

Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系中 bcc 相互扩散系数的实验测定及动力学计算

王翠萍, 罗奕胜, 卢勇, 韩佳甲, 郭毅慧, 柳玉恒, 刘兴军*

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过制备 Ti/Ti-7%Sn、Ti/Ti-9%Sn 和 Ti/Ti-6%Ni 扩散偶(7%, 9%, 6%均为原子分数), 利用 EPMA(electron probe micro-analyzer)技术测定了扩散偶的摩尔分数-距离曲线, 根据摩尔分数-距离曲线用 Den Broeder 方法计算了 Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系中 bcc 相在 1 273, 1 373 和 1 473 K 下的互扩散系数. 利用 DICTRA (diffusion controlled transformation)软件分别优化了 Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系中 bcc 相的扩散迁移率参数, 计算结果和实验数据取得了良好的一致性. 运用优化得到的扩散迁移率参数计算了扩散偶的摩尔分数-距离曲线, 通过计算结果和实验数据比较表明, 所优化的扩散迁移率参数具有良好的准确性与有效性.

关键词: Ti-Sn 二元系; Ti-Ni 二元系; 扩散偶; 扩散系数; 扩散迁移率参数; DICTRA

中图分类号: TG 111. 6

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2017)01-0025-08

Ti 基合金由于具有比强度高、耐腐蚀性能好及优异的生物相容性等优点, 在医学、航空航天和电子等领域得到了广泛的应用^[1-4]. 为了满足 Ti 基合金的加工和使用性能, 需要在其中添加多种不同的合金元素, 例如: Ti 基合金中添加少量的 Sn 元素可以提高其耐蚀性及生物相容性^[5]; Ti-Ni 基形状记忆合金因其具有良好的强度和塑性, 作为实用型功能材料在生活中得到了广泛的应用^[6-7]. 合金中的许多热处理工艺和相变均与合金元素的扩散行为密不可分, 因此有必要对合金的扩散过程进行实验分析和理论模拟, 进而为 Ti 基合金材料的开发提供理论基础.

近年来, 随着计算材料学的迅速发展, 动力学计算作为一种材料设计手段, 已逐渐成为研究合金体系扩散的有力工具^[8]. DICTRA (diffusion controlled transformation)软件是目前最常用的扩散动力学模拟软件, 它是基于 CALPHAD (calculation of phase diagram)方法, 在实验数据的基础上, 结合相关的热力学参数, 优化与计算合金体系的扩散迁移率参数, 并以此建立动力学数据库, 为新材料的开发提供理论指导.

然而, 目前由于缺乏相关的扩散实验数据, Ti 基合金扩散动力学数据库还很不完善^[9-16].

Askill 等^[17]利用 Sn 的同位素 Sn^{113} 和切片技术测定了 1 226~1 868 K 温度范围内 Sn 在 bcc-Ti 中的杂质扩散系数. Iijima 等^[18]通过制备 Ti/Ti-1.65% Sn (1.65%为原子分数)扩散偶, 利用 EPMA (electron probe micro-analyzer)技术和 Matano 方法, 研究了在 1 173~1 823 K 温度范围内 Ti-Sn 合金中 bcc 相的互扩散系数, 并通过外推法得到了 Sn 在 bcc-Ti 中的杂质扩散系数. Iijima 等^[18]得到的杂质扩散系数和 Askill 等^[17]的结果一致, 且其杂质扩散系数和温度的关系都是非线性的 Arrhenius 曲线. Araki 等^[19]利用 Ti/Ti-4.9%Sn (4.9%为原子分数)扩散偶, 测出了在 1 223 K 温度时不同压力下的互扩散系数. Wang 等^[16]利用 CALPHAD 方法, 对 Ti-Sn 二元系中 bcc 相的扩散动力学参数进行了计算. 但该研究存在一定局限性: 1) 由于 bcc-Ti 的自扩散系数是非线性的 Arrhenius 曲线^[20], Wang 等^[16]的优化参数直接采用 Liu 等^[12]的计算结果, 得到的自扩散系数是线性的 Arrhenius 曲

收稿日期: 2016-04-18 录用日期: 2016-05-16

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51301146); 国家国际科技合作专项(2014DFA53040)

* 通信作者: lxj@xmu.edu.cn

引文格式: 王翠萍, 罗奕胜, 卢勇, 等. Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系中 bcc 相互扩散系数的实验测定及动力学计算[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2017, 56(1): 25-32.

Citation: WANG C P, LUO Y S, LU Y, et al. Measurement of interdiffusivities and calculation of kinetics in bcc Ti-Sn and Ti-Ni binary systems[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2017, 56(1): 25-32. (in Chinese)



线,不符合实际的物理意义;2) Wang 等^[16]评估时采用的互扩散系数实验值大多是在 bcc 相中 Sn 含量较小的区域(0~1.5%Sn(原子分数))测得的,而在 Sn 含量较高区域没有足够的实验数据进行验证.

Gibbs 等^[21]和 Peart 等^[22]采用切片技术,以 Ni⁶³为示踪元素分别测定了 1 220~1 911 K 和 1 209~1 511 K 温度范围内 Ni 在 bcc-Ti 中的杂质扩散系数,且杂质扩散系数与温度的关系均为非线性的 Arrhenius 曲线. Ti-Ni 体系中 bcc 相的互扩散系数的实验信息报道极少,只有 Shevchuk 等^[23]利用扩散偶实验和 Matano-Boltzmann 方法,测定了在 1 173, 1 323 和 1 523 K 时 Ti-Ni 合金中 bcc 相的互扩散系数. 同时, Shevchuk 等^[23]还利用 Hall 计算方法得到了该体系中 Ni 在 bcc-Ti 中的杂质扩散系数,但其所得结果与文献^[21-22]信息有较大的差距. 另外,到目前为止,关于 Ti-Ni 二元系中 bcc 相的扩散迁移率参数的优化与计算还未见研究报道.

