

## 低 Nb 含量 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn BCC 低弹性模量 固溶体合金的成分设计

刘恩雪<sup>1</sup>, 王 清<sup>1</sup>, 马仁涛<sup>2</sup>, 查钱锋<sup>1</sup>, 冀春俊<sup>3</sup>, 董 闯<sup>1</sup>

(1. 大连理工大学 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024;

2. 大连冰山金属技术有限公司, 大连 116024;

3. 大连理工大学 能源动力学院, 大连 116024)

**摘 要:** 依据 BCC 结构中的“团簇加连接原子”模型确定 Ti-Mo 二元团簇式 $[\text{MoTi}_{14}]\text{Mo}_1$ 为基础成分式, 根据合金化组元 Sn、Zr 和 Nb 与基体 Ti 的混合焓实现其在基础成分式中的组元替换, 从而形成多元成分式 $[(\text{Mo}, \text{Sn})(\text{Ti}, \text{Zr})_{14}]\text{Nb}_1$ 。利用铜模吸铸快冷技术制备  $d$  6 mm 合金棒状样品, 并对其进行 950 °C 保温 2 h 并水淬。组织结构分析和拉伸力学性能结果表明: 低模量 Sn、Zr 和 Nb 分别取代基础成分式中高模量的 Mo 时形成的三元 BCC  $\beta$ -Ti 合金结构稳定, 且具有较低的弹性模量; 当  $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  占据团簇心部, Nb 作为连接原子, Zr 替代部分 Ti 时形成的低 Nb 含量的  $\beta$ -Ti 合金 $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  ( $\text{Ti}_{68.10}\text{Mo}_{5.25}\text{Sn}_{6.50}\text{Zr}_{9.98}\text{Nb}_{10.17}$ , 质量分数, %)具有最低的弹性模量(为 43 GPa), 且断裂强度  $\sigma_b$  为 569 MPa, 应变  $\varepsilon$  为 5.6%。

**关键词:** Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 合金;  $\beta$ -Ti 固溶体; 成分设计; 低弹性模量

中图分类号: TG146.2; TG113.12

文献标志码: A

## Composition design of Ti-Mo-Nb-Zr-Sn BCC solid solution alloys with low elastic modulus and low Nb content

LIU En-xue<sup>1</sup>, WANG Qing<sup>1</sup>, MA Ren-tao<sup>2</sup>, ZHA qian-feng<sup>1</sup>, JI Chun-jun<sup>3</sup>, DONG Chuang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Materials Modification, Ministry of Education,  
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Dalian Bingshan Metal Technology Co., Ltd., Dalian 116024, China;

3. College of Energy Source and Power, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The basic formula of cluster formula  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Mo}_1$  in Ti-Mo binary alloys was determined using the cluster-plus-glue-atom-model, then a general cluster formula  $[(\text{Mo}, \text{Sn})(\text{Ti}, \text{Zr})_{14}]\text{Nb}_1$  was finally formed according to the mixing enthalpies between alloying elements Sn, Zr, Nb and the matrix Ti. The designed alloys were prepared into  $d$  6 mm rods by copper mould suction cast method, and then solution-treated at 950 °C for 2 h followed by water-quenching. The structures of alloys were characterized, and the tensile mechanical properties were measured. The experimental results show that the ternary alloys by Sn, Zr and Nb substituting for Mo in cluster center or shell exhibit a BCC  $\beta$ -Ti structure and have lower elastic modulus. A multi-component alloy with the lowest elastic modulus as well as low Nb content is gained at the composition of  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  ( $\text{Ti}_{68.1}\text{Mo}_{5.2}\text{Sn}_{6.5}\text{Nb}_{10.2}\text{Zr}_{10.0}$ , mass fraction, %), where a combination of Mo and Sn forms the cluster center  $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ , Nb serves as the glue atom, and partial Zr substitutes for Ti in the cluster shell. Its characteristic mechanical parameters are elastic modulus  $E$  of 43 GPa, tensile strength  $\sigma_b$  of 569 MPa and strain  $\varepsilon$  of 5.6%, respectively.

**Key words:** Ti-Mo-Nb-Zr-Sn alloys;  $\beta$ -Ti solid solutions; composition design; low elastic modulus

具有体心立方结构(BCC)的、可生物医用的  $\beta$ -Ti 固溶体合金通常都是多组元合金, 合金的弹性模量可低至 50~80 GPa<sup>[1-4]</sup>。采用的合金化组元通常为 Mo、Nb、Ta、Zr、Sn 等, 这些合金化组元可分为两类: 一类为  $\beta$ -Ti 结构稳定的组元, 如 Mo、Nb 和 Ta, 但它们弹性模量较高; 一类为能够降低合金弹性模量的组元, 如 Zr 和 Sn, 但它们不能稳定  $\beta$ -Ti 结构<sup>[5]</sup>, 故需要这两类组元的组合才能实现  $\beta$ -Ti 合金的结构稳定和低弹性模量。为降低在多元合金体系中获取低弹性模量  $\beta$ -Ti 固溶体合金的复杂性, 人们提出了一些理论方法, 如 Mo 当量法<sup>[6]</sup>、d-电子合金理论<sup>[7]</sup>和电子浓度<sup>[8]</sup>等, 用于指导多元  $\beta$ -Ti 固溶体合金的成分设计。

