

基于团簇式设计的高温高强钛合金组织性能研究

刘田雨^{1, 2}, 赵军¹, 刘时兵¹, 韩鹏江³, 史昆¹, 姚谦¹, 梅新民¹, 陈红¹

(1. 中国机械总院集团沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备铸造技术全国重点实验室, 辽宁沈阳 110022;

2. 北京航空航天大学, 北京100191; 3. 空装驻辽阳地区军事代表室, 辽宁沈阳110016)

摘要: 现用于激光熔化沉积的钛合金, 通常是已有的工业合金, 并没有考虑到激光熔化沉积工艺的特殊性。此外, 高端装备领域对钛合金的室温和高温综合性能要求也不断提高。本文基于Ti-6Al-4V合金 α 相团簇式[Al-Ti₁₂](AlTi₂)和 β 相团簇式[Al-Ti₁₄](AlVTi), 通过Zr和V/Mo/Nb分别替代(相团簇式壳层和连接原子Ti的合金化, 设计了一系列12[Al-Ti₁₂](AlTi₂)+5[Al-Ti_{14-x}Zr_x](AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2})合金, 并研究了激光熔化沉积Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr系合金的微观组织和力学性能随Zr元素含量的演化规律。结果表明, Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的液-固两相区较小, 有利于保证激光熔化沉积的工艺性。此外, 随Zr含量的增加, Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金外延生长 β 柱状晶的长度和宽度显著降低, 室温和高温强度显著提高。其中, 12[Al-Ti₁₂](AlTi₂)+5[Al-Ti₁₂Zr₂](AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2})合金的室温抗拉强度为1 427 MPa, 伸长率为3.2%; 600 °C高温抗拉强度为642 MPa, 伸长率为40%。该合金可以作为激光熔化沉积用高温高强钛合金的候选材料。

关键词: 激光熔化沉积; 钛合金; 团簇加连接原子模型; 成分设计; 组织性能

作者简介:

刘田雨(1993-), 男, 博士, 主要从事钛合金成分设计及增材制造研究。E-mail: liutianyusrif@163.com

中图分类号: TG146.2;

TG113

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

11-1447-09

基金项目:

沈阳市自然科学基金(22-315-6-05); “揭榜挂帅”产业共性技术项目(22-101-0-24); 陕西省教育厅一般专项科研项目(22JK0640)。

收稿日期:

2023-03-02 收到初稿,

2023-04-20 收到修订稿。

激光熔化沉积是一种以数字模型为基础, 以高能激光束为热源, 将粉末或丝材在基体上按照预设路径进行逐点逐层熔凝而形成三维实体零部件的增材制造技术^[1-2]。与传统“减材”“等材”加工技术相比, 其具有零部件近净成形、复杂度高、性能优良等特点, 突破了传统制造技术对零部件结构尺寸和复杂程度的限制, 为大型复杂整体轻量化结构的制造提供了变革性技术途径, 受到了世界各国的广泛关注。例如, 空客最新机型A350XWB的座舱支架和排气管大量采用了激光熔化沉积构件^[3]。波音公司B737MAX装配了激光熔化沉积制备的发动机燃油喷嘴, 且实现了20个零部件的集成^[4]。我国也采用激光熔化沉积制备了C919翼缘条^[5]。随着这项技术研究的深入和工程化研发的开展, 新材料设计开发领域显示出了重要的应用前景。

激光熔化沉积制备的合金在短时间内经历从熔化到凝固的全过程, 其独特的工艺特性决定了其组织和性能必然与传统的铸件或锻件具有较大的差别。高能激光束在基材表面产生微小的熔池, 熔池热量主要以热传导的方式向基材或已沉积层快速散失, 固-液界面存在很大的温度梯度, 从而使得凝固组织存在典型的外延生长特性^[6-7]。目前, 大量的研究表明^[8-10], 沉积态宏观组织主要由贯穿多个沉积层的粗大(柱状晶组成, 其长度范围为1~20 mm, 宽度范围为0.2~4 mm, 且呈现强烈的<100>纤维织构, 使得激光熔化沉积合金表现出明显的各向异性。此外, 在激光熔化沉积过程中, 熔池的冷却速率较快, 可以达到 $10^4\sim 10^6$ K/s^[11], 显著细化了晶内亚结构, 从而提高了强度而降低了延伸率。因此, 由于激光熔化沉积工艺的特殊性, 使得传统工业牌号合金无法充分发挥激光熔化沉积零部件的力学性能。

钛合金由于具有高强度、低密度、优异的成形性和断裂韧性等性能, 被广泛地用于激光增材制造技术中。为了进一步地促进增材制造技术的发展, 许多研究

者开始致力于研发增材制造用钛合金。例如, Li等人^[12]在Ti-6Al-4V合金的基础上, 在保证[Al] eq和[Mo] eq不变的条件下, 通过Mo/Zr替代V设计了Ti-6Al-2V-1.5Mo-0.5Zr-0.3Si合金, 与Ti-6Al-4V合金相比, 该合金强度提升了8%, 并且断面收缩率提升了75%。Vrancken等人^[13]通过激光增材制造制备了Ti-6Al-4V-10Mo合金, 与Ti-6Al-4V合金相比, 该合金由于增加了 β 相体积分数而使延伸率提高了175%。Zhang等人^[14]设计了Ti-xCu合金, 由于Cu的添加显著增大了激光增材制造钛合金的成分过冷, 而使Ti-xCu合金的微观组织由等轴晶构成, 从而解决了增材制造钛合金各向异性的问题。由此可见, 通过优化或设计钛合金成分可以进一步提升激光增材制造零部件的服役性能。但以固溶体结构为主的工业合金, 其发展主要依赖于经验探索, 如何简化设计流程是人们一直关注的问题。

