

[文章编号] 1004-0609(2002)04-0643-05

三元扩散偶中的相区分布与四相平衡的关系^①

王日初, 王 冲, 金展鹏

(中南大学 材料科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 根据相区邻接规则和扩散偶中的相区分布的关系, 运用三元扩散偶方法确定三元系中的四相转变从而导出三元系中相转变与扩散偶中相区分布的关系; 利用 Nb-Ti-Si 三元系的实验, 验证了包共析型转变前后等温截面与扩散偶中相区分布的关系。

[关键词] 等温截面; 相区分布; 四相平衡

[中图分类号] TG 113.14

[文献标识码] A

在研究相图的实验工作中, 常采用扩散偶方法。常用的扩散偶有“品”字形^[1~3]和“夹层”形^[1]2 种类型, 都是根据相界局部平衡原理工作, 因而可以大大缩短热处理时间。合理地设计扩散偶, 可以在 1 个试样上得到几组结线, 减少所需试样的数目^[2, 3]。一般情况下, 只需用 1 个三元扩散偶试样, 用电子探针成分分析的方法, 就有可能得到整个三元相图等温截面的结线数据。通过实验所得到的结线和结三角, 可以确定三元系在实验温度下的相关关系, 得到三元系的等温截面。事实上, 三元扩散偶方法也可以确定三元系中的四相转变。作者对四相转变前后三元扩散偶中的相区分布进行了描述。

1 三元扩散偶与四相平衡

文献[2~4]对扩散偶中的两相区和三相区进行了描述。扩散偶中四相平衡的情况未见文献报道。

在三元系中, 四相平衡时, 由 Gibbs 相律得知自由度为 0, 所以, 三元系中的四相平衡是一个等温面。显然, 包含四相平衡的三元系的等温截面难以用实验的方法来测定。但在四相平衡等温面的上方和下方, 由不同的三相区与四相平衡等温面相邻接。三元系的恒温转变即四相平衡通常有共析型、包共析型和包析型 3 种, 对于不同类型的恒温转变, 与等温面邻接的上、下部分的三相区是不一样的。

1.1 共析型转变

对于共析型的恒温转变, 可以由图 1 给出四相

平衡前后的等温截面, 即相区变化情况。在共析转变前, 等温截面中包含有 1 个单相区: δ ; 3 个两相区: $\alpha + \delta$, $\beta + \delta$ 和 $\gamma + \delta$; 3 个三相区: $\alpha + \delta + \gamma$, $\beta + \delta + \alpha$ 和 $\gamma + \delta + \beta$; 共析转变中有 1 个四相区: $\alpha + \beta + \gamma + \delta$ 。在共析转变后, 只有 1 个三相区: $\alpha + \beta + \gamma$ 。图 1(a) 中, 随着温度的下降, 3 个两相区和 δ 单相区逐渐变小, 而 3 个三相区逐渐变大, 当到达共析温度时, 所有单相区、两相区和三相区消失, 发生共析转变: $\delta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$, 此时只有 1 个四相区, 如图 1(b) 所示; 共析转变结束后, 得到 1 个 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区, 如图 1(c) 所示。图 2 所示是共析转变前后, 对应的扩散偶上相区分布情况。图 2(a) 所示为扩散偶中共析前的相区分布情况, 图中标明了单相区: α , β , γ 和 δ , 每 1 根线条表示 1 个两相区, 两相区分别有: $\alpha + \delta$, $\beta + \delta$ 和 $\gamma + \delta$; 每 3 根线的交点表示 1 个三相区, 三相区分别为: $\alpha + \delta + \gamma$, $\beta + \delta + \alpha$ 和 $\gamma + \delta + \beta$ 。

由共析前向共析变化时, 中间 δ 相区不断缩小, 但只有在共析结束时才会消失, 那么, 共析过程中, 在三元扩散偶上的相区分布和共析前相似, 只不过 δ 相区变得更小些。对于共析前和共析过程中的区别, 由图 1 可以推出: 在三元扩散偶上, 共析前 δ 相区中各点的成分是不同的, 而在共析过程中, δ 相区中各点的成分都相同。

