

Mo-Ni-Co 三元扩散偶在变温条件下的亚稳关系^①

甘卫平 金展鹏

(中南工业大学)

摘 要

继测定 Mo-Ni-Co 三元系在 1 000℃ 等温截面后,采用同一个三元扩散偶试样,经 1 030℃ 扩散退火处理后,又测定了该温度时的一个亚稳等温截面。结果表明:三元扩散偶试样在有相变发生的温度区间迭加退火处理后, θ 中间相的相转变消长速率不同,反映出 θ 相的消失滞后于长大。

关键词: Mo-Ni-Co 相图 亚稳关系 扩散偶

Van Loo 等人^[1]配制了八个扩散偶试样和九个三元合金,并且测定了 Mo-Ni-Co 三元系在 1 100℃ 的等温截面。此后,甘卫平等人^[2]采用三元扩散偶/电子探针技术,测定了该系统在 1 000℃ 时的等温截面。

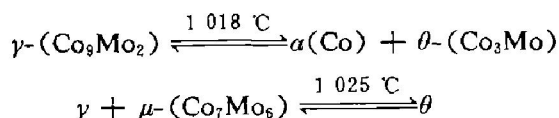
人们利用三元扩散偶/电子探针技术,在研究三元合金系相平衡关系、测定多元系中块状相变区和 Spinodal 分解型相图的溶混间隙等方面的研究工作十分活跃^[2-12]。目前,人们对扩散偶中的相区分布与热力学相平衡之间的关系已有较深入的研究和认识。然而,在改变环境条件时,对扩散偶中各相的演变过程和消长规律等问题没有给予充分考虑。本文旨在采用三元扩散偶/电子探针技术,选择有相变发生的特定温度区间,在改变扩散退火温度的条件下,研究扩散偶中相区分布的演变过程和非平衡相的消长行为。

1 实验方法

三元扩散偶试样的制备^[2],选用电解镍(99.9wt.-%)、电解钴(99.95wt.-%)和钼块

(99.9wt.-%)为端际,分别将它们切割成小矩形块,研磨平整后,在无水乙醇溶液中进行超声波清洗,然后装配成“品”字形试样。

Mo-Ni-Co 三元系在 1 000℃ 至 1 030℃ 范围内,Mo-Ni 二元系无相变发生^[13],Mo-Co 二元系则发生如下两个三相平衡反应^[14]:



为了考察在改变扩散退火温度时三元扩散偶中的相区变化过程,选择 1 000℃ 和 1 030℃ 两个不同的扩散退火温度。

扩散退火分两阶段进行。试样被封入真空度达 1.33×10^{-2} Pa 的石英管内,首先经 1 000℃ 保温 400 h 后,将试样淬入水中,完成第一阶段的退火^[2]。取经电子探针分析后的同一试样,以同样的方式在 1 030℃ 保温 500 h,随后水淬至室温,完成第二阶段的退火。

由金相观察鉴别出试样中的相分布。蚀刻的浸蚀剂首先使用铁氰化钾和氢氧化钾混合水溶液,然后使用双氧水和氢氟酸混合水溶液。各相区的微区成分测定在 CAMEBAX-MICRO 型电子探针仪上完成。

① 于 1992 年 9 月 1 日收到

2 实验结果和讨论

2.1 三元扩散偶相区分布

在 1 000 °C 时^[2], 三元扩散偶试样在 Mo-Ni 侧仅存在一扩散层, Mo-Co 侧有两层扩散层, 它们分别对应于 δ -(Ni,Co)Mo、 μ 和 θ 中间相。Mo-Ni-Co 三元系在 1 000 °C 时存在五个单相区: δ 、 μ 、 θ 、 fcc 和 bcc (Mo)。

图 1 和图 2 分别是 Mo-Ni-Co 三元扩散偶在 1 030 °C 时的金相显微组织和相区分布示意图。在此温度下, Mo-Ni 侧仍只有 δ 相扩散层, 但在 Mo-Co 侧有三个扩散层, 除 1 000 °C 时存在的 μ 和 θ 相两层外, 在富钴侧靠近 θ 相的边界

处还出现了 γ -(Co,Ni)₃Mo₂ 新扩散层。由图 2 可知, Mo-Ni-Co 三元系在 1 030 °C 时同时存在 δ 、 μ 、 θ 、 γ 、 fcc 和 bcc (Mo) 六个单相区。

