

Ti-Mo 二元合金在 β 相区的互扩散行为

冯 亮^{1,2}, 李金山¹, 黄 磊¹, 常 辉¹, 崔予文³, 周 廉¹

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室, 西安 710072;

2. 西北有色金属研究院 钛合金研究所, 西安 710016;

3. Apartment of Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Columbus 4321011, USA)

摘 要: 将 Ti-Mo 纯金属组成扩散偶, 在 950~1 050 °C 间研究 Ti-Mo 二元合金在 β 相区的互扩散行为。利用电子探针(EPMA)测定 Ti-Mo 扩散偶在扩散区中 Mo 元素浓度, 建立浓度变化曲线, 根据浓度曲线用 Den Broeder 方法计算该扩散偶在 β 相区的互扩散系数, 用 Hall 方法计算富 Mo 侧和富 Ti 侧的互扩散系数。结果表明: 互扩散系数与浓度之间存在较强烈的依赖关系; 杂质扩散系数可通过 Vignes-Birchenall 公式获得, 并与 Hall 方法获得的结果进行比较, 这两种方法得到的结果比较接近; 采用 Arrhenius 方程获得不同浓度下的扩散激活能和频率因子, 二者的峰值均出现在 Mo 摩尔浓度约为 35%处。

关键词: Ti-Mo 扩散偶; 互扩散; 杂质扩散; 扩散激活能; 频率因子

中图分类号: TG 111.6 文献标识码: A

Interdiffusion behavior of Ti-Mo binary system in β phase

FENG Liang^{1,2}, LI Jin-shan¹, HUANG Lei¹, CHANG Hui¹, CUI Yu-Wen³, ZHOU Lian¹

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Titanium Alloy Research Center, Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China;

3. Apartment of Materials Science and Engineering, The Ohio State University, Columbus 4321011, USA)

Abstract: The interdiffusion behavior of Ti-Mo binary system in the β -phase was investigated in the temperature range of 950–1 050 °C by using Ti-Mo binary system as diffusion couple. The interdiffusion coefficients were calculated with Den Broeder's method from the concentration profiles of Mo element determined by EPMA. The Hall method was used to determine the interdiffusion coefficients at the Ti-rich and Zr-rich sides. The results show that the interdiffusion coefficients depend strongly on the concentration. These coefficients are compared with the impurity diffusion coefficients which are determined by Vignes-Birchenall equation. The activation energy and frequency factor were calculated by Arrhenius equation at different concentrations, the maximum values of the two parameters appear at $y(\text{Mo}) \approx 35\%$.

Key words: Ti-Mo diffusion couple; interdiffusion; impurity diffusion; activation energy; frequency factor

钛及钛合金由于具有比强度高、耐腐蚀、高温性能好等优点, 已经在航空、航天、化工和能源等领域取得了较为广泛的应用, 并日益成为一种具有良好综合性能的结构材料^[1-4]。钼是钛合金中常用的合金元素, 它与 β 钛具有相同的晶格类型, 在 β 钛中无限固溶, 形成连续固溶体, 对钛合金有很好的固溶强化作

用, 并能提高钛合金的耐蚀性能^[5]。在钛合金的生产和使用过程中, 有许多问题与扩散有关, 例如钛与合金的熔炼及结晶, 偏析与均匀化, 热处理中的相变, 冷变形后的回复与再结晶等。此外许多钛合金热处理工艺及强化机制都会受到扩散过程的控制。

国内外学者对钛合金的扩散进行了较为系统的

研究, Dictra 的 Mob2 已经系统地包含了 Ti-Al 的扩散动力学数据库, LIU 等^[6]建立了相应的 Ti-V 扩散动力学数据库。THIBON 等^[7], LAIK 等^[8], PAVLINOV 等^[9]以及 FEDOTOV 等^[10]对 Ti-Mo 的互扩散行为进行了研究, 但他们得出的互扩散系数有较大的差异, 且目前 Ti-Mo 的扩散动力学数据库仍没有建立, 这给重新测定 Ti-Mo 扩散体系的相关扩散数据提出了要求。因此, 本文作者重新研究 Ti-Mo 二元合金在 β 相区的互扩散行为, 以揭示其扩散规律。通过研究获得 Ti-Mo 合金的互扩散数据, 为钛合金材料的计算机设计、相变过程和组织演变提供基础数据。