本研究通过制备 Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系的扩散偶,获取互扩散的实验数据,并基于本研究获得的实验结果和文献中报道的合理实验信息,利用 DICTRA 软件对这 2 个二元系中 bcc 相的扩散迁移率参数进行优化,进一步完善 Ti 基合金的动力学数据库.

1 实验方法及扩散动力学模型

1.1 实验方法

1.1.1 扩散偶的制备及成分分析

本实验选用纯元素 Ti、Sn 和 Ni 为原材料(纯度均为 99.9%),经过多次真空熔炼制备出 Ti-7%Sn、Ti-9%Sn 及 Ti-6%Ni 合金纽扣锭(其中 7%、9% 和 6% 均为原子分数).为了消除熔炼时凝固过程产生的成分偏析及避免晶界对扩散过程的影响,本研究参照文献^[18-19]的均匀化退火工艺,将 Ti 块和熔炼得到的纽扣锭切成小块后封入石英管中,充入一定量的 Ar,将其置于 1 200 °C 井式炉内均匀化热处理 2 d. 再将热处理后的 Ti 块及合金块用线切割机切成 4 mm×4 mm×8 mm 的试样,并对扩散面(4 mm×8 mm)进行研磨抛光处理,以确保表面平整光洁.最后用 Mo 丝将长方体合金块和纯 Ti 块捆绑制备成扩散偶,封入 Ar 气氛的石英管中,置于适当的温度下进行扩散退火.参照文献^[19,23]中扩散偶的热处理工艺,本研究设置的 Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系的扩散温度和扩散时间如表 1 所示.扩散退火结束后,对样品进

行冰水淬火处理,取出扩散偶样品,然后将其中一个与扩散面垂直的平面进行研磨、抛光处理,再用 EPMA(JXA-8100, JEOL, 日本,加速电压和电流分别为 20 kV 和 10 nA)测出其扩散区域的摩尔分数-距离数值.

表 1 Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系扩散偶的热处理工艺
Tab. 1 Process of heat treatment in Ti-Sn and Ti-Ni diffusion couples

扩散偶样品	退火温度/K	退火时间/h
Ti/Ti-7%Sn	1 273	168
Ti/Ti-7%Sn	1 373	24
Ti/Ti-9%Sn	1 473	8
Ti/Ti-6%Ni	1 273	14
Ti/Ti-6%Ni	1 373	6
Ti/Ti-6%Ni	1 473	4

1.1.2 互扩散系数的计算方法

基于扩散偶的摩尔分数-距离曲线,利用 Den Broeder 方法^[24]可以计算出互扩散系数. Den Broeder 方法是对 Boltzmanm-Matano 模型^[25]修正后得到的.与 Boltzmanm-Matano 算法相比,该方法避免了求 Matano 面造成的误差,同时也考虑了扩散体系的摩尔体积(V_m)的变化.在元素摩尔分数为 c^* 时,互扩散系数 \tilde{D} 可由式(1)得到:

$$\tilde{D}(c^*) = \frac{V_m^*}{2t \left(\frac{dc}{dx} \right) \Big|_{x^*}} \left[\frac{c_{max} - c^*}{c_{max} - c_{min}} \int_{-\infty}^{x^*} \frac{c - c_{min}}{V_m(c)} dx + \frac{c^* - c_{min}}{c_{max} - c_{min}} \int_{x^*}^{+\infty} \frac{c_{max} - c}{V_m(c)} dx \right]. \quad (1)$$

其中: c_{min} 和 c_{max} 分别是扩散元素的摩尔分数极限值; t 是扩散时间, s; x^* 是摩尔分数 c^* 所对应的位置; $V_m(c)$ 是扩散体系的摩尔体积,计算公式为

$$V_m(c_X) = N_0 \left[c_X \frac{a_X^3}{2} + (1 - c_X) \frac{a_{Ti}^3}{2} \right]. \quad (2)$$

其中: N_0 为阿伏伽德罗常数; c_X 为元素 X 的摩尔分数; a_X 和 a_{Ti} 分别为 bcc 结构的 X 和 Ti 元素的晶格常数, cm. 对于 Ti-X(X=Sn, Ni)二元系,简化后,可得:

$$V_m(c_{Sn}) = 0.301 \text{ 1} [c_{Sn} a_{Sn}^3 + (1 - c_{Sn}) a_{Ti}^3], \quad (3)$$

$$V_m(c_{Ni}) = 0.301 \text{ 1} [c_{Ni} a_{Ni}^3 + (1 - c_{Ni}) a_{Ti}^3], \quad (4)$$

其中 bcc 结构的 Sn、Ni 和 Ti 元素的晶格参数 a_{Sn} 、 a_{Ni} 和 a_{Ti} 可从文献^[26-27]中获得.