在本文作者的前期工作中, 提出了一个用于多元固溶体合金成分设计的结构模型——“团簇加连接原子”结构模型<sup>[9-12]</sup>, 此模型将结构分为两部分: 团簇部分和连接原子部分, 其中团簇为第一近邻配位多面体, 团簇之间由连接原子进行搭接。由此, 结构模型给出了一个简单成分式, 为[团簇](连接原子)<sub>x</sub>, 即由一个团簇加  $x$  个连接原子构成。利用该团簇结构模型对目前已报道的低弹性模量  $\beta$ -Ti 固溶体合金成分进行了解析, 并在 Ti-Mo-Nb 体系中进行了系列成分设计和性能测试, 结果表明含 Mo 的固溶体合金基本满足团簇成分式[CN14 团簇](连接原子)<sub>1</sub>, 即  $x=1$  时的 1:1 团簇结构模型<sup>[13]</sup>, 其中配位数(CN)为 14 的菱形十二面体团簇对应于 BCC 固溶体中溶质原子与溶剂原子之间产生最大原子位移的地方<sup>[14]</sup>。本文作者对 BCC 点阵中的团簇结构模型解析表明 1:1 模型对应于 CN14 团簇按照类似面心立方结构排列, 其八面体间隙位置由连接原子填充<sup>[15]</sup>, 这时团簇和连接原子能够实现最大分离, 如图 1 所示。因此, 本文作者将利用 1:1 团簇结构模型给定的成分式[CN14 团簇](连接原子)<sub>1</sub> 对 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 体系合金进行成分设计, 系统研究多个合金化组元添加时对  $\beta$ -Ti 合金的结构稳定性及弹性模量的影响。

## 1 合金成分设计

团簇的形成取决于组元间的交互作用, 组元间交互作用越强, 异类元素越易于近邻, 从而形成局域团簇; 其交互作用的强弱表现为组元间混合焓  $\Delta H$  的正负。在“团簇加连接原子”结构模型中, 溶质原子与基体组元的  $\Delta H$  为负时, 溶质原子将被基体组元包围, 形成以溶质原子为心的团簇结构, 基体组元占据团簇壳层位置; 若溶质原子与基体组元的  $\Delta H$  为 0 或为正

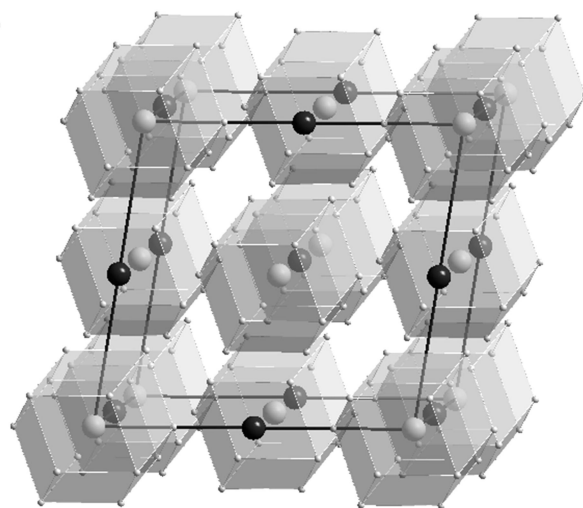


图 1 类似 FCC 结构堆垛的[CN14 团簇](连接原子)<sub>1</sub> 团簇结构模型

Fig. 1 [CN14 cluster](glue atom)<sub>1</sub> structural model packing according to FCC-like pattern (white and black atoms are center atoms of clusters and glue atoms, respectively)

时, 溶质原子占据连接原子位置<sup>[13]</sup>。Mo、Nb、Zr、Sn 与基体组元 Ti 的混合焓分别为  $\Delta H_{\text{Mo-Ti}}=-4$  kJ/mol、 $\Delta H_{\text{Nb-Ti}}=2$  kJ/mol、 $\Delta H_{\text{Zr-Ti}}=0$  kJ/mol、 $\Delta H_{\text{Sn-Ti}}=-21$  kJ/mol<sup>[16]</sup>, 根据上述溶质组元在团簇结构模型中的占位规则, Mo 和 Sn 位于团簇心部, 周围被 14 个基体 Ti 原子包围, 形成 (Mo/Sn)Ti<sub>14</sub> 团簇, Nb 占据连接原子位置, Zr 由于与 Ti 同族元素且与 Ti 的  $\Delta H$  为 0, 可替代团簇壳层上的部分 Ti 原子。这样根据 1:1 团簇结构模型, 在 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 多元合金体系中将形成成分式 [(Mo,Sn)(Ti,Zr)<sub>14</sub>]Nb<sub>1</sub>。

在 Ti-Mo 二元相图中, 存在 Ti-Mo 偏析点 Ti<sub>88</sub>Mo<sub>12</sub>(摩尔分数, %) <sup>[17]</sup>, 为 BCC  $\beta$ -Ti 结构最稳定的合金成分。根据溶质原子在团簇结构模型中的占位, 此点恰可以用 1:1 团簇成分式来表达, 即 Ti<sub>88</sub>Mo<sub>12</sub>~[MoTi<sub>14</sub>]Mo<sub>1</sub> 为 Ti<sub>87.5</sub>Mo<sub>12.5</sub>(摩尔分数, %), 此时 Mo 原子同时占据团簇心部和连接原子位置。在本研究中以 [MoTi<sub>14</sub>]Mo<sub>1</sub> 为基础, 当连接原子位置的 Mo 原子由 Ti 替代, 得到的 [MoTi<sub>14</sub>]Ti<sub>1</sub> 为 Ti<sub>93.75</sub>Mo<sub>6.25</sub>(摩尔分数, %)与实验上能够形成  $\beta$ -Ti 固溶体的 Mo 含量最低下限成分 Ti-11Mo(质量分数, %)为 Ti<sub>94.19</sub>Mo<sub>5.81</sub>(摩尔分数, %)非常接近<sup>[18]</sup>。当添加第三组元 Nb、Zr 和 Sn 时, 根据第三组元与 Ti 的混合焓大小, 将分别形成 [MoTi<sub>14</sub>]Nb<sub>1</sub>、[MoTi<sub>14</sub>]Zr<sub>1</sub> 和 [SnTi<sub>14</sub>]Mo<sub>1</sub>, 其中前两者由于 Nb、Zr 与 Ti 的混合焓为正或 0, 故取代连接位置的 Mo, 而 Sn 与 Ti 具有更大的负混合焓, 故取代

