计算扩散动力学在稀有金属材料研究和设计中的应用

CUI YuWen^{①*}, XU GuangLong^{①②}, CHEN Yi^{①③}, 唐斌^③, 李金山^③, 周廉^③

① Computational Alloy Design Group, IMDEA Materials Institute C/Eric Kandel 2, 28906-Getafe, Madrid, Spain;

② Facultad de Informática, Universidad Politécnica de Madrid, Madrid 28040, Spain;

③ 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072

* 联系人, E-mail: yuwen.cui@imdea.org

2013-04-14 收稿, 2013-06-28 接受, 2013-09-17 网络版发表

西北工业大学凝固技术国家重点实验室基金(SKLS200906)和高等学校学科创新引智计划(B08040)资助

摘要 计算扩散动力学(computational diffusion kinetics, CDK)因采用与计算热力学(computational thermodynamics, CT)或称为 CALPHAD(CALculation of PHase Diagram)技术相同的 Redlich-Kister 外推数学模型并与其高度集成, 从而可以准确提供多元合金的扩散动力学信息, 因此在合金材料的成分设计和微观组织控制中起着日益重要的作用. 本文综述了计算扩散动力学在以钛及锆合金为代表的稀有金属材料研究中的最新进展, 阐述了计算扩散动力学与计算热力学、定量相场(phase field)模拟以及三维统计计算(3D statistical calculation)结合用于设计($\alpha+\beta$)钛 6-4 合金热处理工艺的研究.

关键词

计算扩散动力学
计算热力学
相场模拟
稀有金属材料

扩散是由于热运动而导致的原子或分子在介质中的迁移现象, 用于材料显微组织及性能控制的许多热处理工艺及强化机制都会受到扩散过程的控制, 特别是相变、均匀化、凝固、烧结、再结晶、蠕变和氢脆等. 此外, 在材料使用期间(特别是高温使用时), 结构及性能的稳定性也往往取决于扩散过程. 与此同时, 通过有意识地抑止扩散过程的进行可以促进一些非平衡相和微观组织形成, 从而制备出性能更加优异的材料. 随着计算材料学的迅猛发展, 扩散动力学已同其他计算材料技术广泛结合, 特别是与计算热力学(computational thermodynamics, CT)及日趋成熟的定量相场(phase field)模拟技术相结合, 从而可越来越准确地预测和计算各种金属材料的热力学和动力学参数(扩散系数)以及在热处理工艺条件下的组织演变, 这对材料的设计与研究具有重要的参考价值^[1,2].

进行扩散研究最直接的方法是通过大量扩散实验来测量并存储扩散实验数据, 包括示踪扩散系数

(tracer diffusivity)、本征扩散系数(intrinsic diffusion coefficient) 以及相互扩散系数(interdiffusion coefficient)^[3], 其中示踪扩散系数包括自扩散系数(self-diffusion diffusivity)和杂质扩散系数(impurity diffusivity). 与相图的实验测定相比, 扩散数据的实验测定更为繁琐, 实验费用也更为昂贵, 而且冗杂的数据也使得计算和实际的工程应用颇为不便. 更严重的问题是, 对于四元及更多组元合金体系的扩散数据的实验测量已经变得基本不可能, 除非采取类似 Dayananda^[4]所提出的扩散有效区内沿扩散通道所做的互扩散系数的平均值, 即平均有效互扩散系数(average effective interdiffusion coefficients). 根据实验测得或理论计算的扩散系数, 采用 Arrhenius 方程计算频率因子和扩散激活能 2 个参数来表征材料的扩散特性是简单常用的方法, 但是这种简化远不能满足连续性描述扩散的要求.

鉴于计算热力学方法的日臻成熟及在工程领域的广泛应用, Andersson 和 Ågren^[5]于 1992 年在描述多

引用格式: Cui Y W, Xu G L, Chen Y, 等. 计算扩散动力学在稀有金属材料研究和设计中的应用. 科学通报, 2013, 58: 3680–3691

Cui Y W, Xu G L, Chen Y, et al. Computational diffusion kinetics and its applications in study and design of rare metallic materials (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3680–3691

元体系扩散动力学的时候采用与计算热力学技术相同的 Redlich-Kister 外推数学模型来描述原子扩散移动性, 此后 Jonsson^[6]做了重要修正. 由此基于绝对反应速率理论的原子扩散移动性便可以方便地连续描述合金元素的扩散性能, 并巧妙地与计算热力学相结合, 借助热力学数据库实时地计算特定成分和温度下的热力学因子, 不但可以避免存储大量扩散系数数据, 而且它能合理地自纯组元和二元体系的扩散移动性数据外推至三元多元体系并同时具有合理的物理意义, 这为后续开展定量计算提供了便利, 最终使该方法成为目前表征元素扩散特性的主要方法.

计算扩散动力学至今已成功地应用于材料研究的各方面, 特别是渗碳或渗氮^[7]、扩散偶^[8], 析出相的溶解^[9]及凝固过程^[10]等. 近些年来, 还被发展到预测扩散界面的微观稳定性的研究^[11], 这对于分析在焊接和涂层等过程的杂质和微观缺陷在扩散界面处的偏聚与影响有着实际的应用价值. 同时, 随着介观尺度的定量朗道/相场等微观组织模拟技术的出现和日趋成熟, 由计算扩散动力学技术所建立的原子扩散移动性数据库已经成为这些定量组织模拟技术的不可或缺的材料参数^[12,13]. 这些新的应用方向和发展已经将计算扩散动力学推向更为成熟的一步, 即与热力学数据库高度集成的高质量扩散移动性数据库的建立.