1.2 包共析型转变

对于具有包共析型转变的四相平衡, 反应前、后应中和反应后的等温截面可由图 3 给出。在包共析转变前, 2 个三相平衡是 $\delta + M + A$ 和 $\delta + B +$

① [收稿日期] 2001-12-14; [修订日期] 2002-03-05

[作者简介] 王日初(1965-), 男, 副教授, 博士。

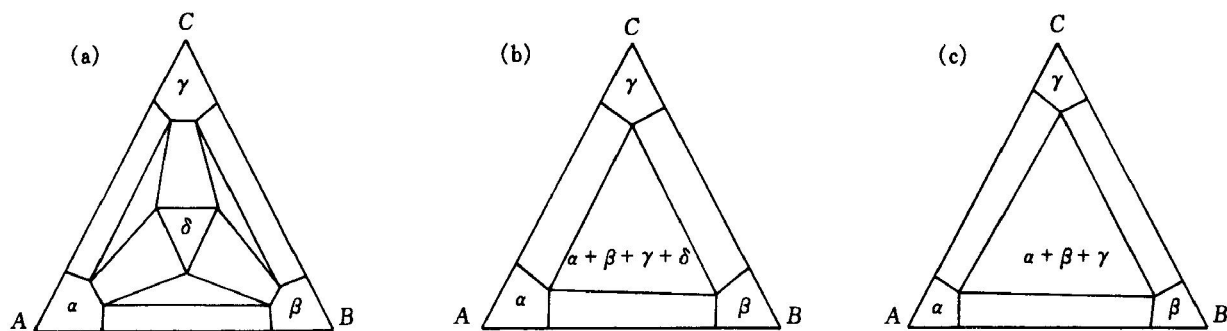


图 1 共析型反应前后的相区分布

Fig. 1 Phase fields distribution of eutectoid reaction

(a)—Before eutectoid reaction; (b)—Quaternary phase equilibria of eutectoid reaction; (c)—After eutectoid reaction

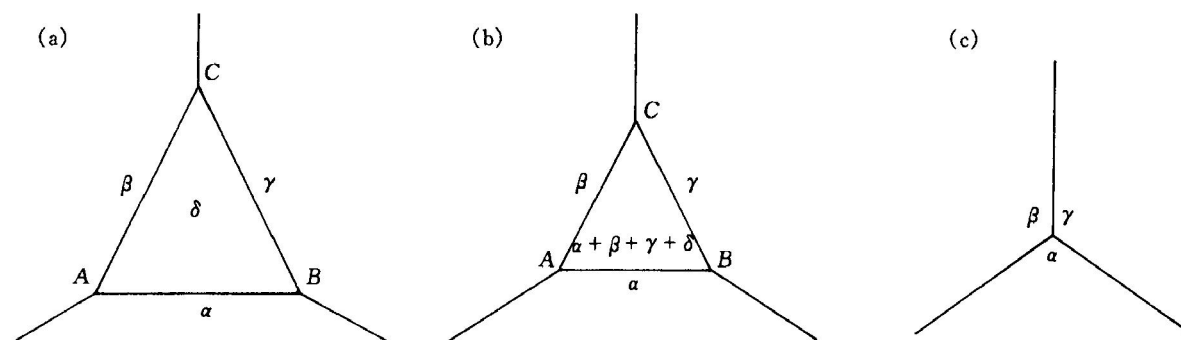


图 2 共析型反应前后扩散偶上的相关系

Fig. 2 Phase relation of diffusion for eutectoid reaction

(a)—Before eutectoid reaction; (b)—Quaternary phase equilibria of eutectoid reaction; (c)—After eutectoid reaction