团簇心部的 Mo; 当基础团簇式  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Mo}_1$  中的团簇心部和连接位置分别被 Sn 和 Nb 占据时将形成  $[\text{SnTi}_{14}]\text{Nb}_1$ 。在  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Nb}_1$  和  $[\text{SnTi}_{14}]\text{Nb}_1$  基础上添加第四组元 Zr 时, 将形成  $[\text{Mo}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  和  $[\text{Sn}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  四元合金系列, 此时 Zr 替代团簇壳层上的 Ti 原子; 当团簇心部原子变成  $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  组合时, 将形成  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{Ti}_{14}]\text{Nb}_1$  四元合金系列。若基础二元团簇式中团簇心部、壳层和连接位置都同时被具有低弹性模量的元素所替代, 将形成  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  五元合金系列。图 2 所示为从简单二元 Ti-Mo 体系到多元 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 体系合金设计的演化路径, 其具体成分列于表 1 中。

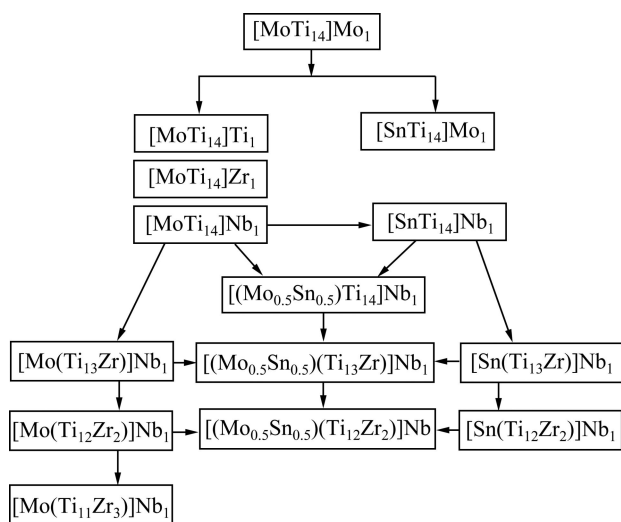


图 2 从简单到多元合金体系中的 1:1 团簇成分式演化示意图

Fig. 2 Schematic diagram of evolution of 1:1-type cluster formulas from simple to multi-component alloys

## 2 实验

在纯氩气体保护下用电弧熔炼方法制备高纯 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 系列母合金, 原料的纯度分别为 Ti 99.99%, Mo 99.95%, Nb 99.95%, Zr 99.99%, Sn 99.99% (质量分数)。在铜坩埚中多次熔炼母合金, 以使其成分均匀化, 然后利用铜模吸铸快冷技术在高真空下制备  $d$  6 mm 合金棒。整个制备过程中, 合金的质量损失不超过 0.1%。对吸铸态的样品在 950 °C 下保温 2 h, 然后水淬。利用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪 (XRD) ( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ) 检测吸铸和热处理的合金结构, 采用 OLYMPUS 光学显微镜 (OM) 观察金相组织, 其腐蚀液为 8% HF+15%  $\text{HNO}_3$ +77%  $\text{H}_2\text{O}$  (体积

分数), 并利用电子探针 (EPMA) 对合金样品组元分布进行分析。样品拉伸试验在 MTS 810 拉伸实验机上进行, 拉伸速率为 0.5 mm/min, 拉伸样品标距直径为 3 mm, 长度为 25 mm (见图 3), 拉伸时为保证弹性区的精确性, 在样品上贴上应变片, 并且每个成分测试 3 个试样。

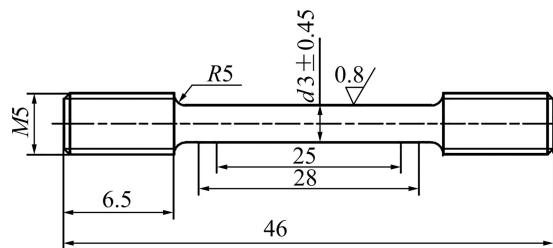


图 3 拉伸试样尺寸

Fig. 3 Tensile sample size (mm)

## 3 实验结果与讨论

图 4(a)和(b)分别为 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 系列合金吸铸和热处理后的 XRD 谱。从图 4(a)中可以看出, 在吸铸快冷条件下, Ti-Mo 二元基础成分合金为  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Mo}_1$  具有单一的 BCC  $\beta$ -Ti 结构, Ti、Nb、Zr 和 Sn 替代连接位置或团簇心部的 Mo 原子时, 获得的三元合金都为 BCC 结构; 团簇心部和连接位置的 Mo 分别被 Sn 和 Nb 同时替代时则降低了  $\beta$ -Ti 的结构稳定性, 使得  $[\text{SnTi}_{14}]\text{Nb}_1$  合金具有  $\alpha'$  马氏体结构, 在此基础上添加 Zr 形成的  $[\text{Sn}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  ( $x=1, 2$ ) 系列合金也未能形成单一的 BCC 结构。高弹性模量的 Mo 与低弹性模量的 Sn 组合  $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  替代团簇心部形成的  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{Ti}_{14}]\text{Nb}_1$  合金同样具有弱的 BCC  $\beta$ -Ti 结构稳定性, 但在此基础上 Zr 进一步取代团簇壳层上的 Ti 将使得系列合金  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  表现为单一的 BCC 结构, 表明 Zr 的添加在多个合金化组元共同作用时提高了  $\beta$ -Ti 的结构稳定性, 而不是 BINIA<sup>[6]</sup> 和 ZHOU 等<sup>[19]</sup> 所阐述的, 在给定  $\beta$ -Ti 合金结构稳定的 Mo 当量时认为 Zr 为中性组元, 在简单体系中对  $\beta$ -Ti 的结构稳定性不起作用。同样地, 在  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Nb}_1$  基础上添加 Zr 形成的四元合金  $[\text{Mo}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  ( $x=1, 2, 3$ ) 都为 BCC 结构, 而一个 Sn 原子替代团簇心部的 Mo 就会降低  $[\text{Sn}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  合金的结构稳定性, 用  $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  组合替代团簇心部上的 Mo 时,  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  合金仍为 BCC 结构, 这表明少量 Sn 的添加不会对 BCC 结构稳定产生影响, 但是不能够大量添加。因此, 高弹性模量高 BCC 稳定的