1.2 扩散动力学模型

1.2.1 原子迁移率和扩散系数

根据菲克第一定律,扩散组元 k 的时空演化方程可以表示为

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \nabla \cdot J_k = 0, \quad (5)$$

其中 c_k 为组元 k 的浓度, t 为扩散时间. Onsager^[28] 在非克定律基础上提出多组元系统中组元的扩散通量 J_k , 可描述为

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \nabla c_j, \quad (6)$$

其中 D_{kj}^n 为化学扩散系数, 总和是 $(n-1)$ 个独立成分的加和, 同时第 n 个独立成分作为溶剂. 在置换固溶体相中, D_{kj}^n ^[29-30] 可以表示为

$$D_{kj}^n = \sum_i (\delta_{ik} - x_k) x_i M_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu_i}{\partial x_n} \right), \quad (7)$$

其中 δ_{ik} 是 Kronecker 符号(如果 $i=k$ 则 $\delta_{ik}=1$, 否则 $\delta_{ik}=0$), x_i 是组元 i 的摩尔分数, μ_i 是组元 i 的化学势, M_i 是与成分有关的原子迁移率参数.

基于绝对反应速率理论, 组元 i 的迁移率参数 M_i 可以分为两部分, 一部分是指前因子 M_i^0 , 另一部分是激活能 Q_i . 根据 Jönsson^[29,31] 的理论, M_i 可以表示为:

$$M_i = {}^{\text{mg}}\Omega \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{RT \ln M_i^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-Q_i}{RT}\right), \quad (8)$$

$${}^{\text{mg}}\Omega = \exp(6\alpha\xi) \exp\left(\frac{-\alpha\xi Q_i}{RT}\right), \quad (9)$$

其中, R 为气体常数, T 为温度, ${}^{\text{mg}}\Omega$ 为磁性对扩散的影响因子, ξ 为磁有序度 ($0 < \xi < 1$), α 为磁性因子常数, M_i^0 和 Q_i 都是与温度、成分和压力有关的因子. 由于 Ti-Sn 和 Ti-Ni 合金中 bcc 相没有磁性, 所以 $\alpha=0$, 即 ${}^{\text{mg}}\Omega=1$. 将 $RT \ln M_i^0$ 和 Q_i 合并为一个参数 $\Delta G_i^\ddagger = RT \ln(M_i^0) - Q_i$, 则式(8)可简化为

$$M_i = \frac{1}{RT} \exp\left(\frac{\Delta G_i^\ddagger}{RT}\right). \quad (10)$$

类似于唯象的 CALPHAD 方法, Andersson 等^[30] 将参数 ΔG_i^\ddagger 假设为一个成分的函数, 可以表示为一个 Redlich-Kister 多项式^[32]. 对于二元合金系,

$$\Delta G_i^\ddagger = x_A \Delta G_i^A + x_B \Delta G_i^B + x_A x_B \sum_{j=0}^n \Delta^{(j)} G_i^{A,B} (x_A - x_B)^j, \quad (11)$$

其中, ΔG_i^A 和 ΔG_i^B 分别表示纯组元 A 和 B 的 ΔG_i^\ddagger 值, 也表示成分空间上的端点值, 而 $\Delta^{(j)} G_i^{A,B}$ 是 A 和 B 之间的相互作用项.

1.2.2 亚稳相的自扩散系数

由于纯组元 Sn 和 Ni 的 bcc 相是亚稳结构, 因此很难用实验方法测定其自扩散系数. 本研究采用 Askill 半经验公式^[33] 计算亚稳结构相中的自扩散系数. 根据 Askill 半经验公式^[33], 纯组元的扩散激活能 Q_i 和指前因子 M_i^0 可由下式给出:

$$Q_i = RT_m (K + 1.5V), \quad (12)$$

$$M_i^0 = \frac{Q_i a^2}{N_0 h}. \quad (13)$$

其中: K 是结构因子, 在 bcc 相中, K 值取 13; h 是普朗克常量; a 是晶格常数, 数值可由文献^[26] 获得; T_m 是熔点, 可利用 Thermo-Calc 软件的 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) 热力学数据库^[34] 计算得到; V 是化合价, 本研究利用本课题组对大部分元素在亚稳和稳定结构下化合价的计算经验获得^[35].

2 结果与讨论

2.1 互扩散系数的计算结果

本研究对 EPMA 线分析得到的摩尔分数-距离数值进行最小二乘拟合, 得到的摩尔分数-距离曲线如图 1 所示. 基于拟合得到的曲线方程及式(1)~(4), 可求出 Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系在 1 273~1 473 K 温度范围内的互扩散系数, 其结果如图 2 所示.

由图 2(a) 可知, 在同一温度下, Ti-Sn 二元系中 bcc 相的互扩散系数随着 Sn 摩尔分数的增加而增大. 这种趋势在 1 373 和 1 473 K 下比较明显, 而在 1 273 K 下, 随着 Sn 摩尔分数的增加, 其互扩散系数的增加幅度相对较小. 可以看出, 本研究的实验值与文献^[18] 的实验值有较好的一致性, 证明了本研究所得互扩散系数的可靠性. 由图 2(b) 可以看出, 在同一温度时, 随着 Ni 摩尔分数的增加, Ti-Ni 二元系中 bcc 相的互扩散系数并没有多大变化, 整体上趋于平缓; 同时, 随着温度的增加, 互扩散系数增大.