1 实验

1.1 扩散偶的制备及浓度分布曲线的建立

本实验选用纯度大于 99.99% 纯金属 Ti 和 Mo, 经多次真空熔炼得到纽扣锭。为避免晶界对扩散过程的影响, 将熔炼得到的纽扣锭在真空炉内进行 1 200 °C, 8 h 的均匀化处理(真空度为 10^{-2} Pa)。然后将 Ti、Mo 锭线切割成边长 8 mm × 8 mm × 6 mm 的试样, 并将扩散面进行机械打磨、抛光, 使其表面光洁度达到要求水平, 便于扩散偶的组装。将制备好的纯 Ti 试样和纯 Mo 试样的扩散面对接在一起后, 在真空状态下用压力机对其施加 50 N 的压力, 组成扩散偶, 并开始进行扩散试验。扩散温度和扩散时间如表 1 所列, 真空度高于 10^{-2} Pa。扩散试验完成后, 取出扩散偶, 将其中一个与扩散面垂直的平面进行机械打磨和抛光, 以便使用电子探针分析扩散区域的元素浓度分布。

表 1 扩散实验的扩散温度及时间

Table 1 Diffusion temperature and time in present work

Temperature/°C	Diffusion time/s
950	86 400
1 000	57 600
1 050	28 800

扩散偶中扩散区域的元素浓度分布的分析在 JXA-8100 型电子探针(EPMA)分析仪上进行。设备的相关特征参数为: 加速电压 $V=15$ kV, 发射电流 $I=20$ μ A, 分析电流 $I=10$ nA, 检测束斑大小为 0.5 μ m, 分辨率为 6 nm。元素 Ti 和 Mo 的分析分别基于 TiK_α 和 MoL_α 射线的强度, 其分析所用分光晶体分别为 PETJ 和 PETH, 并选用高纯 Ti 和 Mo 标样进行校正。将所测得的 Ti 和 Mo 元素的标识 X 射线强度经 ZAF 理论修正后换算成摩尔分数, 即为所检测元素的浓度。本

实验中各扩散偶的每条浓度分布曲线均由 30~40 个测量点组成。

1.2 扩散系数的计算方法

1.2.1 互扩散系数的计算方法

互扩散系数可以采用 Den Broeder 方法从所测得的元素浓度数据计算得到^[11]。Den Broeder 方法是由 Boltzmanm-Matano^[12-13]模型经修正而得出, 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。在元素浓度为 y^* 时, 其互扩散系数 $\tilde{D}$ 可由式 (1) 给出:

$$\tilde{D}(y^*) = \frac{V_m^*}{2t \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_{x^*}} \left[\frac{y_2 - y^*}{y_2 - y_1} \int_{-\infty}^{x^*} \frac{y - y_1}{V_m} dx + \frac{y^* - y_1}{y_2 - y_1} \int_{x^*}^{\infty} \frac{y_2 - y}{V_m} dx \right] \quad (1)$$

式中: y_1 和 y_2 为分别是扩散元素的摩尔分数极限值, %; t 为扩散时间, s; x^* 为浓度 y^* 所对应的位置; V_m 为温度 T 时扩散体系的摩尔体积, m^3/mol 。对于 Ti-Mo 扩散体系, 可用 Mo 的摩尔分数 y_{Mo} 表示为

$$V_m = 0.301 [y_{\text{Mo}} a_{\text{Mo}}^3 + (1 - y_{\text{Mo}}) a_{\text{Ti}}^3] \quad (2)$$

式中: a_{Ti} 和 a_{Mo} 是用热膨胀系数加以校正后的 β -Ti^[14] 和 β -Mo^[15] 的晶格参数, 其表达式分别为

$$a_{\text{Ti}} = 3.3065 + 8.4 \times 10^{-5} \times (T - 900) \quad (3)$$

$$a_{\text{Mo}} = 3.1697 + 2.789 \times 10^{-5} \times (T - 1227) \quad (4)$$

在浓度曲线的两端(富 Ti 或富 Mo 侧), 由于导数和积分运算带来误差问题, Den Broeder 方法已不适用, 此时互扩散系数可通过 Hall^[16]方法计算得到。

