

高性能 β 钛合金设计研究进展—从经验试错到集成计算

朱文光^{1,4}, 辛社伟², 吴迪³, 陈威⁴, 张聪惠¹

(1. 西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

(4. 西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 随着材料基因组计划 (MGI) 及集成计算材料工程 (ICME) 的快速发展, 材料设计已经从过去的经验试错法转变为基于数据库、计算模型、高通量实验的集成设计。本文回顾了国内外 β 钛合金的发展历史与合金化思路, 发现以 Al、Zr、Sn、Mo、V、Cr、Fe 多元素复合强化的近 β 合金成为高性能 β 合金发展趋势。在此基础上本文对 β 钛合金的设计方法进行了总结, 其中包含基于经验/半经验理论的试错法、Mo 当量法、 e/a 法以及团簇-连接原子模型法和基于基础理论计算的 Bo-Md 方法和 CALPHAD 方法。最后, 文章对结合第一性原理 (ab-initio)、计算热力学 (Calphad)、晶体塑性有限元模拟 (CP-FEM) 的集成计算材料设计方法进行了介绍, 并对该方法在钛合金设计中的应用前景进行了展望。

关键词: 钛合金设计; Mo 当量法; 团簇-连接原子模型; Bo-Md 图; 集成计算材料工程 (ICME)

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)06-2229-08

β 钛合金具有比强度高、疲劳性能优异、耐腐蚀、模量低等一系列的优点, 在航空航天、生物医用等领域有着广泛的应用^[1-3]。航空航天用 β 钛合金的发展方向为在保证足够强塑性的基础上提高合金的疲劳强度、断裂韧性、疲劳裂纹扩展性能, 从而满足先进飞行器损伤容限设计要求。生物医用 β 钛合金在不添加/少添加 Cr、V、Al 等对人体有害元素基础上尽可能降低模量, 从而避免产生应力屏蔽效应。近几十年来, 高性能 β 钛合金的研究脚步从未停止。图 1 简单回顾了 β 钛合金的发展历史与合金化趋势。1950 年 RemCRU 公司开发的 Ti-13-11-3 合金成为第 1 个商用 β 钛合金, 并大量应用于 SR-71“黑鸟”战机。20 世纪 50~60 年代陆续诞生了 Ti-185、 β -C、TB2 等一系列高强 β 合金。此类合金多含有较高的 Mo、V、Cr 等 β 稳定元素, Mo 当量大于 16。然而受限于早期的熔炼工艺, 合金难以解决 Cr、Fe、Mo 等元素的偏析问题, 从而未得到广泛的应用。同时, 由于 β 基体稳定性高, 合金在时效过程中易产生无析出区, 影响力学性能。鉴于上述原因, β 钛合金的合金化思路逐渐向较低 Mo 当量的亚稳 β 、近 β 合金发展, 如图 1 的第 2 阶段所示。通过降低合金 β 稳定元素含量, 使得合金成分位于临界成分附近, 从而获得最大时效强化^[4,5]。通过多元复合强化的合金化思路结合加工热处理工艺, 近 β 合金

可获得兼具 α/β 两相合金优异塑韧性与 β 合金的高强度。此类合金的典型牌号有应用于航空锻件的 Ti-1023、Ti-17、BT-22 合金以及具有优良冷成形性能的 Ti-15-3 合金。总的来说 β 合金发展呈现 2 个趋势: Mo 当量逐渐降低, 合金成分向亚稳 β 、近 β 合金发展; 合金化思路向 Al、Mo、V、Nb、Cr、Fe 的多元复合添加发展。

纵观 β 钛合金商业化应用半个多世纪以来的发展历程不难看出新合金的开发多是在已有合金化思路的基础上进行经验试错, 并总结出 Mo 当量法、 e/a 法等设计方法。近些年, 随着密度泛函理论的快速发展以及热力学数据库的日趋完善, 定量材料设计方法得以诞生^[6-8]。逐渐形成了集成第一性原理、热力学/动力学计算、晶体塑性理论的多层级合金设计模型。并形成了多层级模型与试验验证相结合的全新材料设计思路。本文系统综述了 β 钛合金的设计方法并对未来高性能钛合金集成设计理论的发展趋势进行了展望。

1 基于经验半经验的设计方法

1.1 经验试错法

经验试错法是一种传统的合金设计方法。该方法从目标合金性能要求出发, 根据钛合金合金化原则, 经过大量试验确定合金化元素及含量。这种方法实验周期长,

收稿日期: 2020-06-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51804241); 陕西省重点研发项目 (2019ZDLGY05-03)

作者简介: 朱文光, 男, 1987 年生, 博士, 副教授, 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055, E-mail: szhuwg@xauat.edu.cn