2.2 扩散迁移率参数的优化与计算

2.2.1 Ti-Sn 二元系

扩散迁移率参数的优化与计算需要合理的热力学参数作为基础. Yin 等^[36] 利用 CALPHAD 方法, 对 Ti-Sn 二元系的相图进行了热力学优化与计算. 本研究利用 Yin 等^[36] 优化的热力学参数及 DICTRA 软件的 Parrot 模块, 对 Ti-Sn 二元系中 bcc 相的扩散迁移率参数进行了优化. 对于 bcc-Ti 的自扩散迁移率参数, Chen 等^[10] 的计算结果很好地反映了非线性的

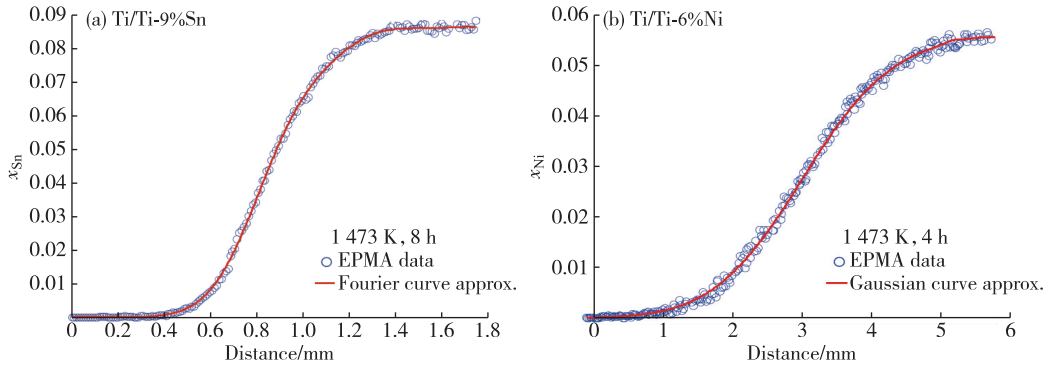


图 1 不同扩散偶在 1 473 K 时保温不同时间的摩尔分数-距离曲线

Fig. 1 Mole fraction profile for different diffusion couple annealed at 1 473 K at different time

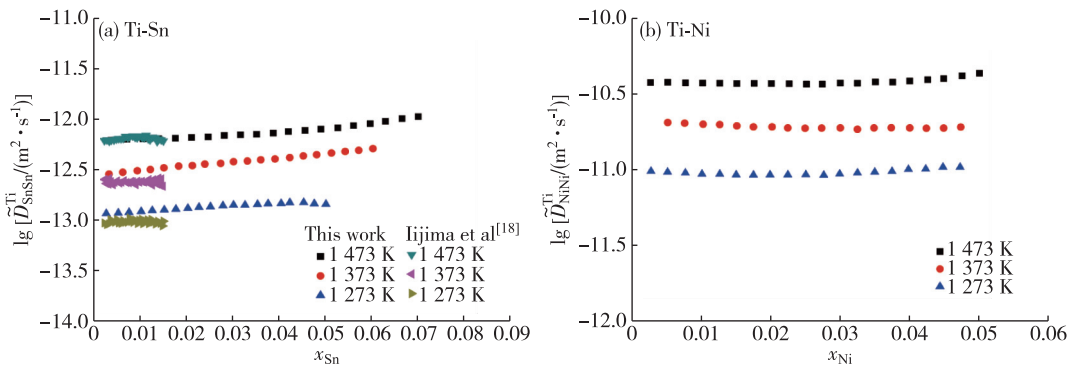


图 2 本研究实验获得的互扩散系数与摩尔分数的关系曲线

Fig. 2 Mole fraction dependence of interdiffusion coefficients determined in the present work

Arrhenius 曲线,因此本研究直接采用 Chen 等^[10]的优化参数;Sn 的 bcc 相为亚稳相,其自扩散迁移率参数利用 Askill 半经验公式(12)和(13)获得;Sn 在 bcc-Ti 的杂质扩散迁移率采用 Neumann 等^[37]的计算结果;由于缺乏实验数据,本研究假设 Ti 在 bcc-Sn 的杂质扩散迁移率参数等于 bcc-Sn 的自扩散迁移率参数,这种假设在动力学参数评估中经常使用^[16,38-39].基于 Iijima 等^[18]和 Araki 等^[19]报道的实验信息及本研究获得的实验数据,对 Ti-Sn 二元系的互扩散迁移率参数进行了优化与计算,所获得的扩散迁移率参数如表 2 所示.

图 3(a)和(b)是计算的 Ti-Sn 二元系中 bcc 相在不同温度下互扩散系数与 Sn 摩尔分数的关系曲线.从图中可以看出,计算结果与 Iijima 等^[18]、Araki 等^[19]和本研究的实验数据取得了较好的一致性.

图 4(a)~(d)是计算的扩散偶在不同温度和不同保温时间下的摩尔分数-距离曲线图.由图可知,计算结果与本研究及 Araki 等^[19]的实验结果取得了良好的一致性.这进一步验证了本研究中优化获得的 Ti-Sn 二元系的扩散迁移率参数的准确性.

