

Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金增韧的价电子理论研究 *

刘伟东 刘志林 屈华
(辽宁工学院材料与化学工程系, 锦州 121001)

摘要 利用余氏固体与分子经验电子理论和程氏改进的 TFD 理论计算了 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 与 Ti-6Al-4V 两种合金的相空间及其异相界面价电子结构; 利用价电子结构参数——相结构因子和界面结合因子, 分析讨论了合金元素 Mo, Cr 和 V 对 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 与 Ti-6Al-4V 钛合金相空间及其异相界面价电子结构的影响, 进而在电子结构层次上揭示了 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金增韧的微观本质原因。

关键词 钛基合金, 价电子结构, 断裂韧性, 相界面

中图分类号 TG146.23, TG111.1 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2002)12-1246-05

STUDY ON THE TOUGHENING MECHANISM OF Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr ALLOY WITH THE VALENCE ELECTRON THEORY

LIU Weidong, LIU Zhilin, QU Hua

Department of Materials and Chemical Engineering, Liaoning Institute of Technology, Jinzhou 121001

Correspondent: LIU Weidong, lecturer, Tel: (0416)4142730, E-mail: lqveshwd@sina.com

Manuscript received 2002-02-03, in revised form 2002-05-11

ABSTRACT The valence electron structures of phases and biphas interfaces in Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr and Ti-6Al-4V alloys are calculated with Yu's empirical electron theory (EET) of solid and molecule and Cheng's improved Thomas-Fermi-Dirac (TFD) theory. The influences of alloying elements V, Mo, Cr on the valence electron structures of phases and biphas interfaces of Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr and Ti-6Al-4V alloys are discussed with valence electron structure parameters, i.e., phase structure factors and interface conjunction factors. Accordingly, the toughening mechanism of Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr alloy is explained on the electron structure level.

KEY WORDS Ti-based alloy, valence electron structure, toughening mechanism, phase interface

与目前广泛应用的 Ti-6Al-4V 合金相比较, Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金的强度和塑性基本与其相当, 而断裂韧性则明显提高^[1]. 提高钛合金的强韧性是钛合金研究的一个重要方向, 通过合金化和热处理提高合金的强度并不太困难, 但要同时具有高韧性却非易事. 对于 $\alpha+\beta$ 型钛合金的增韧机制, 大量的研究工作基本建立在实验基础上, 即研究其相变过程、热处理及热加工工艺、最后产物的微观组织结构^[2]上. 本文在余氏固体与分子经验电子理论^[3-5]和程氏改进的 TFD 理论^[6]的基础上, 对比研究了 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 与 Ti-6Al-4V 合金相空间及其异相界面的价电子结构, 试图从电子结构层次上阐释 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金的增韧机制, 为改善钛

合金的力学性能提供必要的理论参考依据.

1 合金中的相及相界面

Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 与 Ti-6Al-4V 合金均属于 $\alpha+\beta$ 型钛合金, 时效最终产物均为 $\alpha+\beta$ 混合相. 合金元素 Mo 在 β -Ti 内的溶解度是无限的, 而在 α -Ti 内的溶解度是有限的, 最大为 0.44%(原子分数). 合金元素 Cr 仅微溶于 α -Ti, 却大量溶解于 β -Ti, 低于 1360 °C 时, 将有 Ti_2Cr_3 生成. 合金元素 V 与 β -Ti 完全互溶, 在 α -Ti 内有限溶解. 因此, Ti-6Al-4V 合金时效后组织将由 α -Ti, 含 Al 的 α -Ti 以及含 V 的 α -Ti(有限)3 种晶胞混合组成的 α 相与含 V 的 β -Ti, 含 Al 的 β -Ti(少量)2 种晶胞混合组成的 β 相构成. 同理, Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金经热处理、热加工及退火时效后将由 α -Ti 以及含 Al 的 α -Ti, 含 Mo 的 α -Ti(有限)和含 Cr 的 α -Ti(有限)4 种晶胞混合构成的 α 相与含 Mo 的 β -Ti, 含 Cr 的 β -Ti,

