

Ti-Al 反应扩散机制及动力学研究进展（上）

张建宇^{1,2}, 陈亚宇^{1,2}, 杨国强¹, 吕征¹, 刘宏基³, 马鹏辉¹, 曾洪涛¹, 李河宗^{1,2}

(1. 河北工程大学 机械与装备工程学院, 河北 邯郸 056038)

(2. 河北工程大学 河北省智能工业装备技术重点实验室, 河北 邯郸 056038)

(3. 河北工程大学 材料科学与工程学院, 河北 邯郸 056038)

摘要: 通过 Ti 和 Al 制备的 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料由于具有优异的物理、化学和力学性能, 在航空航天、汽车以及其它领域具有良好的应用前景。这些材料包括 $TiAl_3$ 、 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 等金属间化合物, 以及 Ti/Al、Ti/ α_2 -Ti₃Al、Ti/ γ -TiAl、Ti/TiAl₃、Ti/TiAl₃/Al 和 Al/TiAl₃ 等金属-金属或金属-金属间化合物复合材料。在上述材料的制备过程中, 会涉及到各种 Ti-Al 反应扩散过程。因此, 对 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的深入理解, 有助于合理高效地制备 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料。目前对 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的研究非常广泛, 但很多结论仍存在争议。本文(上)部分系统综述了 Ti-Al 反应扩散机制的研究现状, 并对其未来的研究方向进行了展望。

关键词: Ti-Al; 反应扩散; 机理; 固相反应; 固-液反应

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)06-1797-20

随着航空航天、化工及汽车等现代工业的迅速发展, 对于所使用材料的性能提出了越来越多和更加苛刻的要求。通过 Ti 和 Al 制备的 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料由于具有优异的物理、化学和力学性能, 在上述领域具有良好的应用前景。Ti-Al 系金属间化合物及复合材料主要包括 Ti/Al 层状复合材料, $TiAl_3$ 、 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 等金属间化合物 (intermetallic compound, IMC), 以及 Ti/ α_2 -Ti₃Al、Ti/ γ -TiAl、Ti/TiAl₃、Ti/TiAl₃/Al 和 Al/TiAl₃ 等层状、纤维或颗粒增强复合材料, 是目前材料领域的研究热点, 其制备技术、性能及应用等方面得到了大量的研究。

Ti/Al 层状复合材料既具有 Al 合金的低密度、高导电导热性、价格低廉等优点, 又具有 Ti 合金的高强度、耐高温和耐腐蚀的优点, 已经在很多领域得到了广泛应用。例如在化工行业, 利用 Ti/Al 层状复合材料代替纯 Ti 作为 Ti 阳极的基体, 既保留了 Ti 合金的耐腐蚀性, 又降低了 Ti 阳极基体的电阻, 从而达到均匀电流和降低超电位, 进而降低槽电压以达到节能降耗的目的^[1]。又如, 在航空航天领域, 将 Ti/Al 层状复合材料包覆于某型号飞机平尾下翼面翼尖铝蒙皮上, 既避免了发射导弹时机翼前缘烧蚀, 又达到飞机自身减重的目的^[2]。目前, Ti/Al 层状复合材料的制备方法主

要分为固相法和固-液法。固相法主要包括扩散焊^[1]、轧制复合^[3]、爆炸焊^[4]和超声固结^[5]等。除扩散焊以外, 其它固相法一般需要后续退火, 目的是获得一定厚度的金属间化合物界面层以保持最佳的界面结合强度^[6]。固-液法则主要包括铸轧^[7]和复合铸造^[8]等。另外值得一提的是, Ti/Al 层状复合材料制备过程常包含上述 2 种或多种制备方法, 例如爆炸焊+轧制^[2]、热扩散焊+轧制^[9]等。

$TiAl_3$ 金属间化合物具有较低的强度和极大的脆性, 一般不单独作为结构材料使用^[10]。但 $TiAl_3$ 具有高硬度、高刚度和较低的密度, 可以和韧性金属 Ti 和 Al 复合成 Ti/TiAl₃/Al、Ti/TiAl₃ 和 Al/TiAl₃ 等复合材料。Ti/TiAl₃/Al 和 Ti/TiAl₃ 层状复合材料不仅具有高强度、高模量和低密度等优点, 还具有强大的吸收冲击功的能力, 有望用于航空航天、武器装备及地面军用的装甲防护系统^[11-12]。Ti/TiAl₃ 和 Ti/TiAl₃/Al 层状复合材料主要制备方法是首先采用真空热压烧结、轧制复合或者爆炸焊等方法制备 Ti/Al 层状复合材料, 然后将 Ti/Al 层状复合材料在略低或略高于 Al 熔点的温度进行长时间退火处理以生成 $TiAl_3$ 相^[12-15]。 $TiAl_3$ 颗粒或纤维增强 Al 基复合材料具有较高的硬度、耐磨性、比强度以及热稳定性, 有望代替其它颗粒或纤

收稿日期: 2023-06-10

基金项目: 河北省重点研发计划 (20237901D); 国家自然科学基金 (51807047); 河北省自然科学基金 (E2022402092, E2022402004); 河北省高等学校科学技术研究项目 (BJ2021015)

作者简介: 张建宇, 男, 1977 年生, 博士, 讲师, 河北工程大学机械与装备工程学院, 河北 邯郸 056038, 电话: 0310-3969714, E-mail: 15010921306@163.com

维增强 Al 基复合材料如 SiC/Al 和 Al₂O₃/Al 等应用于汽车及航空航天等领域^[16]。Al/TiAl₃ 复合材料的制备方法主要有固相法和液态法，固相法主要包括粉末冶金^[17-18]和叠轧^[19]等，液态法主要为原位自生搅拌铸造^[20]。另外，TiAl₃ 由于具有较高的 Al 含量，还具备良好的耐高温氧化能力，可作为 Ti 合金或 γ -TiAl 合金的热障涂层。常见的 TiAl₃ 涂层制备方法有电镀^[21]、冷和热喷涂^[22-23]、气相沉积^[24]、包埋渗^[25]以及热浸镀^[26]等。

γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 金属间化合物具有较低的密度、较高的比弹性模量以及良好的高温强度、蠕变抗力、氧化抗力和阻燃性能，是非常有发展潜力的高温材料，在航空航天、燃气轮机以及汽车等领域具有重要的应用前景^[10]。但由于 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 合金的本质脆性以及较差的高温变形能力，其板材制备难度较大，尤其对薄板材来说，轧制过程中强烈的热量散失和应变敏感性使得大规格板材难以制备^[27]。鉴于此，元素粉末/箔冶金法应运而生，该方法是将塑性良好的 Ti 和 Al 粉末或箔材混合或交替排列成多层结构，再通过热压或轧制复合及后续退火处理促进 Al 和 Ti 反应生成 γ -TiAl 或 α_2 -Ti₃Al 合金板材^[28-30]。另外，为了改善脆性和提高强度， γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 合金还可以通过元素粉末/箔冶金法或热包套轧制法与韧性的 Ti 合金复合成 Ti/ γ -TiAl 和 Ti/ α_2 -Ti₃Al 等层状复合材料^[31-33]。

Ti-Al 系金属间化合物及复合材料的制备涉及到各种 Ti-Al 反应扩散过程，例如，Ti/Al 和 Ti-Al IMC/Al 的固相或固-液反应，以及 Ti/Ti-Al IMC 和 Ti-Al IMC/Ti-Al IMC 的固相反应等。因此，对 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的深入理解，有助于更合理高效的制备 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料。限于篇幅，本论文分为（上）和（下）两部分，本文（上）部分综述了 Ti-Al 反应扩散机理的研究现状，并对其未来研究方向提出了展望。对于 Ti-Al 反应扩散动力学的研究现状及其未来研究方向的展望，将在本文（下）部分进行详细的介绍。

1 Ti-Al 反应扩散机制

1.1 Ti-Al 二元合金相图及物相

Ti-Al 二元合金相图无疑是研究 Ti-Al 反应扩散的基础，但由于杂质的影响和实验上的困难，目前 Ti-Al 二元合金相图在细节上还存在一些争议。首个严谨深入的 Ti-Al 二元合金相图评价是由 Murray^[34]在 1987 年完成的，这一工作当时被认为可作为参考标准。尽管 Murray^[34]的评估结果不完全符合现今对 Ti-Al 二元合金相图中相平衡的认识，但其工作仍是一次非常具

有实用意义的汇编。此后很多研究者^[35-42]通过热力学计算或实验对 Ti-Al 二元合金相图进行了深入研究。2006 年，Schuster 和 Palm^[42]将前人文献中发表的计算和实验结果进行了系统的重新评定，在严谨评定了所有可用数据之后建立的 Ti-Al 二元合金相图如图 1 所示。2008 年，Witusiewicz 等^[43]通过相图计算（CALPHAD）获得了新的 Ti-Al 二元合金相图，如图 2 所示。表 1 为上述 2 个相图中出现的各种固相的晶体结构。比较图 1 和图 2 可看出，2 个相图虽然大致相似，但仍有所不同。这些不一致主要来自于 Witusiewicz 等^[43]的计算相图中出现了 Schuster 和 Palm^[42]的相图中没有的 β_0 和 T₃Al₅ 相，另外采用 Ti_{2+x}Al_{5-x} 相代替了 Schuster 和 Palm^[42]的相图中的一维反向畴界相（one-dimensional antiphase domain structure, 1d-APS）。上述 2 个相图被其后至今的很多文献所引用。

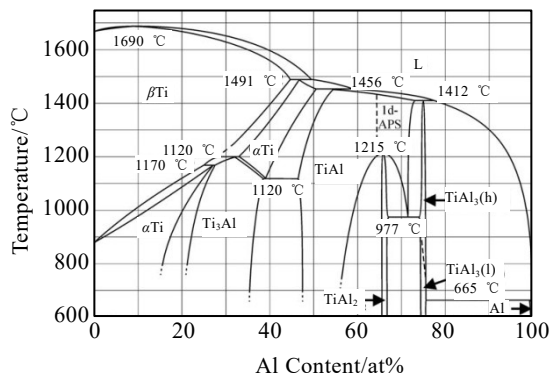


图 1 Schuster 和 Palm 测定的 Ti-Al 二元合金相图

Fig.1 Ti-Al binary alloy phase diagram determined by Schuster and Palm^[42]

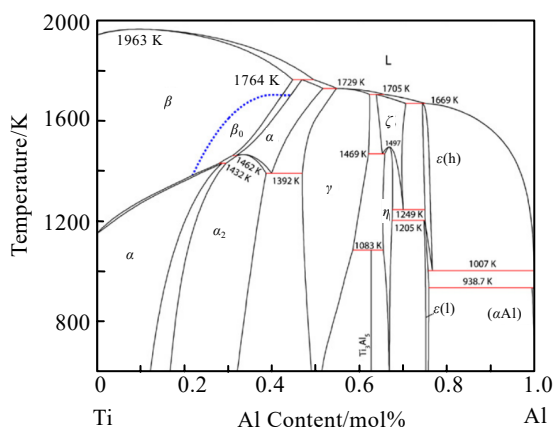


图 2 Witusiewicz 等测定的 Ti-Al 二元合金相图

Fig.2 Ti-Al binary alloy phase diagram determined by Witusiewicz et al^[43]

近年来,一些研究者又采用新的方法和实验技术对 Ti-Al 二元合金相图重新进行了评估。例如, Wang 等^[44]采用第一性原理计算了含有置换空位和反位原子 2 种缺陷的 β_0 相的热力学参数,然后通过 CALPHAD 计算对富 Ti 侧的 Ti-Al 二元合金相图进行了评估。评估结果显示 β_0 相的稳定存在区域与 Witusiewicz 等^[43]的结果有所不同。Kononikhina^[45]和 Xu^[46]等分别采用对有序化转变非常敏感的中子衍射研究了 TiAl 合金。两者的研究表明,当 TiAl 合金的 Al 含量为 26%~33%和 39%~45% (原子分数)时,直至 1440 °C 也未出现 B2 有序化转变。然而两者的论文中均未考虑氧的含量,实际上,即便是高纯 TiAl 合金,其氧含量也高达 0.05% (质量分数)以上。Ohnuma 等^[38]研究发现, B2 有序化转变仅在氧含量低于 0.04% (质量分数)时才会出现。这一研究表明,合金中的杂质 O 可能会显著影响 Ti-Al 二元合金相图的相边界位置,同时也解释了不同研究者通过 CALPHAD 计算和实验得到的 Ti-Al 二元合金相图出现差异的原因。Pyczak 等^[47]采用密度泛函理论计算也证明了 Ti-Al 二元体系中无序 β 相的稳定性。另外, Xu 等^[46]还对 α_2 相是从 α 相直接转变而来还是由 $\alpha+\beta \rightarrow \alpha_2$ 包析反应转变而来的问题进行了研究。研究表明,包析反应是存在的,但由于 TiAl 合金在高温下的状态难以通过淬火而保留到室温,所以对这一问题只能采用原位形式进行研究。基于研究结果, Xu 等^[46]修正了 Al 含量在 26%~33% (原子分数)范围内的 Ti-Al 二元合金相图。

1.2 Ti (或 Ti-Al IMC) /Al 固相反应扩散机制

绝大多数的研究表明,在 Al 过剩的情况下,在 Ti/Al 和 Al/Ti-Al IMC (包括 α_2 -Ti₃Al、 γ -TiAl 和 TiAl₂) 的固相反应中, TiAl₃ 相均为初生相和唯一相^[48-53]。所谓的 Al 过剩,严格来说是指生成的 TiAl₃ 相不超过一定厚度情况下的 Al 仍未被耗尽。但一些研究者发现,

通过爆炸焊或搅拌摩擦焊等方法制备的 Ti/Al 复合材料在退火后的界面上存在亚稳态的 Ti₃Al₅(m)相、TiAl₂相或 Ti₂Al₅相^[54-56]。其原因可能如下:(1)瞬间的大塑性变形导致 Ti 和 Al 局部熔化并快速冷却而形成高温相或非平衡相;(2)强烈的塑性变形导致 Ti 和 Al 破碎掺混,在退火过程中局部 Al 耗尽后而发生 Ti/Ti-Al IMC 间的反应扩散。考虑到 Ti/Al 和 Al/Ti-Al IMC 的界面固相反应没有本质的差异,主要针对 Ti/Al 固相反应生成 TiAl₃ 相的组织演变规律进行综述。

