

Fe-Co-Nb三元系相图的1173 K等温截面

周果君 刘华山 刘立斌 金展鹏

(中南大学材料科学与工程学院 长沙 410083)

摘 要 根据扩散偶局部平衡原理, 用电子探针微区成分分析, 测定了 Fe-Co-Nb 三元系 1173 K 的等温截面相图. 结果表明, Fe-Co-Nb 三元扩散偶在 1173 K 时生成 Fe_7Nb_6 、 Fe_2Nb 和 Co_7Nb_6 、 Co_3Nb 、 Co_2Nb 五种中间化合物. Fe_7Nb_6 与 Co_7Nb_6 形成连续固溶体 $(Fe,Co)_7Nb_6$. Fe-Co-Nb 三元系的 1173 K 等温截面由 $\alpha Fe + \alpha Co + Co_3Nb$, $\alpha Fe + Co_3Nb + Co_2Nb$, $\alpha Fe + Fe_2Nb + Co_2Nb$, $Fe_2Nb + Co_2Nb + (Fe,Co)_7Nb_6$ 四个三相区组成, 没有发现三元化合物.

关键词 材料科学基础学科, Fe-Co-Nb, 扩散偶, 等温截面, 相图

分类号 TG113

文章编号 1005-3093(2008)01-0042-04

The isothermal section of Fe-Co-Nb ternary system at 1173 K

ZHOU Guojun LIU Huashan LIU Libin JIN Zhanpeng*

(School of Materials Science and Engineering, Central-South University, Changsha 410083)

Manuscript received March 12, 2007, in revised form August 17, 2007.

* To whom correspondence should be address, Tel:(0731) 8877732, E-mail: jin@mail.csu.edu.cn

ABSTRACT The isothermal section of Fe-Co-Nb ternary system at 1173 K was determined by means of the diffusion triple and electron microprobe analysis. The results indicate that there are five binary intermetallic phases of Fe_7Nb_6 , Fe_2Nb , Co_7Nb_6 , Co_3Nb and Co_2Nb in Fe-Co-Nb ternary system at 1173 K. Fe_7Nb_6 and Co_7Nb_6 formed into a continuous solid solution $(Fe,Co)_7Nb_6$. Four three-phase regions of $\alpha Fe + \alpha Co + Co_3Nb$, $\alpha Fe + Co_3Nb + Co_2Nb$, $\alpha Fe + Fe_2Nb + Co_2Nb$, $Fe_2Nb + Co_2Nb + (Fe,Co)_7Nb_6$ exist in the isothermal section. No ternary compound is observed.

KEY WORDS foundational discipline in materials science, Fe-Co-Nb, diffusion triple, isothermal section, phase diagram

Fe-Co 基合金材料是一种性能良好的软磁材料^[1-4], 但是其脆化不利于应用. 为了降低其脆化, 将 V、Cr、Ni、Nb 等合金元素添加进去. 这些合金元素一方面与 Fe-Co 合金中的杂质反应改善了合金的软磁性能; 另一方面与 Co 形成 Co_3X 局部无序区, 从而提高了 FeCo-X 系合金的延伸率^[5]. 同时, Fe-Co 合金中加入 Nb 形成 C-N 化合物, 细化晶粒, 可提高 Fe-Co 合金的力学性能^[6].

Toffolon 和 Servant^[7] 对 Fe-Nb 二元相图做过热力学计算, 发现 Fe-Nb 二元系存在 Fe_2Nb 和 Fe_7Nb_6 二个中间化合物, 其中 Fe_7Nb_6 的成分还不确定, Zelaya 等^[8] 将其命名为 $Nb_{19}Fe_{21}$. Ohnuma 等^[9] 的实验和热力学优化结果表明, Fe-Co 二元系有一个非常尖的 α/γ 相界, 没有任何中间化合物. Hari Kumar

等^[10] 对 Co-Nb 二元系重新进行了完整优化评估, 发现该二元系在 1173 K 温度下有 3 种中间化合物: Co_3Nb 、 Co_2Nb 和 Co_7Nb_6 . 对于 Fe-Co-Nb 三元系相图, Panteleimonov^[11] 只研究了 1273 K 温度等温截面. 本文采用扩散偶技术和电子探针微区成分分析方法确定 Fe-Co-Nb 三元系 1173 K 的等温截面.

1 实验方法

实验用原材料: 纯 Fe 块 (99.99%)(质量分数, 下同)、纯 Co 块 (99.9%) 和纯 Nb 块 (99.5%), 用扩散偶技术^[12] 制备 Fe-Co-Nb 三元扩散偶样品.