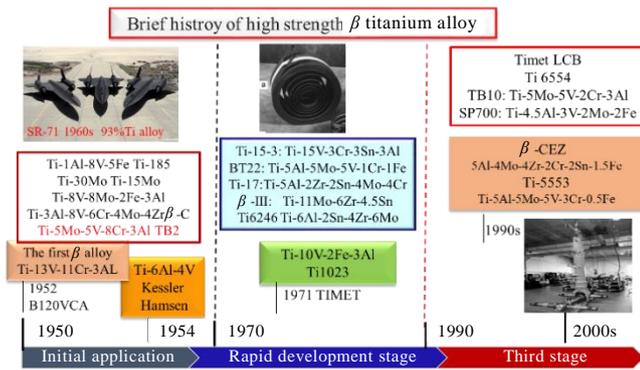


图 1 β 钛合金的发展历程与合金化趋势

Fig.1 Development milestones and alloying methodology of β titanium alloy

实验成本高，需要耗费大量人力物力。新合金从最初的成分试制到走上工业应用通常需要十几年甚至更长的时间。然而，许多成熟商用合金均是通过这种方法研制成功。以 Timet 公司研制 β -21S 合金为例，简述经验试错法开发新合金的过程。为满足麦克唐纳-道格拉斯公司要求，该合金设计的目标是：(1) 优良的冷成形性能，以便加工成箔材制备纤维增强复合材料。(2) 优良的高温强度、抗氧化性能以及热稳定性。(3) 可热处理强化，获得高的比强度。由于有冷成型及强度要求，只能选择 β 钛合金，该类合金固溶后可以获得 bcc 结构 β 单相组织，有利于冷轧变形。由于 V 元素不利于合金热稳定性与抗氧化性，研究人员选择 Ti-Mo、Ti-Cr 体系进行合金试制。通过熔炼钮扣锭，测试合金抗氧化性能发现，对于 Ti-Mo 体系，添加 Si、Nb、Hf、Al、Fe 等元素可提高合金抗氧化性能，Zn、Zr、Co、Y 对 Ti-Mo 体系性能无明显影响。当 Mo 含量大于 15%（质量分数）时，继续增加 Mo 含量对抗氧化性能无益。同时，在 Ti-Cr 体系中的大量研究中未发现可以显著提高抗氧化性能的合金元素。故此，确定合金体系为 Ti-15Mo-Nb-Al-Si。随后熔炼不同 Nb、Al、Si 含量的合金，测试其室温拉伸性能与高温抗氧化性能，最终确定合金成分 Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.25Si，并命名为 β -21S。该合金具有优异的冷加工性能，可冷轧至 0.3 mm 的箔材，用于制备金属基复合材料。同时合金具备优异的高温性能、抗氧化性能及热稳定性。

1.2 Mo 当量理论

类似于低合金钢中的 C 当量可以作为预测合金强度、耐腐蚀性能的重要依据，钛合金中也诞生了 Mo 当量。将淬火保留 β 相并在其中存在 ω 相的 β 稳定元素的最低成分称为该元素的临界成分 C_k 。利用合金元素的临界成分，Mo 当量公式可表示为^[9]：

$$[Mo]_{eq} = \sum \left(x_i \frac{C_{Mo}}{C_k} \right) = [Mo] + 0.2[Ta] + 0.28[Nb] + 0.4[W] + 0.67[V] + 1.25[Cr] + 1.25[Ni] + 1.7[Mn] + 1.7[Co] + 2.5[Fe] \quad (1)$$

根据式(1)可计算出不同成分合金的 Mo 当量。对 β 钛合金而言其强度主要源于 α/β 界面强化，受 α 相的形貌、尺寸、体积分数的控制。高密度纳米尺寸时效 α 相可显著阻碍 β 基体中的位错运动，提高合金强度。 β 基体的稳定性对 α 相的析出行为有着重要影响。当 Mo 当量过高时， β 基体稳定，相变驱动力 (ΔG_v) 降低，不利于 α 相析出；当 Mo 当量低时淬火只能获得部分 β 相，也不利于合金充分强化。当合金位于淬火临界成分附近 ($Mo_{eq}=11$) 时，时效可析出大量细小弥散 α 相，强化效果最明显。考虑到低温时效较低的动力学驱动力，实际高强钛合金成分设计应使钼当量介于 11~15。西北有色金属研究院赵永庆、葛鹏等人^[3,4]提出高强钛合金“临界钼当量下的多元复合强化”原则，并利用该原则成功开发出 Ti-B19、Ti-B20 合金，其中 Ti-B20 合金经过适当的热处理工艺抗拉强度可达 1200~1425 MPa，延伸率 9%~16%^[10]。近些年，西北有色金属研究院陆续开发的 Ti-5321、Ti-1300 等高强高韧钛合金亦是基于“临界钼当量下的多元复合强化”原则^[11]。虽然 Mo 当量是建立在实验基础上的一种经验方法，但是由于理论计算方法在多元体系中的局限性，Mo 当量在多元复杂钛合金设计中仍具有重要指导意义。

