

四元扩散偶技术及其在相图研究中的应用

(I) 测定相图的四元扩散偶方法^①

甘卫平 曹平生

(中南工业大学材料科学与工程系, 长沙 410083)

摘 要 制备了新构思的 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶试样, 用光学显微镜和电子探针仪研究了四元扩散偶试样中形成的各平衡相区与相图中相关系的对应原则, 测定了各组元在扩散后达相界局部平衡时各相的化学成分。结果表明: 在一个 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶试样上, 可同时测定 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 两个三元系在平衡温度下的等温截面。

关键词 四元扩散偶 相图测定 浓度分布 相区分布 平衡相

建立在相界局部平衡假说^[1]基础上的扩散偶/电子探针技术, 是一种省时、简便、准确测定相图、研究相稳定性和受扩散控制的相变的有效方法。采用扩散偶/电子探针方法测定相图, 其置信度大, 电子探针仪的检测灵敏度为 0.01%^[1], 而测定相界面平衡成分误差仅为 1%^[2]。

四十年代, Darken^[3]采用如图 1(a)所示的二元扩散偶试样来研究扩散和相变问题^[4, 5]。自六十年代电子探针首先与扩散偶技术相结合以来, 使得扩散偶/电子探针技术的应用发展很快^[6, 7]。随后, 出现了如图 1(b)所示的三元扩散偶^[8, 9], 即首先配制出一系列具有特殊成分的二元合金, 再与另一组元构成三元扩散偶, 然后经电子探针测定出若干扩散通道, 最后构筑出一个完整的三元等温截面^[10, 11]。七十年代, Hasebe^[2]设计了如图 1(c)所示的三元扩散偶, 它是由两个纯金属组元和一个二元合金构成, 用这种三元扩散偶, 他们分别测定了 Fe-Cu-Ni、Fe-Cu-Mn 和 Fe-Cr-Ni 三个三元系

的等温截面, 成为首先在一个三元扩散偶试样上测定一个等温截面的先例。不久, 金展鹏^[12]将其发展成如图 1(d)所示的由三个纯金属组元构成的三元扩散偶, 使三元相图的测定变得更为简便。至今, 三元扩散偶/电子探针技术

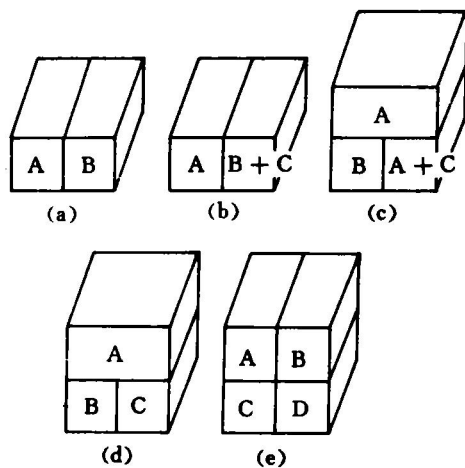


图1 各类扩散偶组合示意图

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-03-20

在研究三元金属体系相平衡关系^[13-17]、界面反应^[18, 19]、块状相变^[12]、亚稳相转变^[20]以及测定 Spinodal 分解型相图的溶混 间隙区^[21, 22]等方面已不乏成功之作。近来, 赵继成^[23], 蒋敏^[24]相继在如图 1(e)所示的三个一组不同组合的“田”字形四元扩散偶上测定了四元系等温四面体, 这对于研究四元系相平衡是十分有效的方法。本工作旨在构思一种新型四元扩散偶, 将三元扩散偶组元数扩展到四元, 考察四组元在扩散后的浓度分布状态, 建立起多元扩散偶中的相区分布与相图中的平衡相之间的对应关系。

1 实验方法

1.1 四元扩散偶试样的制备

制备四元扩散偶试样的原料分别选用以下几种: 纯钼(99.95%)、电解镍(99.95%)、电解钴(99.95%)和纯铁(99.34%)。用线切割机分别将它们切割成小矩形块, 研磨平整后, 在丙酮溶液中进行超声波清洗, 经仔细清洗干净并干燥后, 供制备四元扩散偶试样用。

为了制备出包容大量相平衡信息的完好四元扩散偶试样, 关键在于保证试样中各组元接触界面要有利于中间相扩散层的生长。因此, 在试样进行高温扩散退火时, 应尽力避免四组元因线膨胀系数的差异引起的界面不协调位移。显然, 一旦界面处发生不协调位移, 则不能保证界面的良好接触。