2.2 θ 中间相的演变

从 1 000 °C 至 1 030 °C, 体系会发生 α (Co)+ θ → γ 和 θ → γ + μ 两个三相平衡反应^[14]。反应的结果应该是: 试样在 1 030 °C 扩散退火后, 在 Mo-Co 侧只存在 μ 和 γ 两个中间相, 在 1 000 °C 时形成的 θ 旧相扩散层将完全消失, 新的 γ 相则取而代之。事实上, θ 相在 1030 °C 扩散 500 h 后仍没有完全消失, 而新的平衡相 γ 扩散层已形成, 并向 θ 相中扩展。

显然在 1030 °C 时, 试样经 500 h 扩散退火还不足使 θ 旧相完全消失, 此时的 θ 相在热力

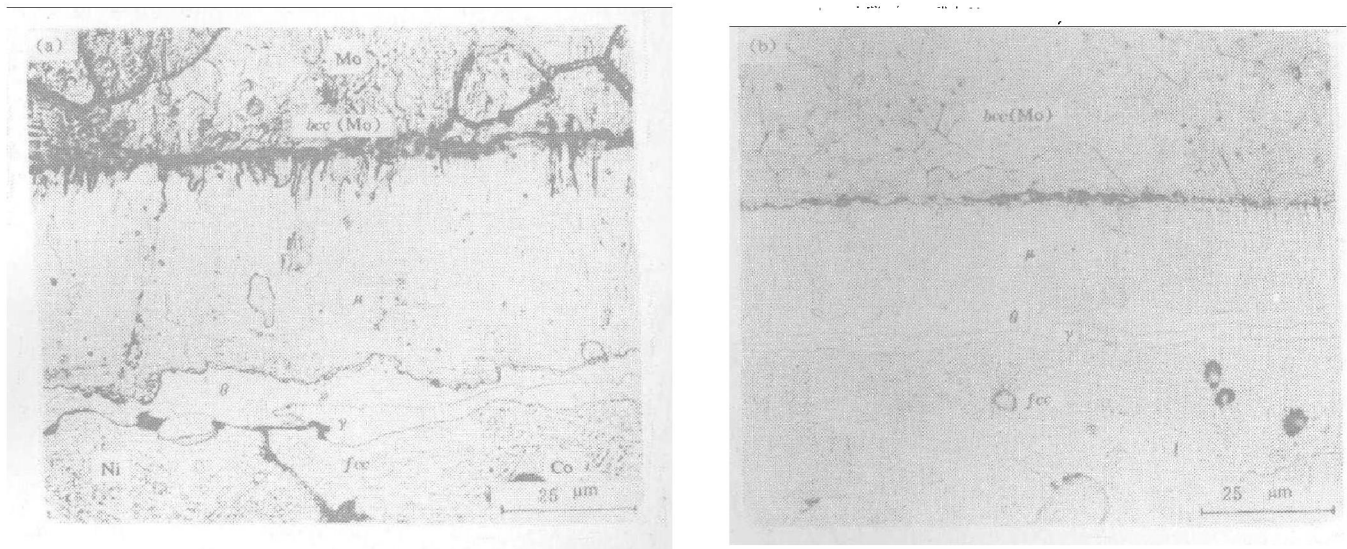


图 1 Mo-Ni-Co 三元扩散偶在 1 030 °C 退火后的金相照片

(a)—Mo-Ni-Co 三元交汇处扩散层; (b)—Mo-Co 二元侧扩散层

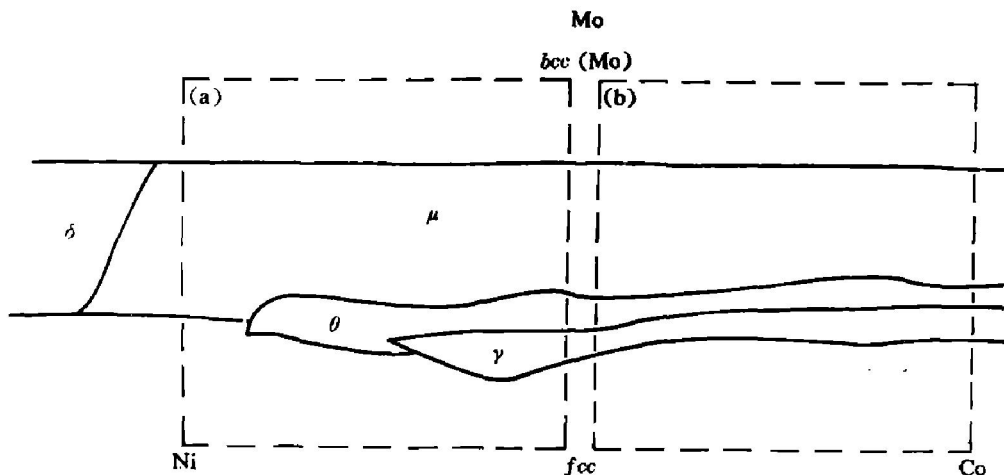


图 2 Mo-Ni-Co 三元扩散偶 1 030 °C 时的相区分布示意图

学上处于亚稳平衡状态。这意味着 θ 亚稳相在不同温度迭加退火后,其长大和消失的速率并不是等同的,表明 θ 相的消失滞后于长大。

图1(b)表示1030℃时Mo-Co侧从上至下的三层扩散层依次为 μ 、 θ 和 γ 中间相,它们的总平均厚度为50 μm ,说明扩散层随扩散时间的延长而增厚,由于两阶段扩散退火的温度不同,因此扩散层长大速率并不严格遵循抛物线规律。