自原子扩散移动性的概念应用于描述多元体系扩散动力学性能以后, 计算扩散动力学伴随着计算热力学成为计算材料学研究走向工程应用的热点, 其研究主要集中在欧洲、美国以及中国. 在欧洲, 主要的研究机构是瑞典皇家工学院及 Thermo-Calc 软件公司, 他们开创了以扩散移动性为基础的扩散动力学研究, 并拥有商业软件 DICTRA^[14]. 该公司开发了最早的包含纯元素的扩散移动性数据库(即 MOB 及其后续升级产品); 西班牙 IMDEA 材料研究所是另一个新近活跃在该研究领域的欧洲研究机构^[15]. 美国的扩散研究主要集中在美国国家标准和技术研究所(NIST)和 Compu-Therm 公司. NIST 开发的多元镍基高温合金扩散移动性数据库已经成为扩散动力学成功用于工业应用的一个范本^[16]. 国内中南大学在铝合金扩散动力学的研究方面也保持着领先水平^[17]. 本文主要综述了本研究组近年来在计算扩散动力学的部分研究成果, 特别是在稀有金属钛合金材料中的应用.

1 扩散移动性模型

1.1 扩散系数及扩散移动性

在扩散的研究中, 一般需要 3 种扩散系数来反映体系中各种元素的扩散特性, 即示踪扩散系数(D_i)、本征扩散系数(D)和相互扩散系数($\tilde{D}_i$), 并且扩散系数一般是随温度和浓度等因素的变化而变化, 所以如果直接利用这些扩散系数将给后续计算带来不便, 在多元合金体系中这种情况将尤为明显. 在计算扩散动力学技术中, 仅仅存储原子扩散移动性 M 再耦合体系的热力学数据库就可以计算体系的 3 种扩散系数. 由于扩散系数是温度、浓度等影响因素的函数, 所以原子扩散移动参数 M 也是这些影响因素的函数. Andersson 等人^[5,18]借鉴描述体系热力学性质的计算热力学方法来描述 M , 根据绝对反应速率理论^[19], 组元 B 的移动系数(M_B)可以分成 2 部分, 频率因子 M_B^0 和激活焓 Q_B :

$$M_B = M_B^0 \exp\left(-\frac{Q_B}{RT}\right) \frac{1}{RT} {}^{\text{mag}}\Gamma, \quad (1)$$

其中 ${}^{\text{mag}}\Gamma$ 为磁效应因子, 是浓度和温度的函数, R 是气体常数, T 是温度. Q_B 依赖于浓度、温度以及压力等因素. 一般在不含 Fe, Cr 等铁磁性元素的情况下磁效应的影响可以忽略, 即: ${}^{\text{mag}}\Gamma = 1$. 如果采用计算热力学方法中的 Redlich-Kister 多项式来表示 Q_i ($RT \ln M_B^0$ 和 Q_B)^[20], 则可以得到:

$$Q_i = \sum_p x_p Q_i^p + \sum_p \sum_{q>p} x_p x_q \left[\sum_{r=0}^m {}^r Q_i^{p,q} (x_p - x_q)^r \right] + \sum_p \sum_{q>p} \sum_{v>q} x_p x_q x_v \left[v_{pqv}^s {}^s Q_i^{p,q,v} \right] + \cdots, (s = p, q, v), \quad (2)$$

式中 x_p 是组元 p 的摩尔分数, Q_i^p 是纯组元 i 的 Q_i , 所以它代表浓度空间的一个端点值, ${}^r Q_i^{p,q}$ 和 ${}^s Q_i^{p,q,v}$ 分别是体系二元和三元相互作用参数, 参数 $v_{pqv}^s = x_s + (1 - x_p - x_q - x_v)/3$. 通过实验数据来评估 Q_i^p , ${}^r Q_i^{p,q}$ 和 ${}^s Q_i^{p,q,v}$ 等参数, 就可以建立多组元体系的扩散动力学数据库.

1.2 原子扩散移动性与扩散系数之间的关系

上文所得的原子扩散移动性参数并不是最终需要的扩散系数, 因此需要将原子扩散移动性参数转化为扩散系数, 所以必须认清这两者之间的相互关系. 示踪扩散系数 D_i (m^2/s) 可以通过爱因斯坦方程

$D_i = RTM_i$ 与 M 关联. 本征扩散系数, 可由式(3)表示:

$$D = x_i M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x_i}, \quad (3)$$

其中, μ_i 是元素 i 的化学位, 而相互扩散系数可由式(4)来表示:

$$\tilde{D}_{kj}^n = \sum_{i=1}^{n-1} (\delta_{ik} - x_k) x_i M_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} - \frac{\partial \mu_i}{\partial x_n} \right), \quad (4)$$

其中 δ_{ik} 是 Kronecker 算符, 当 $i=k$ 时, δ_{ik} 的值为 1, 其他情况为 0. 表 1 列出了扩散系数的一般表述以及其计算扩散动力学的表述. 在多数情况下, 计算组元 i 的扩散行为(包括扩散系数和通量等)时假设体系的摩尔体积 V_m 是不变的, 但在实际体系中体系的摩尔体积是变化的. 对于一个二元 A-B 体系, 该体系合金的摩尔体积可表示为^[21]

$$V_m = x_A V_A + x_B V_B. \quad (5)$$

当 $V_A = V_B$ 为常数或 $V_A \neq V_B$ 但为常数时, 由该体系合金组成的扩散样品的尺寸并不随着扩散退火时间 t 的增长而变化, 但这两种理想情况是很少甚至不会出现. 在实际体系中, 不同组元的偏摩尔体积是随体系浓度的变化而变化, 相应地体系的摩尔体积也将偏离理想混合的情况, 摩尔体积的变化势必会影响退火处理后的扩散样品尺寸. 具体来说, 当实际混合的摩尔体积相对于简单理想混合的摩尔体积有一个负的偏差时, 退火处理后的样品将变小; 反之则将增长. 这种变化会对实际采用扩散偶法测量相互扩散系数产生影响. 但由于在一般情况下(特别是替代式固溶体中的扩散), 这种由体积变化而导致的误差基本小于 5%, 因此常被忽略, 本文亦是如此.