钼、铁、镍和钴的膨胀系数列于附表。考虑钼的膨胀系数与其它组元差异较大, 铁、镍、钴组元间差异较小, 则采取二次迭加退火方式完成四元扩散偶试样的制备。

将 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶试样设计成如图 2 所示的形状。如图 2(a)所示, 首先将平行装配的 Fe-Ni-Co 三元扩散偶试样密封于真空度为 1.33×10^{-2} Pa 的石英管内, 在 1000 ℃保温 200h, 完成一次扩散退火。为了防止四元扩散偶中原子间互扩散时的相互干扰, 避免原子优先沿各组元表面扩散引起第四组元进入相

互独立的两个三元扩散区, 在一次退火完毕之后, 将 Fe-Ni-Co 三元扩散偶试样的六个面上均磨去深度约 0.5 mm 的干扰层, 随后借助 KYKY-1000B 型扫描电镜在试样表面进行能谱成分分析, 确认干扰层去除后, 再将钼块按图 2(b)所示的方式装配成四元扩散偶试样。然后按上述相同的方法将试样重新密封于真空石英管内, 在 1200 ℃保温 400h 之后迅速击碎石英管, 水淬至室温, 完成二次扩散退火。这就相当于在一个 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶中制备出了 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 两个三元扩散偶。

1.2 金相观察

将制备好的四元扩散偶试样沿垂直于扩散

附表 钼、铁、镍和钴的膨胀系数^[25]

温度 /℃	膨胀系数/ 10^{-6} K^{-1}			
	Mo	Fe	Ni	Co
100	5.2	12.2	13.3	12.3
200	—	12.9	13.9	13.1
300	—	—	14.4	13.6
400	—	13.8	14.8	14.0
500	5.7	—	15.2	—
600	—	14.5	—	—
800	—	14.6	—	—
900	—	—	16.3	—
1 000	5.75	—	—	—
1 500	6.51	—	—	—

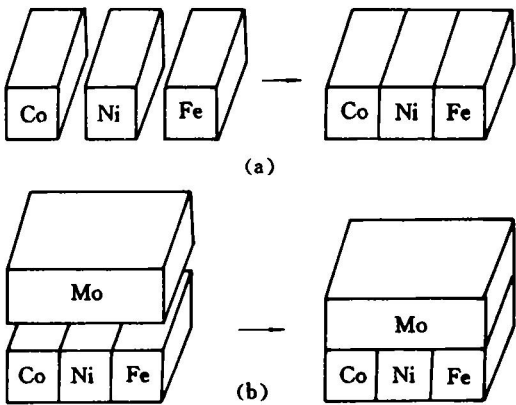


图 2 四元扩散偶试样装配图

界面的方向, 经过研磨和抛光后, 使用铁氰化钾和氢氧化钾混合水溶液蚀刻试样, 然后使用 NEOPHOT-21 型光学金相显微镜进行相区观察并拍摄相区形貌。

1.3 电子探针微区成分分析

微区成分分析是在 CAMEBAX-MICRO 型电子探针仪上完成的。首先分析试样中各组元的浓度分布状态, 其后沿垂直于相界面的方向测定出各相的平衡成分, 将测试结果表示在最后构成的两个三元相图等温截面上。

2 结果和讨论

2.1 四元扩散偶的相区分布

图3和图4分别是 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶在 1 200 ℃退火 400 h 的金相照片和相区分布示意图。

图3和图4表明: 在 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶中共存在七个相区, 它们是 *bcc* (Mo)、*bcc* (Fe) 和 *fcc* 三个固溶体相、 μ -Fe₇Mo₈、 μ -Co₇Mo₈ 和 δ -MoNi 三个中间相以及一个三元化合物 *P* 相。其中 *P* 相为尚有争议的三元化合物^[26], 本实验结果已确认 *P* 相的存在, 有关该部分的工作在后文(Ⅱ)中详述。

2.2 各组元在四元扩散偶中的浓度分布

根据图4的相区分布情况可定性判断, 以 *C-C* 线为界, 在 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶中包

含了两个既相互联系又彼此独立的 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元扩散偶。为了进一步证实这一点, 还需经电子探针微区成分分析, 定量考察四组元在试样中的分布状况, 即考察在两个假定彼此无关的三元扩散偶中有无第四组元在扩散退火过程中进入了三元扩散区。