固溶体合金以化学近程序为特征, 因此, 基于描述固溶体近程序结构的团簇加连接原子模型可以有效提高合金成分设计效率^[15-16]。该模型将化学近程序简化成第一近邻团簇加上若干个位于次近邻的连接原子部分, 团簇相互孤立, 其间隙由连接原子填充, 表示成统一的团簇形式为: [团簇](连接原子) x , 其中 x 是连接原子的个数。不同种类溶质原子在团簇模型中的占位由溶质元素与基体元素之间的混合焓 ΔH 来表征^[17], ΔH 为负表示溶质与基体之间存在强交互作用, 溶质首先位于团簇心部, 多余溶质位于连接原子位置; ΔH 为正表示溶质与基体交互作用较弱, 位于连接原子位置; 基体元素位于壳层位置。例如, Ma等人^[18]利用团簇式成分设计方法获得了优异软磁性能的BCC/B2共格高熵合金 $\text{Al}_{17.65}\text{Co}_{47.06}\text{Fe}_{23.53}\text{Cr}_{11.76}$ (at.%), 其中, Al与Fe/Co/Cr呈强相互作用 ($\Delta H_{\text{Al-Co}}=-19$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{Al-Fe}}=-11$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{Al-Cr}}=-10$ kJ/mol), 优先位于BCC团簇的中心位置, Fe/Co/Cr位于壳层位置, 最终形成了[Al-(Co₈Fe₄Cr₂)] Al₂团簇式。该合金在B2基体中均匀、共格析出了铁磁性BCC纳米粒子而展现出优异的软磁性能, 即室温饱和磁化强度 $M_s=135.3$ emu/g, 矫顽力 $H_c=127.3$ A/m, 居里温度 $T_c=1\ 061$ K。团簇式成分设计方法在固溶体合金中得到了很好的应用^[19-21]。

随着航空航天及武器装备等高端领域的快速发展, 对材料的室温和高温强度提高了更高的要求, Ti-6Al-4V合金已经难以满足需求。因此, 本文旨在研发增材制造用高温高强钛合金。首先, 基于团簇式成分设计方法确定了12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) + 5 [Al-Ti₁₄] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}) 合金成分, 使其具有较好的增材制造工艺。其次, 由于Zr元素对液-固两相区宽度的影响较小, 在12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂)

+ 5 [Al-Ti₁₄] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}) 合金成分的基础上, 设计了12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) + 5 [Al-Ti_{14-x}Zr_x] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}) 系列合金, 以研究激光熔化沉积Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的微观组织和力学性能随Zr元素含量的演化规律。

1 成分设计与试验方法

1.1 成分设计

Ti-6Al-4V是增材制造技术中应用最广泛、技术成熟度最高的合金。一方面是由于其具有高比强度、低密度、优异的耐腐蚀性和断裂韧性等力学性能, 另一方面是由于其具有优异的增材制造工艺性能, 这主要归因于Ti-6Al-4V合金极窄的凝固范围^[13]。Yu等人也证实了极窄的凝固范围有利于提升增材制造工艺性能^[22]。值得一提的是, 经Scheil-Gulliver模型计算的凝固范围可用来预测在凝固过程中形成裂纹的倾向, 通常, 较大的凝固范围具有大的裂纹形成倾向^[14]。因此, 我们基于Scheil-Gulliver模型计算了不同合金元素对Ti-M合金凝固范围的影响, 如图1所示。结果表明, (稳定元素Al、中性元素Zr和同晶型(稳定元素Mo、V、Nb)对Ti-M的凝固范围影响较小, 而共析型(稳定元素Fe、Cr、Cu)显著的增大了Ti-M的凝固范围。基于此, 我们确定了所设计合金的合金化元素的种类分别为Al、Zr、Mo、V、Nb。接下来将通过团簇成分设计方法进行元素含量匹配。

在前期工作中^[23], 我们发现Ti-6Al-4V合金中(相团簇式为[Al-Ti₁₂] (AlTi₂)), 且不随着退火温度的变化而改变。然而, 在 $\alpha + \beta$ 两相区退火温度范围内, 每个退火温度下Ti-6Al-4V合金中 β 相都对应着一个团簇式。其中, 950 °C退火温度下对应的 β 相团簇式为[Al-Ti₁₄] (AlVTi), 表明其在高温下更稳定。因此, 我们基于Ti-6Al-4V团簇式12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) + 5 [Al-Ti₁₄] (V₂Ti), 通过[Al-Ti₁₄] (AlVTi) 替代[Al-Ti₁₄] (V₂Ti) 获得了新合金的基础团簇式12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) + 5 [Al-Ti₁₄] (AlVTi)。此外, 根据混合焓 $\Delta H_{\text{Ti-Mo}}=-4$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{Ti-V}}=-2$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{Ti-Nb}}=2$ kJ/mol, $\Delta H_{\text{Ti-Zr}}=0$, Mo/V/Nb与Ti的相互作用较弱, 替代连接原子Ti的位置; Zr与Ti位于同主族, 具有相似的原子性质, 应位于壳层位置。然后, 我们基于Scheil-Gulliver模型和团簇加连接原子模型, 首先确定了V/Mo/Nb合金元素含量, 即12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) + 5 [Al-Ti₁₄] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}), 其凝固范围为4.64 °C。最后, 由于Zr在高温状态下可显著提升钛合金的强度^[24-25], 因此, 我们通过Zr替代Ti设计了4个合金, 以研究Zr对激光增材制造Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金组织性能的影响。4个合金分别为: 12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) +

