

医用 Ti 基合金形成焓的改进 Miedema 模型计算

彭好军¹, 廖树帜¹, 陈佳¹, 王小丽¹, 张淳², 谢浩文¹, 欧阳义芳³,
张邦维^{4,5}

(1. 湖南师范大学 量子结构与调控教育部重点实验室, 湖南 长沙 410081)

(2. 湖南师范大学, 湖南 长沙 410081)

(3. 广西大学, 广西 南宁 530004)

(4. 湖南大学, 湖南 长沙 410081)

(5. 中国科学院国际材料物理中心, 辽宁 沈阳 110015)

摘要: 采用改进 Miedema 模型计算医用 Ti 基合金的形成焓。结果表明, 在医用 Ti 基合金中掺入非过渡金属 Al 或 Sn 能显著降低医用 Ti 合金的形成焓。对于 Ti-Zr 系合金形成焓, 弹性形成焓的贡献较化学形成焓贡献大。

关键词: 医用 Ti 基合金; 形成焓; 改进 Miedema 模型

中图分类号: O414.19; TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)07-1198-05

由于很好的生物相容性及耐腐蚀能力, Ti 基合金很早就开始在医学上得到应用, 其在医用合金中所占比例很大^[1]。医用 Ti 基合金的研究大多都是从其生物相容性、腐蚀性能及实验制备等方面去研究^[2~7], 尚未见以医用 Ti 基合金形成焓为研究主题的实验测试、理论计算报道。形成焓是描述材料相形成能力和稳定性的重要参数^[8]。合金的形成焓, 特别是二元合金的形成焓, 可以通过实验测得^[9], 也可以用第一原理及半经验理论或模型计算得到, 但对于多元合金, 虽然有小部分的液相三元合金形成焓的测试结果^[10,11], 但固相多元合金的测试少有报道, 多元合金形成焓的理论研究报道也不是很多^[12]。

为了解多元合金形成焓的计算, 本研究以二元合金形成焓 Miedema 理论^[8,13,14]为基础, 提出多元合金形成焓改进 Miedema 模型, 并将该模型用于三元合金形成焓计算^[15], 得到的结果与相关文献报道的理论和实验结果吻合得很好, 因此, 将三元合金形成焓改进 Miedema 模型推广到三元以上的多元合金, 并用于医用 Ti 基合金的形成焓计算, 希望该结果能对今后医用 Ti 基合金的制备和研究做理论准备。

1 改进 Miedema 模型

形成焓的计算主要用第一原理、Miedema 半经验模型和其他经验模型、半经验模型计算^[16]。Miedema 半经验理论对二元过渡族合金的形成焓计算取得了很好

的成功^[8]。张邦维等将其扩展到非过渡族二元合金及进一步到三元合金, 也获得了成功^[15]。本研究在此基础上, 将其推广应用到三元以上医用 Ti 基合金的形成焓计算。

根据 Callego 等关于三元固溶体混和焓的表述^[17]及张邦维等对四元的推广, 将 n 元合金形成焓用通式表述为:

$$\Delta H_{1,2,3,\dots,n} = \Delta H_{1,2,3,\dots,n}^c + \Delta H_{1,2,3,\dots,n}^e + \Delta H_{1,2,3,\dots,n}^s \quad (1)$$

式中上标 c 、 e 、 s 分别表示化学因素、弹性因素和结构因素对固溶体形成焓的贡献。

化学作用的贡献可以根据 Miedema 模型计算^[14]。根据张邦维等的研究, 在此只考虑多元系中二元相互效应, 忽略三元及以上的效应, 则:

$$\Delta H_{1,2,3,\dots,n}^c = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)}^n \Delta H_{i,j}^c \quad (2)$$

其中:

$$\Delta H_{i,j}^c = x_i x_j (x_i \Delta H_{jin}^0 + x_j \Delta H_{ijm}^0) \quad (3)$$

式中 x_i 和 x_j 分别表示合金中 i, j 组元的原子百分含量。

ΔH_{jin}^0 为二元系中 i 元素无限溶解在 j 元素时的溶解焓, 可根据 Miedema 等给出的表达式为:

$$\Delta H_{jin}^0 = \frac{2PV_i^{2/3}}{n_i^{-1/3} + n_j^{-1/3}} \left[-(\Delta\Phi^*)^2 + \frac{Q(\Delta n^{1/3})^2}{P} - \frac{R}{p} \right] \quad (4)$$

