

Ti/Ni 多层复合材料界面扩散行为研究

张志娟¹, 张兵^{1,2}, 尚筱迪¹, 王秋雨¹, 王乐¹, 王快社^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055)

(2. 功能材料加工国家地方联合工程研究中心, 陕西 西安 710055)

摘要: 针对累积叠轧 5 道次制备的 Ti/Ni 多层结构复合材料试样进行热处理, 采用光学显微镜和扫描电镜分析方法, 对复合材料的显微组织、界面结构和扩散反应层厚度等进行观察分析, 结合动力学理论研究了 Ti/Ni 界面的扩散行为。结果表明: 试样经过累积叠轧 5 道次轧制后, Ti/Ni 界面未发生扩散; 在(550~750 °C)/(0.5~8 h)热处理后, Ti/Ni 界面发生扩散, 扩散层厚度与保温时间呈幂函数关系, 与加热温度呈指数关系; 随着热处理温度的升高, Ti-Ni 扩散层的生长方式由 650 °C 以下的体扩散控制逐渐转变为晶界扩散控制。通过计算和验证得到采用累积叠轧 5 道次制备的 Ti/Ni 多层复合材料的 Ti/Ni 界面固相反应层生长动力学方程为: $y = 1.7043 \times 10^4 \exp\left(-\frac{78202}{RT}\right)t^{1.2009-0.00087}$ 。

关键词: Ti/Ni 多层复合材料; 热处理; 界面扩散行为; 动力学理论

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0923-08

近年来, 多层结构复合材料因结合了各组元层金属的优点, 具有优良的物理、化学性能以及优异的综合力学性能, 被广泛应用于航空航天、电子技术、汽车、机械等工业领域, 从而受到国内外学者的广泛关注^[1,2]。

Ti/Ni 多层复合材料是磁性和非磁性材料的组合, 具有优异的冷热中子对比度, 在 X 射线场和中子光学中适用作极化中子^[3-5]。因此, Ti/Ni 多层复合材料是制备超镜、偏振器、单色仪等光学元件的理想材料^[6]。同时, 在一定热处理条件下, Ti/Ni 界面扩散生成的 TiNi 相具有形状记忆效应, 可制备形状记忆效应的功能复合材料。目前, 关于 Ti/Ni 层状复合材料的研究主要集中在爆炸^[7]、离子注入^[6]、磁控溅射^[8]、扩散结合^[9]、冷轧^[10,11]等不同制备技术方面, 对累积叠轧 (Accumulative Roll Bonding, ARB) 技术制备的 Ti-Ni 多层复合材料的研究尚无人涉及。

累积叠轧是一种用于制备高致密度、优异力学性能的块体超细晶板材的剧烈塑性变形技术^[12]。近年来, 众多学者采用 ARB 技术成功制备出 Al/Ti^[13]、Al/Mg^[14,15]、Al/Ni^[16,17]、Al/Zn^[18]、Al/Cu^[19]、Cu/Mo^[20]、Cu/Ag^[21]、Cu/Ti^[22]、Cu/Zn^[23]、Cu/Ni^[24]等多层结构复合材料, 并对其组织结构和性能进行了研究。结果表明, ARB 技术能够明显细化材料组织, 使复合材料界面结合强度和抗拉强度显著提高。但热处理可促进界

面间金属间化合物的生成, 对复合材料的界面结合状况和力学性能有较大影响^[25]。因此, 研究界面元素的扩散行为及其相组成和生长规律, 对优化和提高复合材料的物理、化学和综合力学性能有着重要意义。现今, 关于热处理对 Ti/Ni 复合材料扩散的研究, 主要集中在界面结构、扩散反应及其相组成等方面, 而结合动力学理论对 Ti/Ni 多层结构复合材料的界面扩散行为研究甚少, 尤其是对 ARB 制备的 Ti/Ni 多层结构复合材料。

本研究针对累积叠轧 5 道次后的 Ti/Ni 多层结构复合材料试样进行热处理, 研究温度和时间对界面层结构和扩散反应层生长厚度的影响, 利用动力学理论对 Ti、Ni 界面层的扩散行为进行分析和研究, 结合 Arrhenius 公式建立扩散反应层生长厚度与保温温度和保温时间的函数关系。

1 实验

研究热处理对轧制态 Ti/Ni 多层结构复合材料 Ti-Ni 界面层的影响, 由于完全退火态的纯钛 (TA1) 和纯镍 (N6) 板材的屈服强度比为 230.2 MPa:239.3 MPa \approx 1:1^[26], 故本实验选用厚度均为 0.7 mm 的 Ti、Ni 薄板, 原材料尺寸均为 0.7 mm (*T*) \times 75 mm (*W*) \times 100 mm (*L*), 其化学成分见表 1。

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51541404); 镍钴资源综合利用国家重点实验室开放课题 (301170504); 西安建筑科技大学基础研究基金项目 (JC1507)

作者简介: 张志娟, 女, 1992 年生, 硕士, 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055, E-mail: 18209234172@163.com

表 1 纯钛(TA1)和纯镍(N6)板的化学成分

Table 1 Chemical composition of pure titanium TA1 and pure nickel N6 board ($\omega/\%$)

TA1	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
	0.15	0.1	0.05	0.03	0.015	0.15	Bal.
N6	Cu	Fe	Mn	C	Si	S	Ni+Co
	≤ 0.06	≤ 0.1	≤ 0.05	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.005	≥ 99.5