组元与低弹性模量低 BCC 结构稳定的组元相互组合在保证合金 BCC 结构稳定的同时,应能降低合金的弹性模量。

图 4(b)所示为在吸铸快冷条件下获得的  $\beta$ -Ti 合金固溶+水淬处理的 XRD 结果,除  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Ti}_1$  合金外,其余合金都仍表现为 BCC 单一结构,这表明 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 多元系列合金具有较高的  $\beta$  结构稳定性。而  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Ti}_1$  合金位于实验上能够获得  $\beta$ -Ti 的最低下限附近,在吸铸快冷条件为 BCC 结构,而固溶+水淬处理后合金为不再是单一的  $\beta$ -Ti,这表明在合金  $\beta$  结构稳定性不高的情况下,冷却速度对其能否形成  $\beta$ -Ti 结构很重要。

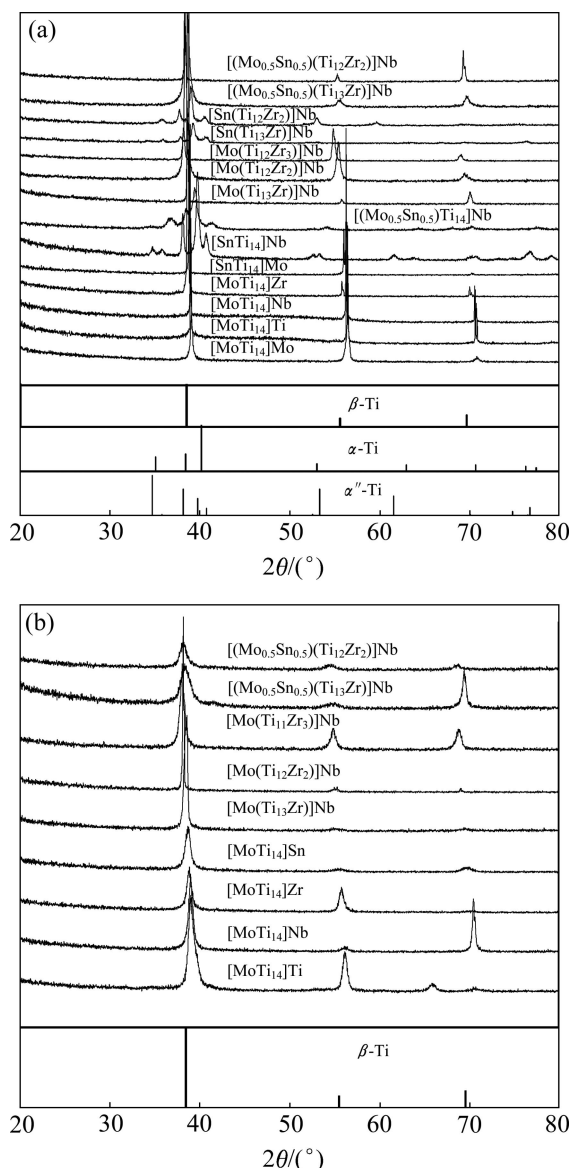


图 4 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 系列合金吸铸(a)和热处理(b)的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of suction-cast (a) and heat-treated (b) Ti-Mo-Nb-Zr-Sn serial alloys

图 5 所示为 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 系列  $\beta$ -Ti 合金热处理后典型的金相组织照片。由图 5 可以看出,  $\beta$ -Ti 合金晶粒粗大,且保留了吸铸快冷工艺下的柱状组织;电子探针 EPMA 结果进一步表明固溶处理后合金中各组元分布均匀。图 6 所示为  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  合金的组元分布,结果表明 Mo、Sn、Zr 和 Nb 组元在合金中分布均匀,不存在偏析,且定量分析测得的合金成分为  $\text{Ti}_{80.40}\text{Mo}_{3.08}\text{Sn}_{3.20}\text{Zr}_{6.76}\text{Nb}_{6.56}$ (摩尔分数, %),与合金名义成分  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  为  $\text{Ti}_{81.25}\text{Mo}_{3.13}\text{Sn}_{3.13}\text{Zr}_{6.25}\text{Nb}_{6.25}$ (摩尔分数, %)差别很小。

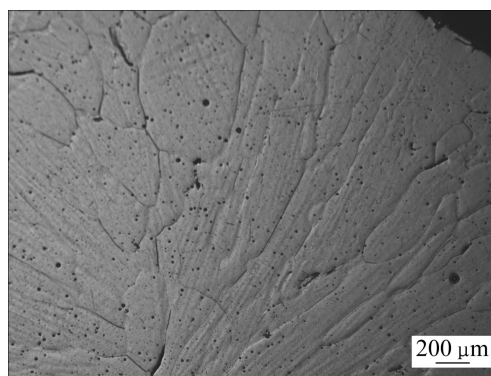


图 5  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{12}\text{Zr}_2)]\text{Nb}_1$  合金热处理后的金相组织

Fig. 5 Optical microstructure of heat-treated  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{12}\text{Zr}_2)]\text{Nb}_1$  alloy

图 7 所示为热处理后的 Ti-Mo-Nb-Zr-Sn 系列  $\beta$ -Ti 合金的拉伸曲线,从图 7 中可以测出合金的弹性模量  $E$ 、屈服强度  $\sigma_{0.2}$ 、抗拉强度  $\sigma_b$  和总应变  $\varepsilon$ 。拉伸时每个成分测试了 3 个样品,其各性能指标的平均值列于表 1 中,同时也测量了各合金的断面收缩率  $\psi$ 。可以看出,低弹性模量组元 Ti( $E_{\text{Ti}}=116$  GPa)、Nb( $E_{\text{Nb}}=105$  GPa)、Zr( $E_{\text{Zr}}=68$  GPa)和 Sn( $E_{\text{Sn}}=50$  GPa)分别替代基础团簇式  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Mo}_1$  中团簇心部或连接位置的 Mo( $E_{\text{Mo}}=329$  GPa),形成的三元合金的弹性模量依次降低,其中  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Ti}_1$  的弹性模量最高,为  $E=95$  GPa,  $[\text{SnTi}_{14}]\text{Mo}_1$  合金的弹性模量最低,为  $E=61$  GPa,  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Nb}_1$  和  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Zr}_1$  合金的弹性模量约在 80 GPa 左右;除  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Nb}_1$  合金外,其余 3 个合金的断裂强度  $\sigma_b$  都在 600 MPa 以上,且同时具有较好的塑性。 $[\text{MoTi}_{14}]\text{Ti}_1$  合金高弹性模量和高强度是由于合金中存在第二相造成的,而含 Sn 和 Zr 的三元合金的高强度则由于 Sn 和 Zr 比基体 Ti 原子具有较大的原子半径( $R_{\text{Sn}}=0.155$  nm,  $R_{\text{Zr}}=0.160$  nm,  $R_{\text{Ti}}=0.146$  nm),固溶强化造成的晶格畸变大,故强度提高。在  $[\text{MoTi}_{14}]\text{Nb}_1$  基础上添加低模量的 Zr 替代团簇壳层上的 Ti 原子会使得  $[\text{Mo}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  系列合金的弹性模量降低,如