进行计算, 式中 V , n 和 Φ^* 分别为有效体积、电荷密度及化学势, P , Q , R 为 Miedema 定义的常数。过渡族金属合金的 ΔH_{jin}^0 的值 De Boer 等已作了计算^[8]。

收稿日期: 2008-06-21

作者简介: 彭好军, 男, 1966 年生, 硕士研究生, 湖南师范大学物理系, 湖南 长沙 410081, 电话: 0731-8826401; 通讯作者: 廖树帜, 电话: 0731-8826401, E-mail: liaosz@hunnu.edu.cn

弹性形成焓的贡献来源于溶质与溶剂原子尺寸的不同, 对于 n 元合金, 弹性形成焓表示为:

$$\Delta H_{1,2,3,\dots,n}^e = \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)}^n \Delta H_{i,j}^e \quad (5)$$

其中:

$$\Delta H_{i,j}^e = x_i x_j (x_i \Delta H_{jin}^e + x_j \Delta H_{imj}^e) \quad (6)$$

这里 ΔH_{imj}^e 为二元系中尺寸差异对溶解焓的贡献。弹性形成焓有两种计算模型: Friedel 模型和 Eshelby 模型^[8], 在本研究中, 选择 Eshelby 计算弹性形成焓。Eshelby 模型为:

$$\Delta H_{imj}^e = \frac{2\mu_j(V_j^* - V_i^*)^2}{3V_j^* + 4\mu_j K_i V_i^*} \quad (7)$$

式中 μ_j 为溶剂的剪切模量; K_i 为溶质的压缩系数, 它们的值可从 Gschneidner^[18] 所给出的表格中查到; V_i^* 和 V_j^* 分别为溶质和溶剂的有效体积, 是考虑了电荷转移影响后修正的体积。

对于式(1)中结构因素对合金焓的贡献 $\Delta H_{1,2,3,\dots,n}^s$, 需要考虑溶质和溶剂的化合价和晶体结构的差异, 与弹性能的贡献比较起来, 结构因素的效应很小^[19, 20], 作为近似, 不考虑它的作用。

2 结 果

选取 43 种商用医用 Ti 基合金及 4 个组分连续变化的合金系进行计算, 其中对于弹性贡献采用 Eshelby 模型进行计算, 得到了考虑弹性影响的 Eshelby 模型医用 Ti 基合金形成焓 $\Delta H(E)$ 以及不考虑弹性贡献, 只考虑化学因素的医用 Ti 基合金形成焓 ΔH_c 。

对于缺少 ΔH_{imj}^0 数值, 根据式(4)计算了其数值: AlSn: 18.05 kJ·mol⁻¹, SnAl: 25.01 kJ·mol⁻¹, AlCu: -46.86 kJ·mol⁻¹, CuAl: -37.37 kJ·mol⁻¹, AlB: 0.84 kJ·mol⁻¹, BAl: 0.51 kJ·mol⁻¹, TiB: -284 kJ·mol⁻¹。

为了对上面的合金形成焓进行研究, 选取 5 个二元系 Ti-Zr、Ti-Nb、Ti-Al、Ti-Mo 和 Ti-Sn 作为比对, 将医用 Ti 基合金的形成焓与相应的组分连续变化二元合金系形成焓在同一图中标出。图 1~图 5 中 a 和 b 分别表示 ΔH 用 Eshelby 模型计算的和 Friedel 模型计算的医用 Ti 基合金形成焓结果。

3 讨 论

从图 1、图 2 和图 4 发现, 在相应的合金系中加入 Al 或者 Sn 这两个非过渡族元素时, 合金的形成焓与相应的二元系的形成焓偏差很大, 会使合金形成焓在二元系的基础上向下发生很大的偏移。而图 3 的 Ti-Al 和图 5 的 Ti-Sn 二元系中合金形成焓与二元系合金形成焓的偏差却很小, 基本上就在二元系形成焓连

