

Ti-Ni-Nb 三元系相图 700 °C 等温截面^①杨冠军^{a, b} 郝士明^b

(a 西北有色金属研究院, 宝鸡 721014)

(b 东北大学材料科学与工程系, 沈阳 110006)

摘 要 应用多元扩散偶-电子探针微区成分分析技术, 测定了 Ti-Ni-Nb 三元系相图 700 °C 等温截面, 确定了该三元系相图的 700 °C 等温截面的 12 个单相区、23 个两相区和 10 个三相区。12 个单相区是: α -Ti、 β -(Ti, Nb)、Ti₂Ni、TiNi、TiNi₃、(Ni)、Ni₃Nb、Ni₆Nb₇、X_A、X_B、X_C 和 X_D, 其中 X_B 化合物为首次发现。

关键词 Ti-Ni-Nb 系 相图 等温截面 扩散偶

Ti-Ni-Nb 三元系是一个十分重要的合金系统。研究该系的相平衡关系对于开发新的形状记忆合金、耐磨材料、超导材料及非晶材料具有重要的实际意义^[1-4]。但迄今为止, 关于 Ti-Ni-Nb 三元系相图的信息很有限。1966 年, 前苏联学者 Pryakhina 等人^[5]采用合金法测定了该三元系相图 900 °C 和 1 000 °C 含镍量 50% (摩尔分数) 以上的局部等温截面, 指出在所测区域内共有四个三元化合物。但没有测定低镍部分。同年, 荷兰学者 Van Vucht^[6]报导了 Ni₃Ti-Ni₃Nb 伪二元系中几种三元化合物结构的数据, 但与 Pryakhina 的结果相差较大。700 ~ 900 °C 正处于以 Ti-Ni 系为基的形状记忆合金和以 Ti-Nb 系为基的超导材料的热加工及热处理温度范围。因此, 有必要对 Ti-Ni-Nb 三元系全成分范围的相平衡关系进行实验研究, 为该系合金设计及研究开发提供基础性依据。本文介绍该三元系 700 °C 下相平衡关系和成分的实测结果。

1 实验方法

用磁控钨极非自耗电弧炉熔制了如表 1 所示的 5 种成分的用于制备扩散偶的合金。原料

为高纯钛(99.99%)、高纯镍(99.99%)和高纯铌(99.99%)。合金在水冷铜坩埚中凝固, 锭重 40 g。为使成分均匀, 合金在充分磁搅拌下反复熔炼 4 次。熔炼前后重量损失小于 0.3%。

表 1 制备扩散偶用实验合金

代号	合金	成分/摩尔百分数			预其结构
		Ti	Ni	Nb	
TN2	Ti80Nb20	80	—	20	A2(β)
TN3	Ti70Nb30	70	—	30	A2(β)
TiNi	Ti50Ni50	50	50	—	B2
Ni ₃ Nb	Ni75Nb25	—	75	25	DO ₆
Ni ₆ Nb ₇	Ni46.5Nb53.5	—	46.5	53.5	D8 ₅

利用固态真空扩散焊的方法, 将表 1 中的 5 种合金与纯钛(99.99%)和纯镍(99.99%)制成(TiNi-Ni₆Nb₇)/Ni、(TiNi-Ni₃Nb)/Ni、(TiNi-Ni₆Nb₇)/TN3、(Ti-TN2)/Ni、(Ti-TN2)/TiNi、(Ti-TN3)/Ni 和 (Ti-TN3)/TiNi 等三元扩散偶。上述扩散偶在 10⁻² Pa 真空度下封入透明石英管中, 在 900 °C, 400 h + 800 °C, 600 h + 700 °C, 800 h 退火制度下长时平衡处理, 然后敲碎石英管水淬, 用线切割机沿垂直于焊合面的方向剖开, 机械研磨抛光并用 10% HF + 25% HNO₃ + 65% H₂O (体积比) 溶液腐蚀

① 收稿日期: 1995-02-13; 修回日期: 1995-05-29

后,供显微组织和电子探针微区成分分析。

根据局部平衡原理^[7],经平衡处理并淬火的试样中,各相的相界面处的成分为该温度下的相平衡成分。因此将电子探针微区成分分析所测得的各相成分外插到相界面处,可以求得两相平衡成分,即相图上的共轭线。本研究的电子探针微区成分分析在CAMEBAX-MICRO 电子探针仪(EPMA)上进行,加速电压为15 kV,谱仪出射角为40°,点分辨率率为2 μm,以纯钛、纯镍和纯铌为标样,由特征X射线强度经ZAF理论修正获得相成分。

