DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4037

Ti–Al–Fe 体系 bcc 相扩散系数及原子移动性

佟健博[1],王向东[2,3],聂晶晶[2,3],黄　毅[2,3],白伟民[2,3],程　军[4]

(1. 中国航发北京航空材料研究院 先进钛合金航空科技重点实验室，北京 100095；2. 湘潭大学 材料科学与工程学院，湖南 湘潭 411105；3. 湘潭大学 材料设计及制备技术湖南省重点实验室，湖南 湘潭 411105；4. 西北有色金属研究院 陕西省医用金属材料重点实验室，陕西 西安 710016)

摘　要：钛合金中合金元素的扩散行为对材料的制备、加工、服役等过程至关重要。研究了 1 000 和 1 100 ℃时 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相中的元素扩散行为，制备了 8 对 bcc-Ti-Al-Fe 单相合金扩散偶。分别在 1 000 ℃/8.5 h 和 1 100 ℃/7 h 条件下进行扩散，利用 EPMA 技术测定成分–距离曲线。通过得到的成分–距离曲线，采用 CALPHAD 方法建立了 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相的原子移动性数据库。在优化过程中，采用 HitDIC 软件得到了原子迁移率参数和互扩散系数。利用得到的原子移动性参数对扩散偶的扩散过程进行了模拟，计算结果与实验扩散特性(互扩散、组分–距离分布和扩散路径)一致，验证了该数据库的准确性。这一研究成果对于深入理解钛合金的微观组织演变和性能具有重要意义。

关键词：原子移动性；扩散系数；Ti-Al-Fe 合金；HitDIC 软件；CALPHAD

中图分类号：TG111.6　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-8365(2024)07-0672-09

Diffusivities and Atomic Mobilities in the bcc Phase of the Ti–Al–Fe System

TONG Jianbo[1], WANG Xiangdong[2,3], NIE Jingjing[2,3], HUANG Yi[2,3], BAI Weimin[2,3], CHENG Jun[4]

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Titanium Alloys, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095; 2. School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 3. Key Laboratory of Materials Design and Preparation Technology of Hunan Province Xiangtan University, Xiangtan 411105, China; 4. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Shaanxi Key Laboratory of Biomedical Metal Materials, Xi'an 710016, China)

Abstract: The diffusion behavior of elements in titanium alloys is crucial to the preparation, processing and service of these materials. In this paper, the diffusion behavior of alloying elements in the bcc phase of a Ti-Al-Fe system at 1 000 and 1 100 ℃ was studied. Eight pairs of bcc-Ti-Al-Fe single-phase alloy diffusion couples were prepared and annealed at 1 000 and 1 100 ℃. The composition-distance profiles of these diffusion couples were determined by using EPMA. An atomic mobility database of the bcc phase in the Ti-Al-Fe system was established by the CALPHAD (calculation of phase diagrams) approach based on the obtained diffusion coefficients. In the optimization process, HitDIC software was used to obtain the atomic mobility parameters and interdiffusion coefficient. Using the obtained atomic mobility parameters, the diffusion processes of the diffusion couples were simulated. The calculated results are consistent with the experimental diffusion characteristics (interdiffusion, composition-distance profiles and diffusion paths), indicating the accuracy of the database. This research is highly important for further understanding the microstructure evolution and properties of titanium alloys.

Key words: atomic mobility; diffusion coefficient; Ti-Al-Fe alloy; HitDIC; CALPHAD

钛及其合金因其高强度、低弹性模量、优异的耐腐蚀性和生物相容性，在生物医学领域和航空航天领域得到了广泛应用[1-5]。Ti-10V-2Fe-3Al 合金为其中的代表性合金之一，具有高比强度、良好的断裂韧

收稿日期：2024-02-28

基金项目：国家自然科学基金(52201025，52271249)；陕西省重点研发计划(2023-YBGY-488)；广东省基础与应用基础研究基金区域联合基金青年项目(2021A1515110791)；湖南省自然科学基金青年项目(2023JJ40625)

作者简介：佟健博，1988 年生，博士，高级工程师. 研究方向为高强、高韧钛合金制备与加工. Email: jb-tong@hotmail.com

通讯作者：白伟民，1989 年生，博士，副教授. 研究方向为相图热力学、扩散动力学及合金设计. Email: baiweimin@xtu.edu.cn

程　军，1985 年生，博士，研究员. 研究方向为钛合金材料设计、高端微型材加工成形控制. Email: chengjun_851118@126.com

引用格式：佟健博，王向东，聂晶晶，黄毅，白伟民，程军. Ti-Al-Fe 体系 bcc 相扩散系数及原子移动性[J]. 铸造技术，2024, 45(7): 672-680.

TONG J B, WANG X D, NIE J J, HUANG Y, BAI W M, CHENG J. Diffusivities and atomic mobilities in the bcc phase of the Ti-Al-Fe system[J]. Foundry Technology, 2024, 45(7): 672-680.

度、各向异性小、锻造温度低及良好的抗应力腐蚀能力等优点，不仅使其在结构上更加可靠稳定,还能创造出更多的经济价值，从而满足相关需求[6-7]。然而,Ti-10V-2Fe-3Al 合金在熔炼过程中会出现一定程度的元素偏析,Fe 等元素的富集会导致在合金特定区域 β 相(bcc 结构)稳定元素增加,而 Al 等 α 相(hcp 结构)稳定元素减少,这就造成在后续热处理过程中难以析出 α 相,导致 β 斑的出现,从而使合金组织不均匀,影响合金的性能[8-10]。β 斑一旦出现,特别是经过锻造以后，将很难通过热处理手段消除,严重影响钛合金生产的良品率。因此,探究如何减少 β 斑的产生或消除 β 斑对于Ti-10V-2Fe-3Al 合金的制备具有重大意义。

在研究合金偏析及均匀化处理的相关问题时,元素的扩散扮演着至关重要的角色。通过模拟研究铸造和热处理过程中的扩散行为,分析相关动力学和热力学过程对理解和控制钛合金的组织演变具有重要意义[8,11-12]。随着计算材料科学的不断发展,结合热力学和扩散动力学的材料组织演化模拟已被广泛应用于材料的开发过程中,通过建立精准的相图热力学和扩散动力学数据库,可以实现对合金制备与热处理过程中组织演化及相变过程的精确模拟。

相图计算(calculation of phase diagra, CALPHAD)技术是理解和预测多组元合金相关系和组织演变的重要工具[13-14]。Andersson 等[15]通过引入原子移动性,将多元合金中的扩散信息以 CALPHAD形式进行描述，结合移动界面模型和热力学局部平衡,可以实现合金中元素扩散及相变的精确模拟。在此基础上,扩散相变模拟(diffusion-controlled transformation, DICTRA) 软件被开发出来，并嵌入Thermo_Calc 软件中[16-17]。基于准确的热力学数据库,可以对实验获得的扩散系数进行评估,得到原子移动性参数,并实现对合金中扩散行为及组织演化的精确模拟。当前建立扩散动力学数据库的方法从扩散系数出发，按照从低组元到高组元体系的顺序进行,无法实现复杂多组元/多主元体系扩散动力学数据库的高通量自动化获取。为此,中南大学张利军教授团队开发了 HitDIC 软件[18-20],该软件可进行动力学参数评估、预测成分距离曲线、互扩散通量及输出各种扩散性质的相关参数,可以可靠并高效地完成相关工作,已在多个合金体系中得以应用[21-22]。

