

# Mn 含量对 Ti-6Al-4Mo 合金显微组织和力学性能的影响

黄庆国, 应字祥, 王志磊, 张志豪, 刘新华

(北京科技大学 新材料技术研究院 材料先进制备技术教育部重点实验室 现代交通金属材料与加工技术北京实验室, 北京 100083)

**摘 要:** 以开发综合力学性能良好的高弹性模量钛合金为研究目的, 采用冷坩埚悬浮熔炼法制备了 Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ , 质量分数, %) 合金, 研究了 Mn 含量对合金显微组织和力学性能的影响。结果表明, Ti-6Al-4Mo-xMn 合金由 $\alpha$ 和 $\beta$ 相组成, 未出现 Ti-Mn 相。随着 Mn 含量的增加, 合金的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变温度降低, 合金中 $\beta$ 相的体积分数增加, 合金的组织变细, 魏氏组织逐渐增多; 合金的硬度 (HRC) 从 30 增加到 46, 抗拉强度从 838 MPa 增加到 1266 MPa, 这是因为 Mn 元素在合金中引起了固溶强化和组织细化; 合金的弹性模量呈现先升高后降低的趋势, 当 Mn 含量为 1% 时, 合金的弹性模量最高, 约 136 GPa, 同时抗拉强度为 916 MPa, 较 Ti-6Al-4V 合金分别提高 24.0% 和 3%, 综合力学性能最好。

**关键词:** Mn 含量; Ti-6Al-4Mo-xMn 合金; 显微组织; 力学性能; 弹性模量

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)03-0718-08

钛合金具有密度低、无磁性、力学性能好、耐腐蚀等优点<sup>[1]</sup>, 是航空航天<sup>[2]</sup>、海洋工程<sup>[3]</sup>、生物医疗<sup>[4]</sup>等领域的关键材料。然而, 钛合金的弹性模量较低, 约 110 GPa, 是钢的一半。因此, 在结构件设计中需要通过增加壁厚或加强结构的方法, 来保证其在使用过程中的安全性和可靠性, 但采用这种方法又会导致产品质量增加, 削弱钛合金相对于其他高强度材料的减重优势, 极大地限制其在要求高强度和高刚度的结构件 (如轴承<sup>[5]</sup>) 中的应用。因此, 开发综合性能优良的高弹性模量钛合金是该领域的研究热点。

弹性模量在宏观上反映了材料抵抗弹性变形的能力, 在微观上则反映出材料内部各原子之间的结合强度, 是一个对组织不敏感的力学性能指标<sup>[6]</sup>。合金化是改变金属弹性模量的一种重要方法, 通过添加合金化元素改变金属的晶体结构和原子间距, 从而实现对钛合金弹性模量的调控<sup>[7]</sup>。例如为了获取与人体骨骼相容的钛合金, 在钛合金中添加 Nb 和 Zr 等合金元素可以降低钛合金的弹性模量<sup>[8-10]</sup>。在 Ti-Al-Sn 系合金中添加 4.4% 的 Sn 和 0.2% 的 Cu 等合金元素, 能使钛合金的弹性模量提高约 25 GPa<sup>[11]</sup>。Qi 等人<sup>[12]</sup>在铸态 TC4 中加入了 0.5%B 使其弹性模量提高了 30 GPa。

Yang 等人<sup>[13]</sup>通过第一性原理计算, 结果表明在 Ti-Mo 系合金中加入 Mn 元素, 可以提高钛合金的弹性模量和硬度。

众所周知, Ti-6Al-4V (TC4) 是一种应用广泛的 $\alpha+\beta$ 两相钛合金, Al 和 V 分别为 $\alpha$ 稳定元素和 $\beta$ 稳定元素, 有利于提高合金的强度和硬度。然而, TC4 合金的弹性模量值约为 110 GPa, 约为钢材料的一半。据报道, Mo 与 V 相比具有更强的稳定 $\beta$ 相的能力, 用 Mo 代替同晶元素 V, 能提高钛合金的强度、弹性模量和耐腐蚀性<sup>[14]</sup>, 还能改善钛合金的加工性能<sup>[15]</sup>。Mn 元素是一种 $\beta$ 共析型元素, 可以引入更强的固溶强化效果, 并且在钛合金中添加 Mn, 可以降低其室温脆性, 同时对 TiAl 基合金起到补充强化的作用<sup>[16]</sup>。这表明 Mo 和 Mn 元素可以很好地替代 V 元素。而且与 V 元素相比, Mo 和 Mn 元素的低成本, 能有效降低新型钛合金的研制成本, 为开发高性能 Ti-Al-Mo-Mn 系钛合金结构件提供巨大的潜力。

因此, 本工作以开发综合力学性能良好的高弹性模量钛合金为研究目的, 在 Ti-6Al-4Mo 合金的基础上, 通过添加不同含量的 Mn 元素, 系统地研究 Mn 含量对 Ti-6Al-4Mo 合金显微组织和力学性能的影响。

收稿日期: 2023-03-23

基金项目: 国家自然科学基金杰出青年基金 (51925401)

作者简介: 黄庆国, 男, 1998 年生, 硕士生, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083, E-mail: m202111346@xs.ustb.edu.cn

## 1 实验

本实验原材料采用纯度为 99.99 % 的钛粒、铝粒、铝钼中间合金和纯度为 99 % 的锰片。利用冷坩埚真空感应悬浮熔炼法 (CCLM) 将原料制成所需的合金铸锭, 熔炼前用丙酮超声清洗去除表面油污, 置入干燥箱中, 设定温度为 80 °C 烘干 12 h, 用精度为 0.0001 g 的精密电子天平称出所需原料质量。熔炼时每个合金铸锭翻转熔炼 4 次, 以保证合金铸锭成分均匀。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测得合金的实际化学成分如表 1 所示。