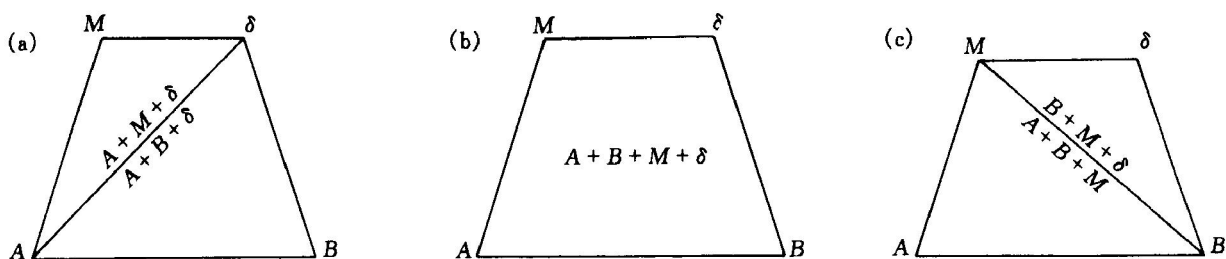


图 3 包共析四相平衡前后的相区分布

Fig. 3 Phase fields distribution of peritectoid-eutectoid reaction

(a) —Before peritectoid reaction; (b) —Quaternary phase equilibria of peritectoid reaction; (c) —After peritectoid reaction

A; 而在包共析反应后, 2 个三相平衡为 $A + M + B$ 和 $\delta + M + B$; 在包共析过程中, 是四相平衡: $\delta + A \rightarrow M + B$ 。

包共析前后对应的扩散偶上相区分布及变化规律由图 4 给出。图 4(a) 中每 3 根线的交点表示 1 个三相区, 三相区分别为 $\delta + M + A$ 和 $\delta + B + A$ 。由包共析反应前向包共析接近时, 2 个三相平衡点沿水平方向靠拢, 在四相平衡时, 重叠在一起, 在四相平衡之后, 又沿垂直方向拉开, 这就是扩散偶上所反映的包共析转变的特征。

1.3 包析型转变

对于包析型的四相平衡反应, 反应前、反应中和反应后的等温截面由图 5 给出。反应前有 1 个三相区: $\delta + A + B$; 反应后有 3 个三相区: $A + B + \gamma$, $\delta + A + \gamma$ 和 $\delta + B + \gamma$; 在反应过程中, 是四相平衡: $\delta + A + B + \gamma$, 四相反应式为 $\delta + A + B \rightarrow \gamma$ 。图 6 所示是包析转变前后三元扩散偶上的相区分布及变化规律。图 6(a) 说明包析转变前, 扩散偶中只有 1 个三相区: $A + B + \delta$; 图 6(c) 说明在包析转变之后, 扩散偶中有 3 个三相区: $A + B + \gamma$, $\delta + A + \gamma$ 和 $\delta + B + \gamma$; 图 6(b) 所示是包析转变进行

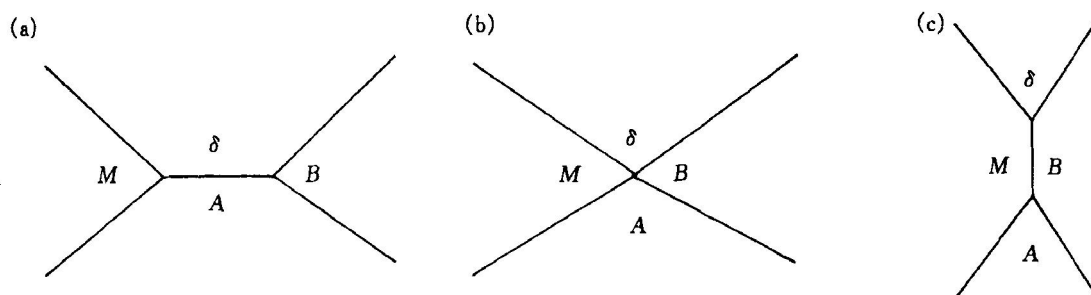


图 4 包共析反应前后扩散偶上的相区分布

Fig. 4 Phase relation of diffusion for peri-eutectoid reaction

(a)—Before peri-eutectoid reaction; (b)—Quaternary phase equilibria of peri-eutectoid reaction; (c)—After peri-eutectoid reaction

