Nb/α-Ti_3Al 体系的互扩散行为

王文博 周春根

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘 要: 采用反应扩散偶的方法,研究了 Nb 元素在 α-Ti_3Al 中的扩散行为. 反应扩散偶经过 120 h 扩散退火,在高温(1 573 K)下生成了均匀的 β-(Ti,Nb)扩散层;低温(1 273, 1 423 K)下生成不均匀的扩散区,相组成为 Ti_3Al(Nb),β-(Ti,Nb)及 Nb_2Al. 采用 Dayananda 方法计算了体系的扩散系数,即根据一个扩散偶的浓度分布曲线计算体系的扩散系数. 采用平均扩散系数来表征体系的扩散系数,得出扩散模型和相关扩散机理. 结果表明:Ti 和 Al 的主扩散系数比 Nb 的主扩散系数大 5 个数量级;Ti 的主扩散系数约是 Al 的 2 倍. Nb 通过占据 Ti 的空位进行扩散,Nb 的掺入阻碍了 Ti 元素扩散,从而提高了 α-Ti_3Al 体系的高温抗氧化性能.

关 键 词: 氧化; 扩散; 互扩散; Nb/α-Ti_3Al

中图分类号: TG 111.6

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2012)10-1380-04

Interdiffusion behavior in Nb/α-Ti_3Al ternary system

Wang Wenbo Zhou Chungen

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: The α_2 single phase interdiffusion behavior in Ti_3Al-Nb ternary system was studied at the temperature of 1 273 K, 1 423 K, 1 573 K, using Ti_3Al/Nb single phase diffusion couples. The uniform β-(Ti, Nb) phase was formed in mid of the diffusion couple after 120 hours diffusion annealing in the high temperature. On the contrary, the nonuniform diffusion layers, including Ti_3Al(Nb), β-(Ti,Nb) and Nb_2Al, were formed in low temperature. The interdiffusion coefficients were calculated by the method of Dayananda, which can evaluate by the concentration dependence in one couple only. The calculation results show that the interdiffusion coefficients of Ti and Al is five order of magnitude larger than Nb, and Nb atoms are considered to occupy Ti sites in Ti_3Al, the exchanges with vacancies on Ti sublattice played a leading role in the diffusion of Ti_3Al. These results can provide a theoretical basis for the mechanisms of Nb improving the oxidation resistance of Ti_3Al.

Key words: oxidation; diffusion; interdiffusion; Ti_3Al-Nb

高温合金材料是航空航天推进系统发展和实现根本性变革的关键材料. 金属间化合物以其优异的高温性能,获得了研究领域的广泛关注[1-3]. 其中 TiAl 系金属间化合物以其优异的高温性能和低密度在航空航天领域占据重要地位,被认为是未来航空发动机最具应用价值的高温材料. 据报道,高铌 Ti_3Al 合金在 823 ~ 973 K 之间的比强度和抗应力破坏性能超过了 INCO718[4-5]. 但是,Ti_3Al 的高温抗氧化性较差,成为制约其发展的主要因素. 近几年来,国内外研究人员对其高温抗氧化性做了大量研究,Nb 合金化具有改善 Ti_3Al 金属间化合物的高温氧化性能的作用[6]. 尽管 Nb 合金化 Ti_3Al 的有益作用已经由离子注入、基体的合金化等工艺所证实,但是作用机理不是非常

收稿日期: 2011-09-30; **网络出版时间**: 2012-09-26 11:04

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20120926.1104.007.html

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50971013)

作者简介: 王文博(1986 -),女,安徽合肥人,硕士生,wang.wenbo.w@gmail.com.

清晰,现有的理论不具备普遍适用性[7],因此其作用机理成为研究中亟待解决的问题.

高温氧化过程中,Ti-Al-Nb 体系的高温互扩散行为主要取决于元素的高温扩散行为. 因此研究 Nb 元素在 Ti-Al 体系的扩散行为对于揭示 Nb 提高 Ti_3Al 的高温抗氧化性能的作用机理有着至关重要的作用. Rüsing 研究了在 α_2-Ti_3Al 体系中的 Ti 的自扩散系数和互扩散系数[8]. Breuer 等人测定了 Ni,Fe 和 Nb 在单相 α_2-Ti_3Al 体系中的示踪扩散系数,但是其互扩散行为以及各元素的扩散系数并没有系统的给出[9]. 本文采用反应扩散偶法研究 Nb 在 Ti_3Al 中的扩散行为,并揭示其提高抗高温氧化性能的作用机理.