基于以上论述，开发基于 CALPHAD 技术的 Ti-Al-V-Fe 及更高组元体系的原子动力学数据库可为 Ti-10V-2Fe-3Al 合金及其他钛合金的开发与制备提供数据和理论基础。本工作作为建立Ti-Al-V-Fe 体系及更高组元的钛合金原子移动性数据库工作的一部分,对 Ti-Al-Fe 合金体系中的元素扩散行为进行研究。针对 Ti-Al-Fe 体系中的扩散系数和原子移动性,Takahashi 等[23-24]利用合金扩散偶和Matono-KirKaldy 方法[25-26]测定了 1 150 和 1 200 ℃下 Ti-Al-Fe 合金体系 bcc 相中的扩散系数。Chen 等[27]基于 CALPHAD 方法对 Takahashi 等的实验结果进行优化，得到了一套原子移动性参数。然而,Takahashi 等实验测得的扩散系数结果离散性较大，在成分空间内没有明显的规律性，不能体现合金元素含量对扩散系数的影响,同时 1 150 和 1 200 ℃两个温度相差只有 50 ℃。

因此,本工作结合合金扩散偶和 CALPHAD 方法对 1 000 和 1 100 ℃条件下 bcc-Ti-Al-Fe 中的元素扩散行为进行研究,测得 Ti、Al 和 Fe 元素在 Ti-Al-Fe 合金 β 相中的扩散系数,并利用 CALPHAD 方法建立 Ti-Al-Fe 合金体系原子移动性数据库，以期对 Ti 合金制备和热处理过程中的元素扩散问题提供数据和理论支撑。

1　实验材料与方法

1.1　扩散偶端际合金成分设计

Ti-Al-Fe 合金体系 1 000 和 1 100 ℃的等温截面富 Ti 角相图如图 1 所示[28]。在 1 000 和 1 100 ℃下分别设计了 4 组扩散偶的合金成分，保证所有扩散偶端际成分在 1 000 和 1 100 ℃下均处于 bcc 单相区内(图 1),分别记为 A1-A4 和 B1-B4。其成分及退火时间如表 1 所示。

1.2　扩散偶的制备与检测

根据表 1 对纯 Ti、Al 和 Fe 颗粒的原材料(质量分数为 99.99 %,北京金钰)进行称量配比。利用非自耗真空电弧熔炼炉将原材料熔炼成纽扣状的合金样品，每个样品重复熔炼 6 次以保证样品成分和组织的均匀性。为了消除熔炼样品后冷却过程产生的成分偏析且让晶粒长大至毫米级，从而尽可能地消除晶界对扩散的影响，将熔炼成纽扣状的合金样品装入充满氩气氛围的石英管,在 1 200 ℃下退火 72 h。利用线切割将退火后的样品切割成 10 mm×10 mm×5 mm 方块,并打磨抛光至镜面。根据表 1 扩散偶的组成成分，采用钢夹具将两块对应成分的合金试样紧密接触后组装在一起。在扩散偶两端与夹具接触的表面放置一片钽箔，阻止夹具中的碳或其他元素进入扩散偶影响元素的扩散。为避免夹具在高温下长时间保温扩散过程中对扩散偶成分产生影响，压制扩散偶时先在真空管式炉中 900 ℃下退火 3 h 后取出,拆下夹

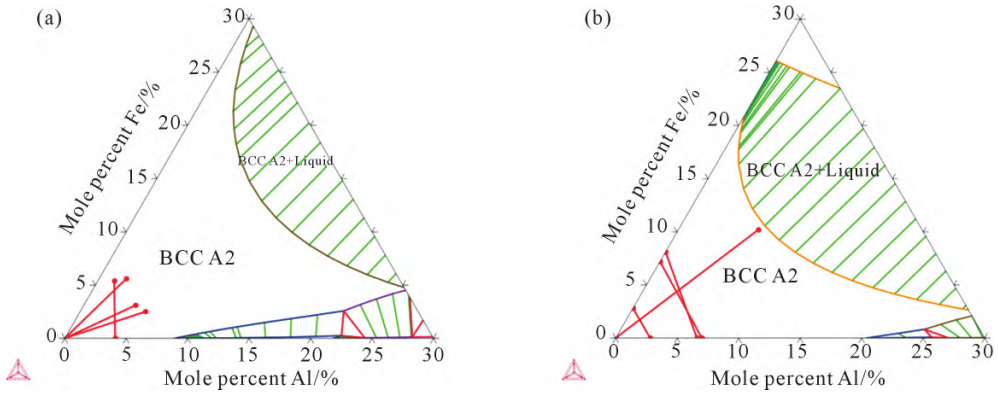


图 1 Ti-Al-Fe 体系等温截面:(a) 1 000 ℃; (b) 1 100 ℃[28]

Fig.1 Isothermal section of the Ti-Al-Fe system: (a) 1 000 ℃; (b) 1 100 ℃[28]

表1 Ti–Al–Fe体系扩散偶合金成分、扩散温度和时间

Tab.1 Composition, annealing temperature and annealing time of the Ti–Al–Fe diffusion couples

Diffusion couples	Composition /at. %	Temperature /℃	Time /h
A1	Ti-1.33Al-5.4Fe/Ti-4.1Al	1 000	8.5
A2	Ti/Ti-2.2Al-5.6Fe	1 000	8.5
A3	Ti/Ti-4.2Al-3.1Fe	1 000	8.5
A4	Ti/Ti-5.3Al-2.5Fe	1 000	8.5
B1	Ti-2.8Al/Ti-2.8Fe	1 100	7
B2	Ti-7.0Al/Ti-7.2Fe	1 100	7
B3	Ti-6.6Al/Ti-8.1Fe	1 100	7
B4	Ti/Ti-6.5Al-10.2Fe	1 100	7

具,随后将表面打磨,再在1 000 和 1 100 ℃下进行更长时间的扩散。实验测定了1 000 和 1 100 ℃下的扩散,且时间也远大于 3 h,因此可以认为这一扩散过程对最终的结果影响是有限的,在可接受范围内。

将扩散偶打磨干净以去除表面氧化层,封入石英管, 分别在 1 000 和 1 100 ℃下按照表 1 的退火时间进行退火,随后用冰水淬火,以保留合金成分在扩散过程中的高温相组成。尽管高温 bcc 相能够在高含量的合金元素成分中保留下来,但低含量的合金元素或纯钛中仍会出现马氏体相变。它在相变过程并没有发生扩散,也不会对合金中的成分分布产生变化, 不会影响实验过程中获取成分–距离曲线以及提取扩散系数。最后,取出扩散偶样品,沿着扩散方向从中间将扩散偶切开, 对截面进行镶嵌、打磨和抛光至镜面, 采用电子探针进行显微分析(EPMA,JEOL、JXA-8230),在 15 kV 电压、20 nA 电流、40°发射角条件下,获得了 8 对扩散偶的组成–距离分布。