2.3 亚稳相关系

经电子探针微区成分测定后,构筑了Mo-Ni-Co三元系在1030℃时的含部分亚稳区等温截面(图3)。与1100℃^[1]的平衡相关系的不同之处在于多了一个 θ 亚稳单相区、两个亚稳三相平衡($\gamma + fcc + \theta$ 和 $\mu + \theta + fcc$)和三个亚稳两相区平衡($\theta + \mu$ 、 $\theta + \gamma$ 和 $\theta + fcc$),因而,由此构成的1030℃等温截面包含了上述亚稳态平衡相关系。

在1000℃和1030℃时,镍在 θ 相中的最大溶解度分别为29.14at.-%和25.17at.-%, θ 相在1030℃时比在1000℃时溶解的镍少,表明1030℃时构成的 $\theta + \mu + fcc$ 三相区相对于1000℃而言整体向Mo-Co侧移动。这一趋势预示:随扩散时间延长, θ 亚稳相中的含镍量逐渐下降,达到热力学平衡态时, θ 亚稳相将最终消失。在1030℃时,镍在 γ 相中的最大溶解度为10.22at.-%,比1100℃^[1]时确定的最大溶解度(约17.0at.-%)要小许多,其中一个原因可能是 γ 相与相邻的相仍处于亚稳平衡状态而成分尚未达完全平衡。

2.4 平衡相关系

体系中除 θ 和 γ 相在1000℃至1030℃迭加退火时要经历 θ 旧相消失, γ 新相形成的演变而未达到平衡状态外,应当认为与 θ 和 γ 相无关且不发生相变的其余相(δ 、 μ 、 $bcc(\text{Mo})$ 和 fcc)是达到平衡状态的。换句话说,与 θ 和 γ 相不发

