合金的力学性能、生物相容性有利, 如 Mo, Ta, Nb 是钛合金的 β 稳定元素。如何能够在保证材料的生物相容性的前提下, 减少贵重金属的含量以降低成本且能提高钛合金的硬度以提高其耐磨性及使用寿命这就需要选择合适的元素并进行成分优化。

β 稳定元素中 Mn, Fe, Cr 对钛合金的强化作用大于 Mo, Ta, Nb, 能否在 Ti-Mo-Nb-Zr 合金中加入价格相对便宜且生物毒性小的安全元素 Fe 和 Mn, 在保证材料的生物相容性前提下以降低成本, 并提高钛合金的硬度等力学性能, 以及 Fe 和 Mn 等元素对钛合金硬度有何影响, 这方面研究的相关报道很少。为此, 本研究拟在纯 Ti 中加入 β 稳定元素 Mo, Nb, Fe, Mn 和对合金有益的 Zr, 实际制作 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 合金, 在人工体液腐蚀情况下测定 Fe, Mn 对合金硬度的影响。同时, 采用可以提高学习速度并增加算法可靠性的动量法和学习率自适应调整 2 种策略改进的 BP 算法, 研究 Fe, Mn

① [收稿日期] 2001-10-12; [修订日期] 2001-12-28

[作者简介] 张新平(1975-), 男, 博士研究生。

对合金硬度的影响,并在保证材料性能的提前下进行成分优化以降低成本,为研发牙科用新钛合金探索一条新路。

1 实验

1.1 实验方法及材料

由于 Mo, Zr, Nb 的价格高,而 Fe, Mn 价格较便宜,且对钛合金强化效果好于 Mo, Zr, Nb, 考虑到 Fe 的加入可能会引起材料本身耐腐蚀性的恶化,并对照这些元素促进钛合金的 β 相的临界浓度,决定各元素的质量分数如表 1 所示。将 1 级海绵钛、电解锰、工业级纯钼粉、1 级海绵锆和工业纯铌按不同比例采用真空非自耗电极电弧炉 3 次熔炼制备出不同成分的 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 系钛合金,采用数控线切割机制成 7 mm $\times$ 7 mm $\times$ 7 mm 的试样。采用 HXD-1000 型显微硬度计测量硬度。

在口腔种植体中种植体主要受压应力,故采用 CC-55100 型电子万能实验机测量试样的压缩强度,而不测量抗拉性能。

在恒温水浴容器中,以 Hank's 人工模拟体液为腐蚀剂,采用饱和甘汞电极为参比电极,碳棒为

辅助电极的三电极体系,利用 HDV-7C 型恒电位仪测量各成分合金的弱极化曲线、阳极极化曲线,根据三点法计算腐蚀电流密度 J_{corr} 。Hank's 人工模拟体液配比为: NaCl 8.0 g, KCl 0.4 g, CaCl₂ 0.14 g, NaHCO₃ 0.35 g, C₆H₁₂O₆ 1.0 g, MgCl₂·6H₂O 0.01 g, MgSO₄·7H₂O 0.06 g, KH₂PO₄ 0.06 g, Na₂HPO₄·12H₂O 0.06 g, 1 L 蒸馏水,用 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 值为 7.5^[7]。

1.2 实验结果

实验结果如表 1 所示。可见制备出的钛合金压缩强度比现有的口腔用钛合金高,均能够满足临床的要求,且硬度更接近牙本质的硬度。各合金的腐蚀性能良好,Fe, Mn 对材料的腐蚀影响如图 1 所示,典型的阳极极化曲线如图 2 所示。可见增加合金的 Fe 量不利于合金的耐腐蚀性, Mn 适量可以提高合金的耐腐蚀性。