2 模型

利用 EPMA 获得扩散偶的成分–距离曲线之后,使用 HitDIC 软件[18-20]进行了分析。

可以用来描述元素 i 的原子移动性 M_i 与互扩散系数$\tilde{D}_{ij}^{\mathrm{Ti}}(i,j$=Al 或 Fe)关系的 Manning 随机合金模型[29]如下:

$$\tilde{D}_{ij}^{\mathrm{Ti}}=RT[M_i\phi_{ij}^{\mathrm{Ti}}-c_i(M_{\mathrm{Fe}}\phi_{\mathrm{Fe}j}^{\mathrm{Ti}}+M_{\mathrm{Al}}\phi_{\mathrm{Al}j}^{\mathrm{Ti}}+M_{\mathrm{Ti}}\phi_{\mathrm{Ti}j}^{\mathrm{Ti}})]+s\left[(M_i-c_{\mathrm{Fe}}M_{\mathrm{Fe}}-c_{\mathrm{Al}}M_{\mathrm{Al}}-c_{\mathrm{Ti}}M_{\mathrm{Ti}})\frac{2c_iRT\Sigma_m(M_m\phi_{mj}^{\mathrm{Ti}})}{A_0\Sigma_m(c_mM_m)}\right]\quad(m=\mathrm{Fe,\ Al\ or\ Ti}) \tag{1}$$

式中,R 为气体常数;T 为温度;c_i 为元素 i 的浓度。右边第二项描述空位流效应,当考虑空位流效应时,系数 s 取 1,当不考虑空位流效应时,s 取 0。A_0 为常数,在 bcc 晶体中取 5.33。ϕ_{ij}^{Ti}在单求互扩散系数时为热力学因子,可以从基于 CALPHAD 技术的热力学数据库得到。综上可得,原子移动性参数 M_i 与温度和成分有关。式(1)中 M_i 的表达式来源于 Anderssson 和 Ågren 提出的表达式[15]。

$$M_i=\frac{1}{RT}\exp\left(\frac{\Delta G_i}{RT}\right) \tag{2}$$

式中,ΔG_i 可以用 Redlich-Kister 多项式的展开:

$$\Delta G_i=c_{\mathrm{Fe}}\Delta G_i^{\mathrm{Fe}}+c_{\mathrm{Al}}\Delta G_i^{\mathrm{Al}}+c_{\mathrm{Ti}}\Delta G_i^{\mathrm{Ti}}+c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Al}}\Delta G_i^{\mathrm{Fe,\ Al}}+c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Ti}}\Delta G_i^{\mathrm{Fe,\ Ti}}+c_{\mathrm{Al}}c_{\mathrm{Ti}}\Delta G_i^{\mathrm{Al,\ Ti}}+c_{\mathrm{Fe}}c_{\mathrm{Al}}c_{\mathrm{Ti}}\Delta G_i^{\mathrm{Fe,\ Al,\ Ti}} \tag{3}$$

式中,$\Delta G_i^j(j$=Fe, Al, Ti)为端际组元在纯中的扩散激活能;$\Delta G_i^{\mathrm{Fe,\ Al}}$、$\Delta G_i^{\mathrm{Fe,\ Ti}}$、$\Delta G_i^{\mathrm{Al,\ Ti}}$和 $\Delta G_i^{\mathrm{Fe,\ Al,\ Ti}}$ 分别为二元和三元相互作用参数。结合方程(1~3),即可由原子移动性参数计算合金中的扩散系数。随后基于 Fick 定律,即可对扩散偶的扩散过程进行模拟。在 N 组元体系中,元素 i 的互扩散通量$\tilde{J}_i^{\mathrm{cal}}$为:

$$\tilde{J}_i^{\mathrm{cal}}=-\Sigma_j^{N-1}\tilde{D}_{ij}^{N}\frac{\partial c_j}{\partial x}(i=1,2,\cdots,N-1) \tag{4}$$

计算得到的扩散通量与实验结果进行比较,实验互扩散通量由 EPMA 测得的成分–距离曲线得到:

$$\tilde{J}_i^{\mathrm{exp}}=\frac{c_i^{\mathrm{L}}-c_i^{\mathrm{R}}}{2t}\left[Y_i'\int_{-\infty}^{X'}(1-Y_i)\mathrm{d}x+(1-Y_i')\int_{X'}^{-\infty}Y_i\mathrm{d}x\right] \tag{5}$$

$$Y_i=\frac{c_i-c^{\mathrm{L}}}{c^{\mathrm{R}}-c^{L}} \tag{6}$$

式中,c^{L} 和 c^{R} 分别为扩散偶左右两端的成分。

如果实验数据与由互扩散系数计算出的浓度分布和互扩散通量不一致，则采用迭代过程调整这些参数，直到预测数据与实验数据之间的误差最小。

$$\min<\text{error}>=\min<W_c\sum_{i=A}^{N}\sum_{j=1}^{\text{Num}}\frac{(|c_i^{\text{cal}}-c_i^{\text{exp}}|)}{c_i^{\text{exp}}}+W_J\sum_{i=A}^{N}\sum_{j=1}^{\text{Num}}\frac{(|\tilde{J}_i^{\text{cal}}-\tilde{J}_i^{\text{exp}}|)}{\tilde{J}_i^{\text{exp}}}> \tag{7}$$

式中，W_c 和 W_J 是用于最小化的浓度和通量权重，W_c 和 W_J 的默认设置都是 0.5。

以上即为获取扩散系数的数值回归模型。基于此模型，即可由实验得到的成分–距离曲线回归得到原子移动性参数，并计算不同温度和成分下合金中的互扩散系数。

3　实验结果及讨论

基于热力学数据库和边际二元系扩散动力学数据库，利用 HitDIC 软件对实验测得的1 000 和 1 100 ℃下 8 对 bcc-Ti-Al-Fe 扩散偶的成分–距离数据及文献[23, 24]中 1 150 和 1 200 ℃下部分实验数据进行分析评估和优化，得到了一套 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相原子移动性参数，并利用得到的参数对扩散过程进行模拟，计算了 1 000、1 100、1 150 和 1 200 ℃下的三元互扩散系数。

3.1　bcc–Ti–Al–Fe 合金扩散偶中的元素扩散行为

图 2~4 分别展示了在 1 000 ℃下扩散 8. 5 h 和在 1 100 ℃下扩散 7 h 后，A1-A4 和 B1-B4 扩散偶的成分–距离关系曲线、扩散通道模拟结果及实验结果的对比。模拟结果用实线表示，而实验结果用散点表示，二者之间吻合良好，这说明本工作所建立的数据库能够准确描述 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相中元素的扩散行为。