1974 年, Van Loo 和 Rieck^[52]采用热浸镀、冷压和气相沉积等工艺制备了纯 Ti 及多种 Ti-Al 合金与纯 Al 组成的扩散偶,然后将这些扩散偶在温度 516~642 °C 范围内进行退火。研究发现,在 638 °C 及以上温度, Ti/Al 界面生成相几乎均为 TiAl₃(h)相, TiAl₃(h)相属于四方晶系,其晶格常数 $a=0.3849$ nm, $c/2=0.4305$ nm; 在温度 585~638 °C 范围,在 Ti/Al 界面生成了 TiAl₃(h)和 TiAl₃(l)两相混合物,两相的相对含量与扩散偶的合金成分及制备方法有关, TiAl₃(l)相同样属于四方晶系,可看作是 TiAl₃(h)相的一种超结构,其晶格常数 $a=0.3877$ nm, $c/8=0.4229$ nm; 在 585 °C 及以下温度, Ti/Al 界面生成相几乎均为 TiAl₃(l)相。1983 年, Maas 等^[53]采用热浸镀工艺制备了 Ti/Al 扩散偶,然后在 545~640 °C 温度范围内退火。研究发现,在 640 °C 及以上温度, Ti/Al 界面生成相主要为 TiAl₃(h)相,仅在 Ti/TiAl₃ 界面附近生成少量的 TiAl₃(l)相; 在 595 °C 温度,在 Ti/Al 界面层的不同位置均存在 TiAl₃(l)和 TiAl₃(h)相,其中在 Ti/TiAl₃ 界面附近, TiAl₃(l)相的体积分数最大,另外在 Ti/TiAl₃ 界面附近还生成了 Ti₁₆Al₄₈ ($a=0.3892$ nm, $c/16=0.4165$ nm) 超结构相; 在温度 545 °C, Ti/Al 界面生成相则几乎全部为 TiAl₃(l)相。Maas 等^[53]还发现,在 TiAl₃ 相中存在 2 种典型结构,在靠近 Ti 侧的区域中主要为[001]纤维织

表 1 图 1 和图 2 中的 Ti-Al 相图中的固相的晶体结构

Table 1 Crystal structures of the solid phases in Ti-Al phase diagram in Fig.1 and Fig.2^[42-43]

Phase	Pearson symbol	Space group	Prototype	Struktur-Bericht designation	Lattice parameter/nm
Al	cF4	Fm $\bar{3}$ m	Cu	A1	$a=0.40496$
β -Ti	cI2	Im $\bar{3}$ m	W	A2	$a=0.33065$
α -Ti	hP2	P6 ₃ /mmc	Mg	A3	$a=0.29506, c=0.46835$
Ti ₃ Al	hP8	P6 ₃ /mmc	Ni ₃ Sn	α_2 (D0 ₁₉)	$a=0.5765, c=0.4625$
TiAl	tP4	P4/mmm	AuCu	γ (L1 ₀)	$a=0.4000, c=0.4075$
TiAl ₂	tI24	I4 ₁ /amd	HfGa ₂	-	$a=0.3971, c/6=0.4052$
TiAl ₃ (h)	tI8	I4mmm	TiAl ₃ (h)	D0 ₂₂	$a=0.3849, c/2=0.4305$
TiAl ₃ (l)	tI32	I4/mmm	TiAl ₃ (l)	-	$a=0.3877, c/8=0.4229$
1d-APS (Ti ₅ Al ₁₁)	tI16	I4/mmm	ZrAl ₃	D0 ₂₃	$a=0.39230, c/4=0.41377$
1d-APS (Ti ₂ Al ₅)	tP28	P4/mmm	Ti ₂ Al ₅	-	$a=0.39053, c/7=0.41703$
β_0	cP2	Pm $\bar{3}$ m	CsCl	B2	-
Ti ₃ Al ₅	tP32	P4/mbm	Ti ₃ Ga ₅	-	$a=1.1293, c=0.4038$
$\zeta, \text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}$	tP28	P4/mmm	Ti ₂ Al ₅	-	-

构，而在靠近 Al 侧的区域中主要为<001>纤维织构。Maas 等^[53]认为[001]纤维织构的形成原因主要是由于 TiAl₃ 相的各向异性扩散生长，而<001>纤维织构则主要是由于 TiAl₃ 相的重新结晶。遗憾的是，Van Loo^[52]和 Maas^[53]等的研究结果并没有得到后续研究者的重视，其后至今的绝大多数关于 Ti/Al 固相反应扩散的文献中并没有严格区分 TiAl₃(h)和 TiAl₃(l)2 种相。

近年来，一些研究者对 Ti/Al 固相反应界面 TiAl₃ 生成相的组织结构演变规律进行了更为细致的研究。Emurlaeva 等^[51]将爆炸焊制备的 Ti/Al 复合板在 630 °C 退火 1~100 h，并采用同步 X 射线衍射 (synchrotron X-ray diffraction, SXRD) 和电子背散射衍射 (electron backscattered diffraction, EBSD) 分析了退火试样的组织结构。SXRD 分析结果显示，在 Ti/Al 界面生成了 TiAl₃(h)和 TiAl₃(l)两相混合物，其中 TiAl₃(l)相可视为一种长周期结构 (long-period structures, LPS) 的 Ti_{1+x}Al_{3-x} 相，其体积分数从 Al/TiAl₃ 界面附近区域到 Ti/TiAl₃ 界面附近区域逐渐增大。从 EBSD 晶粒取向分布图 (图 3a) 可看出，在 Al/TiAl₃ 界面附近区域，TiAl₃ 晶粒在垂直于 Al/TiAl₃ 界面的方向拉长，其尺寸为 (8±2) μm；而在其它区域，TiAl₃ 相为等轴晶，其中在稍微远离 Al/TiAl₃ 界面区域，TiAl₃ 相的晶粒尺寸最大，达到(13±1) μm，离 Ti/TiAl₃ 界面越近，TiAl₃ 相的晶粒尺寸越小，在 Ti/TiAl₃ 界面附近区域降到 1 μm 以下。由图 3a 还可看出，在 Al/TiAl₃ 界面附近区域，

短条状的 TiAl₃ 晶粒的颜色和其它区域等轴状的 TiAl₃ 晶粒的颜色不同。这说明在 TiAl₃ 相中存在 2 种晶体取向，其中等轴状的 TiAl₃ 相的晶体取向为[001]方向垂直于 XZ 面的[001]纤维织构(图 3b)，短条状的 TiAl₃ 相的晶体取向为一系列<100>方向垂直于 XZ 面的<100>纤维织构(图 3c)。Emurlaeva 等^[51]认为，TiAl₃(l) 相的生长主要由 Al 原子的扩散所决定，在较低退火温度，Al 原子扩散至 Ti/TiAl₃ 界面较困难，因此在 Ti/TiAl₃ 界面更倾向于生成含 Al 原子数量较少的 TiAl₃(l)相；随着退火时间的延长，Ti/TiAl₃ 界面发生迁移，其附近的 TiAl₃(l)相随着 Al 原子的到来发生重新结晶，从而形成符合化学计量比的 TiAl₃(h)相，所以离 Ti/TiAl₃ 界面越远，TiAl₃(l)数量越少。Emurlaeva 等^[51]进一步认为 TiAl₃ 相的 2 种织构的形成原因主要是由于 Al 原子在 TiAl₃ 相的[001]方向的扩散速度最快，而 Ti 原子则主要在 TiAl₃ 相的<100>方向进行扩散。Zhang 等^[50]将冷轧 Ti/Al 层状复合板在 625 °C 退火 64 h，研究发现 TiAl₃ 相的晶粒取向和尺寸分布与 Emurlaeva 等^[51]得到的结果相类似，但在 Al/TiAl₃ 界面附近，部分 TiAl₃ 晶粒为细长条状。Thiyaneeswaran 等^[57-58]采用真空扩散焊在温度 575 °C 下制备了 Ti/Al 层状复合材料，然后继续在 575 °C 进行真空退火。研究发现，在 2~48 h 时间范围内，TiAl₃ 相的生长分为化学反应控制生长阶段 (2~12 h) 和扩散控制生长阶段 (12~48 h)；其中在退火 6 和 12 h 的试样中，TiAl₃ 相的

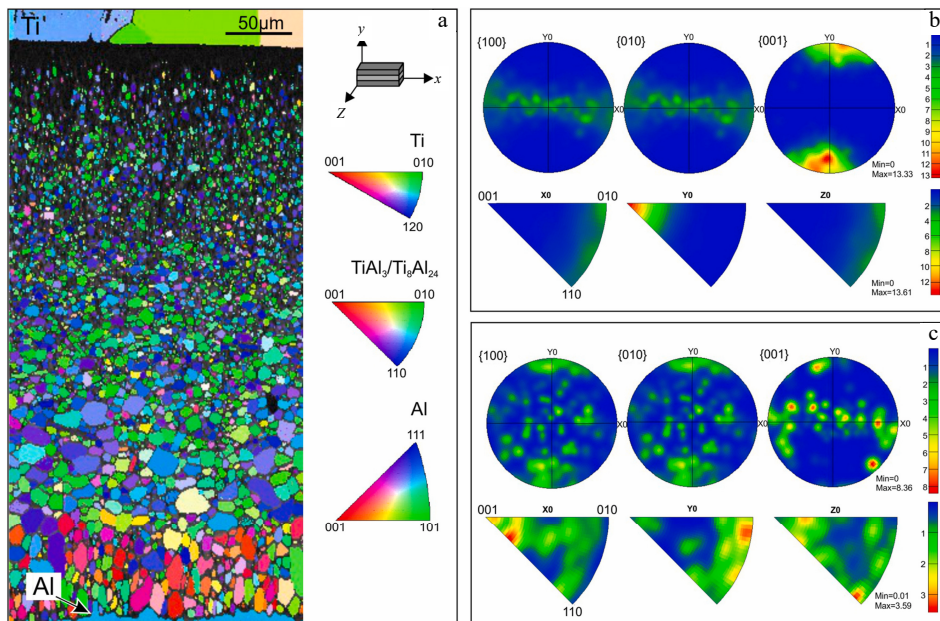


图 3 630 °C 退火 100 h 的 Ti/Al 层状复合材料的 EBSD 分析结果

Fig.3 EBSD analysis results of Ti/Al laminated composites annealed at 630 °C for 100 h: (a) IPF-colored map; (b) pole figures illustrating the [001]-fiber texture of intermetallic layer near TiAl₃/Ti interface; (c) pole figures illustrating the <100>-fiber texture of intermetallic layer near TiAl₃/Al interface^[51]

晶粒尺寸较为均等, 约为 5 μm 且几乎不随退火时间延长而增大, 但在退火 36 h 的试样中 (图 4), TiAl₃ 相的晶粒尺寸分布与 Emurlaeva 等^[51]的实验结果相类似。另外, 从图 4 中还可看出, 在 Ti/TiAl₃ 界面附近为纳米级尺寸的 TiAl₃ 晶粒, 随着远离 Ti/TiAl₃ 界面, TiAl₃ 晶粒尺寸逐渐增大, 在接近 Al/TiAl₃ 界面区域 TiAl₃ 的晶粒尺寸达到最大, 紧邻 Al/TiAl₃ 界面的 TiAl₃ 晶粒则相对较小, 但仍比 Ti/TiAl₃ 界面附近的 TiAl₃ 晶粒尺寸大得多。另外从图 4a 可看出, 在整个 TiAl₃ 界面层中没有出现明显的晶粒取向。

一些研究者对于 TiAl₃ 相在 Ti/Al 固相反应扩散过程中作为初生相和唯一相的原因进行了相应的解释。Foadian^[59]和 Zhou^[60]等把 Ti/Al 固相反应生成 Ti-Al 金属间化合物新相的过程看作是平衡相变过程, 认为吉布斯自由能 ΔG 最负的 Ti-Al 金属间化合物为初生相。Foadian^[59]和 Zhou^[60]等利用 Ti-Al 金属间化合物的吉布斯自由能 ΔG 与温度 T 的函数关系 (表 2)^[35], 计算了 Ti₃Al、TiAl、TiAl₂ 和 TiAl₃ 相在 273~1300 K 温度范围内的吉布斯自由能 ΔG。计算结果表明, TiAl₂ 相具有最低的 ΔG 值, 其次为 TiAl₃ 相, 其 ΔG 值略小于 TiAl₂ 相的 ΔG 值。Foadian^[59]和 Zhou^[60]等认为 TiAl₂ 相的形成需要 TiAl 相的参与, 所以具有次最低吉布斯自由能的 TiAl₃ 相为初生相。Liu 等^[61]认为, 在 Ti/Al 固相反应扩散过程中, 相比于吉布斯自由能 ΔG, 界面能 γ 对 Ti-Al 金属间化合物的形核有更大的影响, 形核过程中界面能 γ 增量最小的 Ti-Al 金属间化合物应为初生相。他们通过计算发现, TiAl₃ 相的晶体密排面与 Al 的晶体密排面的错配度最小, 其形核产生的界

面能 γ 增量最小 (表 2), 即 TiAl₃ 相形核遇到的阻力最小。Wohlert 和 Bormann^[62]将 Ti/α₂-Ti₃Al/Al 和 Ti/γ-TiAl/Al 2 种扩散偶在 400 °C 退火处理。研究发现, 随着退火时间的延长, TiAl₃ 相在 2 种扩散偶的界面上形核并长大, 原来的 α₂-Ti₃Al 相或 γ-TiAl 相则逐渐消失。Van Loo 和 Rieck^[52]将 Ti/Ti₃Al/TiAl/TiAl₂/TiAl₃/Al 扩散偶在 625 °C 退火 15 h。研究发现, 随着退火时间的延长, Ti 和 Al 间的 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相逐渐消失而只剩下 TiAl₃ 相。因此, Van Loo^[52]和 Wohlert^[62]等认为, 由于 TiAl、Ti₃Al 和 TiAl₂ 等相的某一或几种相在退火前已经存在, 所以这些相不存在形核困难问题, TiAl₃ 作为唯一生成相是 TiAl、Ti₃Al 及 TiAl₂ 相与 TiAl₃ 相的竞争生长所致, 由于 TiAl₃ 相的互扩散系数要远大于 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相的互扩散系数, 所以 TiAl₃ 相的生长抑制了其它 Ti-Al 金属间化合物的生长。