2 BP 神经网络建模

2.1 网络结构及检测

由于压缩强度均能够满足要求,故本研究只考

表 1 实验方案
Table 1 Schemes of experiment

No.	Content(mass fraction)/ %						$\sigma_{-0.2}/$ MPa	$J_{\text{corr}}/$ (mA·m ⁻²)	Hardness HV/ MPa		
	Fe	Mo	Mn	Nb	Zr	Ti			Measurement	Simulation	Error/ %
1	0	11	6	11	11	Bal.	1 215.62	3.130	406.49	407.65	0.286
2	0	13	8	14	14	Bal.	1 258.44	0.443	419.34	419.91	0.136
3	0	15	10	17	17	Bal.	1 569.01	0.897	517.65	517.80	0.029
4	0	17	12	20	20	Bal.	1 117.57	1.250	625.16	625.13	- 0.004
5	1	11	10	14	20	Bal.	1 448.20	2.720	525.30	525.33	- 0.293
6	1	13	12	11	17	Bal.	1 459.36	2.640	541.09	540.89	0.095
7	1	15	6	20	14	Bal.	1 608.59	1.080	450.74	450.82	- 0.021
8	1	17	8	17	11	Bal.	1 036.99	3.310	481.08	480.97	- 0.067
9	2	11	8	20	17	Bal.	1 577.71	0.203	450.52	449.20	0.007
10	2	13	6	17	20	Bal.	1 627.87	1.010	486.66	487.12	- 0.038
11	2	15	12	14	11	Bal.	1 364.32	0.698	530.13	530.02	0.017
12	2	17	10	11	14	Bal.	1 423.23	6.180	582.66	582.27	- 0.023
13	3	11	4	17	14	Bal.	1 578.40	4.010	555.22	555.66	0.079
14	3	13	10	20	11	Bal.	1 584.69	0.909	528.62	528.83	0.040
15	3	15	8	11	20	Bal.	1 546.55	1.290	487.28	487.48	0.042
16	3	17	6	14	17	Bal.	1 248.06	5.260	526.74	526.73	- 0.002