1.3 e/a 电子浓度理论

电子浓度 e/a 指合金中单个原子的平均价电子数，是表征合金结构稳定性的重要物理量， e 为价电子数， a 为原子序数。计算公式为： $e/a = \sum N_i F_i$ ，其中 N_i 、 F_i 分别为元素 i 的价电子数和原子分数。在 β 钛合金中， e/a 值可预测 β 相的稳定性、相变类型以及变形方式。随着 e/a 值的增加， β 相的稳定性提高。在低电子浓度 (e/a) 区域， β 相不稳定，淬火析出 α'' 马氏体相，高 e/a 区域淬火形成稳定 β 相；而在 e/a 中间区域，淬火易形成 ω 相。文献[12,13]指出，淬火形成马氏体的临界值 $\langle e/a \rangle_a^m = 4.15 \pm 0.03$ ，而形成 ω 相的临界电子浓度 $\langle e/a \rangle_\omega = 4.13 \pm 0.03$ 。淬火时为了全部得到亚稳 β 相， e/a 的值应大于 4.2，这为高强 β 合金设计提供了另一种思路。中科院金属所杨锐等人^[14]通过复合添加 Nb、Zr、Sn 元素，控制电子浓度在 4.15 的条件下成功开发出高性能 Ti2448 生物医用钛合金。另外， e/a 值还会影响 β 钛合金的变形方式，从而改变合金塑性。当合金 e/a 值介于 4.1~4.2 时，变形方式为 {332} < 113 > 孪晶，当合金 e/a 大于 4.2 (Ti-10Mo-3Fe)，变形方式变为滑移^[13,15]。

1.4 团簇加连接原子模型

董闯课题组^[16-19]在长期关于准晶与金属玻璃近程有序微结构的研究过程中提出了合金相的“团簇+连接原子模型”,其中和基体具有负混合焓的溶质原子位于团簇中心,基体原子位于最邻近及次邻近位置,共同组成配位多面体结构,即“团簇”。与基体具有正混合焓的元素形成连接原子。将多面体团簇按照拓扑规律连接起来,从而形成不同于传统晶体学的结构描述方式[团簇]+(连接原子)_x模型。研究表明,钛合金中溶质原子并非无序分布在晶体阵点上的, Ti-TM(过渡金属)合金中合金原子有团簇化倾向,如 Ti-Mo^[20]。因此该模型也可用于描述 Ti 基固溶体合金的结构^[21,24,25]。目前,该理论已成功用于铜合金、低模量 β 钛合金、高强马氏体不锈钢、不胀钢(invar alloy)、锆合金等一系列固溶体合金成分设计与组织优化中^[22-27]。

原子排列的近程有序性已经通过纳米电子束衍射(NBED)、高分辨透射电镜、同步辐射 XRD、扩展 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)等一系列实验手段得到证实,然而原子团簇的内部结构仍存在很多争议^[28-31]。Sheng 等^[28]在研究团簇结构时发现,体系中同时包含许多种配位多面体类型,但一般是两类多面体占主导。Miracle^[29,32]结合最紧密原子堆垛方法给出团簇结构,并指出团簇的类型不超过 3 种。Du^[33]等人基于原子间作用力常数(IFC)计算提出团簇结构的确定方法。不难看出,团簇结构的确定是团簇+连接原子理论的难点。在 Ti 合金中团簇式的确定一般基于以下原则:(1)最紧密原子堆垛原则,溶质原子位于团簇中心,溶剂原子最紧密排列形成团簇。钛合金一般形成菱形十二面体团簇(CN-14)。如图 2 所示,在 Ti-Mo-Sn-Nb 体系中,红色为 Ti 原子团簇,绿色为 Mo、Sn 等中心原子,蓝色

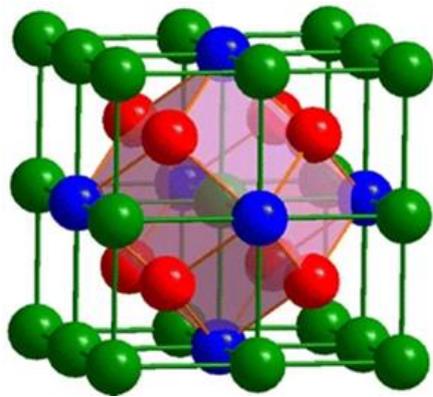


图 2 β 钛合金中的 CN14 团簇结构

Fig.2 CN14 rhombic dodecahedron as the cluster structure in β Ti alloy^[24]

