

医用低模量 TiZr 基多主元合金的设计 及生物学性能筛选

刘宇滢¹, 赵志超¹, 雷忠林¹, 任世乐¹, 张志源¹, 杨磊¹, 蒋婧¹, 鲁振², 乔吉超³

(1. 河北工业大学 生命科学与健康工程学院 河北省生物医学材料与智能诊疗重点实验室, 天津 300131)

(2. 中国科学院物理研究所 怀柔研究部, 北京 100049)

(3. 西北工业大学 力学与交通运输工程学院, 陕西 西安 710072)

摘要: 采用磁控溅射共沉积法制备 TiZrNbHf 多主元高通量合金薄膜, 通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱分析仪和纳米压痕仪等对样品进行相结构、微观形貌和力学性能表征。通过分立生物培养池的构筑, 进行各成分位点的高通量生物相容性检测。利用机器学习辅助筛选分析, 为低模量合金的设计提供新范式。研究结果表明, TiZrNbHf 多主元合金样品均为体心立方结构, 其杨氏模量和硬度分别在 15~93 GPa 和 1.7~4.8 GPa 的范围内变化; 细胞毒性测试结果显示, 样品的光密度值集中在 0.75~0.90 的范围内, 生物相容性均表现良好。利用随机森林回归模型, 以 Ti、Zr、Nb、Hf 为输入变量, 分析其对杨氏模量的影响, 其中 Nb 影响最显著; 结合拉丁超立方采样构建预测数据集, 基于模型设计并计算了三种低模量合金成分, 为低模量合金设计提供理论依据和数据支持。

关键词: 高通量; TiZr 基多主元合金; 低模量; 生物性能

中图分类号: TG139

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)09-2342-09

1 引言

高通量实验技术起源于 20 世纪 70 年代^[1], 到 20 世纪 90 年代开始在药物研发领域广泛应用^[2]。随着材料基因组工程的发展和普及, 高通量实验技术在金属材料研究中的应用越来越受到关注。“材料高通量实验”是一种在短时间内完成大量样品制备与表征的创新性研究方法^[3]。其核心思想是将传统材料研究中顺序迭代的流程变为并行处理模式, 从而显著提升研究效率, 以量变引发材料开发的质变^[4]。这种方法不仅通过快速制备和评估样品加速新材料的设计与发现, 还能大幅优化实验设计和资源利用^[5]。在高通量实验中, 高通量制备是实现这一目标的关键环节, 它通过高效、自动化的实验设备及多样化的合成策略, 快速生成具有不同成分、结构或功能的材料样品^[6]。其主要目标是促进材料研发过程的规模化、高速化和智能化, 为解决实际问题提供全新路径, 特别是在能源、电子、催化、生物医学等领域展现出重要的应用价值^[7-8]。

磁控溅射技术作为一种典型的物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD) 方法, 以其诸多优势而在薄膜材料的研究与制备领域得到了广泛应用^[9], 同时

也是材料高通量制备的重要方法。其显著特点包括: 设备相对简单、工艺参数灵活可调、能够实现大面积镀膜、高均匀性以及生成膜层与基底之间良好的机械附着能力^[10]。这项技术不仅适合于实验室研究, 也具备规模化工业生产的潜力, 在电子、光学和生物医学等领域备受青睐^[11-13]。钛 (Ti)、锆 (Zr)、铌 (Nb) 和 hafnium (Hf) 均属于过渡金属元素, 具有独特的电子结构, 表现出优异的力学性能^[14-16]、热稳定性以及显著的抗腐蚀能力^[16-17]。此外, 这些金属还因其在生理环境中表现出较低的毒性和优越的生物相容性^[18], 而在医疗领域广泛应用^[19-21]。因此, 基于 Ti、Zr、Nb 和 Hf 这 4 种过渡金属, 采用多靶磁控共沉积技术, 制备具有成分和结构梯度的多主元合金薄膜, 充分结合元素各自优异性能, 利用多主元合金在材料设计上的独特优势, 借助高通量制备理念, 高效探索新型具有优异性能的材料体系^[22]。

聚二甲基硅氧烷 (polydimethylsiloxane, PDMS) 具有良好的柔韧性、生物相容性, 在生物医学、软机器人和传感器等领域都具有广泛应用^[23]。PDMS 链上的硅氧烷 (Si-O) 可以与硅片表面的羟基 (-OH) 发生酸碱反应形成

收稿日期: 2025-09-28

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目 (2021YFB3802900); 国家自然科学基金青年项目 (52201179); 河北省自然科学基金春晖项目 (E2023202127)

作者简介: 刘宇滢, 女, 2002 年生, 硕士, 河北工业大学生命科学与健康工程学院, 河北省生物医学材料与智能诊疗重点实验室, 天津 300131, E-mail: yuyingliu2025@163.com

硅醇(Si-OH),随后通过水解反应进一步形成稳定的硅氧烷键(Si-O-Si),可实现与硅片的良好键合^[24]。利用这种良好的键合能力,可在硅基底上构筑分立生物培养池,实现不同成分位点的高通量生物性能检测。

本研究选用单晶硅衬底作为基底材料,结合精密设计的高精度掩模板,通过多靶共溅射技术成功制备了高通量金属薄膜样品库。通过分立生物培养池的构筑,进行各成分位点的高通量生物性能检测。利用实验结果挖掘潜在规律,优化筛选效率,完善筛选策略,采用机器学习算法对样品库数据进行辅助分析与筛选,旨在加速新材料的开发。该方法创新性地融合了多学科交叉优势,显著提升了新材料发现的速度和成功率,有助于解决实际应用中的关键科学问题,为高通量材料开发提供了全新的研究范式和技术路径。

2 材料制备与实验方法

2.1 多主元合金薄膜的制备方法

实验中采用磁控溅射共沉积法制备 TiZrNbHf 多主元高通量合金薄膜,图1为制备多主元合金薄膜过程的示意图。基底选用 100 mm 单面抛光单晶硅片,厚度约为 500 μm。

