

# 基于 Ti-6Al-4V 合金团簇式设计合金的组织性能研究

陈红<sup>1</sup>, 刘田雨<sup>1</sup>, 赵军<sup>1</sup>, 刘时兵<sup>1</sup>, 庞致远<sup>2</sup>, 张倩<sup>3</sup>, 史昆<sup>1</sup>, 姚谦<sup>1</sup>, 岳野<sup>1</sup>, 严建强<sup>1</sup>

(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. 空装驻辽阳地区军事代表室, 辽宁沈阳 110016; 3. 空军装备部驻沈阳地区第一军事代表室, 辽宁沈阳 110016)

**摘要:** 基于Ti-6Al-4V合金的团簇式 $12[\text{Al-Ti}_{12}] (\text{AlTi}_2) + 5[\text{Al-Ti}_{14}] (\text{V}_2\text{Ti})$ , 通过替换 $\beta$ - $[\text{Al-Ti}_{14}] (\text{V}_2\text{Ti})$ 团簇式中连接原子的种类和比例, 设计了Ti-6.07Al、Ti-6.06Al-1.97V、Ti-6.05Al-5.90V和Ti-7.16Al-1.99V 4种合金。结果表明, Ti-6.07Al、Ti-6.06Al-1.97V和Ti-7.16Al-1.99V合金为 $\alpha$ 单相组织, 而Ti-6.05Al-5.90V合金为 $\alpha + \beta$ 两相组织。相比于Ti-6Al-4V合金, Ti-6.05Al-5.90V合金抗拉强度增加了165 MPa, 达1 053 MPa, 延伸率仅降低了2%, 为4.5%; Ti-7.16Al-1.99V合金抗拉强度降低了115 MPa, 为773 MPa, 延伸率提高了162%, 达17%。因此, Ti-6.05Al-5.90V可作为高强钛合金候选材料, Ti-7.16Al-1.99V合金可作为高韧钛合金候选材料。

**关键词:** Ti-6Al-4V; 团簇加连接原子模型; 成分设计; 组织; 性能

## 作者简介:

陈红(1967-), 男, 高级工程师, 主要从事钛合金、锆合金方面的材料及工艺研究工作。E-mail: 13804079249@163.com

## 通讯作者:

刘田雨, 男, 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)

08-1010-05

## 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:

2023-03-06 收到初稿,

2023-05-17 收到修订稿。

Ti-6Al-4V合金具有低密度、高比强度、高断裂韧性、良好的耐腐蚀性和生物相容性等, 被广泛用于航空航天、石油化工、生物医疗等领域<sup>[1-2]</sup>。在Ti-6Al-4V合金的基础上, 通过替换主合金化元素、添加微量元素B和控制杂质元素N、H、O等可进一步提升合金性能。例如, 含有0.08 wt.%O的Ti-6Al-4V合金的抗拉强度达到了1 170 MPa, 伸长率为16%。相比超低间隙杂质(Extra Low Interstitial, ELI)的Ti-6Al-4V合金虽然强度降低了50~100 MPa, 但断裂韧性 $K_{IC}$ 值可达 $100 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 以上。另外, Sen等人<sup>[3]</sup>通过添加B元素( $\leq 0.4 \text{ wt.}\%$ )来改善铸造组织, 抗拉强度从900 MPa提升到973 MPa, 但断裂韧性降低到 $38 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。Birmingham等人<sup>[4]</sup>通过添加B元素来改善增材制造组织, 伸长率提升了40%而没有降低合金的强度。然而, 上述合金性能虽均能通过试错法进行调控, 但无法定量进行成分设计, 显著提高了材料研发周期。