借助电子探针仪在试样上沿如图4所示的 *A-A*、*B-B*、*C-C* 和 *D-D* 方向, 逐点分析钼、铁、镍和钴四元素的浓度分布情况, 将测定的结果表示在如图5所示的浓度-距离关系图中。由于沿 *A-A* 线测点途经纯镍区时浓度随距离的变化甚小, 所以在图5(a)中相对应区域被处理为变步长测点; 同理, 在图5(c)和(d)中, 在远离相界处的区域也作了相应处理。图5(a)中的距离坐标取自图4中的 *A-A* 方向, 从左至右 *A-A* 线依次穿越 *fcc* 连续固溶体的钴、镍、铁扩散区。在距离轴左端, 钴浓度随距离变化单调衰减为零, 而镍的浓度则单调上升, 当镍浓度达 100% 时, 在中心区约 3 000 μm 内镍浓度恒定, 且以纯镍的形式存在; 此后, 镍浓度单调下降, 相应铁浓度则单调上升。上述表明, 在四元扩散偶的 Fe-Ni-Co 扩散区内, 钴和铁组元之间被纯镍区分隔开来, 钴与铁之间无互扩散影响。因此, 采用四元扩散偶测定相图时, 证实了在一个 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶中包含了两个彼此独立的 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元扩散偶, 因而可同时获得相应的两

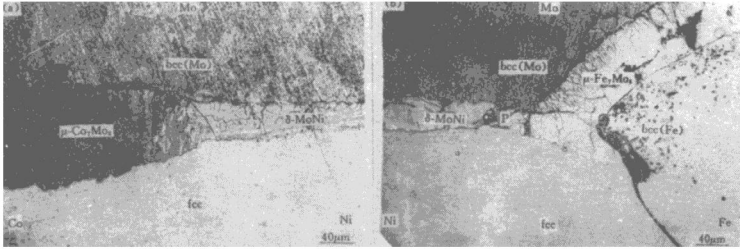


图3 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶在 1 200 ℃退火 400 h 的金相照片
(a)—Mo-Ni-Co 三元交汇处; (b)—Mo-Fe-Ni 三元交汇处

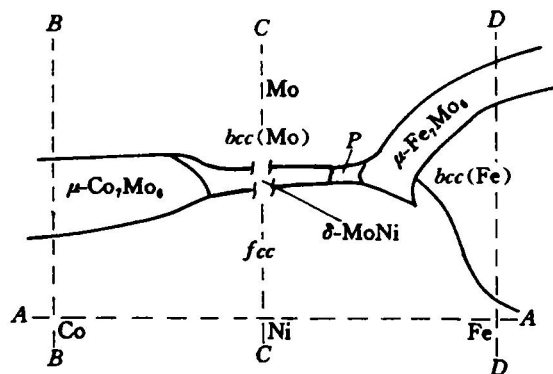


图4 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶
在 1200 °C 时的相区分布示意图

个等温截面。

图 5(b)、(c)和(d)中的距离轴分别对应图 4 中的 B-B、C-C 和 D-D 方向，它们的电子探针测点轨迹均垂直于纯 Mo-Co、Mo-Ni 和

Mo-Fe 二元界面。因此，由浓度发生明显跳跃变化的区域可进一步反映出相界面处中间相扩散层的存在，它们分别是 Co_7Mo_6 、 MoNi 和 Fe_7Mo_6 相。

有关四组元在试样中浓度分布的进一步分析，作者在另文中采用多元样条函数处理后将给出详尽描述。

2.3 相平衡关系

四元扩散偶中处于相界局部平衡的各相区化学成分的测定，可利用电子探针沿垂直于相界面的方向由远及近外推至相界面处，便可得到若干对两相平衡结线；同理，在三相交汇处，可得到若干个三相平衡的共轭三角形。将四元扩散偶中的相区分布和平衡相界面成分测定与相图中的平衡结线和结三角形相对应，即可在一个四元扩散偶试样上同时获得两个完整的三元相图等温截面。