1.2.2 杂质扩散系数的计算方法

Vignes 和 Birchenall^[17]指出, 对于 A-B 二元系统组成的连续固溶体, 在其整个成分范围内, 互扩散系数和杂质扩散系数之间的关系可用如下关系式表达:

$$\tilde{D} = \alpha_{\text{AB}} (D_{\text{A(B)}}^0)^{y_{\text{B}}} (D_{\text{B(A)}}^0)^{y_{\text{A}}} \exp \left(- \frac{C \Delta T_s}{RT} \right) \quad (5)$$

式中: α_{AB} 为热力学因子, 其表达式为 $\alpha_{\text{AB}} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{A}}}{\partial \ln y_{\text{A}}} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\text{B}}}{\partial \ln y_{\text{B}}}$, (γ 为活度因子); y_{A} , y_{B} 分别是元素 A 和 B 的摩尔分数; $D_{\text{A(B)}}^0$ 和 $D_{\text{B(A)}}^0$ 分别是 A 在 B 中和 B 在 A 中的杂质扩散系数; ΔT_s 是固相线温度与固相线随成分线性变化计算出的温度两者的差值; C 是与结构有关的参数(对于 BCC 结构, $C=92$ kJ/(mol·K))。

对理想固溶体, y_A 或 y_B 近似为零, 在这种浓度范围内, $\alpha_{AB}(D_{A(B)}^0)^{y_B}(D_{B(A)}^0)^{y_A}$ 可看作常数, $\ln(\tilde{D})$ 与 $\Delta T_s/T$ 呈线性关系。由 $y_A=0$ 或 $y_B=0$ (即 $\alpha_{AB}=1$)时 $\tilde{D}$ 值可求出 $D_{A(B)}^0$ 和 $D_{B(A)}^0$ 的值。

2 结果和讨论

2.1 扩散曲线

图 1 所示为 Ti-Mo 扩散偶经 1 050 ℃, 8 h 扩散处理后的 Mo 元素的浓度分布曲线, 950 和 1 000 ℃ 时 Ti-Mo 扩散偶的扩散曲线如图 1 相似。由图 1 可知, 扩散偶的扩散区域宽度约为 230 μm, Mo 含量从 10% 变化到 99% 的扩散距离只有 45 μm。在 Mo 的一侧呈现出很陡的浓度梯度, 而在 Ti 的一侧较为平滑, 曲线不对称。在相同的扩散时间内, Mo 在 Ti 中扩散距离约 220 μm, Ti 在 Mo 中扩散距离只有 20 μm 左右。这

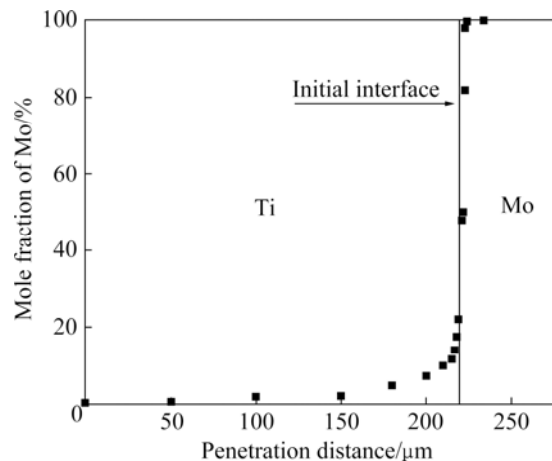


图 1 Ti-Mo 扩散偶经 1 050 ℃ 扩散 8 h 后的浓度分布曲线
Fig.1 Concentration profile in Ti-Mo couple annealed at 1 050 ℃ for 8 h

与在试验温度条件下 Ti 原子金属键的结合力远小于 Mo 原子的结合力有关。

2.2 互扩散系数与浓度和温度的关系

根据图 1 所示的浓度分布曲线, 采用式(1)和 Hall 方法计算出在 950~1 050 ℃ 温度范围内 Ti-Mo 合金的互扩散系数, 其结果如图 2 所示。