* 收到初稿日期: 2002-02-03, 收到修改稿日期: 2002-05-11

作者简介: 刘伟东, 男, 1972 年生, 讲师, 博士生

含 Al 的 β -Ti(有限) 3 种晶胞混合组成的 β 相构成。

基于文献 [7] 指出的含有界面的多组元体系中溶质原子向界面偏聚及形成区域性短程有序这一事实, 可以预见在 Ti-6Al-4V 与 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金中合金元素的分布及存在的相与异相界面。

在 Ti-6Al-4V 合金中, 合金元素 V 溶于 β -Ti 中而形成 β 固溶体。在 β 固溶体中将形成含 V 的区域性短程有序, 其晶胞可以用 β -Ti-V 表示。这些含 V 的区域性短程有序将偏聚于 α/β 界面处, 且离 α/β 界面愈远, V 的含量愈低, 含 V 的区域性短程有序度愈低。合金元素 Al 溶于 α -Ti 中而形成 α 固溶体, 其晶胞可以用 α -Ti-Al 表示。由于合金元素含量较少, β -Ti 只有通过合金化才能保留到室温, 所以 Ti-6Al-4V 合金的 α 相是由 α -Ti, α -Ti-Al 晶胞混合组成, 其 β 相是由 β -Ti 晶胞 (少量) 与含 V 的区域性短程有序组成。这样, 在 Ti-6Al-4V 合金中将主要形成 α -Ti₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-V₍₁₁₀₎ 与 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-V₍₁₁₀₎ 2 种异相界面。

同理, 在 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金, 合金元素 Mo 和 Cr 溶于 β -Ti 中而形成 β 固溶体。在 β 固溶体中将形成含 Mo 或 Cr 的区域性短程有序, 其晶胞可以用 β -Ti-Mo 与 β -Ti-Cr 表示。这些含 Mo 或 Cr 的区域性短程有序将偏聚于 α/β 界面处, 而且离开 α/β 界面愈远, Mo 或 Cr 的含量愈低, 含 Mo 或 Cr 的区域性短程有序度愈低。因此, 在 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金中将主要形成 α -Ti₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Mo₍₁₁₀₎, α -Ti₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Cr₍₁₁₀₎, α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Mo₍₁₁₀₎ 以及 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Cr₍₁₁₀₎ 4 种异相界面。

2 相空间价电子结构

相空间价电子结构是指相中原子所构成的键络 D_{n_α} , 键络上的电子分布 n_α 及其原子所处的状态。相空间的价电子结构可以通过余氏固体与分子经验电子理论计算而得到。对 $\alpha+\beta$ 型钛合金, 其相空间价电子结构是由 α 相的相空间价电子结构与 β 相的相空间价电子结构联合构成的。

2.1 含合金元素的 β -Ti 的价电子结构

β -Ti 为体心立方结构, 其晶格常数 a_0 在 900 °C 时为 0.33065 nm, 未合金化的 β -Ti 在室温 (20 °C) 下是不能存在的。室温时, 按外推法测得 β 纯钛的晶格常数 a_0 为 0.32820 nm。 β -Ti 中加入合金元素后形成 β 固溶体, β 固溶体由 β -Ti 和 β -Ti- M (M 代表任一合金元素, 下同) 这 2 种晶胞混合构成。

β -Ti 晶胞的晶格常数 a_0 和 β 固溶体的晶格常数 a 可以通过实验测得, 而 β -Ti- M 晶胞的晶格常数 a_M 不能直接从实验中测得。参照文献 [8] 加权平均值的思想, 此处晶格常数 a 可以看作是 a_0 与 a_M 的加权平均值。设 β 固溶体中含合金元素 M 的原子分数为 a' , 质量分数为