固溶体合金主要是以化学近程有序为结构特征, 即溶质原子不破坏溶剂结构, 但由于原子间的化学相互作用, 导致局域化学结构偏离平恒结构的现象。为了描述化学近程有序结构, 董闯等人<sup>[5-6]</sup>提出了团簇加连接原子模型, 旨在建立合金成分和化学近程有序结构之间的联系。该模型通过团簇和连接原子两部分表征化学近程有序结构, 表示为 $[\text{团簇}] (\text{连接原子})_x$ ,  $x$ 为连接原子个数。其中, 团簇是以某一原子为心的第一近邻配位多面体, 连接原子位于团簇之间的间隙位置。马跃等人<sup>[7]</sup>通过中子衍射试验, 验证了团簇加连接原子模型的有效性。目前, 团簇加连接原子模型在固溶体合金的成分解析和相关的合金成分设计中均得到了很好的应用<sup>[8-10]</sup>。例如, 张杰等人<sup>[11]</sup>根据相图和合金化元素之间的相互作用, 建立了 $[\text{Fe-Ni}_{12}]\text{Cu}_x$ 团簇式, 解决了Fe固溶含量低的问题, 且 $[\text{Fe}_{1/13}\text{Ni}_{12/13}]_{10}\text{Cu}_{90}$ 、 $[\text{Fe}_{1/13}\text{Ni}_{12/13}]_{20}\text{Cu}_{80}$ 、 $[\text{Fe}_{1/13}\text{Ni}_{12/13}]_{30}\text{Cu}_{70}$ 、在海水环境中具有最佳的腐蚀性能。钱圣男等人<sup>[12]</sup>建立了 $\{[\text{Gd-Mg}_{12}] (\text{Mg}_6)\}_1 + \{[\text{Mg-Mg}_{12}] (\text{Mg}_3)\}_3$ 团簇式, 设计的合金可以兼有高强度和高延伸率, 且屈强比为0.61, 具有较高的安全系数。

本文基于Ti-6Al-4V合金团簇式为 $12[\text{Al-Ti}_{12}] (\text{AlTi}_2) + 5[\text{Al-Ti}_{14}] (\text{V}_2\text{Ti})$ , 通过

替换  $\beta$ -[Al-Ti<sub>14</sub>](V<sub>2</sub>Ti) 团簇式中连接原子的种类和比例, 揭示合金元素对合金组织性能的影响, 并确定性能优于Ti-6Al-4V的新合金成分。

## 1 试验材料及方法

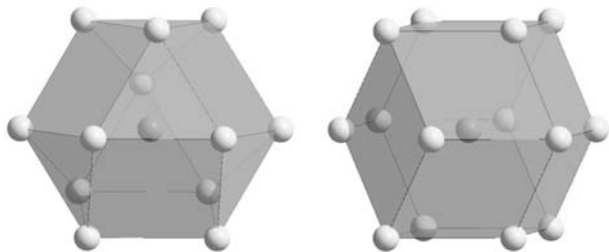
### 1.1 成分设计

在前期工作中, 通过团簇加连接原子模型揭示了Ti-6Al-4V合金的成分根源<sup>[13]</sup>。首先, 将不同温度下退火后的 $\alpha$ 和 $\beta$ 相成分分别转换成16和18原子的整数成分式, 由相图杠杆定律, 确定出两相的理想团簇结构单元及其比例, 即 $\alpha$ -[Al-Ti<sub>12</sub>](AlTi<sub>2</sub>): $\beta$ -[Al-Ti<sub>14</sub>](V<sub>2</sub>Ti) $\approx$ 2.34:1, 式中方括号和小括号部分分别代表团簇和连接原子,  $\alpha$ 相[Al-Ti<sub>12</sub>]团簇和 $\beta$ 相[Al-Ti<sub>14</sub>]团簇如图1所示。然后, 把两个结构单元看成两个半径不同的硬球, 构建硬球堆垛模型, 类比于原子共振理论, 计算出一个堆垛单元含有17个硬球, 唯一确定了两个结构单元的比例12:5。因此, Ti-6Al-4V合金团簇式为12[Al-Ti<sub>12</sub>](AlTi<sub>2</sub>)+5[Al-Ti<sub>14</sub>](V<sub>2</sub>Ti)=Ti-6.05Al-3.94V。基于Ti-6Al-4V合金团簇式, 通过替换 $\beta$ -[Al-Ti<sub>14</sub>](V<sub>2</sub>Ti)团簇式中连接原子的种类和比例, 设计了4种合金, 分别为: 12[Al-Ti<sub>12</sub>](AlTi<sub>2</sub>)+5[Al-Ti<sub>14</sub>](Ti<sub>3</sub>)、12[Al-Ti<sub>12</sub>](AlTi<sub>2</sub>)+5[Al-Ti<sub>14</sub>](VTi<sub>2</sub>)、12[Al-Ti<sub>12</sub>](AlTi<sub>2</sub>)+5[Al-Ti<sub>14</sub>](V<sub>3</sub>)、12[Al-Ti<sub>12</sub>](AlTi<sub>2</sub>)+5[Al-Ti<sub>14</sub>](AlVTi)。合金成分如表1所示。