先制作 Fe-Co 二元扩散偶: 在 GLEEBLE-1500 型热模拟机上将 Fe 块和 Co 块压焊, 在 1173 K 温度以 4 MPa 压力扩散焊接 10 min(用氩气流保护), 冷却至室温. 再将制备好的 Fe-Co 二元扩散偶与纯 Nb 块在 1173 K 和 3 MPa 压力下扩散焊接 10 min(用氩气流加以保护), 冷却至室温. 最后将制备好的 Fe-Co-Nb 三元扩散偶样品密封在抽真空后充氩气的石

英管中,放入管式热处理炉中在 1173 K \pm 2 K 下退火 1440 h,然后水冷到室温.

用电子探针 (JXA-8800R, Japan, Electron Optics Ltd., Tokyo) 分析扩散偶样品的微区成分.

2 结果与讨论

根据图 1 并对照表 1 中的电子探针成分分析数据,Fe-Co-Nb 三元扩散偶在 1173 K 形成了 5 个扩

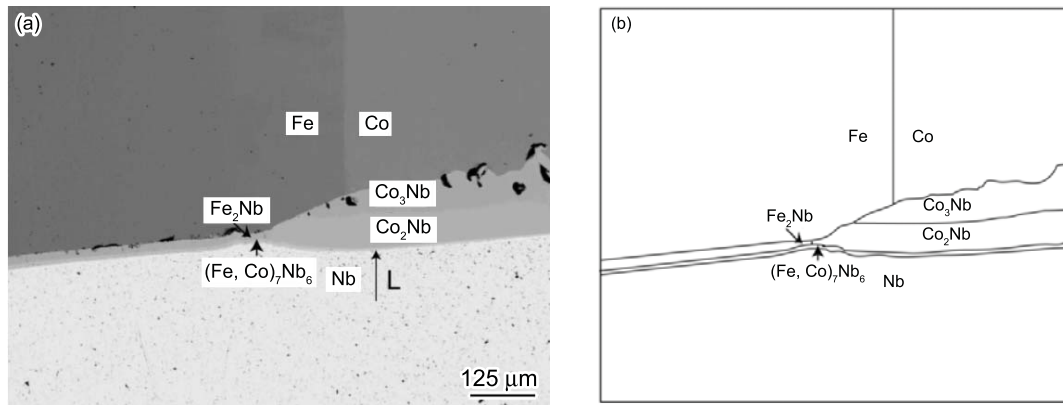


图 1 1173 K 时 Fe-Co-Nb 三元扩散偶的背散射照片 (a) 和相区分布 (b)

Fig.1 Back-scattered electron images (a) and schematic diagram of Fe-Co-Nb diffusion triple at 1173 K (b)

表 1 EPMA 测定 1173K 时 Fe-Co-Nb 扩散偶的结线数据 (摩尔分数)

Table 1 Equilibrium data determined by EPMA in the Fe-Co-Nb system at 1173K (mol fraction)

Nb/(Fe,Co) ₇ Nb ₆						Co ₂ Nb/(Fe,Co) ₇ Nb ₆					
Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe
0.012	0.961	0.027	0.098	0.494	0.408	0.668	0.310	0.022	0.527	0.471	0.002
0.006	0.959	0.035	0.065	0.491	0.444	0.638	0.307	0.055	0.504	0.469	0.027
0.017	0.960	0.023	0.403	0.491	0.106	0.597	0.304	0.099	0.448	0.462	0.090
0.015	0.961	0.024	0.178	0.493	0.329	0.535	0.301	0.164	0.351	0.458	0.191
0.008	0.984	0.008	0.499	0.483	0.018	Co ₂ Nb/ α Fe					
0.011	0.973	0.016	0.473	0.481	0.046	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe
Fe ₂ Nb/(Fe,Co) ₇ Nb ₆						0.565	0.272	0.163	0.534	0.022	0.444
Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe	0.599	0.271	0.130	0.548	0.025	0.427
0.005	0.337	0.658	0.006	0.469	0.525	0.532	0.271	0.197	0.462	0.038	0.500
0.012	0.339	0.649	0.008	0.477	0.515	Co ₃ Nb/Co ₂ Nb					
0.032	0.341	0.627	0.015	0.479	0.506	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe
0.058	0.347	0.595	0.057	0.479	0.464	0.727	0.251	0.022	0.695	0.270	0.035
0.116	0.345	0.539	0.125	0.477	0.398	0.742	0.252	0.006	0.718	0.271	0.011
α Fe/Fe ₂ Nb						α Fe/Co ₃ Nb					
Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe
0.114	0.018	0.868	0.072	0.271	0.657	0.601	0.018	0.381	0.696	0.251	0.053
0.072	0.016	0.912	0.033	0.272	0.695	0.582	0.020	0.398	0.690	0.251	0.059
0.013	0.017	0.970	0.009	0.268	0.723	Co ₃ Nb/ α Co					
0.029	0.016	0.955	0.013	0.276	0.711	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe
0.162	0.032	0.806	0.091	0.270	0.639	0.735	0.249	0.016	0.951	0.021	0.028
0.235	0.029	0.736	0.106	0.272	0.622	0.721	0.251	0.028	0.943	0.019	0.038
α Fe/ α Co						Fe ₂ Nb/Co ₂ Nb					
Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe	Co	Nb	Fe
0.646	0.013	0.341	0.743	0.012	0.245	0.138	0.310	0.552	0.489	0.296	0.215