由此可知，将三元扩散偶扩展到四元扩散

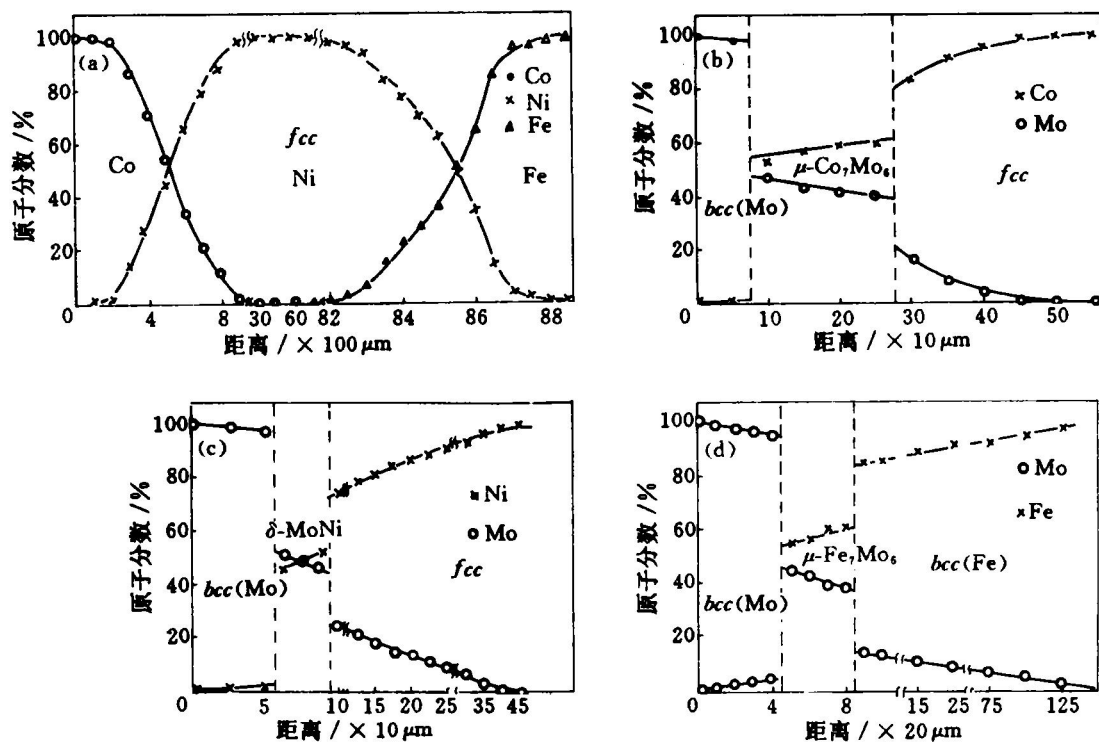


图5 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶在 1200 °C 退火 400 h 后
经电子探针测定的浓度-距离关系图

偶, 其测定三元系等温截面的效率提高一倍。依此推断, 从理论上讲, 若采用如图6所示的 N 组元扩散偶, 当 $N \geq 4$ 时, 即可同时获得 $2(N-3)$ 个等温截面。