2 结果与讨论

显微组织观察发现,在扩散偶中形成了层次丰富的扩散层,为精确测定Ti-Ni-Nb三元系700℃下的相平衡成分和相平衡关系创造了条件。扩散偶中相界面的显微组织及成分分布曲线的典型结果如图1~4。

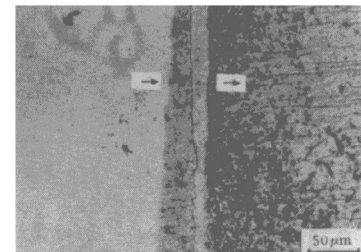


图1 (TiNi-Ni₄Nb₇)/TN3三元扩散偶中Ni₄Nb₇-TN3一侧的显微组织

图1示出了(TiNi-Ni₄Nb₇)/TN3三元扩散偶中Ni₄Nb₇与TN3之间形成的两层中间相。沿图1中箭头所指方向所进行的电子探针微区成分分析结果如图2所示。从图2可看出,在相界面两侧,各元素的成分有明显的跳跃,反映了各相成分的差异。分析结果表明,Ni₄Nb₇与TN3之间形成的中间层为β-(Ti,

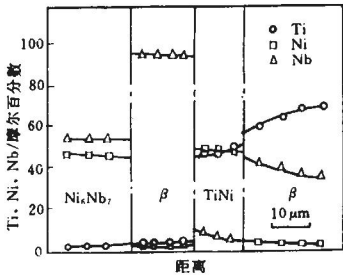


图2 (TiNi-Ni₄Nb₇)/TN3三元扩散偶中Ni₄Nb₇-TN3一侧的成分分布曲线

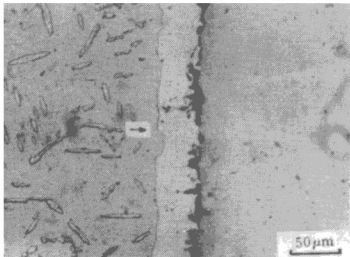


图3 (TiNi-Ni₄Nb₇)/Ni三元扩散偶中TiNi-Ni一侧的显微组织

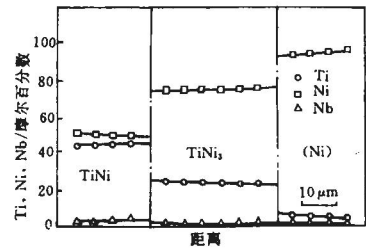


图4 (TiNi-Ni₄Nb₇)/Ni三元扩散偶中TiNi-Ni一侧的成分分布曲线

表 2 相平衡成分(摩尔百分数)

