

Co-Nb-Ni 三元系在 1 000 °C 时的 相平衡关系^①

甘卫平 金展鹏

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 采用金相显微镜及电子探针分析仪, 分辨了自行制备的 Co-Nb-Ni 三元扩散偶试样中各平衡相的相区分布状态, 测定了该三元系在 1 000 °C 时各相的平衡成分、一系列平衡结线和共轭三角形, 研究了三元系平衡相关系, 构筑了该温度下的三元系等温截面。

关键词 Co-Nb-Ni 三元相图 扩散偶 相图测定

与 Co-Nb-Ni 三元系相关的 Co-Nb^[1-5]、Co-Ni^[1-11]和 Nb-Ni^[12-18]三个二元系相图已有许多报道。图 1 分别给出它们的最近结果。Co-Ni 和 Nb-Ni 二元系相图的研究已臻完善。但是, 对 Co-Nb 二元系中存在的平衡相至今尚有争议。Co-Nb-Ni 三元系相图的研究工作甚少, 仅有 Пауте.теѣмонов Л. А.^[20]等人研究了该三元系在 980 °C 时的等温截面。为了进一步研究 Co-Nb-Ni 三元体系的相关关系, 本文采用三元扩散偶/电子探针技术^[21], 研究了该体系在 1 000 °C 的平衡相关系, 测定了其等温截面。

1 实验方法

1.1 扩散偶的制备

原料选用纯钴(99.95%), 纯铌(99.95%)和纯镍(99.9%), 分别将它们用线切割机切割成规则的矩形块, 经过仔细研磨平整后, 在无水乙醇溶液中进行超声波清洗, 然后叠合成“品”字形试样, 利用固态真空扩散焊方法, 制备成三元扩散偶。

三元扩散偶试样被密封于真空度为 1.33×10^{-2} Pa 的透明石英管中, 然后置于 GK-2B

型高温扩散炉内, 在 1 000 °C 保温 400 h 后, 敲碎石英管随之淬入水中, 完成扩散退火处理。

1.2 金相观察

首先将三元扩散偶试样沿垂直于三组元界面方向研磨并抛光, 使用双氧水和氢氟酸混合水溶液浸蚀, 制备成金相样品, 供金相观察和电子探针成分分析。然后在金相显微镜下观察并照相, 试样中各平衡相则清晰显示出来。

1.3 电子探针成分分析

各相区的微区成分测定在 CAMEBAX-MICRO 型电子探针仪上完成。工作电压为 15 kV, 计数时间为 10 s。利用外推逐点逼近至相界面两侧, 测定出各相中的微区化学成分以及两相平衡结线和三相平衡共轭三角形。

2 实验结果和讨论

2.1 三元扩散偶中相区分布

图 2 和图 3 分别是 Co-Nb-Ni 三元扩散偶在 1 000 °C 时的金相显微组织和相对应的相区分布示意图。由图 2(a)可知, 铌和钴两组元相界处的三层扩散层产物沿铌至钴依次对应于图 1(a)中 1 000 °C 时的 β 、 γ 和 δ 中间相。图 2(b)

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1994-10-28; 修回日期: 1994-11-29

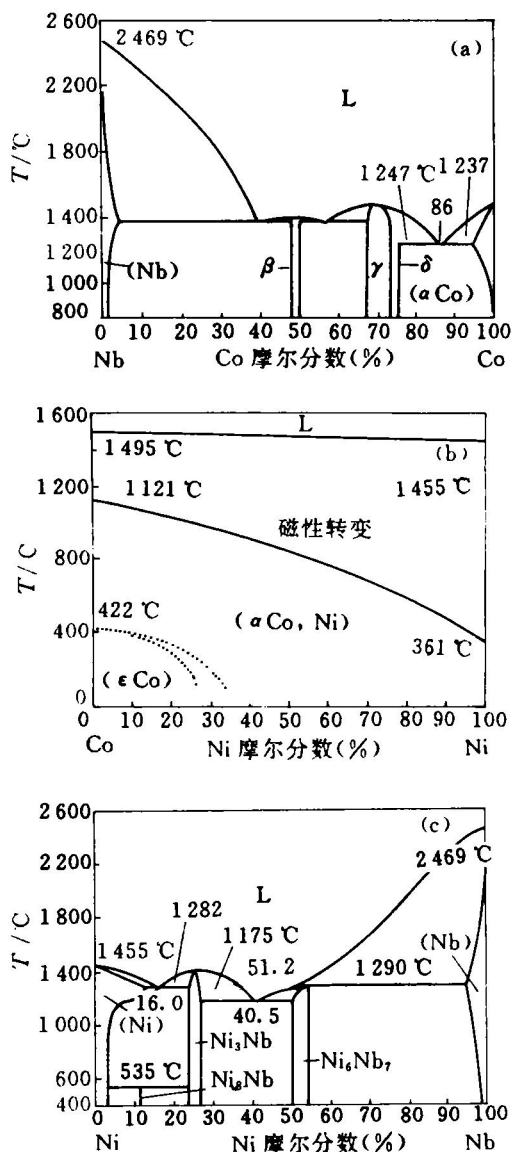


图 1 Co-Nb-Ni 系统中的三个相关二元系相图^[19]