采用 $\phi 170\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 的二辊轧机对 Ti/Ni/Ti 复合板进行 5 道次累积叠轧, 累积叠轧工艺的原理图如图 1 所示。具体实验步骤如下: (1) 表面处理, 用不锈钢丝刷打磨接触表面并用丙酮清洗, 以除去表面氧化层和油污; (2) 叠合并固定, 将处理后的板材以 Ti/Ni/Ti 的方式堆垛, 在一端打孔并用铆钉固定; (3) 预热, 将固定好的复合板放入已升温到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉里保温 $3\sim 5\text{ min}$; (4) 轧制, 以 50% 压下量进行轧制复合; (5) 将轧制后的复合板材切成两块, 重复(1)~(5)的步骤, 至 5 道次叠轧为止。

对累积叠轧 5 道次后的 Ti/Ni 多层复合材料试样在管式炉中进行不同工艺的热处理, 加热温度: 550 、 600 、 650 、 700 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$, 保温时间: 0.5 、 1 、 2 、 4 、 8 h , 采用空冷的冷却方式。

采用 Olympus-PMG3 型光学显微镜和 JSM-6460F 扫描电镜结合波谱仪(EPMA)对不同热处理后试样的组织、界面结构及扩散层厚度进行观察分析。

2 结果与讨论

2.1 界面结构

图 2 是 Ti/Ni 复合材料经不同温度保温 2 h 热处理后的界面结构。从图 2a 中可看出 $550\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 退火后, 界面出现厚度约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 分布不均匀的扩散层。当加热温度升高到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ (图 2b) 时, 界面扩散层厚度略有增加, 均匀程度提高, 但仍不能区分扩散层中各亚层的边界。当温度提高至 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 可以清晰的看到界面扩散层由 3 个亚层组成 (如图 2c), 且总层厚比图 2a 和图 2b 明显增加。在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 扩散层的厚度比 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 厚度增加显著 (图 2d)。因此, 在相同保温时

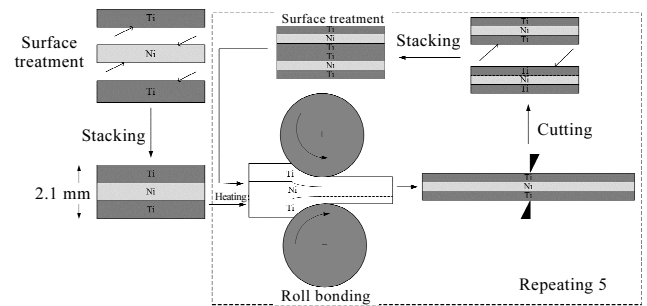


图 1 累积叠轧示意图

Fig.1 Principle of the ARB

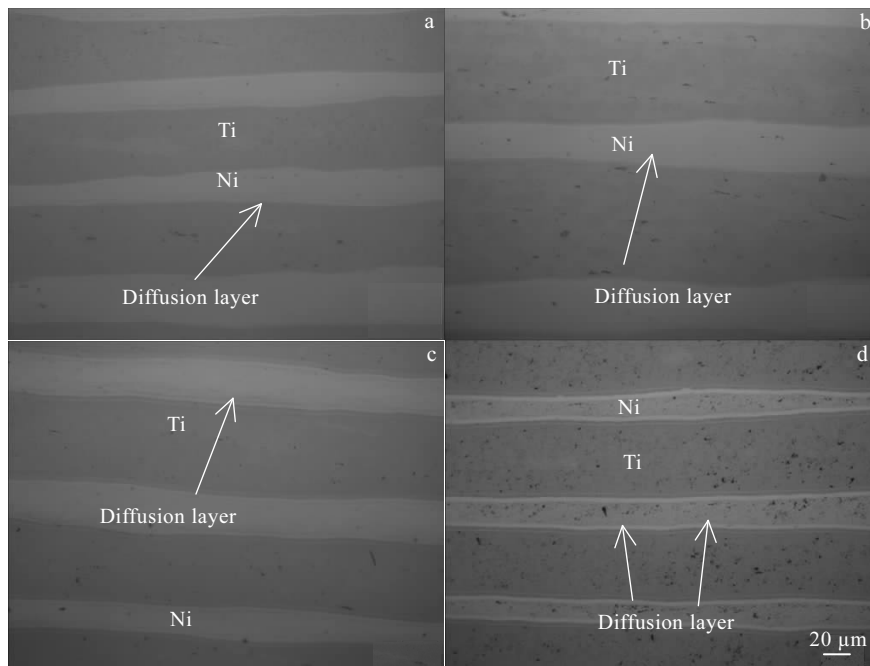


图 2 在不同温度下保温 2 h 热处理后 Ti/Ni 界面结构

Fig.2 Microstructures of Ti/Ni interface at different temperatures for 2 h: (a) $550\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$, (c) $650\text{ }^\circ\text{C}$, and (d) $700\text{ }^\circ\text{C}$

间下,随着热处理温度的升高,Ti、Ni各原子的活性和迁移速率增加,界面原子热运动增强,扩散现象加剧,使界面扩散层由一层逐渐转变为三层。

图3是ARB 5道次所得Ti/Ni多层复合材料未热处理和在700℃经不同时间热处理后的界面结构。图3a为ARB 5道次后Ti/Ni复合材料的界面结构。从图中可以看到Ti/Ni界面无明显扩散。图3b经700℃/0.5 h热处理后,Ti/Ni界面局部出现岛状的扩散突起,但大部分界面仍保持平直无明显扩散。当保温时间延长到1 h后(图3c),界面两侧均出现由扩散突起连接形成的完整扩散薄层。图3d中明显可见较厚扩散层。比较图3c~3f可以看到,随着时间的延长,扩散层的厚度和数量均有所增加。这是因为在700℃条件下,随着保温时间延长,Ti、Ni扩散原子获得能量超越势垒几率增大,达到激活态的原子数量增多,界面原子相互扩散的浓度增加,同时由于ARB剧烈塑性变形带来的众多晶体缺陷,加速了界面原子扩散,并发生扩散反应,形成金属间化合物所致。