由图 2 和 3 中可以看到，1 000 ℃下扩散 8.5 h 后元素的扩散区域约为 2 mm，而 1 100 ℃下扩散 7 h 后扩散距离达到了 3 mm 左右。Fe 元素的扩散距离较 Al 元素扩散距离更长，说明 Fe 元素在 Ti合金中扩散速率更高。在扩散偶 B3 中 2 500 μm 位置成分分布较为杂乱，是由于该扩散偶在淬火过程中出现了裂痕，然而其成分分布趋势仍然符合总体规律，因此结果仍有参考价值。在扩散偶 B4 的右端实验测得的 Al 元素含量高于预测值，综合分析 8 个扩散偶，其他 7 个均没有出现该现象。由图 1 可知，该扩散偶的端际成分接近 bcc 相和液相的两相区，在压制过程中变形较为严重，因此可以认为其是由于实验误差导致，在分析结果时不予讨论。

图 4 为将 8 对 bcc-Ti-Al-Fe 合金扩散偶的成分投影到 1 000 和 1 100 ℃成分三角形中的扩散通道。

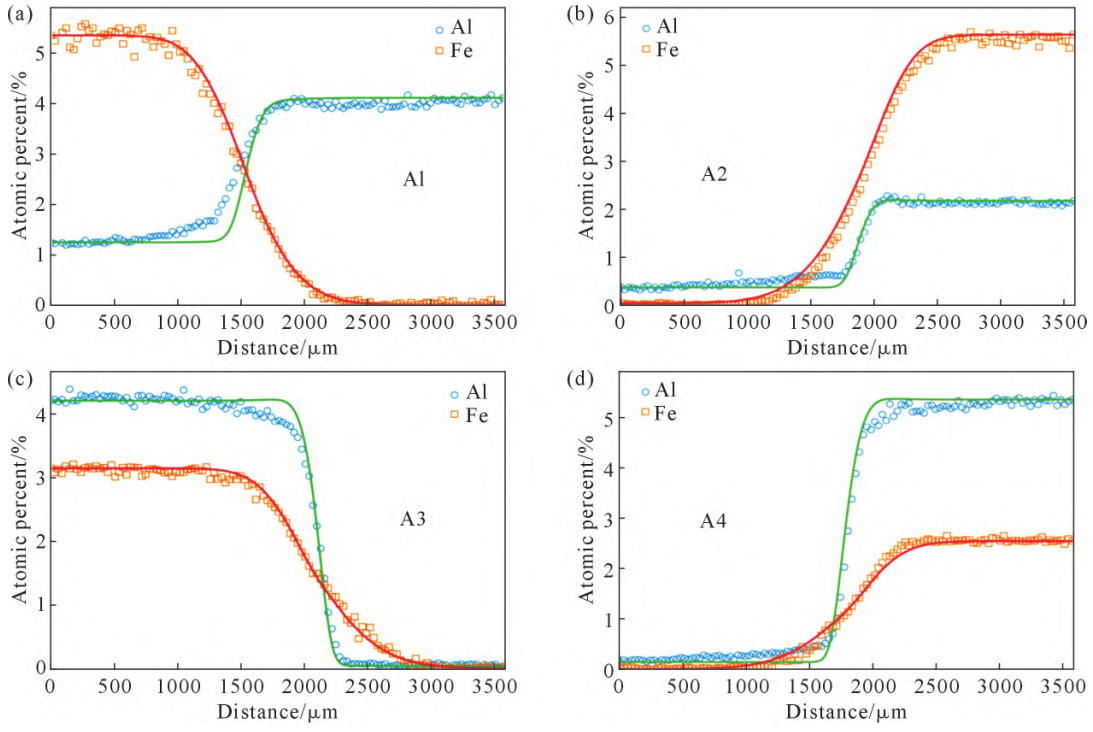


图 2　模拟得到的 bcc-Ti-Al-Fe 扩散偶在 1 000 ℃下扩散 8.5 h 后的成分–距离曲线(图中实线)与实验结果(图中散点)对比：(a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4

Fig.2　Model-predicted composition-distance profiles of different bcc-Ti-Al-Fe diffusion couples annealed at 1 000 ℃ for 8.5 h: (a) A1; (b) A2; (c) A3; (d) A4. Here, the solid lines represent the profiles calculated using current atomic mobility parameters, while the symbols denote the experimental data

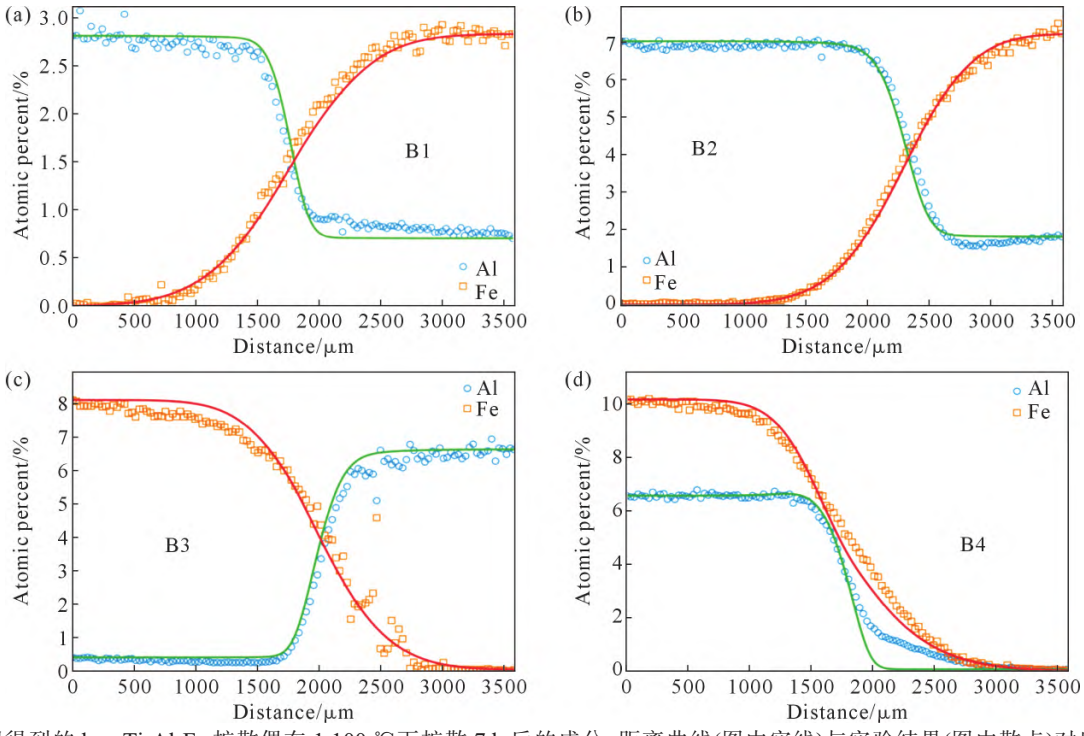


图 3 模拟得到的 bcc-Ti-Al-Fe 扩散偶在 1 100 ℃下扩散 7 h 后的成分–距离曲线(图中实线)与实验结果(图中散点)对比:(a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4