w , Ti 原子的原子量为 m_{Ti} , M 原子的原子量为 m_M , 则有

$$a_M = (1 - \frac{1}{2a'})a_0 + \frac{1}{2a'}a \quad (1)$$

$$a' = \frac{m_{Ti}w}{m_M + (m_{Ti} - m_M)w} \quad (2)$$

这样, 通过式 (1, 2) 即可求得 β -Ti- M 晶胞的晶格常数 a_M 。

因为合金元素在 β -Ti 晶胞中是随机分布的, 仍为体心立方结构, 所以余氏理论键距差分析可以采用平均原子模型 [9], Ti 原子与合金原子 M 作为平均原子用 s 表示。在 β -Ti- M 晶胞内共有 2 种不可忽略的键, 按余氏理论写出该晶胞的共价键的键名 $D_{n_\alpha}^{u-v}$, 等同键数 I_α 及实验键距 D_{n_α} ($\alpha=A, B$), 它们分别是: $D_{n_A}^{s-s}$, $I_A=8$, $D_{n_A}=\sqrt{3}/2a_0$; $D_{n_B}^{s-s}$, $I_B=6$, $D_{n_B}=a_0$ 。Ti 原子与合金元素 Mo, Cr 和 V 的原子状态双态杂化及杂化参数见文献 [9]。做余氏理论键距差分析即可求得 β -Ti-Mo, β -Ti-Cr 和 β -Ti-V 晶胞空间键络的分布 n_α (即各共价键上的共价电子对数) 与原子所处的杂化状态。

2.2 α -Ti 与含合金元素的 α -Ti 的价电子结构

α -Ti 具有 A3 型密排六方结构, 其实验晶格常数为: $a_0 = 0.29503$ nm, $c_0 = 0.46830$ nm。在 α -Ti 晶胞内共有 4 种不可忽略的键, 按余氏理论写出该晶胞的共价键的键名 $D_{n_\alpha}^{u-v}$, 等同键数 I_α 及实验键距 D_{n_α} ($\alpha=A, B, C, D$), 它们分别是: $D_{n_A}^{Ti-Ti}$, $I_A=36$, $D_{n_A}=\sqrt{c_0^2/4 + a_0^2/3}$; $D_{n_B}^{Ti-Ti}$, $I_B=36$, $D_{n_B}=a_0$; $D_{n_C}^{Ti-Ti}$, $I_C=36$, $D_{n_C}=\sqrt{c_0^2/4 + 4a_0^2/3}$; $D_{n_D}^{Ti-Ti}$, $I_D=12$, $D_{n_D}=c_0$ 。

α -Ti 中加入合金元素后形成 α 固溶体, α 固溶体由 α -Ti 和 α -Ti- M 2 种晶胞混合构成。与 β -Ti- M 晶胞晶格常数的处理方法相同, 晶格常数 a 和 c 可看作是 α -Ti 晶胞晶格常数 a_0, c_0 与 α 固溶体的晶格常数 a_M, c_M 的加权平均值。亦设 α 固溶体中含合金元素 M 的原子分数为 a' , 则有

$$\left. \begin{aligned} a_M &= (1 - (1/6a'))a_0 + (1/6a')a \\ c_M &= (1 - (1/6a'))c_0 + (1/6a')c \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

因为合金元素在 α -Ti 晶胞中随机分布, 仍为 A3 型密排六方结构, 且含量较少, 所以键距差分析亦可采用平均原子模型 [9], Ti 原子与合金原子 M 作为平均原子也用 s 表示。在 α -Ti- M 晶胞内共有 4 种不可忽略的键, 按余氏理论写出该晶胞的共价键的键名 $D_{n_\alpha}^{u-v}$, 等同键数 I_α 及实验键距 D_{n_α} ($\alpha=A, B, C, D$), 它们分别是: $D_{n_A}^{s-s}$, $I_A=36$, $D_{n_A}=\sqrt{c_0^2/4 + a_0^2/3}$; $D_{n_B}^{s-s}$, $I_B=36$, $D_{n_B}=a_0$; $D_{n_C}^{s-s}$, $I_C=36$, $D_{n_C}=\sqrt{c_0^2/4 + 4a_0^2/3}$; $D_{n_D}^{s-s}$, $I_D=12$, $D_{n_D}=c_0$ 。做余氏理论键距差分析亦可求得 α -Ti, α -Ti-Al, 晶胞空间键络分布 n_α 及原子所处的杂化状态。

2.3 相结构因子 F 的计算

定义 F 为结构单元总成键能力, 其含义为相结构中原子与原子所成的键上的共价电子对数 n_α 与构成该键的两个原子的成键能力 F_α 及该键的等同键数 I_α 乘积的总和. 以 β -Ti-Mo 晶胞 F 的计算为例, 有

$$F = \sum n_\alpha F_\alpha I_\alpha = n_A F_A I_A + n_B F_B I_B = n_A [(1 - a') f_{Ti} + a' f_{Mo}] I_A + n_B [(1 - a') f_{Ti} + a' f_{Mo}] I_B$$

其中, F_α 为构成 α 键的 Ti 原子与 Mo 原子成键能力 f_{Ti} 与 f_{Mo} 的计权平均值 (f_{Ti} 与 f_{Mo} 的取值见文献 [9]).