2.2 微观组织

图4为ARB 5道次和不同温度保温2 h热处理后Ti/Ni复合材料的微观组织。图4a为ARB 5道次后Ti/Ni复合材料轧制态的显微组织。从图中可以看到各组元层组织沿轧制方向呈扁平细长的流线组织。这是因为材料经ARB剧烈塑性变形时,在轧制压力和摩擦力的双重作用下,各组元层金属沿轧制变形方向延伸压扁,并存在一定角度的剪切变形带(图4a中白色线条所标),促

使Ni层组织在变形带处发生颈缩。从图4b~4d可以观察到经不同温度保温2 h热处理后Ti、Ni各层组织均变为细小的等轴晶粒。利用划线法多次测量多个晶粒求平均值的方法,测得经550℃热处理后(图4b),Ti、Ni各平均晶粒尺寸分别约为22和19 μm,当加热温度升高到600℃(图4c)时,Ti、Ni晶粒逐渐长大,尺寸分别约为28和23 μm。经650℃热处理后(图4d),Ti、Ni平均晶粒分别约为31和24 μm。

2.3 界面成分变化

图5为ARB 5道次轧制态试样和在700℃保温不同时间热处理后Ti/Ni界面的EDS成分分布。表2为图5中各点的EDS成分分析。图5a中Ti元素和Ni元素的成分曲线均在界面处垂直陡变,表明5道次累积叠轧过程中Ti/Ni界面处未发生扩散。图5b中根据界面层颜色的差异,可以判定经0.5 h热处理后界面生成了3个扩散亚层。根据各点成分的测定数据结合Ti-Ni二元相图以及相关文献研究^[27,28],可以判定这3个亚层分别是以TiNi₃、Ti₂Ni和Ti相为主。图5b中以TiNi₃相为主的扩散层对应成分曲线上的一小平台,表明该扩散层存在稳定的TiNi₃相。当扩散时间大于0.5 h时(图5c~5f),扩散层变为明显的4层,因为随着时间的延长,TiNi₃和Ti₂Ni反应生成的TiNi相^[29,30]含量逐渐增加,TiNi层从原先的极薄层逐渐增厚到肉眼可见的明显亚层。由能谱仪所测各点的成分结合Ti-Ni二元相图,按照Ti含量由小到大的顺序可推断4个亚层依次主要是TiNi₃、TiNi、Ti₂Ni和Ni扩散到Ti中形成的固溶体。

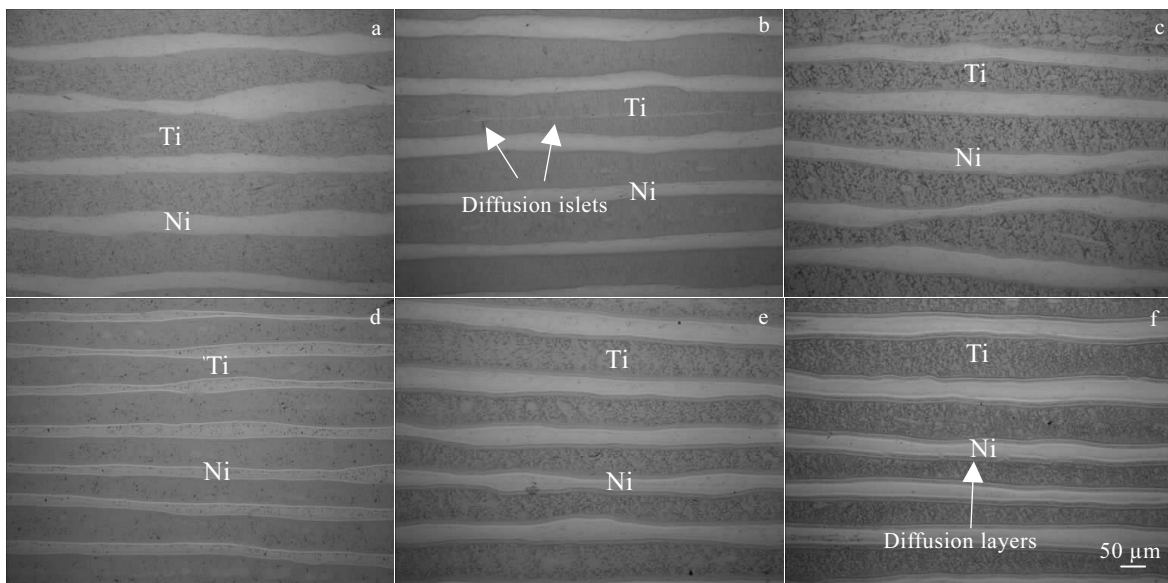


图3 ARB 5道次和700℃不同时间热处理试样Ti/Ni界面结构

Fig.3 Microstructures of Ti/Ni interface after 5 ARB pass and heat treatment at 700 °C for different time: (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 4 h, and (f) 8 h