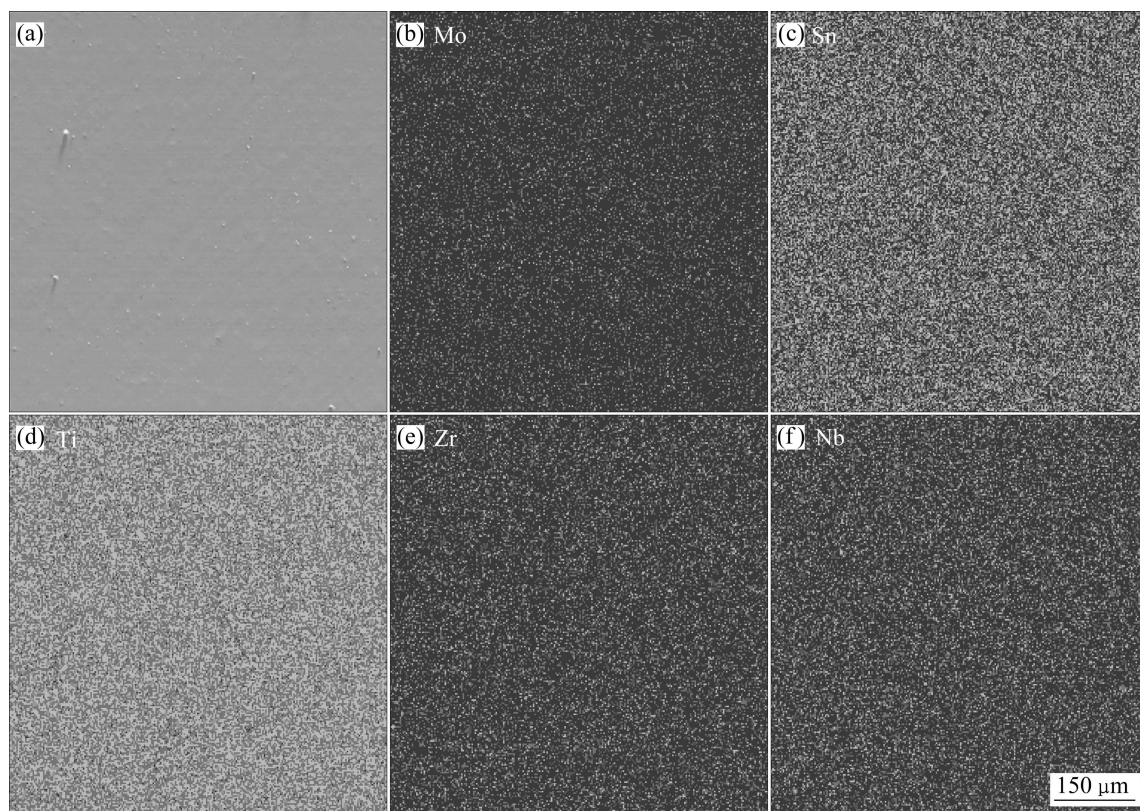


图 6  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  合金热处理后的形貌和各元素分布

Fig. 6 Microscopic morphologies(a) and element distributions(b)–(f) of heat-treated  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  alloy

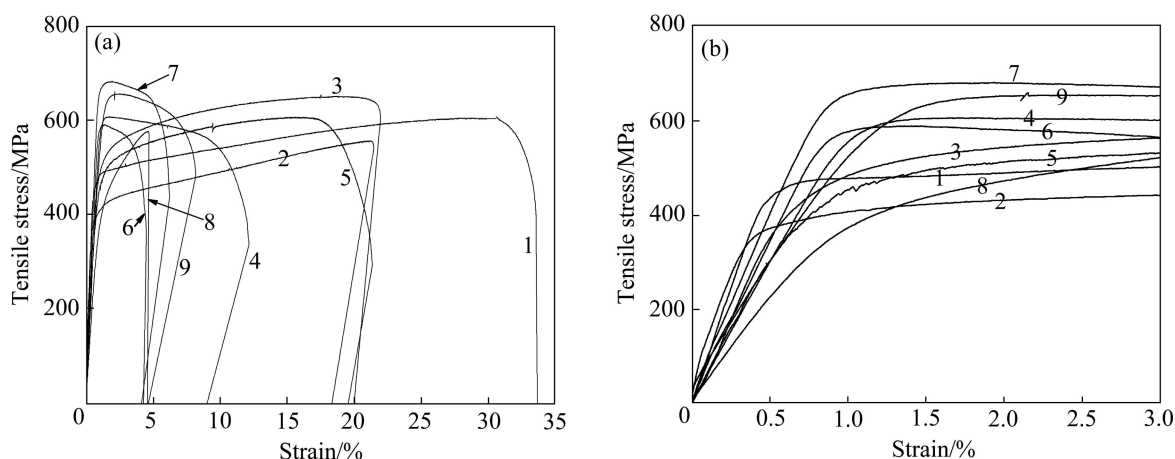


图 7 热处理后(Ti,Zr)-(Mo,Sn)-Nb 系列  $\beta$ -Ti 合金的工程应力—应变曲线

Fig. 7 Engineering stress—strain curves of heat-treated (Ti,Zr)-(Mo,Sn)-Nb serial  $\beta$ -Ti alloys: 1— $[\text{MoTi}_{14}]\text{Ti}$ ; 2— $[\text{MoTi}_{14}]\text{Nb}$ ; 3— $[\text{MoTi}_{14}]\text{Zr}$ ; 4— $[\text{MoTi}_{14}]\text{Sn}$ ; 5— $[\text{Mo}(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}$ ; 6— $[\text{Mo}(\text{Ti}_{12}\text{Zr}_2)]\text{Nb}$ ; 7— $[\text{Mo}(\text{Ti}_{11}\text{Zr}_3)]\text{Nb}$ ; 8— $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}$ ; 9— $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr}_2)]\text{Nb}$