Fig.3 Model-predicted composition-distance profiles of different bcc-Ti-Al-Fe diffusion couples annealed at 1 100 ℃ for 7 h: (a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4. Here, the solid lines represent the profiles calculated using current atomic mobility parameters, while the symbols denote the experimental data

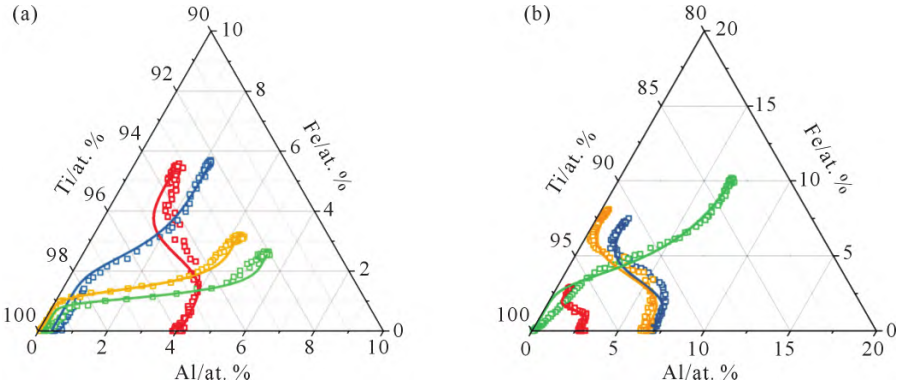


图 4 模拟得到的 bcc-Ti-Al-Fe 体系中的扩散通道(图中实线)与实验值(图中散点)对比:(a) 1 000 ℃/8.5 h; (b) 1 100 ℃/7 h

Fig.4 Model-predicted diffusion paths in the bcc-Ti-Al-Fe system: (a) 1 000 ℃/8.5 h; (b) 1 100 ℃/7 h. The solid lines represent the profiles calculated using current atomic mobility parameters, while the symbols denote the experimental data

实线为模拟得到的扩散通道,散点为实验结果。在图 4 中,每组扩散偶都呈现 s 形曲线。这种特征行为表明了组分依赖的互扩散, 突出了 bcc 单相区域内互扩散系数矩阵的显著变化。

本工作的评估和优化过程同样考虑了文献[23, 24]中的扩散数据。在文献[23, 24]中,作者没有提供全部扩散偶的成分–距离曲线, 仅在1 150 和 1 200 ℃分别提供了两对扩散偶的成分距离曲线图像。本工作将对文献中的成分–距离曲线图像数据化后的结果与实验所得扩散偶的成分–距离曲线数据一同进行评估和优化,最终模拟结果与实验结果对比如图 5 所示。可以看到,模拟结果与实验结果吻合良好。

3.2 Ti–Al–Fe 体系 bcc 相原子移动性参数及扩散系数

利用 HitDIC 软件得到的 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相中的原子移动性参数列于表 2。由式(1)可知,在HitDIC 软件的输入数据中,需提供精确的热力学数据库。本工作的热力学描述来自 Zhang 等[28]最近发表的 Ti-Al-V-Fe 热力学数据库。Ti-Al 和 Al-Fe 二元系的动力学参数取自 Chen 等[27]的结果,Ti-Fe 二元系取自本课题组开发的 Ti 合金原子移动性数据库[30]。

利用得到的原子移动性参数, 计算了 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相中 Al 成分从 0 at. %~12 at. %,Fe 成分从 0 at. %~8 at. %成分范围内不同成分下的三元互扩散系数$\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlAl}}$、$\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlFe}}$、$\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeFe}}$和$\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeAl}}$。三元互扩散系数在成分

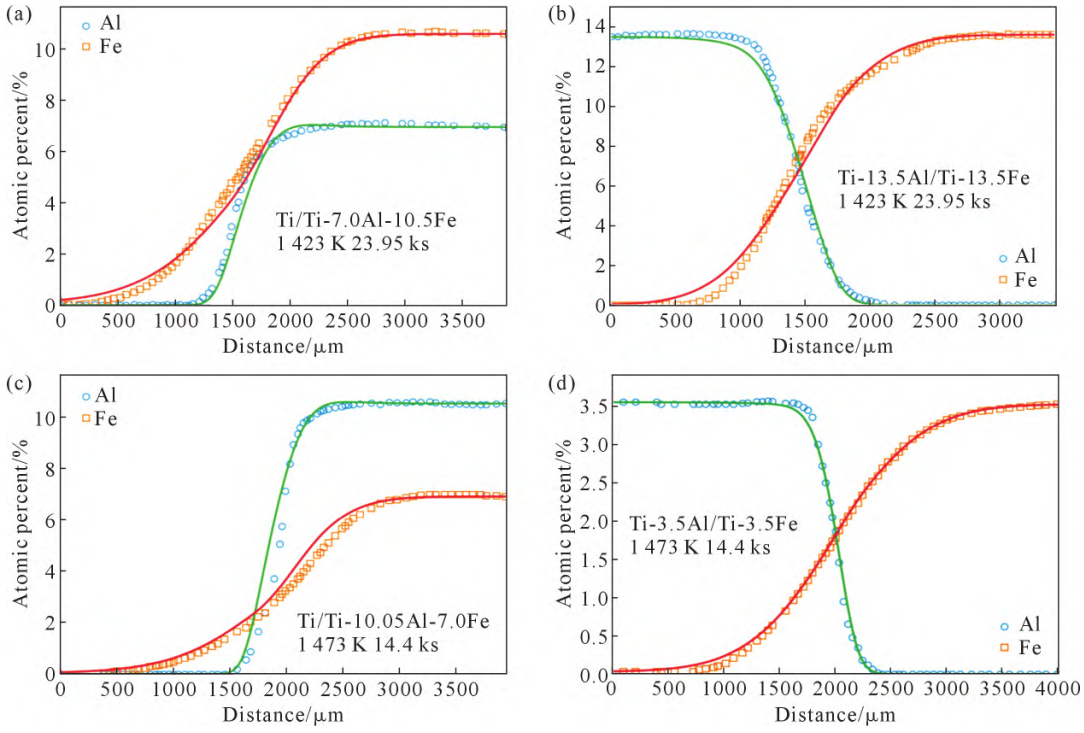


图 5　模拟得到的 bcc-Ti-Al-Fe 扩散偶的成分–距离曲线(图中实线)与文献[23, 24]中的实验结果(图中散点)对比：(a) Ti/Ti-7.0Al-10.5Fe，1 150 ℃扩散 23.95 ks；(b) Ti-13.5Al/Ti-13.5Fe，1 150 ℃扩散 23.95 ks；(c) Ti/Ti-10.5Al-7.0Fe，1 200 ℃扩散 14.4 ks；(d) Ti-3.5Al/Ti-3.5Fe，1 200 ℃扩散 14.4 ks