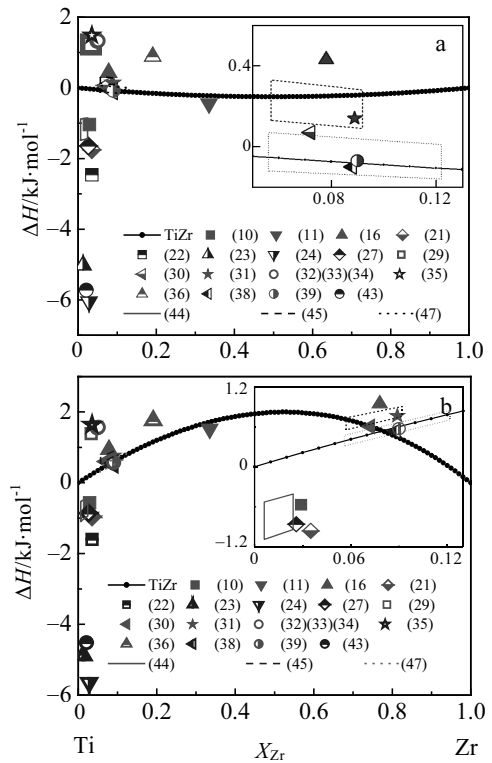


图 1 Ti-Zr 合金系形成焓

Fig.1 Formation enthalpy for Ti-Zr alloy systems: (a) calculated by Eshelby model and calculated by Friedel model

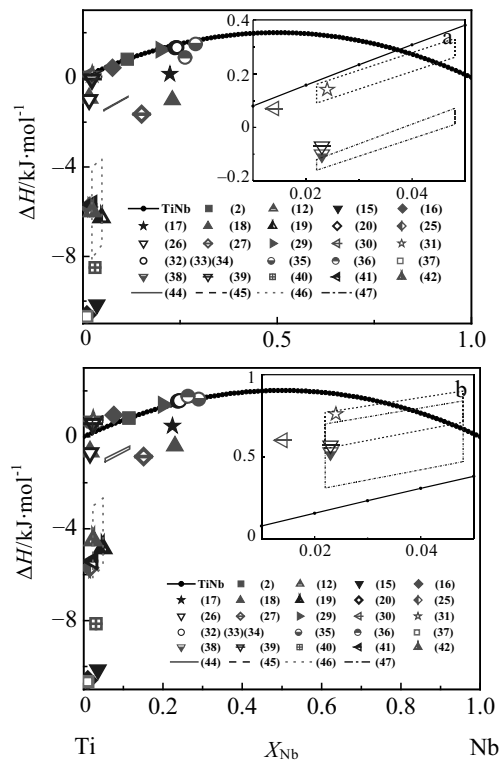


图 2 Ti-Nb 合金系形成焓

Fig.2 Formation enthalpy for Ti-Nb alloy systems: (a) calculated by Eshelby model and calculated by Friedel model

线上或附近。因为根据 De Boer 等的计算原则^[8], 当用式(4)计算 $\Delta H_{in_j}^0$ 时, 如果 i 和 j 中一个为过渡族元素另一个为非过渡族元素时, 必须加上一个经验修正项 R , 其值比其它项大很多。因此对于 Ti 合金, 如果要降低其形成焓, 可以在原成分中加入一些 Al 或者 Sn 元素。

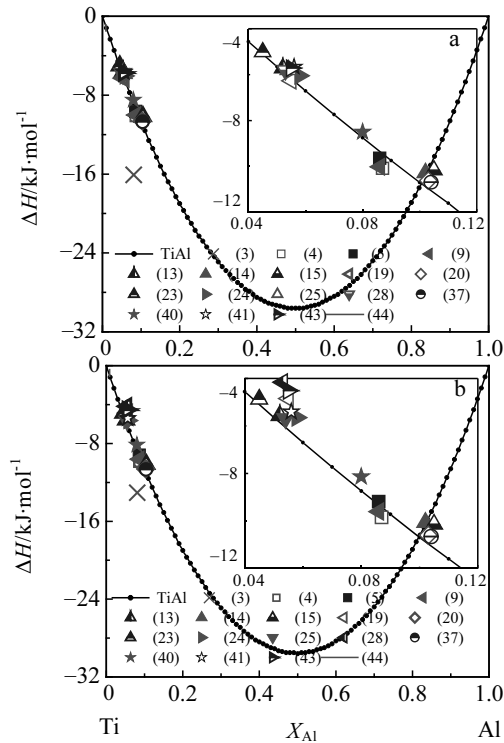


图 3 Ti-Al 合金系形成焓

Fig.3 Formation enthalpy for Ti-Al alloy systems: (a) calculated by Eshelby model and calculated by Friedel model

对于图 1 的 Ti-Zr 二元系形成焓, ΔH_c 与 $\Delta H(E)$ 相差很大, 且变化趋势相反, 前者为下凹, 后者为上凸。原因是对于 Ti-Zr, 在式(4)、式(7)中, Ti 和 Zr 的尺寸相差很大, 而 n 和 Φ^* 却相差很小, 因此 $\Delta H_{in_j}^0$ 比 $\Delta H_{in_j}^e$ 小很多, 从而与大多数形成焓中 ΔH_c 占的比重