表 2 Ti-Sn 二元系中 bcc 相的扩散迁移率参数

Tab. 2 Diffusion mobility parameters of the bcc Ti-Sn binary system

参数	关系式	参考文献
Ti 的迁移率	$\Delta G_{Ti}^Ti = RT \ln [5.91E-5 \exp(-237\ 000/(RT)) + 1.47E-8 \exp(-121\ 000/(RT))]$	[10]
	$\Delta G_{Sn}^{Sn} = -52\ 812.26 - 90.15T$	本研究
	$\Delta^0 G_{Ti}^{Ti,Sn} = -15\ 414.15 - 378.92T$	本研究
	$\Delta^1 G_{Ti}^{Ti,Sn} = -553\ 753.27$	本研究
Sn 的迁移率	$\Delta G_{Sn}^{Sn} = -52\ 812.26 - 90.15T$	本研究
	$\Delta G_{Sn}^{Ti} = 29\ 211.57 - 1\ 150.46T + 123.05T \ln T$	[37]
	$\Delta^0 G_{Sn}^{Sn,Ti} = 972\ 089.94 - 46.04T$	本研究
	$\Delta^1 G_{Sn}^{Sn,Ti} = 1\ 446\ 153.77$	本研究

注:ΔG 单位为 J/mol, T 单位为 K,下同.

2.2.2 Ti-Ni 二元系

De Keyzer 等^[40]采用 CALPHAD 方法,对 Ti-Ni

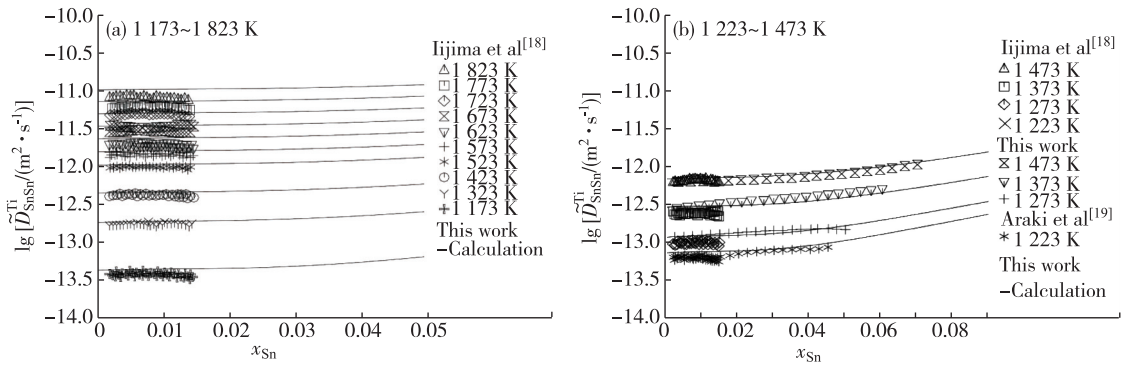


图 3 计算的 Ti-Sn 合金中 bcc 相在不同温度下互扩散系数与 Sn 摩尔分数的关系曲线

Fig. 3 Calculated interdiffusion coefficients in bcc Ti-Sn alloy dependence on the mole fraction of Sn at different temperature

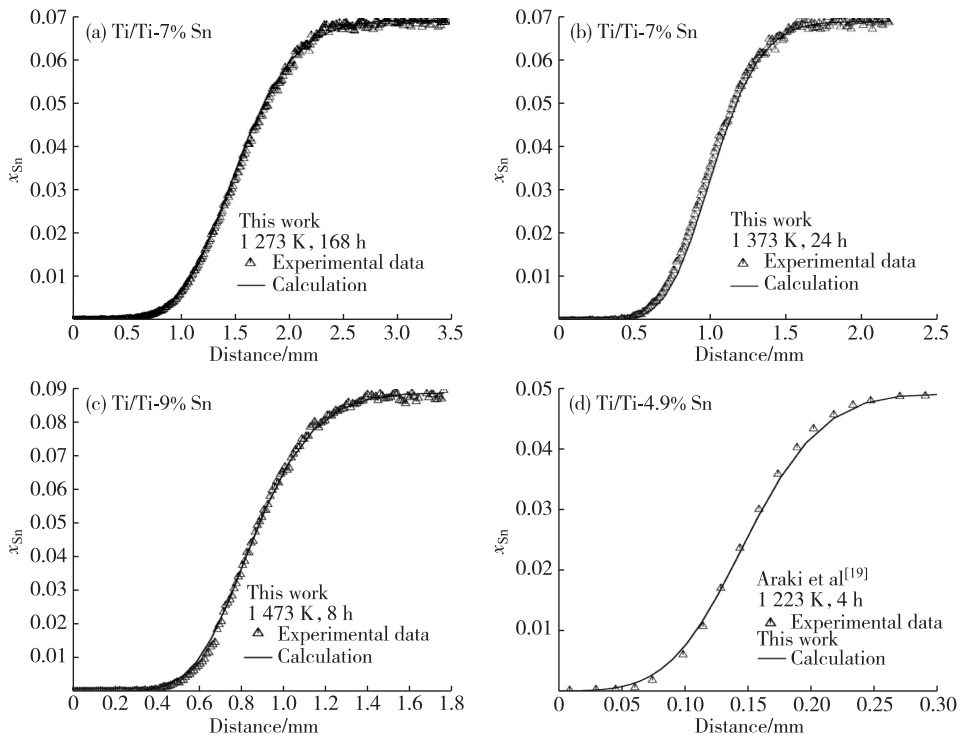


图 4 计算的扩散偶在不同温度和不同保温时间下的摩尔分数-距离曲线

Fig. 4 Calculated mole fraction profile for diffusion couple annealed at different temperature and time

二元系的相图进行了热力学优化与计算.本研究利用 De Keyzer 等^[40]优化的热力学参数及 DICTRA 软件的 Parrot 模块,对 Ti-Ni 二元系扩散迁移率参数进行了优化.由于 bcc-Ni 是亚稳结构,Ni 在 bcc 相中的自扩散迁移率参数根据式(12)和(13)获得.Ni 在 bcc-Ti 的杂质扩散迁移率参数利用 Gibbs 等^[21]的计算结果.由于缺乏实验信息,本研究假定 Ti 在 bcc-Ni 中的杂质扩散迁移率参数等于 bcc-Ni 的自扩散迁移率参数.基于 Shevchuk^[23]报道的实验信息及本研究获得的实验数据,对 Ti-Ni 二元系的互扩散迁移率参数进行了

优化与计算,具体的扩散迁移率参数如表 3 所示.