相组元	Ti	Ni	Nb	Ti	Ni	Nb
α/β	α			β		
平衡成分	97.7	0.4	1.9	87.8	1.0	11.2
	97.5	0.6	1.9	87.9	2.2	9.9
	97.3	1.2	1.5	87.4	4.4	8.2
$\alpha/\text{Ti}_2\text{Ni}$	α			Ti_2Ni		
平衡成分	99.1	0.5	0.4	68.3	31.5	0.2
	98.3	0.9	0.8	68.2	31.2	0.6
	97.3	1.2	1.5	67.9	31.0	1.1
$\beta/\text{Ti}_2\text{Ni}$	β			Ti_2Ni		
平衡成分	87.4	4.4	8.2	67.9	31.0	1.1
	86.1	4.6	9.3	67.5	31.3	1.2
	83.1	4.1	12.8	67.7	30.9	1.4
	76.2	3.4	20.4	67.1	31.3	1.6
	73.3	3.2	23.5	66.0	32.1	1.9
	68.9	2.9	28.2	65.6	32.3	2.1
	56.2	2.6	41.2	64.7	33.2	2.1
β/TiNi	β			TiNi		
平衡成分	56.2	2.6	41.2	50.8	46.8	2.4
	51.5	2.3	46.2	50.0	46.2	3.8
	30.2	2.5	67.3	49.3	46.1	4.6
	8.4	2.7	88.9	48.5	46.4	5.1
	4.4	2.3	93.3	46.5	46.6	6.9
$\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{TiNi}$	Ti_2Ni			TiNi		
平衡成分	64.9	34.9	0.2	51.7	47.9	0.4
	64.7	34.4	0.9	51.5	47.4	1.1
	64.7	33.2	2.1	50.8	46.8	2.4
$\text{TiNi}/\text{TiNi}_3$	TiNi			TiNi_3		
平衡成分	48.7	51.1	0.2	25.8	74.2	0
	46.7	51.4	1.9	24.9	74.6	0.5
	45.1	50.6	4.3	24.3	74.5	1.2
	43.9	50.9	5.2	23.6	74.6	1.8
β/X_B	β			X_B		
平衡成分	3.9	2.4	93.7	12.9	45.1	42.0
	3.7	2.8	93.5	11.8	45.3	42.9
$\beta/\text{Ni}_6\text{Nb}_7$	β			Ni_6Nb_7		
平衡成分	2.2	2.7	95.1	0.2	46.3	53.5
	3.0	2.2	94.8	1.1	46.2	52.7
$X_B/\text{Ni}_6\text{Nb}_7$	X_B			Ni_6Nb_7		
平衡成分	11.1	46.0	42.9	1.7	46.1	52.2
	10.5	46.7	42.8	1.6	47.0	51.4
X_B/TiNi	X_B			TiNi		
平衡成分	14.3	46.3	39.4	44.8	47.7	7.5
	13.8	47.2	39.0	44.2	48.6	7.2
X_C/TiNi	X_C			TiNi		
平衡成分	19.2	74.9	5.9	43.8	50.5	5.7
	18.7	74.3	7.0	43.7	50.1	6.2

续表 2

相组元	Ti	Ni	Nb	Ti	Ni	Nb
X_A/TiNi	X_A			TiNi		
平衡成分	23.2	59.0	17.8	43.4	49.9	6.7
	23.0	60.3	16.7	43.7	50.1	6.2
X_A/X_C	X_A			X_C		
平衡成分	23.0	60.3	16.7	18.7	74.3	7.0
	21.5	61.7	16.8	18.1	74.7	7.2
	20.2	62.6	17.2	17.3	75.2	7.5
X_A/X_D	X_A			X_D		
平衡成分	19.8	61.9	18.3	12.2	74.9	12.9
	20.2	62.6	17.2	12.7	74.8	12.5
X_C/X_D	X_C			X_D		
平衡成分	17.1	75.9	7.0	12.1	76.5	11.4
	17.3	75.2	7.5	12.7	74.8	12.5
X_A/X_B	X_A			X_B		
平衡成分	21.8	59.3	18.9	12.5	48.7	38.8
	20.2	60.6	19.2	11.8	49.2	39.0
X_B/X_D	X_B			X_D		
平衡成分	10.9	48.9	40.2	10.6	75.1	14.3
	11.4	49.5	39.1	11.5	74.9	13.6
$\text{Ni}_3\text{Nb}/\text{Ni}_6\text{Nb}_7$	Ni_3Nb			Ni_6Nb_7		
平衡成分	1.4	73.5	25.1	0.9	47.6	51.5
	0	74.0	26.0	0	48.3	51.7
$\text{Ni}_3\text{Nb}/(\text{Ni})$	Ni_3Nb			(Ni)		
平衡成分	1.2	75.3	23.5	1.5	94.0	4.5
	0	76.1	23.9	0	95.1	4.9
$\text{TiNi}_3/(\text{Ni})$	TiNi_3			(Ni)		
平衡成分	22.9	77.1	0	6.3	93.7	0
	21.7	76.9	1.4	5.3	93.2	1.5
X_C/TiNi_3	X_C			TiNi_3		
平衡成分	19.0	76.1	4.9	22.1	75.7	2.2
$X_D/\text{Ni}_3\text{Nb}$	X_D			Ni_3Nb		
平衡成分	10.0	76.1	13.9	1.9	74.2	23.9
	9.6	77.1	13.3	1.7	75.0	23.3
$X_C/(\text{Ni})$	X_C			(Ni)		
平衡成分	16.7	77.4	5.9	4.8	92.7	2.5