表1 合金团簇式及其成分

Table 1 Alloy cluster formulas and its nominal composition  $w_B/\%$

合金	团簇式	名义成分
1	12[Al-Ti <sub>12</sub> ](AlTi <sub>2</sub> )+5[Al-Ti <sub>14</sub> ](Ti <sub>3</sub> )	Ti-6.07Al
2	12[Al-Ti <sub>12</sub> ](AlTi <sub>2</sub> )+5[Al-Ti <sub>14</sub> ](VTi <sub>2</sub> )	Ti-6.06Al-1.97V
3	12[Al-Ti <sub>12</sub> ](AlTi <sub>2</sub> )+5[Al-Ti <sub>14</sub> ](V <sub>3</sub> )	Ti-6.05Al-5.90V
4	12[Al-Ti <sub>12</sub> ](AlTi <sub>2</sub> )+5[Al-Ti <sub>14</sub> ](AlVTi)	Ti-7.16Al-1.99V



(a)  $\alpha$ 相[Al-Ti<sub>12</sub>]团簇 (b)  $\beta$ 相[Al-Ti<sub>14</sub>]团簇

图1  $\alpha$ 相[Al-Ti<sub>12</sub>]团簇和 $\beta$ 相[Al-Ti<sub>14</sub>]团簇

Fig. 1  $\alpha$ -phase [Al-Ti<sub>12</sub>] cluster and  $\beta$ -phase [Al-Ti<sub>14</sub>] cluster

### 1.2 试验方法

按照设计的合金成分配制原料, 采用非自耗电弧

炉熔炼质量为30 g的母合金锭。为防止熔炼过程中合金氧化, 在熔炼之前, 将炉腔内的真空度抽到 $6 \times 10^{-3}$  Pa, 然后充入纯度为99.999%的Ar气作为保护。为提高合金的成分均匀性, 每个合金反复熔炼5次, 然后通过真空铜模吸铸快冷的方式制备直径为6 mm的合金棒材, 如图2所示。

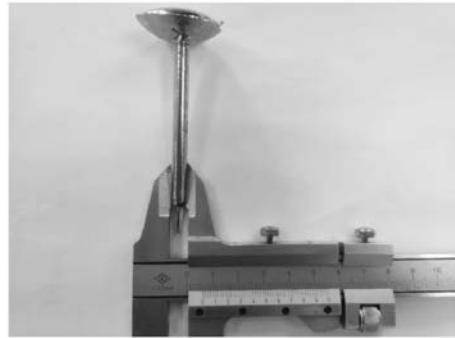


图2 吸铸的合金棒材

Fig. 2 Alloy bar via suction casting

Al和V元素含量通过型号为5800的ICP-OES电感耦合等离子体发射光谱仪进行测量, C、H、O间隙元素含量通过型号为ONH836氧氮氢分析仪进行测量。合金试样实测成分如表2所示。由表可知, Al和V元素含量损失较少, 基本和设计成分一致。

表2 合金试样实测成分

Table 2 Measured composition of alloy samples  $w_B/\%$

合金	Al	V	C	H	O	Ti
1	6.06	-	0.018	0.002 6	0.20	余量
2	6.04	1.97	0.016	0.002 6	0.14	余量
3	6.03	5.90	0.016	0.002 2	0.16	余量
4	7.15	1.99	0.014	0.002 5	0.18	余量