图 5(a)和(b)是计算的不同温度时 Ti-Ni 二元系中 bcc 相的互扩散系数与 Ni 摩尔分数之间的关系曲线.从图 5(a)可以看出,计算的互扩散系数与本研究的实验数据符合良好.从图 5(b)可以看出,在 1 523 K 计算的互扩散系数与 Shevchuk^[23]的实验结果符合较好,但在 1 173 和 1 323 K 下计算值略小于 Shevchuk^[23]测定的结果,其原因可能是在 Shevchuk^[23]实验中,合金均匀化热处理时间过短造成晶粒较小,晶界较多.由文献^[41]可知,晶界对原子的扩散有促进作用,因此,

表 3 Ti-Ni 二元系中 bcc 相的扩散迁移率参数

Tab. 3 Diffusion mobility parameters of the bcc Ti-Ni binary system

参数	关系式	参考文献
Ti 的迁移率	$\Delta G_{Ti}^{Ti} = RT \ln [5.91E-5 \exp(-237\,000/(RT)) + 1.47E-8 \exp(-121\,000/(RT))]$	[10]
	$\Delta G_{Ni}^{Ni} = -183\,116.49 - 85.07T$	本研究
	$\Delta^0 G_{Ti-Ni}^{Ti-Ni} = -4\,526.15$	本研究
Ni 的迁移率	$\Delta G_{Ni}^{Ni} = -183\,116.49 - 85.07T$	本研究
	$\Delta G_{Ti}^{Ti} = RT \ln [2.0E-4 \exp(-219\,757/(RT)) + 9.2E-7 \exp(-123\,901/(RT))]$	[21]
	$\Delta^0 G_{Ni-Ti}^{Ni-Ti} = 56\,168.53$	本研究

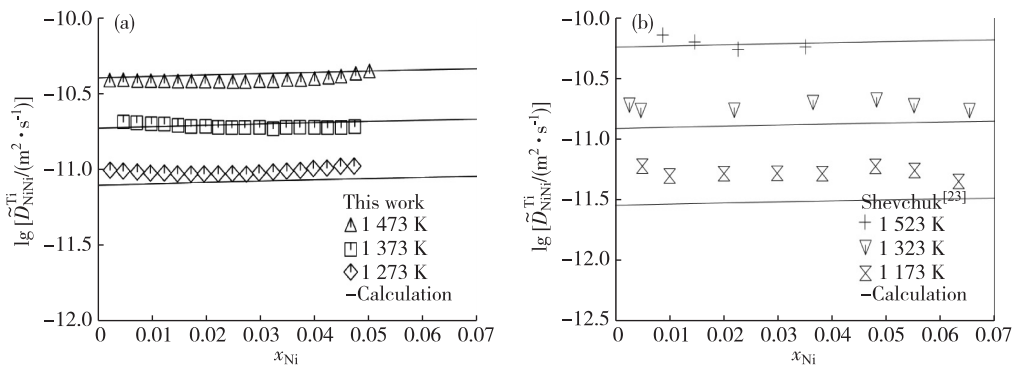
当扩散偶在 1 173 和 1 323 K 这 2 个相对较低温度下扩散时,相对于体扩散,晶界扩散在整个扩散过程中占据较大的比例,因而加快了该体系的互扩散速率.此外,文献[42]的计算结果也出现类似的现象.

为了进一步证实迁移率参数的合理性,本研究利

用表 3 中的扩散迁移率参数计算了 Ti/Ti-6%Ni 扩散偶在 1 273, 1 373 和 1 473 K 下分别保温 14, 6 和 4 h 的摩尔分数-距离曲线,计算结果和实验数据如图 6 所示,可以看出,二者取得良好的一致性.

3 结论

本研究通过制备 Ti/Ti-7%Sn、Ti/Ti-9%Sn 及 Ti/Ti-6%Ni 扩散偶,利用 EPMA 技术和 Den Broder 方法,测定了 Ti-Sn 和 Ti-Ni 二元系中 bcc 相在 1 273, 1 373 和 1 473 K 下的互扩散系数.并基于文献报道的扩散实验信息和本研究获得的实验数据,利用 DICTRA 软件对以上二元系中 bcc 相的扩散迁移率参数进行了优化与计算,计算结果和实验数据取得了良好的一致性.同时根据优化的扩散迁移率参数计算了扩散偶的摩尔分数-距离曲线,其计算结果与实验数据符合良好,进一步验证了优化的扩散迁移率参数的准确性和有效性.



(a) 1 273, 1 373 和 1 473 K; (b) 1 173, 1 323 和 1 523 K.