为连接原子 Nb^[24,34]。(2)混合焓最小原则。混合焓越负越易形成团簇,混合焓越正越易形成连接原子^[23,27,33]。在(Ti, Zr)-(Mo, Sn)-Nb 体系低模量 β 钛合金设计中,如表 1 所示, Mo、Sn 与 Ti 具有负的混合焓,易形成中心原子; Nb 与 Ti 具有正的混合焓,易形成连接原子;而 Ti 和 Zr 原子围绕中心原子形成团簇,团簇式可表示为[(Mo, Sn)(Ti, Zr)₁₄]Nb^[31]。文献研究发现^[34],现有低模量 β 合金均满足[团簇]+(连接原子)_x的成分式规律。并且当连接原子由 Ti 变成 Nb 时,合金弹性模量降低;低弹 Zr 替代 Ti 进一步降低了合金的弹性模量, Mo(Ti₁₃Zr)]Nb₂ 合金的弹性模量最低。

2 基于理论计算的合金设计方法

2.1 d 电子理论

d 电子理论是基于 DV-Xα 分子轨道模型(DV-Xα molecular orbital cluster method)的一种第一性原理计算方法。离散变分(DV-Xα)方法本质是对哈特里-福克方程(Hartree-Fock-Slater equation)进行简化与数值处理。其特点是利用 Xα 势替换复杂的电子交换-关联势(exchange-correlation potential),将交换-关联势表示:

$$V_{xc} = -3 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (2)$$

式中, ρ(r)为在半径 r 处的电子密度,参数 α 取值 0.7。结合变分原理、电荷自洽近似等方法简化计算,利用随机抽样法计算重合积分与哈密顿矩阵,利用原子轨道线性组合方法(LCAO)构建分子轨道。Xα 近似也可看作是密度泛函理论科恩-沈方程的另一种表达方式^[35,36]。

经过几十年的发展 d 电子理论已成功应用于镍基高温合金、高 Cr 铁素体钢、β 钛合金、铝合金、耐热镁合金、储氢合金等新材料的开发设计中^[37-39]。该理论在钛合金设计方面的应用最早是由名古屋大学 Morinaga

表 1 几种合金元素的混合焓与弹性模量

Table 1 Mixing enthalpy and Young's modulus E of some alloying elements^[27]

Element	Crystal structure	Atomic radius/nm	Mixing enthalpy/kJ·mol ⁻¹	Young's modulus, E/GPa
Ti	Bcc & hcp	0.146	-	116
Mo	bcc	0.14	-4	329
Nb	bcc	0.147	2	105
Ta	bcc	0.147	1	186
Zr	bcc & hcp	0.16	0	68
Sn	fcc & bct	0.14	-21	50

于 1988 年在第六届国际钛会上提出的^[39]。模型涉及到 2 个重要参数: Md (d-orbital energy), d 轨道电子能量。对钛等过渡金属, 体系的能级主要受 d 轨道电子影响, 其大小随着电负性的增加而降低, 随原子半径的增加而增加; Bo (bond order), 是衡量结合键强度的 1 个参量, 将 2 个原子间电子重合分布 Q_{vv} 称作 Bo。 Q_{vv} 可表示为:

$$Q_{vv} = \sum_i \sum_j C_{ii}^v C_{jj}^{v'} \int \Psi_i^v \Psi_j^{v'} dV \quad (3)$$

式中, $\Psi_i^v, \Psi_j^{v'}$ 分别表示 v 和 v' 原子 i, j 轨道的波函数, C_{ii}^v 和 $C_{jj}^{v'}$ 为表示原子轨道线性组合大小的常数。对于 3d 金属 Bo 值随着原子序数的增加逐渐减小, 4d、5d 金属的 Bo 值略高于 3d 金属。在实际多组元合金中需求出各种合金元素在 β 钛中 Md、Bo 的加权平均值, 即:

$$\overline{Md} = \sum_{i=1}^n X_i \cdot (Md)_i \quad (4)$$

$$\overline{Bo} = \sum_{i=1}^n X_i \cdot (Bo)_i \quad (5)$$

式(4)、式(5)中, X_i 代表 i 元素所占原子分数, $(Md)_i, (Bo)_i$ 分别为 i 元素的 Md、Bo 值。利用已有合金 Md、Bo 值可以绘制 Bo-Md 图。利用 Bo-Md 图可以预测合金 β 相稳定性、弹性性能、变形模式 (slip/twin)、 $\beta/\beta+\omega$ 转变、马氏体转变等。