采用 TG-DSC 同步热分析仪测量合金的实际相变温度, 温度区间为 400~1200 °C, 升、降温速率为 10 °C/min。为进一步研究 Mn 对相变的影响, 还用经验公式 (1) [17] 估算了相变温度:

$$T_p = 882\text{ °C} + \sum f_i(X_i) \quad (1)$$

式中,  $T_p$ 、 $i$  和  $f_i(X_i)$  分别表示相变温度、合金元素和元素对相变温度的影响。Al、Mo、Mn 的  $f_i(X_i)$  表达式如表 2 所示。

采用阿基米德排水法测得各合金的密度。采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪对合金的物相组成进行分析, 扫描范围为 20°~80°, 扫描速度 10°/min。采用 JSM 7500F 扫描电镜观察合金的组织形貌, 腐蚀液为 kroll 试剂 (3%HF+5%HNO<sub>3</sub>+92%H<sub>2</sub>O, 体积分数)。采用 Tecnai G2 F20 200 kV 透射电子显微镜分析观察合金的微观结构和相组成。

采用 WHR-80D 全洛氏硬度计测量合金的洛氏硬度。在 CMT4105 电子万能试验机上进行拉伸试验, 拉伸速率为 1×10<sup>-3</sup> mm/s。采用 RAM-5000Mabvi 型超声波材料常数测试仪, 对合金的弹性模量进行测量,

表 1 Ti-6Al-4Mo-xMn(x=0, 1, 2, 3, 4)合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of the prepared Ti-6Al-4Mo-xMn (x=0, 1, 2, 3, 4) alloys(wt%)

Material	Al	Mo	Mn	Ti
Ti-6Al-4Mo	6.18	4.03	0	Bal.
Ti-6Al-4Mo-1Mn	6.17	4.08	1.00	Bal.
Ti-6Al-4Mo-2Mn	6.06	4.02	1.96	Bal.
Ti-6Al-4Mo-3Mn	6.13	4.06	2.93	Bal.
Ti-6Al-4Mo-4Mn	6.16	4.08	3.92	Bal.

表 2 Al、Mo 和 Mn 的  $f_i(X_i)$  表达式

Table 2  $f_i(X_i)$  expression of Al, Mo, and Mn

Element	$f_i(X_i)/\text{°C}$
Al	$27.48609 \times \text{Al}\% - 0.79419 \times \text{Al}\%^2 + 0.01277 \times \text{Al}\%^3$
Mo	$-12.2307 \times \text{Mo}\% + 0.29652 \times \text{Mo}\%^2 - 0.00633 \times \text{Mo}\%^3$
Mn	$-21.97489 \times \text{Mn}\% + 0.1711 \times \text{Mn}\%^2$

超声波测量弹性模量的原理如下[18]: 将换能器耦合于样品 2 个平行端面中的一端, 换能器发射出的声波会在 2 个端面间的传播时间, 结合样品长度得出声波的传播速率, 根据公式 (2) 进一步计算得到相关材料的弹性模量 ( $E$ )。

$$E = \rho \times v_s^2 \times \frac{3v_l^2 - 4v_s^2}{v_l^2 - v_s^2} \quad (2)$$

式中,  $\rho$  为待测样品的密度, g/cm<sup>3</sup>;  $v_s$  为横波速度,  $v_l$  为纵波波速, m/s。弹性模量与材料的弹性和密度直接相关, 因此用超声法可以更准确地测量金属的弹性模量。

## 2 结果与分析

### 2.1 Mn 含量对合金显微组织的影响

图 1 为 Ti-6Al-4Mo-xMn(x=0, 1, 2, 3, 4)合金的 XRD 图谱。由图 1 可知, Ti-6Al-4Mo-xMn(x=0, 1, 2, 3, 4)合金主要由  $\alpha$  相和  $\beta$  相组成。Mn 含量的增加对 Ti-6Al-4Mo-xMn(x=0, 1, 2, 3, 4)合金中的相组成有明显影响, 峰的位置整体向高角度偏移。这是因为 Mn 元素固溶到 Ti 基体中形成置换固溶体, 引起钛合金基体晶格常数减小, 从而导致衍射角增加, 衍射峰右移。根据衍射峰位置的变化计算出 Ti-6Al-4Mo 合金中  $\beta$ -Ti 晶格常数为 0.327 nm, 而加入 1% 的 Mn 后  $\beta$ -Ti 晶格常数为 0.325 nm, 减小了 0.002 nm。另外, 随着 Mn 含量的增加,  $\beta$  相的主峰 (110) 晶面的峰强度逐渐增强, 表明  $\beta$  相的数量在增加。从 Ti-Mn 二元合金相图可知, Mn 在 Ti 中溶解度较小, 如果 Mn 含量较多时, 会与 Ti 结合形成 TiMn 金属间化合物进而影响合金的力学性能[19], 使合金材料脆性增加。通过对图 1 分析可知, 在合金中未发现 Ti-Mn 相, 这是因为 Al、Mo 和 Mn 元素在 Ti 晶格中溶解良好,  $\alpha$  相稳定元素 (Al) 溶解在  $\alpha$ -Ti 固溶体中, 而  $\beta$  相稳定元素 (Mo、Mn) 溶解在  $\beta$ -Ti 固溶体中, 所以在 XRD 图谱中未发现有 Ti-Mn 相析出。