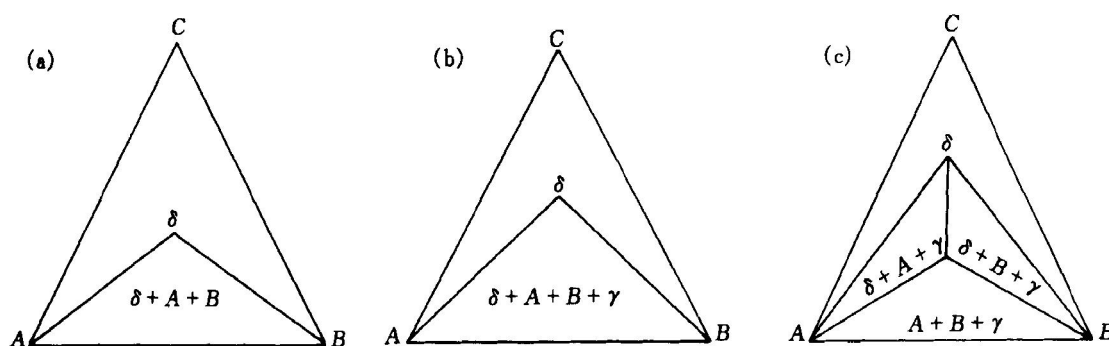


图 5 包析反应前后的相区分布

Fig. 5 Phase fields distribution of peritectoid reaction

(a)—Before peritectoid reaction; (b)—Quaternary phase equilibria of peritectoid reaction; (c)—After peritectoid reaction

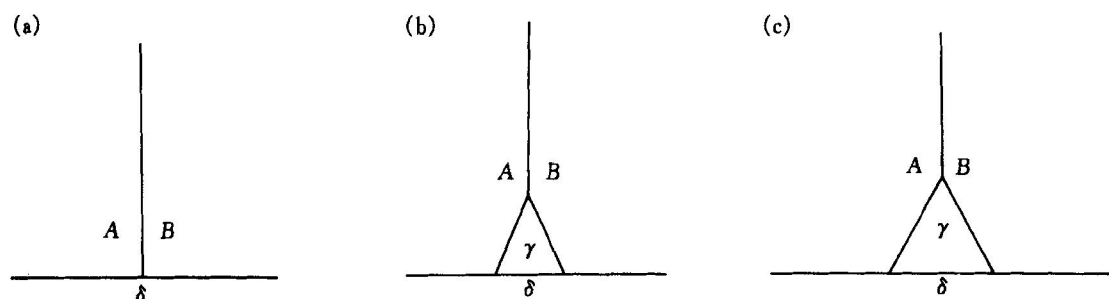


图 6 包析反应前后扩散偶上的相关系

Fig. 6 Phase relation of diffusion for peritectoid reaction

(a) —Before peritectoid reaction; (b) —Quaternary phase equilibria of peritectoid reaction; (c) —After peritectoid reaction

时扩散偶中的相区情况。从相区分布看, 图 6(b) 和图 6(c) 没有明显的不同, 其实质区别在于图 6(b) 中 γ 区各处成分相同, 而图 6(c) 中 γ 区各处成分不同。

2 包共析型转变的实验验证

在 Nb-Si 二元系中, 可以生成以 (Nb) 相为基体, Nb₅Si₃ 相为强化相的原位生成复合材料。这种复合材料在高温 (1 774 K) 下具有良好的综合性能, 主要是因为 Nb 的熔点很高 (2 742 K), 塑性好, 而