鉴于采用吉布斯自由能 ΔG 作为判据难以预测二元固相反应扩散的初生相, Pretorius 等^[63]提出了有效形成热 (effective heat of formation, EHF) 理论。该理论认为二元固相反应扩散为非平衡相变过程, 初生相的形成与热力学和动力学 (或浓度) 均相关, 初生相形成的判据不是标准形成热 ΔH⁰ 或吉布斯自由能 ΔG (由于形成熵 ΔS 与温度 T 的乘积项 TΔS 一般很小, ΔH⁰≈ΔG), 而是有效形成热 ΔH'。ΔH' 可用下式表示:

$$\Delta H' = \Delta H^0 \frac{C_{\text{eff}}}{C_{\text{lim}}} \tag{1}$$

式中, ΔH⁰ 为标准形成热; C_{eff} 为限制元素的有效浓度, 一般为限制元素在二元合金相图中液相线最低温度处的浓度, 如果低熔点组元的熔点为液相线上的最低温

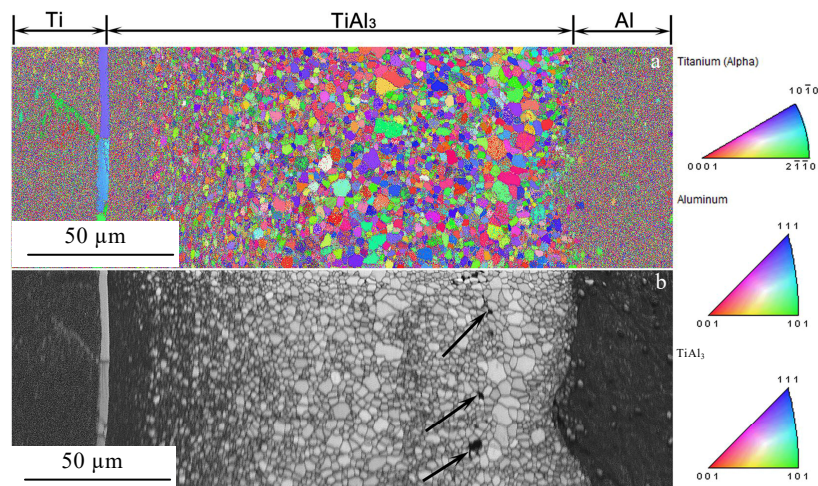


图 4 Ti/Al 金属-金属间化合物层状复合材料在 575 °C 退火 36 h 的取向成像图

Fig.4 Orientation imaging microscopy (OIM) micrographs of Ti/Al metal-intermetallic laminates annealed at 575 °C for 36 h: (a) inverse pole figure (IPF) Z map; (b) band contrast image (the Kirkendall pores are denoted by the arrows)^[58]

度, 则把低熔点组元占 98at%的成分点作为限制元素的有效浓度; C_{lim} 为限制元素在金属间化合物中的浓度。由于 EHF 理论没有区分同分熔点化合物和异分熔点化合物, Laik 等^[64]在 EHF 理论上提出了改进的有效形成热 (modified effective heat of formation, MEHF) 理论, 该理论考虑了同分熔点化合物的结晶潜热, 将有效形成热 $\Delta H'$ 修正为 ΔH^m , ΔH^m 可用下式表示:

$$\Delta H^m = (\Delta H^0 + \Delta H^f) \frac{C_{\text{eff}}}{C_{\text{lim}}} \quad (2)$$

式中, ΔH^f 为同分熔点化合物的结晶潜热, $\Delta H^f = 8.13T_m$ (J/mol); T_m 为金属间化合物的熔点, 异分熔点化合物的 ΔH^f 则为零。由于 Ti_3Al 、 TiAl 、 TiAl_2 和 TiAl_3 相均为异分熔点化合物, 所以各相的有效形成热 $\Delta H'$ 和 ΔH^m 均相等。Assari 和 Eghbali^[65]采用 MEHF 理论计算了 Ti_3Al 、 TiAl 、 TiAl_2 和 TiAl_3 相的有效形成热 ΔH^m (表 2), 其中 Ti 为限制元素, 有效浓度 C_{eff} 取 2at%。计算结果 (表 2) 显示, TiAl_3 相的有效形成热 ΔH^m 最小, 因此 TiAl_3 相为初生相。Zhang 等^[66]认为 Ti-Al 金属间化合物的形成熵 ΔS 与温度 T 的乘积项 $T\Delta S$ 不能忽略, 所以采用有效形成自由能 ΔG_{eff} 作为 Ti/Al 固相反应界面初生相的判据, ΔG_{eff} 可用下式表示:

$$\Delta G_{\text{eff}} = \Delta G \frac{C_{\text{eff}}}{C_{\text{lim}}} \quad (3)$$

式中, $\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S$ 为 Ti-Al 金属间化合物的生成吉布斯自由能。在 573~923 K 温度范围, 根据式 (3) 计算的 Ti-Al 金属间化合物的 ΔG_{eff} 值如表 2 所示, 可以看出 TiAl_3 相的有效形成自由能 ΔG_{eff} 值在各 Ti-Al 金属间化合物中最小, 因此 TiAl_3 相为初生相。利用 EHF 或 MEHF 理论还可以解释在 Al 过剩情况下 TiAl_3 相在 Ti/Al 固相反应扩散过程中作为唯一生成相的原因。根据 EHF 或 MEHF 理论, 有效形成热最负的 TiAl_3 相作为初生相生成, 由于 Al 为过剩元素, 有效浓度趋向于更富 Al, 导致下一个生成相更富 Al, 但是由于最富 Al 的 TiAl_3 相作为初生相已生成, 所以下一个生成相仍为 TiAl_3 相^[63]。

在 Ti/Al 固相反应中, TiAl_3 相的形核与长大是由 Al 和 Ti 原子在 TiAl_3 相中的扩散系数和扩散机制所决

定的。目前, 一些研究者已对 Ti 和 Al 原子在 TiAl_3 相中的扩散系数和扩散机制进行了研究。Van Loo 和 Rieck^[52]采用直径 10 μm 的 Mo 丝和细的 ZrO_2 粉末作为惰性标志物, 研究了 Al 和 Ti 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数。研究发现, Al 是唯一扩散穿过 TiAl_3 相的原子。Tardy 和 Tu^[67]采用气相沉积法制备了 Ti/Al 薄膜, 并在 Ti/Al 界面间沉积了 1 nm 厚的 W 膜作为惰性标志物, 然后在温度 350~500 $^\circ\text{C}$ 范围退火 20 min~20 h。研究发现, 在温度 350~500 $^\circ\text{C}$ 范围, Al 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数是 Ti 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数的 6~10 倍左右。Thiyaneshwaran 等^[57-58]以 550 和 575 $^\circ\text{C}$ 真空扩散焊和后续退火 36 h 的 Ti/Al 复合板作为研究对象, 并将 TiAl_3 生成相中的 Kirkendall 孔洞作为惰性标志物, 研究了 Al 和 Ti 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数。他们首先根据测得的 TiAl_3 相的厚度计算得到其互扩散系数 $D_{\text{int}}^{\text{TiAl}_3}$, 然后再利用文献[68]中提供的方法计算得到了 Al 和 Ti 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数。互扩散系数 $D_{\text{int}}^{\text{TiAl}_3}$ 可用式 (4) 求出。

$$D_{\text{int}}^{\text{TiAl}_3} = \frac{(N_{\text{Ti}}^{\text{TiAl}_3} - N_{\text{Ti}}^-)(N_{\text{Ti}}^+ - N_{\text{Ti}}^{\text{TiAl}_3})}{N_{\text{Ti}}^+ - N_{\text{Ti}}^-} \cdot \frac{(A_x^{\text{TiAl}_3})^2}{2t} \quad (4)$$

式中, $A_x^{\text{TiAl}_3}$ 是 TiAl_3 相的厚度; $N_{\text{Ti}}^{\text{TiAl}_3}$ 是 Ti 原子在 TiAl_3 相中的摩尔分数; N_{Ti}^+ 和 N_{Ti}^- 分别为 Ti 和 Al 基体中所含 Ti 原子的摩尔分数, 对于纯 Ti 和纯 Al, N_{Ti}^+ 和 N_{Ti}^- 分别为 1 和 0。计算结果显示, Al 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数 D_{Al}^* 是 Ti 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数 D_{Ti}^* 的 20 倍左右。等式 (4) 理论上仅适用于金属间化合物的生长符合抛物线规律 ($n=0.5$) 的情况, 但在 Thiyaneshwaran 等^[57-58]的实验中, TiAl_3 相在前后 2 个生长阶段均明显不符合抛物线规律, 因此, 其计算结果可能存在较大误差。Al 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数之所以远大于 Ti 原子在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数, 是由于 Ti 和 Al 原子在 TiAl_3 相

表 2 Ti-Al 系金属间化合物的热力学数据

Table 2 Thermodynamics data for various intermetallic compounds in the Ti-Al system^[35, 61, 65-66]

Phase	Congruency	$\Delta G/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\gamma/\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Delta H^m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{eff}}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (573-923 K)
$\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$	NC*	$-29633.6+6.708T$	598	-0.7902	-0.6877~-0.6251
$\gamma\text{-TiAl}$	NC*	$-37445.1+16.794T$	534	-1.4978	-1.1129~-0.8782
TiAl_2	NC*	$-43858.4+11.021T$	480	-2.6580	-2.2526~-2.0212
TiAl_3	NC*	$-40349.6+10.365T$	450	-3.2279	-2.7528~-2.4626

*NC: non-congruent

中的扩散机制不同所致。Emurlaeva 等^[51]根据 $TiAl_3(h)$ 相的晶体结构提出了 Ti 和 Al 原子在 $TiAl_3$ 相中的扩散机制。图 5a 为 $D0_{22}$ 结构的 $TiAl_3(h)$ 相的晶体结构, 可看出所有 Ti 原子在晶体学上是等效的, 并且被 Al 原子所包围(图 5b)。而 Al 原子则有 2 种占位: $Al1[0, 1/2, 1/4]$ 和 $Al2[0, 0, 1/2]2$ 种(图 5c 和 5d)。Emurlaeva 等^[51]认为 Ti 原子在 $TiAl_3$ 相中的扩散机制为 6 次跳动空位循环换位机制, 图 6 为可能的几种 6 次跳动空位循环换位机制。Al 原子在 $TiAl_3$ 相中的扩散机制有 2 种: 一种是空位扩散机制, 另一种是间隙扩散机制。图 7 为 Al 原子通过 $TiAl_3(h)$ 相八面体间隙的迁移机制, 其扩散过程可描述如下: 在初始阶段, 1 个额外的 Al1 原子进入 $TiAl_3(h)$ 相的八面体间隙, 导致 Al2 原子被推入临近的

八面体间隙, 两原子对称而形成“哑铃”型缺陷(图 7a); 然后, 1 个形成“哑铃”的 Al 原子把临近的 Al1 原子推入毗连的八面体间隙并占据它的原来位置, 在临近的间隙链中形成新的“哑铃”型缺陷, 随后初始间隙位置的周围原子恢复到初始状态(图 7b); 一段时间后, 间隙链上的某个原子把位于 Al1 位置的 Al 原子推出并在初始的八面体间隙链中形成新的“哑铃”型缺陷(图 7c)。因此, Al 原子在 $[001]$ 晶向的迁移可看作是“哑铃”型缺陷从一个间隙链到另一个间隙链的迁移。 $TiAl_3(l)$ 相的晶体结构较为复杂, 但 $TiAl_3(l)$ 相和 $TiAl_3(h)$ 相中的 Ti 和 Al 原子的位置相似, 2 种相的晶格常数也只是略有不同。因此, 可认为 Ti 和 Al 原子在两相中的扩散机制以及形成的织构也相似。

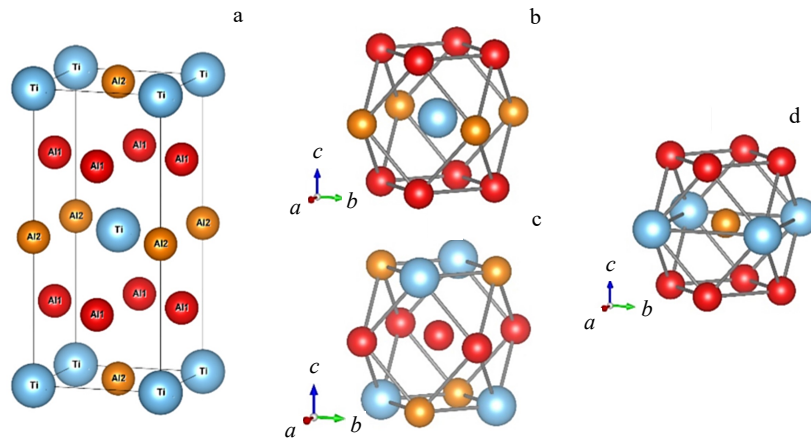


图 5 $TiAl_3$ 相的 $D0_{22}$ 晶体结构、Ti 原子的最近邻原子、Al1 原子的最近邻原子及 Al2 原子的最近邻原子

Fig.5 $TiAl_3$ $D0_{22}$ crystal structure (a); the nearest neighbors of Ti atoms (b); the nearest neighbors of Al1 atoms (c); the nearest neighbors of Al2 atoms (d)^[51]



图 6 Ti 原子在 $D0_{22}$ 结构 $TiAl_3$ 相中的几种 6 次跳动空位循环换位机制

Fig.6 Six jump vacancy cycle (6JVC) mechanisms of Ti atom migration in $D0_{22}$ titanium trialuminide^[51]

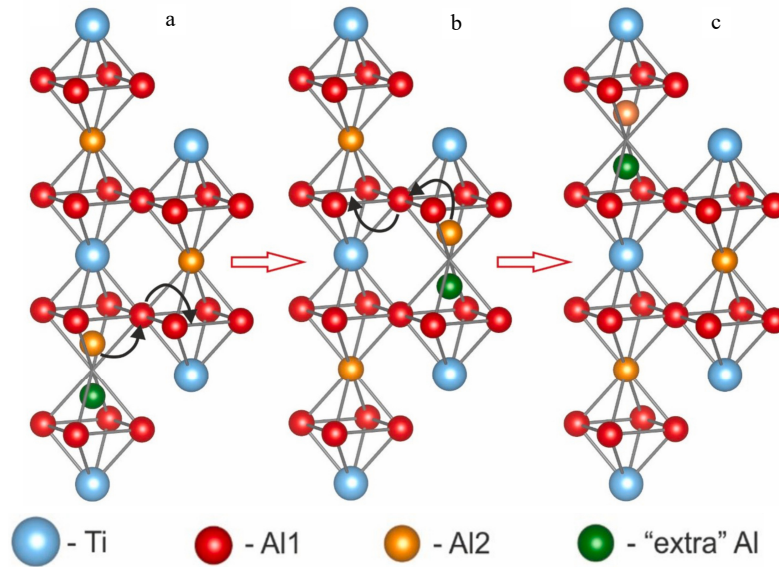


图 7 Al 原子通过 $D0_{22}$ 结构的 $TiAl_3$ 相的八面体间隙的迁移机制

Fig.7 Migration mechanism of Al atoms via octahedral pores in $D0_{22}$ $TiAl_3$ compound^[51]

