

四元扩散偶技术及其在相图研究中的应用

(I) Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元系

在 1200 °C 时的相平衡^①

甘卫平 曹平生

(中南工业大学材料系, 长沙 410083)

摘 要 采用一个 Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶试样, 测定了 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 在 1200 °C 时的两个三元系等温截面; 并借助金相显微镜、扫描电镜能谱仪以及电子探针, 确定了 Mo-Fe-Ni 三元系在 1200 °C 时三元合金中三元化合物 *P* 相的存在。该系统中存在 *bcc* (Mo)、 μ -Fe₇Mo₆、 δ -MoNi、*bcc* (Fe)、*fcc* 和 *P* 六个单相区; 在 Mo-Ni-Co 三元系中存在 *bcc* (Mo)、 δ -MoNi、 μ -Co₇Mo₆ 和 *fcc* 四个单相区。

关键词 Mo-Fe-Ni 相平衡 Mo-Ni-Co 相平衡 四元扩散偶

Mo-Fe-Ni 三元系相图的早期研究始于三十年代 Köster^[1]的工作, 他构造了该系统的初晶面投影图。五十年代, Das 等人^[2]首先发现了该系统在 1200 °C 时存在一个三元化合物 *P* 相 (Das 称为 τ_1 相), 但对 *P* 相的稳定范围尚不确定, 同时确定了该系统的部分相平衡关系。此后, Van Loo 等人^[3]采用扩散偶/电子探针技术并辅以一系列三元合金, 测定了 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元系在 1100 °C 时的相关关系, 也发现了三元化合物 *P* 相的存在, 但是与 *P* 相构成的相平衡关系与 Das 的工作大相径庭。上述 1100 °C 以上的相平衡研究工作由 Raynor 等人^[4]给出了详细评价。我们最近借助三元扩散偶/电子探针技术, 研究了 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元系在 1000 °C 时的相平衡^[5]和 1030 °C 时 Mo-Ni-Co 三元系的亚稳相关系^[6]。1000 °C 时, 在 Mo-Fe-Ni 三元系中没有发现三元化合物 *P* 相的存在, 这可能是在 1000 °C 和 1100 °C 之间发生了四相平衡反应所致。由于该系统所涉及的元素是高温合金的主要添加元素, 本研究的目的在于确定 Mo-Fe-

Ni 和 Mo-Ni-Co 三元系在 1200 °C 的中间相的溶解度范围, 进一步弄清楚各平衡相之间、特别是至今尚有争议的有关三元化合物 *P* 相之间的相平衡关系。

1 实验方法和结果

1.1 试样的制备

四元扩散偶/电子探针的相图测定方法在前文(I)中已有描述。为了进一步验证 Mo-Fe-Ni 三元系在 1200 °C 时 *P* 相的存在及确定其相平衡关系, 制备了如图 1 所示的八个可能与 *P* 相发生相关关系的三元合金。制备合金试样用的原材料见前文(I)。八个三元合金的化学成分和熔炼后试样的失重率列于表 1。

在高纯氩气氛下, 采用磁控非自耗电弧炉熔炼合金。合金均经反复熔炼三次, 熔炼前后用感量为 0.01 mg 的分析天平称重。将熔后的合金置于真空度为 1.33×10^{-2} Pa 的石英管内, 在 1200 °C 退火 98 h 后水淬至室温。

1.2 相鉴别

① 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-03-20

将合金试样和四元扩散偶试样制备成金相样品，侵蚀剂为铁氰化钾以及氢氧化钾水溶液。借助 Noephot-21 金相显微镜和 X-650 型扫描电镜对合金进行相鉴别和能谱分析。

图 2 为 Mo-Fe-Ni 系 1、2、3 和 6 号合金

表 1 Mo-Fe-Ni 三元合金化学成分
(原子分数)和失重率

试样号	成分/%			合金落入的相区	失重率/%
	Mo	Fe	Ni		
1	45	13	42	$P + \delta + fcc$	0.378
2	50	12	38	$P + \delta$	0.358
3	55	11	34	$P + \delta + bcc(Mo)$	0.442
4	50	16	34	P	0.341
5	40	17	43	$P + fcc$	0.448
6	40	20	40	$P + \mu + fcc$	0.764
7	48	20	32	$P + \mu$	0.157
8	59	20	21	$P + \mu + bcc(Mo)$	0.532