很大相反, Ti-Zr 二元系中, 弹性对形成焓的贡献占主要成分。当 ΔH_c 占的比重最大时, ΔH_c 与 $\Delta H(E)$ 变化趋势相同; 而当 ΔH_c 占的比重很小时, ΔH_c 与 $\Delta H(E)$ 变化趋势就不一定相同。

为了与已有的实验数据^[9]进行比较, 对相应的合金作同样的运算, 结果见表 1。表 1 中, ΔH_c 、 $\Delta H(E)$ 的计算值与实验值平均相对误差分别为 23.66%、21.26%, 原因是因为计算中没有考虑分子热运动, 计算的是绝对零度的形成焓, 而实验值都是在一定温度下测定的。

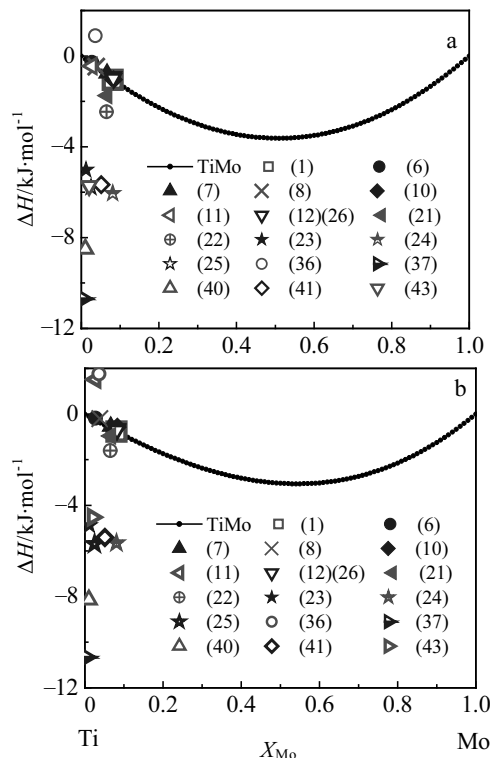


图 4 Ti-Mo 合金系形成焓

Fig.4 Formation enthalpy for Ti-Mo alloy systems: (a) calculated by Eshelby model and calculated by Friedel model

表 1 几种二元合金形成焓计算值与实验值比较表

Table 1 Exp. and cal. enthalpy for some binary alloy

Alloys	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	Exp.	Cal.	
		ΔH_c	$\Delta H(E)$
PdTi	-55.3±1.8	-64.5	-63.37
PdZr	-66.1±1.1	-91.25	-84.35
PdHf	-69.5±1.7	-80.38	-72.89
Pd ₃ Ti	-65.0±0.9	-48.19	-47.66
Pd ₃ Zr	-84.4±1.7	-70.88	-67.56
Pd ₃ Hf	-88.5±1.4	-62.20	-58.53

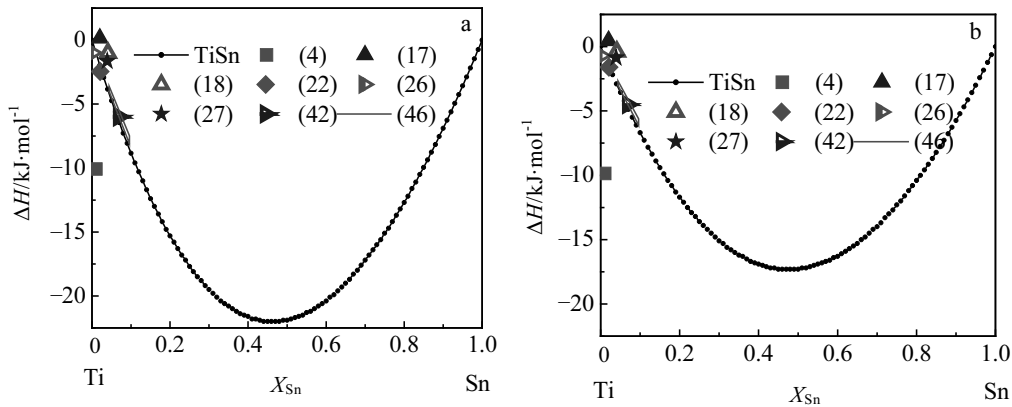


图 5 Ti-Sn 合金系形成焓

Fig.5 Formation enthalpy for Ti-Sn alloy systems: (a) calculated by Eshelby model and calculated by Friedel model