由图 2 可知, 在相同的 Mo 浓度下, 随着温度的增加, 互扩散系数增大。在相同的温度下, 随着 Mo 浓度的增加, 互扩散系数减小。特别是当 Mo 含量在 0~38% 范围内变动时, 互扩散系数急剧减小; 当 Mo 含量大于 38% 时, 互扩散系数的变化趋缓, 在整个浓度范围内 $\tilde{D}$ 变化了约 1 000 倍。这种特征与 THIBON^[7] 等的实验结果相一致。针对 Ti-Mo 互扩散行为研究, 不同的参考文献得出的互扩散系数有一个数量级的区别, 见表 2 所示。这可能与材料的纯度、试验条件(扩

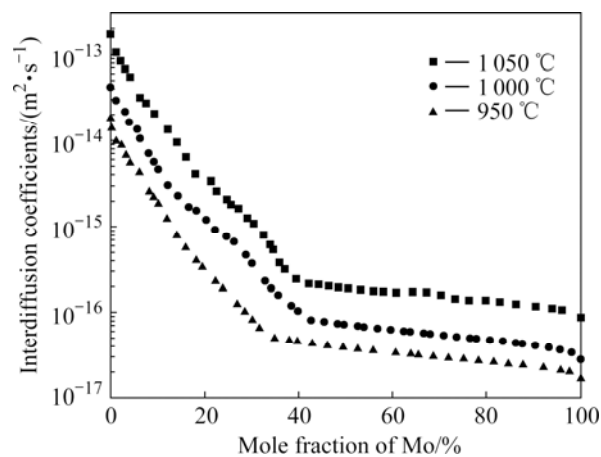


图 2 不同温度时 Ti-Mo 合金的互扩散系数与浓度的关系
Fig.2 Relationship between interdiffusion coefficients and concentration of Ti-Mo alloy at different temperatures

表 2 不同研究获得的互扩散系数对比

Table 2 Comparson of interdiffusion coefficients at $y(\text{Mo})=30\%$ by different studies

$t/$	Interdiffusion coefficient/($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)				
	THIBON ^[7]	LAIK ^[8]	PAVLINOV ^[9]	FEDOTOV ^[10]	Present work
900	—	—	—	4.43×10^{-17}	—
950	—	—	—	—	8.11×10^{-17}
1 000	—	4.07×10^{-15}	1.52×10^{-16}	—	3.71×10^{-16}
1 050	—	6.91×10^{-15}	—	—	1.08×10^{-15}
1 100	—	1.47×10^{-14}	9.8×10^{-16}	—	—
1 250	8.0×10^{-15}	—	2.41×10^{-14}	—	—
1 300	1.4×10^{-14}	—	—	—	—
1 350	2.3×10^{-14}	—	1.13×10^{-13}	6.67×10^{-15}	—

散温度、时间和压力)、实验点的数量(扩散曲线的精确性)和计算方法(采用 Boltzmanm-Matano 法还是 Den Broeder 法以及是否考虑扩散偶摩尔体积的变化)等诸多因素有关。但这种和浓度相关的互扩散系数与 Ti 和元素周期表第 IVB 族的元素 Zr、Hf 在 β 相的互扩散系数较大的差异,Zr^[18]和 Hf^[19]及其合金的互扩散系数与浓度的依赖关系不大。

2.3 扩散激活能和频率因子

互扩散系数 $\tilde{D}$ 与温度 T 的关系可用 Arrhenius 方程表示如下^[20]：

$$\tilde{D} = D_0 \exp[-Q/(RT)] \tag{6}$$

式中： D_0 为频率因子， m^2/s ； Q 为扩散激活能， J/mol ； R 为摩尔气体常数。对式(6)两边取对数可得：

$$\ln \tilde{D} = \ln D_0 - Q/(RT) \tag{7}$$

由式(7)可以得到 $\ln \tilde{D}$ 与 $1/T$ 的关系。不同 Mo 浓度时互扩散系数 $\tilde{D}$ 与 $1/T$ 的关系如图 3 所示。不同浓度对应的曲线斜率不同表明 D_0 和 Q 随浓度的不同而变化。

由式(7)计算出的 D_0 及 Q 值如图 4 所示。从图 4 可以看出， D_0 和 Q 值在 Mo 含量 35%处出现最大值，这与互扩散系数—浓度曲线(见图 2)中 $\tilde{D}$ 的斜率变化一致。这种现象也出现在 Ti-Ta 合金的互扩散行为中^[21]。最大值出现在 Mo 浓度 35%处的原因目前还没有一个合理的解释，有待进一步探讨。