图 5 计算的 Ti-Ni 合金中 bcc 相在不同温度时的互扩散系数与 Ni 摩尔分数之间的关系曲线

Fig. 5 Calculated interdiffusion coefficients in bcc Ti-Ni alloy dependence on the mole fraction of Ni at different temperatures

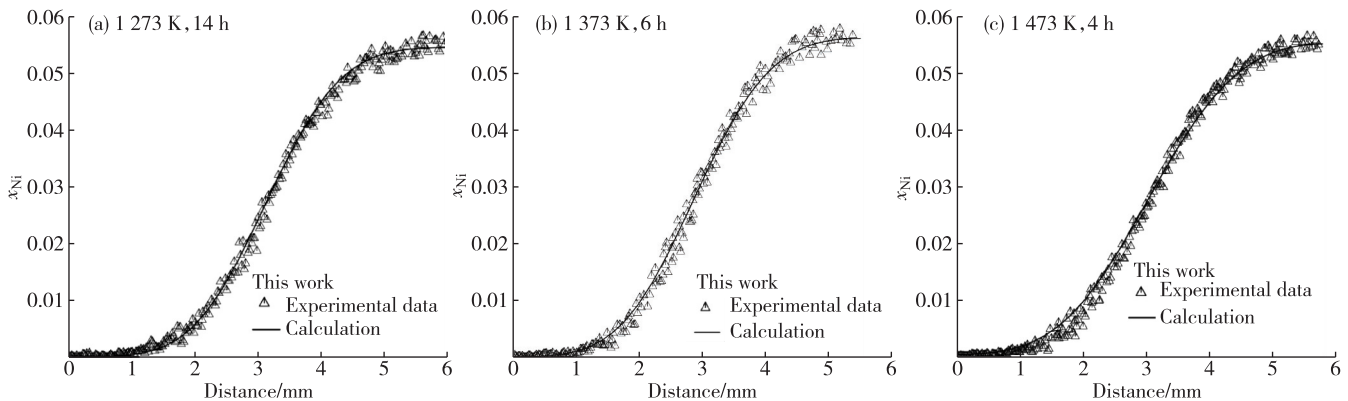


图 6 计算的 Ti/Ti-6%Ni 扩散偶在不同温度 and 不同保温时间下的摩尔分数-距离曲线

Fig. 6 Calculated mole fraction profiles for Ni in the Ti/Ti-6%Ni diffusion couple annealed at different temperatures and time

参考文献:

- [1] EZUGWU E O, WANG Z M. Titanium alloys and their machinability: a review [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1997, 68(3): 262-274.
- [2] 潘兴波, 吕小平, 胡中锋, 等. 钛及其合金的应用前景[J]. *黑龙江电力*, 2000, 22(1): 57-59.
- [3] 张宝昌. 钛合金发展的现状和趋势[J]. *稀有金属材料与工程*, 1985, 14(4): 63-72.
- [4] 张喜燕, 赵永庆, 白晨光. 钛合金及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 289-302.
- [5] 于振涛, 余森, 张明华, 等. 外科植入物用新型医用钛合金材料设计、开发与应用现状及进展[J]. *中国材料进展*, 2010, 29(12): 35-51.
- [6] OTSUKA K, REN X. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys[J]. *Progress in Materials Science*, 2005, 50(5): 511-678.
- [7] THAMBURAJA P. Superelastic behavior in tension-torsion of an initially-textured Ti-Ni shape-memory alloy [J]. *International Journal of Plasticity*, 2002, 18(11): 1607-1617.
- [8] BORGENSTAM A, HÖGLUND L, ÅGREN J, et al. DIC-TRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2000, 21(3): 269-280.
- [9] CHEN Y, LI J, TANG B, et al. Computational study of atomic mobility for bcc phase in Ti-Al-Fe system [J]. *CALPHAD*, 2014, 46(9): 205-212.
- [10] HUANG L, CUI Y, CHANG H, et al. Assessment of atomic mobilities for bcc phase of Ti-Al-V system [J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2010, 31(2): 135-143.
- [11] LI W, TANG B, CUI Y W, et al. Assessment of diffusion mobility for the bcc phase of the Ti-Al-Cr system [J]. *CALPHAD*, 2011, 35(3): 384-390.
- [12] LIU Y, GE Y, YU D, et al. Assessment of the diffusional mobilities in bcc Ti-V alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 470(1): 176-182.
- [13] LIU Y, PAN T, ZHANG L, et al. Kinetic modeling of diffusion mobilities in bcc Ti-Nb alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 476(1): 429-435.
- [14] LIU Y, ZHANG L, DU Y, et al. Study of atomic mobilities and diffusion characteristics in bcc Ti-Ta and Ta-W alloys [J]. *CALPHAD*, 2010, 34(3): 310-316.
- [15] LIU Y, ZHANG L, YU D. Computational study of mobilities and diffusivities in bcc Ti-Zr and bcc Ti-Mo alloys [J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2009, 30(4): 334-344.
- [16] WANG J L, LIU L B, TUO B Y, et al. Computational study of mobilities and diffusion in Ti-Sn alloy [J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2015, 36(3): 248-253.
- [17] ASKILL J, GIBBS G B. Tracer diffusion in β -titanium [J]. *Physica Status Solidi (B)*, 1965, 11(2): 557-565.
- [18] IJIMA Y, LEE S Y, HIRANO K I. Diffusion of silicon, germanium and tin in β -titanium [J]. *Philosophical Magazine A*, 1993, 68(5): 901-914.
- [19] ARAKI H, YAMANE T, MINAMINO Y, et al. Effect of pressure on the anomalous diffusion of tin in β -titanium [J]. *Materials Transactions, JIM*, 1993, 34(9): 763-770.
- [20] GHOSH G. Thermodynamic and kinetic modeling of the Cr-Ti-V system [J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2002, 23(4): 310-328.
- [21] GIBBS G B, GRAHAM D, TOMLIN D. Diffusion in titanium and titanium-niobium alloys [J]. *Philosophical Magazine*, 1963, 8(92): 1269-1282.
- [22] PEART R F, TOMLIN D H. Diffusion of solute elements in beta-titanium [J]. *Acta Metallurgica*, 1962, 10(2): 123-134.
- [23] SHEVCHUK Y A. Interdiffusion in the phases of the Ti-Ni and Ti-Fe systems [J]. *Inorganic Materials*, 2004, 40(4): 376-379.
- [24] DEN BROEDER F J A. A general simplification and improvement of the Matano-Boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficients in binary systems [J]. *Scripta Metallurgica*, 1969, 3(5): 321-325.
- [25] MATANO C. On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system) [J]. *Japanese Journal of Physics*, 1933, 8(3): 109-113.
- [26] WANG Y, CURTAROLO S, JIANG C, et al. Ab initio lattice stability in comparison with CALPHAD lattice stability [J]. *CALPHAD*, 2004, 28(1): 79-90.
- [27] PEARSON W B, VILLARS P, CALVERT L D. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases* [M]. Ohio: ASM, 1985: 3258.
- [28] ONSAGER L. Theories and problems of liquid diffusion [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1945, 46(5): 241-265.
- [29] JÖNSSON B. Ferromagnetic ordering and diffusion of carbon and nitrogen in bcc Cr-Fe-Ni alloys [J]. *Zeitschrift Für Metallkunde*, 1994, 85(7): 498-501.
- [30] ANDERSSON J O, ÅGREN J. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases [J]. *Journal of Applied Physics*, 1992, 72(4): 1350-1355.
- [31] JÖNSSON B. Assessment of the mobility of carbon in