多主元合金薄膜制备过程中将真空腔室抽真空至 1×10^{-4} Pa,随后引入高纯氩气作为工作气体,并将工作气压稳定控制在 0.5 Pa。在共溅射过程中,通过差异化设置靶材功率以精确控制元素沉积速率:TiZr 靶的功率设定为 100 W,Nb 靶和 Hf 靶分别设定为 30 W。此设置确保 Ti 和 Zr 能够以较高含量沉积,同时保证 Nb 和 Hf 元素的均匀掺入。此外,结合硅衬底的掩模板孔洞设计与靶

材的空间分布情况(包括距离与角度差异),薄膜在不同区域的沉积过程中实现了梯度变化的元素分布。这种成分演变规律不仅受到靶材功率差异的影响,还受到元素扩散机制以及溅射粒子运动轨迹的调控^[25],从而实现多靶沉积薄膜组分的精确动态调节,为样品库的构建提供了良好的基础。

2.2 微观结构表征方法

采用日本理学公司生产的 SmartLab 9 kW 型 X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)对高通量合金薄膜样品进行物相分析。实验参数为:工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 40 mA,采用 Cu 靶 Kα 射线,其中扫描角度范围为 35°~60°,步长为 0.02°。

采用日立公司的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对所有合金薄膜样品的微观组织形貌进行观察与分析(工作电压设置为 15 kV),合金表面的成分分布情况及含量则是通过能谱分析仪(energy dispersive spectrometer, EDS)来确定的。

2.3 力学性能测试

采用了美国布鲁克公司的纳米压痕仪对不同成分的多主元合金薄膜样品的硬度(*H*)和杨氏模量(*E*)进行评估。使用了配备三角锥形金刚石压头的高性能纳米压痕仪(Hysitron TI Premier),并在室温环境下完成测量。为确保测试结果的准确性,同时避免硅基底对薄膜硬度和杨氏模量的影响,实验将最大进入样品的压痕深度控制在 100 nm,使得压痕深度有效保持在薄膜厚度的 10% 以下,这一控制策略可以显著减少基底效应对测量数据的干扰。每个样品的测试点数设定为 5 个,对结果进行统计平均以获得更加可靠的硬度和杨氏模量值,减少偶然性误差对数据的影响。加载和卸载的时间均设定为 10 s,稳定保持时间则为 2 s,以便压痕形态充分稳定,获取高质量数据。薄膜的最大加载载荷设定为 1900 μN。

2.4 细胞毒性测试

将 MC3T3-E1(小鼠胚胎成骨细胞前体细胞)用于细胞毒性评价。对于多主元合金薄膜样品,将细胞悬液滴加在特制的高通量生物培养池中的金属薄膜样品表面上以评估细胞增殖情况。在培养的第 3 天,用含有 10vol% CCK-8 的完整培养基替换掉培养基。在细胞培养箱中 37 °C 避光孵育 2 h 后,取 100 μL 混合培养基转移至 96 孔板。用酶标仪在 450 nm 波长处测定光密度(OD)值。每次测量重复 3 次,以确保数据的准确性和可靠性。

2.5 机器学习模型的建立

使用 R 语言(4.4.2 版本)中的 random Forest 包(4.7-1.2 版本)进行随机森林回归模型建立。其中以 Ti、Zr、Nb、Hf 为重要变量,杨氏模量为结果指标,纳入 23 条高通量实验数据进行回归模型训练,经过超参数优化及十折交叉验证后,模型 *R*² 达 99.9%。采用拉丁超立方采样

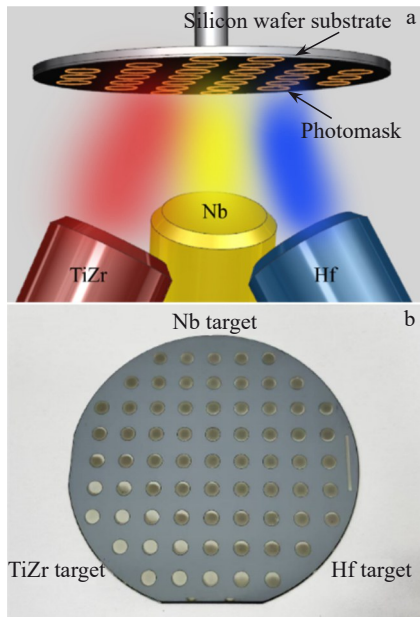


图1 高通量制备多主元合金薄膜示意图和靶材位置
Fig.1 Schematic illustrations of the high-throughput preparation of multi-principal-element alloy films (a) and locations of targets (b)

法进行预测数据集建立,其中样本量设为 50 组。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

对所有多主元合金薄膜样品在 $35^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 范围内进行了 XRD 测试,结果如图 2 所示,图 2b 选择了整体样品库第 1 行前 4 个样品单独绘制了 XRD 衍射图谱。结果表明,所有合金样品在 37° 和 54° 附近均出现显著的衍射峰,分别对应 bcc 结构的(110)和(200)晶面。这说明所有样品均倾向于形成 bcc 固溶体结构,表现出优异的相稳定性,并且靠近 TiZr 靶材位置的样品结晶度较高。这与 TiZr 靶材较高的溅射功率以及 4 种元素的原子特性、热力学因素和结构特性综合作用有关。

首先, Ti、Zr、Nb 和 Hf 4 种元素的原子半径差异较小,使得晶格畸变较低,合金更容易形成均匀的固溶体结构。同时,根据吉布斯自由能公式,负混合焓越大通常有利于金属间化合物的形成,而这 4 种元素之间的混合焓接近零(图 3),不利于复杂的金属间化合物形成,而更倾向于稳定的固溶体^[26]。从熵的角度来看,高混合熵效应进一步增加了元素间的相容性,减少了化学和相分离的驱动力^[27]。因此,高混合熵显著抑制了金属间化合物的生成,并促进固溶体相的形成^[28]。此外,从元素本身的晶体结构特性来看, Nb 和 Hf 在常温下天然具有 bcc 结构,