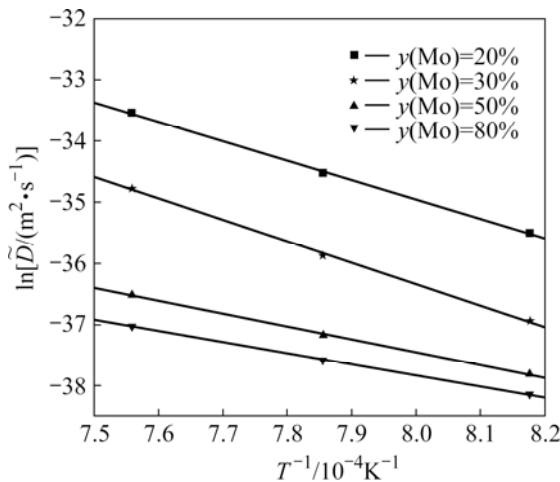


图 3 不同钼浓度时 Ti-Mo 合金的互扩散系数随温度的变化曲线

Fig.3 Changing curves of interdiffusion coefficients of Ti-Mo alloys with temperatures at different Mo concentrations

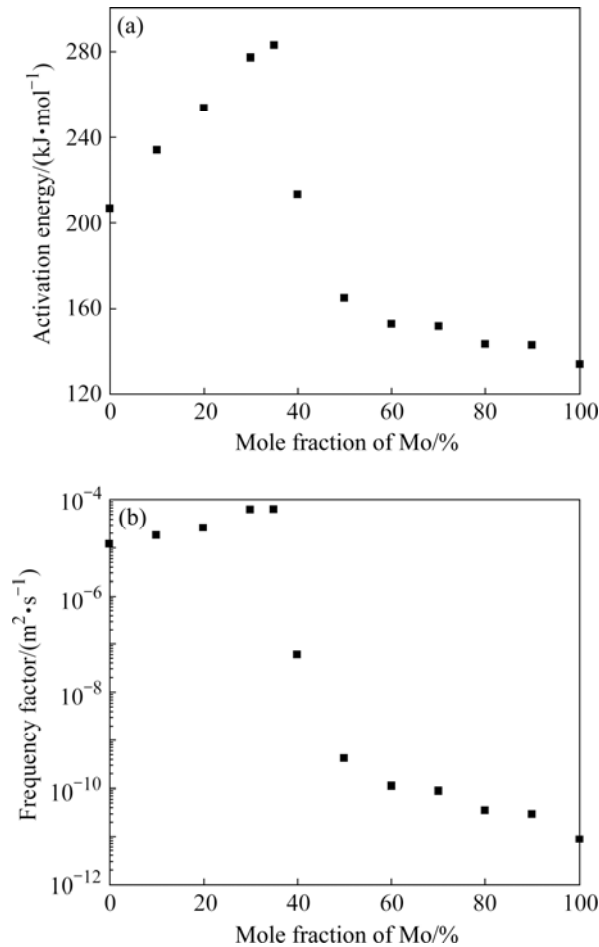


图 4 Ti-Mo 合金中激活能和频率因子随 Mo 浓度的变化曲线

Fig.4 Changing curves of activation energy and frequency factor with Mo concentration

2.4 杂质扩散系数

杂质扩散系数由 Vignes-Birchenall 方法确定。图 5 所示分别为富 Ti(Mo 浓度小于 10%)侧和富 Mo 侧(Ti 浓度小于 10%) $\ln \tilde{D}$ 和 $\Delta T_s/T$ 的关系曲线。由图 5 可知， $\ln \tilde{D}$ 与 $\Delta T_s/T$ 呈线性关系。

表 3 所列为不同温度时 Mo 在 Ti 中的杂质扩散系

表 3 Mo 在 Ti 中以及 Ti 在 Mo 中的杂质扩散系数及与 Hall 方法计算值的比较

Table 3 Comparison of impurity diffusion coefficients of Mo in Ti and Ti in Mo with values calculated by Hall method