d 电子理论首先应用于新型低模量 β 钛合金的开发中^[38,40,41]。该类合金的开发思路为: 由于 β 相在钛合金所有相 ($\omega, \alpha'', \alpha'$ 以及 β) 中具有最小模量, 因此低模量合金均为 β 合金。另外, 在 Bo-Md 图中成分点位于 $\beta/\beta+\omega$ 线附近区域的合金具有较低模量。同时, 随着 Bo 值的增加合金的模量降低。所以, 该类合金设计的成分选择主要集中在 $\beta/\beta+\omega$ 线附近较高 Bo 值区域, 选取 Ta、Nb、Hf、Mo、W、Zr 等低 Bo 值元素^[41]。Saito 等人^[42]综合运用 d 电子理论、 e/a 法则并经过冷变得到一种全新合金, 具有超低模量、超高强度与塑性, 后来此类 β 钛合金被称作 gum 金属。合金的变形方式也与 Bo-Md 图密切相关, d 电子理论也可用于预测材料的变形方式, 从而指导 TRIP/TWIP 钛合金设计^[43,44]。最早人们在 Ti-12%Mo(质量分数) (Bo=2.807, Md=2.415) 中发现, 材料在变形时可同时发生应变诱发马氏体相 (transformation induced plasticity, TRIP) 与孪生变形 (twining induced plasticity, TWIP), 如图 3 所示。这一发现开启了 TRIP/TWIP 钛合金研究的先河。根据钛合金 Bo-Md 图, 预测不同成分合金可能的变形方式, 进而指导 TRIP/TWIP 钛合金设计。如图 4 所示, 设计合金成分位于应力诱发孪晶转变与马氏体转变线之间, 得到的亚稳 β 相可在塑性变形中发生 TRIP/TWIP 效应。利用此种方法, 已成功开发出 Ti-9Mo-6W、Ti-15Mo-0.2O、Ti-7Mo-3CrTi-4Al-7Mo-3V-3Cr 等一系列合金^[45-48]。类似于 TRIP 钢, 此类钛

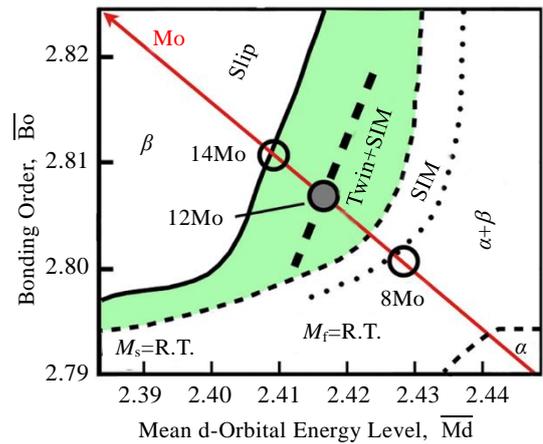


图 3 Ti-12Mo 合金中同时发生应力诱发马氏体与孪晶
Fig.3 Cooccurrence of TRIP and TWIP in Ti-12Mo alloy^[46]

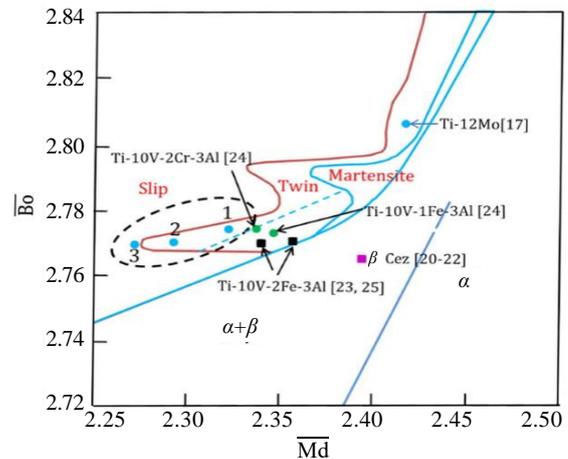


图 4 利用 Bo-Md 图设计 TRIP/TWIP 钛合金^[47]
Fig.4 TRIP/TWIP titanium alloy designed by BO-Md map