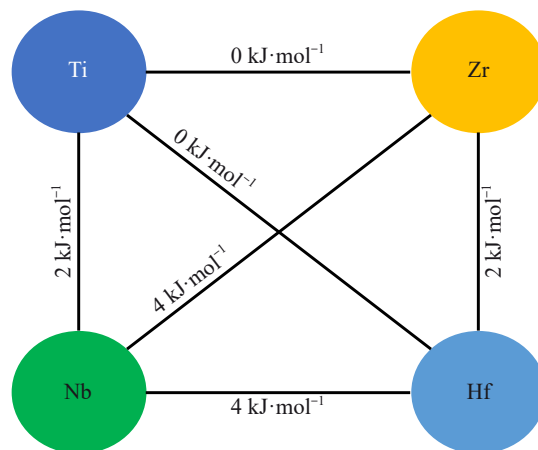


图 3 各元素之间混合焓

Fig.3 Mixed enthalpy between elements

这为成分梯度合金形成统一的 bcc 结构模板提供了物理基础。同时, 4 种主要成分之间具有良好的互溶性,能够在原子尺度上实现均匀混合,从而进一步减少产生其他相的可能性。这些因素的共同作用,促使整个合金体系在溅射沉积过程中稳定地形成 bcc 固溶体结构。

3.2 元素分布分析

通过能量色散 X 射线谱仪(EDS)对样品库中 69 个样品进行成分测量分析,可以得到各元素的成分分布规律。实验结果如图 4 所示,薄膜中不同位置的合金成分存在明显差异, Ti、Zr、Nb、Hf 4 种元素的原子分数分别在以下范围内变化: Ti 含量从 20at% 逐渐增加至 50at%, Zr 从 24at% 变化至 38at%, Nb 从 6at% 变化至 38at%, Hf 从 4at% 变化至 30at%。

图 4 展示了 Ti、Zr、Nb、Hf 4 种元素成分分布的等高线图,该图直观地总结了各元素在样品库中的分布情况。通过观察等高线图,可以发现元素含量在空间中的梯度变化特征,即元素的含量在距离靶材较近位置时较高,而在远离靶材方向时逐渐减少。

这种梯度变化与溅射过程中元素的迁移和沉积特性息息相关。其中,图 4a 和 4b 分别展示了 Ti 和 Zr 元素的分布情况。作为靶材中的主要合金组成元素, Ti 和 Zr 的分布趋势较为相似。从等高线的变化情况来看, Ti 和 Zr 的成分分布呈现出连续的梯度特性,并且分布区域较为广泛。值得注意的是,虽然合金靶材的 Ti 与 Zr 的原子比是 1:1,但薄膜中 Ti 的含量总体略高于 Zr,这种现象的主要原因在于不同元素的溅射率存在差异。较轻的元素(如 Ti)通常具有更高的溅射率,因其原子质量较低、表面结合能相对较弱,溅射过程中较容易被溅射出来。而较重的元素溅射率较低,在沉积薄膜的过程中会形成相对较低的含量^[29]。这种现象导致薄膜中 Ti 和 Zr 的原子比偏离靶材原始设计的 1:1 比例。此外,被溅射出的原子在

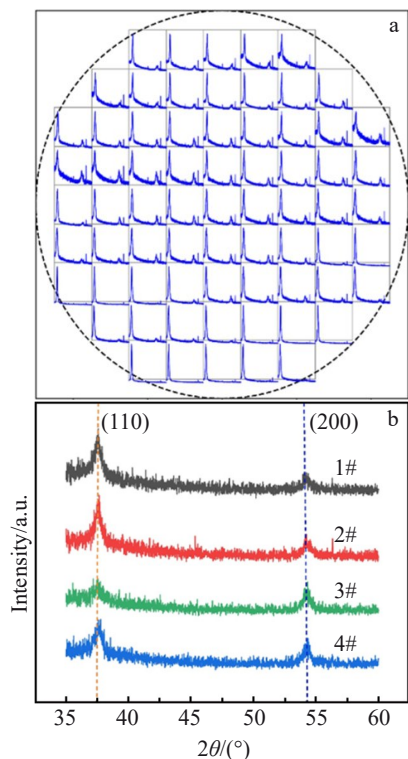


图 2 多主元合金薄膜样品库的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the multi-principal-element alloy thin film sample library at $35^{\circ}\sim 60^{\circ}$ (a) and XRD patterns of samples 1#-4# (b)