$t/$	Diffusion in Ti		Diffusion in Mo	
	$D_{\text{Mo(Ti)}}^0/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\tilde{D}_{\text{Hall}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$D_{\text{Ti(Mo)}}^0/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$\tilde{D}_{\text{Hall}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
950	1.28×10^{-14}	1.78×10^{-14}	1.82×10^{-17}	1.67×10^{-17}
1 000	3.83×10^{-14}	3.95×10^{-14}	3.11×10^{-17}	2.80×10^{-17}
1 050	1.34×10^{-13}	1.70×10^{-13}	9.27×10^{-17}	8.64×10^{-17}

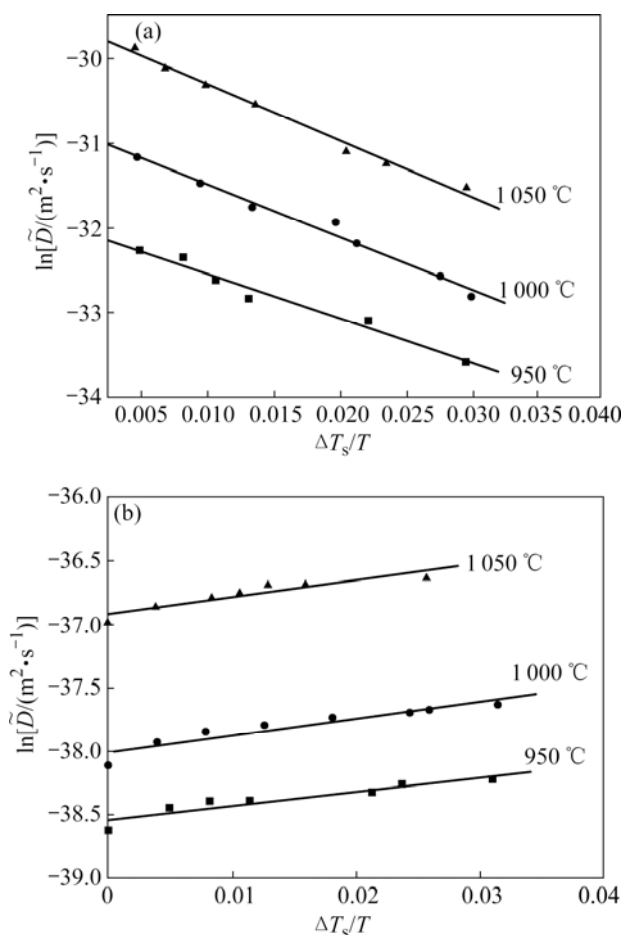


图 5 Ti-Mo 合金中富 Ti 侧和富 Mo 侧的 $\ln(\tilde{D})$ 与 $\Delta T_s/T$ 的关系曲线

Fig.5 Curves of $\ln \tilde{D}$ vs $\Delta T_s/T$ for rich Ti side (a) and rich Mo side (b) of Ti-Mo alloy

数 $D_{\text{Mo(Ti)}}^0$ 和 Ti 在 Mo 中的杂质扩散系数 $D_{\text{Ti(Mo)}}^0$ ，并将它们与用 Hall 方法计算的互扩散系数在 Mo 和 Ti 含量接近于零时的数值进行了比较。两种方法计算出的数值属于同一数量级，且数值比较接近。由此可以认为，互扩散系数在浓度极限处的数值等同于纯金属中的杂质扩散系数。

3 结论

1) 互扩散系数随温度的增加而增加。互扩散系数与浓度有着强烈的依赖关系，Mo 的摩尔分数含量在从 0 变化到 38% 时，互扩散系数变化了约 1 000 倍，当 Mo 的摩尔分数超过 38% 时，互扩散系数随着 Mo 含量的提高而降低的速度明显趋缓。