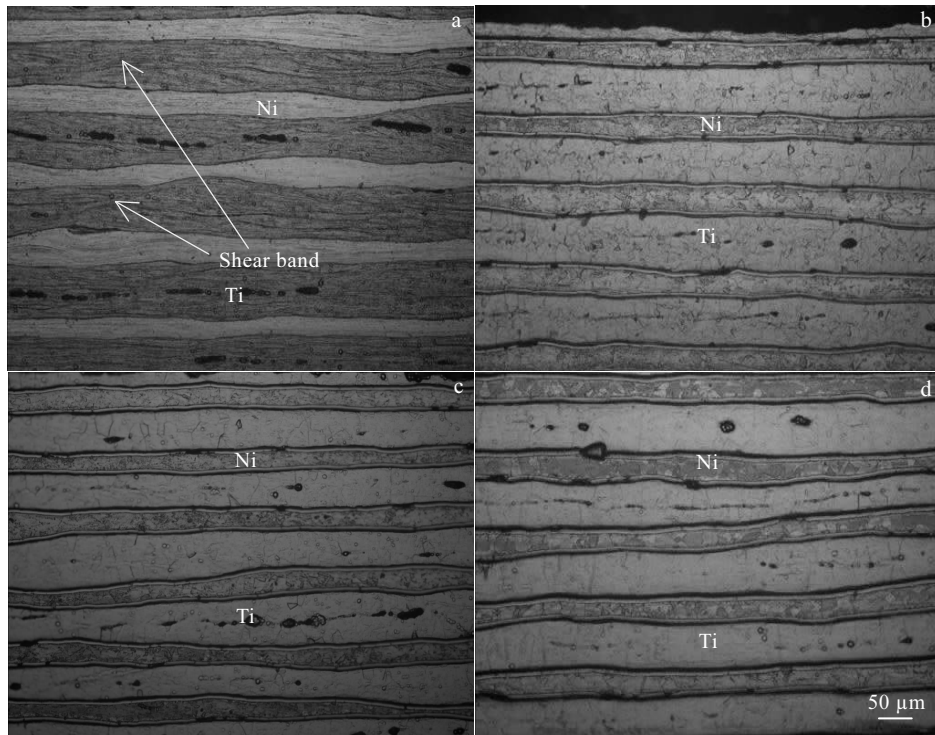


图 4 ARB 5 道次和不同温度热处理 2 h 后试样 Ti/Ni 显微组织

Fig.4 Microstructures of Ti/Ni interface after the 5 ARB pass and heat treatment at different temperatures for 2 h: (a) RM, (b) 550 °C, (c) 600 °C, and (d) 650 °C

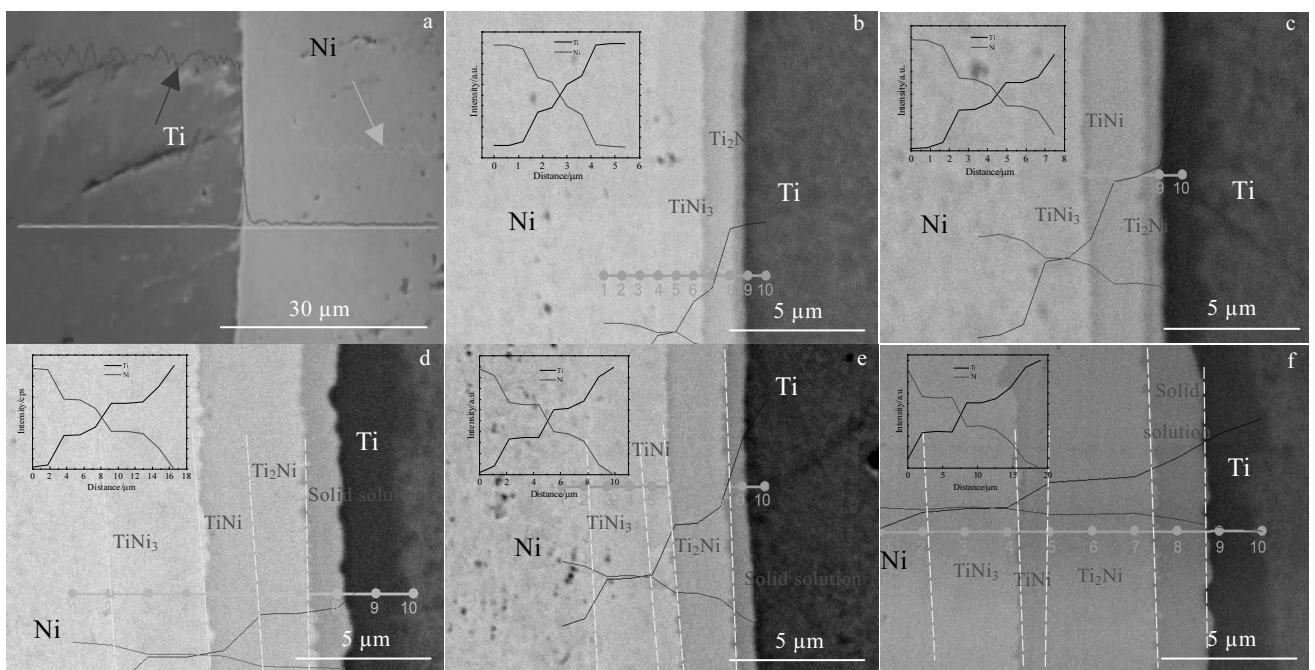


图 5 ARB 5 道次和 700 °C 退火不同时间试样界面结构及 EDS 成分分布

Fig.5 Interface microstructures and EDS composition distributions of specimens after the 5 ARB pass and annealing at 700 °C for different time: (a) 0 h, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 4 h, and (f) 8 h