1　实验方法

本文使用 99.9%(质量分数)的 Ti、99.9%(质量分数)的 Al 和 99.5%(质量分数)的 Nb,采用非自耗电弧熔炼的方法来制备成分为 32Al-68Ti 的合金,在氩气保护下反复熔炼 3 ~ 4 次,使合金铸锭成分均匀. 所得的合金铸锭放入氩气保护的热处理炉中,在 1 423 K 下退火 100 h,进行均匀化处理. 最终获得的合金经过 X 射线衍射检测及 EDS 化学成分微量分析,证实为单相 α_2-Ti_3Al 相. 使用线切割的方法从均匀化处理后的铸锭上切取 4 mm × 4 mm × 3 mm 的 Ti_3Al,3 块;从纯 Nb 试样上切取 4 mm × 4 mm × 2 mm 的 Nb 片,将试样表面用水砂纸精磨至 2000#,将 4 mm × 4 mm 面用 3.5 μm 的 Al_2O_3 抛光膏进行抛光,然后在丙酮中超声清洗 0.5 h,烘干备用.

将上述合金两两组合,抛光面贴合,使用夹具将两者装配在一起,并施加 5 MPa 的压力,使试样充分接触. 为防止扩散偶与夹具的结合,装配时在扩散偶与夹具之间插入 Al_2O_3 陶瓷片. 将装配好的扩散偶放入氩气保护的热处理炉中,在 1 523 K 保温 1 h,确保扩散偶恰好粘结而未产生有效扩散层. 为防止高温扩散过程中的氧化,将上述扩散偶封入内充满氩气的石英管中,放入氩气保护的热处理炉中,分别在 1 273 K,1 423 K 和 1 573 K 下进行退火处理,保温时间为 120 h. 扩散退火后,扩散偶在水中进行淬火处理. 使用 S-530 型扫描电镜(SEM)观察扩散偶界面形貌,JXA-8100 型电子探针(EPMA)测定经过扩散退火处理后的扩散偶粘结界面两侧有效扩散区域内元素原子浓度分布. 为了方便进一步计算,所测的数据经过平滑处理绘制浓度分布曲线.

2　计算方法

2.1　扩散通量的计算

对于三元扩散体系,固-固扩散偶中的各元素扩散通量可以由浓度梯度曲线计算得到. 根据 Dayananda 的计算模型,可以将通量按式(1)表示[10]. 通量可表示为三元互扩散系数的函数:

$$\tilde{J}_i = -\tilde{D}^3_{i1}\frac{\partial C_1}{\partial x} - \tilde{D}^3_{i2}\frac{\partial C_2}{\partial x} \qquad i = 1,2 \quad (1)$$

为了计算方便,采用 Y_i 来描述扩散偶中的浓度分布曲线,Y_i 定义为

$$Y_i = \frac{C_i - C_i^+}{C_i^- - C_i^+} \quad (2)$$

其中 C_i^+,C_i^- 分别是 $x \to +\infty$,$-\infty$ 时的末端浓度,则式(1)可以写为

$$J_i(x^*) = \frac{(C_i - C_i^+)}{2t}[Y_i^*] \cdot \int_{-\infty}^{x^*}(1 - Y_i)\mathrm{d}x + (1 - Y_i^*)\int_{x^*}^{+\infty} Y_i \mathrm{d}x \qquad i = 1,2,\cdots,n \quad (3)$$

2.2　三元扩散系数的计算

在文献[11 - 12]中,Dayananda 和 Sohn 发展了一种新方法,通过一个扩散偶就能计算出所需的主扩散系数和交叉扩散系数,对扩散通量 $\tilde{J}_i$ 在区间 $x_1 \sim x_2$ 上积分,得到:

$$\int_{x_1}^{x_2}\tilde{J}_i\mathrm{d}x = \bar{\tilde{D}}^3_{i1}[C_1(x_1) - C_1(x_2)] + \bar{\tilde{D}}^3_{i2}[C_2(x_1) - C_2(x_2)] \quad (4)$$

其中,$\bar{\tilde{D}}^3_{i1}$ 和 $\bar{\tilde{D}}^3_{i2}$ 是浓度范围在 $C_i(x_1)$ 和 $C_i(x_2)$ 区间内的平均扩散系数.