1.3 参数优化

计算扩散动力学与计算热力学的整体结构如图 1 所示. 由图可见, 定量描述材料的热力学和扩散动力

图 1 计算热力学和计算扩散动力学的整体结构
灰色框表示热力学模块, 白色框表示扩散动力学模块

学特性是预测材料热物理性能的基础, 它也能预测材料组织演变模拟提供必须的平台. 与计算热力学描述吉布斯自由能相似, 多元合金系统的扩散动力学描述由所组成的低组元系统为基础外推得到, 相互作用参数(如式(2)所示)也均是通过优化得到.

深入理解计算扩散动力学的含义, 首先需要了解扩散动力学的优化评估过程, 如图 2 所示. 第一步根据应用需要选取合适的目标体系, 整理目标体系的热力学数据库, 并搜集和评估各种扩散实验数据. 对于某些特殊的合金体系, 实验的扩散数据无法获得, 这种情况下可以通过其他的理论计算(例如第一性原理计算), 也可以进行适当的假设, 或者采用经验关系式来限制所要优化的参数; 第二步是选择合适的扩散动力学模型, 利用评估的可靠的实验数据来优化相关扩散移动性参数; 第三步验证所优化的数据库的有效性. 验证一般包括 2 个方面, 首先是

图 2 建立扩散移动性数据库示意图

表 1 扩散系数的一般表述与计算扩散动力学表述的比较

扩散系数	一般表述	计算扩散动力学
示踪扩散系数	$D^* = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$	$D_k^* = RTM_k$
本征扩散系数	$D_i = D_i^* \left[1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log C} \right]$	$D_{kj} = x_k M_k \frac{\partial \mu_k}{\partial x_j}$
相互扩散系数	$\tilde{D} = x_A D_B + x_B D_A$	$D_{kj} = \sum_{i=1}^n \left(\delta_{ik} - x_i M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \mu_j} V_m \right)$

计算值与实验扩散系数比较的验证, 其次是扩散行为的验证, 主要包括扩散偶实验中浓度分布曲线的模拟、三元体系扩散通道的模拟、Kirkendall 面速度和移动距离的计算以及凝固行为的模拟等方面. 如果验证的数据库是不合理的, 那么必须重新优化, 回到第二步; 最后将扩散动力学数据库进一步应用于微观组织模拟计算和材料的工业设计.

1.4 扩散偶及其点阵与 Kirkendall 面的模拟

扩散偶浓度分布曲线是扩散偶实验中采用电子显微探针等实验方法测得元素的浓度在扩散偶中扩散区的分布曲线. 通过建立扩散动力学数据库模拟扩散偶浓度分布曲线并与实验结果相对比是验证扩散动力学数据库的一个重要的方法. 对于一个扩散偶, 在扩散区域中其成分是随退火处理的时间 t 而变化的, 可以用连续方程(即菲克第二定律)来表示:

$$\frac{1}{V_m} \frac{\partial x_i}{\partial t} + \nabla \cdot \tilde{J}_i = 0. \quad (6)$$

在不同的初始条件和边界条件下数值求解式(6), 可以模拟扩散偶的浓度分布曲线.

Kirkendall 效应由 Smigelkas 和 Kirkendall^[22]于 1947 年所做 Cu-Zn 二元体系的实验而得名. 该实验直接证明了 Zn 的本征扩散系数要大于 Cu, 而且只有当扩散是以空位机制的方式发生时才会出现这种特殊的效应. 所以验证一个体系的 Kirkendall 效应是否正确也是检验扩散移动性数据库是否正确的重要依据. 在一个 A-B 二元扩散偶体系中, 假设体系中各元素的偏摩尔体积与体系的摩尔体积相等, 定义在实验坐标系下速度场 v 与在晶格坐标系下的扩散通量 J_A 和 J_B 的关系可以表述为

$$\nabla \cdot v = -V_m \nabla \cdot (J_A + J_B). \quad (7)$$

对于一维扩散, 扩散通量和速度仅仅存在于 z 方向, 进一步用本征扩散系数来表示本征扩散通量, 即 $J_i = -D_i \frac{\partial x_i}{\partial z}$, 同时引入波尔兹曼变量 $\lambda = z/\sqrt{t}$, 可得:

$$v = \frac{V_m (D_B - D_A)}{\sqrt{t}} \frac{\partial x_B}{\partial \lambda}. \quad (8)$$

从上式可以看出, 晶格面的移动速度主要由 2 个方面的因素影响, 即体系中组元的本征扩散系数的差值与浓度分布曲线的梯度, 这意味着惰性原子标志面将向本征扩散系数较大的一端移动. 在一个扩散过