3 合金异相界面的价电子结构

文献 [10] 指出: 合金异相界面是指合金中具有 $A(hkl) \parallel B(uvw)$ 位向关系的 A, B 两相之间的界面; 合金异相界面的电子结构是指界面 $A(hkl) \parallel B(uvw)$ 上原子所构成的键络 D_{n_α} , 键络上的电子分布 n_α , 相界两侧相平面上的电子密度 $\rho(hkl)$ 和 $\rho(uvw)$, 电子密度差 $\Delta\rho$ (相对误差), 使电子密度保持连续的原子状态组数 σ ($\Delta\rho < 10\%$) 及 σ' ($\Delta\rho > 10\%$).

合金异相界面价电子结构的计算是在其相空间价电子结构计算基础上进行的, 因此要先计算相空间的价电子结构. 异相界面电子结构的计算以 α -Ti- $M_{(0001)} \parallel \beta$ -Ti- $M_{(110)}$ 界面为例.

3.1 α -Ti- M 晶胞 (0001) 晶面的电子密度

α -Ti- M 晶胞 (0001) 面上只有 1 种不可忽略的共价键, 即 $D_{n_1}^{s-s}$, 对应于相空间共价键 $D_{n_B}^{s-s}$. 因此其上的共价电子对数 $n_1 = n_B$ 已由相空间价电子结构计算给出. 结合文献 [3—5] 的等同键数公式给出 $D_{n_1}^{s-s}$ 键在晶面上的等同键数 $I_1^p = 3 \times 6 \times 1 = 18$.

α -Ti- M 晶胞 (0001) 面参考单元上的共价电子总数

$$\sum n_c^{\alpha-Ti-M(0001)} = n_1 I_1^p = n_B I_1^p$$

α -Ti- M 晶胞 (0001) 面参考单元的面积

$$S_{(0001)}^{\alpha-Ti-M} = 3\sqrt{3}a_M^2/2$$

则 α -Ti- M 晶胞 (0001) 面上的电子密度

$$\rho_{(0001)}^{\alpha-Ti-M} = \sum n_c^{\alpha-Ti-M(0001)} / S_{(0001)}^{\alpha-Ti-M}$$

3.2 β -Ti- M 晶胞 (110) 晶面的电子密度

β -Ti- M 晶胞 (110) 面上有 2 种不可忽略的共价键, 它们是 $D_{n_1}^{s-s}$ 和 $D_{n_2}^{s-s}$, 分别对应于相空间共价键 $D_{n_A}^{s-s}$ 和 $D_{n_B}^{s-s}$, 因此这 2 种键上的共价电子对数已由相空间价电子结构的计算给出, 即: $n_1 = n_A, n_2 = n_B$. 结合文献 [3—5] 的等同键数公式给出它们在晶面上的等同键数: $I_1^p = 2 \times 4 \times 1 = 8, I_2^p = 2 \times 2 \times 1 = 4$.

β -Ti- M 晶胞 (110) 面参考单元上的共价电子总数

$$\sum n_c^{\beta-Ti-M(110)} = n_1 I_1^p + n_2 I_2^p = n_A I_1^p + n_B I_2^p$$

β -Ti- M 晶胞 (110) 面参考单元的面积

$$S_{(110)}^{\beta-Ti-M} = \sqrt{2}a_M^2$$

则 β -Ti- M 晶胞 (110) 面上的电子密度

$$\rho_{(110)}^{\beta-Ti-M} = \sum n_c^{\beta-Ti-M(110)} / S_{(110)}^{\beta-Ti-M}$$

3.3 $\Delta\rho$ 和 σ 及 σ' 的计算

对于 α -Ti- $M_{(0001)} \parallel \beta$ -Ti- $M_{(110)}$ 界面而言, 有

$$\Delta\rho = \frac{|\rho_{(0001)}^{\alpha-Ti-M} - \rho_{(110)}^{\beta-Ti-M}|}{(\rho_{(0001)}^{\alpha-Ti-M} + \rho_{(110)}^{\beta-Ti-M})/2} \times 100\%$$

键距差分析是在一级近似下进行的. 对 $\Delta\rho$ 的连续也是取一级近似作为判据, 因此可计算 σ 及 σ' .