根据 Ti/Al 固相反应界面 $TiAl_3$ 生成相的晶粒大小及取向分布, Thiyaneshwaran 等^[58]提出了 Al 过剩情况下的 Ti/Al 固相反应机制, 具体可描述如下: (1) Al 和 Ti 原子在退火过程中相互扩散混合, 在 Ti/Al 界面形成 Al(Ti)和 Ti (Al) 固溶体, 如图 8a 所示; (2) 当 Al(Ti)和 Ti (Al) 固溶体过饱和后, 则会在 Ti/Al 界面通过沉淀析出或化学反应直接生成 $TiAl_3$ 晶核, 如图

8b 所示; (3) 当 $TiAl_3$ 层较薄时, 化学反应成为 $TiAl_3$ 相生长的控制环节, Ti 和 Al 原子沿着晶界和晶格穿过 $TiAl_3$ 相使 $TiAl_3$ 相厚度增大, 同时晶界扩散导致部分 Ti 和 Al 原子在 $TiAl_3$ 相的晶界和晶粒的角隅处偏聚形成 $TiAl_3$ 晶核, 如图 8c 所示; (4) 当 $TiAl_3$ 层较厚时, Al 和 Ti 原子扩散穿过 $TiAl_3$ 相成为 $TiAl_3$ 相生长的控制环节, 此时 $TiAl_3$ 相主要在 Ti/ $TiAl_3$ 和 Al/ $TiAl_3$

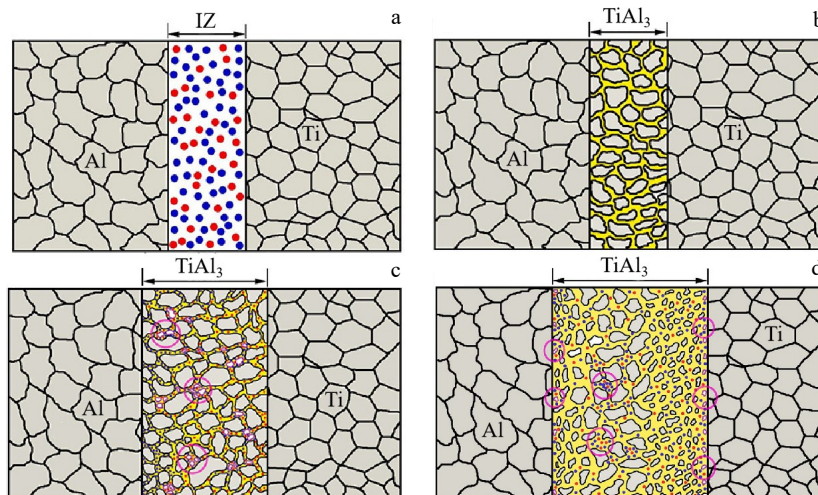


图 8 Ti/Al 固相反应过程中 $TiAl_3$ 界面层生长过程示意图^[58]

Fig.8 Schematic diagrams of the growth process of $TiAl_3$ interfacial layer during Ti/Al solid phase reaction: (a) interdiffusion of Ti and Al atoms in the intermix zone (IZ) to form either of the Al(Ti) and Ti(Al) solid solutions; (b) initial nucleation of $TiAl_3$ phase; (c) nucleation of $TiAl_3$ phase in triple junctions and grain boundaries during reaction-controlled stage; (d) nucleation of $TiAl_3$ phase at Ti/ $TiAl_3$ and Al/ $TiAl_3$ interface during diffusion-controlled stage (the yellow-colored region represents the grain boundaries, the pink-colored circle represents the typical nucleation sites)^[58]

界面处形核, 由于 Al 在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数远大于 Ti 在 TiAl_3 相中的禀性扩散系数, 因此, 在 Ti/ TiAl_3 界面形成的 TiAl_3 晶核数量远大于在 Al/ TiAl_3 界面形成的 TiAl_3 晶核数量, 随着 TiAl_3 相的厚度持续增大, Ti 原子越来越难以扩散穿过 TiAl_3 相在 Al/ TiAl_3 界面形核, 而 Al 原子仍可持续不断扩散穿过 TiAl_3 相在 Ti/ TiAl_3 界面形成新的 TiAl_3 晶核, 在 Ti/ TiAl_3 界面新形成的 TiAl_3 晶核将 Ti/Al 界面间已生成的 TiAl_3 晶粒推向 Al/ TiAl_3 界面, 在迁移过程中, 已生成的 TiAl_3 晶粒发生重结晶长大, 如图 8d 所示。

1.3 Ti(或 Ti-Al IMC)/Al 固-液反应扩散机制

一些研究者对 Ti/Al 和 Ti-Al IMC (包括 Ti_3Al 、 TiAl 和 TiAl_2 相) /Al 固-液反应界面生成相的组织结构演变规律进行了详细的研究。研究结果显示, 通过固-液反应, 在 Ti/Al 或 Ti-Al IMC/Al 固-液界面一般只生成 TiAl_3 相, 只有 TiAl_3 相厚度增加到一定尺寸后, 其它 Ti-Al 金属间化合物才能生长, 这可用 Ti/Al 固相反应仅生成 TiAl_3 相的原因来解释^[21,23,69]。需要指出的是, Ti (或 Ti-Al IMC) /Al 扩散偶的原材料和制备工艺、Ti (或 Ti-Al IMC) 和 Al 的尺寸、Ti (或 Ti-Al IMC)/Al 固-液反应温度及时间等参数不同, Ti (或 Ti-Al IMC) /Al 固-液反应产物的组织结构则不同, 相应的 Ti (或 Ti-Al IMC) /Al 固-液反应机制在细节上会有所差异^[69-75]。Chen 等^[70]将少量的 Ti 粉溶解于 785 °C 的 Al 液中并采用超声波搅拌, Ti 和 Al 发生固-液反应形成 TiAl_3 颗粒并弥

散分布于饱和的 Al(Ti)液中, 随后在冷却过程中, 过饱和的 Al(Ti)液析出 TiAl_3 颗粒, 最终形成 TiAl_3 颗粒弥散分布的 Al 基复合材料。Sujata 等^[75]将镶嵌法制备的 Ti/Al 扩散偶在 Al 熔点以上温度退火处理。研究发现, 在 1100 °C 以下温度, 在 Ti/Al 固-液界面生成 (Al+ TiAl_3) 两相层, 而在 1100 °C 以上温度, 在 Ti/Al 固-液界面除了 TiAl_3 相以外还生成了 $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ 相。Sujata 等^[75]认为, 由于 Ti/Al 固-液反应为放热反应, 在 1100 °C 以上温度, 反应热使得与固体 Ti 接触的 TiAl_3 部分熔化, TiAl_3 液体润湿 Ti 表面并与其发生固-液反应生成 $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$ 相。Zhang 等^[76]将冷轧 Ti/Al 层状复合板试样 (Ti 和 Al 厚度分别约为 250 和 750 μm) 插入模具内, 然后在 725 °C 退火 2 min~1 h。试样退火不同时间的 SEM 照片如图 9 所示。当退火时间为 2 min 时, 在 Ti/Al 界面形成平均厚度 2.25 μm 的 TiAl_3 紧密层, 另外少数 TiAl_3 颗粒弥散分布在 Ti/Al 界面附近的 Al 基体中, 显示此时 Al 开始由固态熔化为液态(图 9a)。当退火时间增加到 5 min, 更多的 TiAl_3 颗粒散落到 Ti/Al 界面附近的 Al 基体中, Ti/Al 固-液界面反应层的平均厚度达到 17.20 μm (图 9b)。当退火时间延长到 20 min, 固-液界面反应层平均厚度达到 169.84 μm , 界面反应层明显分为两部分, 一部分为有裂纹分布的紧密 TiAl_3 薄层, 其中 Al 填充于紧密 TiAl_3 层的裂纹中, 其厚度为几微米, 另一部分为 TiAl_3 颗粒弥散分布在 Al 基体中的 (Al+ TiAl_3) 两相层 (图 9c)。当退火时间达到 1 h,

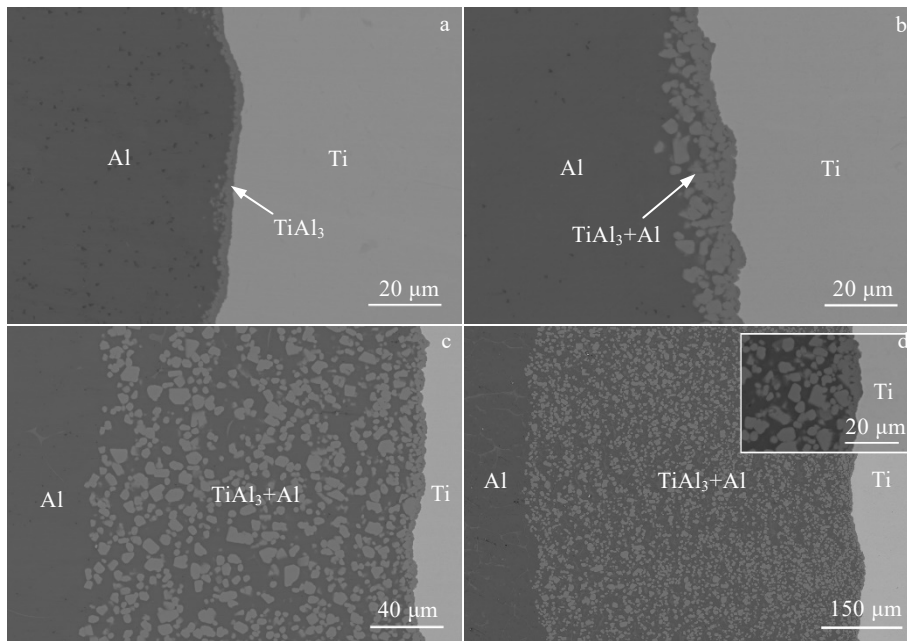


图9 冷轧 Ti/Al 层状复合板在 725 °C 退火不同时间的 SEM 照片

Fig.9 SEM images of the cold-rolled Ti/Al laminated composite sheets annealed at 725 °C for different time: (a) 2 min, (b) 5 min, (c) 20 min, and (d) 1 h^[76]

(Al+TiAl_{3p})两相层厚度继续增加, 而紧密 TiAl₃ 薄层厚度几乎保持不变, 总的界面反应层平均厚度达到 593.74 μm, 另外, (Al+TiAl_{3p})两相层中的 TiAl₃ 颗粒尺寸几乎保持不变 (图 9d)。

在绝大多数实际应用中, Ti (或 Ti-Al IMC) /Al 固-液反应温度小于 1100 °C。因此, 基于图 9 所示的组织演变规律, 阐述由 Zhang 等^[76]提出的 Ti/Al 固-液反应机理, 其可描述如下: (1) 当 Ti/Al 扩散偶从室温加热到 Al 熔点温度以上, 随着退火时间的延长, 固态 Al 逐渐转变为液态, Ti 和 Al 发生互扩散形成 Al(Ti)

和 Ti(Al)固溶体, 当 Ti/Al 固-液界面附近的 Al(Ti)和 Ti(Al)固溶体过饱和后, TiAl₃ 相则从过饱和固溶体中析出 (图 10a)。由于 TiAl₃ 相的互扩散系数较大且有效形成自由能相对较小, 其它 Ti-Al 金属间化合物如 Ti₃Al、TiAl、TiAl₂ 和 Ti₂Al₃ 相的形核与长大被抑制, 所以在 Ti/Al 固-液界面只生成了 TiAl₃ 相。(2) 由于远离 TiAl₃/Al 固-液界面的 Al 液未饱和, 因此 Ti 原子在浓度差作用下向远离固-液界面的 Al 液中扩散, 从而导致 TiAl₃ 相溶解, 同时, Ti 和 Al 原子互扩散穿过致密的 TiAl₃ 薄层在 TiAl₃/Ti (I)和 TiAl₃/Al (II)界面发生反应生成

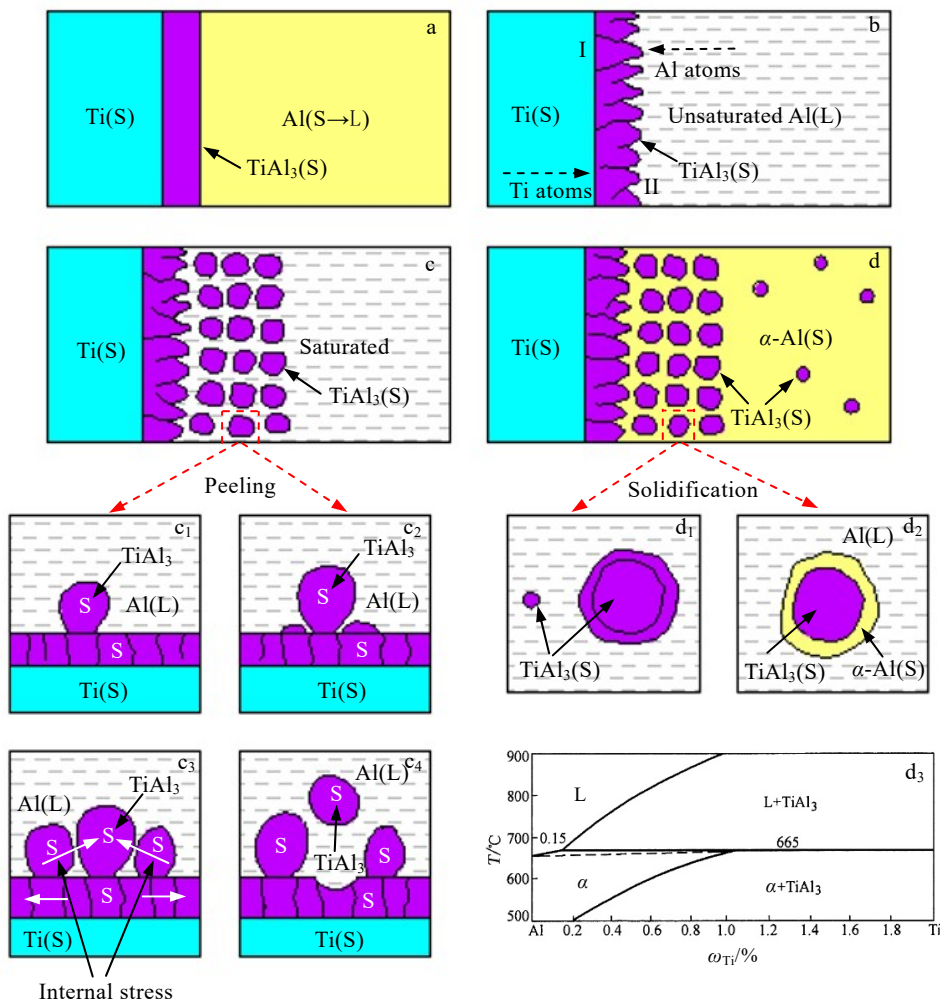


图 10 冷轧 Ti/Al 层状复合板固-液反应的界面层形成机制

Fig.10 Formation mechanisms of interfacial layer in cold-rolled Ti/Al laminated composite sheets during solid-liquid reaction: (a) formation of TiAl₃ phase by solid (S)-liquid (L) reaction between Ti and Al; (b) formation and dissolution of TiAl₃ phase by solid-liquid reaction between Ti and unsaturated liquid Al; (c) formation of TiAl₃ phase by solid-liquid reaction between Ti and saturated liquid Al, and peeling off of TiAl₃ phase; (c₁) nucleation and spheroidization of TiAl₃ phase; (c₂) formation of adjacent TiAl₃ regions at solid/liquid interface; (c₃) interaction of TiAl₃ spherules and (c₄) expulsion of TiAl₃ spherule; (d) phase transformation of saturated liquid Al during cooling; (d₁) precipitation of TiAl₃ phase from oversaturated liquid Al; (d₂) peritectic reaction between liquid Al and TiAl₃ phase to form α-Al solid solution; (d₃) Al-rich part of Ti-Al binary alloy phase diagram which shows the precipitation of TiAl₃ particles from the oversaturated α-Al solid solution^[76]