程中, Kirkendall 面是唯一一个成分不变的平面, 其移动速率可以表示为^[23,24]

$$v_k = \frac{dz}{dt} = \frac{z_k - z_{k0}}{2t} = \frac{z_k}{2t}, \quad (9)$$

式中, z_k 和 z_{k0} 是 Kirkendall 面在 $t=t$ 以及 $t=0$ 时的位置. 因此可以通作图法来确定 Kirkendall 面的位置, 即式(8)计算得到的速率曲线和式(9)确定的 Kirkendall 面特征直线的交点, 如图 3 所示. 此外, 通过 2 条曲线的交点位置可以判断 Kirkendall 面的一些特殊性质. 如果 2 条曲线的交点斜率为负, 那么将形成稳定的 Kirkendall 面, 如图 3(a)所示; 相反, 当 2 条曲线的交点斜率为正时, 形成的 Kirkendall 面是不稳定的, 如图 3(b)所示. 如果直线与速率曲线有多个交点, 则有可能成为多重 Kirkendall 面. 作图法求解 Kirkendall 面的位置及其随时间的变化的优点在于能够判断 Kirkendall 面的特殊性质, 这种方法在计算单层惰性标志面的移动时很简便, 但对于多重惰性标记面, 由于要计算很多晶格面位移, 所以采用这种方法计算其位置随时间的变化时相对复杂. 此时可以采用下式直接计算时刻 t 下各个晶格面移动的距离:

$$\frac{\partial y}{\partial z_0} = \frac{y - 2vt}{z_0}, \quad (10)$$

式中 z_0 是标记的最初位置, y 是标记相对与 z_0 的移动.

2 扩散动力学模拟

新型钛及锆合金的性能很大程度上决定于其合金化原理和原子结合状态, 更为重要的是其相转变过程. 钛及锆合金的相变序列与种类极为丰富而复杂, 由 Banerjee 和 Mukhopadhyay^[25]的论述所知, 几乎所有的扩散型相变(无论是长程还是短程扩散控制)都会在钛或锆合金中出现, 而这些均与其合金添加元素的扩散行为密不可分. 这就使得计算扩散动力学对稀有金属合金的开发和研究有着极其重要的意义, 这也是本文的重点.

2.1 扩散系数

由前文可知, 各种扩散系数可以方便而准确地自原子扩散移动性数据库计算得到. 这些扩散系数既可直接用来估算和制定各种热处理工艺(比如热处理温度和时间等), 同时还可以将计算扩散系数和实验数据相比较, 从而直接验证原子扩散移动性数据库准确与否. 图 4 所示为 Ti-Zr 二元合金中 Ti 的杂质

图 3 假想的扩散偶速度分布图

(a) 直线 $2tv_k = X_k$ 与曲线 $2tv$ 交于一点, 该点具有负的梯度; (b) 两线相交于一个具有正的梯度点

图 4 (a) Ti 在 β -Zr 中的杂质扩散系数; (b) Zr-Ti 二元合金的相互扩散系数^[29]

扩散系数(图 4(a))^[26-28]和相互扩散系数(图 4(b))的计算值与实验测定数据的直观比较^[29]. 高质量的原子扩散移动性数据库还可以准确地描述三元体系(如图(5)所示的 Ti-Al-V^[30,31]和 Co-Fe-Ni 体系^[32])以及实验难以测得的多元合金的扩散系数.

2.2 计算扩散动力学对于异常扩散的处理

众所周知, 即使面心立方(face centered cubic, FCC)结构纯金属的自扩散在高温区间也会由于双空位机制的影响而偏离理想的 Arrhenius 直线关系. 异常扩散在体心立方(body centered cubic, BCC)金属里

图 5 三元相互扩散系数的计算值与实验值的比较

(a) Ti-Al-V^[30,31]; (b) Co-Fe-Ni^[32]

更为常见, 其中在 IVB 族金属(钛、锆和铪)和稀土金属里尤为显著. 对于钛和锆, 异常扩散可能是由 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变时产生的位错或极易吸附的杂质元素造成, 也很可能由亚稳 ω 晶核(或小集合体)的生成导致扩散迁移能降低所致^[3]. Liu 等人^[33~35]优化了 Ti-V, Ti-Nb, Ti-Mo, Ti-Zr 等二元 BCC 合金的扩散移动性, 但均采用分段线性拟合简化钛合金的反常扩散行为. 然而更为合理的是采用非线性拟合:

$$D = D_1 \exp(-Q_1/RT) + D_2 \exp(-Q_2/RT), \quad (11)$$

并外推至二元及三元体系以体现其物理意义, 见图 6 中 Cr 在 bcc-Ti 的杂质扩散系数^[31,36~39]与 Ti 在 bcc 结构 Ti-Al 合金中的示踪扩散系数的计算^[40,41]. 对于合金化合物相(如 TiAl 相, Ti₃Al 相)^[42], 其扩散在不同成分和温度区间由不同的扩散机制控制, 原则上也可以用类似的非线性方法来处理.

磁性及化学等有序现象对合金的扩散有抑制效应, 这是由于随机扩散会导致局部有序度的破坏从而使体系的自由能增高所致, 所以扩散只能以一些特殊的机制来进行. Jonsson^[43]利用计算扩散动力学与热力学相结合的便利, 将 Braun 和 Feller-Kniepmeier 铁磁扩散模型^[44]引入计算扩散动力学中:

$$Q_k = Q_k^P + \left[\alpha_2^{\text{mag}} \Delta H \left(\frac{6}{Q_k^P} - \frac{1}{RT} \right) \right], \quad (12)$$

其中, Q_k^P 是顺磁状态下的扩散激活能, $^{\text{mag}} \Delta H$ 是铁磁有序形成焓, α_2 是材料常数. 同时, 式(12)还能描述磁性贡献随合金成分变化的影响, 图 7(a)是该计算模型成功应用于 Co-Al 二元合金的例子^[15,45,46].