4 计算结果与分析

表 1 给出了 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 与 Ti-6Al-4V 合金中 β -Ti 和 β -Ti- M 晶胞的价电子结构参数.

表 2, 3 分别给出 α -Ti $_{(0001)} \parallel \beta$ -Ti- $M_{(110)}$ 和 α -Ti-Al $_{(0001)} \parallel \beta$ -Ti- $M_{(110)}$ 界面的结合因子.

表 1 β -Ti 及含 V, Mo 和 Cr 的 β 固溶体的价电子结构参数
Table 1 Valence electron structure parameters of β -Ti and β solid solutions with V, Mo and Cr

Structure unit	Hybrid level	n_A	n_B	F
β -Ti	Ti:A10	0.2756	0.0579	12.2067
β -Ti-V	Ti:A9, V:C10	0.3118	0.0619	13.8909
β -Ti-Mo	Ti:A9, Mo:C9	0.3822	0.0747	19.9786
β -Ti-Cr	Ti:A11, Cr:A12	0.3224	0.0633	15.6217

表 2 α -Ti $_{(0001)} \parallel \beta$ -Ti- $M_{(110)}$ 的界面结合因子
Table 2 Interface conjunction factors of α -Ti $_{(0001)} \parallel \beta$ -Ti- $M_{(110)}$ interfaces

Interface	Structure	Hybrid	Interface conjunction factor			
			unit	level	ρ	σ'
A unit	B unit				nm^{-2}	%
β -Ti-V	α -Ti	A	Ti:A7, V:C9	18.8920	89	13.66
		B	Ti:A11	16.4760		
β -Ti-Cr	α -Ti	A	Ti:A1, Cr:A8	18.9570	98	14.01
		B	Ti:A11	16.4760		
β -Ti-Mo	α -Ti	A	Ti:A6, Mo:C8	22.6706	48	31.65
		B	Ti:A11	16.4760		

4.1 相空间电子结构对合金断裂韧性的影响

相结构因子 F 表征了结构单元的总成键能力, F 愈大, 结构单元的总成键能力愈强, 结构单元愈稳定.

从表 1 可见, $F_{\beta-Ti} = 12.2067, F_{\beta-Ti-V} = 13.8909,$

表 3 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-M₍₁₁₀₎ 的界面结合因子
Table 3 Conjunction factors of α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-M₍₁₁₀₎ biphas interfaces

Interface		Structure Hybrid unit	level	Interface conjunction factor		
A unit	B unit			ρ nm ⁻²	σ	$\Delta\rho$ %
β -Ti-V	α -Ti-Al	A	Ti:A11, 19.6780	902	4.80×10^{-3}	
		B	Ti:A14, 19.6771			
β -Ti-Cr	α -Ti-Al	A	Ti:A10, 19.7267	995	1.10×10^{-3}	
		B	Ti:A14, 19.7269			
β -Ti-Mo	α -Ti-Al	A	Ti:A6, 22.6706	85		4.32
		B	Ti:A13, 21.7116			

$F_{\beta\text{-Ti-Mo}}=19.9786$, $F_{\beta\text{-Ti-Cr}}=15.6217$, 即合金元素 Mo, Cr 和 V 的加入使得 β -Ti 的稳定性加强, 强化了 β 相, 而且 Mo 和 Cr (尤其是 Mo) 稳定 β 相的作用要比 V 强. 因此, 在含 Mo 和 Cr 的 β 相中析出次生 α 相颗粒要比在含 V 的 β 相中析出次生 α 相颗粒困难, 而且在含 Mo 和 Cr 的 β 相中析出的次生 α 相的颗粒要比在含 V 的 β 相中析出的次生 α 相的颗粒细小并高度弥散分布.