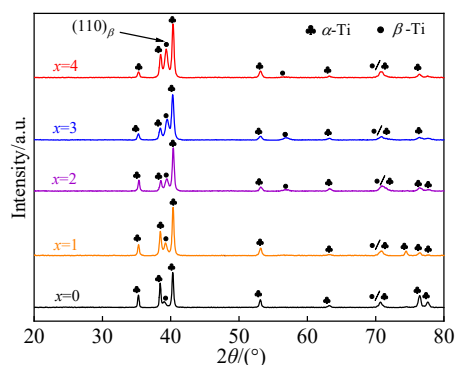


图 1 Ti-6Al-4Mo-xMn(x=0, 1, 2, 3, 4)合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ti-6Al-4Mo-xMn(x=0, 1, 2, 3, 4) alloys



对于钛合金,  $\alpha \rightarrow \beta$  相变是一个吸热反应, 图 2 为 Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的 DSC 曲线。由图 2 可知, 随着合金中 Mn 含量的提高, 合金的  $\alpha \rightarrow \beta$  相变温度降低, 每提高 1% 的 Mn, 钛合金的相变温度降低 15~20 °C。这是因为 Mn 是共析型  $\beta$  稳定元素, 可以降低  $\beta$  转变温度, 扩大  $\beta$  相区。表 3 总结了由公式 (1) 计算和 DSC 测量得到的钛合金相变温度对比。结果表明, 计算和 DSC 测量所得的合金相变温度相差很小。

图 3 为 Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的 SEM 组织, 其中深色和明亮部分分别表示  $\alpha$  相和  $\beta$  相。从图 3a 中可以看出, 片状  $\alpha$  组织在  $\beta$  转变基体上交错编织成网篮状, 原始  $\beta$  晶界不同程度地被破碎,  $\alpha$  相的形貌呈板条状, 而且晶内  $\alpha$  片短而粗, 是典型的网篮组织特征。图 3e 的组织由粗大的  $\beta$  晶和内部大量细小  $\alpha$  片层构成, 这些细小、平直的  $\alpha$  片层互相平行, 成同一取向, 呈现出典型的魏氏组织特征。随着 Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金中 Mn 含量的增加, 合金中的魏氏组织增多, 网篮组织减少, 而且组织片层逐渐变细,  $\alpha$  相的体积分数也在不断降低, 这与 XRD 中  $\alpha$  相含量降低,  $\beta$  相含量升高的结果保持一致。当 Mn 含量为 4% 时, 合金中的组织全部为魏氏组织, 组织最细。

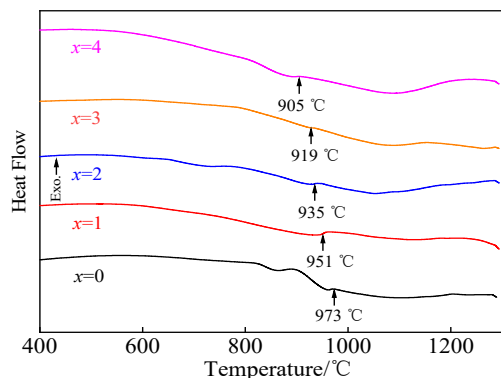


图 2 Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) alloys

表 3 计算法和 DSC 测量法相变温度对比

Table 3 Transition temperature estimated by calculation and DSC measurement

Alloy	Transition temperature/°C	
	Calculation	DSC measurement
Ti-6Al-4Mo	977	973
Ti-6Al-4Mo-1Mn	955	951
Ti-6Al-4Mo-2Mn	934	935
Ti-6Al-4Mo-3Mn	913	919
Ti-6Al-4Mo-4Mn	892	905

由合金的 SEM 组织可知, Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的铸态组织是以片状  $\alpha$  相为特征, 按照一定的位相排列, 基体为保留的  $\beta$  相, 并且由不同形态尺寸的  $\alpha$  相组成。片状组织是在相变重结晶时形成的, 金属冷却时,  $\alpha$  相首先在  $\beta$  晶界生核, 然后向晶内生长, 相变重结晶速度快时, 片状  $\alpha$  相可贯穿全晶, 形成魏氏组织<sup>[20]</sup>; 冷却速度慢时,  $\alpha$  相可在晶内生核长大, 形成网篮组织。片状  $\alpha$  的大小取决于冷却速度与合金元素的含量, Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的铸态组织由于受冷却条件的影响, 导致合金中片状  $\alpha$  变得又宽又短, 在晶粒内部形成了网篮组织。又由于合金中 Mn 含量的提高, 合金中原子的扩散系数下降<sup>[21]</sup>, 加速了  $\beta$  相的凝固,  $\alpha$  片层在形成过程中可能来不及充分长大, 合金中的  $\alpha$  片层间距变小, 使析出的片状  $\alpha$  更加细小, 从而导致钛合金组织细化。在显微组织上表现出, 随着 Mn 含量的增加, 合金的组织逐渐由网篮组织转变为魏氏组织, 这也表明了 Mn 元素具有细化钛合金组织的作用。

图 4 为 Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的 TEM 组织。由图 4 可以看出, 合金中只有  $\alpha$  相和  $\beta$  相, 并没有其他析出相。随着 Mn 含量的提高, Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金中  $\alpha$  相的含量降低, 片层厚度减小,  $\beta$  相的含量升高, 同时, 合金中的组织变得越来越细小。