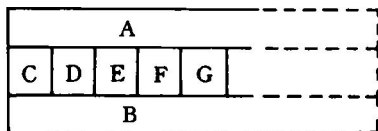


图6 多元扩散偶示意图

图7是测定的Mo-Fe-Ni和Mo-Ni-Co在1200℃时的两个共生的等温截面。将这两个

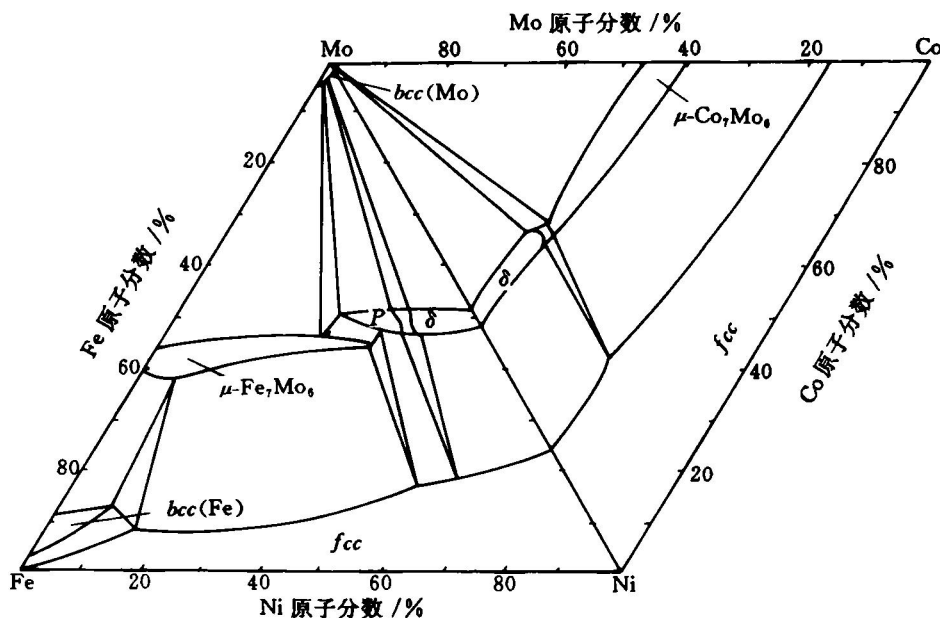


图7 Mo-Fe-Ni和Mo-Ni-Co三元系在1200℃时的等温截面

3 结论

(1) 建立了在一个四元扩散偶试样上同时测定两个三元系等温截面的相图研究方法, 为组元数扩展到大于四的多元扩散偶/电子探针技术提供了依据。

(2) 确定了Mo-Fe-Ni-Co四元扩散偶试样在1200℃经400h退火后所包含的全部平衡关系。在Mo-Fe-Ni等温截面中存在六个

等温截面表示在一个菱形四边形中, 有利于全面考察体系中各相区的成分范围和相互联系。在1200℃时, Mo-Fe-Ni三元系存在六个单相区: $bcc(Mo)$ 、 $\mu-Fe_7Mo_6$ 、 P 、 $\delta-MoNi$ 、 $bcc(Fe)$ 和 fcc , 五个三相区: $P + \mu-Fe_7Mo_6 + bcc(Mo)$ 、 $P + \delta-MoNi + bcc(Mo)$ 、 $P + \mu-Fe_7Mo_6 + fcc$ 、 $P + \delta-MoNi + fcc$ 和 $bcc(Fe) + \mu-Fe_7Mo_6 + fcc$; Mo-Ni-Co三元系存在四个单相区: $bcc(Mo)$ 、 $\delta-MoNi$ 、 $\mu-Co_7Mo_6$ 和 fcc , 两个三相区: $bcc(Mo) + \delta-MoNi + \mu-Co_7Mo_6$ 和 $bcc + \delta-MoNi + \mu-Co_7Mo_6$ 。

单相区和五个三相区; 在Mo-Ni-Co等温截面中存在四个单相区和两个三相区。

参考文献

- 1 Romig A D Jr. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987, 8 (4): 308.
- 2 Hasebe M, Nishizawa T. In: Carter G C (ed), Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics. NBS, 1978: 911.

- 3 Darken L S. Trans TMS-AIME, 1942, 150: 157.
- 4 Kirkaldy J S. Can J phys, 1958, 36: 917.
- 5 Kirkaldy J S, Brown L C. Can Metall Q, 1963, 2: 89.
- 6 Goldstein J I, ogilvie R E. Trans TMS-AIME, 1965, 233: 2083.
- 7 Hillert M *et al.* J Iron steel Inst, 1967, 205: 539.
- 8 Kirchner G *et al.* Pract Metallogr, 1971, 8: 641.
- 9 Kirkaldy J S *et al.* Metall Trans, 1973, 4(6): 1519.
- 10 Van Loo F J J *et al.* J Less-Common Metals, 1978, 57: 111.
- 11 Van Loo F J J *et al.* J Less-Common Metals, 1980, 72: 225.
- 12 Jin Z P. Scand J Metall, 1981, 10(6): 279.
- 13 Chuang Y C *et al.* J Less-Common Metals, 1986, 118: 7.
- 14 Jin Z P *et al.* Chin J Met Sci Technol, 1988, 4(4): 195.
- 15 Gan W P, Jin Z P. Chin J Met Sci Technol, 1989, 5(4): 289.
- 16 Gan W P, Jin Z P. J Less-Common Met, 1990, 160: 29.
- 17 Jin Z P, Gan W P. Mater Sci Eng, 1990, A124: 211.
- 18 Gan W P, Jin Z P. Chin J Met Sci Technol, 1990, 6(1): 57.
- 19 Xia C Q, Jin Z P. J Less-Common Metals, 1990, 162: 315.
- 20 甘卫平, 金展鹏. 中国有色金属学报, 1993, 3(3): 48.
- 21 Hao S M *et al.* Metall Trans, 1984, 15A(10): 1819.
- 22 Gan W P, Jin Z P. Chin J Met Sci Technol, 1992, 8(3): 181.
- 23 Zhao J C, Jin Z P *et al.* Scrip Metall, 1988, 22(12): 1815.
- 24 蒋 敏, 郝士明. 见: 第六届全国相图会议文集. 沈阳: 1990: 150.
- 25 Brandes E A, Brook G B. Smithells Metals Reference Book, 7th Edition. Cornwall: Hartnolls Ltd Bodmin, 1992: 14—3.
- 26 Raynor G V, Rivlin V G. International Met Revs, 1984, 29(5): 329.