典型的密排六方结构只有 3 个滑移系, 而典型的体心立方结构有 48 个滑移系. 这说明 β 相实现滑移的可能性要比 α 相大得多, 即 β 相的塑性比 α 相高得多. 因此, 在通常情况下, 滑移带和裂纹终止于 α 相, 或沿 α 相的边界扩展. 滑移带或裂纹也可能穿过 α 相, 但必须是通过 α 相的滑移系才可能穿过. 因此, 当滑移带或裂纹的扩展遇到 α 相时, 往往改变方向, 沿着 α 相的边界扩展, 绕过 α 相.

由于合金元素 Mo 和 Cr 比 V 更能细化次生 α 相, 而且按合金的名义成分计算, Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金中含 Mo 和 Cr 的原子分数之和 (3.845%) 大于 Ti-6Al-4V 合金中含 V 的原子分数 (3.602%), 因此在 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金中, 裂纹的扩展路径弯曲, 裂纹形成细小的分支, 这不但增加了裂纹的行程, 也使应力弛豫, 消耗能量, 增大了裂纹扩展所必须的力, 则该合金的断裂韧性提高了. 与 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金相比, 在 Ti-6Al-4V 合金中, 由于 V 细化次生 α 相的作用较 Mo 和 Cr 弱, 故其次生 α 相比 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金中的次生 α 相粗大且裂纹行程短. 与 Mo 和 Cr 相比, V 有利于裂纹的形核和扩展, 因此 Ti-6Al-4V 合金的韧性不如 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金.

4.2 相界面电子结构对合金断裂韧性的影响

文献 [10] 将 $\rho(hkl)$, $\rho(uvw)$, $\Delta\rho$, σ , σ' 定义为界面

结合因子, 并认为合金异相界面的界面结合因子联系着界面的结合强度和韧性, 即界面两侧的电子密度 $\rho(hkl)$ 和 $\rho(uvw)$ 愈大, 界面结合愈强; 界面两侧的电子密度差 $\Delta\rho$ 愈小, 界面应力愈小; 界面上使电子密度保持连续的原子状态组数 σ 愈多, 界面愈稳定. 显然 $\rho(hkl)$, $\rho(uvw)$, $\Delta\rho$, σ 代表着界面的性质. 在一级近似下, 即 $\Delta\rho < 10\%$ 时, 如果 σ 为 0, 则界面上电子密度不连续; 而当 $\Delta\rho > 10\%$ 时, σ' 很大, 则界面电子密度又呈现连续, 显然这又是更高强度级别或更大应力下的界面稳定性.

裂纹在结合薄弱的相界面处形成显微裂纹的核心, 裂纹核长大成显微裂纹, 继而发展成裂纹. 因而界面的性质直接影响裂纹核的形成与长大, 影响裂纹的扩展. 从表 2 可见, 在 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 与 Ti-6Al-4V 合金中, 相界面 α -Ti₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-M₍₁₁₀₎ 在一级近似下是不连续的, 是更高强度级别或更大应力水平下的界面. 含 Cr 界面的电子密度, 使界面保持连续的 ($\Delta\rho > 10\%$) 的原子状态组数 σ' 及电子密度差 $\Delta\rho$ 与含 V 界面的基本相当, 即 V 和 Cr 对 α -Ti₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-M₍₁₁₀₎ 界面的结合强度、应力水平及稳定性的影响相当. 含 Mo 界面的电子密度明显大于含 V 界面的电子密度, 即 Mo 的加入使 α -Ti₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Mo₍₁₁₀₎ 界面的结合强度增大, 因而裂纹核不易形成或长大, 对合金的强度与韧性有利. 但含 Mo 界面的原子状态组数 σ' 为 48, 电子密度差 $\Delta\rho$ 为 31.65%, 与 V 相比, Mo 使得 α -Ti₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Mo₍₁₁₀₎ 界面的稳定性下降、应力增大.