$[\text{Mo}(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  合金的弹性模量  $E=62$  GPa, 添加 2 和 3 个 Zr 原子替代 Ti 时并没有使得合金弹性模量进一步降低, 但由于 Zr 的原子尺寸因素带来强的固溶强化效果, 使得合金强度提高, 塑性降低。对已有低弹性模量  $\beta$ -Ti 合金的成分解析结果<sup>[13]</sup>也表明 Zr 含量在团

簇成分式中为接近一个 Zr 原子, 合金化效果是最佳的。当在 $[\text{Mo}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  系列基础上用  $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  进一步替代团簇心部高弹性模量的 Mo 时, 获得的五元合金 $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$  具有更低的弹性模量, 低于 50 GPa, 其中  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  合金

具有最低的弹性模量, 为  $E=43$  GPa, 其他性能参数为  $\sigma_b=569$  MPa,  $\varepsilon=5.6\%$ 。

具有最低弹性模量的  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  合金成分也可以由低弹性模量的三元合金  $[\text{SnTi}_{14}]\text{Mo}_1$  演变而来。为进一步降低  $[\text{SnTi}_{14}]\text{Mo}_1$  的弹性模量, 采用 Nb 替代连接位置的 Mo, 此时形成的合金  $[\text{SnTi}_{14}]\text{Nb}_1$  的 BCC 结构稳定性差, 不能形成单一  $\beta$ -Ti; 为增加合金的结构稳定性, 需要添加 BCC 结构稳定组元 Mo, 同时为保证合金的低弹性模量, 团簇心部用  $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$  组合, 团簇壳层用 Zr 取代部分 Ti, 从而形成了具有低弹性模量的五元成分合金。因此, 在保证  $\beta$ -Ti 合金结构稳定的前提下, 若团簇结构模型中的团簇心部、团簇壳层和连接原子位置上都同时被具有低弹性

模量的组元占据, 则形成的  $\beta$ -Ti 合金将具有低的弹性模量。

一般来说, 合金的弹性模量基本可以用各组元的弹性模量来计算<sup>[20]</sup>, 即  $E^{-1}=\sum(f_i \times E_i^{-1})$ , 式中  $f_i$  和  $E_i$  分别为合金各组元的摩尔分数和组元弹性模量。表 1 所列为热处理后的 (Ti,Zr)-(Mo,Sn)-Nb 系列  $\beta$ -Ti 合金的力学性能。由表 1 可以看出, 实验获得的  $\beta$ -Ti 合金弹性模量值明显低于计算值, 例如  $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$  合金, 实验获得的弹性模量  $E=43$  GPa, 而计算得到的为  $E_c=108$  GPa, 计算值是实验值的 2 倍多, 两者相差较大, 这表明把合金看成是一个均匀结构会带来很大误差, 应考虑合金结构的化学局域短程序, 这一点可体现在“团簇加连接原子”结构模型中的团簇部

表 1 热处理后的 (Ti,Zr)-(Mo,Sn)-Nb 系列  $\beta$ -Ti 合金的力学性能

Table 1 Mechanical properties of heat treated (Ti,Zr)-(Mo,Sn)-Nb serial  $\beta$ -Ti alloys