TiAl₃相(图10b)。(3)当Al液饱和后,TiAl₃相的溶解过程停止,但是其生长过程仍继续,新形成的TiAl₃相从TiAl₃/Al固-液界面剥落,然后向Al液中迁移(图10c)。TiAl₃相的形成与剥落机制如下:Ti和Al原子穿过薄的TiAl₃紧密层在TiAl₃/Ti和TiAl₃/Al界面形成TiAl₃晶核(图10c₁);TiAl₃晶核的持续长大导致Ti和Al原子穿过TiAl₃紧密层需要更长时间,因此TiAl₃晶核的长大速度降低,同时在其附近区域又形成新的TiAl₃晶核(图10c₂);随着TiAl₃晶核的长大,TiAl₃相和初始Ti相的摩尔体积差导致在TiAl₃相的内部产生内应力(图10c₃);由于本质脆性,TiAl₃相在内应力的作用下发生断裂,一些TiAl₃颗粒剥落到Al液中形成(Al+TiAl_{3p})两相层(图10c₄)。(4)当Ti/Al扩散偶在固-液反应后冷却时,未消耗的Al液会发生凝固(图10d),从富Al部分的Ti-Al二元合金相图(图10d₃)可以看出,由于Ti在液态Al中的溶解度随着温度降低而减小,TiAl₃颗粒会从过饱和的Al液中沉淀析出,其中一些析出的TiAl₃相会依附在已存在的TiAl₃相上生长(图10d₁),当温度降低到665℃,少量的TiAl₃相和液态Al会发生包晶反应形成 α -Al固溶体(图10d₂),随着温度继续下降,剩余液相转变为 α -Al固溶体,最后随着温度进一步降低,从过饱和的 α -Al固溶体中会析出二次TiAl₃相颗粒。因为Ti-Al IMC和液态Al的固-液反应也仅生成TiAl₃相,因此,Ti-Al IMC/Al固-液反应机制也可用图10所描述。

其它一些研究者对Ti/Al固-液反应机制的描述相互间基本类似,一般包括Ti原子向Al液中的扩散、Ti和Al液反应生成TiAl₃相、TiAl₃相的溶解和TiAl₃颗粒的剥落等环节。但在TiAl₃相颗粒剥落的机制以及初生TiAl₃晶核是液态还是固态等细节问题上存在分歧。Mackowiak和Shreir^[77]认为,由于Ti的摩尔体积和TiAl₃的摩尔体积之间存在差异,导致在脆性TiAl₃界面层内产生拉应力,拉应力导致连续的TiAl₃层发生断裂以及TiAl₃颗粒发生剥落。Sujata等^[78]认为,Ti和Al液生成TiAl₃相的反应为放热反应,反应释放的热量使Ti/Al固-液界面附近的TiAl₃相和Al液温度升高,温度梯度导致Al熔体流动从而使得TiAl₃颗粒从TiAl₃紧密层剥落。Harach和Vecchio^[79]认为,由于TiAl₃相生成热的释放,使初生TiAl₃晶核为液态并在Ti/Al固-液界面上铺展,由于TiAl₃相的表面张力大于重力导致液态TiAl₃相呈现球状,液态TiAl₃球的直径为微米量级。随着热量向TiAl₃颗粒周围传递,液态球形TiAl₃颗粒发生凝固,同时在Ti/Al固-液界面的其它区域也会形成TiAl₃液相并随后球化及凝固,凝固过程中液态TiAl₃颗粒对临近的固态TiAl₃颗粒施

加作用力使固态TiAl₃颗粒剥落进入Al液中。Zhang等^[76]计算发现,在温度725℃,形成1 μ m厚的TiAl₃层需要17.36s,而1 μ m厚的TiAl₃层从它的绝热温度(在退火温度725℃,绝热温度为2166.32K)降到它的熔点(1685K)仅需要141.60 μ s,TiAl₃相较慢的生长速度和极快的冷却速度导致其不可能形成微米量级的液态球形颗粒,所以可假设初始的TiAl₃相为固态颗粒。对于上述细节上的分歧,在未来的工作中,后续研究者还应该从理论方面进行更深入的探讨。

1.4 Ti(或Ti-AlIMC)/Ti-AlIMC固相反应扩散机制

从Ti-Al二元合金相图可看出,除了TiAl₃相外,还有Ti₃Al、TiAl、TiAl₂和Ti₂Al₅等相,其中Ti₂Al₅相在977℃以上的高温才能稳定存在。这些相可通过Ti(或Ti-Al IMC)/Ti-Al IMC固相反应扩散生成,具体生成相取决于扩散偶种类和退火温度范围。Van Loo和Rieck^[80]将多种Ti/Ti-Al IMC或Ti-Al IMC/Ti-Al IMC扩散偶在不同温度范围内进行退火。实验结果显示,在温度768~880℃范围,在Ti/TiAl界面仅生成了Ti₃Al相,在Ti/TiAl₂界面生成了Ti₃Al和TiAl 2种相;在温度700~875℃范围,在Ti/TiAl₃界面生成了Ti₃Al、TiAl和TiAl₂等3种相;在温度784~972℃范围,在Ti₃Al/TiAl₂界面只生成了TiAl相;在784~958℃温度范围,在TiAl/TiAl₃界面只生成了TiAl₂相;在温度800~958℃范围,在Ti₃Al/TiAl₃界面生成了TiAl和TiAl₂ 2种相;在1200℃,在Ti/TiAl₃界面生成了Ti₃Al、TiAl和TiAl₂和Ti₂Al₅等4种相,而在TiAl₂/TiAl₃界面,则只生成了Ti₂Al₅相。Kainuma和Inden^[81]将 α -Ti/TiAl扩散偶在1169℃退火180ks。实验结果显示, α -Ti转变为 β -Ti,在 β -Ti/ γ -TiAl界面除了生成Ti₃Al相外,还生成了 α -Ti相。Kainuma等^[82]将TiAl/TiAl₃扩散偶在900~1350℃退火3~336h。实验结果显示,在900℃退火336h,在TiAl/TiAl₃界面只生成了TiAl₂相;在1100、1150和1200℃分别退火96、48和24h,在TiAl/TiAl₃界面生成了TiAl₂和 γ_2 -D0₂₃'相,其中 γ_2 -D0₂₃'相是Ti₅Al₁₁(D0₂₃)的一种重组结构;在1250、1300和1350℃分别退火12、6和3h,在TiAl/TiAl₃界面只生成了 γ_2 -D0₂₃'相;在1000℃退火168h,理论上可生成TiAl₂和 γ_2 -D0₂₃' 2种相,但只检测到了TiAl₂相。Kainuma等^[82]认为 γ_2 -D0₂₃'相在温度1000℃缺失的原因可能有2种,第1种原因是 γ_2 -D0₂₃'相太薄,以致扫描电镜难以分辨,第二种原因是 γ_2 -D0₂₃'相在TiAl₂/TiAl₃界面难以形核。Palm等^[40]将TiAl/TiAl₃扩散偶在900~1287℃退火。实验结果显示,在900℃退火100h,在TiAl/TiAl₃界面只生成了TiAl₂相;在1182和1207℃退火20h,在TiAl/TiAl₃界面生成了TiAl₂

和 Ti_2Al_5 2 种相；在 1234 和 1287 °C 退火 20 h，在 $TiAl/TiAl_3$ 界面只生成了 Ti_2Al_5 相。Palm 等^[40]认为，实验得到的 T_2Al_5 相也可能是 Ti_5Al_{11} 相，因为两者的 X 射线衍射图谱难以区分。

需要指出的是，随着退火时间的延长，原始扩散偶由于其中某些相的耗尽而变成另外的扩散偶，因此 Ti (或 $Ti-Al$ IMC)/ $Ti-Al$ IMC 固相反应扩散的最终生成相也与退火时间有关。例如，刘江平^[83]将 $TiAl_3/Ti$ 试样在 850 °C 退火不同时间，得到的界面组织演变过程如图 11 所示。当退火时间为 5 h 时，在 $TiAl_3/Ti$ 界面生成 Ti_3Al 、 $TiAl$ 和 $TiAl_2$ 等 3 种相（图 11a）；当退火时间增加到 20 h， Ti 和 $TiAl_3$ 相厚度进一步减小，而 Ti_3Al 、 $TiAl$ 和 $TiAl_2$ 相厚度则进一步增加（图 11b）；当退火时间增加到 35 h，局部位置的 $TiAl_3$ 相耗尽（图 11c）；当退火时间达到 54 h，局部的 Ti 和 $TiAl_2$ 相消失（图 11d）。Shen 等^[84]将 $TiAl_3/Ti$ 试样在 1200 °C 退火不同时间。研究结果显示，在退火 4 h 时，在 $TiAl_3$ 和 Ti 之间生成 Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 等 4 种相；当退火时间延长到 12 h， Ti 和 $TiAl_3$ 完全消耗， $TiAl$ 、 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 相厚度增加而 Ti_3Al 相变薄；当退火时间增加到 24 h， Ti_2Al_5 相消失；当退火达到 36 h， $TiAl_2$ 相消失，仅余 Ti_3Al 和 $TiAl$ 两相。

在 Ti (或 $Ti-Al$ IMC)/ $Ti-Al$ IMC 固相反应扩散中，除了在 1000 °C 附近可能出现 γ_2-D0_{23} ' 相的缺失，其它温度下的界面生成相均与 $Ti-Al$ 二元合金相图保持一

致，这主要归因于 $\alpha-Ti$ 、 Ti_3Al 、 $TiAl$ 、 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 等相彼此之间的互扩散系数相差并不悬殊。一些研究者对上述各 $Ti-Al$ 金属间化合物的扩散系数进行了深入的研究。Kainuma 等^[82]在 1100~1350 °C 温度范围内测得了不同 Al 浓度下的 $\gamma-TiAl$ 、 $TiAl_2$ 和 γ_2-D0_{23} ' 相的互扩散系数，如图 12 所示。可看出在 1100~1200 °C 温度范围， $TiAl_2$ 相的互扩散系数比 $\gamma-TiAl$ 和 γ_2-D0_{23} ' 相的互扩散系数大 1 个数量级， $\gamma-TiAl$ 和 γ_2-D0_{23} ' 相的互扩散系数则较为接近；在 1250、1300 和 1350 °C，由于 $\gamma-TiAl$ 和 γ_2-D0_{23} ' 相之间发生有序化转变，在 64.5at% Al 成分点，两相的互扩散系数出现阶跃式突变；另外， $\gamma-TiAl$ 、 $TiAl_2$ 和 γ_2-D0_{23} ' 相的互扩散系数均随着 Al 浓度的增加而线性增加。Rüsing 和 Herzig^[85]采用 $Ti_{75}Al_{25}/Ti_{65}Al_{35}$ 单相扩散偶在 1116~1583 K 温度范围内研究了 Ti_3Al 相的互扩散系数，研究发现 Ti_3Al 相的互扩散系数随 Al 浓度的增加而略有增加。Sprenkel 等^[86-87]采用 $Ti_{50}Al_{50}/Ti_{46}Al_{54}$ 和 $Ti_{72.5}Al_{27.5}/Ti_{66}Al_{34}$ 2 种单相扩散偶，在 1116~1583 K 温度范围内研究了 $TiAl$ 和 Ti_3Al 相的互扩散系数，研究发现 Ti_3Al 和 $TiAl$ 相的互扩散系数几乎与 Al 浓度无关。相反，Ouchi 等^[88]采用 $Ti/Ti_{46}Al_{54}$ 多相扩散偶测得的 Ti_3Al 和 $TiAl$ 的互扩散系数与 Al 浓度强烈相关。Kainuma 和 Inden^[81]采用 $Ti/TiAl$ 多相扩散偶在 1442~1639 K 温度范围内测得了 α_2-Ti_3Al 、 $\alpha-Ti$ 和 $\gamma-TiAl$ 相的互扩散系数。研究结果显示 3 种相的互扩散系数均随 Al 浓度增