图 5a 为 Ti-6Al-4Mo-1Mn 合金放大 TEM 形貌。结果表明,  $\alpha$  相和  $\beta$  相界面处比较光滑, 没有其他的析出相。对图 5a 中  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 进行选区电子衍射花样标定如图 5b 所示, 其中较小和较大的衍射点分别表示  $\alpha$  相和  $\beta$  相。 $\alpha$ -Ti 是密排六方结构, 空间群为 P63/mmc(194), 空间点阵  $a=b=0.295$  nm,  $c=0.468$  nm, 晶带轴为  $[0\bar{1}0]$ ;  $\beta$ -Ti 是立方晶系, 空间群为: Im-3m(229), 点阵常数:  $a=b=c=0.332$  nm, 晶带轴为  $[1\bar{1}\bar{1}]$ 。对图 5a 中标记的点 1、2、3、4 进行 EDS 成分分析, 其结果如表 4 所示, 结果表明, 与合金的实际成分相比,  $\alpha$ -Ti 中的 Al 元素发生了富集, 而 Mo 元素和 Mn 元素发生了明显的贫化, 降到了实际成分的 1/3 左右; 而在  $\beta$ -Ti 中, Al 含量降低, Mo 元素和 Mn 元素发生了强烈的富集, 其 Mo 含量为合金实际成分的 4.5 倍左右, Mn 含量为合金实际成分的 3.5 倍左右, 这符合钛合金中  $\alpha$  稳定元素和  $\beta$  稳定元素的一般规律。由图 5 分析发现,  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 界面之间存在以下晶体学取向关系:  $\alpha$ -Ti  $[0\bar{1}0] // \beta$ -Ti  $[1\bar{1}\bar{1}]$ ,  $\alpha$ -Ti  $(\bar{1}00) // \beta$ -Ti  $(0\bar{1}\bar{1})$ 。 $\alpha$ -Ti 在  $(\bar{1}00)$  晶面的晶面间距为 0.233 nm,  $\beta$ -Ti 在  $(0\bar{1}\bar{1})$  晶面的晶面间距为 0.251 nm。因此, 根据错配度公式 (3) 算出它们之间的错配度为 7.2%,

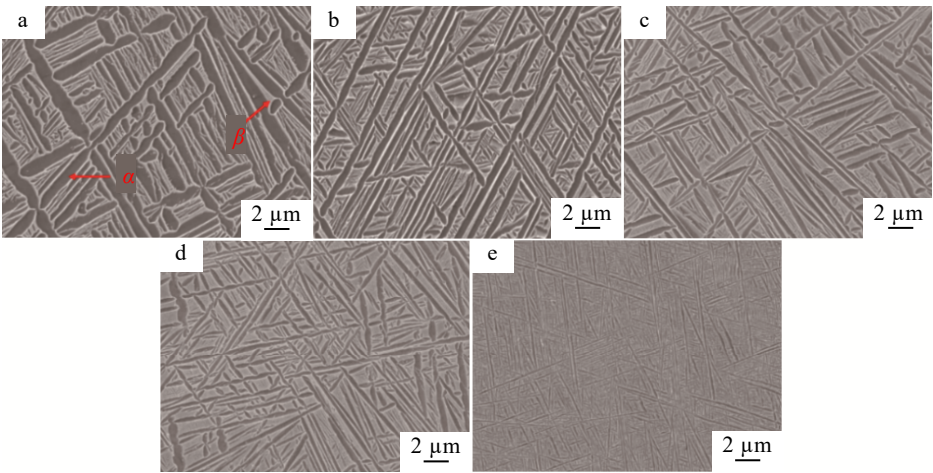


图 3 Ti-6Al-4Mo-xMn 合金的 SEM 显微组织

Fig.3 SEM images of Ti-6Al-4Mo-xMn alloys: (a)  $x=0$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=2$ , (d)  $x=3$ , and (e)  $x=4$

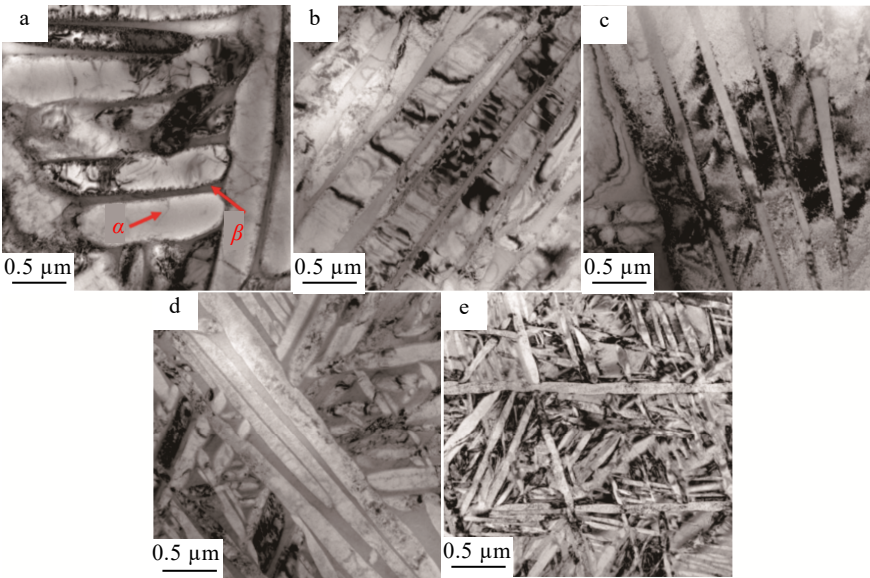


图 4 Ti-6Al-4Mo-xMn 合金的 TEM 显微组织

Fig.4 TEM microstructures of Ti-6Al-4Mo-xMn alloys: (a)  $x=0$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=2$ , (d)  $x=3$ , and (e)  $x=4$