将试验样品切割成10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  5 mm试块, 对其进行磨抛处理。采用比例为3%HF+7%HNO<sub>3</sub>+90%H<sub>2</sub>O (体积百分数) 腐蚀液对试验进行腐蚀, 然后用型号为Olympus BX51的光学显微镜(OM)对样品进行金相组织形貌观察。采用HVS-1000型维氏显微硬度仪对样品进行硬度测试。测试载荷为300 g, 保载时间为15 s, 每个样品测试10次取平均值。采用UTM04-G型万能拉伸试验机测试合金室温拉伸性能, 拉伸速率为0.5 mm/min。拉伸试样如图3所示。

## 2 试验结果及分析

图4为不同合金的XRD图谱。由图可知, Ti-6.07Al、Ti-6.06Al-1.97V和Ti-7.16Al-1.99V合金仅有

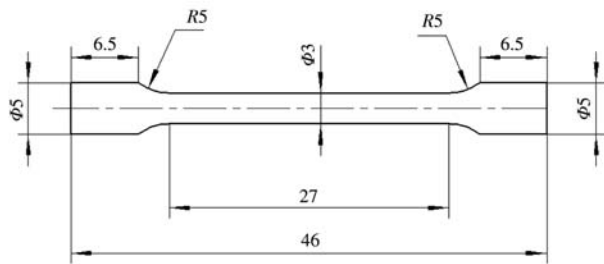


图3 室温拉伸试样示意图

Fig. 3 Schematic diagram of tension test at room temperature

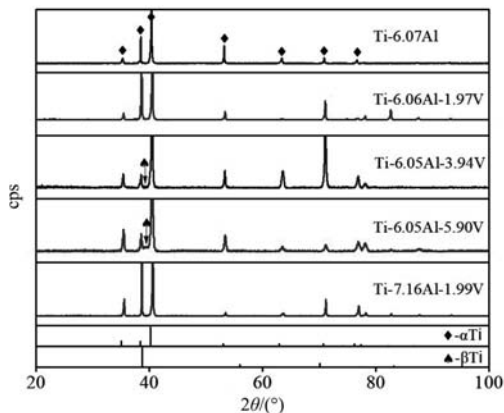


图4 不同合金的XRD图谱

Fig. 4 XRD spectra of different alloys

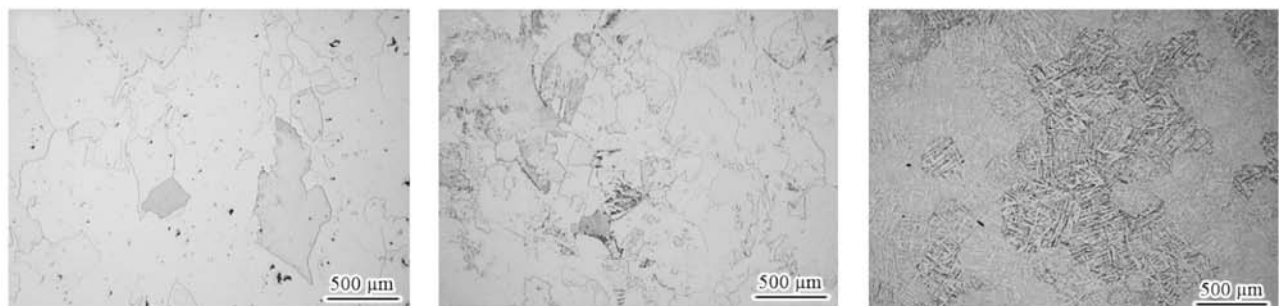
$\alpha$  相衍射峰, 而Ti-6.05Al-3.94V和Ti-6.05Al-5.90V合金包含 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相衍射峰。在钛合金中, Al为 $\alpha$ 相稳定元素, V为 $\beta$ 相稳定元素。Ti-6.07Al、Ti-6.06Al-