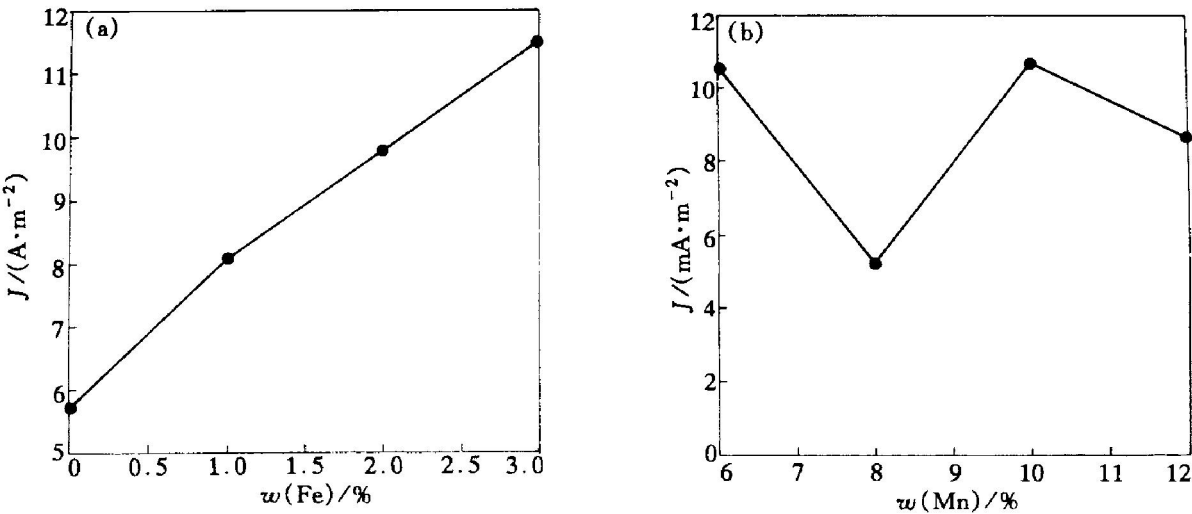


图 1 Fe 和 Mn 对材料腐蚀的影响
Fig. 1 Influences of Fe (a), Mn (b) on alloy erosion

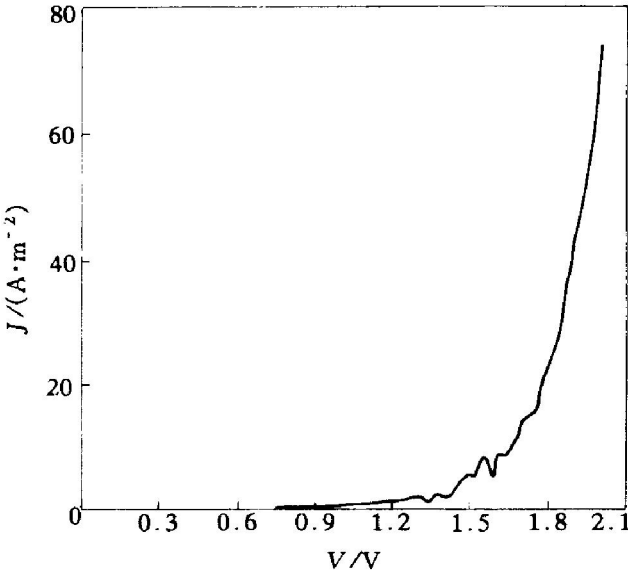


图 2 典型阳极极化曲线
Fig. 2 Typical anodic polarization curve

考虑硬度。如果把所研究的钛合金材料视为一个系统, 可以将其作为暗箱处理, 输入参数为 Fe, Mo, Mn, Nb, Zr 的质量分数, 输出参数为材料的硬度, 这就构成了一个从 $R^5 \rightarrow R^1$ 的映射。采用多层人工神经网络误差反向传递(Error Backpropagation)法, 即 BP 法可以完成这一映射。本研究采用的 BP 网络结构为: 输入端 5 个节点; 输出端为 1 个节点; 双隐层。第 1 隐层神经元数 $s_1=7$ 。第 2 隐层神经元数 $s_2=5$; 隐层的作用函数均为 Sigmoid, 输出层作用函数为 Purelin。其拓扑结构如图 3 所示。

为了得到高精度的预测结果, 训练集有所要求, 即:

1) 类别均衡。为使网络学会分类, 样本中应包

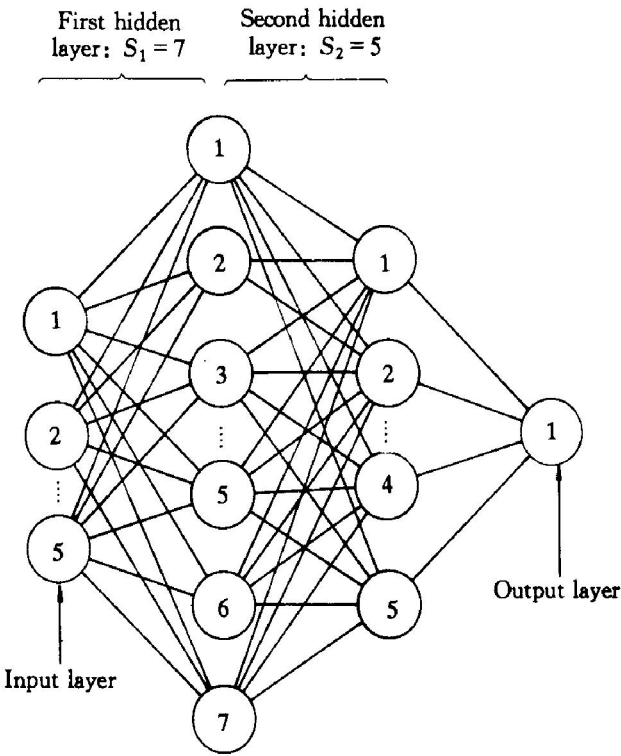


图 3 神经网络结构模型
Fig. 3 Construction of neural network model

括各类的代表, 而且每类样本的数目大致相等为好。

2) 类间交叉。训练时不同类别的样本要交叉输入, 相同的样本在训练顺序上要尽可能离得远些。

3) 类内均衡。一般来说, 获得的数据都不能直接地运用于神经网络进行训练, 而是对原始数据经过一定的预处理后再施加到网络中去。本研究的 BP 算法使用 Sigmoid 型激励函数, 这种函数的特点

是中间输出部分对输入的变化比较敏感,而靠近两端极限的输出部分对输入的变化比较迟钝,这就意味着两端的预测将不如中间部分预测得精确。为此考虑把输入与输出数据压缩到离中心点比较近的范围内。首先对输入数据进行缩放,再按下面的方法进行标准化:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (x = 1, 2, \dots, N)$$

$$S = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}}{N - 1}$$

$$S_i = \frac{x_i - \bar{x}}{S}$$

式中 x_i 为原始输入变量; N 为样本数目; $\bar{x}$ 为 x_i 的平均值; S 为标准偏差; S_i 为标准化后的 x_i 。

采用 K 重交叉法对网络进行训练^[8~10]。

为了考察采用的 BP 网络结构可靠性,做了以下几种实验:

1) 将 16 组试验数据作为训练集进行训练,然后进行仿真,结果及相对误差如表 1 所示。可见,采用该网络在本条件的模拟结果最小误差为 0.002%,最大误差为 0.286%,精度较高。

2) 将训练好的各隐层权矩阵 W_1 , W_2 , W_3 及偏差矩阵 B_1 , B_2 , B_3 代入网络中,固定其他 4 种元素质量分数,只变化另外一种元素的质量分数,以考察单元素对硬度的影响趋势,并与正交表得到的趋势进行比较,结果如图 4 所示。可见训练好了的神经网络得到的单元素对合金硬度的影响规律与实测结果是吻合的:随 Fe, Mo, Zr 的增加材料的硬度增加;而随 Nb, Mn 的增加,材料硬度先平缓地降低再增加。

3) 将 16 组数据中的任意 15 组数据作为训练集进行训练,其余 1 组数据作为检测数据,得到不同检测样本的各隐层权矩阵 W_1 , W_2 , W_3 及偏差矩阵 B_1 , B_2 , B_3 , 将其代入神经网络对硬度最大值及对应的各元素质量分数进行预测,结果如表 2 所示。

从表 2 可见预测的最大硬度值分布在 HV 633~677 之间,平均值为 654.269 9,标准差为 10.809 1,比较集中,且最大硬度对应的元素质量分数也集中在 3% Fe, 17% Mo, 12% Mn, 20% Nb, 15% Zr 的成分配比上。

以上几组实验结果表明,该 BP 神经网络结构找到了元素 Fe, Mo, Mn, Nb, Zr 的质量分数与材料硬度之间的关系,可以用其对成分进行优化。

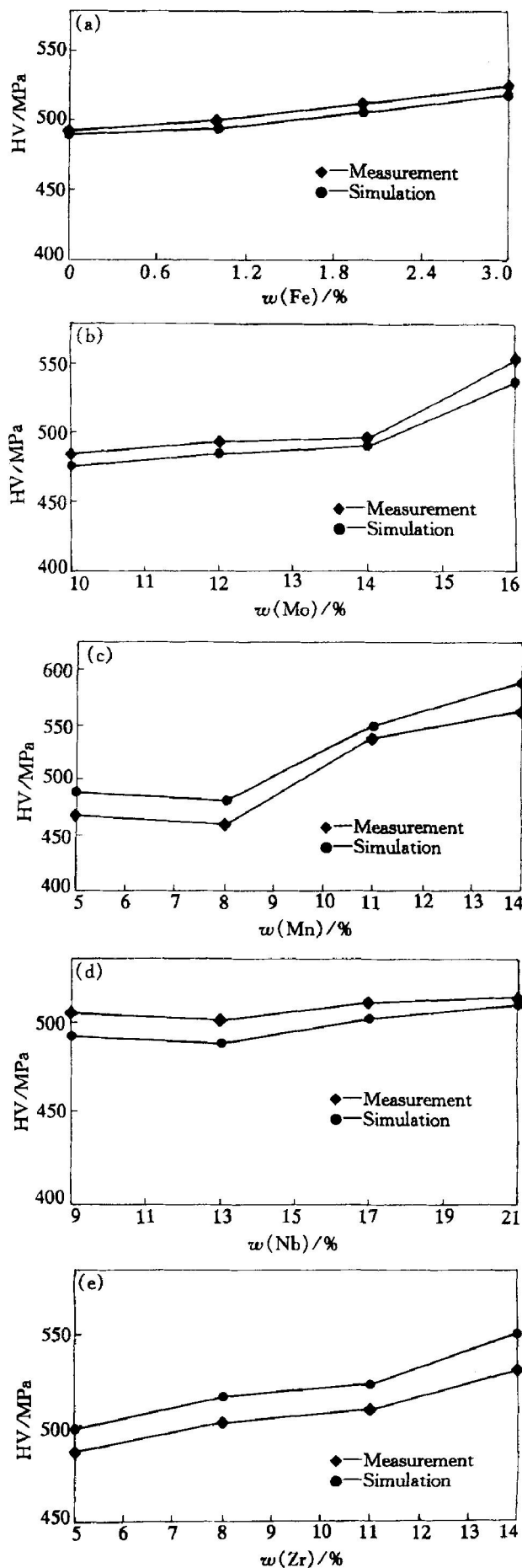


图 4 各元素对材料硬度的影响

Fig. 4 Influence of elements on hardness
(a) —Fe; (b) —Mo; (c) —Mn; (d) —Nb; (e) —Zr