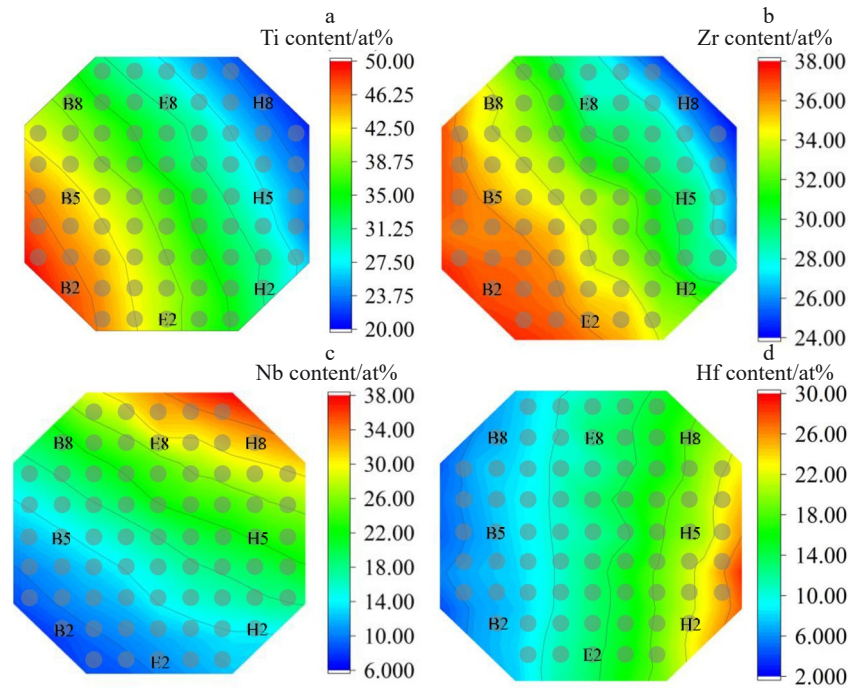


图4 多主元合金薄膜样品库中4种元素的分布情况
Fig.4 Distributions of four elements in the multi-principal-element alloy thin film sample library: (a) Ti; (b) Zr; (c) Nb; (d) Hf

沉积到基底之前,还会经历一定的迁移和分布。轻元素由于更高的动能,在基底表面上迁移距离更远^[30],分布更广,甚至可能部分逃逸基底表面,进一步加剧了最终薄膜成分的偏差。综上所述,由于溅射过程中元素的溅射率受原子物理性质(如质量、结合能等)影响,加上溅射原子在基底上的迁移效应,最终导致薄膜中Ti的成分偏高,而Zr的成分偏低。这些现象揭示了磁控溅射制备合金薄膜的复杂性,这表明薄膜的成分不仅受靶材设计和靶材中元素特性的影响,还受到溅射过程中动力学效应的调控。通过对比可以更清晰地观察到,图4c和4d分别展示了Nb和Hf的元素分布情况。通过调整溅射功率和工艺参数,实验有效控制了Nb和Hf的成分分布,使这两种元素的含量相对较低。该特性使样品库富含Ti和Zr,同时优化了成分范围,为后续材料性能的筛选和研究提供了基础。

3.3 微观形貌分析

为了探究磁控溅射样品的表面形貌和生长特性,本研究选取了部分具有代表性的样品(B2、E2、H2、B5、H5、B8、E8、H8),并利用SEM对其表面形貌进行了系统观察和深入分析,如图5所示。从观察结果可以看出,不同样品由于位置和溅射条件的变化,其表面形貌存在显著差异,展现出独特的结构特征。总体来看,所选取的8个样品中,表面主要呈现出清晰的晶粒状结构,晶粒形态规则,晶粒边界清晰可辨,薄膜表面质量良好,显示出较高的均匀性和一致性^[3]。

然而,不同样品表面晶粒形态和尺寸表现出一定的

差异性。例如,B5样品的晶粒尺寸显著大于B8、E8、H8、H5、H2样品,同时晶粒的形态更加粗壮,呈现出较为突出的颗粒结构,晶粒的平均尺寸分布在60~80 nm之间,这表明该样品的薄膜在生长过程中更容易形成较大的晶粒,实现较强的晶粒聚集。此外,与B5样品相比,H8样品的晶粒尺寸最小,其整体表面显得更为细腻、致密,平均晶粒尺寸在20~30 nm之间。值得注意的是,在B2和E2样品中,观察到了一种颗粒状的表面形貌,与其他样品的晶粒状结构形成鲜明对比。这些颗粒的尺寸较为均匀,平均颗粒尺寸约100 nm。

3.4 力学性能高通量表征分析

通过纳米压痕设备对部分合金薄膜样品进行了力学性能测试,并利用公式(1)和(2)计算其折合模量和硬度,结果如图6所示。测试结果表明,样品的折合模量范围为15~93 GPa,硬度范围在1.7~4.8 GPa。热点图直观展示了不同样品间的折合模量和硬度的显著差异。此外,无论是折合模量还是硬度分布均呈现出“中间高、四周低”的趋势。这种特征与薄膜结构的均匀性、材料成分分布的梯度效应或制备工艺相关,体现了力学性能在薄膜样品中的空间分布规律。

$$H = \frac{P_{\max}}{A}$$

(1)

$$E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}$$

(2)