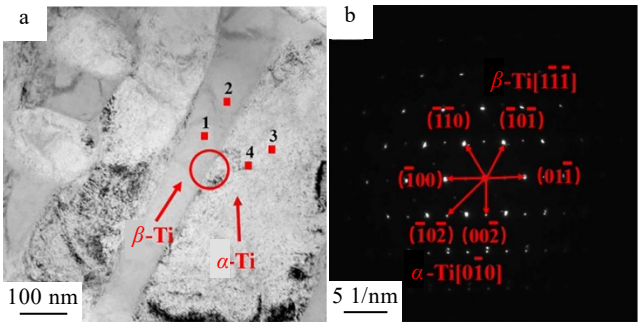


图 5 Ti-6Al-4Mo-1Mn 合金的 TEM 形貌和选区电子衍射花样

Fig.5 TEM morphology of Ti-6Al-4Mo-1Mn alloy (a) and SAED pattern of marked spot in Fig.5a (b)

表 4 图 5a 中标记位置的 EDS 成分分析

Table 4 EDS analysis results of marked positions in Fig.5a (wt%)						
Position	Phase	Al	Mo	Mn	Ti	
1	$\beta$	2.49	17.81	3.57	76.13	
2	$\beta$	2.51	17.15	3.45	76.89	
3	$\alpha$	6.39	1.29	0.27	92.04	
4	$\alpha$	6.21	1.35	0.29	92.15	

这表明 $\alpha$ -Ti 和 $\beta$ -Ti 之间存在一种半共格关系，而半共格界面有利于载荷的传递，可以提高钛合金的综合力学性能。

$$\delta = \frac{|a_s - a_c|}{a_c}$$

(3)

式中,  $a_s$  为  $\alpha$ -Ti 的晶面间距;  $a_c$  为  $\beta$ -Ti 的晶面间距, nm;  $\delta$  为错配度, %。

图 6 为 Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的 EBSD 相分布图, 其中绿色为  $\alpha$  相, 红色为  $\beta$  相, 从图中可以看出, Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn 合金中仍然以  $\alpha$  相为主,  $\beta$  相较少, 并且随着 Mn 含量的增加, 合金中  $\beta$  相的体积分数随之提高, 这与 XRD 和 SEM 中的相组成含量变化保持一致。

## 2.2 Mn 含量对合金力学性能的影响

图 7 为 Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的室温拉伸力学性能。从图 7a 应力-应变曲线中可以看出, 随着 Mn 含量的增加, 合金的塑性变形阶段逐渐缩短, 强度提高。随着 Mn 含量的增加, 合金的抗拉强度线性增长, 而塑性却在下降, 每添加 1% 的 Mn, 合金的抗拉强度提高约 100 MPa, 延伸率降低约 1.7%。强度的增强和伸长率的降低主要与 Mn 原子引起的固溶强化和组织细化有关。当 Mn 含量越高时, 其溶质原子

越多, 强化作用也就越大。同时, 随着 Mn 含量的增加, 合金的  $\beta$  转变温度下降较大, 有大量的  $\beta$  相保留下来, 形成粗大的原始  $\beta$  晶粒, 同时, 合金中的网篮组织减少, 魏氏体组织逐渐增加。在钛合金中, 魏氏体具有高蠕变抗力、持久强度和断裂韧性, 但是缺点是塑性低, 所以当 Mn 元素的继续添加, 导致合金的塑性降低, 强度提高。Ti-6Al-4Mo-1Mn 合金的塑性较好, 抗拉强度较高, 具有良好的综合力学性能。

图 8 为 Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的拉伸断口形貌。从图 8a 可以看出, 当 Mn 含量为 0 时, 断口形貌为韧窝状, 其韧窝大小均匀且韧窝较深, 属于韧性断裂。随着 Mn 含量的升高, 从图 8b~8d 中可以看出, 合金断口形貌中的韧窝数量减少且变得粗大, 此时断口形貌同时存在韧窝和解理断面, 属于准解离脆性断裂。当 Mn 含量为 4% 时, 从 8e 中可以看出, 此时合金断口中基本没有韧窝的存在, 断口形貌完全

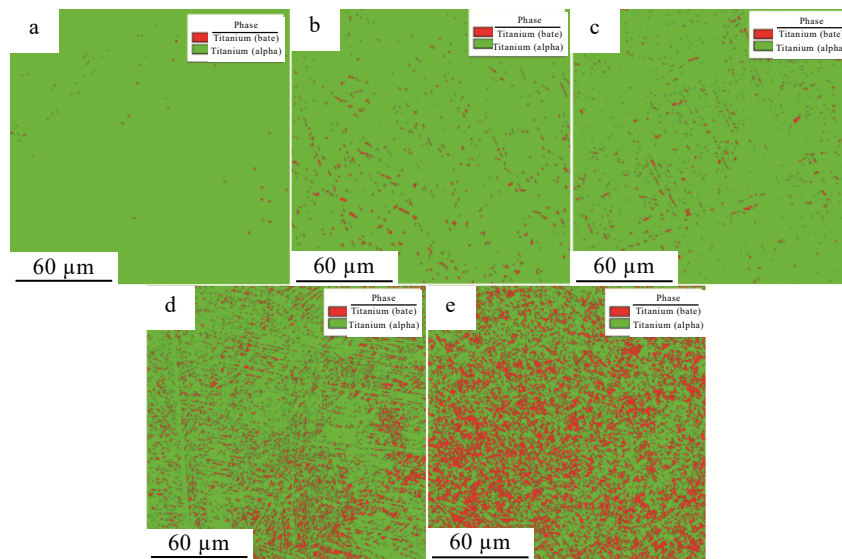


图 6 Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn 合金的 EBSD 相分布图

Fig.6 EBSD phase distributions of Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn alloys: (a)  $x=0$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=2$ , (d)  $x=3$ , and (e)  $x=4$