Fig.5　Composition-distance profiles of different bcc-Ti-Al-Fe diffusion couples: (a) Ti/Ti-7.0Al-10.5Fe, annealed at 1 150 ℃ for 23.95 ks; (b) Ti-13.5Al/Ti-13.5Fe, annealed at 1 150 ℃ for 23.95 ks; (c) Ti/Ti-10.5Al-7.0Fe, annealed at 1 200 ℃ for 14.4 ks; (d) Ti-3.5Al/Ti-3.5Fe, annealed at 1 200 ℃ for 14.4 ks. Here, the solid lines represent the profiles calculated using current atomic mobility parameters, while the symbols denote the experimental data from Refs[23, 24]

空间内分布如图 6 所示。$\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlAl}}$ 和 $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeFe}}$ 称为主扩散系数，描述了 Al 和 Fe 元素在 Ti 基体中受自身成分梯度影响下的扩散能力。$\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlFe}}$ 和 $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeAl}}$ 为交叉扩散系数，描述了 Al 元素扩散受 Fe 元素成分梯度的影响和 Fe 元素受 Al 元素成分梯度的影响。综合比较图 6a 和 b 及 c 和 d 可知，$\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlFe}}$ 和 $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeAl}}$ 分别较 $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlAl}}$ 和 $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeFe}}$

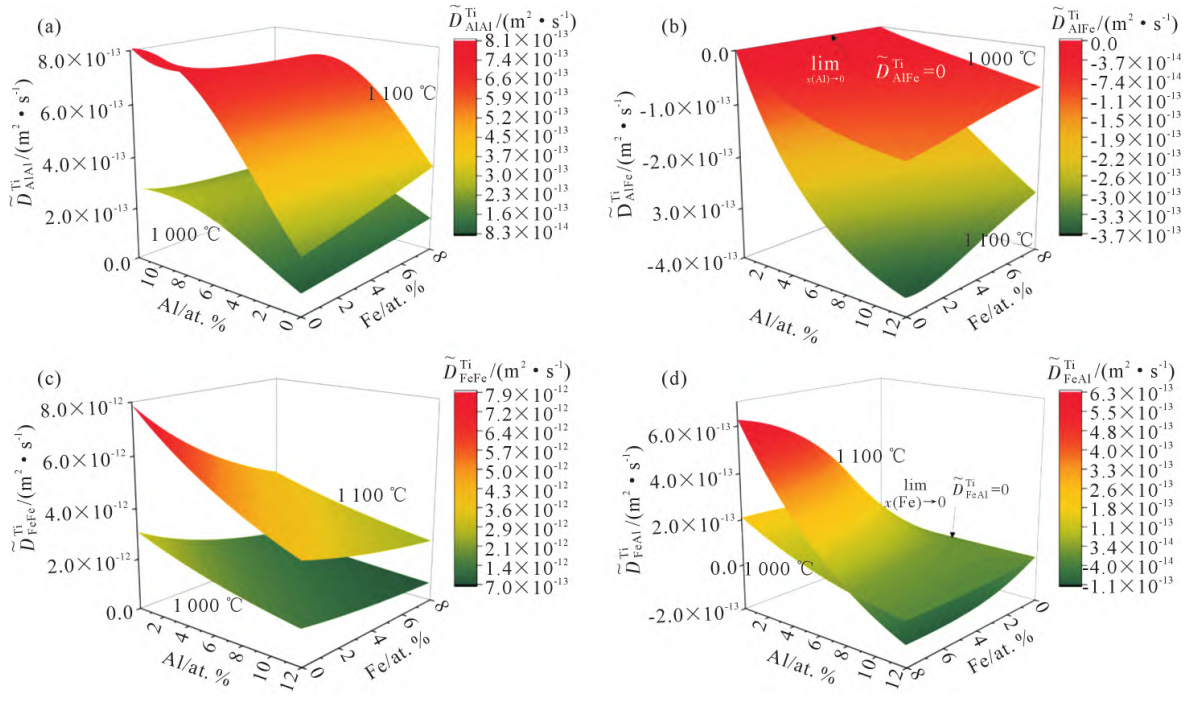


图 6　Ti-Al-Fe 体系 bcc 相 1 000 和 1 100 ℃下的互扩散系数随 Al 和 Fe 元素含量的变化在成分空间的分布：(a) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlAl}}$; (b) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlFe}}$; (c) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeFe}}$; (d) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeAl}}$

Fig.6　3D surface plot of the calculated interdiffusion coefficients in the bcc phase of the Ti-Al-Fe system as a function of the Al and Fe compositions at 1 000 and 1 100 ℃: (a) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlAl}}$; (b) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{AlFe}}$; (c) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeFe}}$; (d) $\widetilde{D}^{\mathrm{Ti}}_{\mathrm{FeAl}}$

表 2 Ti–Al–Fe 体系 bcc 相原子移动性参数
Tab.2 Assessed mobility parameters for the bcc phase of the Ti–Al–Fe ternary system

Element	Mobility	Parameters, J/mole	Reference
Ti	ϕ_{Ti}^{Ti}	$RT\ln(5.91\times10^{-5}\exp(-23\ 700/RT)+1.47\times10^{-8}\exp(-121\ 000/RT))$	[27]
	ϕ_{Ti}^{Al}	-199 404.05-90.78×T	[27]
	ϕ_{Ti}^{Fe}	-183 366.04-93.54×T	[27]
	${}^{0}\phi_{Ti}^{Al,Ti}$	-103 961.05+116.6×T	[27]
	${}^{1}\phi_{Ti}^{Al,Ti}$	280 172.98-157.8×T	[27]
	${}^{0}\phi_{Ti}^{Fe,Ti}$	-484 458-294.362×T	[30]
	${}^{0}\phi_{Ti}^{Al,Fe}$	-1 660.16+0.59×T	This work
Fe	ϕ_{Fe}^{Ti}	$RT\ln(7.8\times10^{-7}\exp(-132\ 000/RT)+2.7\times10^{-4}\exp(-230\ 300/RT))$	[27]
	ϕ_{Fe}^{Al}	-218 000-83.036×T	[27]
	ϕ_{Fe}^{Fe}	-218 000-83.036×T	[27]
	${}^{0}\phi_{Fe}^{Fe,Ti}$	-488 133+299.999×T	[27]
	${}^{0}\phi_{Fe}^{Al,Fe}$	155 103.69	[27]
	${}^{1}\phi_{Fe}^{Al,Fe}$	52 711	[27]
	${}^{0}\phi_{Fe}^{Al,Ti}$	-1 171.88-26.86×T	This work
Al	ϕ_{Al}^{Ti}	$RT\ln(5.19\times10^{-10}\exp(-96\ 000/RT)+5.51\times10^{-6}\exp(-204000/RT))$	[27]
	ϕ_{Al}^{Al}	-215 000-80.2×T	[27]
	ϕ_{Al}^{Fe}	-215 000-80.2×T	[27]
	${}^{0}\phi_{Al}^{Al,Ti}$	-429 380.7+44.5×T	[27]
	${}^{1}\phi_{Al}^{Al,Ti}$	-344 886-124.5×T	[27]
	${}^{0}\phi_{Al}^{Al,Fe}$	-103 042.84	[27]
	${}^{1}\phi_{Al}^{Al,Fe}$	-138 569.51	[27]
	${}^{0}\phi_{Al}^{Fe,Ti}$	20 996.09+31.64×T	This work