表2 图5中对应各标准点的EPMA成分分析及化合相预测

Table 2 EPMA results of the marked points 1~10 in Fig.5 (at%)

t/h	Element contents and corresponding phases of marked points										
	Elements	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0.5	Ti	2.02	1.93	5.99	33.36	37.76	60.44	68.62	97.52	99.11	99.22
	Ni	97.98	98.07	94.01	66.64	62.24	39.56	31.38	2.48	0.89	0.78
	Phases	Ni	Ni	Ni	TiNi ₃ , TiNi	TiNi ₃ , TiNi	Ti ₂ Ni, TiNi	Ti ₂ Ni	Ti	Ti	Ti
1	Ti	1.94	2.60	7.84	35.81	36.97	43.04	60.31	60.42	64.78	84.63
	Ni	98.06	97.4	92.16	64.19	63.03	56.96	39.69	39.58	35.22	15.37
	Phases	Ni	Ni	Ni	TiNi ₃ , TiNi	TiNi ₃ , TiNi	TiNi, TiNi ₃	Ti ₂ Ni, TiNi	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni, Ti
2	Ti	2.44	4.24	32.49	33.01	40.97	63.70	63.58	65.22	79.71	99.91
	Ni	97.56	95.76	67.51	66.99	59.03	36.30	36.42	34.78	20.29	0.09
	Phases	Ni	Ni, TiNi ₃	TiNi ₃ , TiNi	TiNi ₃ , TiNi	TiNi, TiNi ₃	Ti ₂ Ni, TiNi	Ti ₂ Ni, TiNi	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni, Ti	Ti
4	Ti	2.24	8.04	33.04	34.85	34.81	59.94	61.89	68.48	90.59	99.57
	Ni	97.76	91.96	66.96	65.15	65.19	40.06	38.11	31.52	9.41	0.43
	Phases	Ni	Ni, TiNi ₃	TiNi ₃ , TiNi	TiNi ₃ , TiNi	TiNi, TiNi ₃	TiNi, Ti ₂ Ni	TiNi, Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni	Ti, Ti ₂ Ni
8	Ti	8.24	33.33	34.57	33.96	60.88	60.58	64.37	75.18	93.45	99.80
	Ni	91.76	66.67	65.43	66.04	39.12	39.42	35.63	24.82	6.55	0.20
	Phases	Ni, TiNi ₃	TiNi ₃ , TiNi	TiNi ₃ , TiNi	TiNi ₃ , TiNi	TiNi, Ti ₂ Ni	Ti ₂ Ni, TiNi	Ti ₂ Ni, TiNi	Ti ₂ Ni, Ti	Ti ₂ Ni, Ti	Ti

2.4 扩散层生长动力学分析

2.4.1 热处理温度、保温时间对 Ti/Ni 扩散层厚度的影响

对在不同热处理条件下的 Ti/Ni 界面扩散层厚度值 (y) 进行了显微测量, 分别测量 3 个不同区域的值取平均值 (\bar{y}), 具体测量数值见表 3。

从表 3 的测量数据中可以看出, 在 550 °C/30 min 热处理后, 扩散层平均厚度为 1.1 μm, 随着保温时间的增加, 扩散层厚度缓慢增加, 经保温 8 h 后, 扩散厚度为 4.9 μm, 增加了 3.8 μm。随着温度的升高, 在 750 °C/30 min 热处理后, 扩散层厚度为 5.83 μm, 保温 8 h 后扩散层厚度达到 16.93 μm, 增加 11.1 μm。根据扩散定律可知, 热处理时间控制着界面原子迁移的距离, 而温度影响着原子热运动的激活能, 改变着扩散通量, 因而会改变复合界面的相组成、组织结构及成分。

根据显微测量所得的扩散层厚度值, 分别画出相同热处理温度下扩散层厚度与保温时间的关系曲线、相同时间下扩散层厚度与温度的关系曲线, 如图 6、图 7 所示。

从图 6 保温时间与 Ti-Ni 扩散层厚度的关系曲线可以看出, 在相同的热处理温度下, Ti/Ni 扩散层的厚度与保温时间基本成幂函数关系。扩散层的厚度随着保温时间的增加而增大, 但增加速率逐渐降低。这是因为在界面反应的最初阶段 (小于 2 h 的保温过程中) 扩散层的生长主要是由 Ti、Ni 原子的化学反应控制。因此, 生长速度较快; 当保温时间大于 4 h 时, 随着扩散的发生, Ti/Ni 界面反应所产生的扩散层不断致密并增厚, Ti、Ni 基体的接触被阻断, 界面反应程度逐渐减弱,

扩散层的生长方式转为由扩散速率较低相的扩散决定。相比于前期反应控制的阶段, 该阶段的生长速率低。因此, 界面扩散层的生长速率逐渐降低。

图 7 中在相同的保温时间下, Ti/Ni 扩散层的厚度随热处理温度的升高增长迅速, 满足 Arrhenius^[31]关系, 即指数关系。因为扩散层的生长受原子扩散过程控

表3 Ti-Ni 界面扩散层厚度与热处理温度、保温时间数据表
Table 3 Data of interface diffusion layer thickness and heat temperature, holding time