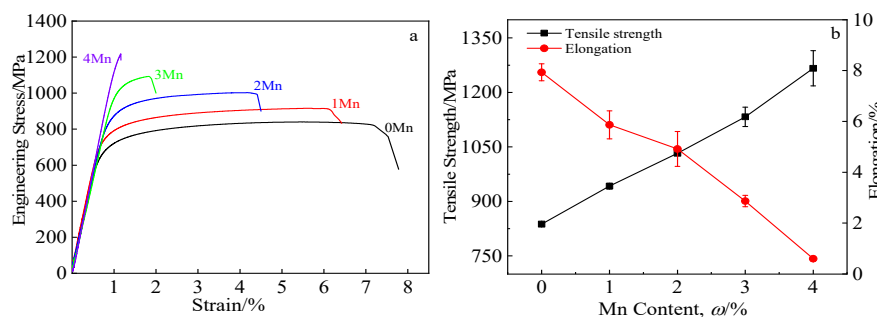


图 7 Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的室温力学性能

Fig.7 Mechanical properties of Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) alloys at room temperature: (a) engineering stress-strain curves and (b) tensile strength and elongation



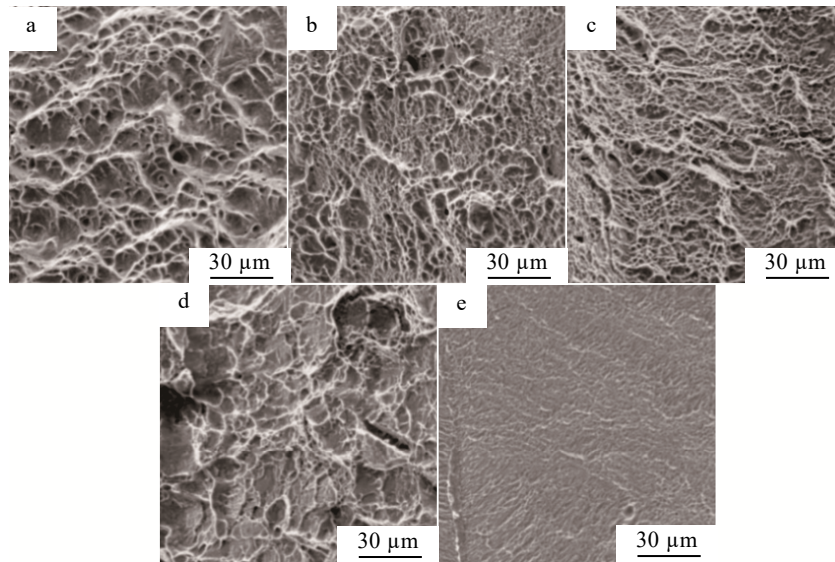


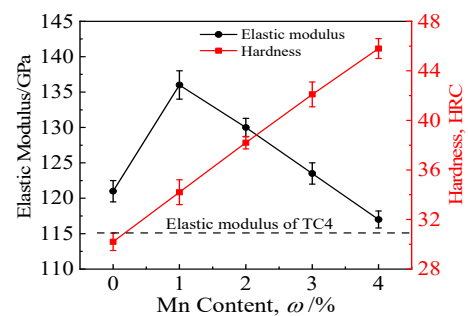
图8 Ti-6Al-4Mo-xMn 合金的拉伸断口形貌

Fig.8 Tensile fracture morphologies of Ti-6Al-4Mo-xMn alloys: (a)  $x=0$ , (b)  $x=1$ , (c)  $x=2$ , (d)  $x=3$ , and (e)  $x=4$ 

以解离面的形式存在,属于明显的脆性断裂。通常,在金属材料中,韧窝的存在能提高材料抗裂纹扩展的能力,韧窝越小越深,塑性也更好<sup>[22]</sup>。随着 Mn 含量的增加,合金断口形貌中韧窝的数量开始减少,并且韧窝变得粗大,解离面增多,所以合金的塑性开始降低,促使 Ti-6Al-4Mo-xMn( $x=0, 1, 2, 3, 4$ )合金的断裂机制由韧性断裂转变为脆性断裂。

图9为 Ti-6Al-4Mo-xMn( $x=0, 1, 2, 3, 4$ )合金的洛氏硬度和弹性模量随 Mn 含量的变化关系。从图9中可以看出,随着 Mn 含量的添加,合金的硬度值呈上升的趋势,和其强度变化趋势一致,呈现线性增长。Ti-6Al-4Mo 铸态合金的洛氏硬度(HRC)为30.2,当合金中 Mn 含量的增加,硬度也在提高,并且每添加1%的 Mn,合金的硬度(HRC)提高4左右,当合金中 Mn 含量为4%时,合金的硬度(HRC)为45.8,相比于 Ti-6Al-4Mo 合金提高了51.7%。这是因为 Mn 溶于 Ti 基体中,引起固溶强化,导致合金的硬度不断升高。同时,对于钛合金来说, Mn 元素含量对合金的显微组织细化作用非常明显,组织的细化对于合金的补充强化作用严格遵守 Hall-Petch 关系,组织越细,合金的强度越高。所以,随着合金中 Mn 含量的增加,钛合金的硬度和强度在不断提高。