在化学有序结构中, 扩散机制一般比较复杂^[3], 比如复杂跳跃环(complex jump cycle)、三缺陷(triple defect)或反结构桥(anti-structure bridge)^[47]等. 以这些

图 6 (a) Cr 在 bcc-Ti 中的杂质扩散系数和(b)Ti 在 bcc Ti-Al 合金中的示踪扩散系数的计算与实验值的对比

图 7 (a) Co-Al 二元 FCC 相的相互扩散系数; (b) Fe-Al 二元有序 B2 相的相互扩散系数

复杂机制进行扩散的扩散系数通常明显低于对应成分和温度的无序结构中的扩散系数. 早在 1964 年, Girifalco^[48]从数学角度出发描述了有序现象对扩散随温度变化的影响. Helander 和 Ågren^[49]将该方法与计算热力学的亚点阵模型结合, 从而在计算扩散动力学中描述了化学有序对扩散的影响, 即

$$\Delta Q_k^{\text{ord}} = \sum_i \sum_{j \neq i} \Delta Q_{kij}^{\text{ord}} (y_i^\alpha y_j^\beta - x_i x_j), \quad (13)$$

其中 ΔQ_k^{ord} 是化学有序扩散激活能, y 是原子在亚点阵中的点阵分数, $\Delta Q_{kij}^{\text{ord}}$ 是 k 原子在组成 i - j 化学有序时的扩散激活能. Cui 等人^[50]采用该方法对 Fe-Al 系统 B2 相的扩散进行了从实验测定到热力学模拟再到扩散动力学模拟的更为细致而系统的研究, 见图 7(b)^[50~52].

2.3 扩散偶实验

耦合合金体系的热力学和扩散动力学数据库,

通过模拟扩散偶实验可以更直观地验证扩散移动性数据库, 还可以模拟和理解具有重要科学和实际意义的过程, 例如多组分合金中的均质化、表面改性、微偏析和粗化、梯度烧结、焊接与凝固过程等. 图 8(a) 是模拟的 Ti-Al-V 三元扩散偶实验的成分曲线^[41], 图 8(b) 是一系列 Ti-Al-Cr 三元扩散偶的扩散通道的模拟^[30], 图 8(c) 是 5052 铝合金在平衡条件、Scheil 模型条件和常规条件下的各凝固曲线^[53~56]. 如前文所述, 利用热力学数据库和动力学数据库来定量分析 Kirkendall 效应和晶格面的移动已经得到很成熟的应用. 分析点阵面位移以及 Kirkendall 面位移与微观稳定性, 对于研究焊接和涂层在处理和服务过程的组织变化及寿命预测有着很重要的实际意义, 特别对研究和定性是否有 Kirkendall 扩散孔洞、杂质元素在界面的偏聚以及偏聚面是否稳定等. 惰性标志面的晶格移动速度可以从体系各元素的本征扩散系数之差以及浓度梯度来获得, 图 9(a) 是计算得到的 1773 K

图 8 计算扩散动力学模拟与实验值的对比

(a) Ti-Al-V 三元扩散偶实验的成分曲线; (b) Ti-Al-Cr 三元扩散偶的扩散通道; (c) 5052 铝合金的凝固曲线

图 9 (a) 1773 K 下 Ti-Mo 体系本征扩散系数与相互扩散系数随 Mo 的浓度变化曲线; (b) Ti/Mo 扩散偶的 Kirkendall 速度分布曲线; (c) Kirkendall 面移动距离与实验值的比较

下 Ti 和 Mo 的本征扩散系数 D_{Ti} 和 D_{Mo} 随浓度的变化曲线. 在整个 Mo 的浓度范围内 Ti 的本征扩散系数 D_{Ti} 要大于 Mo 的本征扩散系数 D_{Mo} , 这也就意味着在扩散过程中 Ti 的扩散将比 Mo 快, 因而惰性标志面将向富 Ti 端移动^[28,57]. 图 9(b) 是 Ti/Mo 扩散偶在 1773 K 下退火处理 10500 s 后 Kirkendall 面的速度分布图, 其中的速度分布曲线与 Kirkendall 面运动特征直线 $v = z/2t$ (约为 15% Mo, 原子百分比) 的交点具有负的梯度, 因而 Ti/Mo 扩散偶在此处理条件下具有一个微观稳定的向富 Ti 端移动的 Kirkendall 面, 这样的面有利于杂质元素和缺陷的富集. 图 9(c) 是该温度下 Ti/Ti15%Mo/Ti (质量百分比) 扩散偶在不考虑体积变化的情况下, Kirkendall 面移动距离随时间的变化曲线, 可以看出晶格移动距离随时间的变化呈现典型线性特征, 即距离与时间的平方根呈线性变化^[28,57]. 此外, Campbell 等人^[58] 的研究表明, 计算扩散动力学还可以合理地预测在多元镍基合金的扩散区中 Kirkendall 孔洞是否形成及其形成的位置.

3 扩散动力学在组织模拟和设计中的应用

3.1 锆基合金定量相场模拟(计算热力学、扩散动力学与相场的耦合)

基于钛及锆合金 {111} 晶面坍塌机制与位移波理论, 结合计算热力学与计算扩散动力学技术, 可以准确和定量地研究 $\beta \rightarrow \omega$ 相变的动力学特征、预相变行为及组织演化规律^[59-61]. 图 10 再现了在不同外界条件下由 ω 相预相变(a)到无扩散无热 ω 相变(b), 再到等温 ω 相变(c)这一在钛与锆合金中比较经典的相变序列及其组织演变特征. 在等温 ω 相变的相场模拟中, 原子移动性数据由下式转化为化学扩散移动性:

$$M_i^{kj} = \frac{1}{V_m} \sum_l^n (\delta_{jl} - X_j)(\delta_{lk} - X_k) X_l M_l, \quad (14)$$

后者可进一步表示为多相相场移动性, 即 $M_i = M_i^\omega + M_i^\beta - (M_i^\omega)^\eta (M_i^\beta)^{1-\eta}$ ^[12], 将这些参数代入并解动力学偏微分方程(Cahn-Hilliard 及 Time-dependent Ginzburg-Landau (TDGL) 方程), 可以进一步模拟 Zr-Nb 合金在各温度下的等温 ω 相变动力学曲线, 见图 10(d).