散层: 在 Fe-Nb 的分界处为 Fe_7Nb_6 和 Fe_2Nb 中间化合物扩散层, 在 Co-Nb 分界处为 Co_7Nb_6 , Co_2Nb 和 Co_3Nb 三个中间化合物扩散层. 该三元扩散偶所生成的化合物相与 Co-Nb^[13], Fe-Nb^[14] 以及 Fe-Co^[9] 二元相图吻合, 没有发现三元化合物.

电子探针微区成分分析结果(表 1)表明, 中间化合物 Fe_2Nb 和 Co_2Nb 都具有一定的固溶度范围: 26.8%–34.7%Nb, 27.0%–31.0%Nb. Co_3Nb 几乎为线性化合物. Co 在 Fe_2Nb 化合物中的溶解度大约为 13.8%Co, Fe 在 Co_2Nb 、 Co_3Nb 化合物中的溶解度分别大约为 21.5%Fe、5.9%Fe. 值得注意的是中间化合物 Fe_7Nb_6 与 Co_7Nb_6 晶体结构相同^[13,14], Fe_7Nb_6 与 Co_7Nb_6 是有一定固溶度范围的化合物并形成连续固溶体, 可将其表示为 $(\text{Fe},\text{Co})_7\text{Nb}_6$ ^[11].

根据图 1a 中沿垂直相界 L 方向进行微区成分分析, 得到一成分-距离曲线图(图 2), 并从相界两边外推至相界得到局部平衡的相成分, 即共轭线成分.

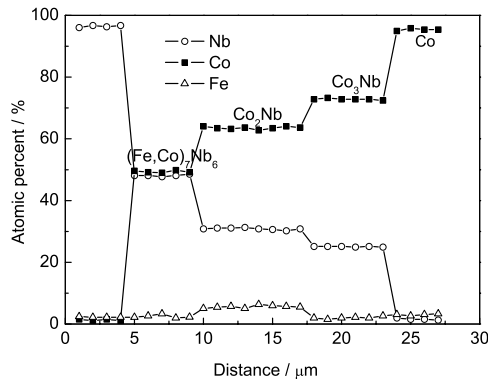


图 2 成分-距离曲线图

Fig.2 Composition-distance curve diagram

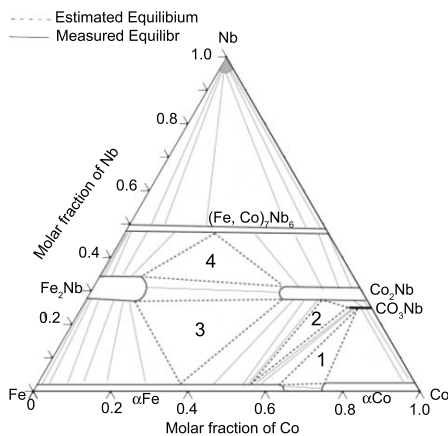


图 3 Fe-Co-Nb 三元系 1173 K 等温截面

Fig.3 The isothermal section of the Fe-Co-Nb ternary system at 1173 K

采用同样的方法, 在扩散偶中可测得所需要的一系列共轭线成分, 这就是平衡两相的结线端点成分. 因为扩散偶中存在两个方向的浓度梯度, 样品中只存在单相区, 不存在两相、三相混合区. 三相平衡的结三角用虚线表示. 对列表 1 中的数据 and 图 1, 得到 Fe-Co-Nb 三元系 1173K 等温截面(图 3). 可以看出, Fe-Co-Nb 三元系 1173 K 等温截面存在 7 个单相区, 9 个二相区和 4 个三相区: $\alpha\text{Fe}+\alpha\text{Co}+\text{Co}_3\text{Nb}$, $\alpha\text{Fe}+\text{Co}_3\text{Nb}+\text{Co}_2\text{Nb}$, $\alpha\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{Nb}+\text{Co}_2\text{Nb}$, $\text{Fe}_2\text{Nb}+\text{Co}_2\text{Nb}+(\text{Fe},\text{Co})_7\text{Nb}_6$.