Nb₅Si₃ 的熔点为 2 757 K, 即使在高温下, Nb₅Si₃ 也有足够的强度 (硬度), 在材料中起到强化作用^[5, 6]; 同时, Nb-Si 系合金具有良好的阻尼性能^[7]。Ti 加入到 Nb-Si 二元系中, 除了部分替代 Nb 与 Si 形成化合物外, Ti 还能与 Si 形成熔点高达 2 393 K 的中间相 Ti₅Si₃。对 Nb-Ti, Nb-Si, Ti-Si 二元系已有大量的研究工作, Schlesinger 等^[8]对 Nb-Si 二元系进行了详细的评估, 该二元系共有 3 个化合物, 分别是 Nb₃Si, Nb₅Si₃ 和 NbSi₂。Nb-Ti 二元系相对比较简单, Murray^[9]对其进行了评估, 认为在 1 155 K 以上, Nb-Ti 形成连续固溶体。Mur-

ray^[10]对 Ti-Si 二元系进行了测定和评估, 该二元系共有 5 个二元化合物, 它们分别为 Ti_3Si , Ti_5Si_3 , Ti_5Si_4 , TiSi 和 TiSi_2 。Nb-Ti-Si 三元系相图数据非常有限, 目前仅有 2 组试验数据, Bewlay 和 Lipsitt^[11, 12]用定向凝固法研究了 29 个合金, 对 Nb-Ti-Si 三元系的液相面和富 Nb-Ti 侧的等温截面进行了实验测定。张岳兰等^[13]对 Nb-Ti-Si 三元系的液相面进行了热力学评估。

作者对 Nb-Ti-Si 三元系 1373~1473 K 的相变及相关系进行了研究, 表明 Nb-Ti-Si 三元系从

1473~1373 K 存在 1 个包共析反应。图 7 和图 8 所示是实验中得到 Nb-Ti-Si 三元扩散偶的真实情况。在扩散偶上比较 TiSi 相与 Nb_5Si_3 相由 1473~1373 K 的变化情况, 两相的尖端表示 2 个三相 $\text{TiSi} + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{NbSi}_2$ 相和 $\text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{NbSi}_2$ 相平衡; 随温度由 1373 K 往上升, 2 个三相点, 也即 TiSi 相和 Nb_5Si_3 相的尖端不断靠近, 当 2 个尖端重合在一起时, 则表示达到四相平衡; 到 1473 K 时已经过了重合点, 由此可以判断所发生的四相反应。图 7 和图 8 给出了 Nb-Ti-Si 三元扩散偶中与