在式(1)两侧同时乘以 $(x - x_0)$,然后在区间 $x_1 \sim x_2$ 上积分,则

$$\int_{x_1}^{x_2}\tilde{J}_i(x - x_0)\mathrm{d}x = 2t\{\bar{\tilde{D}}^3_{i1}[\tilde{J}_1(x_1) - \tilde{J}_1(x_2)] + \bar{\tilde{D}}^3_{i2}[\tilde{J}_2(x_1) - \tilde{J}_2(x_2)]\} \quad (5)$$

其中,x_0 是元素的俣野面;t 是时间;C_1 和 C_2 是元素的浓度. 根据式(4)、式(5)建立数学方程式得到 4 个方程,求解三元主扩散系数和交叉扩散系数. 其中当 $i = j$ 时,代表主扩散系数;反之,则为交叉扩散系数.

2.3　平均扩散系数的计算

然而 $\bar{\tilde{D}}^3_{i1}$ 和 $\bar{\tilde{D}}^3_{i2}$ 在整个扩散区并非常数,而是

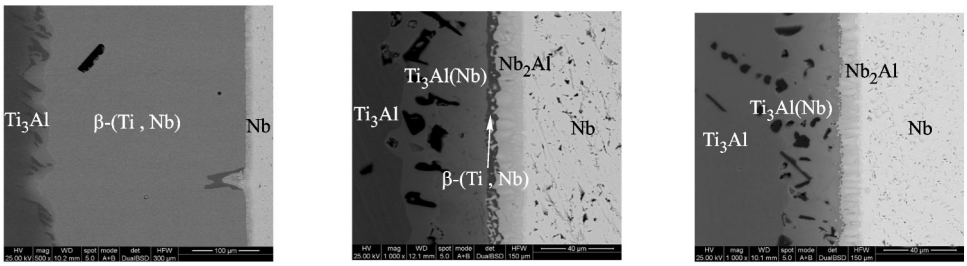
随浓度不断变化的,为了更加直观的描述扩散快慢,往往需要计算区域中的平均扩散系数. Cermak 和 Rothova 提出了改进的方法以解决这一问题[13],即

$$\bar{\tilde{D}}_{ij}^{3}=\int_{C_i(x^-)}^{C_i(x^+)}\tilde{D}_{ij}^{3}\mathrm{d}C_i\Big/\int_{C_i(x^-)}^{C_i(x^+)}\mathrm{d}C_i \qquad (6)$$

从而获得更加真实反映扩散体系的平均扩散系数.

3 实验结果与讨论

α-Ti_3Al/Nb 扩散偶经过 1 273,1 423 和 1 573 K 退火处理,扩散退火 120 h 后的界面形貌见图 1. 可以看出,在较低温 1 273 和 1 423 K 下,Ti_3Al 与 Nb 的扩散不充分,没有形成均匀的能够使用 Dayananda 方法计算的扩散区域. 通过 EPMA 定量分析测定,形成了 Ti_3Al(Nb)和 Nb_2Al 相,并且在这些扩散区域上有明显的柯肯达尔效应;同时,在两相中间并没有形成较为宽阔的β-(Ti,Nb)区域,而是只有少量不均匀的扩散带. 在高温1 573 K 下,清晰可见生成了大约 300 μm 的 β-(Ti,Nb)扩散区域,符合了计算扩散系数的条件. 所以,以下分析针对图 1a 的扩散偶进行计算.



a 1 573 K b 1 423 K c 1 273 K

图 1 α-Ti_3Al/Nb 扩散偶经过 1 573 K,1 423 K 和 1 273 K/120 h 扩散退火后扩散区域截面图

采用电子探针对图 1a 扩散区域进行定量的元素浓度分布测量. 本实验采用逐点分析测量方法对元素进行测量,点与点的距离为 10 μm,测量方向从 Nb 扩散偶端向 Ti_3Al 扩散偶端. 实验测得 Ti_3Al/Nb 扩散偶区元素分布如图 2 所示.