式中, H 和 E_r 代表着硬度和折合模量, $P_{\max}$ 为载荷, S 为卸载刚度, A 为接触面积^[31]。

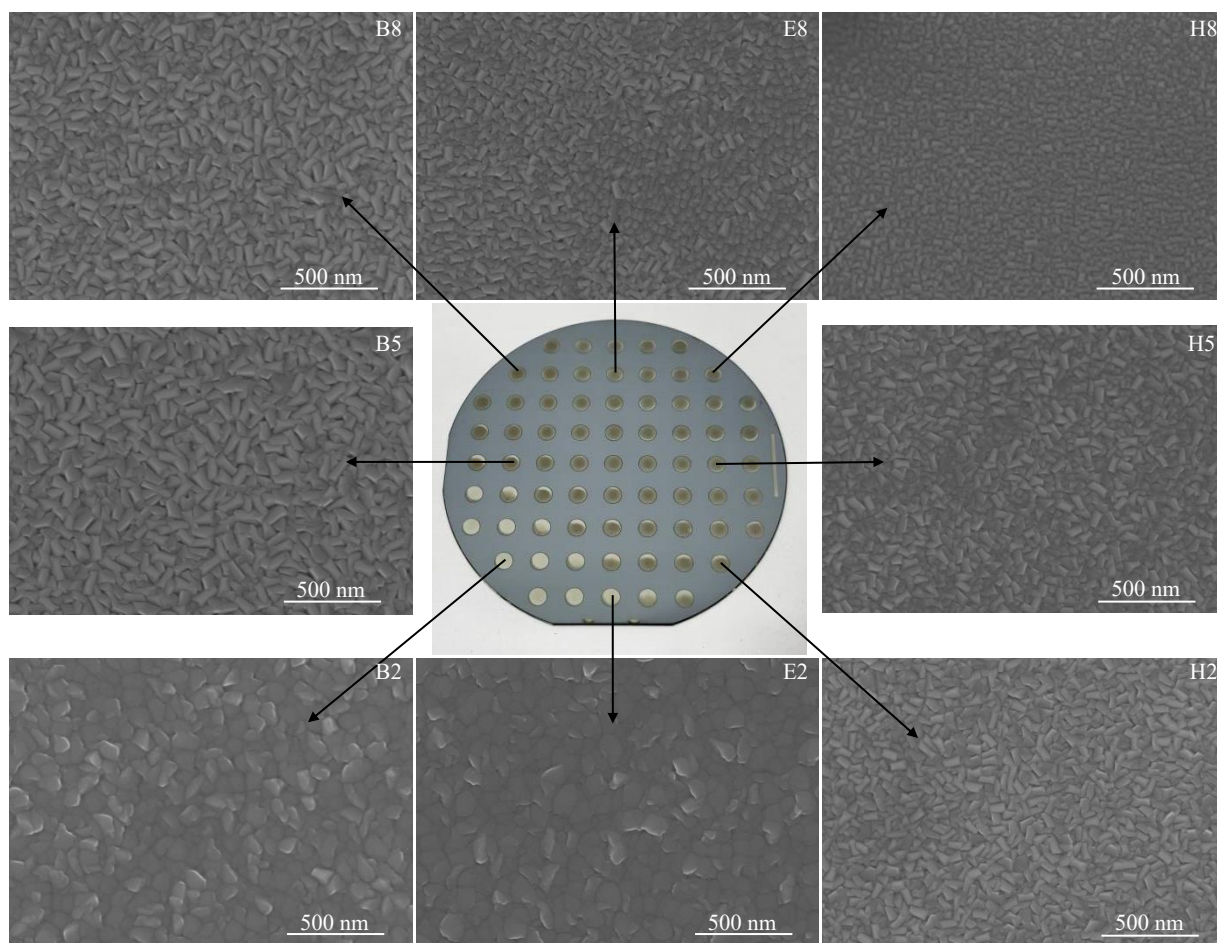


图5 部分具有代表性的多主元合金薄膜(B2、E2、H2、B5、H5、B8、E8、H8)的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of selected representative multi-principal-element alloy films (B2, E2, H2, B5, H5, B8, E8, and H8)

在图6a中,可以清晰地观察到各个样品折合模量的空间分布情况。根据公式(3),可进一步换算得到对应的杨氏模量。对于标准的金刚石压头探针,其模量 $E_t=1140$ GPa,泊松比 $\nu_t=0.07$,由于大多数材料的泊松比在0~0.3之间,因此折合模量与样品本身的杨氏模量相差不大,可以近似认为折合模量即为样品的杨氏模量。从图中分布来看,靠近3个溅射靶材区域的样品普遍表现出较低的模量,尤其是在靠近Nb靶材和Hf靶材的位置,这种模量的下降更为明显。图6b展示了硬度的空间分布情况。样品的硬度值整体分布较为集中,大部分样品的硬度范围在2~4 GPa之间,而极端高值或低值的硬度样品仅占少数。此外,硬度与折合模量的分布虽然存在一定相关性,但两者的空间变化趋势并不完全一致,受成分梯度、晶粒取向或加工应力等多种因素的影响^[32]。

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

式中, E 和 ν 分别为待测材料的弹性模量和泊松比; E_i 和 ν_i 分别为压头的弹性模量和泊松比^[31]。

3.5 生物相容性高通量表征分析

为了确保生物实验过程中不同样品测试环境的稳定性,同时提高实验操作的便捷性和准确性,本研究通过PDMS在硅片表面物理固化形成交联结构,构筑分立的生物培养池阵列,以验证不同成分合金薄膜的生物相容性。PDMS构建生物培养池能够为实验提供稳定、可靠的微环境隔离机制,同时支持多体系并行分析,显著提高实验效率及精准度^[33]。首先,使用PDMS制作了一个直径约100 mm、厚度约5 mm的圆盘支架,为了与高通量合金薄膜区域相匹配,在PDMS上预设位置进行精确的微孔加工,形成与薄膜区域完全一致的阵列结构。随后,为了增强PDMS圆盘与硅片样品间的黏附效果,将PDMS圆盘与硅片样品一同进行等离子清洗处理。这一处理过程能够有效去除表面附着的有机污染物和无机颗粒,同时显著提高两者表面的能量水平,增强黏附性能以及后续的界面强度。清洗完成后,将PDMS圆盘与磁控溅射制备的薄膜硅片进行精准键合,使薄膜区域完全嵌入PDMS阵列孔的底部。通过这一独特构筑方式,PDMS的物理隔离机制能够在测试区域内创建微独立的培养环

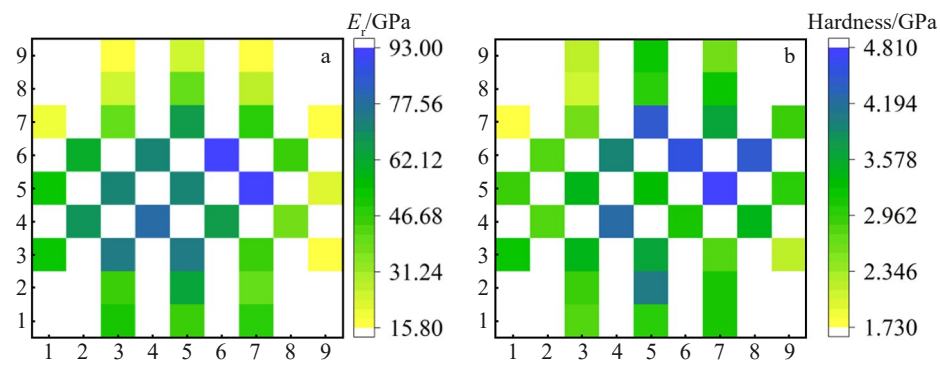


图6 部分多主元合金薄膜样品的折合模量与硬度
Fig.6 Equivalent modulus (a) and hardness (b) of selected multi-principal-element alloy thin film samples