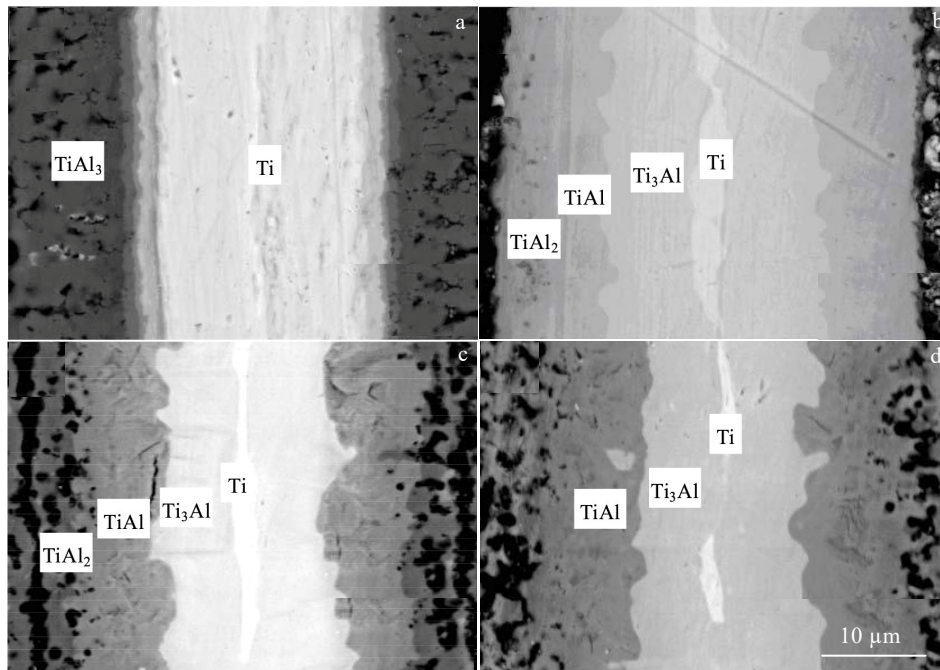


图 11 $TiAl_3/Ti$ 试样在 850 °C 退火时横截面的显微组织

Fig.11 Cross sectional microstructures of $TiAl_3/Ti$ samples heat treated at 850 °C for different time: (a) 5 h, (b) 20 h, (c) 35 h, and (d) 54 h^[83]

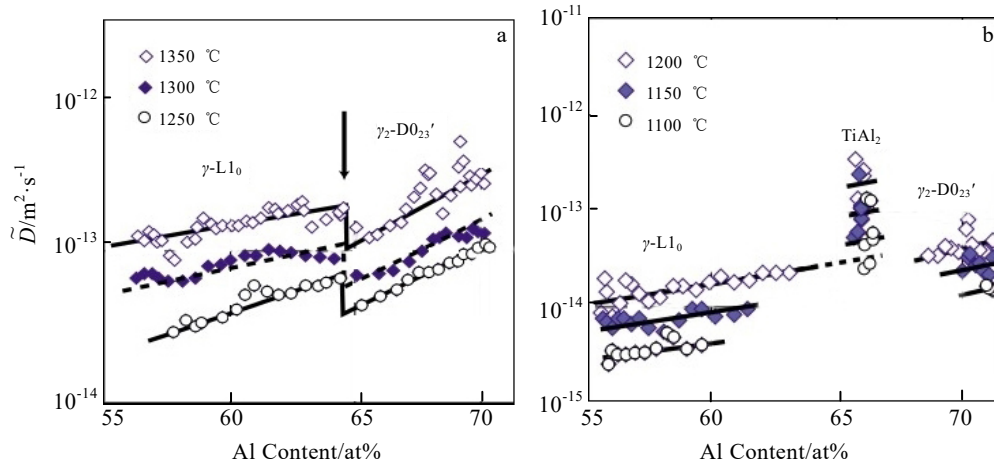


图 12 γ -TiAl、TiAl₂ 和 γ_2 -D0'₂₃ 相的互扩散系数与 Al 浓度的关系

Fig.12 Relationship between the inter-diffusivity and Al concentration in γ -TiAl, TiAl₂ and γ_2 -D0'₂₃ phases^[82]: (a) 1250, 1300, 1350 °C and (b) 1100, 1150, 1200 °C

加而增大。Kainuma 和 Inden^[81]将 3 种相的互扩散系数与其它研究者^[85-88]得到的 Ti₃Al 和 TiAl 相的互扩散系数进行了比较, 如图 13 所示。从图 13 可以看出, 在较高温度下, 采用多相扩散偶得到的 Ti₃Al 相的互扩散系数和采用单相扩散偶得到的 Ti₃Al 相的互扩散系数比较接近, 对于 TiAl 相也有类似结果。在较低温度, 采用多相扩散偶得到的 Ti₃Al 和 TiAl 的互扩散系数分别比采用单相扩散偶得到的 Ti₃Al 和 TiAl 的互扩散系数大 1~2 个数量级。这主要可归因于采用多相扩散偶得到的 Ti₃Al 和 TiAl 相的晶粒尺寸较小, 晶界扩散占据较大比例^[89]。另外从图 13 还可以看出, α -Ti 的互扩散系数大于 α_2 -Ti₃Al 相的互扩散系数, 这主要是由于 α_2 -Ti₃Al 相是有序结构, 具有较高的热力学稳定性以及较强的跳动相关效应。

Rüsing 和 Herzig^[85]采用 ⁴⁴Ti 作为示踪扩散原子, 在温度 1136~1373 K 范围内测得 Ti 在不同成分的 Ti₃Al 相中的自扩散系数, 同时采用 Ti₇₅Al₂₅/Ti₆₅Al₃₅ 单相扩散偶在 1170~1329 K 测得 Ti₃Al 相的互扩散系数, 最后通过 Darken-Manning 公式间接得到 Al 原子在 Ti₃Al 相中的自扩散系数。研究结果显示, Ti 在 Ti₃Al 相中的自扩散系数与 Al 浓度无关并且遵循 Arrhenius 定律, Al 原子在 Ti₃Al 相中的自扩散系数比 Ti 在 Ti₃Al 相中的自扩散系数小 1 个数量级且与浓度无关 (图 14)。Herzig 等^[90]采用 ⁴⁴Ti 作为示踪扩散原子, 在温度 1184~1691 K 范围内测得 Ti 在不同成分的 TiAl 相中的自扩散系数, 并结合 Sprengel 等^[87]测得的 TiAl 相的互扩散系数, 通过 Darken-Manning 公式计算了 Al 在 TiAl 相中的自扩散系数。研究结果显示, Ti 原子在 TiAl 相的自扩散系数在较低温度 (<1473 K) 遵循 Arrhenius 定律, 而在

较高温度 (>1473 K) 则不再遵循 Arrhenius 定律且极大地向上偏离; Al 在 TiAl 相中的自扩散系数在高于 1173 K 温度同样遵循 Arrhenius 定律; 在 1353 K 以下温度, Ti 原子在 TiAl 相的自扩散系数大于 Al 原子在 TiAl 相的自扩散系数, 而在 1353 K 以上温度, Ti 原子在 TiAl 相中的自扩散系数小于 Al 原子在 TiAl 相的自扩散系数 (图 14)。Van Loo^[91]通过将 Ti/TiAl、Ti₃Al/TiAl₂ 和 TiAl/TiAl₃ 等扩散偶退火处理, 研究了 Ti 和 Al 在 TiAl₂、Ti₃Al 和 TiAl 相中的自扩散系数的比值 (D_{Ti}^*/D_{Al}^*)。研究发现, 在温度 768~865 °C 范围, Ti₃Al 相的 D_{Ti}^*/D_{Al}^* 为 7.7~8.5, 此结果与 Rüsing 和 Herzig^[85]得到的结果较为接近; 在温度 784~972 °C 范围, TiAl 相的 D_{Ti}^*/D_{Al}^* 为 0.37, 此结果与 Herzig 等^[90]得到的结果差异较大; 在温度 784~958 °C 范围, TiAl₂ 相的 D_{Ti}^*/D_{Al}^* 为零, 即 Al 原子是 TiAl₂ 相中唯一的扩散原子。Paul^[68]将 Ti/TiAl₃ 扩散偶在 870 °C 退火 1600 h, 采用 ThO₂ 颗粒作为惰性标志物研究了 Ti 和 Al 在 Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相中的自扩散系数的比值。研究发现, Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₂ 相中 D_{Ti}^*/D_{Al}^* 值分别为 6.949、0.608 和 0.0208。此结果与 Van Loo^[91]得到的结果较为接近。对于 Ti₂Al₅ 相中 Al 和 Ti 原子的自扩散系数, 没有查到相关文献报道, 但是考虑到 Ti₂Al₅ 相与 TiAl₃ 相的原子排列较为相似, 可推测 Al 在 Ti₂Al₅ 相中为唯一扩散原子或主要扩散原子。Herzig 等^[92]测量了 Ti 在 α_2 -Ti₃Al 和 γ -TiAl 相中的晶界自扩散系数, 实验温度范围分别为 888~1316 K 和 834~1467 K。研究结果表明, 在 25at%~35at%Al 成分范围, Ti 在 α_2 -Ti₃Al 相中的晶界自扩散系数 P ($P=\delta D_{gb}$) 随着 α_2 -Ti₃Al 相富 Al 侧的 Al 浓度增加而减小, 另外 Ti 在 α_2 -Ti₃Al 相中的晶界扩散激活能 Q_{gb} 与

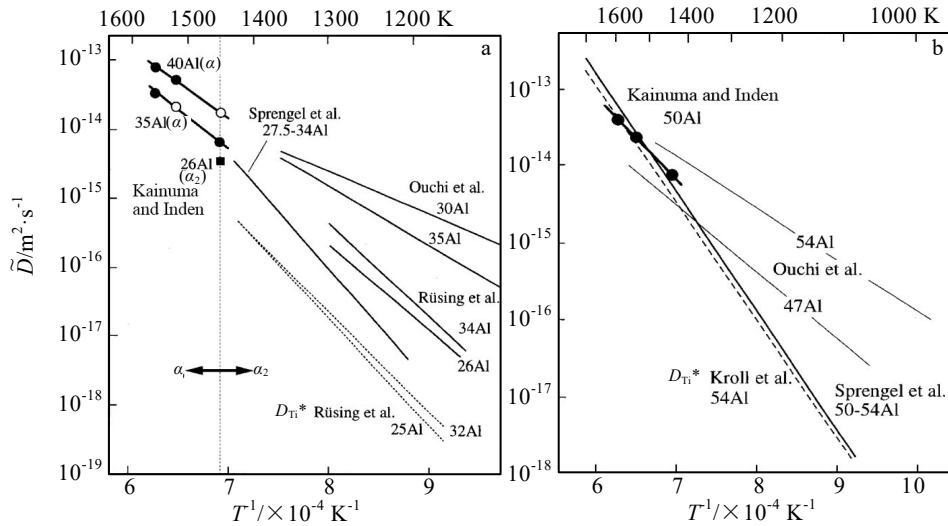


图 13 α_2 -Ti₃Al、 α -Ti 和 γ -TiAl 相的互扩散系数的 Arrhenius 图

Fig.13 Arrhenius plots of interdiffusion coefficient for the α_2 -Ti₃Al, α -Ti (a) and γ -TiAl (b) phases^[81]

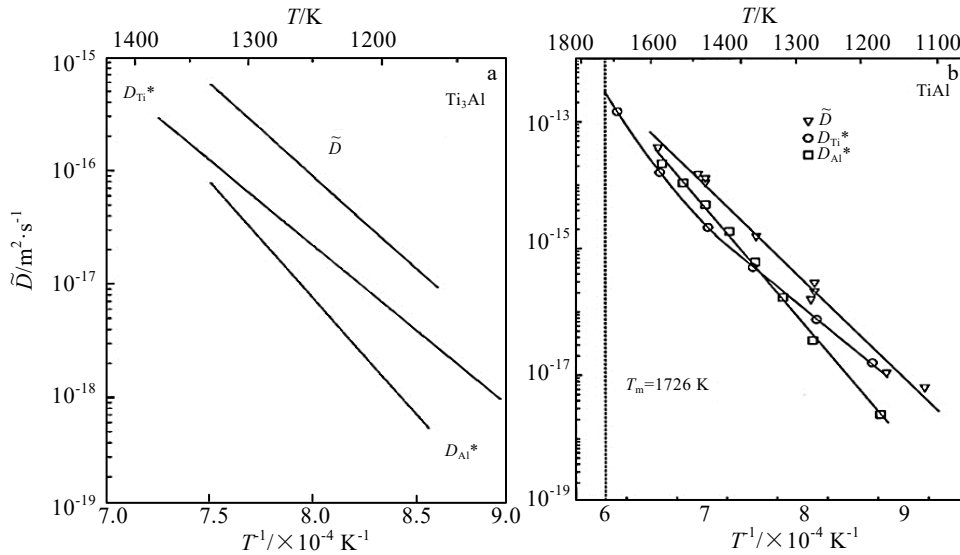


图 14 TiAl 和 Ti₃Al 相中的 Ti 自扩散系数、Al 自扩散系数和互扩散系数的 Arrhenius 图

Fig.14 Arrhenius plots of Ti self-diffusion (D_{Ti}^*), Al self-diffusion (D_{Al}^*) and interdiffusion (\tilde{D}) in Ti₃Al and TiAl phases^[85, 90]:

(a) Ti₃Al and (b) TiAl

晶格扩散激活能 Q_v 的比值 Q_{gb}/Q_v 约为 0.68~0.90, 其中在 33at%Al 成分点处最大; Ti 在 γ -TiAl 相中的晶界自扩散系数 P 则与成分无关, 其 Q_{gb}/Q_v 的值在 52at%Al 和 56at%Al 成分点处分别为 0.43 和 0.45; 相同温度下, Ti 在 γ -TiAl 相中的晶界自扩散系数比在 α_2 -Ti₃Al 相中的晶界自扩散系数大 1~2 个数量级。

目前, 一些研究者对于 Ti 和 Al 原子在 TiAl 和 Ti₃Al 相中的扩散机制进行了深入研究, 但是对于 Ti 和 Al 原子在 TiAl₂ 和 Ti₅Al₁₁ 相中扩散机制的研究则未见报道。图 15 为 TiAl、TiAl₃、TiAl₂ 和 Ti₅Al₁₁

相的晶体结构, 其中 TiAl 相为面心四方晶体结构, 而 TiAl₃、TiAl₂ 和 Ti₅Al₁₁ 相则均为基于面心四方基本单元的一维反向畴结构, 这些反向畴结构具有不同的晶格周期性^[93-95]。由于 4 种相晶体结构相近, 因此可推测 Al 和 Ti 原子在 TiAl 和 TiAl₃ 相中的各种扩散机制也应该会在 TiAl₂ 和 Ti₅Al₁₁ 相中出现, 区别仅在于每种扩散机制的贡献程度。Minshin 和 Herzig^[96]总结了前人关于 Ti 和 Al 原子在 Ti₃Al 和 TiAl 相的扩散机制的研究结果, 认为在 Ti₃Al 和 TiAl 相中存在以下几种扩散机制: 亚点阵扩散 (sublattice

diffusion, SD) 机制、3 次跳动循环换位 (three jump cycle, 3JC) 机制、6 次跳动循环换位 (six jump cycle, 6JC) 机制和反结构桥接 (anti-structural bridges, ASB) 机制。