至少小一个数量级,说明 Al 或 Fe 元素在 Ti 合金中的扩散主要受自身成分梯度的影响。

由图 6a 可知，随着 Al 和 Fe 元素的增加，$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$ 均呈上升趋势,随 Al 元素的增加趋势较为明显。当 Fe 含量趋近于 0 时,其 Ti-Al 边界处的$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$为二元互扩散系数。1 000 ℃下的$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$随合金成分变化趋势较 1 100 ℃下更明显。当温度从 1 000 ℃升高至 1 100 ℃，$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$升高约 3 倍。由图 6c 可知,随着 Al 和 Fe 元素的增加,$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$均呈下降趋势。随着温度的升高,$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$同样升高。

图 6b 和 c 分别为交叉互扩散系数$\widetilde{D}_{AlFe}^{Ti}$和$\widetilde{D}_{FeAl}^{Ti}$随合金成分变化。由图 6b 可知,$\widetilde{D}_{AlFe}^{Ti}$为负值,表示 Fe 元素对 Al 在 Ti 中的扩散起阻碍作用。随 Al 和 Fe 元素含量的增加其绝对值增加,表明合金元素含量的上升导致阻碍作用增大。1 100 ℃下的$\widetilde{D}_{AlFe}^{Ti}$绝对值比 1 000 ℃下更大。图 6d 中$\widetilde{D}_{FeAl}^{Ti}$在 Al 成分较低时为正值,而在 Al 元素含量较高时出现负值。在 1 100 ℃下其随成分变化趋势更为明显。在图 6b 和 c 中可以明显看到,当 Al 或 Fe 成分趋向于 0 时,交叉扩散系数$\widetilde{D}_{AlFe}^{Ti}$和$\widetilde{D}_{FeAl}^{Ti}$随之趋向于 0。

基于本工作获得的原子移动性参数计算得到的 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相 1 150 和 1 200 ℃下的互扩散系数$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$和$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$与文献[23, 24]中的实验结果对比如图 7 所示,图中曲面为计算结果,散点为实验结果。综合分析可知，文献中的$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$数据呈现随成分变化的规律,与计算结果基本吻合。而$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$数据结果较为杂乱,不能体现合金成分对扩散系数的影响。

$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$和$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$在 1 000、1 100、1 150 和 1 200 ℃下,Al 元素 0 at.%~12 at.%,Fe 元素 0 at.%~8 at.%成分区间内的统计结果如表 3 所示。分析可得,1 000 ℃下$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$的最大值为 2.89×10^{-13} m²/s，最小值为 8.35×10^{-14} m²/s,二者比值为 3.46,而 1 100、1 150 和1 200 ℃下最大值和最小值的比值分别为 3.82、3.99 和 4.14。随着温度增加,最大值和最小值的比值逐渐增大。$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$在 1 000、1 100、1 150 和 1 200 ℃下最大值和最小值的比值分别为 4.37、3.22、2.82 和 2.49。随着温度变化,$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$最大值和最小值的比值逐渐降低。$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$在 1 000、1 100、1 150 和 1 200 ℃下的平均值(指定成

表 3 $\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$和$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$在 Al:0%~12%,Fe:0%~8%成分区间内的统计结果
Tab.3 Statistical results of diffusion coefficients and in the composition range of Al: 0 at.%~12 at.%, Fe: 0 at.%~8 at.%

Temperature/℃	Values	Diffusion coefficients/(m²·s⁻¹)	
		$\widetilde{D}_{AlAl}^{Ti}$	$\widetilde{D}_{FeFe}^{Ti}$
1 000	Minimum	8.35×10^{-14}	7.05×10^{-13}
	Maximum	2.89×10^{-13}	3.08×10^{-12}
	Average	2.16×10^{-13}	1.38×10^{-12}
1 100	Minimum	2.12×10^{-13}	2.44×10^{-12}
	Maximum	8.10×10^{-13}	7.87×10^{-12}
	Average	5.82×10^{-13}	4.11×10^{-12}
1 150	Minimum	3.36×10^{-13}	4.28×10^{-12}
	Maximum	1.34×10^{-12}	1.21×10^{-11}
	Average	9.44×10^{-13}	6.76×10^{-12}
1 200	Minimum	5.28×10^{-13}	7.26×10^{-12}
	Maximum	2.18×10^{-12}	1.81×10^{-11}
	Average	1.51×10^{-12}	1.08×10^{-11}

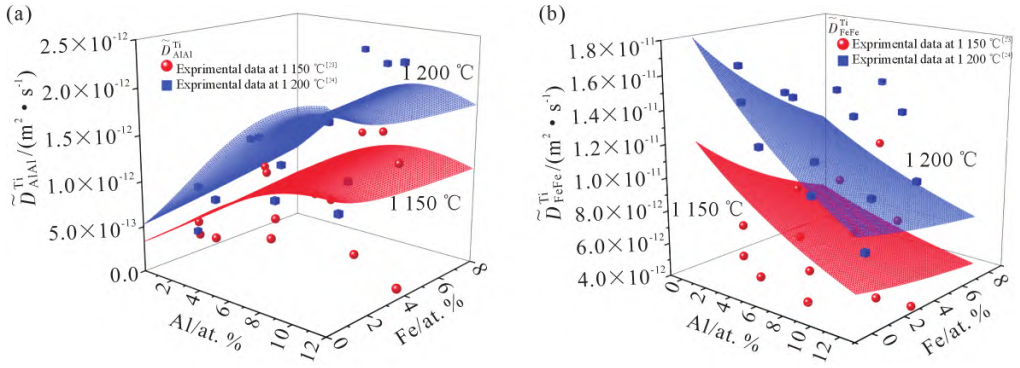


图 7 计算得到的 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相 1 150 和 1 200 ℃下的互扩散系数(图中曲面)与文献[23-24]中的实验结果(图中散点)对比：(a) $\widetilde{D}^{Ti}_{AlAl}$; (b) $\widetilde{D}^{Ti}_{FeFe}$

Fig.7 Comparison between the calculated interdiffusion coefficients (surfaces) in the bcc phase of the Ti-Al-Fe system at 1 150 and 1 200 ℃ and experimental data from Refs [23-24] (symbols): (a) $\widetilde{D}^{Ti}_{AlAl}$; (b) $\widetilde{D}^{Ti}_{FeFe}$

分范围内) 分别为 2.16×10^{-13}、5.82×10^{-13}、9.44×10^{-13} 和 1.51×10^{-12} m²/s，体现了温度对扩散系数的影响。$\widetilde{D}^{Ti}_{FeFe}$ 在 1 000、1 100、1 150 和 1 200℃的平均值分别为 1.38×10^{-12}、4.11×10^{-12}、6.76×10^{-12} 和 1.08×10^{-11} m²/s。

4 结论

(1)制备了 8 对 Ti-Al-Fe 体系 bcc 单相扩散偶，研究了合金元素在1 000 和 1 100 ℃下的扩散行为。

(2)基于 CALPHAD 热力学数据库，利用基于数值回归方法的 HitDIC 软件对 8 对扩散偶的成分–距离曲线及文献中的实验数据进行了分析，最终模拟结果与实验结果吻合良好。

(3)基于数值回归方法得到了一套自洽的基于 CALPHAD 形式的 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相中的原子移动性参数，并利用原子移动性数据计算了 Ti-Al-Fe 体系 bcc 相中的三元互扩散系数。

(4)在 Al: 0 at.%~12 at.%，Fe：0 at.%~8 at.%的成分空间内，主扩散系数随 Al 和 Fe 元素含量的升高呈升高趋势，随 Al 和 Fe 元素含量的升高呈下降趋势。

参考文献：

[1] EISENBARTH E, VELTEN D, MÜLLER M, THULL R, BREME J. Biocompatibility of β-stabilizing elements of titanium alloys[J]. Biomaterials, 2004, 25(26): 5705-5713.