3.2 钛合金热处理工艺设计中的应用

双相材料晶粒长大的机理与影响因素远较单相

材料复杂, 目前的研究以实验测定和半经验的唯象理论预测为主^[62,63], 其中, 超细晶粒钛合金的是钛合金研制与开发的一个热点. 该类合金的亚微米晶粒是可由多轴锻造(multi-axial forging)等大塑性变形方法得到, 但其后续的低于 β 转变温度的静、动态热处理条件下的亚微米组织的热稳定性及其粗化长大机理的研究却非常复杂^[64,65]. 少量适当的实验辅以由计算热力学、计算扩散动力学、定量相场和统计方法集成的计算合金设计方法, 可以合理高效地设计和优化超细晶粒钛合金的热处理工艺以及量化双相钛合金的晶粒粗化及长大机理^[13]. 图 11 所示为以实验观测的扫描电子显微镜(SEM)组织为初始状态(图 11(a)), 以及将计算热力学、计算扩散动力学与相场^[66]模拟结合进行的定量组织模拟(图 11(b)). 在此定量相场组织模拟中, 还综合考虑了晶(相)界和体扩散对于双相晶粒粗化和长大的影响, 通过与少量实验观测的热处理退火后的组织的比较, 可以较为准确地评估得到各种双相钛合金的重要材料参数, 特别是晶(相)界能与晶界扩散移动性等. 但因为计算能力和三维晶粒生长相场模型本身的局限, 包含长程扩散的大规模的三维晶粒生长的定量相场模拟目前还难以可靠地模拟和预测实验室及工业设计规模的长时间的组织演变和动力学, 尤其是双相或多相材料. 此时可以将以上所得到的重要材料参数为初始参数, 将三维晶体长大的统计模型扩展至双相或多相^[13,67], 比如:

$$\frac{\partial \phi_i^\alpha}{\partial t} = -m \gamma_\alpha \frac{\partial}{\partial R_i^\alpha} \left\{ \phi_i^\alpha \left[\frac{\sum_j \phi_j R_j^2 (1/R_j - 1/R_i \pm P/2)}{\sum_j \phi_j R_j^2} \right] \right\}, \quad (15)$$

其中, ϕ_i 是晶粒群(class) R_i 的分布变化, m 是晶界移动性, γ 是晶界能, P 是颗粒钉扎阻力. 从而可以便利而可靠地预测钛合金在各实验室热处理制度下的长时间的晶粒尺寸分布和平均晶粒尺寸(图 11(c)). 以此集成计算方法不但可以建立集材料热力学、扩散移动性和材料物理参数为一体的材料数据库, 进行成熟化处理后, 更可以直接对于不同的钛合金进行合金成分与热处理工艺的计算机设计与预测. 但如同计算热力学在工业设计上得到良好应用的前提, 更可靠的计算和预测极大地依赖于各数据库的精度以及各计算技术之间的衔接和集成(<http://www.whitehouse>).

图 10 采用定量相场方法模拟的 Zr-Nb 合金中的相变序列^[59-61]

(a) ω 相预相变; (b) 无热 ω 相变; (c) 等温 ω 相变; (d) 等温 ω 相变动力学曲线

gov/blog/2011/06/24/materials-genome-initiative-renaissance-american-manufacturing).

4 结论

计算扩散动力学因使用原子移动性(而非扩散系数), 以及与计算热力学技术相同的外推数学模型, 所以可以准确而快速地提供多元合金的扩散动力学信息, 因此其与计算热力学同处于计算材料技术迈向工艺应用和设计的前沿. 本文综述了计算扩散动力学的一些基本概念与背景知识, 并在此基础上详细探讨了该方法在以钛及锆合金为代表的稀有金属材料研究中的最新进展. 主要结论如下:

高质量的扩散动力学数据库与热力学数据库结合, 可以精确计算和预测各种多元合金各种扩散系

数, 包括各种异常扩散现象, 比如铁磁材料和化学有序晶体等, 这极大地简化了扩散研究.

扩散动力学研究可以简单直接用于估算和评估各种热处理工艺制度, 同时还可广泛地应用于合金成分的优化和设计以及加工工艺等方面, 目前可预测的内容包括扩散区的溶质(再)分布、扩散通道、Kirkendall 面及各原子面的成分、位移、速度及其微观稳定性和扩散孔洞的形成与否及其位置等.

辅以合理实验观测, 将计算扩散动力学与计算热力学、定量相场模拟及晶粒生长统计理论结合, 可以成功模拟和量化相变序列与相变机制, 本文以双相超细晶粒($\alpha+\beta$)钛 6-4 合金热处理工艺的设计研究为例, 说明该集成计算技术可以进一步用来设计材料加工和热处理工艺.