T/°C	t/h	Experimental thickness/μm				Calculated thickness/μm
		y ₁	y ₂	y ₃	\bar{y}	y
550	0.5	1.11	1.25	0.97	1.11	1.17
	1	1.38	1.52	1.66	1.52	1.71
	2	2.22	1.66	2.5	2.13	2.49
	4	3.88	4.16	4.44	4.16	3.62
	8	4.99	4.72	4.99	4.9	5.28
600	0.5	2.41	2.08	1.87	2.12	1.97
	1	3.88	4.16	3.88	3.98	2.79
	2	4.72	5.27	4.99	4.99	3.95
	4	6.21	6.38	6.45	6.38	5.60
	8	8.05	7.77	7.77	7.86	7.94
650	0.5	2.85	3.91	2.73	2.82	3.08
	1	6.31	5.76	6.31	6.13	4.25
	2	7.99	8.27	7.99	8.08	5.85
	4	10.44	10.27	10.10	10.27	8.07
	8	13.04	12.76	13.32	13.04	11.11
700	0.5	4.35	4.14	4.14	4.21	4.54
	1	7.12	7.19	6.84	7.05	6.09
	2	9.59	9.59	9.17	9.45	8.16
	4	12.17	12.78	12.22	12.5	10.94
	8	15.06	14.74	14.74	14.88	14.66
750	0.5	5.83	5.55	6.11	5.83	6.36
	1	8.05	8.33	8.33	8.24	8.29
	2	9.99	10.27	10.27	10.18	10.81
	4	13.18	13.46	13.74	13.46	14.09
	8	16.65	16.93	17.21	16.93	18.36

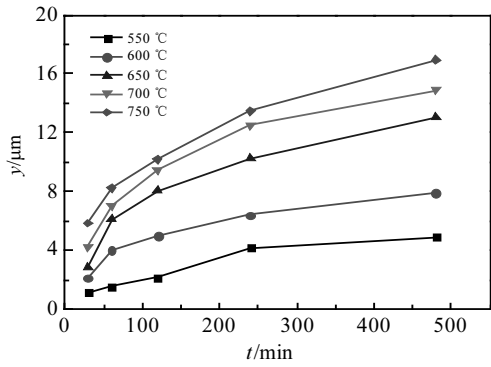


图 6 Ti-Ni 扩散层厚度与保温时间的关系

Fig.6 Thickness (y) vs holding time (t) curves of Ti-Ni diffusion layer

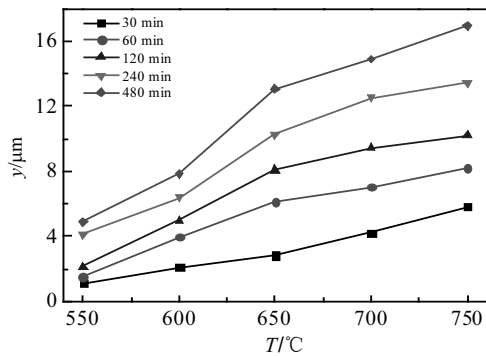


图 7 Ti-Ni 扩散层厚度与温度的关系

Fig.7 Thickness (y) and temperature (T) curves of Ti-Ni diffusion layer

制,而原子的扩散系数与温度之间存在指数关系。因此,扩散层的生长速度与温度之间成指数关系,厚度与温度自然也表现为指数关系。显然,热处理温度对扩散层厚度的影响要远远大于保温时间对扩散层厚度的影响,从图 6、图 7 层厚的变化中也证明了这一观点。

2.4.2 Ti/Ni 扩散层生长动力学模型

从 Ti/Ni 扩散层厚度与时间的关系曲线可以看出,该化合物组成的扩散层作为 Ti/Ni 复合材料中的扩散反应层应遵循退火温度下反应层厚度 (y)、扩散时间符合幂函数关系,即满足:

$$y = K \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \quad (1)$$

两边取对数:

$$\ln y = \ln K + n \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \quad (2)$$

式中, y 为扩散层厚度(μm); t 为保温时间(min); t_0 为与 t 计量单位一致的单位时间,用来构成幂函数的无

量纲的自变量(min); n 为扩散层生长指数; K 为特定温度下扩散层生长常数(μm)。

将表 2 中不同热处理工艺对应的扩散反应层厚度 y 代入式 (2) 中,先计算出 $\ln y$ 的值,然后算出 $\ln t$ 的值。将 $\ln y$ 、 $\ln t$ 代入式 (2) 中,进行线性拟合,拟合出 $\ln y$ 与 $\ln t$ 的关系图,如图 8 所示。图 8 线性回归分析拟合出的直线的相关系数 R^2 均大于为 0.9,表明在该温度条件下的 K 是有效的。根据拟合直线代入式 (2) 中,计算出不同温度对应的动力学指数 n 、反应速率常数为表 4。

从表 4 中可以看出,从 550~750 °C, Ti/Ni 扩散层的生长系数 K 、生长指数 n 都不是一个恒定的常数,而是随着温度的升高生长系数 K 不断增大,除 650 °C 外,生长指数 n 整体呈现减小的趋势。根据文献[32],生长指数 n 小于 0.5 而大于 0.25,说明体扩散、晶界扩散同时控制着扩散层的生长,当 n 小于 0.25 时,扩散层的生长主要受晶界扩散控制,且伴随着晶粒尺寸的长大。由表 4 可得到 Ti-Ni 扩散层的生长,在 650 °C 以下由体扩散控制,后期随温度的升高逐渐向晶界扩散控制转变。这是因为随着温度的升高晶粒尺寸逐渐增大,有效晶界面积减小,晶界扩散降低,表现为随温度升高,生长指数 n 减小。相关文献研究也表明了这一变化规律^[32-34]。