从图9中还可以看出,随着 Mn 含量的添加,合金的弹性模量呈先上升后下降的趋势,当合金中 Mn 添加量为1%时,合金的弹性模量最高,为136 GPa,比 Ti-6Al-4Mo 合金增加11%。当合金中 Mn 含量超过1%时,合金的弹性模量又开始下降。当 Mn 含量为4%

图9 Ti-6Al-4Mo-xMn( $x=0, 1, 2, 3, 4$ )合金的弹性模量和硬度与 Mn 含量的变化关系Fig.9 Variations of elastic modulus and hardness of Ti-6Al-4 Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) alloys with different Mn contents

时,合金的弹性模量仅为117 GPa。弹性模量在宏观上表现为材料抵抗弹性变形的能力,微观上则反映了原子间结合力的强弱,原子间结合力越强,材料的弹性模量越大。而原子间结合力与晶格常数有直接的联系,晶格常数越小,原子间结合力越大,弹性模量就越大<sup>[23]</sup>。因为 Mn 的 Wigner-Seitz (WS) 半径为0.276 nm,而 Ti 的 WS 半径为0.332 nm<sup>[24]</sup>, Mn 的原子半径小于 Ti 的原子半径。当向钛合金中加入 Mn 时, Mn 原子会取代 Ti 原子,形成置换固溶体,导致其合金固溶体的晶格常数缩小,增大了原子间的结合力,所以提高了钛合金的弹性模量。又由于 Mn 是 $\beta$ 共析型元素,随着 Mn 含量的继续增加, Mn 含量超过1%时,合金中的 $\beta$ 相体积分数增加,而在钛合金中,晶体结构对弹

表 5 Ti-6Al-4Mo-1Mn 合金与部分钛合金的室温弹性模量和抗拉强度对比

Table 5 Comparisons of elastic modulus and mechanical properties between the present Ti-6Al-4Mo-1Mn alloy and some reported titanium alloys at room temperature

Alloy	$E/\text{GPa}$	$\delta/\%$	$\delta_s/\text{MPa}$	Ref.
Pure Ti	105	24	240	[25]
Ti-8Al-1Mo-1V	125	10	1000	[26]
Ti-6Al-2Nb-1Ta-1Mo	120	8	830	[27]
Ti-6Al-4V	110	10-15	943	[28]
Ti-6Al-4V-0.5B	145	7	1020	[12]
Ti-6Al-2Nb-2Zr-0.4B	130	5	698	[6]
Ti-6Al-4Mo-1Mn	136	6	916	This work

性模量的影响比原子间距的大得多,  $\alpha$  相的弹性模量大于  $\beta$  相的弹性模量, 当合金中 Mn 含量超过 1% 时, 合金中  $\beta$  相体积分数上升, 导致合金的弹性模量降低, 所以在 Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金中, 合金的弹性模量先增大后减小。

结果表明, 在所制备的不同 Mn 含量的钛合金中, Ti-6Al-4Mo-1Mn 合金的最大弹性模量为 136 GPa, 抗拉强度为 916 MPa。与一些已报道的钛合金相比, 铸态 Ti-6Al-4Mo-1Mn 合金表现出优越的弹性模量和相当的强度, 是一种综合力学性能优异的高弹性模量钛合金。表 5 为 Ti-6Al-4Mo-1Mn 与一些常用钛合金弹性模量与抗拉强度的对比。从表 5 中可以看出, Ti-6Al-4Mo-1Mn 合金的弹性模量比 TC4 合金提高了 24.0%, 但抗拉强度仅下降 3%, 而且 Ti-6Al-4Mo-1Mn 属于  $\alpha+\beta$  两相钛合金, 可通过热处理强化, 提高其强度。

### 3 结 论

1) Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 合金的铸态组织由  $\alpha$  相和  $\beta$  相组成, 且并未发现 Ti-Mn 析出相, 并且合金中随着 Mn 含量的增加, 合金组织逐渐由由网篮组织转变为魏氏组织、且逐渐细化;  $\alpha \rightarrow \beta$  相转变温度也会随着 Mn 含量的增加而降低, 同时, 每增加 1% 的 Mn,  $\alpha \rightarrow \beta$  相转变温度下降 15~20  $^{\circ}\text{C}$ 。

2) 随着 Mn 含量的增加, 合金的硬度和抗拉强度呈线性增加, 而延伸率则下降。Ti-6Al-4Mo 铸态合金的洛氏硬度 (HRC) 为 30.2, 每添加 1% 的 Mn, 合金的洛氏硬度 (HRC) 提高 4 左右, 当合金中 Mn 含量为 4% 时, 合金的洛氏硬度 (HRC) 为 45.8, 相比于 Ti-6Al-4Mo 合金提高了 51.7%; 每添加 1% 的 Mn, 合金的抗拉强度提高约 100 MPa, 延伸率降低约 1.7%。

强度的增强和延伸率的降低主要与 Mn 原子引起的固溶强化和组织细化有关。

3) 随着 Mn 含量的升高, Ti-6Al-4Mo- $x$ Mn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ ) 铸态合金的弹性模量呈先升高后降低的趋势, 当 Mn 含量为 1% 时, 合金的弹性模量最高, 约 136 GPa, 与 Ti-6Al-4Mo (121 GPa) 相比, 增加了 11%, 与 Ti-6Al-4V 合金相比, 弹性模量提高约 24.0%。而且 Ti-6Al-4Mo-1Mn 的抗拉强度为 916 MPa, 与 Ti-6Al-4V 合金相比抗拉强度仅下降 3%, 表现出优越的弹性模量和相当的强度, 还具有一定塑性, 是一种综合力学性能优异的高弹性模量钛合金。