从表 3 可见, 在 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 与 Ti-6Al-4V 合金中相界面 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-M₍₁₁₀₎ 在一级近似下是连续的, 对合金的强韧性有利. 含 Cr 的 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Cr₍₁₁₀₎ 界面的电子密度 ((19.7269/19.7267) nm⁻²) 优于含 V 的 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-V₍₁₁₀₎ 界面的电子密度 ((19.6771/19.6780) nm⁻²). 因此, 在含 Cr 的 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Cr₍₁₁₀₎ 界面处形成裂纹核要比在含 V 的 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-V₍₁₁₀₎ 界面处形成裂纹核困难. 含 Cr 界面的电子密度差 ($1.10 \times 10^{-3}\%$) 小于含 V 界面的电子密度差 ($4.80 \times 10^{-3}\%$), 即含 Cr 界面的应力小于含 V 界面的应力. 含 Cr 界面的原子状态组数 (995) 大于含 V 界面的原子状态组数 (902), 即含 Cr 界面的稳定性优于含 V 界面的稳定性. 从界面结合因子看, Cr 对 $\alpha + \beta$ 型钛合金强韧性的贡献优于 V, 因此, 可以用 Cr 代替 V. 但 Cr 的含量应控制在一定范围内, 否则将有 Ti₂Cr₃ 生成, 不利于合金的性能. 因此, Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金中只加入了质量分数为 1.5% 的 Cr. 表 3 亦给出含 Mo 的 α -Ti-Al₍₀₀₀₁₎ // β -Ti-Mo₍₁₁₀₎ 的界面结合因子. 从表可见, 含 Mo 界面的电子密度 ((21.7116/22.6706) nm⁻²) 明显高于含 V 界面的电子密度, 因此可以认为, 含 Mo 界面的结合强度高于含 V 界面的结合强度, 而不利子裂纹

形核与长大. 含 Mo 界面的电子密度差 (4.32%) 明显大于含 V 界面的电子密度差 ($4.80 \times 10^{-3}\%$), 因此, 含 Mo 界面的应力大于含 V 界面的应力. 含 Mo 界面的原子状态组数 (85) 远小于含 V 界面的原子状态组数 (902), 因此, 含 Mo 界面相对于含 V 界面而言, 其稳定性较差.

5 结论

合金元素 Mo, Cr 和 V 从相空间及相界面两个方面影响了 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金与 Ti-6Al-4V 合金的强韧性, 决定了 Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr 合金在强度与 Ti-6Al-4V 合金基本相当的同时, 其韧性却明显高于 Ti-6Al-4V 合金.

计算含不同合金元素的相空间及异相界面的价电子结构, 可以预测合金元素的合金化行为及 $\alpha + \beta$ 型钛合金的强韧性.

参考文献

- [1] Zhang B C. *Rare Met Mater Eng*, 1985; 14(4): 63
(张宝昌. 稀有金属材料与工程, 1985; 14(4): 63)
- [2] Saxen V K, Radhakrishnan V M. *Metall Mater Trans*, 1998; 29A: 246
- [3] Yu R H. *Chin Sci Bull*, 1978; 23: 217
(余瑞璜. 科学通报, 1978; 23: 217)
- [4] Guo Y Q, Yu R H, Zhang R L, Zhang X H, Tao K. *J Phys Chem*, 1998; 102B: 9
- [5] Liu Z L, Li Z L, Sun Z G. *Metall Mater Trans*, 1999; 30A: 2757
- [6] Cheng K J, Cheng S Y. *Prog Nat Sci*, 1993; 3: 417
(程开甲, 程漱玉. 自然科学进展, 1993; 3: 417)
- [7] Ye H Q. *Interface Structure and Specialty of Materials*. Beijing: Science Press, 1999: 22
(叶恒强. 材料界面结构与特性. 北京: 科学出版社, 1999: 22)
- [8] Zhang R L, Yu R H. *Acta Metall Sin*, 1984; 20: A279
(张瑞林, 余瑞璜. 金属学报, 1984; 20: A279)
- [9] Zhang R L. *Empirical Electron Theory of Solids and Molecules*. Changchun: Jilin Science and Technology Publishing House, 1993: 268
(张瑞林. 固体与分子经验电子理论. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 268)
- [10] Li Z L, Li Z L, Liu W D. *Valence Electron Structure and Properties of Interface*. Beijing: Science Press, 2002: 163
(刘志林, 李志林, 刘伟东. 界面电子结构与界面性能. 北京: 科学出版社, 2002: 163)