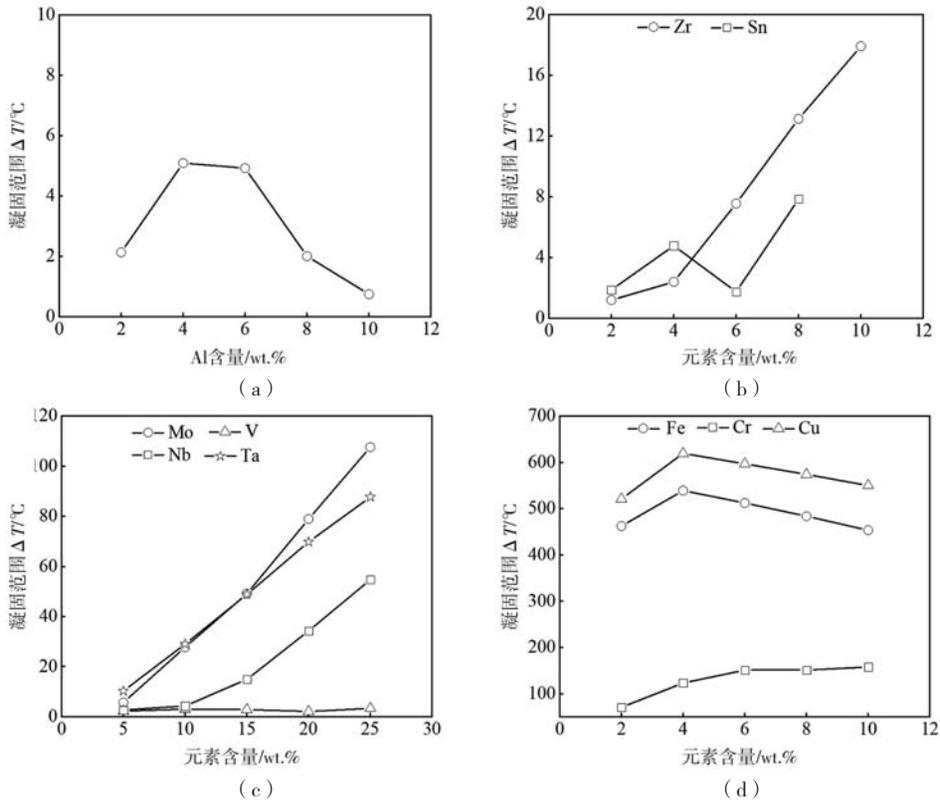


图1 基于Scheil-Gulliver模型计算的合金元素对Ti-M合金凝固范围的影响

Fig. 1 Effect of alloying elements on the solidification ranges of Ti-M alloys calculated on the basis of the Scheil-Gulliver model

5 [Al-Ti_{13.4}Zr_{0.6}] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}) (Ti-6.99Al-2.33V-2.19Mo-0.71Nb-2.08Zr wt.%)、12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) +5 [Al-Ti₁₃Zr₁] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}) (Ti-6.94Al-2.31V-2.18Mo-0.70Nb-3.45Zr wt.%)、12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) +5 [Al-Ti_{12.4}Zr_{1.6}] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}) (Ti-6.87Al-2.29V-2.16Mo-0.70Nb-5.47Zr wt.%)、12 [Al-Ti₁₂] (AlTi₂) +5 [Al-Ti₁₂Zr₂] (AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2}) (Ti-6.83Al-2.28V-2.14Mo-0.69Nb-6.79Zr wt.%)，分别简称为2Zr合金、3.5Zr合金、5.5Zr合金和7Zr合金。图2为不同Zr含量对凝固范围的影响。由图可知，Zr含量对凝固范围的影响较小。

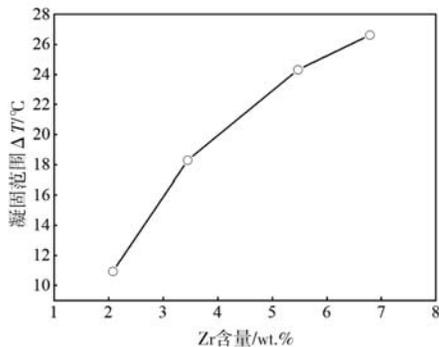


图2 Zr含量对Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金凝固范围的影响

Fig. 2 Effect of Zr content on the solidification ranges of Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys

1.2 试验方法

1.2.1 激光熔化沉积

本研究的试验成分由纯Ti、纯Al、纯V、纯Mo、纯Nb和纯Zr粉末混合构成，粉末粒径范围为75~150 μm。按设计成分混好后在混粉机中混粉8 h以保证成分均匀性。合金样品制备是在大连交通大学建立的激光熔化沉积系统上完成的。该系统由德国IPG Photonics 公司生产的高性能YLS-6000型掺镱光纤激光器（最大输出功率为6 000 W）、RC-LDM-8060 三轴数控工作台、RC-PGF-D-2型送粉器、同轴送粉喷嘴和惰性气氛加工室等组成。激光工艺参数为：激光功率为1 900 W，扫描速度为8 mm/s，Z轴提升量为0.6 mm，搭接率为30%，扫描方式为蛇形往复。

1.2.2 微观组织分析

使用UNIPOL-1200M自动压力研磨磨抛机对样品进行240#、320#砂纸粗磨后，分别用3 μm、9 μm的金刚石抛光液进行机械抛光4 min和8 min，最后用0.06 μm的SiO₂ (25 mL)和H₂O₂ (5 mL)的混合液进行机械化学抛光30 min。试样经机械化学抛光成镜面后，用3% HF+7% HNO₃+90% H₂O (体积分数) 腐蚀液腐蚀样品15 s，利用OLYMPUS金相显微镜 (OM) 和Zeiss Supra55扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样纵截面

微观组织。XRD采用设备是Buker D8 Focus型号的X射线衍射仪，采用Cu靶K α 辐射，扫描速率4°/min，扫描角度为20°~100°。

1.2.3 力学性能分析

采用HVS-1000型维氏硬度仪进行微观硬度测试，载荷为300 g，保载时间为15 s，每个试样测试10次取平均值。室温和高温拉伸性能在UTM5504-G电子万能材料试验机上进行，拉伸速度为0.25 mm/s。其中，室温拉伸样品尺寸为49 mm×3.5 mm×2 mm（长×宽×高），高温拉伸样品尺寸为26 mm×5 mm×2 mm（长×宽×高）。