- (1) $Ti_{0.919}Mo_{0.081}$ (2) $Ti_{0.886}Nb_{0.114}$ (3) $Ti_{0.858}Al_{0.081}B_{0.061}$ (4) $Ti_{0.903}Al_{0.087}Sn_{0.010}$ (5) $Ti_{0.877}Al_{0.086}Cu_{0.037}$ (6) $Ti_{0.959}Mo_{0.027}Ta_{0.014}$ (7) $Ti_{0.919}Mo_{0.066}Ta_{0.015}$
 (8) $Ti_{0.941}Mo_{0.038}Hf_{0.021}$ (9) $Ti_{0.893}Al_{0.086}Fe_{0.021}$ (10) $Ti_{0.888}Mo_{0.083}Zr_{0.029}$ (11) $Ti_{0.638}Mo_{0.027}Zr_{0.335}$ (12) $Ti_{0.902}Mo_{0.082}Nb_{0.016}$ (13) $Ti_{0.925}Al_{0.052}V_{0.023}$ (14) $Ti_{0.862}Al_{0.102}V_{0.036}$
 (15) $Ti_{0.859}Al_{0.105}Nb_{0.036}$ (16) $Ti_{0.846}Nb_{0.076}Zr_{0.078}$ (17) $Ti_{0.756}Nb_{0.224}Sn_{0.020}$ (18) $Ti_{0.729}Nb_{0.230}Sn_{0.041}$ (19) $Ti_{0.793}Nb_{0.048}Cr_{0.104}Al_{0.055}$ (20) $Ti_{0.884}Al_{0.103}Nb_{0.010}Ta_{0.003}$
 (21) $Ti_{0.880}Mo_{0.066}Zr_{0.035}Fe_{0.019}$ (22) $Ti_{0.879}Mo_{0.065}Zr_{0.035}Sn_{0.021}$ (23) $Ti_{0.930}Al_{0.045}Mo_{0.012}Zr_{0.013}$ (24) $Ti_{0.833}Mo_{0.081}Zr_{0.028}Al_{0.058}$ (25) $Ti_{0.906}Mo_{0.025}Nb_{0.015}Al_{0.054}$
 (26) $Ti_{0.901}Mo_{0.082}Nb_{0.016}Sn_{0.001}$ (27) $Ti_{0.784}Nb_{0.151}Zr_{0.026}Sn_{0.039}$ (28) $Ti_{0.725}Al_{0.053}V_{0.121}Cr_{0.101}$ (29) $Ti_{0.720}Nb_{0.201}Ta_{0.046}Zr_{0.033}$ (30) $Ti_{0.907}Zr_{0.072}Nb_{0.014}Ta_{0.007}$
 (31) $Ti_{0.875}Zr_{0.089}Nb_{0.024}Ta_{0.012}$ (32) $Ti_{0.698}Nb_{0.237}Zr_{0.048}Ta_{0.017}$ (33) $Ti_{0.693}Nb_{0.240}Ta_{0.018}Zr_{0.049}$ (34) $Ti_{0.687}Nb_{0.242}Ta_{0.020}Zr_{0.051}$ (35) $Ti_{0.625}Nb_{0.290}Ta_{0.050}Zr_{0.035}$
 (36) $Ti_{0.510}Nb_{0.263}Zr_{0.191}Mo_{0.036}$ (37) $Ti_{0.880}Al_{0.104}Nb_{0.010}Ta_{0.002}Mo_{0.004}$ (38) $Ti_{0.882}Zr_{0.088}Nb_{0.023}Ta_{0.006}Pd_{0.001}$ (39) $Ti_{0.874}Zr_{0.090}Nb_{0.023}Ta_{0.012}Pd_{0.001}$
 (40) $Ti_{0.861}Al_{0.080}Nb_{0.031}Fe_{0.018}Mo_{0.010}$ (41) $Ti_{0.851}Mo_{0.051}Nb_{0.022}V_{0.020}Al_{0.056}$ (42) $Ti_{0.900}Sn_{0.069}Nb_{0.024}Ta_{0.006}Pd_{0.001}$ (43) $Ti_{0.770}Al_{0.055}V_{0.077}Cr_{0.057}Mo_{0.020}Zr_{0.021}$
 (44) $Ti_{0.913-0.831}Nb_{0.054-0.116}Zr_{0.006-0.024}Fe_{0.018}Al_{0.009}$ (45) $Ti_{0.915-0.848}Zr_{0.057-0.092}Nb_{0.022-0.048}Ta_{0.006-0.012}$ (46) $Ti_{0.929-0.851}Sn_{0.044-0.096}Nb_{0.023-0.049}Ta_{0.003}Pd_{0.001}$
 (47) $Ti_{0.921-0.829}Zr_{0.056-0.122}Nb_{0.022-0.048}Pd_{0.001}$