图 11 采用实验-计算热力学-计算扩散动力学-相场-晶粒长大统计学相结合的对 Ti-6-4 双相钛合金的热处理制度的集成计算设计

(a) SEM 初始合金微观组织; (b) 计算热力学-计算扩散动力学-相场相结合的定量相场微观组织模拟; (c) 三维晶粒长大统计学模拟

参考文献

- Steinbach I. Phase-field models in materials science. *Model Simul Mater Sci Eng*, 2009, 17: 073001
- Wen Y H, Lill J V, Chen S L, et al. A ternary phase-field model incorporating commercial CALPHAD software and its application to precipitation in superalloys. *Acta Mater*, 2010, 58: 875–885
- Philibert J. *Atom Movements Diffusion and Mass Transport in Solids*. Les Ulis, France: Editions de Physique, 1991
- Dayananda M A. Average effective interdiffusion coefficients and the Matano plane composition. *Metall Mater Trans A*, 1996, 27: 2504–2509
- Andersson J O, Agren J. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases. *J Appl Phys*, 1992, 72: 1350–1355
- Jonsson B. Ferromagnetic ordering and diffusion of carbon and nitrogen in bcc Gr-Fe-Ni alloys. *Z Metallkd*, 1994, 85: 498–501
- Engstrom A, Höglund L, Ågren J. Computer simulation of diffusion in multiphase systems. *Metall Mater Trans A*, 1994, 25: 1127–1134
- Helander T, Ågren J. Computer simulation of multicomponent diffusion in joints of dissimilar steels. *Metall Mater Trans A*, 1997, 28: 303–308
- Ågren J. Kinetics of carbide dissolution. *Scand J Metall*, 1990, 19: 2–8
- Kraft T, Rettenmayr M, Exner H E. An extended numerical procedure for predicting microstructure and microsegregation of multicomponent alloys. *Model Simul Mater Sci Eng*, 1996, 4: 161–177
- Van Dal M J H, Pleumeekers M C L P, Kodentsov A A, et al. Intrinsic diffusion and kirkendall effect in Ni-Pd and Fe-Pd solid solution. *Acta Mater*, 2000, 48: 385–396
- Chen Q, Ma N, Wu K S, et al. Quantitative phase field modeling of diffusion-controlled precipitate growth and dissolution in Ti-Al-V. *Scripta Mater*, 2004, 50: 471–476
- Ma N, Shen C, Cui Y W, et al. Coupling microstructure characterization with microstructure evolution. In: Ghosh S, Dimiduk D, eds. *Computational Methods for Microstructure-Property Relationships*. New York: Springer, 2010. 151–197
- DICTRA 25: Stockholm, Sweden: Thermo-Calc Software 2010, <http://www.thermocalc.com/DICTRA.html>
- Cui Y W, Tang B, Kato R, et al. Interdiffusion and atomic mobility for face-centered-cubic Co-Al alloys. *Metall Mater Trans A*, 2011, 42: 2541–2546

- 16 Campbell C E, Boettinger W J, Kattner U R. Development of a diffusion mobility database for Ni-base superalloys. *Acta Mater*, 2002, 50: 775–792
- 17 Du Y, Zhang L J, Cui S L, et al. Atomic mobilities and diffusivities in Al alloys. *Sci China Tech Sci*, 2012, 55: 1–25
- 18 Andersson J O, Hoglund L, Jonsson B, et al. Computer simulation of multicomponent diffusional transformation in steel. In: Purdy G R, ed. *Fundamentals and Application of Ternary Diffusion*. New York: Pergamon Press, 1990. 153–163
- 19 Glasstone S, Laidler K J, Eyring H. *The Theory of Rate Processes*. New York: McGraw-Hill, 1941. 1–28
- 20 Redlich O, Kister A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and classification of solutions. *Ind Eng Chem*, 1948, 40: 345–348
- 21 Van Loo F J J. Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. *Prog Solid State Chem*, 1990, 20: 47–99
- 22 Smigelkas A D, Kirkendall E O. Zinc diffusion in alpha brass. *Trans AIME*, 1947, 171: 130–142
- 23 van Dal M J H, Gusak A M, Cserhati C, et al. Microstructural stability of the kirkendall plane in solid-state diffusion. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 3352–3355
- 24 van Dal M J H, Gusak A M, Cserhati C, et al. Spatio-temporal instabilities of the kirkendall marker planes during interdiffusion in β -AuZn. *Philos Mag A*, 2002, 82: 943–954
- 25 Banerjee S, Mukhopadhyay P. *Phase Transformation: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. Amsterdam: Elsevier, 2007
- 26 Zee R H, Watters J F, Davidson R D. Diffusion and chemical activity of Zr-Sn and Zr-Ti systems. *Phys Rev B*, 1986, 34: 6895–6901
- 27 Raghunathan V S, Tiwari G P, Sharma B D. Chemical diffusion in the bcc phase of the Zr-Ti alloy. *Metall Mater Trans B*, 1972, 3: 783–788
- 28 黄磊. Ti 基合金扩散移动性及三元多相扩散偶扩散路径的研究. 硕士学位论文. 西安: 西北工业大学, 2010
- 29 Thibon I, Ansel D, Gloriant T. Interdiffusion in bcc Ti-Zr binary alloys. *J Alloy Compd*, 2009, 470: 127–133
- 30 Takahashi T, Matsuda N, Kubo S, et al. Interdiffusion in the β solid solution of Ti-Al-Cr system. *J Jpn Inst Light Met*, 2004, 54: 280–286
- 31 Li W B, Tang B, Cui Y W, et al. Assessment of diffusion mobility for the bcc phase of the Ti-Al-Cr system. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2011, 35: 384–390
- 32 Cui Y W, Jiang M, Ohnuma I, et al. Computational study of atomic mobility in Co-Fe-Ni ternary fcc alloys. *J Phase Equilib Diffus*, 2008, 29: 312–321
- 33 Liu Y J, Ge Y, Yu D, et al. Assessment of the diffusional mobilities in bcc Ti-V alloys. *J Alloys Compd*, 2009, 470: 176–182
- 34 Liu Y J, Pan T, Zhang L, et al. Kinetic modeling of diffusion mobilities in bcc Ti-Nb Alloys. *J Alloys Compd*, 2009, 476: 429–435
- 35 Liu Y J, Zhang L, Yu D. Computational study of mobilities and diffusivities in bcc Ti-Zr and bcc Ti-Mo alloys. *J Phase Equilib Diffus*, 2009, 30: 334–344
- 36 Mortlocks A J, Tomlin D H. The atomic diffusion of chromium in the titanium-chromium system. *Philos Mag*, 1958, 41: 628–643
- 37 Gibbs G B, Graham D, Tomlin D H. Diffusion in titanium and titanium-niobium alloys. *Philos Mag*, 1963, 92: 1269–1282
- 38 Lee S Y, Iijima Y, Hirano K I. Diffusion of chromium and palladium in β -titanium. *Mater Trans JIM*, 1991, 32: 451–456
- 39 Sprengel W, Yamada T, Nakajima H. Interdiffusion in binary β -titanium alloys. *Def Diffus Forum*, 1997, 143–147: 431–436
- 40 Gerold U, Herzig C. Titanium self-diffusion and chemical diffusion in bcc Ti-Al alloys. *Def Diffus Forum*, 1997, 143–147: 437–442
- 41 Huang L, Cui Y W, Chang H, et al. Assessment of atomic mobilities for bcc phase of Ti-Al-V system. *J Phase Equilib Diff*, 2010, 31: 135–143
- 42 Herzig C, Divinski S. Essentials in diffusion behavior of nickel- and titanium-aluminides. *Intermetallics*, 2004, 12: 993–1003
- 43 Jonsson B. Ferromagnetic ordering and lattice diffusion—A simple model. *Z Metallkd*, 1992, 83: 349–355
- 44 Braun R, Feller-Kniepmeier M. On the magnetic anomalies of self- and heterodiffusion in bcc iron. *Scripta Metall*, 1986, 20: 7–11
- 45 Minamino Y, Koizumi Y, Tsuji N, et al. Interdiffusion in Co solid solutions of Co-Al-Cr-Ni system at 1423 K. *Mater Trans JIM*, 2003, 44: 63–71
- 46 Green A, Swindells N. Measurement of interdiffusion coefficients in Co-Al and Ni-Al systems between 1000 and 1200°C. *Mater Sci Technol*, 1985, 1: 101–103
- 47 Kao C R, Chang Y A. On the composition dependencies of self-diffusion coefficients in B2 intermetallic compounds. *Intermetallics*, 1993, 1: 237–250
- 48 Girifalco L A. Vacancy concentration and diffusion in order-disorder alloys. *J Phys Chem Solid*, 1964, 25: 323–333
- 49 Helander T, Ågren J. A phenomenological treatment of diffusion in Al-Fe and Al-Ni alloys having B2-bcc ordered structure. *Acta Mater*, 1999, 47: 1141–1152
- 50 Cui Y W, Kato R, Omori T, et al. Revisiting diffusion in Fe-Al intermetallics: Experimental determination and phenomenological treatment. *Scripta Mater*, 2010, 62: 171–174