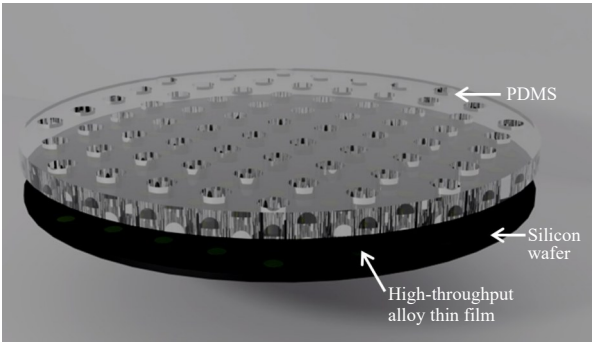


图7 高通量生物培养池示意图
Fig.7 Schematic diagram of a high-throughput bioreactor

境,同时隔绝腐蚀性液体的干扰,从而实现多体系并行生物相容性测试。

图8直观展示了多主元合金薄膜样品的OD值分布情况,从热点图中可以看出,大多数样品的光密度值集中在0.75~0.90的范围内。这表明,在这些样品表面成骨细胞的增殖状况较为均匀,未出现明显的生长抑制现象,且整体生物相容性表现良好。热点图的分布进一步验证了不同样品间的细胞增殖能力差异较小,显示出其在实验条件下对成骨细胞兼容性的高度一致性。值得注意的是,少数样品的光密度值略高于0.9或低于0.75,但上述

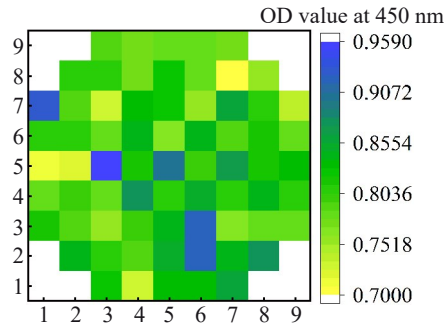


图8 多主元合金薄膜样品库的细胞毒性
Fig.8 Cytotoxicity of the multi-principal-element alloy thin film sample library

偏差并未表现出显著的系统性规律。从整体趋势来看,各样品之间的光密度值差异并不显著,也未呈现出与薄膜表面元素组成或区域分布密切相关的规律性。这表明,构成样品的材料成分对成骨细胞增殖的直接影响较为有限。进一步分析发现,无论是金属合金组成差异还是材料制备过程中的微观结构变化,均未引发细胞行为的显著变化。综上结果可以得出,所有测试样品的生物相容性均表现良好,成骨细胞增殖过程中未发现明显的抑制现象或细胞毒性,为合金成分设计提供了扎实的理论 and 实验依据,可在一定范围内灵活调整其成分而无需过度担心对细胞生物活性的负面影响。

3.6 机器学习辅助筛选分析

在生物医用合金领域,高杨氏模量材料容易引发应力屏蔽效应,进而影响骨组织的正常应力传递与生长^[34]。因此,开发具有接近人体骨骼模量的低模量合金具有重要的临床应用价值。尽管通过纳米压痕技术可以获得各样品的折合模量,但这些实验结果并不能直接指导低模量合金的成分设计。为此,本工作引入机器学习方法辅助筛选低模量合金成分。首先,通过构建随机森林回归模型,并将Ti、Zr、Nb、Hf 4种元素的含量作为输入变量,以杨氏模量为输出结果,对不同元素对模量的影响进行分析。图9展示了各元素对杨氏模量的重要性排序。结



图9 元素种类对杨氏模量影响的重要性排序
Fig.9 Ranking of element types by importance in influencing Young's modulus

果表明,横坐标为均方误差增加百分比(percentage increase in mean squared error, %IncMSE),纵坐标为各元素名称。其中Nb含量变化对模量的影响最为显著,说明其在调控模量方面起主导作用,这一结论与先前研究报道一致。相比之下,Hf对模量的影响最小,而Nb和Zr的含量变化对模量具有显著性差异。

为了进一步探索合金成分对杨氏模量的影响规律,并实现对低模量合金的成分优化设计,采用拉丁超立方采样法构建预测数据集。通过这种方法,可以更全面地探索多种元素组合对合金性能的潜在影响,增强研究结果的科学性与可靠性。在本研究中,共设定采样点为50组,涵盖Ti、Zr、Nb、Hf 4种元素的不同成分组合,构建了一个具有广泛代表性的多维变量预测样本集。每组样本代表一种具体的合金成分比例,为揭示合金杨氏模量的变化规律和关键影响因素提供了理论基础。同时,这种取样策略能够有效覆盖合金设计空间,减少遗漏潜在重要特性的风险。将该预测数据集输入到前文训练完成的随机森林回归模型中,利用该模型对不同成分组合下的

杨氏模量进行精准预测。预测结果如表1所示。

结合表1中通过随机森林回归模型预测得到的杨氏模量数据,本研究进一步设计了3种具有代表性的多主元合金:Ti₂Zr₂NbHf、Ti₃Zr₃NbHf和Ti₄Zr₄NbHf。这3种合金的设计基于预测数据集的分析结果,旨在探索不同主元元素比例组合对合金杨氏模量的具体影响规律,并为低模量合金的优化提供更具针对性的指导。在此基础上,将这3种合金的成分比例重新输入到随机森林回归模型中,以进一步验证模型对特定成分设计的预测能力,并评估这些组合在降低杨氏模量方面的潜在应用价值。模型预测的结果汇总于表2中,清晰地展现了不同成分比例对杨氏模量的影响趋势和分布特性。这不仅为合理设计低模量合金提供了重要的理论参考,还为模型预测的实际应用价值提供了进一步证明。此外,对于Ti₂Zr₂NbHf、Ti₃Zr₃NbHf、Ti₄Zr₄NbHf 3种多主元合金的设计及其预测结果,后续研究还可结合实际实验进行性能测试,从实验角度验证预测结果的准确性和可行性,并对模型的进一步优化和改进提供反馈。这一过程将有助于