- fcc C-Cr-Fe-Ni alloys[J]. Zeitschrift für Metallkunde, 1994, 85(7): 502-509.
- [32] REDLICH O, KISTER A T. Thermodynamics of non-electrolyte solutions- x - y - t relations in a binary system [J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1948, 40(2): 341-345.
- [33] ASKILL J. Empirical and semi-empirical diffusion relations[M]// Tracer diffusion data for metals, alloys, and simple oxides. New York: Springer US, 1970: 19-26.
- [34] DINSDALE A T. SGTE data for pure elements [J]. CALPHAD, 1991, 15(4): 317-425.
- [35] HAN J J, WANG C P, LIU X J. A modified model to predict self-diffusion coefficients in metastable fcc, bcc and hcp structures [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2013, 34(1): 17-24.
- [36] YIN F, TEDENAC J C, GASCOIN F. Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system [J]. CALPHAD, 2007, 31(3): 370-379.
- [37] NEUMANN G, TÖLLE V, TUIJN C. On the impurity diffusion in β -Ti [J]. Physica B: Condensed Matter, 2001, 296(4): 334-341.
- [38] LIU X J, HU H H, HAN J J, et al. Assessment of the diffusional mobilities in fcc Ni-Nb and fcc Ni-Mo alloys [J]. CALPHAD, 2012, 38: 140-145.
- [39] WANG S Q, ZHOU P, ZHANG W B, et al. Atomic mobility and diffusivity of bcc_A2 phase in the Fe-X (X = Cu, Si, Zn) systems [J]. CALPHAD, 2012, 36: 127-134.
- [40] DE KEYZER J, CACCIAMANI G, DUPIN N, et al. Thermodynamic modeling and optimization of the Fe-Ni-Ti system [J]. CALPHAD, 2009, 33(1): 109-123.
- [41] 胡赓祥, 蔡珣. 材料科学基础 [M]. 3版. 上海: 上海交通大学出版社, 2011: 148.
- [42] GONG W, ZHANG L, YAO D, et al. Diffusivities and atomic mobilities in fcc Ni-Pt alloys [J]. Scripta Materialia, 2009, 61(1): 100-103.

Measurement of Interdiffusivities and Calculation of Kinetics in bcc Ti-Sn and Ti-Ni Binary Systems

WANG Cuiping, LUO Yisheng, LU Yong, HAN Jiajia, GUO Yihui, LIU Yuheng, LIU Xingjun*
(College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: On the basis of Ti/Ti-7%Sn, Ti/Ti-9%Sn and Ti/Ti-6%Ni diffusion couples (7%, 9%, 6% were atomic fraction), respectively, interdiffusion coefficients in the bcc Ti-Sn and Ti-Ni binary alloys at the temperature of 1 273, 1 373 and 1 473 K were evaluated by means of the Den Broeder method and electron probe micro-analyzer (EMPA). Based on various reported experimental diffusion coefficients and what was measured in this study, accurate atomic mobilities in the bcc Ti-Sn and Ti-Ni alloys were assessed via the diffusion controlled transformation (DICTRA) simulation package. Comparison between the calculated and measured diffusion coefficients indicated that most of the experimental information can be reproduced reasonably. The developed diffusion mobilities were further validated by the prediction of the mole fraction-distance profiles.

Key words: Ti-Sn binary system; Ti-Ni binary system; diffusion couples; diffusion coefficient; diffusion mobility; diffusion controlled transformation (DICTRA)