Nb)和 TiNi。

图 3 为 $(\text{TiNi}-\text{Ni}_6\text{Nb}_7)/\text{Ni}$ 三元扩散偶中 TiNi 与 Ni 之间形成的中间相显微组织。从中可看出,它们之间形成了一种脆性相。图 4 示出的沿图 3 中箭头所指方向进行的成分分析结果表明,该脆性相是 TiNi_3 化合物,已在热应力作用下开裂。在其它扩散偶中也发现了脆性

相开裂现象,但只要在相界面附近有足够尺寸的该相存在,仍然可以完成相平衡成分分析。

表2列出了由扩散偶所测得的各相的相平衡成分。根据这些相平衡成分数据并参照相关各二元系700℃的相平衡关系,构建的Ti-Ni-Nb三元系合金相图的700℃等温截面如图5所示。本研究中,我们确定了四种三元化合物相 X_A 、 X_B 、 X_C 和 X_D 。其中, X_B 化合物为首次发现,其成分近似为 $Ti_3Ni_9Nb_8$ 。金相显微组织分析和电子探针分析表明, X_B 化合物与 β 、 X_A 、 X_D 、TiNi和 Ni_6Nb_7 等相均存在清晰的相界面。

与前苏联学者Pryakhina对Ti-Ni-Nb三元系测定结果^[5]相比可发现, X_A 、 X_C 和 X_D 化合物分别与 X_3 、 X_2 、 X_1 相对应。本研究中,我们没有从扩散偶中测到 X_4 相。但是,实验结果

也不能否定 X_4 相的存在。因此,本文按照Pryakhina的结果用虚线把 X_4 相(即图5中的 X_E 相)的成分范围和与其它相的平衡关系绘在图5中。本研究确定了Ti-Ni-Nb系700℃等温截面的12个单相区、23个两相区和10个三相区。12个单相区为: α -Ti, β -(Ti, Nb)、 Ti_2Ni 、TiNi、 $TiNi_3$ 、 fcc -(Ni)、 Ni_3Nb 、 Ni_6Nb_7 、 X_A 、 X_B 、 X_C 和 X_D ; 23个两相区为: $\alpha + \beta$, $\alpha + Ti_2Ni$, $\beta + Ti_2Ni$, $Ti_2Ni + TiNi$, $\beta + TiNi$, $\beta + X_B$, $\beta + Ni_6Nb_7$, $Ni_6Nb_7 + X_B$, $X_B + TiNi$, $TiNi + TiNi_3$, $TiNi + X_C$, $TiNi + X_A$, $X_A + X_C$, $X_A + X_D$, $X_A + X_B$, $X_B + X_D$, $Ni_6Nb_7 + Ni_3Nb$, $Ni_3Nb + (Ni)$, $X_D + Ni_3Nb$, $X_C + TiNi_3$, $X_C + X_D$, $X_C + (Ni)$ 和 $TiNi_3 + (Ni)$; 10个三相区为: $\alpha + \beta + Ti_2Ni$, $\beta + Ti_2Ni + TiNi$, $\beta + TiNi + X_B$, $\beta + X_B$