合金具有优异的塑性与加工硬化能力, 是目前钛合金开发的热点领域^[47,49]。

d 电子理论在高强钛合金的设计中也有应用^[47,50]。Morinaga 等人^[39]利用 Bo-Md 图设计出高强高韧 Ti-13V-3Cr-2Nb-3Al 合金, 其强度和断裂韧性均优于 Ti-15-3 合金。Zhu 等学者^[50]通过计算 60 多种高强钛合金的 Bo、Md 值并绘制 Bo-Md 图, 成功设计出 Ti-5Al-4Zr-8Mo-7V 合金^[50]。如图 5 所示, 合金成分确定遵循以下原则: 首先, 合金成分位于 $\beta/\alpha+\beta$ 相界面左上区域, 即控制合金 Bo、Md 值分别在 2.76~2.79、2.31~2.41 区间内, 以便获得高强度; 其次, 选取 Ti1023、BT22、Ti-17 以及 Ti7333 合金为目标合金, 控制合金成分在选取的目标合金成分区域内, 即图 5 的蓝色多边形区域内部。此外, 考虑到合金化原则, Zr 元素的添加可同时强化 α 相与 β 基体, Mo、V 可以有效强化 β

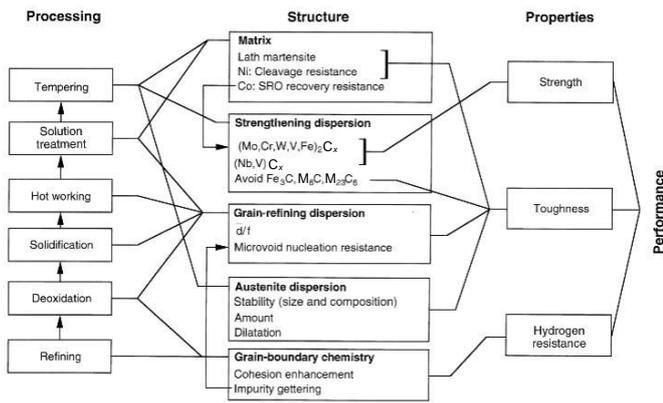


图 6 超高强耐腐蚀马氏体钢 AMS5922 设计流程图

Fig.6 Flow-block system diagram for ultra-high strength corrosion-resistant steels AMS5922^[64]

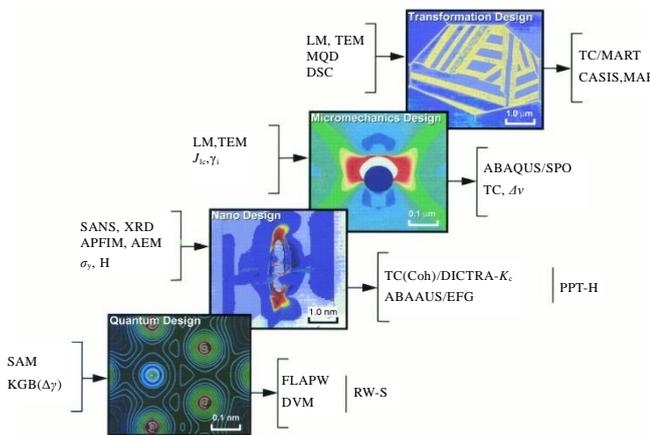


图 7 自下而上的多尺度多层级材料设计(左侧为实验表征方法, 右侧为计算模型与软件平台)

Fig.7 Multiscale hierarchy of interdisciplinary models supporting computational materials design^[56,64]

AEM 等实验手段对其进行表征。计算与试验结合, 实现对时效相的精确描述。结合热力学/动力学计算与强化模型得出最佳时效强化的合金成分与时效工艺; 第 3 层是在微米尺度利用 ABAQUS 有限元软件结合晶体塑性理论模拟合金相界面、晶界等局部力学行为。与光学显微镜(OM)、透射电镜(TEM)等显微组织表征工具结合, 实现材料微观变形、断裂机制模拟。在此基础上给出获得目标力学性能的晶粒尺寸、相含量等显微组织参量; 4、5 层是利用热力学计算模型分析合金的同素异构转变与凝固过程, 以确定获得第 3 步显微组织参量所需合金成分与热处理温度。通过上述自下而上(bottom up)集成计算, 基于纳米时效相析出长大与强化计算、相/晶粒尺度的显微组织模拟与晶体塑性

有限元(CPFEM)计算, 最终获 AMS5922 钢的成分及热处理工艺。集成设计方法大幅降低了合金成分试制、加工热处理工艺摸索产生的试验成本, 同时显著提高了新合金开发周期。文献调研未发现此类集成设计方法成功应用于钛合金的报道。但是有理由相信, 随着钛合金热力学数据库、热扩散数据库的快速发展, 以及 α/β 双塑性相合金强化模型的不断完善, 利用计算机集成设计高性能 β 钛合金将在不久的将来成为现实。