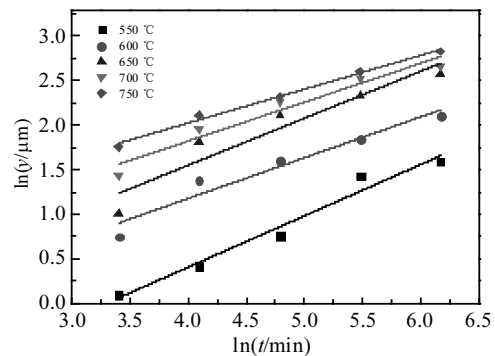


图 8 Ti/Ni 扩散层厚度与扩散时间的双对数曲线关系

Fig.8 Double logarithm curves of the thickness and time of Ti/Ni diffusion layer

表 4 不同热处理温度下 TiNi 扩散层生长系数 K 、生长指数 n
Table 4 Growth coefficient K and the growth index n of diffusion layer at different heat treatment temperatures

Temperature $T/^\circ\text{C}$	Growth coefficient, $K/\mu\text{m}$	Growth index, n
550	0.1502	0.57
600	0.5214	0.46
650	0.5668	0.52
700	1.0833	0.44
750	1.6616	0.38

根据体系中反应速率常数、温度之间的经验公式 (Arrhenius 公式):

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3)$$

对 Arrhenius 公式两边取自然对数变形可得:

$$\ln K = \ln(K_0) - \frac{Q}{RT} \quad (4)$$

式中, K 为特定温度下扩散层生长常数(μm); K_0 为指前因子(μm); Q 为扩散活化能($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$); T 为绝对温度(K); R 为摩尔气体常数 $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

从上式可以看出: 由于 Q 、 R 、 K_0 都为常数, 所以 $\ln K$ 为 T^{-1} 的一阶线性方程。因此, 以 $\ln K$ 为变量, T^{-1} 为自变量, 画出 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系曲线, 如图 9 所示。根据 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系曲线的斜率, 可求出 Ti/Ni 扩散层生长活化能 Q 、指前因子 K_0 分别为 78.202 kJ/mol , $1.7043 \times 10^4 \mu\text{m}$ 。

将扩散温度 T 值、生长指数 n 值列于二维直角坐标系中进行线性拟合, 结果如图 10 所示。拟合结果得到生长指数与扩散温度之间的关系为:

$$n = 1.2009 - 0.0008T \quad (5)$$

将上式代入式 (3) 中得:

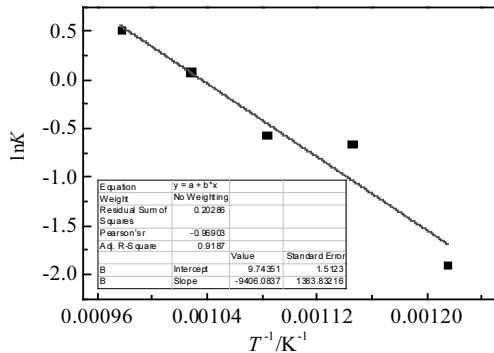


图 9 扩散层形成过程中 $\ln K$ 与 T^{-1} 的关系曲线

Fig.9 $\ln K$ versus T^{-1} for diffusion layer during the deformation

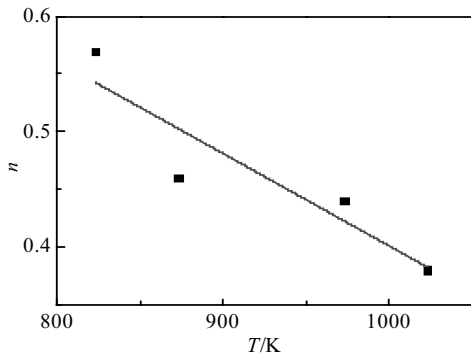


图 10 生长指数(n)与扩散温度(T)的关系曲线

Fig.10 Curve of growth index (n) and diffusion temperature (T)

$$y = K_0 \left(\frac{t}{t_0}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

将式 (5) 及相关计算结果代入上式即可获得 Ti/Ni 扩散层的生长动力学方程为:

$$y = 1.7043 \times 10^4 \exp\left(-\frac{78202}{RT}\right) t^{1.2009-0.0008T} \quad (7)$$

式中: y 为扩散层厚度(μm); t 为扩散时间(min); T 为扩散温度(K); R 为摩尔气体常数 $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ 。

通过上述计算可得到扩散层生长厚度与时间、温度的函数关系。利用公式 (7) 计算实验中所涉及的不同时间、温度下的层厚, 所得具体数值见表 3。与实际测量值对比可知: 总体吻合程度较高。相对 700 、 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 的结果对比而言, 短时间或较低温度下个别计算值与测量值存在较大差异。这是因为短时低温下, 扩散层较薄, 在测量层厚时会产生较大的测量误差。但总体对比结果说明, 利用该函数关系评价 Ti/Ni 多层复合材料扩散层的生长规律是可行的。

3 结论

1) 本实验条件下, 经过累积叠轧 5 道次轧制态试样, Ti/Ni 界面未发生扩散; 在($550\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$)/($0.5\sim 8 \text{ h}$) 热处理后, Ti/Ni 界面发生扩散, Ti/Ni 界面扩散层厚度与热处理保温时间呈幂函数关系, 与加热温度呈指数关系。

2) 随着热处理温度的升高, Ti-Ni 扩散层的生长方式由 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的体扩散控制逐渐转变为晶界扩散控制。

3) 通过扩散动力学计算, 求得 Ti/Ni 界面的活化能 Q 、指前因子 K_0 分别为 78.202 kJ/mol , $1.7043 \times 10^4 \mu\text{m}$ 。得到 Ti/Ni 界面固相反应层厚方程为:

$$y = 1.7043 \times 10^4 \exp\left(-\frac{78202}{RT}\right) t^{1.2009-0.0008T}。$$