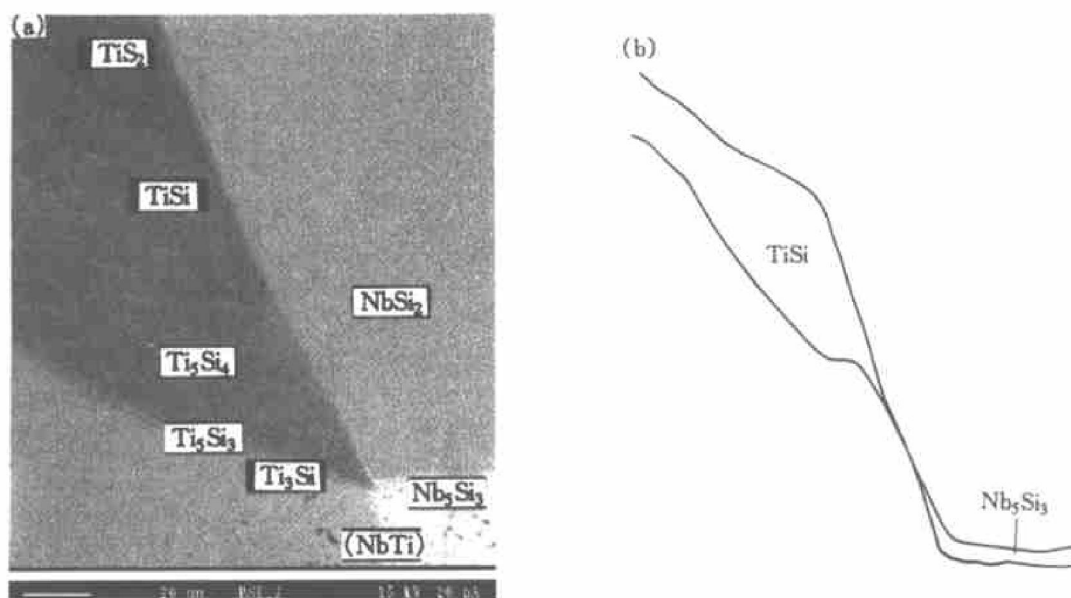


图 7 Nb-Ti-Si 三元扩散偶 1373 K 的背散射照片和相区分布示意图

Fig.7 Phase distribution of Nb-Ti-Si diffusion triple annealed at 1373 K

(a)—Back-scattered electron image; (b)—Schematic diagram of phase distribution

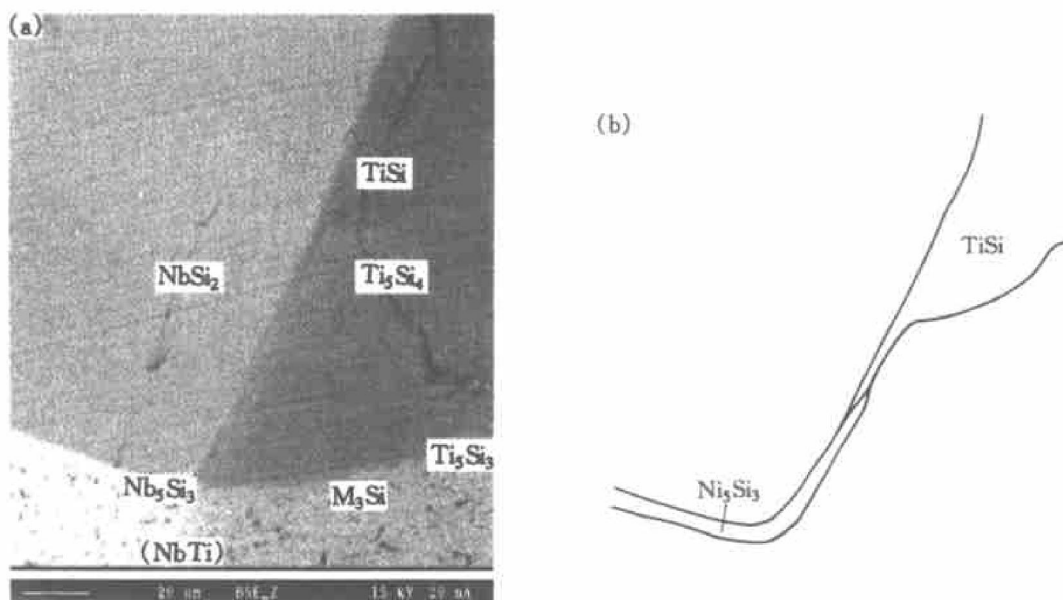


图 8 Nb-Ti-Si 三元扩散偶 1473 K 的背散射照片和相区分布示意图

Fig.8 Phase distribution of Nb-Ti-Si diffusion triple annealed at 1473 K

(a)—Back-scattered electron image; (b)—Schematic diagram of phase distribution

TiSi 及 Nb₅Si₃ 有关的 2 个三相平衡点的走向, 情况与图 4 的完全一致, 也就是 Nb-Ti-Si 三元系在 1 473 K 附近存在 1 个包共析型的四相平衡, 四相平衡前的 2 个三相区为 TiSi+ NbSi₂+ Nb₅Si₃ 和 TiSi+ Ti₅Si₄+ Nb₅Si₃, 而反应后的 2 个三相区为 TiSi+ Ti₅Si₄+ NbSi₂ 和 Ti₅Si₄+ NbSi₂+ Nb₅Si₃, 所对应的包共析转变为 TiSi+ Nb₅Si₃ $\rightarrow$ Ti₅Si₄+ NbSi₂。