3 结 论

采用扩散偶技术和电子探针微区成分分析方法测定了 Fe-Co-Nb 三元系 1173 K 等温截面, 得到了该三元系 1173 K 的相平衡关系图. 化合物 Fe_2Nb 、 Co_2Nb 都具有一定的固溶度范围, Co_3Nb 几乎为线性化合物. 具有一定固溶度范围的化合物 Fe_7Nb_6 与 Co_7Nb_6 形成连续固溶体 $(\text{Fe},\text{Co})_7\text{Nb}_6$. 该三元系 1173 K 等温截面存在 7 个单相区, 9 个两相区和 4 个三相区: $\alpha\text{Fe} + \alpha\text{Co} + \text{Co}_3\text{Nb}$, $\alpha\text{Fe} + \text{Co}_3\text{Nb} + \text{Co}_2\text{Nb}$, $\alpha\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{Nb} + \text{Co}_2\text{Nb}$, $\text{Fe}_2\text{Nb} + \text{Co}_2\text{Nb} + (\text{Fe},\text{Co})_7\text{Nb}_6$.

参 考 文 献

- 1 L.C.Zhang, M.Calin, F.Paturaud, J.Eckert, Deformation behavior and plastic instability of off-stoichiometric Co-Fe alloys, *Scripta Materialia*, **57**, 7(2007)
- 2 Z.M.Zeng, H.X.Wei, L.X.Jiang, G.X.Du, W.S.Zhan, X.F.Han, High magnetoresistance in Co-Fe-B-based double barrier magnetic tunnel junction, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **303**, 219(2006)
- 3 W.S.Sun, X.B.Liang, T.Kulik, Formation and magnetic properties of Co-Fe-based bulk metallic glasses with supercooled liquid region, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **299**, 492(2006)
- 4 T.G.Woodcock, R.Hermann, W.Loser, Development of a metastable phase diagram to describe solidification in undercooled Fe-Co melts, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **31**, 256(2007)
- 5 K.Kawahara, Effect of additive element on coldworkability in FeCo alloys, *J. Mater. Sci.*, **18**, 1709(1983)
- 6 R.T.Finger, G.Kozlowski, Study on magnetic properties and mechanical properties of Fe-Co soft magnetic materials, *J. Appl. Phys.*, **81**, 4110(1997)
- 7 C.Toffolon, C.Servant, Thermodynamic assessment of the Fe-Nb system, *Calphad*, **24**, 97(2000)
- 8 J.M.B.Zelaya, S.Gama, C.A.Ribeiro, G.Effenberg, Iron-niobium phase diagram, *Z.Metallkd.*, **84**, 160(1993)
- 9 I.Ohnuma, H.Enoki, O.Ikeda, R.Kainuma, H.Ohtani, B.Sundman, K.Ishida, Phase equilibria in the Fe-Co binary system, *Acta Materialia*, **50**, 379(2002)
- 10 K.C.Hari Kumar, I.Ansara, P.Wollants, L.Delaey, Thermodynamic optimisation of the Co-Nb system, *J. Alloys and Compds.*, **267**, 105(1998)

- 11 L.A.Panteleimonov, O.G.Burtseva, V.V.Zubenko, The physicochemical investigation of interaction of elements of group VIII, Alloyed with niobium, Moscow University Chemistry Bulletin, **37**, 71(1982)
- 12 Z.P.Jin, A study of the range of stability of σ -phase in some ternary system, Scand. J. Metall., **10**, 279(1981)
- 13 T.B.Massalski, H.Okamoto, P.R.Subramanian, L.Kacprzak, M.E.Kassner, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2, (USA, Materials Park, 1992) p.1211
- 14 T.B.Massalski, H.Okamoto, P.R.Subramanian, L.Kacprzak, M.E.Kassner, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2, (USA, Materials Park, 1992) p.1732