表 2 最大 HV 预测

Table 2 Forecast of maximum HV

No.	Content <i>w</i> / %					Maximum HV / MPa		No.	Content <i>w</i> / %					Maximum HV / MPa
	Fe	Mo	Mn	Nb	Zr				Fe	Mo	Mn	Nb	Zr	
1	3	17	12	20	15	650.482 989		9	3	16	12	20	15	654.918 944
2	3	17	12	20	15	651.616 991		10	3	17	12	12	14	661.119 613
3	3	17	12	20	15	651.347 639		11	3	17	12	14	13	655.373 837
4	3	17	12	20	15	639.044 490		12	3	16	12	20	15	666.722 029
5	3	17	12	20	15	645.139 144		13	3	17	12	14	14	658.578 637
6	3	17	12	20	15	650.879 898		14	3	17	12	14	14	677.417 444
7	3	14	12	20	15	646.026 020		15	3	17	12	20	15	660.382 234
8	3	17	12	20	15	633.987 294		16	3	17	12	20	15	665.281 312

2.2 钛合金成分优化

从表 2 可以看出, 在获得相同硬度值的成分组合中有的贵重元素用的较多, 有些较少, 因而成本也就有了区别。为了降低成本, 应该在保证性能的同时少用贵重元素, 这就需要进行成分优化。下面采用已经训练好的网络进行成分优化, 即在保证材料力学性能的前提下, 减少贵重元素的含量。考虑成本问题及 Fe 的加入量过多引起材料本身耐腐蚀性的恶化, 决定 Fe 的质量分数定在 3%, 而 Mn 的质量分数定在 12%, Mo, Zr, Nb 的质量分数在 β 相稳定的临界浓度之上越小越好。

由于牙本质的硬度为 HV570~ 600 MPa, 选取硬度值 HV590 为目标值, 将不同检测样本的各隐层权矩阵 **W**₁, **W**₂, **W**₃ 及偏差矩阵 **B**₁, **B**₂, **B**₃ 代入神经网络算得的各元素质量分数如表 3 所示。从

表 3 可见, 在获得规定硬度值的成分组合中, 各检测样本计算的结果比较集中, 最小 Mo, Zr, Nb 质量分数之和均在 32%~ 36% 范围, 平均值为 33.937 5%, 且 87.5% 集中在 33%~ 35% 范围内。

3 结论

- 1) 在纯钛中加入 Mo, Nb, Zr, Fe 和 Mn 强化元素, 实际制作出了耐腐蚀性能良好, 高压缩强度, 硬度值接近牙本质的 Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr 合金。
- 2) 以 Fe, Mn, Zr, Mo, Nb 元素的质量分数为输入, 钛合金的硬度为输出, 采用 BP 神经网络系统建立了输入与输出之间的非线性关系, 预测结果与实测数据吻合得相当好, 这说明采用该结构的神经网络系统分析 Fe, Mn, Zr, Mo, Nb 元素的质量分数与钛合金的力学性能是可行的。
- 3) 采用训练好的网络以钛合金硬度为指标, 对合金的成分进行了优化, 以在满足性能要求的前提下减少贵重元素的使用量。在本研究范围内, Mo, Zr, Nb 的质量分数之和在 32%~ 36% 之间可以满足硬度要求。

表 3 成分与目标硬度

Table 3 Component vs aim HV

No.	Simulation/MPa	Error/%	Content <i>w</i> / %					<i>w</i> (Mo+ Zr+ Nb) / %
			Fe	Mo	Mn	Nb	Zr	
1	588.75	0.21	3	15	12	13	6	34
2	589.12	0.15	3	15	12	13	6	34
3	590.16	0.03	3	16	12	12	6	34
4	588.91	0.18	3	15	12	12	6	33
5	589.19	0.14	3	14	12	13	7	34
6	590.31	0.05	3	14	12	13	7	34
7	590.25	0.04	3	13	12	14	7	34
8	588.20	0.31	3	15	12	13	6	34
9	589.13	0.15	3	15	12	12	6	33
10	591.52	0.26	3	16	12	13	7	36
11	588.72	0.22	3	16	12	11	7	34
12	590.58	0.10	3	12	12	15	7	34
13	589.18	0.14	3	16	12	13	6	35
14	588.76	0.21	3	16	12	11	8	35
15	590.35	0.06	3	13	12	13	6	32
16	588.86	0.20	3	16	12	11	6	33

[REFERENCES]

[1] 郭文天. 口腔科铸钛理论和技术 [M]. 北京: 世界图书出版公司, 1997. 1- 80.