1.97V和Ti-7.16Al-1.99V合金中 $\beta$ 相稳定元素V含量较少, 导致 $\beta$ 相含量较少。随着V含量增加到3.94wt.%和5.90wt.%, 合金中 $\beta$ 相含量较多, 故在XRD图谱中可观察到 $\beta$ 相衍射峰。

图5为不同合金低倍的金相组织。由图可知, Ti-6.07Al、Ti-6.06Al-1.97V和Ti-7.16Al-1.99V合金仅呈 $\alpha$ 单相组织。但随着V含量增加到1.97wt.%和1.99wt.%, 微观组织明显细化。Ti-6.05Al-3.94V和Ti-6.05Al-5.90V合金中包含 $\alpha$ 和 $\beta$ 两相组织。其中, 初生 $\beta$ 相为等轴态,  $\alpha$ 相为针状。图6为不同合金高倍的金相组织。由图可知, 随着V含量从3.94wt.%增加到5.90wt.%, 针状 $\alpha$ 相明显细化。图7为不同合金成分的工程应力-应变曲线。由图可知, 随着V含量从0增加到5.90wt.%, 合金的屈服强度从497 MPa提高到898 MPa, 抗拉强度从600 MPa提高到1 053 MPa, 而伸长率从10%降低到4.5%。另外, 通过对比Ti-6.06Al-1.97V和Ti-7.16Al-1.99V合金, 随着Al含量从6.06wt.%增加到7.16wt.%, 屈服强度和抗拉强度基本相同, 但伸长率从10%增加到17%, 提高了70%。相比于Ti-6Al-4V合金, Ti-7.16Al-1.99V合金抗拉强度降低了115 MPa, 伸长率提高了162%, 达17%。

### 3 结论

基于Ti-6Al-4V合金的团簇式 $12[\text{Al-Ti}_{12}] (\text{AlTi}_2) + 5[\text{Al-Ti}_{14}] (\text{V}_2\text{Ti})$ , 本研究在设计了4种合金的基础