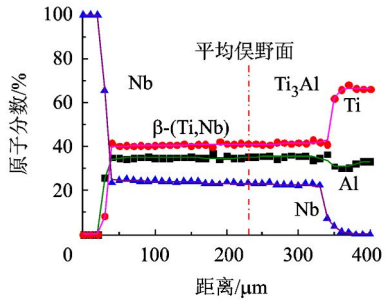


图 2 α-Ti_3Al/Nb 扩散偶经过 1 573 K/120 h 扩散退火扩散区域 Ti,Al,Nb 浓度分布图

从图 2 可以看出,测量点之间的元素浓度上下波动,为了进一步扩散系数的计算做准备,并且更加真实的反应浓度变化的趋势,本实验对所测量的扩散浓度分布进行了 origin 平滑处理. 如图 2 所示,实验点代表实验测量值,实线代表平滑处理结果. 根据 x_0 的计算公式计算了平均俣野面的位置如图 2 中虚线所示. 电子探针(EPMA)结果所示,在 β-(Ti,Nb)相中,Ti 和 Nb 呈镜面变化趋势,而 Al 的变化趋势趋于平缓. 这样的变化趋势显示了在扩散过程中,Nb 占据了 α-Ti_3Al 中的 Ti 位,进而进行扩散[14].

根据 EPMA 成分分析测试结果,可以利用式(3)计算出 3 种元素在原始扩散界面两侧的扩散通量,如图 3 所示. 采用平滑处理数次后的浓度分布曲线进行计算,各元素扩散通量曲线没有太大偏差,Ti 和 Al 扩散方向相同,Nb 原子扩散与之相反. Ti 和 Al 的扩散通量之和与 Nb 相近,这也应证了扩散区域无明显柯肯达尔空洞的现象,说明在扩散过程中原子扩散总通量基本保持平衡[13,15].

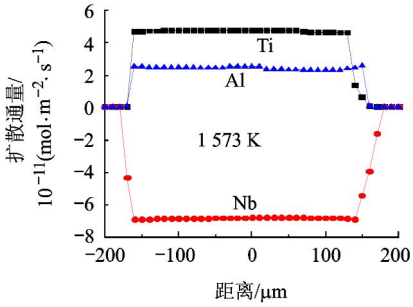


图 3 α-TiAl/Nb 扩散偶经过 EPMA 测定得到 Ti,Al,Nb 的元素的浓度分布计算所得的扩散通量

利用上述实验所获得的浓度分布曲线和计算所得的扩散通量,可以根据式(4)和式(5)计算扩散体系中的三元主扩散系数和交叉扩散系数.

图 4 为 Ti,Al,Nb 三元素在 β-(Ti,Nb)相中扩散系数值[16]. 由图可知,各元素主扩散系数随

着 Nb 浓度的变化而增大;Ti 和 Al 的扩散系数值 $\tilde{D}^{Al}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$ 和 $\tilde{D}^{Ti}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$ 显著大于 Nb 的主扩散系数.

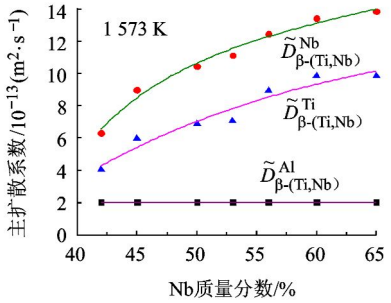


图 4　α-TiAl/Nb 扩散偶中扩散系数随 Nb 浓度变化曲线

为了更加直观的表示该体系的扩散特征,本文采用平均扩散系数对体系中的元素扩散行为进行研究. 采用式(6)计算平均扩散系数值,见表 1.

由表 1 计算数据可知,$\bar{\tilde{D}}^{Ti}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$ 和 $\bar{\tilde{D}}^{Al}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$ 的扩散系数值比 $\bar{\tilde{D}}^{Nb}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$ 的值大 5 个数量级. Ti 的平均扩散系数约是 Al 的 2 倍,即 $\bar{\tilde{D}}^{Ti}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}} \approx 0.5\bar{\tilde{D}}^{Al}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$. 这个值比 Rüsing 和 Herzig 测得的数据值稍大[8],产生这一结果的原因可能是由于 Nb 的添加抑制了 Ti_3Al(Nb)体系中 Ti 的扩散系数,通过降低 Ti 的扩散系数来增大 Ti_3Al 体系的抗高温氧化性能.