| Cluster formula                                                            | Composition                                                                           |                                                                                      | $E/\text{GPa}$ | $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$ | $\sigma_b/\text{MPa}$ | $\varepsilon/\%$ | $\psi/\%$ | $E_c/\text{GPa}$ |
|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------|-----------------------|------------------|-----------|------------------|
|                                                                            | Mass fraction/%                                                                       | Mole fraction/%                                                                      |                |                           |                       |                  |           |                  |
| $[\text{MoTi}_{14}]\text{Mo}_1$                                            | $\text{Ti}_{77.74}\text{Mo}_{22.26}$                                                  | $\text{Ti}_{87.50}\text{Mo}_{12.50}$                                                 | —              | —                         | —                     | —                | —         | 126              |
| $[\text{MoTi}_{14}]\text{Ti}_1$                                            | $\text{Ti}_{88.21}\text{Mo}_{11.79}$                                                  | $\text{Ti}_{93.75}\text{Mo}_{6.25}$                                                  | 95             | 505.5                     | 604                   | 29.6             | 52.1      | 121              |
| $[\text{MoTi}_{14}]\text{Nb}_1$                                            | $\text{Ti}_{78.02}\text{Mo}_{11.17}\text{Nb}_{10.82}$                                 | $\text{Ti}_{87.50}\text{Mo}_{6.25}\text{Nb}_{6.25}$                                  | 82             | 372                       | 502                   | 23.5             | 31.5      | 120              |
| $[\text{MoTi}_{14}]\text{Zr}_1$                                            | $\text{Ti}_{78.17}\text{Mo}_{11.19}\text{Zr}_{10.64}$                                 | $\text{Ti}_{87.50}\text{Mo}_{6.25}\text{Zr}_{6.25}$                                  | 80             | 467                       | 671                   | 21.1             | 44.6      | 115              |
| $[\text{SnTi}_{14}]\text{Mo}_1$                                            | $\text{Ti}_{75.74}\text{Mo}_{10.84}\text{Sn}_{13.42}$                                 | $\text{Ti}_{87.50}\text{Mo}_{6.25}\text{Sn}_{6.25}$                                  | 61             | 571                       | 620                   | 8.9              | 39.5      | 111              |
| $[\text{SnTi}_{14}]\text{Nb}_1$                                            | $\text{Ti}_{76.00}\text{Sn}_{13.46}\text{Nb}_{10.54}$                                 | $\text{Ti}_{87.50}\text{Sn}_{6.25}\text{Nb}_{6.25}$                                  | —              | —                         | —                     | —                | —         | 107              |
| $[\text{Mo}(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$                          | $\text{Ti}_{68.96}\text{Mo}_{10.63}\text{Zr}_{10.11}\text{-Nb}_{10.30}$               | $\text{Ti}_{81.25}\text{Mo}_{6.25}\text{Zr}_{6.25}\text{-Nb}_{6.25}$                 | 62             | 401                       | 589                   | 19.4             | 49.3      | 115              |
| $[\text{Mo}(\text{Ti}_{12}\text{Zr}_2)]\text{Nb}_1$                        | $\text{Ti}_{60.74}\text{Mo}_{10.14}\text{Nb}_{9.82}\text{-Zr}_{19.29}$                | $\text{Ti}_{75}\text{Mo}_{6.25}\text{Zr}_{12.5}\text{Nb}_{6.25}$                     | 67             | 582                       | 587                   | 4.5              | 28.4      | 110              |
| $[\text{Mo}(\text{Ti}_{11}\text{Zr}_3)]\text{Nb}_1$                        | $\text{Ti}_{53.24}\text{Mo}_{9.70}\text{Zr}_{27.67}\text{Nb}_{9.39}$                  | $\text{Ti}_{68.75}\text{Mo}_{6.25}\text{Zr}_{18.75}\text{Nb}_{6.25}$                 | 73             | 638                       | 656                   | 4.8              | 30.5      | 105              |
| $[\text{Sn}(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$                          | $\text{Ti}_{67.26}\text{Sn}_{12.83}\text{Zr}_{9.86}\text{Nb}_{10.04}$                 | $\text{Ti}_{81.25}\text{Sn}_{6.25}\text{Zr}_{6.25}\text{-Nb}_{6.25}$                 | —              | —                         | —                     | —                | —         | 102              |
| $[\text{Sn}(\text{Ti}_{12}\text{Zr}_2)]\text{Nb}_1$                        | $\text{Ti}_{59.31}\text{Sn}_{12.26}\text{Nb}_{9.59}\text{-Zr}_{18.84}$                | $\text{Ti}_{75}\text{Sn}_{6.25}\text{Zr}_{12.5}\text{Nb}_{6.25}$                     | —              | —                         | —                     | —                | —         | 99               |
| $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{Ti}_{14}]\text{Nb}_1$              | $\text{Ti}_{76.99}\text{Mo}_{5.51}\text{Sn}_{6.82}\text{-Nb}_{10.67}$                 | $\text{Ti}_{87.50}\text{Mo}_{3.13}\text{Sn}_{3.13}\text{-Nb}_{6.25}$                 | —              | —                         | —                     | —                | —         | 113              |
| $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$   | $\text{Ti}_{68.10}\text{Mo}_{5.25}\text{Sn}_{6.50}\text{-Zr}_{9.98}\text{Nb}_{10.17}$ | $\text{Ti}_{81.25}\text{Mo}_{3.13}\text{Sn}_{3.13}\text{-Zr}_{6.25}\text{Nb}_{6.25}$ | 43             | 393                       | 569                   | 5.6              | 26.4      | 108              |
| $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{12}\text{Zr}_2)]\text{Nb}_1$ | $\text{Ti}_{60.02}\text{Mo}_{5.01}\text{Sn}_{6.20}\text{-Zr}_{19.06}\text{Nb}_{9.71}$ | $\text{Ti}_{75}\text{Mo}_{3.13}\text{Sn}_{3.13}\text{Zr}_{12.5}\text{-Nb}_{6.25}$    | 48             | 569                       | 596                   | 4.6              | 26.7      | 104              |

$E$ : Elastic modulus;  $\sigma_{0.2}$ : Yield strength;  $\sigma_b$ : Tensile strength;  $\varepsilon$ : Strain;  $\psi$ : Reduction of cross-section area;  $E_c$ : Calculated elastic modulus.

分。另外,溶质原子在团簇结构模型中的占位按照其与基体原子之间的混合焓进行分类,只有当团簇心部、团簇壳层和连接原子位置都被低弹性模量的组元占据,并同时保证合金具有 $\beta$ -Ti结构,就会获得具有低弹性模量的成分合金。由于单个组元在保证BCC结构稳定的同时通常都具有高的弹性模量,因此若要合金BCC结构稳定又具有低弹性模量,只有在多个组元共同合金化时才能实现。

另外,在已报道的低弹性模量的 $\beta$ -Ti多元固溶体合金中<sup>[1-4]</sup>,Nb含量通常在20%~30%(质量分数),而本文作者根据1:1团簇结构模型在五元体系中获得了弹性模量为43 GPa的合金成分 $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$ ( $\text{Ti}_{68.1}\text{Mo}_{5.2}\text{Sn}_{6.5}\text{Nb}_{10.2}\text{Zr}_{10.0}$ ,质量分数,%),此时,Nb含量约在10%(质量分数),为低Nb含量的低弹性模量 $\beta$ -Ti固溶体合金,以此可降低材料成本。

## 4 结论

1) 选取Ti-Mo二元偏析点对应的团簇成分式 $[\text{MoTi}_{14}]\text{Mo}_1$ 为基础成分式。根据合金化组元与基体Ti原子之间的混合焓大小确定其在团簇成分式中的替代位置,从而在Ti-Mo-Sn-Zr-Nb多元合金体系中设计成分式 $[(\text{Mo},\text{Sn})(\text{Ti},\text{Zr})_{14}]\text{Nb}_1$ 。

2) 合金结构、组织分析及拉伸力学性能测试结果表明,低弹性模量的Sn、Zr和Nb分别取代基础成分式中团簇心部或连接位置的高弹性模量Mo形成的三元 $\beta$ -Ti合金结构稳定,且具有较低的弹性模量,其中 $[\text{SnTi}_{14}]\text{Mo}_1$ 合金的 $E=61$  GPa;Sn和Nb同时取代基础成分式中团簇心部和连接位置的Mo将使得 $[\text{SnTi}_{14}]\text{Nb}_1$ 合金 $\beta$ -Ti结构失稳,在此基础上添加Zr取代团簇壳层Ti也未能大幅度提高合金 $[\text{Sn}(\text{Ti}_{14-x}\text{Zr}_x)]\text{Nb}_1$ 的 $\beta$ -Ti结构稳定性。