(1) 亚点阵扩散机制 在 $D0_{19}$ 结构的 Ti_3Al 相中, Ti 节点形成可渗透的亚点阵, 因此 Ti 原子可通过空位在自身亚点阵中跳动而扩散, 这种机制称为亚点阵自扩散 (sublattice self-diffusion, SSD) 机制。而 Al 原子被近邻的 Ti 原子包围, 只能通过 Ti 亚点阵上的反位 Al 原子与空位交换位置而扩散, 这种机制称为亚点阵反位扩散 (sublattice antisite diffusion, SAD) 机制。 $L1_0$ 结构的 $TiAl$ 相由交替的 Ti 和 Al 的 $[002]$ 原子层堆叠, 所以 Ti 和 Al 的亚点阵在垂直于 $TiAl$ 相 c 轴的方向均无限渗透, 而在平行于 $TiAl$ 相 c 轴的 $[001]$ 方向则不能渗透。因此, Ti 和 Al 原子在垂直于 $TiAl$ 相 c 轴的方向通过空位在自身亚点阵中以 SSD 机制扩散, 在平行于 $TiAl$ 相 c 轴的方向只能以 SAD 机制扩散。

(2) 3 次跳动循环换位机制 3JC 机制是一种保持有序的空位跳动机制, 空位经过 3 次连续的最近邻跳动后使得原子换到相邻位置而保持有序。如果一个亚点阵 α 中的空位跳动到另一个亚点阵 β 中, 然后在 β 亚点阵中进行下一次跳动, 最后空位又跳回到亚点阵 α 中的原始位置, 2 次空位跳动导致 β 亚点阵中的 2 个原子交换了位置, 则这种 3 次跳动循环换位称为

α -3JC 机制, 反之称为 β -3JC 机制。3 次跳动循环换位机制要求跳动的原子所在的亚点阵必须是可渗透的, 而空位所在的亚点阵则不必是可渗透的, 因此只有 Ti 原子可以在 Ti_3Al 相中通过 3JC 机制扩散。如图 16a 所示, Ti 原子可与 Al 亚点阵的空位通过 3 种 Al-3JC 机制进行扩散: (1) 使 Ti 原子沿着基面扩散的基面循环; (2) 使 Ti 原子沿着基面扩散的空位与 Ti 原子在不同

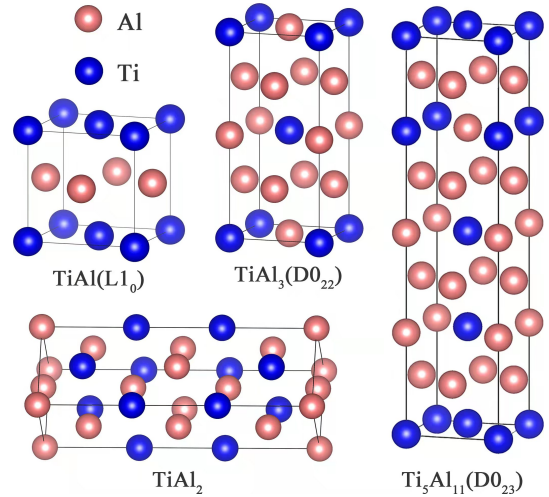


图 15 TiAl、 $TiAl_3$ 、 $TiAl_2$ 和 Ti_5Al_{11} 相的晶体结构
Fig.15 Crystal structures of TiAl, $TiAl_3$, $TiAl_2$ and Ti_5Al_{11} phases^[82]

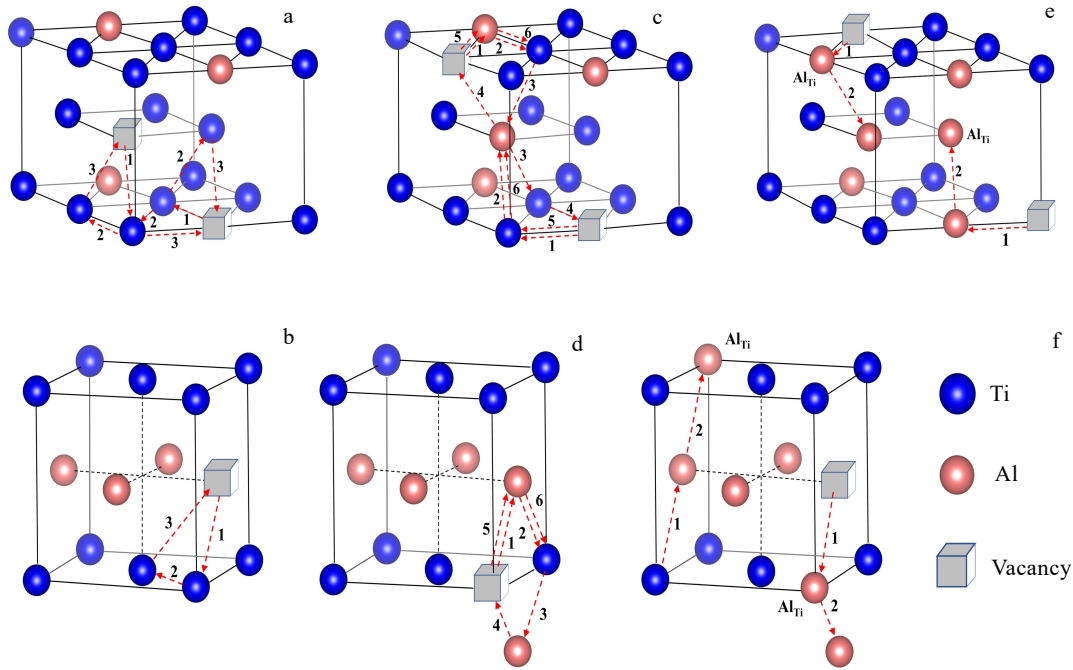


图 16 在 Ti_3Al 和 $TiAl$ 相中的 3 次循环跳动、6 次循环跳动和反结构桥接机制示意图

Fig.16 Schematic diagrams of three jump cycles of Al vacancies (a-b), six-jump cycles (c-d), and anti-structural bridges (e-f) in Ti_3Al (a, c, e) and $TiAl$ (b, d, f) phases, respectively (the numbers indicate the sequence of vacancy jumps)^[96]

基面间的跳动循环；(3) 使 Ti 原子沿着不同基面间扩散的空位与 Ti 原子在不同基面间的跳动循环。在 TiAl 相中，Ti 原子能和 Al 亚点阵上的空位通过 Al-3JC 机制在 Ti 亚点阵中扩散，1 个 Al 空位可以和上下 2 个 Ti 层的 4 个最近邻的 Ti 原子交换位置，图 16b 中仅标出了其中 1 个 3 次跳动循环换位。同理，Al 原子也能和 Ti 位置的空位通过 Ti-3JC 机制在 Al 亚点阵中扩散。

(3) 6 次跳动循环换位机制 6JC 机制也是一种保持有序的空位跳动机制，其表现为空位在 4 个原子结点上进行 6 次最近邻跳动，其中 4 个原子结点中的 2 个属于 α 亚点阵，另外 2 个结点属于 β 亚点阵。通过空位 6 次跳动循环换位导致同 1 个亚点阵（例如 α ）中的空位和原子交换位置，同时另一个亚点阵（例如 β ）中的 2 个原子交换位置。在 Ti_3Al 相中，有 Al-6JC 和 Ti-6JC 2 种机制，如图 16c 所示。Al-6JC 机制表现为一个 Al 亚点阵上的空位通过 6 次跳动循环换位使 1 个 Al 原子在 2 个(0002)基面跳动，同时使空位所在的初始基面上的 2 个 Ti 原子交换位置。Ti-6JC 机制表现为 1 个 Ti 亚点阵的空位通过 6 次跳动循环换位使一个 Ti 原子在基面上发生最近邻跳动，同时使 2 个相邻的(0002)基面上的 Al 原子交换位置。可看出，在 6JC 机制下的 Al 原子可在 Ti_3Al 相的不同基面之间跳动，而 Ti 原子则不能在平行于 Ti_3Al 相 c 轴的方向扩散。在 TiAl 相中，最重要的一种 6JC 机制如图 16d 所示，一个 Ti 空位在[001]方向跳动与 Ti 原子交换位置，同时使得 2 个 Al 原子在不同的[001]层交换位置。同理，一个 Al 空位在[001]方向跳动与 Al 原子交换位置，同时使得 2 个 Ti 原子在不同的[001]层交换位置。可以看出，在 6JC 机制下 Al 和 Ti 原子在平行和垂直于 TiAl 相的 c 轴方向上均可扩散。

(4) 反结构桥接机制 在高温和/或偏离化学计量成分条件下，反位缺陷浓度增加从而会在一些节点上形成渗透性的亚点阵结构，这些亚点阵结构可看作是允许空位长距离跳动而不增加反位数的“桥”的组合，空位通过桥接跳动引起反位原子的位移，因此称为反结构桥接机制。有 2 种类型的 ASB 机制：第 1 种称为 ASB1 机制，在这种机制下空位和反位原子属于同一个亚点阵（例如 α ）， α 亚点阵的空位 V_α 首先和另 1 个亚点阵（例如 β ）的正常原子（例如 B）交换位置，然后空位 V_β 再和 α 亚点阵的反位原子 B_α 交换位置，两步交换导致 2 个 B 原子的迁移，这种机制称为 α -ASB1 机制。另一种称为 ASB2 机制，即空位和反位原子处于不同点阵且为最近邻，在这种机制下扩散时，1 个亚点阵（例如 β ）的空位 V_β 首先和另一个亚点阵

（例如 α ）的反位原子 B_α 交换位置，然后 V_α 再和 β 亚点阵的正常原子交换位置，空位的 2 次跳动导致 2 个 B 原子的迁移，这种机制称为 β -ASB2 机制。同理，A 原子可通过 β -ASB1 和 α -ASB2 机制进行迁移。在 Ti_3Al 和 TiAl 相中均存在 Ti-ASB1、Al-ASB2、Al-ASB1 和 Ti-ASB2 等 4 种反结构桥接机制。图 16e 和 16f 分别显示了 Al 原子通过 Ti-ASB1 和 Al-ASB2 机制在 Ti_3Al 和 TiAl 相中进行扩散。对于 Ti 原子通过 Al-ASB1 和 Ti-ASB2 机制在 Ti_3Al 和 TiAl 相中的扩散，可参见文献[90]。

在 TiAl 和 Ti_3Al 相中，上述各种扩散机制对 Ti 和 Al 的扩散所做的贡献有很大差异。对于 Ti 在 Ti_3Al 相中的扩散，由于 Ti 原子在 Ti 亚点阵中具有较低的扩散激活能，SSD 机制明显能够提供最容易的扩散路径，而相应的 ASB 机制所做的贡献可忽略不计；由于具有较高的扩散激活能，Al-3JC 机制在 Ti 浓度较低时对 Ti 的扩散贡献很小，但是随着 Ti 在 Ti_3Al 相中的浓度增加，Al-3JC 机制变得越来越重要，甚至可以和 SSD 机制相媲美；6JC 机制在任何成分的 Ti_3Al 相中都显得无足轻重。对于 Al 在 Ti_3Al 相中的扩散，在 Ti 亚点阵上的反位 Al 原子和空位的交换即 SAD 机制，对 Al 的扩散起主要作用；Al-6JC 机制在 Ti 浓度较低时贡献较小，但是当 Ti 浓度较高时可与 SAD 机制相媲美，Ti-6JC 机制在含 Ti 任意浓度的 Ti_3Al 相中的贡献均较小；Ti-ASB1 和 Al-ASB2 机制除了在富 Al 成分的 Ti_3Al 相中可能会有较大贡献外，在其它成分的 Ti_3Al 相中贡献均较小。对于 Ti 在 TiAl 相中的扩散，SSD 机制起主要作用，当 Ti 浓度较高时，SSD 机制贡献降低，而 Ti 原子沿着 Al 原子层扩散的 SAD 机制的贡献变大，Al-3JC 机制同样也随着 Ti 浓度升高而贡献变大；以上 3 种机制只能让 Ti 原子在垂直于 TiAl 相 c 轴方向扩散，而 6JC 机制则可以使 Ti 原子穿过[001]层扩散，不过由于较大的扩散激活能，6JC 机制的贡献比较小；在高温和/或偏离化学计量成分时，尽管反结构桥接难以达到形成连续亚点阵结构的阈值，但 ASB 机制，尤其是具有很小扩散激活能的 Ti-ASB2 机制，能够提高 Ti 在 TiAl 相中的扩散系数和减小扩散各向异性，这可以解释为何在高温时 Ti 原子在 TiAl 相中的扩散系数偏离 Arrhenius 定律。对于 Al 在 TiAl 相的扩散，贡献最大的是 SSD 机制，在富 Al 的 TiAl 相中，Al 原子也可以沿着 Ti 原子层以 SAD 机制进行扩散；Ti-3JC 机制在 Al 浓度较低时可以和 SSD 及 SAD 机制相媲美，但随着 Ti 浓度升高而贡献变小；以上 3 种机

制只能让 Al 原子在垂直于 TiAl 相 c 轴方向扩散, 而 6JC 机制可以使 Al 原子穿过[001]层扩散, 但由于 6JC 机制具有较大的扩散激活能而对 Al 的扩散贡献较小; 在高温和/或富 Al 成分的 TiAl 相中, ASB 机制对 Al 原子的扩散会有一定的贡献从而减小扩散的各向异性, 但是对于富 Ti 成分的 TiAl 相, ASB 机制对 Al 原子的扩散几乎没有贡献。

2 结果与展望

Ti-Al 系金属间化合物及复合材料在航空航天、化工及汽车等领域具有良好的发展前景, 其制备过程涉及到各种 Ti-Al 反应扩散过程。因此, 对于 Ti-Al 反应扩散机理及动力学的深刻理解有助于更好地对生产工艺进行调控。本文(上)系统地对各种 Ti-Al 扩散反应机制进行了综述。其要点可概括如下:

1) 在 Al 过剩的情况下, 通过 Ti (或 Ti-Al IMC) /Al 固相反应仅生成 $TiAl_3$ 相, 这主要是因为 $TiAl_3$ 相有较低的生成自由能和界面能增量且其互扩散系数远大于其它 Ti-Al 金属间化合物的互扩散系数, 导致其它 Ti-Al 金属间化合物的形核与长大被抑制; 在 $TiAl_3$ 相中, Al 的自扩散系数远大于 Ti 的自扩散系数, Ti 原子主要以 6 次跳动空位循环换位机制进行扩散迁移, 而 Al 原子则通过空位扩散和间隙扩散 2 种机制进行扩散迁移。