2) 用 Hall 方法计算了富 Mo 侧和富 Ti 侧的互扩

散系数，并与用 Vignes-Birchenall 公式进行计算的杂质扩散系数进行对比，这两种方法得到的结果比较接近。

3) 采用 Arrhenius 方程计算了扩散激活能和频率因子，它们的数值均与浓度有关，且在 Mo 的摩尔分数为 35% 时出现最大值。

REFERENCES

- [1] ZHOU Lian. The present situation and the future of titanium in China[C]// Proceedings of the 10th World Conference on Titanium, 2003: 59–68.
- [2] 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: 287–305.
ZHANG Xi-yan, ZHAO Yong-qing, BAI Chen-guang. Titanium alloy and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 287–305.
- [3] 杨冠军, 赵永庆, 于振涛, 周 廉. 钛合金研究、加工与应用新进展[J]. 材料导报, 2001, 15 (10): 19–21.
YANG Guan-jun, ZHAO Yong-qin, YU Zhen-tao, ZHOU Lian. New advances in titanium alloy research, processing and applications[J]. Materials Review, 2001, 15(10): 19–21.
- [4] 曲恒磊, 周义刚, 周 廉. 近几年新型钛合金的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(2): 294–297.
QU Heng-lei, ZHOU Yi-gang, ZHOU Lian. Recent progress of study on new titanium alloys[J]. Materials Review, 2005, 19(2): 294–297.
- [5] 《稀有金属材料加工手册》编写组. 稀有金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 168–193.
The editorial committee of 《Processing handbook for rare metal material》. Processing handbook for rare metal material[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 168–193.
- [6] LIU Yan-jin, GE Yang, YU Di, PAN Tong-yan, ZHANG Li-jun. Assessment of the diffusional mobilities in bcc Ti-V alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 2: 7–14.
- [7] THIBON I, ANSEL D, BOLIVEAU M. Interdiffusion in the β Mo-Ti solid solution at high temperatures[J]. Z Metallkd, 1998, 89: 187–191.
- [8] LAIK A, KALE G B, BHANUMURTYH K. Interdiffusion studies between a Mo-based alloy and Ti[J]. Metall Mater Trans A, 2006, 37: 2919–2926.
- [9] PAVLINOV L V. Diffusion in binary alloys of Ti with Mo, Nb and V[J]. Fiz Met Metall, 1970, 30: 800–806.
- [10] FEDOTOV, CHUDINOV S G, KONSTANTINOV M G. Mutual diffusion in the Ti-V, Ti-Nb, Ti-Ta and Ti-Mo systems[J]. Fiz Met Metall, 1969, 30: 873–876.
- [11] DEN BROEDER F J A. A general simplification and

- improvement of the Matano-Boltzmann method in the determination of the interdiffusion coefficient in the binary system[J]. Scripta Metal, 1969, 3: 321–325.
- [12] BOLTZMANN L. On the solution of the diffusion equation with variable diffusion coefficient[J]. Annal Physik, 1894, 53: 959–964.
- [13] MATANO C. On the relation between the diffusion-coefficients and concentrations of solid metals[J]. J Phys, 1933: 109–113.
- [14] VILLARS P, CALVERT L D. Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases[M]. American Society for Metals, 1985: 3–5.
- [15] GUILLEMOT F, BOLIVEAU M. On the diffusion in the Mo-Ta refractory system[J]. Refractory Metals and Hard Materials, 2001, 19: 183–189.
- [16] HALL L D. An analytical method of calculating variable diffusion coefficients[J]. The Journal of Chemical Physics, 1953, 21(1): 87–89.
- [17] VIGNES A, BIRCHENHALL G E. Concentration dependence of the interdiffusion coefficient in binary metallic solid solution[J]. Acta Metallurgica, 1968, 16: 1117–1125.
- [18] RAGHUNATHAN V S, TIWARI G P. Chemical diffusion in the β phase of the Zr-Ti alloy system[J]. Metallurgical Transaction, 1972, 3: 783–788.
- [19] GALL L, ANSEL D. Interdiffusion in the body cubic centered β -phase of titanium-hafnium[J]. Acta Metallurgica, 1987, 35(9): 2297–2305.
- [20] 黄继华. 金属及合金中的扩散[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 27–30.
- HUANG Ji-hua. Diffusion in the metal and its alloy[M]. Beijing: Metallurgica Industry Press, 1996: 27–30.
- [21] ANSEL D, THIBON I, BOLIVEAU M, DEBUIGNE J. Interdiffusion in the cubic centered β -phase of Ta-Ti alloys[J]. Acta Metallurgica, 1998, 46: 423–430.

(编辑 龙怀中)