2 试验结果

2.1 Zr含量对激光熔化沉积钛合金微观组织的影响

图3为Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的XRD图谱。由图可知，Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金均呈 $\alpha + \beta$ 双相特征，且随着Zr含量的增加， β 相衍射峰的强度逐渐增加，表明Zr为弱 β 稳定元素。这与Hady-Abdel等人^[25]的结果一致，他们指出，Zr的相稳定性与合金中 β 相稳定元素含量相关。随着钛合金中 β 相稳定元素含量的增加，Zr转变为 β 相稳定元素。在本文中，Ti-6.99Al-2.33V-2.19Mo-0.71Nb-xZr（wt.%）合金的[Mo] eq为3.95，远高于Ti-6Al-4V合金的[Mo] eq（[Mo] eq=2.64）

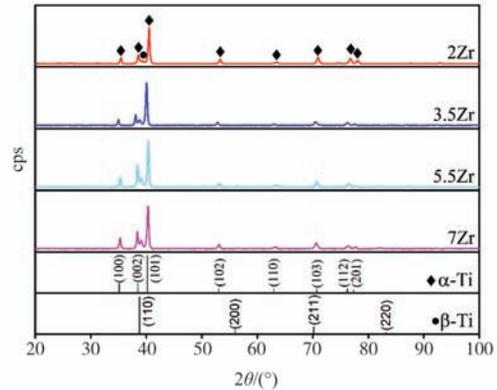
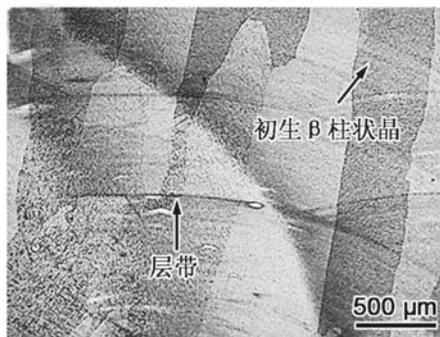


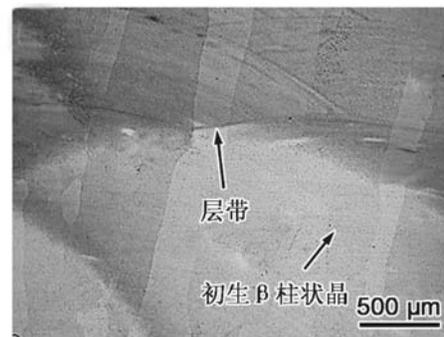
图3 Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的XRD图谱
Fig. 3 XRD patterns of the Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys

而展现出 $\alpha + \beta$ 双相特征，从而使得Zr转变为弱 β 稳定元素。另外，随着Zr含量增加，XRD衍射峰向小角度移动。根据Burgers方程，晶格常数增大。这是因为Zr原子和Ti原子的原子大小不同， $R_{Zr}=0.160$ nm， $R_{Ti}=0.146$ nm。通过Zr原子替代Ti原子时，点阵常数增大。

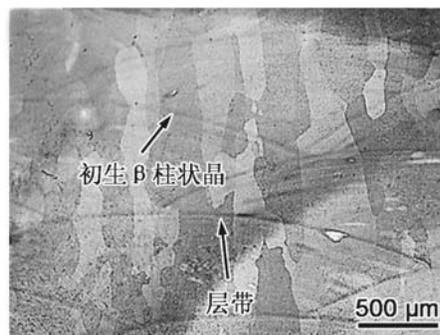
图4为Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的OM组织。由图可知，Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的OM组织由外延生长 β 柱状晶构成，柱状晶沿沉积方向生长并贯穿多个沉积层。该结果与Wang和Wu等人的结果一致^[6-7]，究其原因，是激光增材制造逐层凝固成形，熔池热量主要通过基底或已沉积层以热传导的方式散失，冷却速率较快，



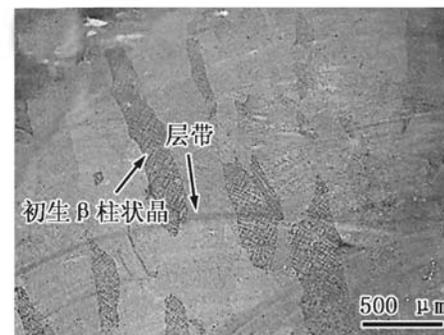
(a) 2Zr



(b) 3.5Zr



(c) 5.5Zr



(d) 7Zr

图4 Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的OM组织
Fig. 4 The OM images of the Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys

具有典型近快速定向凝固特征,从而使得凝固组织呈现典型的外延生长特性。但随着Zr含量的增加,β柱状晶的宽度逐渐减小,从2Zr合金的480 μm减小到7Zr合金的142 μm。特殊地,当Zr含量达到7 wt.%时,外延生长β柱状晶的长度显著降低,表明其有利于降低各向异性。另外,由于激光增材制造逐层凝固的工艺特性,在Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金可以观察到层带结构,层带和层带之间的部分则为熔池。

Zr元素细化初生β柱状晶的宽度可归因于两方面因素:首先,随着Zr含量的增加,由于Zr的熔点(1 855 °C)高于Ti的熔点(1 670 °C),在激光熔化沉积过程中,Zr元素的熔化速率较慢,这对液态合金的形核创造了有利条件,使得形核率增加,结晶核增

多,从而抑制了柱状晶的生长^[26]。其次,Zr原子和Ti原子的原子大小不同, $R_{Zr}=0.160$ nm, $R_{Ti}=0.146$ nm。当Zr原子替换Ti原子时,晶格产生畸变,增加了缺陷的数量,阻碍了原子在晶体中的扩散,从而降低了激光熔化沉积过程中柱状晶长大速率^[27]。