- 51 Sohn Y H, Dayananda M A. Interdiffusion, intrinsic diffusion and vacancy wind effect in Fe-Al alloys at 1000°C. *Scripta Mater*, 1999, 40: 79–84
- 52 Salamon M, Mehrer H. Interdiffusion, kirkendall effect and al self-diffusion in Fe-Al Alloys. *Z Metallkd*, 2005, 96: 4–16
- 53 Yao J J, Cui Y W, Liu H S, et al. Diffusional mobility for fcc phase of Al-Mg-Zn system and its applications. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2008, 32: 602–607
- 54 Claxton R J. Aluminum alloy coherency. *J Met*, 1975, 27(2): 14–16
- 55 Fortina G, Anselmi A. Parameters for analyzing D. C. casting behavior of Al alloys. *Light Met*, 1977, 2: 207–221
- 56 Chen S W, Jeng S C. Determination of the solidification curves of commercial aluminum alloys. *Metall Mater Trans A*, 1996, 27: 2722–2726
- 57 Majima K, Isomoto T. Sintering characteristics and diffusion process in the titanium-molybdenum system. *J Jpn Soc Powder Metall*, 1982, 29: 18–23
- 58 Campbell C E, Boettlinger W J, Hansen T, et al. Examination of Multicomponent Diffusion Between Two Ni-Base Superalloys. In: Turchi P E A, Gonis A, Rajan K, et al., eds. *Complex Inorganic Solids: Structural, Stability, and Magnetic Properties of Alloys*. New York: Springer, 2005
- 59 Tang B, Cui Y W, Chang H, et al. Modeling of incommensurate ω structure in the Zr-Nb alloys. *Metall Mater Trans A*, 2012, 43: 2581–2586
- 60 Tang B, Cui Y W, Chang H, et al. Phase field modeling of isothermal $\beta \rightarrow \omega$ phase transformation in the Zr-Nb alloys. *Comput Mater Sci*, 2012, 61: 76–82
- 61 Tang B, Cui Y W, Chang H, et al. A phase-field approach to athermal beta-to-Omega transformation. *Comput Mater Sci*, 2012, 53: 187–193
- 62 Grewal G, Ankem S. Isothermal particle growth in two-phase titanium alloys. *Metall Mater Trans A*, 1989, 20: 39–54
- 63 Grewal G, Ankem S. Particle coarsening behavior of α - β titanium alloys. *Metall Mater Trans A*, 1990, 21: 1645–1654
- 64 Zherebtsov S, Kudryavtsev E, Kostjuchenko S, et al. Strength and ductility-related properties of ultrafine grained two-phase titanium alloy produced by warm multiaxial forging. *Mater Sci Eng A*, 2012, 536: 190–196
- 65 Deal A, Bhat R, DiDomizio R, et al. Characterizing ultrafine grained material using EBSD. *Microsc Microanal*, 2009, 15: 420–421
- 66 Kim S G, Kim W T, Suzuki T. Phase-field model for binary alloys. *Phys Rev E*, 1999, 60: 7186–7197
- 67 Abbruzzese G, Heckelmann I, Lücke K. Statistical theory of two-dimensional grain growth—I. The topological foundation. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: 519–532