3 总结与展望

本文综述了各种钛合金设计方法, 既包含基于实验经验的 Mo 当量法、e/a 法, 也有基于第一性原理、计算热力学的一些计算方法。计算模型可以看作是在不同尺度下揭示那些看似不同甚至不相关特征之间内在联系的一种工具, 是利用基础理论建立合金成分与性能之间关系的桥梁。然而, 计算模型也是有局限性的, 其正确性仍需要实验结果的有力证明。对钛合金设计而言, 仍需在以下方面进行深入研究:

- 1) 需要对基于第一性原理、计算热力学建立的理论模型以及相关数据库进行完善与优化, 提高模型计算精度。
- 2) 将不同尺度的计算模型进行筛选与集成, 形成合金的多层级设计系统, 从而建立合金成分、加工工艺-显微组织-强度、塑性三者之间关系的精确描述方法。
- 3) 在不同尺度模型计算的同时, 需结合 SANS、SEM、TEM、DSC 等分析检测手段来验证计算结果。

随着上述三方面研究的不断深入, 钛合金材料的设计不久便会从传统的经验试错方法发展为基于多尺度计算模型的集成设计新方法。

参考文献 References

[1] Zhang Zhu(张 翥), Hui Songxiao(惠松晓), Liu Wei(刘 伟) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2006, 30(2): 221

[2] Huang Chaowen(黄朝文), Ge Peng(葛 鹏), Zhao Yongqing(赵永庆) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(1): 775

[3] Zhang Jinyong(张金勇), Chen Guanfang(陈冠方), Zhang Shuai(张 帅) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(1): 370

[4] Ge Peng(葛 鹏), Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周 廉) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(5): 790