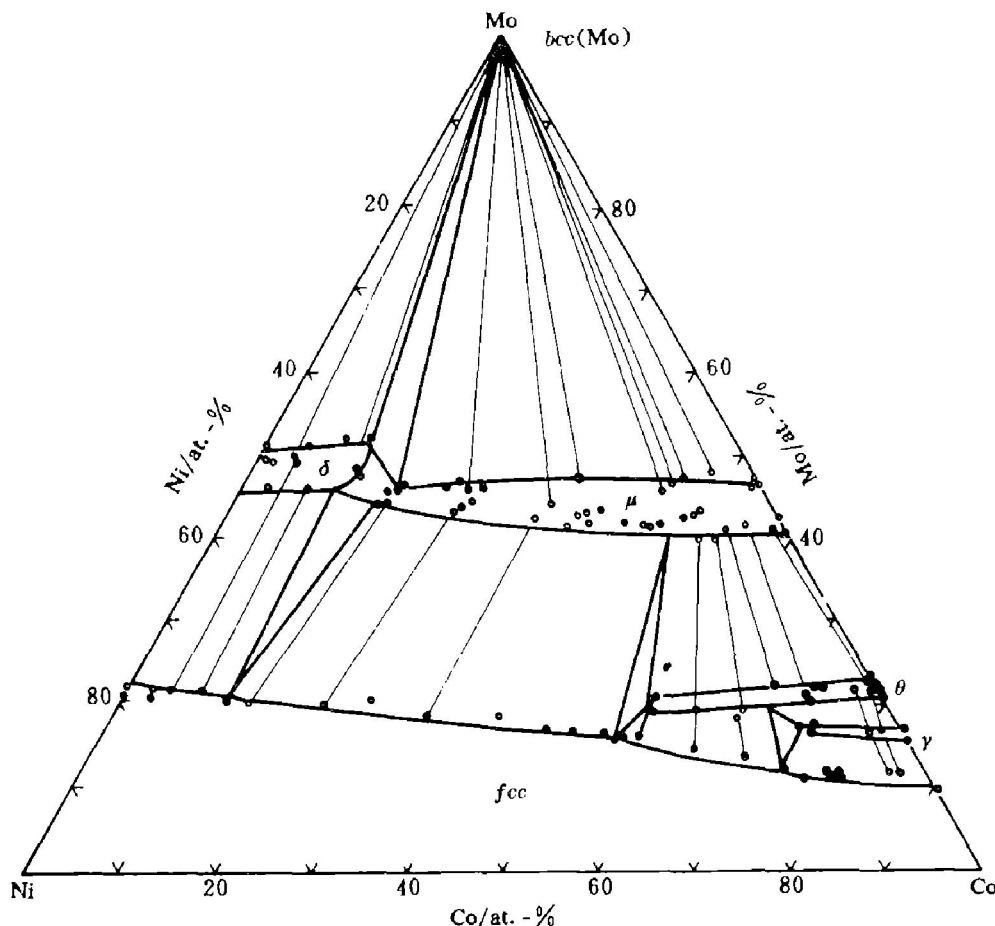


图3 Mo-Ni-Co三元系在1030℃时含部分亚稳区的等温截面

生关系的两个三相区($\delta + \mu + bcc(\text{Mo})$ 和 $\delta + \mu + fcc$)和三个两相区($\delta + bcc(\text{Mo})$ 、 $bcc(\text{Mo}) + \mu$ 和 $\delta + fcc$)是稳定存在的。因而 Mo-Ni-Co 三元系在 1 030 °C 的亚稳态等温截面中包含了该系统的部分平衡相关系。

在 1 030 °C 时,钴在 δ 相中的最大溶解度为 11.50at.-%,而镍在 μ 相中的最大溶解度为 41.29at.-%,与 Van Loo^[1]在 1 100 °C 的情形大致相符。与文献 [2] 1 000 °C 时的 δ 和 μ 相的成分范围比较,1 030 °C 时的 μ 相区增大, δ 相区减小,并且钼在图 3 Mo-Ni 二元侧 fcc 相中的最大溶解度稍有增高,即 fcc 单相区稍有增大。在 1 000 °C 和 1 030 °C 时,钴和镍在 $bcc(\text{Mo})$ 相中的溶解度均很小,两组元总和小于 1.5at.-%。

3 结 论

(1) 同一个 Mo-Ni-Co 三元扩散偶试样经过 1 000 °C 和 1 030 °C 两次迭加退火分别达 400 和 500 h 后, θ 中间相转变不完全,仍以亚稳定状态存在,其消失速率滞后于长大;

(2) 确定了与 θ 亚稳相有关的亚稳相区:一个 θ 亚稳单相区,两个亚稳三相区($\gamma + fcc + \theta$ 和 $\mu + \theta + fcc$),三个亚稳两相区($\theta + \mu$ 、 $\theta + \gamma$ 和 $\theta + fcc$);

(3) 确定了在变温条件下与相变无关的 μ 、

δ 、 fcc 和 $bcc(\text{Mo})$ 相的溶解度范围。

参考文献

- 1 Van Loo F J J, Bastin G F, Vrolijk J W G A, Hendriks J J M. J. Less-com. Met., 1980, 72: 225-230.
- 2 Gan W P, Jin Z P. J. Less-Com. Met., 1990, 160: 29-33.
- 3 Hasebe M, Nishizawa T. in: Carter GC(Ed), Applications of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics. NBS Special Publication, 1977. 911-954.
- 4 Jin Z P. Scand J Metall, 1981, 10 (6): 279-287.
- 5 金展鹏. 中南矿业学院学报, 1984, (1): 27-35.
- 6 Chuang Y C, Wu C H, Chang Y C, J. Less-Com. Met., 1986, 118(1): 7-20.
- 7 Jin Z P, Qiu C A, Gan W P. Chin J Met Sci Technol, 1988, 4 (4): 195-200.
- 8 Qiu C A, Jin Z P, Huang P Y. Z Metallkd., 1988, 79 (11): 708-711.
- 9 Gan W P, Jin Z P. Chin J Met Sci Technol, 1989, 5(4), 289-291.
- 10 Gan W P, Jin Z P. Chin J Met Sci Technol, 1990, 6(1): 57-60.
- 11 Jin Z P, Gan W P. Mater Sci Eng, 1990, A124: 211-213.
- 12 Gan W P, Jin Z P. Chin J Met Sci Technol, 1992, 8(3): 181-184.
- 13 Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams, V. 2, Ohio, Amer Soc Met, 1986. 1611.
- 14 Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams, V. 1, Ohio, Amer Soc Met, 1986. 779.