4 结 论

在只考虑二元相互作用的基础上, 将 Miedema 扩展到三元以上合金, 可以得到一种计算高元合金形成焓有效的方法。通过医用 Ti 基合金形成焓的计算可以发现, 在 Ti 基合金中加入非过渡金属 Al 或 Sn, 会显著降低形成焓的数值; 对于 Ti-Zr 二元系合金形成焓, 弹性形成焓的贡献最大, 与合金形成焓中一般是化学形成焓贡献为主不同。

参考文献 References

- [1] Kohn David H. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 1998(3): 309
 [2] Niinomi Mitsuo. *Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2003(4): 445
 [3] Okazaki Yoshimitsu, Gotoh Emiko. *Biomaterials*[J], 2005, 26: 11
 [4] Lin D J, Chern Lin J H, Ju C P. *Biomaterials*[J], 2002, 23: 1723

- [5] Kim J I, Kim H Y, Inamura T *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2005, A403: 334
 [6] Zhou Ying Long, Niinomi Mitsuo, Akahori Toshikazu. *Materials Science and Engineering*[J], 2004, A371: 283
 [7] Okazaki Yoshimitsu. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2001(5): 45
 [8] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M *et al. Cohesion in Metals*[M]. Amsterdam: North Holland, 1988: 1
 [9] Guo Qiti, Kleppa O J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1998, 266(1~2): 224
 [10] Witusiewicz V T, Arpshofen I, Seifert H J *et al. Thermochemica Acta*[J], 2000, 356: 39
 [11] Witusiewicz V T, Arpshofen I, Seifert H J *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2002, 337: 155
 [12] Bakker H. *Enthalpies in Alloys*[M]. Uetikon-Zuerich: Trans Tech Publication, 1998: 1
 [13] Miedema A R. *J Less-Common Met*[J], 1973, 32: 117
 [14] Miedema A R, De Chatel P F, De Boer F R. *Physica*[J], 1980, B+C100 (1):1
 [15] Zhang B W, Jesser W A. *Physica*[J], 2002, B315: 123

- [16] Takeuchi A, Inoue A. *Mater Trans JIM*[J], 2000, 41: 1372
- [17] Gallego L J, Somoza J A, Alonso J A. *J Phys Condens Matter*[J], 1990(2): 6245
- [18] Seitz F, Turnbull D. *Solid State Physics*[M]. New York: Academic Press, 1964: 275
- [19] López J M, Alonso J A, Gallego L J. *Phys Rev*[J], 1987, B36: 3716
- [20] Murty B S, Ranganathan S, Rao M M. *Mater Sci Eng*[J], 1992, A149(2): 231

Formation Enthalpy of Medical Ti-Based Alloys Calculated by Modified Miedema Model

Peng Haojun¹, Liao Shuzhi¹, Chen Jia¹, Wang Xiaoli¹, Zhang Chun², Xie Haowen¹, Ouyang Yifang³,
Zhang Bangwei^{4,5}

(1. Key Laboratory of Quantum Structures and Quantum Control of Ministry of Education, Hunan Normal University, Changsha 410081, China)

(2. Hunan Normal University, Changsha 410081, .China)

(3. Guangxi University, Nanning 530004, China)

(4. Hunan University, Changsha 410081, China)

(5. International Centre for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract: The formation enthalpies of medical Ti-based alloy are calculated by a modified Miedema model. The results show that the formation enthalpy is evidently reduced when the non-transition metal Al or Sn is added into the medical Ti-based alloy. The contribution of elastic enthalpy is bigger than that of chemical enthalpy in the Ti-Zr alloy systems.

Key words: medical Ti-based alloy; formation enthalpy; modified Miedema model

Biography: Peng Haojun, Candidate for Master, Department of Physics, Hunan Normal University, Changsha 410081, P. R. China, Tel: 0086-731-8826401; Corresponding Author: Liao Shuzhi, Tel: 0086-731-8826401, E-mail: liaosz@hunnu.edu.cn