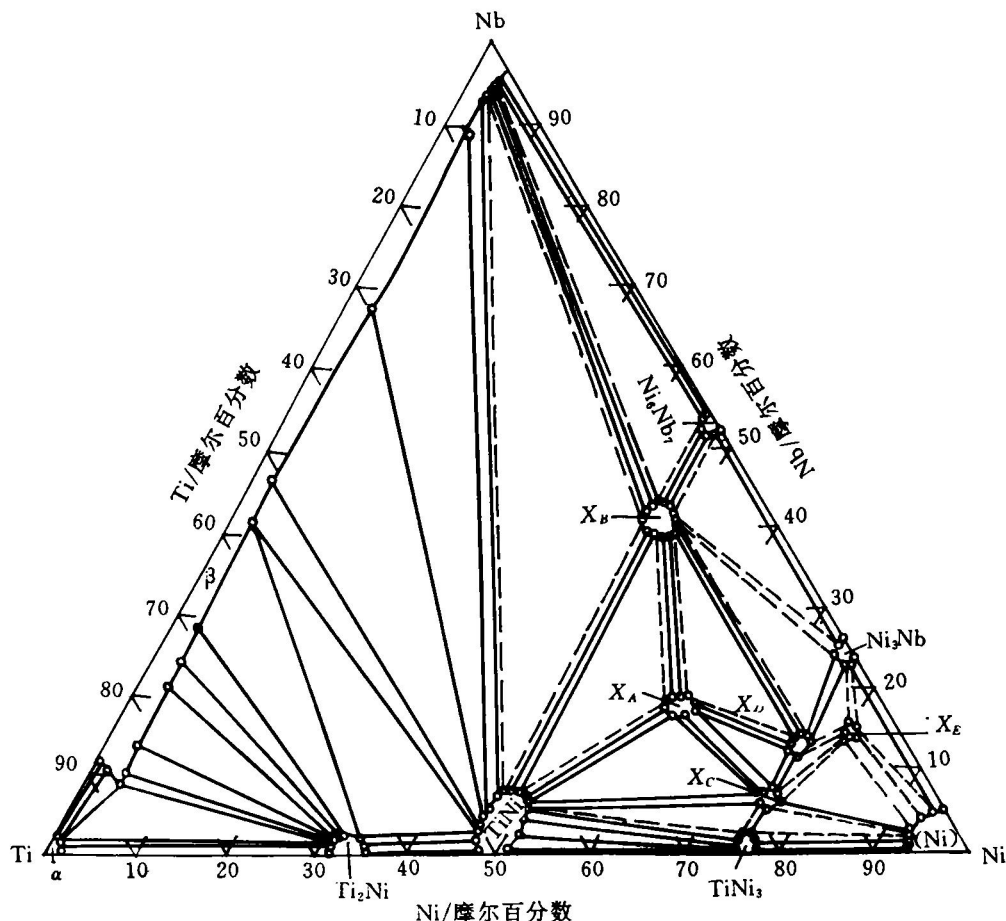


图5 Ti-Ni-Nb三元系相图 700℃等温截面

+Ni₆Nb₇、 $X_A + X_B + X_D$ 、 $X_A + X_B + \text{TiNi}$ 、
 $X_A + X_C + X_D$ 、 $X_A + \text{TiNi} + X_C$ 、 $\text{TiNi} + \text{TiNi}_3$
 + X_C 和 $\text{TiNi}_3 + X_C + (\text{Ni})$ 。

首次发现, 其化学计量成分近似为 $\text{Ti}_3\text{Ni}_9\text{Nb}_8$ 。

参考文献

- 1 Zhang C S *et al.* Scripta Metall Mater, 1990, 24: 1807.
- 2 Zhang C S *et al.* Mater Chem Phys, 1991, 28: 43.
- 3 Berlincourt T G, Hake R R. Phys Rev Lett, 1962, 9: 293.
- 4 Nasu T *et al.* Mater Trans, JIM, 1989, 30: 620.
- 5 Pryakhina L I *et al.* Poroshkovaya Metallurgiya, 1966, 44: 61.
- 6 Van Vucht J H N. J Less-Common Met, 1966, 11: 308.
- 7 Jin Z P. Scand J Metall, 1981, 10: 279.

3 结论

确定了 Ti-Ni-Nb 三元系相图 700 °C 等温截面的 12 个单相区、23 个两相区和 10 个三相区。12 个单相区包括: α -Ti、 β -(Ti, Nb)、Ti₂Ni、TiNi、TiNi₃、 f_{cc} -(Ni)、Ni₃Nb、Ni₆Nb₇、 X_A 、 X_B 、 X_C 和 X_D 。其中 X_B 化合物是

700 °C ISOTHERMAL SECTION OF Ti-Ni-Nb TERNARY SYSTEM

Yang Guanjun^{a, b}, Hao Shiming^b

a Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Baoji 721014

*b Department of Materials Science and Engineering,
Northeastern University, Shenyang 110006*

ABSTRACT The 700 °C isothermal section of the Ti-Ni-Nb ternary system was determined by means of the diffusion couple technique. 12 single-phase regions, 23 two-phase regions and 10 three-phase regions in this isothermal section were determined. The 12 single-phase regions include α -Ti solid solution, β -(Ti, Nb) solid solution, Ti₂Ni, TiNi, TiNi₃, f_{cc} -(Ni) solid solution, Ni₃Nb, Ni₆Nb₇, X_A , X_B , X_C and X_D . The ternary compound X_B is discovered for the first time.

Key words Ti-Ni-Nb system phase diagram isothermal section diffusion couple

(编辑 彭超群)