表 1　Ti_3Al(Nb)单相体系中的平均主扩散系数　　10^{-15} m^2/s

扩散偶	扩散条件	$\bar{\tilde{D}}^{Ti}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$	$\bar{\tilde{D}}^{Al}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$	$\bar{\tilde{D}}^{Nb}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$
Ti_3Al/Ti_3Al-Nb	1 573 K/120 h	3 860	6 260	0.038 6

4　结　论

本文采用固-固扩散偶 Ti_3Al/Nb,研究了该体系的扩散行为. 其中在低温下扩散偶退火后形成了不均匀的扩散区,其相组成为 Ti_3Al(Nb),β-(Ti,Nb)以及 Nb_2Al 相;在高温下形成了均匀的 β-(Ti,Nb)相. 经过对 1 573 K/120 h 退火处理的扩散偶的计算,得到了以下结论:

1) $\bar{\tilde{D}}^{Ti}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$ 的值大 5 个数量级,Ti 的平均扩散系数约是 Al 的 2 倍,即 $\bar{\tilde{D}}^{Ti}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}} \approx 0.5\bar{\tilde{D}}^{Al}_{\beta\text{-(Ti,Nb)}}$;

2) Nb 占据了 α-Ti_3Al 中的 Ti 位,进而进行扩散. 从而可以减缓 Ti 的扩散,提高了体系的抗高温氧化性能.

参考文献(References)

[1] Kim Y W. Microstructural evolution and mechanical properties of a forged gamma titanium aluminide alloy[J]. Acta Metallurgica et Materialia,1992,40(6):1121 – 1134

[2] Liu C T. Recent advances in ordered intermetallics[J]. Materials Chemistry and Physics,1995,42(2):77 – 86

[3] Yamaguchi M, Inui H, Ito K. High-temperature structural intermetallics[J]. Acta Materialia,2000,48(1):307 – 322

[4] Chu M S, Wu S K. Improvement in the oxidation resistance of α_2-Ti_3Al by sputtering Al film and subsequent interdiffusion treatment[J]. Surface Coating Technology, 2004, 179(2/3): 257 – 264

[5] Fang Wei, Ko Se Hyun, Hashimoto Hitoshi. High temperature oxidation behavior of Ti_3Al-Nb alloys prepared by pulse discharge sintering[J]. Material Science and Engineering: A, 2002, 329/330/331: 708 – 713

[6] Wang Yanhang, Lin Junpin, He Yuehui, et al. Reaction mechanism in high Nb containing TiAl alloy by elemental powder metallurgy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(4): 853 – 857

[7] 王兴军,常海威,雷明凯. Nb 合金化 γ-TiAl 的氧化热力学理论分析[J]. 金属学报,2001,37(8):811 – 814
Wang Xingjun, Chang Haiwei, Lei Mingkai. Thermodynamic aspects of oxidation for Nb alloying γ-TiAl intermatallic compounds [J]. Acta Matallurgica Sinica, 2001, 37(8): 811 – 814(in Chinese)

[8] Rüsing J, Herzig C. Concentration and temperature dependence of titanium self-diffusion and interdiffusion in the intermetallic phase Ti_3Al[J]. Intermetallics, 1996, 4(8): 647 – 657

[9] Brever J, Wilger T, Friesel M, et al. Interstitial and substitutional diffusion of metallic solutes in Ti_3Al[J]. Intermetallic, 1999, 7(3/4): 381 – 388

[10] Dayananda M A. Average effective interdiffusion coefficients and matano plane composition[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(9): 2504 – 2509

[11] Dayananda M A. A new analysis for the determination of ternary interdiffusion coefficients from a single diffusion couple[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(3): 535 – 543

[12] Tororic P C, Dayananda M A. Interdiffusion and diffusion structure development in selected refractory metal silicides[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 261(1/2): 64 – 77

[13] Cermak J, Rothova V. Concentration dependence of ternary interdiffusion coefficients in Ni_3Al/Ni_3Al-X couples with X = Cr, Fe, Nb and Ti[J]. Acta Materialia, 2003, 51(15): 4411 – 4421

[14] Garimella N, Ode M, Ikeda M. Effects of Ir or Ta alloying addition on interdiffusion of $L1_2$-Ni_3Al[J]. Intermetallics, 2008, 16(9): 1095 – 1103

[15] Yao Dengzun, Yang Junying, Gong Weiyan, et al. Interdiffusion behavior between Nb and $MoSi_2$ intermetallic compound[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(26): 6787 – 6793

[16] Wei Haixia, Gong Weiyang, Huang Sheng, et al. Single-phase interdiffusion in the Ni_3Al-Mo ternary system[J]. Scripta Materialia, 2011, 64(1): 53 – 56

(编　辑:文丽芳)