[2] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, GOGIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants -A review[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(3): 397-425.

[3] WU D, HAO M Y, ZHANG T L, WANG Z, WANG J, RAO G H, ZHANG L G, DING C Y, ZHOU K C, LIU L B, WANG D, WANG Y Z. Heterostructures enhance simultaneously strength and ductility of a commercial titanium alloy[J]. Acta Materialia, 2023, 257: 119182.

[4] BAI W M, NIE J J, HU S S, WANG X M, YIN F C, ZHANG L G, LIU L B . Atomic mobilities and diffusivities in the bcc phase of Ti-Nb-Sn system[J]. Calphad, 2022, 79: 102478.

[5] BAI W M, NIE J J, HU S S, WANG X M, LI Z, YIN F C, LIN J G, ZHANG L G, LIU L B. Diffusivities and atomic mobilities in bcc Ti-Mo-Ta alloys[J]. Calphad, 2022, 76: 102393.

[6] ELLYSON B, SAVILLE A, FEZZAA K, SUN T, PARAB N, FINFROCK C, RIETEMA C J, SMITH D, COPLEY J, JOHNSON C, BECKER C G, KLEMM-TOOLE J, KIRK C, KEDIR N, GAO J, CHEN W, CLARKE K D, CLARKE A J. High strain rate deformation of aged TRIP Ti-10V-2Fe-3Al(wt.%) examined by in-situ synchrotron X-ray diffraction[J]. Acta Materialia, 2023, 245: 118621.

[7] YUMAK N, ASLANTAŞK. A review on heat treatment efficiency in metastable β titanium alloys: The role of treatment process and parameters[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(6): 15360-15380.

[8] NG C H, BERMINGHAM M J, DARGUSCH M S. Eliminating segregation defects during additive manufacturing of high strength β-titanium alloys[J]. Additive Manufacturing, 2021, 39: 101855.

[9] 史蒲英，刘向宏，李建伟，王凯旋，王涛，吴明，张丰收，何卫锋. β斑对 TB6 钛合金性能及拉伸变形行为的影响[J]. 稀有金属材料与工程，2023, 52(5): 1925-1931.
SHI P Y, LIU X H, LI J W WANG K X, WANG T, WU M, ZHANG F S, HE W F. Effect of β fleck on properties and tensile deformation behavior of TB6 titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2023, 52(5): 1925-1931.

[10] ZENG W D, ZHOU Y G. Effect of beta flecks on mechanical properties of Ti-10V-2Fe-3Al alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 1999, 260(1-2): 203-211.

[11] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

[12] BANERJEE S, MUKHOPADHYAY P. Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys[M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.

[13] KAUFMAN L, ÅGREN J. CALPHAD, first and second generation -Birth of the materials genome[J]. Scripta Materialia, 2014, 70: 3-6.

[14] LUKAS H, FRIES S G, BO S. Computational Thermodynamics: The Calphad Method[M]. New York: Cambridge University Press, 2007.

[15] 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.

[16] ANDERSSON J O, HELANDER T, HÖGLUND L, SHI P F, SUNDMAN B. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science[J]. Calphad, 2002, 26(2): 273-312.

[17] BORGENSTAM A, HÖGLUND L, ÅGREN J, ENGSTRÖM A. DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys[J]. Journal of Phase Equilibria, 2000, 21: 269-280.

[18] ZHONG J, CHEN W M, ZHANG L J. HitDIC: A free-accessible code for high-throughput determination of interdiffusion coefficients in single solution phase[J]. Calphad, 2018, 60: 177-190.

[19] ZHONG J, ZHANG L J, WU X K, CHEN L, DENG C M. A novel computational framework for establishment of atomic mobility database directly from composition profiles and its uncertainty quantification [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 48: 163-174.

[20] ZHONG J, CHEN L, ZHANG L J. Automation of diffusion database development in multicomponent alloys from large number of experimental composition profiles[J]. npj Computational Materials, 2021, 7: 35.

[21] CHEN J, XIAO J K, LU Z, WANG C Y, ZHANG L J. Atomic mobilities and interdiffusivities in Ni-rich fcc Ni-Co-Cr and Ni-Al-Co-Cr systems evaluated using composition profiles and HitDIC[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 865: 158645.

[22] LI Q, ZHONG J, WU X K, FU H, DENG C M, ZHANG L J. High-throughput determination of accurate interdiffusivity matrices and atomic mobilities in fcc Co-Mn-X (X=Fe, Ni) alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024, 980: 173540.

[23] TAKAHASHI T, MINAMINO Y. Ternary diffusion and thermodynamic interaction in the β solid solutions of Ti-Al-Fe alloys at 1423 K[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 545: 168-175.

[24] TAKAHASHI T, MINAMINO Y, KOMATSU M. Interdiffusion in β phase of the ternary Ti-Al-Fe system alloys[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 2010, 60(9): 444-450.

[25] KIRKALDY J S. Diffusion in multicomponent metallic systems[J]. Canadian Journal of Physics, 1957, 35(4): 435-440.

[26] KIRKALDY J S, LANE J E, MASON G R. Diffusion in multicomponent metallic systems: VII. Solutions of the multicomponent diffusion equations with variable coefficients [J]. Canadian Journal of Physics, 1963, 41(12): 2174-2186.

[27] CHEN Y, LI J S, TANG B, KOU H C, SEGURADO J, CUI Y W. Computational study of atomic mobility for bcc phase in Ti-Al-Fe system[J]. Calphad, 2014, 46: 205-212.

[28] ZHANG Y Q, WANG W W, ZHANG H Y, LIU L B, HUANG L J. Thermodynamic databases of Ti-Al-Fe-V quaternary alloy systems and its application[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2024, 2686: 012014.

[29] MANNING J R. Cross terms in the thermodynamic diffusion equations for multicomponent alloys [J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1: 499-505.

[30] 刘立斌, 白伟民, 曾丽君, 徐广龙, 章立钢. 钛合金热力学与动力学数据库的建立和应用[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2021.
LIU L B, BAI W M, ZENG L J, XU G L, ZHANG L G. Development and application of thermodynamic and kinetic database for titanium alloys[M]. Changsha: Central South University Press, 2021.