参考文献 References

[1] Zhang Zhe(张 喆), Zhu Peixian(竺培显), Zhou Shenggang(周生刚). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2014, 43(18): 21

[2] Lee K S, Lee S E, Sung H K et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 583: 177

[3] Milosavljevic M, Toprek D, Obradovic M et al. *Applied Surface Science*[J], 2013, 268: 516

[4] Petrović S, Peruško D, Mitrić M. *Intermetallics*[J], 2012, 25: 27

[5] Shi J, Cao Z H, Wei M Z et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2014, 618(17): 385

[6] Bhatt P, Ganeshan V, Reddy V R et al. *Applied Surface Science*[J], 2006, 253(5): 2572

[7] Topolski K, Wiciński P, Szulc Z et al. *Materials & Design*[J], 2014, 63: 479

- [8] Zhang Y, Cheng X, Cai H. *Materials & Design*[J], 2016, 92(15): 486
- [9] Behera A, Aich S, Behera A *et al.* *Materials Today: Proceedings 2*[J], 2015, 2(4-5): 1183
- [10] Ding H S, Lee J M, Lee B R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 408: 182
- [11] Ding H S, Lee J M, Lee B R *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 444: 265
- [12] Saito Y, Utsunomiya H, Tsuji N *et al.* *Acta Mater*[J], 1999, 47(2): 579
- [13] Yang D K, Cizek P, Hodgson P *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2010, 62(5): 321
- [14] Liu H S, Zhang B, Zhang G P. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2011, 27(1): 15
- [15] Chang H, Zheng M Y, Xu C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 543: 249
- [16] Mozaffari A, Hosseini M, Danesh M H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(41): 9938
- [17] Mozaffari A, Manesh H D, Janghorban K. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 489(1): 103
- [18] Dehsorkhi R N, Qods F, Tajally M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 530(15): 63
- [19] Eizadjou M, Kazemi T A, Danesh M H *et al.* *Composites Science and Technology*[J], 2008, 68(9): 2003
- [20] Wang Kuaishe(王快社), Wang Feng(王峰), Zhang Bing(张兵) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2389
- [21] Ghalandari L, Moshksar M M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 506(1): 172
- [22] Hosseini M, Pardis N, Manesh H D. *Materials & Design*[J], 2017, 113: 128
- [23] Ghalandari L, Mahdavian M M, Reihanian M. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 593: 145
- [24] Tayyebi M, Eghbali B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 559: 759
- [25] Chen M F, Yang X J, Liu Y. *Surface and Coatings Technology*[J], 2003, 173(2-3): 229
- [26] Zhang Bing(张兵), Wang Le(王乐), Zhang Xunhui(张巡辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(9): 2352
- [27] Tadayyon G, Mazinani M, Guo Y *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 662(26): 564
- [28] Zhang X, Song J, Huang C *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(6): 3006
- [29] Zhou Y, Wang Q, Sun D L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(4): 1201
- [30] Shao X, Guo X, Han Y *et al.* *Journal of Material Research*[J], 2014, 29(22): 2707
- [31] Gu Chenqing(谷臣清). *Basis of Materials Engineering*(材料工程基础)[M]. Beijing: China Machine Press, 2003: 288
- [32] Zhou Shenggang(周生刚), Zhu Peixian(竺培显). *The Development of the Shape of Metal Base Composite Functional Materials and Performance*(金属基层状复合功能材料的研制与性能)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015
- [33] Jiang Shuying(蒋淑英). *Study on Diffusion-solution Zones in Al/Fe, Al/Ni and Al/Ti Liquid/solid Interfaces*(Al/Fe, Al/Ni, Al/Ti 液/固界面扩散层研究)[D]. Beijing: China University of Petroleum (East China), 2010
- [34] Tanaka Y, Kajihara M, Watanabe Y. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 445: 355

Interface Diffusion Behavior of Ti/Ni Multilayer Composites

Zhang Zhijuan¹, Zhang Bing^{1,2}, Shang Xiaodi¹, Wang Qiuyu¹, Wang Le¹, Wang Kuaishe^{1,2}

(1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. National & Local Engineering Researching Center for Functional Materials Processing, Xi'an 710055, China)

Abstract: The samples of Ti/Ni multilayered composites fabricated by 5 cycles ARB (accumulative roll bonding) were treated with different heat treatments. The microstructure, interface structure and thickness of Ti/Ni interface diffusion layer were analyzed by optical microscope (OM) and scanning electron microscopy (SEM) combined with the dynamic theory to study the diffusion behavior of Ti/Ni interface. The results show that the Ti/Ni interface does not diffuse during accumulative roll bonding processes. After heat treatment of (550~750 °C)/(0.5~8 h), diffusion occurs in the Ti/Ni interface; the thickness of diffusion layer is a power function of the experimental time, while the thickness is an exponential function of temperature. With the increase of heat treatment temperature, the growth of Ti-Ni diffusion layer transforms gradually from the body diffusion control under 650 °C to grain boundary diffusion control. Through the calculation and verification we can get the dynamics equation of reaction layer growth of Ti/Ni interface of Ti/Ni multi-layer structure composite material produced by 5 cycles ARB: $y = 1.7043 \times 10^4 \exp\left(-\frac{78202}{RT}\right) t^{1.2009-0.00087T}$.

Key words: Ti/Ni multilayer composites; heat treatment; interface diffusion behavior; dynamics theory

Corresponding author: Zhang Bing, Ph. D., Professor, College of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P. R. China, E-mail: r.zhang1112@163.com