(a) Ti-6.07Al

(b) Ti-6.06Al-1.97V

(c) Ti-6.05Al-3.94V

(d) Ti-6.05Al-5.90V

(e) Ti-7.16Al-1.99V

图5 不同合金低倍的金相组织

Fig. 5 Low-magnification OM microstructure of different alloy composition

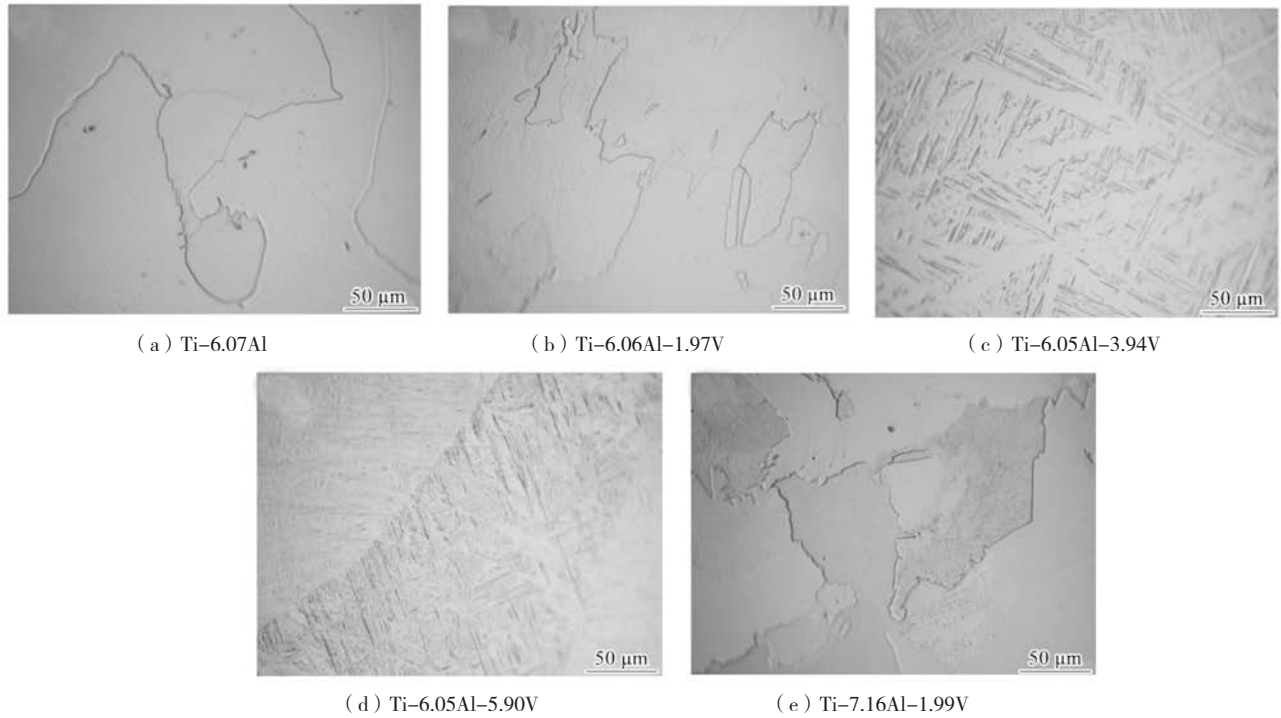


图6 不同合金高倍的金相组织

Fig. 6 High-magnification OM microstructure of different alloys

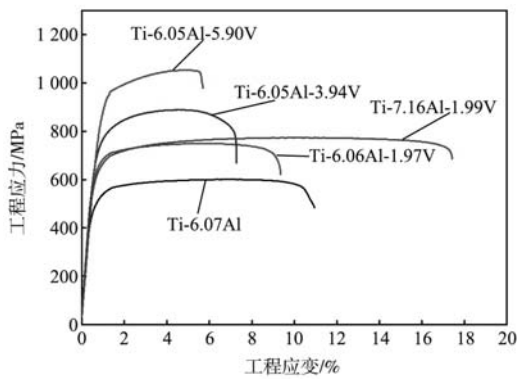


图7 不同合金成分的工程应力-应变曲线

Fig. 7 Engineering stress-strain curves of different alloys at room temperature

表3 不同合金成分的室温拉伸性能  
Table 3 Tensile properties of different alloys at room temperature

编号	合金	$\sigma_{UTS}/\text{MPa}$	$\sigma_{YS}/\text{MPa}$	$\sigma/\%$
1	Ti-6.07Al	600 ± 12	497 ± 11	10 ± 1
2	Ti-6.06Al-1.97V	749 ± 6	640 ± 4	9 ± 0.5
3	Ti-6.05Al-3.94V	888 ± 9	725 ± 12	6.5 ± 1
4	Ti-6.05Al-5.90V	1 053 ± 13	898 ± 14	4.5 ± 1
5	Ti-7.16Al-1.99V	773 ± 6	627 ± 8	17 ± 2

(1) Ti-6.07Al、Ti-6.06Al-1.97V和Ti-7.16Al-1.99V合金为 $\alpha$ 相组织，而Ti-6.05Al-5.90V合金为 $\alpha + \beta$ 两相组织，且随V含量的增加， $\alpha$ 相尺寸细化。

(2) 相比于Ti-6Al-4V合金，Ti-6.05Al-5.90V合金的抗拉强度增加了165 MPa，达到1 053 MPa，伸长率仅降低了2%；而Ti-7.16Al-1.99V合金的抗拉强度降低了115 MPa，伸长率提高了162%，达到了17%。