图5为Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的SEM组织。由图可知,Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的晶内微观组织由α和β相编织而成的网篮组织构成。2Zr和3.5Zr合金的α板条宽度较细,而5.5Zr和7Zr合金的α板条宽度略微粗化。且随着Zr含量的增加,相邻α板条间距随之增加。进一步地,对α板条宽度以及相邻α板条间距进行了统计,如图6所示。由图6a可知,3.5Zr合金的α板条宽度最小,仅为0.09 μm,而5.5Zr和7Zr合金的α板条宽度分

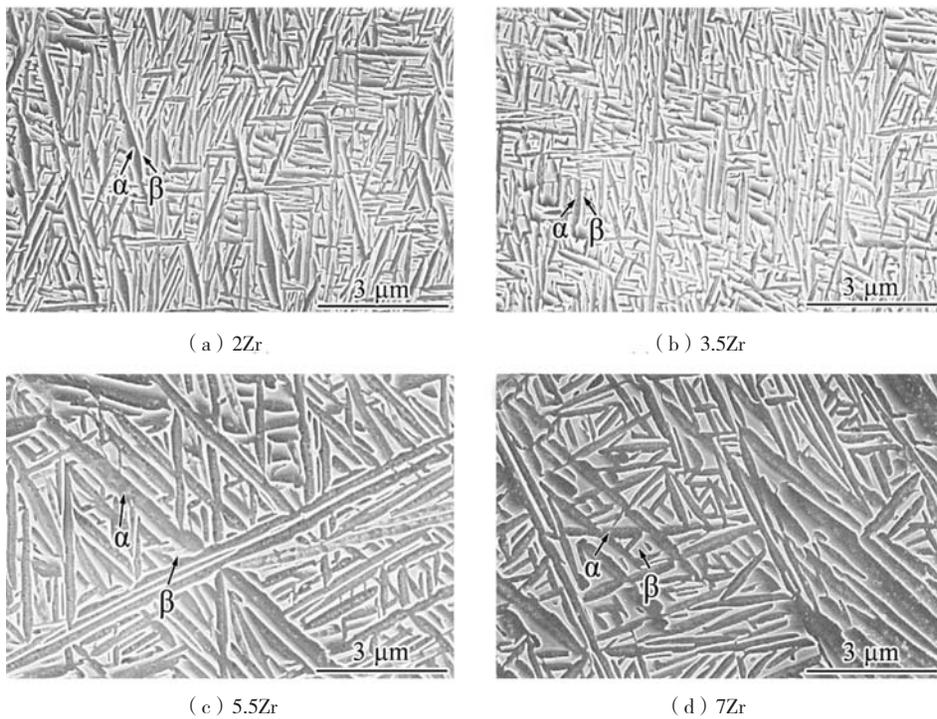


图5 Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的SEM组织

Fig. 5 SEM images of the Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys

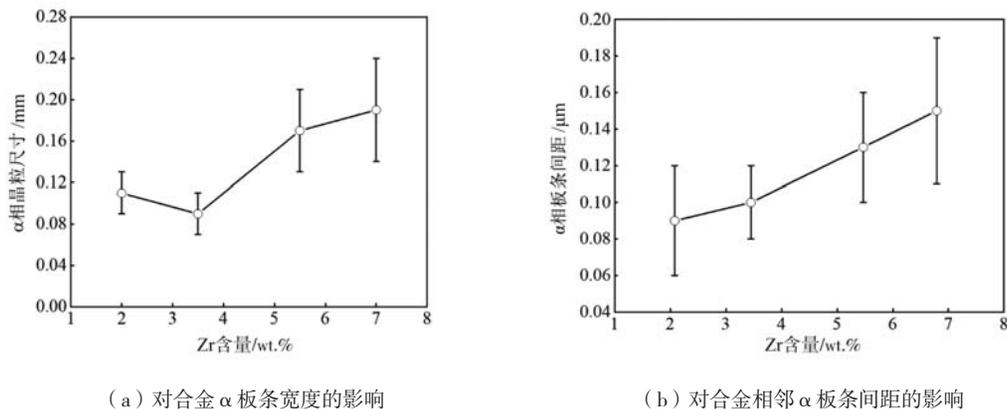


图6 Zr含量对Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金α板条宽度和相邻α板条间距的影响

Fig. 6 Effect of Zr content on α lath widths and spaces between adjacent α laths of the Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys

别增加到0.17 μm 和0.19 μm 。这表明少量的Zr可以细化 α 板条,而较多的Zr可以粗化 α 板条,但当Zr含量持续增多时, α 板条宽度变化较小。由图6b可知,随着Zr含量的增加,相邻 α 板条间距从2Zr合金的0.09 μm 逐渐增加到7Zr合金的0.15 μm 。这主要归因于 β 相体积分数的增加而拓宽了相邻 α 板条间距。

2.2 Zr含量对激光熔化沉积钛合金力学性能的影响

图7为Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的显微硬度。由图可知,Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的显微硬度并未随Zr含量的增加而呈线性增加。其中,2Zr合金的显微硬度最小,仅为HV397,3.5Zr和7Zr合金的显微硬度较高,分别为HV425和HV435,而5.5Zr合金的显微硬度略有降低,为HV417。

图8给出了不同Zr含量下Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr系合金的室温拉伸性能。由图可知,Zr含量从2%增加到3.5%时,抗拉强度从1 323.4 MPa增加到1 413.4 MPa,屈服强度从1 267.4 MPa增加到1 370.0 MPa,伸长率变化趋势与强度相反,从2.5%降低到1.7。然而,当Zr含量增