- (a)—Co-Nb 二元系相图;
- (b)—Co-Ni 二元系相图;
- (c)—Nb-Ni 二元系相图

为 Co-Nb-Ni 三元交汇处的组织, 上侧为铌, 左下侧为钴, 右下侧为镍, 在该区域形成了层次分明的扩散层。钴和镍在 1 000 °C 时为 *fcc* 连续固溶体; 铌和镍两组元相界处有两层扩散层, 结合图 1(c) 所示的 Nb-Ni 二元相图可知,

它们是 θ (Ni_3Nb) 和 μ (Ni_6Nb_7) 两个中间相。

如图 3 所示, Co-Nb-Ni 三元扩散偶试样中各相区分布情况表明, 该系统在 1 000 °C 时同时存在 β 、 γ 、 δ 、 θ 、 μ 、*fcc* 和 *bcc* (Nb) 七个单相区。

2.2 相关二元系在 1 000 °C 时的平衡相

考察相关二元系相图中各相存在的状况是确定 Co-Nb-Ni 三元系相平衡关系的重要保证。

Co-Ni 二元系相图的最新研究工作^[11]以及本工作结果表明, 该二元系在 1 000 °C 时为 *fcc* 连续固溶体。

Nb-Ni 二元系在 1 000 °C 时存在两个中间相已无异议。Duerden I J 等人^[15]早期的研究认为这两个中间相是 Ni_3Nb 和 NiNb ; 近来 Nash P 等人^[18]的工作则认为是 Ni_3Nb 和 Ni_6Nb_7 两个中间相, Massalski T B^[19]进一步肯定了 Ni_6Nb_7 中间相属 W_6Fe_7 (μ 相) 结构类型。535 °C 以下存在的 Ni_8Nb 相在 1 000 °C 时不存在。本工作结果与文献[18]和[19]的工作吻合。

Co-Nb 二元系相图中存在的中间相数目至今仍有争议。文献[4—5]的研究结果认为存在 Co_7Nb_2 、 Co_3Nb 、 Co_2Nb 和 CoNb 四个中间相; Massalski, T B^[19]的工作则无 Co_7Nb_2 相出现, 仅有 δ (Co_3Nb)、 γ 和 β 三个中间相存在。本实验结果如图 1(a) 所示, 在 1 000 °C 时, Co-Nb 界面只发现三个中间相, 这与文献[19]的工作相符合, 并且经电子探针测定出 Co 和 Nb 的化学成分计量比分别为 3 : 1、2 : 1 和 1 : 1。

2.3 Co-Nb-Ni 三元系相平衡关系

表 1 和表 2 列出电子探针测定的两相平衡结线和三相平衡共轭成分。结合图 3 中的相区分布情况, 构筑了如图 4 所示的 Co-Nb-Ni 三元系在 1 000 °C 时的等温截面。

整个等温截面共包含七个单相区 (*fcc*、*bcc*(Nb)、 δ 、 γ 、 β 、 θ 和 μ) 和五个三相区 (*bcc*(Nb) + β + μ 、 θ + β + μ 、 β + θ + γ 、 γ + *fcc* + θ 和 *fcc* + γ + δ)。

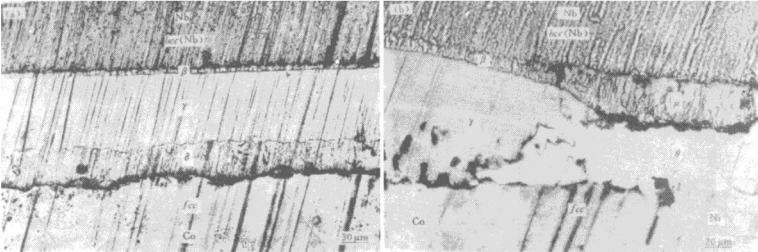


图 2 Co-Nb-Ni 三元扩散偶在 1 000 ℃退火 400 h 后的金相照片
(a)—Co-Nb 二元侧扩散层；(b)—Co-Nb-Ni 三元交汇处扩散层