上，通过替换 $\beta$ -[Al-Ti<sub>14</sub>](V<sub>2</sub>Ti)团簇式中连接原子的种类和比例，得出以下结论。



## 参考文献:

- [1] NICHOLSON J W. Titanium alloys for dental implants: A review [J]. *Prosthesis*, 2020, 2 (2): 100–116.
- [2] BARROQUEIRO B, CAMPOS A A, VALENTE R A F, et al. Metal additive manufacturing cycle in aerospace industry: a comprehensive review [J]. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2019, 3 (3): 52.
- [3] SEN I, TAMIRISAKANDALA S, MIRACLE D B, et al. Microstructural effects on the mechanical behavior of B-modified Ti-6Al-4V alloys [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55 (15): 4983–4993.
- [4] BERMINGHAM M J, KENT D, ZHAN H., et al. Controlling the microstructure and properties of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V with trace boron additions [J]. *Acta Materialia*, 2015, 91: 289–303.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] MA Y, WANG Q, LI C., et al. Chemical short-range orders and the induced structural transition in high-entropy alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 144: 64–68.
- [8] LIU T Y, ZHU Z H, ZHANG S., et al. Design for Ti-Al-V-Mo-Nb alloys for laser additive manufacturing based on a cluster model and on their microstructure and properties [J]. *China Foundry*, 2021, 18 (4): 424–432.
- [9] LIU T Y, MIN X H, ZHANG S., et al. Microstructures and mechanical properties of Ti-Al-V-Nb alloys with cluster formula manufactured by laser additive manufacturing [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31: 3012–3023.
- [10] ZHU Z H, LIU T Y, DONG C, et al. Achieving high-temperature strength and plasticity in near- $\alpha$  Ti-7Al-3Zr-2V alloy using cluster formula design [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 18: 2582–2592.
- [11] ZHANG J, WANG Q, WANG Y M, et al. Highly corrosion-resistant  $\text{Cu}_{70}(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_{30}$  cupronickel designed using a cluster model for stable solid solutions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 505 (1): 179–182.
- [12] 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.
- [13] 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.

## Study on the Microstructure and Properties of Designed Alloy Based on Ti-6Al-4V Alloy Cluster Formula

CHEN Hong<sup>1</sup>, LIU Tian-yu<sup>1</sup>, ZHAO Jun<sup>1</sup>, LIU Shi-bing<sup>1</sup>, PANG Zhi-yuan<sup>2</sup>, ZHAND Qian<sup>3</sup>, SHI Kun<sup>1</sup>, YAO Qian<sup>1</sup>, YUE Ye<sup>1</sup>, YAN Jian-qiang<sup>1</sup>

(1. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., CAM, Nation Key Laboratory of Advance Casting Technologies, Shenyang 110022, Liaoning, China; 2. Military Representative Office of Air Force Equipment in Liaoyang, Shenyang 110016, Liaoning, China; 3. The first Military Representative Office of the Air Force Armaments Department in Shenyang, Shenyang 110016, Liaoning, China)

### Abstract:

In this paper, based on the Ti-6Al-4V alloy cluster formula  $12[\text{Al-Ti}_{12}](\text{AlTi}_2)+5[\text{Al-Ti}_{14}](\text{V}_2\text{Ti})$ , four alloys were designed by replacing the types and proportions of glue atoms in  $\beta$ - $[\text{Al-Ti}_{14}](\text{V}_2\text{Ti})$  cluster formula, which were Ti-6.07Al, Ti-6.06Al-1.97V, Ti-6.05Al-5.90V and Ti-7.16Al-1.99V. The results showed that Ti-6.07Al, Ti-6.06Al-1.97V and Ti-6.05Al-5.90V contained  $\alpha$  single-phase microstructure, and Ti-6.05Al-5.90V consists of  $\alpha + \beta$  two-phase microstructure. Compared with Ti-6Al-4V, the tensile strength of Ti-6.05Al-5.90V increased by 165 MPa, reaching 1 053 MPa, and the elongation decreased by 2%, reaching 4.5%. The tensile strength of Ti-7.16Al-1.99V decreased by 115 MPa to 773 MPa, and elongation increased by 162% to 17%. Therefore, Ti-6.05Al-5.90V could be used as candidates for high strength Ti alloy, and Ti-7.16Al-1.99V had the potential to be a candidate material for high toughness Ti alloy.

### Key words:

Ti-6Al-4V; cluster-plus-glue-atom model; composition design; microstructure; properties