表1 采用拉丁超立方采样法进行预测数据集建立以及杨氏模量预测值

Table 1 Establishment of the prediction dataset using Latin hypercube sampling and predicted Young's modulus values

Content/at%				Predicted modulus/GPa	Content/at%				Predicted modulus/GPa
Ti	Zr	Nb	Hf		Ti	Zr	Nb	Hf	
37.8	38.9	10.1	13.2	41.3	29.8	33.2	24.1	13.0	66.4
44.4	34.6	9.8	11.1	47.8	29.3	30.2	30.3	10.2	66.5
33.5	38.7	13.1	14.7	49.4	41.1	27.9	21.1	10.0	66.6
43.4	32.2	11.2	13.2	52.0	38.9	33.2	13.8	14.2	66.8
24.9	33.3	30.1	11.7	56.5	30.4	33.6	24.0	12.0	66.9
39.4	33.9	13.7	13.0	57.0	31.3	31.7	25.0	12.0	66.9
37.3	27.2	27.5	8.0	58.2	31.7	36.0	19.8	12.5	67.5
29.5	27.8	30.6	12.1	58.9	32.4	33.4	23.3	10.9	67.7
34.2	26.7	28.2	10.9	58.9	36.2	33.1	16.7	13.9	68.0
27.5	30.9	29.6	12.0	59.0	31.5	30.8	23.6	14.1	68.0
30.6	41.4	14.0	14.0	59.1	33.3	34.6	18.7	13.4	68.0
34.1	27.2	28.9	9.8	59.2	42.3	32.8	13.8	11.1	68.6
35.0	28.4	27.5	9.1	59.5	31.2	35.0	18.9	14.9	68.6
33.3	28.5	26.1	12.1	59.7	36.6	31.0	23.6	8.8	69.6
44.7	28.4	14.1	12.8	60.4	39.6	31.7	15.1	13.7	69.7
38.6	26.2	24.6	10.6	60.8	35.1	30.8	23.7	10.3	70.1
28.0	34.4	26.7	10.9	61.1	38.4	34.6	15.3	11.8	70.2
37.3	29.5	24.4	8.8	62.3	40.5	33.6	15.6	10.4	70.2
29.1	38.7	18.2	14.0	62.9	35.5	30.2	23.0	11.4	70.6
30.4	32.6	27.9	9.1	63.5	38.6	31.0	22.4	8.0	71.6
28.2	35.3	22.5	14.1	64.1	34.7	30.3	22.4	12.6	72.5
33.3	35.6	14.9	16.1	64.9	36.6	33.5	19.2	10.7	72.8
40.4	28.7	18.9	12.1	65.9	39.4	30.7	17.7	12.1	73.2
40.3	27.7	20.9	11.1	66.1	40.0	31.4	17.5	11.2	73.3
30.4	32.2	26.9	10.4	66.2	41.1	30.8	18.2	9.9	73.7

表2 3种多主元合金的预测模量值
Table 2 Predicted modulus values of three multi-principal-element alloys

Alloy composition	Content/at%				Predicted modulus/GPa
	Ti	Zr	Nb	Hf	
Ti ₂ Zr ₂ NbHf	33.3	33.3	16.7	16.7	67.3
Ti ₃ Zr ₃ NbHf	37.5	37.5	12.5	12.5	45.3
Ti ₄ Zr ₄ NbHf	40.0	40.0	10.0	10.0	42.3

为低模量合金的研发提供更加完善的工具和思路,同时推动多主元合金设计领域的发展与创新。

4 结论

1)TiZrNbHf多主元合金形成稳定的bcc固溶体结构,样品表面形貌呈现出晶粒状或颗粒状特征。通过EDS分析发现,即使靶材设计为Ti:Zr原子比为1:1,薄膜成分仍存在一定偏差。各元素的原子分数在以下范围内变化:Ti从20at%增加至50at%,Zr从24at%变化至38at%,Nb从6at%变化至38at%,Hf从4at%变化至30at%。

2)对多主元合金薄膜样品的杨氏模量和硬度进行分析发现,其数值在杨氏模量15~93 GPa和硬度1.7~4.8 GPa的范围内变化,呈现出“中间高、四周低”的分布趋势。此外,通过使用特制的PDMS作为样品池验证多主元合金薄膜的生物相容性,结果显示大多数样品的OD值介于0.75~0.9之间,表明它们具有良好的细胞增殖能力和生物相容性。

3)利用力学性能数据,建立了随机森林回归模型,以Ti、Zr、Nb、Hf 4种元素作为重要变量,杨氏模量作为结果指标。通过模型分析,得到元素对杨氏模量影响的重要性排序,其中Nb对合金杨氏模量的影响很大。并采用拉丁超立方采样法构建具有广泛代表性的预测数据集。基于模型预测结果,设计了3种合金成分并进行验证,为低模量合金的合理设计提供了重要的理论依据和数据支持。

参考文献References

[1] Wang Haizhou(王海舟), Wang Hong(汪洪), Ding Hong(丁洪) et al. *Science & Technology Review*(科技导报)[J], 2015, 33(10): 31

[2] Kong Weiyue(孔维悦), Lin Ziwei(林紫威), Li Xin(李鑫) et al. *Journal of Functional Materials and Devices*(功能材料与器件学报)[J], 2022, 28(4): 356

[3] Zhao Q Y, Liu Y Y, Hu L W et al. *Advanced Science*[J], 2025, 13(3): e13454

[4] Zhou K C, Yang X Y, An Y X et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2024, 34(11): 3425

[5] Zhang Xuexi(张学学习), Zheng Zhong(郑忠), Gao Ying(高莹) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2019, 55(1): 109

[6] Hou Yaqing(侯雅青), Su Hang(苏航), Zhang Hao(张浩) et al.