3) 为提高合金的 $\beta$ 结构稳定性,团簇心部采用高模量和高结构稳定的Mo与低模量低结构稳定的Sn的组合 $\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ 取代团簇心部原子,从而获得了具有最低弹性模量的低Nb含量的多元 $\beta$ -Ti合金 $[(\text{Mo}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})(\text{Ti}_{13}\text{Zr})]\text{Nb}_1$ ( $\text{Ti}_{81.25}\text{Mo}_{3.13}\text{Sn}_{3.13}\text{Zr}_{6.25}\text{Nb}_{6.25}$ (摩尔分数,%), $\text{Ti}_{68.10}\text{Mo}_{5.25}\text{Sn}_{6.50}\text{Nb}_{9.98}\text{Zr}_{10.17}$ (质量分数,%)),其热处理后的弹性模量为 $E=43$  GPa,断裂强度为 $\sigma_b=569$  MPa,应变 $\varepsilon=5.6\%$ 。因此,在保证合金BCC结构稳定的前提下,团簇心部、团簇壳层和连接原子位置上都被低弹性模量组元占据时可获得低弹性模量的 $\beta$ -Ti固溶体合金。

## REFERENCES

- [1] NIINOMI M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243: 231-236.
- [2] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement: A materials science perspective[J]. Biomaterials, 1998, 19: 1621-1639.
- [3] HAO Y L, LI S J, SUN S Y, YANG R. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 441: 112-118.
- [4] HO W F, JU C P, CHERN LIN J H. Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys[J]. Biomaterials, 1999, 20: 2115-2122.
- [5] 莱茵斯 C, 皮特尔斯 M. 钛与钛合金[M]. 陈振华, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005: 7-8.  
LEYENS C, PRTERS M. Titanium and titanium alloys[M]. CHEN Zhen-hua, transl. Beijing: Chemical Technology Press, 2005: 7-8.
- [6] BANIA P J. Beta titanium alloys and their role in the titanium Industry[C]//EYLON D, BOYER R R, KOSS D A. Beta titanium alloys in the 1990's. Warrendale, PA: TMS, 1993: 3-7
- [7] ABDEL HADY M, HINOSHITA K, MORINAGA M. General approach to phase stability and elastic properties of b-type Ti-alloys using electronic parameters[J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 477-480.
- [8] COLLINGS E W. Physical metallurgy of titanium alloys[M]. Metals Park, OH: American Society for Metals, 1984: 69-76.
- [9] DONG Chuang, WANG Qing, QIANG Jian-bing, WANG Ying-min, JIANG Nan, HAN Guang, LI Yan-hui, WU Jiang, XIA Jun-hai. From clusters to phase diagrams: composition rules of quasicrystals and bulk metallic glasses[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40: 273-291.
- [10] WANG Qing, DONG Chuang, QIANG Jian-bing, WANG Ying-min. Cluster line criterion and Cu-Zr-Al bulk metallic glass formation[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 18: 449-451.
- [11] WANG Han-bin, WANG Qing, DONG Chuang, YUAN Liang, XU Fen, SUN Li-xian. Composition design for laves phase-related body-centered cubic-V solid solution alloys with large hydrogen storage capacities[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20: 114110.
- [12] 张杰, 王清, 王英敏, 董闯. 含Fe和Mn的Ni<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>固溶体团簇模型与耐蚀性研究[J]. 金属学报, 2009, 45: 1390-1395.  
ZHANG Jie, WANG Qing, WANG Ying-min, DONG Chuang. Study on the cluster-based model of Ni<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub> solid solution with Fe and Mn and its corrosion resistance[J]. Acta



- Metallurgica Sinica, 2009, 45: 1390–1395.
- [13] 马仁涛, 郝传璞, 王 清, 任明法, 王英敏, 董 闯. Ti-Mo-Nb-Zr BCC 低弹固溶体合金的团簇加连接原子模型及其成分设计[J]. 金属学报, 2010, 46: 1034–1040.
- MA Ren-tao, HAO Chuan-pu, WANG Qing, REN Ming-fa, WANG Ying-min, DONG Chuang. Cluster-plus-glue-atom model and composition design of BCC Ti-Mo-Nb-Zr solid solution alloys with low Young's modulus[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010, 46: 1034–1040.
- [14] SINGH P, RATTAN S K, PRAKASH S. Strain field due to substitutional transition-metal impurities in bcc metals: Application to dilute vanadium alloys[J]. Physical Review B, 1994, 49: 932–943.
- [15] 郝传璞, 王 清, 马仁涛, 王英敏, 羌建兵, 董 闯. BCC 固溶体合金中的“团簇+连接原子”结构模型[J]. 物理学报, 2011, 60(11): 116101-1–6.
- HAO Chuan-pu, WANG Qing, MA Ren-tao, WANG Ying-min, QIANG Jian-bing, DONG Chuang. Cluster-plus-glue-atom model in BCC solid solution alloys[J]. Chinese Physics B, 2011, 60(11): 116101-1–6.
- [16] TAKEUCHI A, INOUE A. Calculations of mixing enthalpy and mismatch entropy for ternary amorphous alloys[J]. Materials Transactions, 2000, 41: 1372–1378.
- [17] BAGGERLY R G. Determination of omega phase volume fraction in single crystals of beta titanium alloys[J]. Metallography, 1975, 8: 361–373.
- [18] 周彦邦. 钛合金铸造概论[M]. 北京: 航空工业出版社, 2000: 26–27.
- ZHOU Yan-bang. Titanium alloy casting[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2000: 26–27.
- [19] ZHOU T, AINDOW M, ALPAY S P, BLACKBURN M J, WU M H. Pseudo-elastic deformation behavior in a Ti/Mo-based alloy[J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 343–348.
- [20] WANG W H. Elastic moduli and behaviors of metallic glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005, 351: 1481–1485.

(编辑 李艳红)