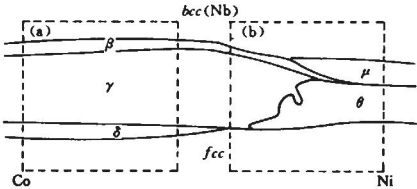


图 3 Co-Nb-Ni 三元扩散偶试样中的
相区分布示意图

在 1 000 ℃时，钴在 θ (Ni_3Nb) 和 μ (Ni_6Nb_7) 相中的最大溶解度(原子分数(%))分别为 57.49 和 24.06；镍在 β 、 γ 和 δ 相中的最大溶解度(原子分数(%))分别为 19.57、19.45 和 1.08；铌在 f_{cc} 相中的最大溶解度为 1.91 (原子分数(%))；钴在 $b_{cc}(\text{Nb})$ 相中的最大溶解度为 3.33(原子分数(%))。

Паптеleyмонов Л А 等人^[20]研究的 Co-Nb-

表 1 Co-Nb-Ni 三元系 1 000 ℃时的两相
平衡原子分数(%)

序号	Co	Nb	Ni	Co	Nb	Ni	两相平衡
1	5.67	0.71	93.62	3.51	23.36	73.13	f_{cc}/θ
2	19.65	1.54	78.81	21.59	24.77	53.64	f_{cc}/θ
3	25.88	1.14	72.98	28.73	24.20	47.07	f_{cc}/θ
4	32.86	2.01	65.13	34.43	24.62	40.95	f_{cc}/θ
5	35.33	1.22	63.45	36.95	24.08	38.97	f_{cc}/θ
6	49.51	0.76	49.73	47.55	23.49	28.96	f_{cc}/θ
7	62.59	0.88	36.53	53.32	23.00	23.68	f_{cc}/θ
8	81.69	0.64	17.67	67.68	25.82	6.50	f_{cc}/γ
9	86.46	0.55	12.99	69.17	25.71	5.12	f_{cc}/γ
10	48.39	44.04	7.57	61.82	30.64	7.54	β/γ
11	49.94	46.56	3.50	65.19	31.61	3.20	β/γ
12	53.29	44.67	2.04	67.51	30.65	1.84	β/γ
13	6.41	68.09	25.50	0.43	98.73	0.84	$\mu/b_{cc}(\text{Nb})$
14	7.33	66.93	25.74	1.11	98.12	0.77	$\mu/b_{cc}(\text{Nb})$
15	9.98	65.25	24.77	0.63	98.55	0.82	$\mu/b_{cc}(\text{Nb})$
16	11.87	66.28	21.85	0.77	98.48	0.75	$\mu/b_{cc}(\text{Nb})$
17	15.17	65.69	19.15	1.06	98.26	0.68	$\mu/b_{cc}(\text{Nb})$

表 2 Co-Nb-Ni 三元系 1 000 ℃时的三相平衡原子分数(%)

序号	Co	Nb	Ni	Co	Nb	Ni	Co	Nb	Ni	三相平衡
1	1.88	97.14	0.98	30.82	51.88	17.30	23.55	57.91	18.54	$b_{cc}(\text{Nb})/\beta/\mu$
2	37.33	26.03	36.64	32.65	47.78	19.57	24.06	56.64	19.30	$\theta/\beta/\mu$
3	38.57	42.81	18.62	39.72	26.54	33.84	49.42	31.34	19.24	$\beta/\theta/\gamma$
4	64.59	27.00	8.41	71.59	1.91	26.50	57.49	23.36	19.16	$\gamma/f_{cc}/\theta$
5	94.00	0.52	5.38	69.83	26.47	3.70	75.87	23.87	1.08	$f_{cc}/\gamma/\delta$