2) 在 Al 过剩的情况下, 通过 Ti (或 Ti-Al IMC) /Al 固-液反应可形成 (Al+ $TiAl_3$) 两相界面层; (Al+ $TiAl_3$) 两相界面层的形成涉及 $TiAl_3$ 相的溶解、Al 和 Ti 原子的扩散和反应以及 $TiAl_3$ 颗粒的脱落等环节。

3) 通过 Ti (或 Ti-Al IMC) /Ti-Al IMC 固相反应可生成 Ti_3Al 、TiAl、 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 等相的一种或几种, 基本与 Ti-Al 二元合金相图相对应, 这主要是由于 Ti_3Al 、TiAl、 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 等相的互扩散系数彼此相差并不悬殊; Ti、Al 原子在 Ti_3Al 和 TiAl 相中以亚点阵扩散、3 次跳动循环换位、6 次跳动循环换位和反结构桥接等机制进行原子扩散迁移, 当然这几种扩散机制的相对贡献程度有所不同; Ti、Al 原子在 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 中的扩散机制虽未见报道, 但由于 TiAl、 $TiAl_2$ 、 Ti_2Al_5 和 $TiAl_3$ 等几种相的晶体结构相似, Al 和 Ti 原子在 TiAl 和 $TiAl_3$ 相中的各种扩散机制应该也会在 $TiAl_2$ 和 Ti_2Al_5 相中出现, 区别仅在于每种扩散机制的贡献程度不同。

通过对已有研究结果的综述可知, 目前对于 Ti-Al 反应扩散机制的研究仍然不够完善。建议对以下几个方面进行更深入的研究:

1) Ti-Al 二元合金相图、Al 和 Ti 原子在 Ti-Al

金属间化合物中的扩散系数及扩散机制无疑是研究 Ti-Al 反应扩散机制的基础, 但目前, Ti-Al 二元合金相图的细节仍存在争议, Al 和 Ti 原子在 Ti-Al 金属间化合物中的扩散系数及扩散机制仍然研究得不够充分。

2) 随着材料科学领域基础理论的发展以及检测设备水平的提高, 应对 Ti-Al 反应中生成的各种金属间化合物的组织演变规律进行更深入研究。

3) 实际工业生产中, 多采用含有多种元素的 Ti 和 Al 的合金及复合材料作为原材料制备 Ti-Al 系金属间化合物及复合材料, 目前对于合金元素与弥散颗粒存在情况下的 Ti-Al 反应机制的研究仍不够系统。

参考文献 References

- [1] Zhang Jin(张瑾), Zhu Peixian(竺培显), Dai Jianqing(代建清) et al. *Chinese Journal of Materials Research*(中国材料研究学报)[J], 2013, 27(6): 597
- [2] Ma Zhixin(马志新), Li Defu(李德富), Hu Jie(胡捷) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2004, 28(4): 797
- [3] Lu R H, Liu Y T, Yan M et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2021, 297: 117246
- [4] Li Y, Liu Q, Liu J C et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2023, 52(6): 2017
- [5] Li Huan(李欢), Zhang Changxin(张长鑫), Ao Ssansan(敖三三) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(12): 4624
- [6] Xia P, Zeng S, Liu Z et al. *Materials Letters*[J], 2012, 74(5): 89
- [7] Huang H G, Chen P, Ji C. *Materials & Design*[J], 2017, 118: 233
- [8] Nie X Y, Zhao K N, Li H X et al. *China Foundry*[J], 2015, 12(1): 1
- [9] Du Y, Fan G H, Yu T B et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 673: 572
- [10] Djanarthany S, Viala J C, Bouix J. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2001, 72(3): 301
- [11] Zhou Bingwen(周炳文), Xu Hao(徐昊), Yi Yunge(衣云鹤) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1), 335
- [12] Wei Z Y, Yuan M N, Shen X Q et al. *Materials Characterization*[J], 2020, 165: 110374
- [13] Zhou Bingwen(周秉文), Liu Wenbo(刘文博), Jing Dong(景栋) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(1), 335

- 料与工程)[J], 2022, 51(12): 4579
- [14] Peng L M, Li H, Wang J H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 406(1-2): 309
- [15] Bataev I A, Bataev A A, Mali V I *et al. Materials & Design*[J], 2012, 35: 225
- [16] Krizik P, Balog M, Nosko M *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 657:6
- [17] Wang Q, Li F G, Wang W J *et al. Materials*[J], 2019, 12: 1967
- [18] Guo B S, Song M, Zhang X M *et al. Materials Characterization*[J], 2020, 170: 110666
- [19] Safiri M, Meratian M, Panjepour M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2019, 50A: 415
- [20] Chen G, Song X G, Hu N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 539
- [21] Miyake M, Tajikara S, Hirato T. *Surface & Coatings Technology* [J], 2011, 205: 5141
- [22] Wang J Q, Kong L Y, Li T F *et al. Transactions of Nonferrous Metal Society of China*[J], 2016, 26(4): 1155
- [23] Sasaki T, Yagi T, Watanabe T *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2011, 205(13-14): 3900
- [24] Yang J, Xiao S, Zhang Q K *et al. Vacuum*[J], 2020, 172: 109060
- [25] Chaia N, Cossu C M F A, Ferreira L M *et al. Corrosion Science*[J], 2019, 160: 108165
- [26] Patel P, Jamnapara N I, Zala A *et al. Surface & Coatings Technology* [J], 2020, 385: 125323
- [27] Li Tianrui(李天瑞), Liu Guohuai(刘国怀), Yu Shaoxia(于少霞) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2020, 56(8): 1091
- [28] Liu J P, Su Y Q, Luo L S *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(1): 72
- [29] Wang X Z, Song X L, Duan Z X *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2022, 51(5): 1543
- [30] Cui X P, Fan G H, Huang L J *et al. Materials & Design*[J], 2016, 101: 181
- [31] Cui X P, Fan G H, Geng L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 589: 83
- [32] Ding H, Cui X P, Gao N N *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2021, 62: 221
- [33] Sun W, Yang F, Kong F T *et al. Materials Characterization*[J], 2018, 144: 173
- [34] Murray J L. *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*[M]. Ohio: Metals Park, American Society for Metals, 1987: 12
- [35] Kattner U R, Lin J C, Chang Y A. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1992, 23(8): 2081
- [36] Zhang F, Chen S L, Chang Y A *et al. Intermetallics*[J], 1997, 5(6): 471
- [37] Kainuma R, Palm M, Inden G. *Intermetallics*[J], 1994, 2(4): 321
- [38] Ohnuma I, Fujita Y, Mitsui H *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 48(12): 3113
- [39] Suzuki A, Takeyama M, Matsuo T. *Intermetallics*[J], 2002, 10(9): 915
- [40] Palm M, Zhang L C, Stein F *et al. Intermetallics*[J], 2002, 10(6): 523
- [41] Braun J, Ellner M. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32: 1037
- [42] Schuster J C, Palm M. *Journal of Phase Equilibria Diffusion* [J], 2006, 27(3): 255
- [43] Witusiewicz V T, Bondar A A, Hecht U *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 465(1-2): 64
- [44] Wang H, Reed R C, Gebelin J C *et al. Calphad*[J], 2012, 39: 21
- [45] Kononikhina V, Stark A, Gan W *et al. MRS Advances*[J], 2017, 2(26): 1399
- [46] Xu S, Reid M, Liss K D *et al. Intermetallics*[J], 2020, 120: 106761
- [47] Pyczak F, Kononikhina V, Stark A. *Materials Science Forum*[J], 2021, 1016: 1159
- [48] Mirjalili M, Soltanieh M, Matsuura K *et al. Intermetallics*[J], 2013, 32: 297
- [49] Wittmer M, Goues F L, Huang H C W. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 1985, 132(6): 1450
- [50] Zhang J Y, Wang Y H, Lv Z *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2022, 32(2): 524
- [51] Emurlaeva Y Y, Ivanov I V, Lazurenko D V *et al. Intermetallics*[J], 2021, 135: 107231
- [52] Van Loo F J J, Rieck G D. *Acta Metallurgica*[J], 1973, 21: 61
- [53] Maas J, Bastin G, van Loo F J J *et al. Zeitschrift Fur Metallkunde*[J], 1983, 74: 294
- [54] Kar A, Kailas S V, Suwas S. *Materialia*[J], 2020, 11: 100702
- [55] Lazurenko D V, Bataev I A, Mali V I *et al. Materials & Design*[J], 2016, 102: 122
- [56] Fronczek D M, Chulist R, Litynska-Dobrzynska L *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48: 4154
- [57] Thiyaneshwaran N, Sivaprasad K, Ravisankar B. *Materials Characterization*[J], 2021, 174: 110981
- [58] Thiyaneshwaran N, Sivaprasad K, Ravisankar B. *Scientific Reports*[J], 2018, 8: 16797

- [59] Foadian F, Soltanieh M, Adeli M *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2014, 45A: 1823
- [60] Zhou L, Liu S, Min J *et al. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2021, 28(9): 1506
- [61] Liu J P, Su Y Q, Xu Y J *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(5): 753
- [62] Wohlert S, Bormann R. *Journal of Applied Physics*[J], 1999, 85(2): 825
- [63] Pretorius R, Marais T K, Theron C C. *Materials Science Reports*[J], 1993, 10(1-2): 1
- [64] Laik A, Bhanumurthy K, Kale G B. *Intermetallics*[J], 2004, 12(1): 69
- [65] Assari A H, Eghbali B. *Metals and Materials International*[J], 2016, 22(5): 915
- [66] Zhang H M, Zhang N N, Jia Q Q *et al. Materials Today Communications*[J], 2020, 25: 101192
- [67] Tardy J, Tu K N. *Physical Review B*[J], 1985, 32(4): 2070
- [68] Paul A. *The Kirkendall Effects in Solid State Diffusion*[D]. Eindhoven: Eindhoven University of Technology, 2004
- [69] Sujata M, Bhargava S, Sangal S. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1997, 16: 1175
- [70] Chen G, Song X G, Hu N *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 694: 539
- [71] Nie X Y, Liu J C, Li X H *et al. Materials & Design*[J], 2014, 63: 142
- [72] Jiang S Y, Li S C, Zhang L. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2013, 23: 3545
- [73] Jiang Shuiying(蒋淑英), Li Shichun(李世春). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40 (6): 983
- [74] Yousefi M, Doostmohammadi H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 766: 721
- [75] Sujata M, Bhargava S, Suwas S *et al. Metals Materials and Processes*[J], 2006, 18(3-4): 283
- [76] Zhang J Y, Zhao X J, Wang Y H *et al. Rare Metal Materials Science Engineering*[J], 2021, 50(7): 2375
- [77] Mackowiak J, Shreir L L. *Journal of the Less-Common Metals*[J], 1959, 1(6): 456
- [78] Sujata M, Bhargava S, Sangal S. *ISIJ International*[J], 1996, 36(3): 255
- [79] Harach D J, Vecchio K S. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2001, 32: 1493
- [80] Van Loo F J J, Rieck G D. *Acta Metallurgica*[J], 1973, 21(1): 73
- [81] Kainuma R, Inden G Z. *Metallkd*[J], 1997, 88: 429
- [82] Kainuma R, Sato J, Ohnuma I *et al. Intermetallics*[J], 2005, 13(7): 784
- [83] Liu Jiangpin(刘江平). *Fundamental Study on Fabrication of γ -TiAl Based Alloy Sheets With Foil Metallurgy*(箔冶金法制备 γ -TiAl 基合金板材技术基础研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011
- [84] Shen Z Z, Lin J P, Liang Y F *et al. Rare Metals*[J], 2016, 35(1): 100
- [85] Rüsing J, Herzig C. *Intermetallics*[J], 1996, 4(8): 647
- [86] Sprengel W, Nakajima H, Oikawa H. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 213(1-2): 45
- [87] Sprengel W, Oikawa N, Nakajima H. *Intermetallics*[J], 1996, 4: 185
- [88] Ouchi K, Iijima Y, Hirano K. *Titanium'80 Science and Technology*[C]. New York: AIME, 1980: 559
- [89] Shimozaki T, Okino T, Lee C G. *Defect and Diffusion Forum*[J], 2005, 237-240: 885
- [90] Herzig C, Przeorski T, Mishin Y. *Intermetallics*[J], 1999, 7(3-4): 389
- [91] Van Loo F J J. *Diffusion in the Titanium-Aluminium System*[D]. Eindhoven: Technische Hogeschool Eindhoven, 1973
- [92] Herzig C, Wilger T, Przeorski T *et al. Intermetallics*[J], 2001, 9(5): 431
- [93] Miida R, Kasahara M, Watanabe D. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1980, 19: L707
- [94] Miida R. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 1986, 25: 1815
- [95] Loiseau A, Tendeloo G V, Portier R *et al. J Physique*[J], 1985, 46: 585
- [96] Mishin Y, Herzig C. *Acta Materialia*[J], 2000, 48(3): 589

Research Progress of Ti-Al Reaction Diffusion Mechanism and Kinetics (Part I)

Zhang Jianyu^{1,2}, Chen Yayu^{1,2}, Yang Guoqiang¹, Lv Zheng¹, Liu Hongji³, Ma Penghui¹, Zeng Hongtao¹, Li Hezong^{1,2}

(1. School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(2. Key Laboratory of Intelligent Industrial Equipment Technology of Hebei Province, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The Ti-Al system intermetallic compounds and composites fabricated through Ti and Al, such as TiAl_3 , $\gamma\text{-TiAl}$ and $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ intermetallic compounds, and Ti/Al, Ti/ $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, Ti/ $\gamma\text{-TiAl}$, Ti/TiAl₃, Ti/TiAl₃/Al and Al/TiAl₃ metal-metal and metal-intermetallic compound composites, have good application prospects in aerospace, automotive and other fields owing to their excellent physical, chemical and mechanical properties. The preparation of the above materials involves a variety of Ti-Al reaction diffusion processes. Therefore, an in-depth understanding of Ti-Al reaction diffusion mechanism and kinetics will help to prepare Ti-Al intermetallic compounds and composites reasonably and efficiently. At present, Ti-Al reaction diffusion mechanism and kinetics are extensively studied, but there are still many divergences on some conclusions. In part I of this paper, the research progress of Ti-Al reaction diffusion mechanism involved in the preparation of Ti-Al intermetallic compounds and composites was reviewed, and the future research direction of Ti-Al reaction diffusion mechanism was prospected.

Key words: Ti-Al; reaction diffusion; mechanism; solid phase reaction; solid-liquid reaction

Corresponding author: Chen Yayu, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, P. R. China, Tel: 0086-310-3969382, E-mail: chenayyu@hebeu.edu.cn