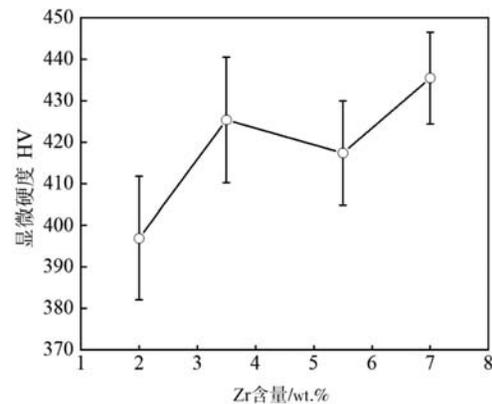
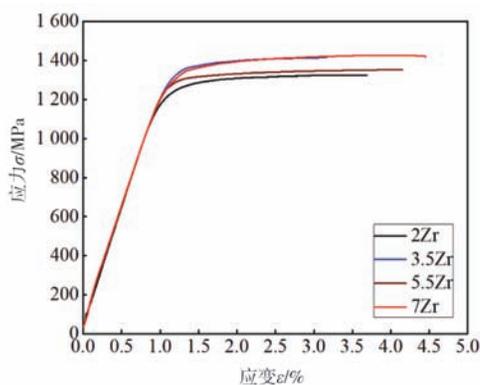


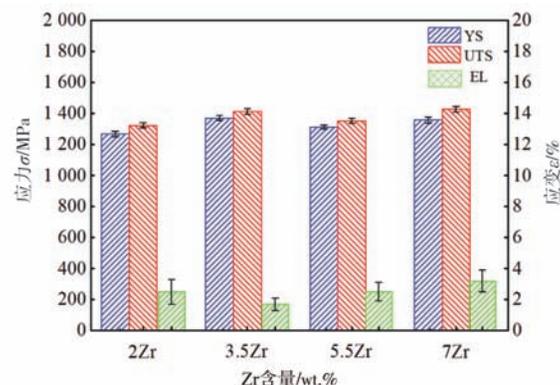
图7 Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金显微硬度

Fig. 7 The micro-hardnesses of the Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys

加到5.5%时,抗拉强度降低到1 350.6 MPa,屈服强度降低到1 312.5 MPa,伸长率增加到2.5%。当Zr含量增加到7%时,Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr系合金的强度和伸长率都得到了提升。其抗拉强度增加到1 427.0 MPa,屈服强度增加到1 356.6 MPa,伸长率增加到3.2%。



(a)



(b)

图8 Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的室温拉伸性能

Fig. 8 The tensile properties of the Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys at room temperature

在钛合金中,其强度主要取决于 β 和 α 相的含量、尺寸、分布及形貌等。根据霍尔-佩奇公式^[28-29]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

式中: σ_y 为屈服强度, σ_0 和 k 是材料常数, d 是平均晶粒直径。由公式(1)可知,随着初生 β 柱状晶的宽度的减小,合金的强度得到增强。但5.5Zr合金的强度呈一定程度的降低,表明初生 β 柱状晶尺寸不是影响强度的唯一因素。Devaraj等人^[30]建立了屈服强度与初生和次生 α 相之间的关系:

$$\sigma_y = K_p/l_p + K_s/l_s \quad (2)$$

式中: σ_y 为屈服强度, K_p 和 K_s 为常数, l_p 为初生 α 相板条间距, l_s 为次生 α 相板条间距。在本文中,所有样品均为沉积态,未发现析出次生 α 相,因此,可忽略次

生 α 相对强度的影响。由公式(2)可知,初生 α 相板条间距的增加,降低了合金的强度。因此,初生 β 柱状晶宽度的减小和初生 α 相板条间距的增加对强度的影响呈竞争关系。综上所述,为了同时提高合金的强度和伸长率,可通过降低初生 β 柱状晶尺寸以及增大初生 α 相板条间距和初生 α 相来实现。

图9为600 $^{\circ}\text{C}$ 下不同Zr含量下Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr系合金的拉伸性能。由图可知,随着Zr含量的增加,Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr系合金的抗拉强度从2Zr合金的596.6 MPa增加到7Zr合金的642.2 MPa,屈服强度从2Zr合金的529.6 MPa增加到7Zr合金的565.1 MPa。

图10为不同Zr含量的Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr合金的断口形貌。由图可知,不同Zr含量Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr合金的

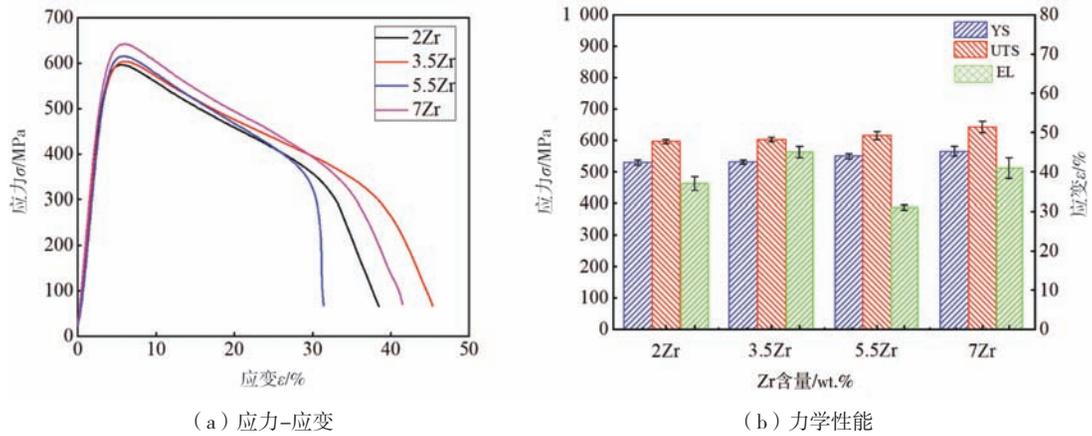


图9 600 °C下Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金的拉伸性能

Fig. 9 The tensile properties of the Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys at 600 °C temperature