Materials Reports(材料导报)[J], 2022, 36(1): 168

[7] Huskin G, Chen J, Davis T et al. *Tissue Engineering and Regenerative Medicine*[J], 2023, 20(4): 523

[8] Green M L, Choi C L, Hattrick-Simpers J R et al. *Applied Physics Reviews*[J], 2017, 4(1): 011105

[9] Gudmundsson J T. *Plasma Sources Science and Technology*[J], 2020, 29(11): 113001

[10] Wang Jinmin(王金敏), Hou Lijun(后丽君), Ma Dongyun(马董云). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2021, 36(5): 461

[11] Cheng J L, Mi B S, Wang Q et al. *Chemical Engineering Journal*[J], 2025, 509: 161242

[12] Nur-E-Alam M, Lonsdale W, Vasiliev M et al. *Materials*[J], 2019, 12(20): 3448

[13] Antunes J, Matos K, Carvalho S et al. *Processes*[J], 2021, 9(11): 1997

[14] Chen Y M, Xiao Y H, Lyu G J et al. *International Journal of Engineering Science*[J], 2025, 217: 104394

[15] Cui J B, Xing G H, Lyu G J et al. *International Journal of Plasticity*[J], 2025, 195: 104511

[16] Zhang E G, Wang Y K, Liang D D et al. *Applied Surface Science*[J], 2024, 670: 160712

[17] Yu Guifeng(于桂峰), Wang Jinlong(王金龙), Shi Zeyu(石泽宇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(11): 2809

[18] Liu P, Guo X, Gao D F et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(12): 3321

[19] Geetha M, Singh A K, Asokamani R et al. *Progress in Materials Science*[J], 2009, 54(3): 397

[20] Zhang Y, Sun D, Cheng J et al. *Regenerative Biomaterials*[J], 2020, 7(1): 119

[21] Matsuno H, Yokoyama A, Watari F et al. *Biomaterials*[J], 2001, 22(11): 1253

[22] Yan X H, Ma J, Zhang Y. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*[J], 2019, 62(9): 996111

[23] Tran J A, Shea K J, Loy D A. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49(14): 5006

[24] Krumpfer J W, McCarthy T J. *Langmuir*[J], 2011, 27(18): 11514

[25] Gong M Q, Yang X J, Zhou K et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2025, 1036: 181557

[26] Feuerbacher M, Lienig T, Thomas C. *Scripta Materialia*[J], 2018, 152: 40

[27] Iijima Y, Nagase T, Matsugaki A et al. *Materials & Design*[J],

- 2021, 202: 109548
- [28] Zhao Z, Liu B, Wang D *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2025, 37: 2977
- [29] Rawal S K, Chawla A K, Jayaganthan R *et al.* *Bulletin of Materials Science*[J], 2013, 36(3): 403
- [30] Wicklein S, Sambri A, Amoroso S *et al.* *Applied Physics Letters*[J], 2012, 101(13): 131601
- [31] Oliver W C, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7(6): 1564
- [32] Cao H, Xu H Z, Li H P *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2025, 54(3): 569
- [33] Miranda I, Souza A, Sousa P *et al.* *Journal of Functional Biomaterials*[J], 2021, 13(1): 2
- [34] Mehjabeen A, Song T, Xu W *et al.* *Advanced Engineering Materials*[J], 2018, 20(9): 1800207
- [31] Oliver W C, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1992,

Design and Biological Properties Screening of Medical Low-Modulus TiZr-Based Multi-principal Element Alloys

Liu Yuying¹, Zhao Zhichao¹, Lei Zhonglin¹, Ren Shile¹, Zhang Zhiyuan¹, Yang Lei¹, Jiang Jing¹, Lu Zhen², Qiao Jichao³

(1. Hebei Key Laboratory of Biomaterials and Smart Theranostics, School of Health Sciences and Biomedical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300131, China)

(2. Huairou Division, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(3. School of Mechanics and Transportation Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: TiZrNbHf multi-principal element alloy films were fabricated via magnetron sputtering co-deposition. The phase composition, microstructure, and mechanical properties of the samples were characterized using X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy-dispersive spectroscope (EDS), and nanoindenter. High-throughput biocompatibility screening of individual composition spots was performed through the construction of discrete biological culture wells. With the aid of machine learning-assisted screening, this work proposed a novel paradigm for designing low-modulus alloys. The results show that the TiZrNbHf multi-principal alloy samples all exhibit a body-centered cubic structure, with Young's modulus and hardness ranging from 15–93 GPa and 1.7–4.8 GPa, respectively. Cytotoxicity tests reveal that optical density values concentrate in the range of 0.75–0.90, demonstrating good biocompatibility. Using a random forest regression model with Ti, Zr, Nb, and Hf as input variables, the influence of each element on Young's modulus was analyzed, revealing that Nb has the most significant effect. By combining Latin hypercube sampling, a predictive dataset was constructed, leading to the design and calculation of three types of low-modulus alloy. This approach provides a theoretical foundation and data support for low-modulus alloy design.

Key words: high-throughput; TiZr multi-principal element alloy; low modulus; biological properties

Corresponding author: Jiang Jing, Ph. D., Associate Professor, Hebei Key Laboratory of Biomaterials and Smart Theranostics, School of Health Sciences and Biomedical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300131, P. R. China, E-mail: j.jiang@hebut.edu.cn; Lu Zhen, Ph. D., Distinguished Research Fellow, Huairou Division, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P. R. China, E-mail: zhenlu@iphy.ac.cn