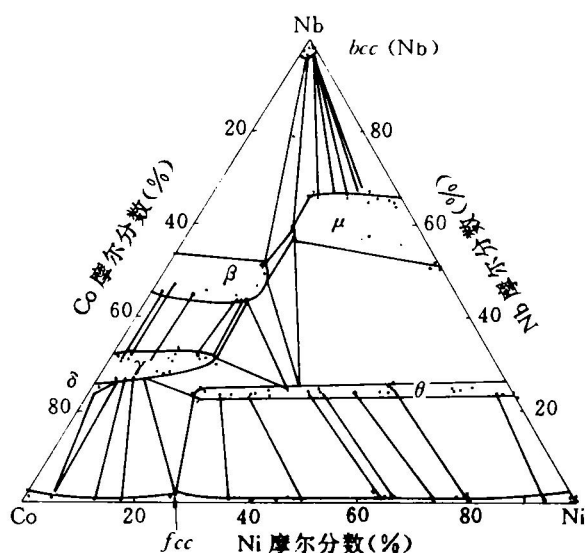


图4 Co-Nb-Ni三元系在1000℃时的等温截面

Ni三元系在980℃时的等温截面, 将 μ (Ni_6Nb_7)相认为是NiNb相, 并与 β 相的结构相似, 将这两个相考虑为贯通的一个连续中间相 α -Nb(Ni, Co)相。此外, 他将 Co_3Nb 相当作成 Co_7Nb_2 相处理。因此, 反映出该等温截面只包含有六个单相区($\text{bcc}(\text{Nb})$ 、 fcc 、 α -Nb(Ni, Co)、 Co_2Nb 、 Co_7Nb_2 和 Ni_3Nb)和三个三相区($\alpha + \text{Co}_2\text{Nb} + \text{Ni}_3\text{Nb}$ 、 $\text{fcc} + \text{Ni}_3\text{Nb} + \text{Co}_2\text{Nb}$ 和 $\text{fcc} + \text{Co}_7\text{Nb}_2 + \text{Co}_2\text{Nb}$)。显然, 将 μ (Ni_6Nb_7)相处理成NiNb相, 这与文献[19]和本实验结果不符。由图2(b)和图3清楚地反映了该系统中所有平衡相的分布状态, β 相与 μ 相之间有相界存在, 而不是一个连贯的中间相。

3 结论

Co-Nb-Ni三元系在1000℃时存在七个单相区(fcc 、 $\text{bcc}(\text{Nb})$ 、 δ 、 γ 、 β 、 θ 和 μ)、五个三相区($\text{bcc}(\text{Nb}) + \beta + \mu$ 、 $\theta + \beta + \mu$ 、 $\theta + \beta + \mu$ 、 $\beta + \theta + \gamma$ 、 $\gamma + \text{fcc} + \theta$ 和 $\text{fcc} + \gamma + \delta$)。确定了各相的溶解度范围。其中, 钴在 θ 相和 μ 相中的最大溶解度(原子分数(%))分别为

57.49和24.06; 镍在 β 、 γ 和 δ 相中的最大溶解度(原子分数(%))分别为19.57、19.45和1.08。

参考文献

1. Шурин А. К., Дмитриева Г. И., Научн. сб. Работ ин-та Металлофиз. АН УССР, 1964, 18: 175—177.
2. Raman A. Trans Metallurg Soc AIME, 1966, 236(4): 561—565.
3. Pargeter J. K., Hume-Rothery W. J Less-Comm Met, 1967, 12(5): 366—374.
4. Баталова С. К., Куприна В. В., Маркин В. Я., Бурнашова В. В., Ронами Г. Н., Кузнецова С. М., Вестн Моск. Ун-та. ФИМН, 1970, 4: 432—437, 4.
5. Баталова С. К., Куприна В. В., Марков В. Я., Сб ТР Моск Вуз Металлург ИИ-Т, 1972, (12): 467—469.
6. Hayes F. H., Muller F., Kubaschewski O. J Inst Met, 1970, 98: 20.
7. Kaufman L., Nesor H. Z Metallkd, 1973, 64: 249.
8. Kaufman L., Nesor H. Calphad, 1978, 2: 81.
9. Tomiska J., Nowotny H., Erdelyi L., Neckel A. Ber Bunsenges Phys Chem, 1979, 83: 1035.
10. Hasebe M., Oikawa K., Nishizawa T. J Jpn Inst Met 1982, 46: 584.
11. Nishizawa T., Ishida K. Bull Alloy Phase Diagr, 1983, 4(4).
12. Gurbe G., Kubaschewski O., Zwiauer K. Z Elektrochem, 1939, 45(12): 881—884.
13. Pogodin S. A., Selikmann A. N., C R(Dokl.) Acad. Sci U R S S, 1941, 31(9): 895—897.
14. Svechnikov V. N., Pan V. M., Korobeinikova V. G. Akad Nauk Ukr, SSR, 1964, 19: 196—205.
15. Duerden I. J., Hume-Rothery W. J Less-comm Met, 1966, 11(6): 381—387.
16. Kornilov I. I., Pylaeva E. N. Russ Metall, 1966, 69—70.
17. Wicker A., Allibert C., Oriole J., Bonnier E. C R Acad Sci Ser C, 1970, 71(4): 273—275.
18. Nash P., Nash A. Bull Alloy phase Diagrams, 1986, 7(2): 124—130.
19. Massalski T. B. Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: Amer Soc Met, 1986.
20. Пантелеев О. Г., Бурнашова В. В., Зубенков В. Вестн МГУ ФИМН, 1982, 23(1): 62—64.
21. 金展鹏. 中南矿冶学报, 1984, (1): 27—25.