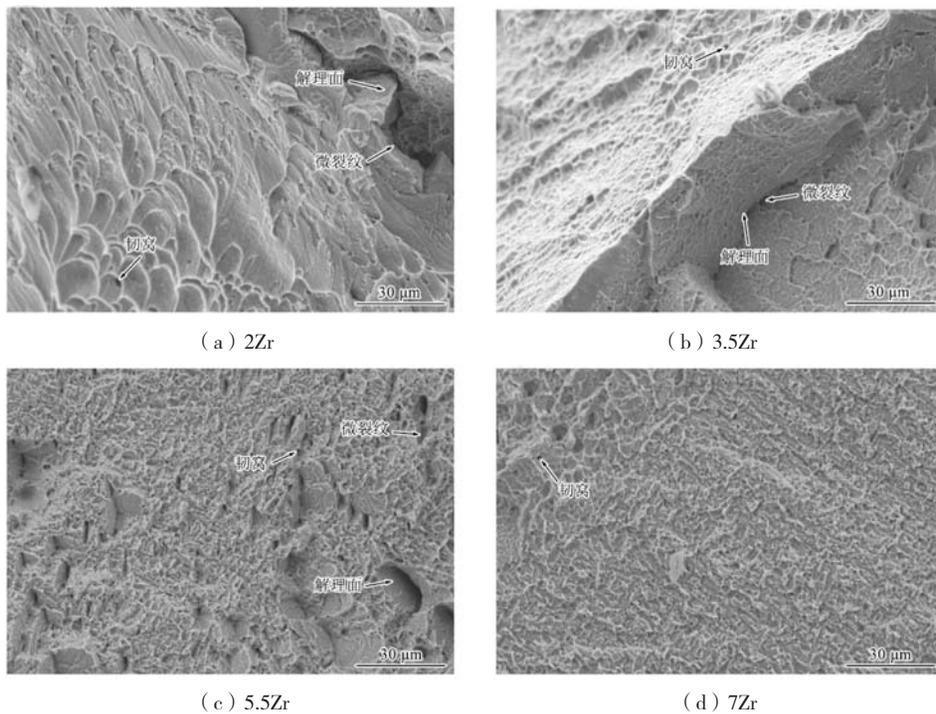


图10 不同Zr含量的Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr合金的断口形貌

Fig. 10 SEM images of fracture morphologies of Ti-Al-V-Mo-Nb-Zr alloys with different Zr contents

断口均有解理断裂、韧窝和撕裂棱组成的混合断裂特征，而微裂纹主要沿解理面的边界分布。由图10a和c可知，2Zr合金和5.5Zr合金断口处解理面分布相对分散，而且存在较多的韧窝区。在拉伸过程中，韧窝的产生可以有效释放材料内部的内应力，有利于改善合金伸长率。由图10b可知，3.5Zr合金的断口表面存在粗大的解理面，而且解理面分布相对集中。解理面边界是容易造成位错塞积，是微裂纹形核的主要形核点，导致材料塑性降低。因此，3.5Zr合金的延伸率最差。相比之下，由图10d可知，7Zr合金的解理面数量最少，而且分布比较离散。此外，7Zr合金的断口表面存在大量

的韧窝，表明该合金具有较好的伸长率，这与拉伸结果一致。

3 结束语

基于团簇加连接原子模型设计了Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr系列合金，并详细的研究了Zr对激光熔化沉积Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金组织性能的影响，结论如下：

(1) 随着Zr含量的增加，激光熔化沉积Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr合金外延生长 β 柱状晶的长度和宽度显著降低。此外，当Zr含量小于3.5%时，显著的细化了晶内

α 相宽度,而随着Zr含量增加到5.5%和7%时,晶内 α 相宽度略微回升。

(2) 团簇式 $12[\text{Al-Ti}_{12}](\text{AlTi}_2)+5[\text{Al-Ti}_{12}\text{Zr}_2](\text{AlV}_{1.2}\text{Mo}_{0.6}\text{Nb}_{0.2})$ 对应的Ti-6.83Al-2.28V-2.14Mo-

0.69Nb-6.79Zr (wt.%)合金的室温抗拉强度为1 427 MPa,伸长率为3.2%;600℃高温抗拉强度为642 MPa,伸长率为40%。该合金可以作为激光熔化沉积用高温高强钛合金的候选材料。

参考文献:

- [1] HERZOG D, SEYDA V, WYCISK E, et al. Additive manufacturing of metals [J]. *Acta Materialia*, 2016, 117: 371–392.
- [2] BRANDL E, PALM F, MICHAILOV V, et al. Mechanical properties of additive manufactured titanium (Ti-6Al-4V) blocks deposited by a solid-state laser and wire [J]. *Materials & Design*, 2011, 32 (10): 4665–4675.
- [3] MARDARAS J, EMILE P, SANTGERMA A. Airbus approach for F&DT stress justification of additive manufacturing parts [J]. *Procedia Structural Integrity*, 2017, 7: 109–115.
- [4] 常坤, 梁恩泉, 张韧, 等. 金属材料增材制造及其在民用航空领域的应用研究现状 [J]. *材料导报*, 2021, 35 (3): 03176–03182.
- [5] 林鑫, 黄卫东. 高性能金属构件的激光增材制造 [J]. *中国科学 (信息科学)*, 2015, 45 (9): 1111–1126.
- [6] WANG T, ZHU Y Y, ZHANG S Q, et al. Grain morphology evolution behavior of titanium alloy components during laser melting deposition additive manufacturing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 505–513.
- [7] WU X H, LIANG J, MEI J F, et al. Microstructures of laser-deposited Ti-6Al-4V [J]. *Materials & Design*, 2004, 25: 137–144.
- [8] LIU S Y, SHIN Y C. Additive manufacturing of Ti6Al4V alloy: A review [J]. *Materials & Design*, 2019, 164: 107552.
- [9] ZHANG Q, CHEN J, GUO P F, et al. Texture and microstructure characterization in laser additive manufactured Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1.5Cr-2Nb titanium alloy [J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 550–557.
- [10] ZHU Y Y, TIAN X J, LI J, et al. The anisotropy of laser melting deposition additive manufacturing Ti-6.5Al-3.5Mo-1.5Zr-0.3Si titanium alloy [J]. *Materials & Design*, 2015, 67: 538–542.
- [11] GOKULDOSS P K, KOLLA S, ECKERT J. Additive manufacturing processes: selective laser melting, electron beam melting and binder jetting-selection guidelines [J]. *Materials*, 2017, 10 (6): 672.
- [12] LI G C, LI J, TIAN X J, et al. Microstructure and properties of a novel titanium alloy Ti-6Al-2V-1.5Mo-0.5Zr-0.3Si manufactured by laser additive manufacturing [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 684: 233–238.
- [13] VRANCKEN B, THIJS L, KRUTH J P, et al. Microstructure and mechanical properties of a novel β titanium metallic composited by selective laser melting [J]. *Acta Materialia*, 2014, 68: 150–158.
- [14] ZHANG D Y, QIU D, GIBSON M A, et al. Additive manufacturing of ultrafine-grained high-strength titanium alloys [J]. *Nature*, 2019, 576: 91–95.
- [15] 董闯, 董丹丹, 王清. 固溶体中的化学结构单元与合金成分设计 [J]. *金属学报*, 2018, 54 (2): 293–300.
- [16] DONG C, WANG Z J, ZHANG S, et al. Review of structural models for the compositional interpretation of metallic glasses [J]. *International Materials Reviews*, 2019, 65 (5): 286–296.
- [17] TAKEUCHI A, INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. *Materials Transactions*, 2005, 46 (12): 2817–2829.
- [18] MA Y, WANG Q, ZHOU X Y, et al. A novel soft-magnetic B2-based multi-principal-element alloy with a uniform distribution of coherent body-centered-cubic nanoprecipitates [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33: 2006723.
- [19] QIAN S N, DONG C, LIU T Y, et al. Solute-homogenization model and its experimental verification in Mg-Gd-based alloys [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34 (7): 74–83.
- [20] JIANG B B, WEN D H, WANG Q, et al. Design of near- α Ti alloys via a cluster formula approach and their high-temperature oxidation resistance [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35: 1008–1016.
- [21] JIANG B B, WANG Q, WEN D H, et al. Effects of Nb and Zr on structural stabilities of Ti-Mo-Sn-based alloys with low modulus [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 687: 1–7.
- [22] YU Q, WANG C S, WANG D, et al. Microstructure and properties of Ti-Zr congruent alloy fabricated by laser additive manufacturing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155087.
- [23] LIU T Y, ZHANG S, WANG Q, et al. Composition formulas of Ti alloys derived by interpreting Ti-6Al-4V [J]. *Science China Technological Sciences*, 2021, 64: 1732–1740.
- [24] JIANG X J, ZHOU Y K, FENG Z H, et al. Influence of Zr content on β -phase stability in β -type Ti-Al alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 639: 407–411.
- [25] ABDEL-HADY M, FUWA H, HINOSHITA K, et al. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2007, 57 (11): 1000–1003.

- [26] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, et al. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 441 (1-2): 112-118.
- [27] IKEDA M, KOMATSU S Y, NAKAMURA Y. Effects of Sn and Zr additions on phase constitution and aging behavior of Ti-50 mass%Ta alloys quenched from β single phase region [J]. *Materials Transactions*, 2004, 45 (4): 1106-1112.
- [28] HALL E O. The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results [J]. *Proceedings of the Physical Society Section B*, 1951, 64: 747-753.
- [29] PETCH N J. The cleavage strength of polycrystals [J]. *Journal Iron Steel Institute*, 1953, 173: 25-27.
- [30] DEVARAJA A, JOSHI V V, SRIVASTAVA A, et al. A low-cost hierarchical nanostructured beta-titanium alloy with high strength [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 11176.

Study on the Microstructure and Properties of High Temperature and High Strength Titanium Alloy Based on Cluster Formula Design

LIU Tian-yu^{1,2}, ZHAO Jun¹, LIU Shi-bing¹, HAN Peng-jiang³, SHI Kun¹, YAO Qian¹, MEI Xin-min¹, CHEN Hong¹

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., CAM, Nation Key Laboratory of Advanced Casting Technologies, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Beihang University, Beijing 100191, China; 3. Military Representative Office of Air Force Equipment in Liaoyang, Shenyang 110016, Liaoning, China)

Abstract:

Generally, the titanium alloys used for the laser melting deposition (LMD) currently are applied industrial ones, but ignored the particularity of the LMD process. Moreover, in the field of high-end equipment, the requirements for the comprehensive performances of the titanium alloys at room and high temperature are upgraded constantly. Therefore, in this paper, based on the α phase cluster formula $[Al-Ti_{12}](AlTi_2)$ and β phase cluster formula $[Al-Ti_{14}](AlVTi)$ of Ti-6Al-4V alloy, a series of $12[Al-Ti_{12}](AlTi_2)+5[Al-Ti_{14-x}Zr_x](AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2})$ alloys were designed via Zr and V/Mo/Nb to replace Ti of the cluster center and glue atom positions. Then, the microstructure and mechanical properties of the LMDed Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys were investigated. The results showed that the solidification range of Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys was relatively narrow, which was beneficial to the manufacturability. In addition, with the increasing of Zr content, the length and width of Ti-Al-V-Mo-Nb-xZr alloys epitaxial prior- β columnar grains were significantly reduced, and the room and high temperature strength were remarkably improved. Among them, the room temperature tensile strength of $12[Al-Ti_{12}](AlTi_2)+5[Al-Ti_{12}Zr_2](AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2})$ alloy was 1 427 MPa, and the elongation was 3.2%; the high temperature tensile strength of 600 °C was 642 MPa, and the elongation was 40%. The $12[Al-Ti_{12}](AlTi_2)+5[Al-Ti_{12}Zr_2](AlV_{1.2}Mo_{0.6}Nb_{0.2})$ alloy could be used as a candidate material of high temperature and high strength titanium alloy for LMD.

Key words:

laser melting deposition; titanium alloy; cluster-plus-glue-atom model; composition design; microstructure and properties