3 结论

根据扩散偶原理和相区邻接规则得到共析型、包共析型和包析型 3 种四相平衡与扩散偶中相区分布的关系。其中包共析型转变前后等温截面与扩散偶中相区分布的关系得到了实验的证实。

[REFERENCES]

- [1] SlyUsarenko E M, Peristy A V, Kerimov E Yu, et al. Ternary systems of nickel and rhenium with transition metals [J]. Journal of Alloy and Compounds, 1998, 264: 180– 189.
- [2] Hasene H, Nishizawa T. Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics: Vol. 2 [M]. Washington D C: NBS Special Pub, 1978. 911– 945.
- [3] JIN Zhan-peng. A study of the range of stability of sigma phase in some ternary system [J]. Scand J Metallurgy, 1981, 10: 178– 187.
- [4] JIN Zhang-peng, Bo Janson. A study of the sigma phase in the Co-Cr-Fe system [R]. Sweden Stokoholm: Royal Inst Techn, 1981.
- [5] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. Ti-modified niobium-silicide based directionally solidified in-situ composites [A]. Koch C C, Liu C T. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VII [C]. PA, USA: Materials Research Society, 1997. 715– 725.
- [6] Bewlay B P, Jackson M R, Reeder W J, et al. Microstructure and properties of DS in-situ composites of Nb-Ti-Si alloys [A]. Horton J, Hanada S. High Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI [C]. PA, USA: Materials Research Society, 1995. 943– 948.
- [7] Li B, Li L, Ma X M, et al. Amorphization in the Nb-Si system by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 202(1– 2): 161– 163.
- [8] Schlesinger M E, Okamoto H, Gokhale A B, et al. Nb-Si System [J]. J Phase Equilibria, 1993, 14(4): 502– 509.
- [9] Murray J L. Nb-Ti System, Phase Diagrams of Binary Titanium Alloy [M]. OH: ASM International Metals Park, 1987. 103– 108.
- [10] Murray J L. Ti-Si system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1981, 2(1): 55– 56.
- [11] Bewlay B P, Jackson M R, Lipsitt H A. Nb-Ti-Si ternary phase diagram: evaluation of liquid-solid phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys [J]. Journal of Phase Equilibria, 1997, 18(3): 264– 278.
- [12] Bewlay B P, Jackson M R, Bishop R R. Nb-Ti-Si ternary phase diagram: determination of solid-state phase equilibria in Nb- and Ti-rich alloys [J]. Journal of Phase Equilibria, 1998, 19(6): 577– 586.
- [13] 张岳兰, 刘华山, 金展鹏. Nb-Ti-Si 三元系相平衡的热力学计算 [J]. 中南工业大学学报, 1998, 29(4): 370– 373.
ZHANG Yue-lan, LIU Hua-shan, JIN Zhan-peng. Thermodynamics calculation of Nb-Ti-Si ternary system [J]. Journal of Central South Univ of Tech, 1998, 29(4): 370– 373.

Relation between phase field distribution in diffusion triple and quaternary phase equilibria

WANG Ri-chu, WANG Chong, JIN Zhan-peng

(Department of Materials Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

[Abstract] According to the principle of adjoining phase fields and the distribution of phase fields in diffusion couples, relation between phase transformation in ternary system and the phase fields distribution in diffusion couples is derived; the experiment of Nb-Ti-Si proves the relation between the change of isothermal sections of peritectoid-eutectoid reaction and the phase fields distribution in Nb-Ti-Si diffusion couples.

[Key words] isothermal section; distribution of phase fields; quaternary phase equilibria

(编辑 陈爱华)