GUO Wen-tian. Theory and Technic of Dental Casting for Titanium [M]. Beijing: World Books Publishing Company, 1997. 1- 80.

[2] Kim T I, Han J H, Lee I S, et al. New titanium alloys for biomaterials: a study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity [J]. Biomed Mater Eng, 1997, 4(7): 253- 263.

[3] 于思荣. 生物医学钛合金的研究现状及发展趋势 [J].

- 材料科学与工程, 2000, 18(2): 131– 134.
- YU Si-rong. The research present status and tendency of biomedical titanium alloys [J]. Materials Science & Engineering, 2000, 18(2): 131– 134.
- [4] 于思荣. 金属系牙科材料的应用现状及部分元素的毒副作用 [J]. 金属功能材料, 2000, 7(1): 1– 6.
- YU Si-rong. The present statuses of application of dental metallic materials and the cytotoxicity of some elements [J]. Metallic Functional Materials, 2000, 7(1): 1– 6.
- [5] Kim T I, Han J H, Lee I S, et al. New titanium alloys for biomaterials: a study of mechanical and corrosion properties and cytotoxicity [J]. Biomed Mater Eng, 1997, 4(7): 253– 263.
- [6] 张玉梅, 郭文天, 李佐臣. 牙科用 Ti-Zr 合金的研制及性能特点 [J]. 华西口腔学杂志, 1999, 17(4): 24.
- ZHANG Yu-mei, GUO Wen-tian, LI Zuo-chen. New high strength titanium alloy Ti-Zr for dental use [J]. West China Journal of Stomatology, 1999, 17(4): 24.
- [7] 郭亮, 梁成浩, 隋洪艳. 离子注 N 对人体用金属材料在人工模拟体液中的阳极极化行为的影响 [J]. 电化学, 2000, 6(2): 206– 211.
- GUO Liang, LIANG Cheng-hao, SHUI Hong-yan. Effect of N-ion implantation on the anodic polarization behavior of surgery medical materials in artificial body fluid [J]. Electrochemistry, 2000, 6(2): 206– 211.
- [8] 于思荣, 张新平, 何镇明. 离心法制备梯度功能材料中内生颗粒分布神经网络预测 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 216– 220.
- YU Si-rong, ZHANG Xin-ping, HE Zhen-ming. Forecast of endogenetic particle distribution in FGM prepared by centrifugal casting based on ANN [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 216– 220.
- [9] 焦李成. 神经网络系统理论 [M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 1990.
- JIAO Li-cheng. System Theory of Artificial Neural Networks [M]. Xi'an: Xi'an Electronic Science and Technology University Press, 1990.
- [10] 张兴全, 彭颖红, 阮雪榆. Ti-17 合金本构关系的人工神经网络模型 [J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 590– 595.
- ZHANG Xing-quan, PENG Ying-hong, RUAN Xue-yu. A constitutive relationship model of Ti-17 alloy based on artificial neural network [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 590– 595.

Composition optimization of Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr alloys based on BP algorithm

ZHANG Xin-ping¹, YU Si-rong^{1, 2}, LIU Yao-hui^{1, 2}, HE Zhen-ming¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China;

2. The Key Laboratory for Automobile Materials of the Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130025, China)

[Abstract] Corrosion resistivity in Hank's artificial body fluid, compression strength and hardness for heterogeneity Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr alloys were investigated. The alloys whose compression strength and hardness of approximate to that of dentin were obtained. Considering cost, mechanical performances and corrosion resistivity of alloy, the relationship between component and hardness of titanium alloys was found by BP algorithm. The theoretical analysis agree well with experiment result. The element contents of alloys were optimized by the BP arithmetic in order to save valued elements with appropriate mechanical performances.

[Key words] titanium alloy; BP arithmetic; hardness; composition optimization

(编辑 陈爱华)