### 参考文献 References

- [1] Du Z H, Wang C X, Liu Q *et al.* *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2022, 73: 385
- [2] Liu Shifeng(刘世锋), Song Xi(宋 玺), Xue Tong(薛 彤) *et al.* *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2020, 40(3): 77
- [3] Chang Hui(常 辉), Dong Yuecheng(董月成), Dan Zhenhua(淡振华) *et al.* *Materials China*(中国材料进展)[J], 2020, 39(1): 585
- [4] Niu Jingzhe(牛京喆), Sun Zhonggang(孙中刚), Chang Hui(常辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1697
- [5] Ahmed L S, Kumar M P. *Materials Manufacturing Processes*[J], 2016, 31(7): 951
- [6] Yang Z J, Cao J H, Yu W X *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 820: 141 564
- [7] Wan Xiaojing(万晓景), Yang Ke(杨 柯), Cao Mingzhou(曹名洲). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1986, 22(3): 9
- [8] Cai D G, Zhao X T, Yang L *et al.* *Journal of Materials Science and Technology*[J], 2021, 81(22): 13
- [9] Ma Xiqun(麻西群), Yu Zhentao(于振涛), Niu Jinlong(牛金龙) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1956
- [10] Guo S, Meng Q K, Zhao X Q *et al.* *Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 14688
- [11] Wang Mengguang(王孟光), Chen Zhiqiang(陈志强), Bao Shujuan(包淑娟) *et al.* *Development and Application of Materials*(材料开发与应用)[J], 2011, 26(6): 22
- [12] Qi Y L, Zeng L Y, Hou Z M *et al.* *Materials Research Innovations*[J], 2014, 18(S4): 212
- [13] Yang Y H, Zhang H L, Sun Q Y *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2020, 172: 109320
- [14] Gupta J, Ghosh S, Aravindan S. *Materials Letters*[J], 2021,



- 305: 130865
- [15] Guo Jialin(郭佳林), Dong Yanni(董燕妮), Yue Xu(岳旭) *et al. Nonferrous Metal Materials and Engineering*(有色金属材料与工程)[J], 2018, 39(2): 6
- [16] Cui Zhenduo(崔振铎), Liu Huashan(刘华山), Huang Boyun(黄伯云) *et al. Metal Materials and Heat Treatment*(金属材料及热处理)[M]. Changsha: Central South University Press, 2010: 65
- [17] Sun Shuying(孙书英), Deng Chao(邓超). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2011, 28(3): 21
- [18] Majumdar P, Singh S B, Chakraborty M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 489(1-2): 419
- [19] Santos P F, Niinomi M, Cho K *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2015, 26: 366
- [20] Li C, Chen J, Li W, Chen J H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 734: 75
- [21] Filip R, Kubiak K, Ziaja W *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 133(1-2): 84
- [22] Liu Jiayao(刘冀尧), Wang Wenyan(王文焱), Xie Jingpei(谢敬佩) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2018, 43(9): 106
- [23] Zhao Xi(赵曦), Yu Sen(余森), Zheng Jiming(郑继明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(1): 35
- [24] Moloodi A, Toraby H, Kahrobaee S *et al. Progress in Biomaterials*[J], 2021, 10(3): 185
- [25] Niinomi M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 231
- [26] Dastidar I G, Khademi V, Bieler T R *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 636: 289
- [27] Okazaki Y, Gotoh E. *Materials Science and Engineering C*[J], 2011, 31(2): 325
- [28] Madikizela C, Cornish L A, Chown L H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 747: 225

## Effect of Mn on the Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4Mo Alloy

Huang Qingguo, Ying Zixiang, Wang Zhilei, Zhang Zhihao, Liu Xinhua

(Beijing Laboratory of Metallic Materials and Processing for Modern Transportation, Key Laboratory for Advanced Materials Processing (MOE), Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In order to develop titanium alloy with high elastic modulus and good comprehensive mechanical properties, Ti-6Al-4Mo-xMn ( $x=0, 1, 2, 3, 4$ , wt%) alloys were prepared by a cold crucible suspension melting method. The effect of Mn content on the microstructure and mechanical properties of the alloy was systematically investigated. The results demonstrate that the prepared Ti-6Al-4Mo-xMn alloys are composed of  $\alpha$  and  $\beta$  phases without Ti-Mn phase. With the increase of Mn content, the  $\alpha \rightarrow \beta$  phase transition temperature decreases, resulting in an increase in volume fraction of  $\beta$  phase. Moreover, the microstructure of the alloys gradually becomes finer and evolves toward Widmannstätten microstructure. The hardness of the alloy increases from 30 HRC to 46 HRC, and the tensile strength increases from 838 MPa to 1266 MPa, which is attributed to the solution strengthening and microstructure refinement caused by Mn atoms. With the increase of Mn content, the elastic modulus of the alloy increases first and then decreases. When the Mn content is 1wt%, the elastic modulus of the alloy is the highest, which is 136 GPa, and the tensile strength is 916 MPa, which are 24.0% and 3% higher than those of Ti-6Al-4V alloy, respectively.

**Key words:** Mn content; Ti-6Al-4Mo-xMn alloys; microstructure; mechanical properties; elastic modulus

Corresponding author: Wang Zhilei, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Advanced Materials Processing (MOE), Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-62332253, E-mail: wangzhilei1204@163.com