[5] Zhang Wangfeng(张旺峰), Huang Xu(黄 旭), Li Xingwu(李

- 兴无) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2005, 19(3): 1
- [6] Kohn W, Sham L J. *Physical Review*[J], 1965, 140(4): 1133
- [7] Liu Zikui. *JOM*[J], 2009, 61(10): 18
- [8] Luo A A. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2015, 50: 6
- [9] Lütjering G, Williams J C. *Titanium (Second Edition)*[M]. New York: Springer, 2007: 28
- [10] Ge Peng(葛鹏), Zhao Yongqing(赵永庆), Zhou Lian(周廉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2004, 33(9): 970
- [11] Ren L, Xiao W L, Chang H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 711: 553
- [12] Collings E W. *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*[M]. OH: Metals Park, 1984: 278
- [13] Min X H, Emura S, Nishimura T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(21): 5499
- [14] Yang Rui(杨锐), Hao Yulin(郝玉琳). *Advanced Materials Industry*(新材料产业)[J], 2009(6): 10
- [15] Min X H, Emura S, Sekido N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(10): 2693
- [16] Wang Z R, Qiang J B, Wang Y M *et al. Acta Materialia*[J], 2016, 111(1): 366
- [17] Han G, Qiang J B, Li F W *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59(15): 5917
- [18] Wang Q, Wang Y M, Qiang J B *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12(10-11): 1229
- [19] Wang Z J, Dong D D, Zhang S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 654: 340
- [20] Hu Qingmiao(胡青苗), Xu Dongsheng(徐东生), Li Dong(李东) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2002, 38: 562
- [21] Hao Chuanpu(郝传璞), Wang Qing(王清), Ma Rentao(马仁涛) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2011, 60(11): 484
- [22] Zhang J, Wang Q, Wang Y M *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 505(1): 179
- [23] Hong H L, Wang Q, Dong C *et al. Scientific Reports*[J], 2014, 4(2): 7065
- [24] Pang C, Wang Q, Zhang R Q *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 626: 369
- [25] Zhang C, Tian H, Hao C *et al. Journal of Materials Science*[J], 2013, 48(8): 3138
- [26] Li B Z, Wang Q, Wang Y M *et al. Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2012, 43: 544
- [27] Wang Q, Ji C J, Wang Y M *et al. Metallurgical & Materials Transactions A*[J], 2013, 44(4): 1872
- [28] Sheng H W, Luo W K, Alamgir F M *et al. Nature*[J], 2006, 439(7075): 419
- [29] Miracle D B. *Nature Materials*[J], 2004, 3(10): 697
- [30] Fujita T, Guan P F, Hirata A *et al. Nature Materials*[J], 2010, 10(1): 28
- [31] Saida J, Matsushita M, Inoue A. *Applied Physics Letters*[J], 2001, 79(3): 412
- [32] Miracle D B, Sanders W S, Senkov O N. *Philosophical Magazine*[J], 2003, 83(20): 2049
- [33] Du J L, Wen B, Melnik R *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 75: 113
- [34] Dong Chuang(董闯), Qiang Jianbing(羌建兵), Yuan Liang(袁亮) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2011, 21(10): 2502
- [35] Tomohiko Ishii, Hisanobu Wakita, Yang-Soo Kim. *The DV-Xa Molecular-Orbital Calculation Method* [M]. Switzerland: Springer, 2015
- [36] Laheurte P, Primab F, Eberhardt A *et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2010, 3(8): 565
- [37] Morinaga M, Murata Y, Yukawa H. *Materials Science Forum* [J], 2005, 475-499: 3099
- [38] Kuroda D, Niinomi M, Morinaga M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 1998, 243(1-2): 244
- [39] Morinaga M, Yukawa N, Maya T *et al. Proceeding of 6th World Conference on Titanium*[C]. Pittsburgh: Materials Research Society, 1988
- [40] Abdel-Hady M, Hinoshita K, Morinaga M. *Scripta Materialia* [J], 2006, 55(5): 477
- [41] Abdel-Hady M, Hinoshita K, Fuwa H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 480(1-2): 167
- [42] Saito T, Furuta T, Hwang J H *et al. Science*[J], 2003, 300(5618): 464
- [43] Ahmed M, Wexler D, Casillas G *et al. Acta Materialia*[J], 2015, 84: 124
- [44] Sadeghpour S, Abbasi S M, Morakabati M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 650(2): 22
- [45] Sun F, Zhang J Y, Marteleur M *et al. Acta Materialia*[J], 2013, 61(17): 6406
- [46] Marteleur M, Sun F, Gloriant T *et al. Scripta Materialia*[J], 2012, 66(10): 749
- [47] Liliensten L, Danard Y, Poulain R *et al. Materialia*[J], 2020, 12: 100700
- [48] Oh J M, Park C H, Yeom J T *et al. Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2020, 772: 138 813
- [49] Fu Y, Xiao W L, Kent D *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 187: 285
- [50] Zhu W G, Lei J, Tan C S *et al. Materials & Design*[J], 2019, 168: 107 640
- [51] Zhu W G, Lei J, Zhang Z X *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 762: 138 086
- [52] Zhu W G, Lei J, Su B *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 782: 139 248
- [53] Zhu W G, Tan C S, Xiao R Y *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2020, 57: 188
- [54] Cha S C, Hong S H, Kim I *et al. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2016, 54: 165
- [55] Cha S C, Hong S H, Kim M Y *et al. CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2016, 54: 172
- [56] Olson G B. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 771
- [57] Avraham S, Maoz Y, Bamberger M. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2007, 31(4): 515
- [58] Ghosh G, Olson G B. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(10): 3281
- [59] Crudden D J, Mottura A, Warnken N *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 75: 356
- [60] Lu X G, Li C H, Chen L Y *et al. Materials Chemistry & Physics*[J], 2011, 129(3): 718
- [61] Chen L Y, Qiu A T, Liu L J *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2011, 509(5): 1936
- [62] Yan J Y, Olson G B. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2016, 673: 441
- [63] Yan J Y, Olson J B. *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*[J], 2016, 52: 152
- [64] Olson G B. *Science*[J], 1997, 277(5330): 1237
- [65] Ghosh G, Walle A V D, Asta M. *Acta Materialia*[J], 2008, 56(13): 3202
- [66] Olson G B. *Scripta Materialia*[J], 2014, 70: 1
- [67] Olson G B, Kuehmann C J. *Scripta Materialia*[J], 2014, 70: 25

Research Progress of β Titanium Alloy Design—From Empirical Methodology to Integrated Calculation

Zhu Wenguang^{1,4}, Xin Shewei², Wu Di³, Chen Wei⁴, Zhang Conghui¹

(1. School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China)

(4. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: In recent years, material design approach is being changed from trial and error experiments to integrated calculation based on computational models in synergy with the rapid development of materials genome initiative (MGI) and integrated computational materials engineering (ICME). High specific strength, outstanding corrosion resistance and good fatigue properties make titanium alloys widely used as structural material for aerospace and implants for biomedical area. This paper reviews the development history and alloying methodology of β titanium alloys. The near β alloys with addition of multi elements such as Al, Zr, Sn, Mo, V, Cr and Fe is becoming more and more attractive. Several design approaches were summarized in this paper, including Mo equivalent method, e/a method and “cluster-plus-glue-atom” model based on empirical methodology, and some method based on computational thermodynamics or first principles. Finally, the integrated calculation model of computational design used for hierarchically structured materials was discussed in detail and the potential application of this approach in titanium alloy design was analyzed.

Key words: titanium alloy design; Mo equivalent method; cluster-plus-glue atom model; Bo-Md map; integrated computational materials engineering (ICME)

Corresponding author: Zhang Conghui, Ph. D., Professor, School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: jiandazhang2010@hotmail.com