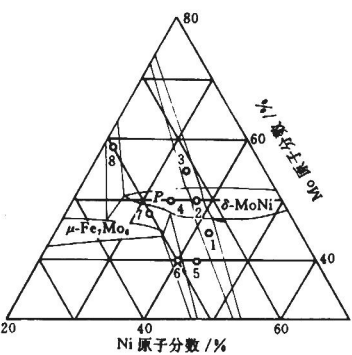


图 1 Mo-Fe-Ni 三元合金成分

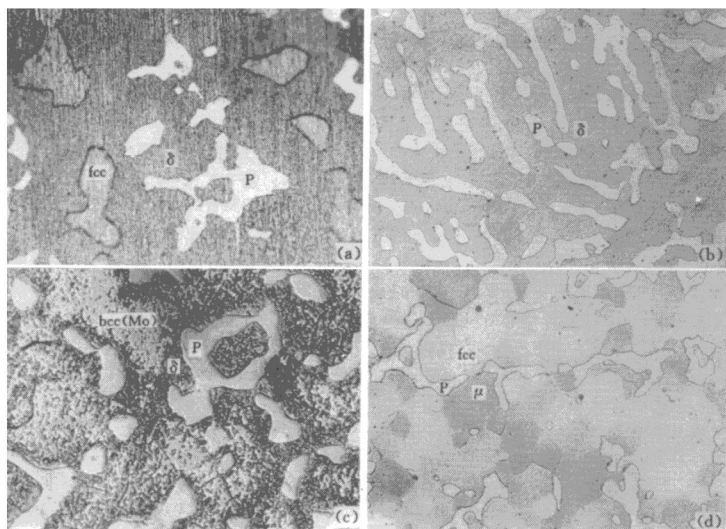


图 2 合金试样的金相显微组织(500 ×)

(a) — 1 号合金中的 P 、 δ 和 fcc 相；(b) — 2 号合金中的 P 和 δ 相；
(c) — 3 号合金中的 P 、 δ 和 $bcc(Mo)$ 相；(d) — 6 号合金中的 P 、 μ 和 fcc 相

试样的金相显微组织。图3为Mo-Fe-Ni-Co四元扩散偶试样Mo-Fe-Ni三元系中与P相发生相关关系的相区形貌。

图4为1号和4号试样中P相的扫描电镜SEM能谱分析图。

表2列出了Mo-Fe-Ni三元合金相观察和SEM能谱定性分析测定值。

由金相观察可知(如图2所示):1号试样

中存在白色骨骼状、灰色块状和棕色基体三个相,根据SEM能谱分析结果,它们分别对应于P、fcc和 δ 相;2号试样中存在白色骨骼状和棕色基体两个相,分别为P和 δ 相;3号试样存在白色骨骼状、白色弥散点状和棕色基体三个相,它们分别对应于P、bcc(Mo)和 δ 相;6号试样存在白色骨骼状、灰色块状和褐色块状三个相,它们分别是P、fcc和 μ 相。其余各试样中的金相观察以及SEM能谱分析结果见表2。

上述结果表明:Mo-Fe-Ni三元系在1200℃时确实存在三元化合物P相,由图3所示的相区形貌也证实了P相的存在。

1.3 电子探针相平衡成分测定

Mo-Fe-Ni-Co四元扩散偶试样中各平衡相的化学成分测定是在COMEBAX-MICRO型电子探针仪上完成的。表3为Mo-Fe-Ni和Mo-Ni-Co三元系在1200℃时的三相平衡的电子探针测定值。

图5为Mo-Fe-Ni三元系在1200℃时富铁角的等温截面,该截面清楚地表明了 μ -Fe₇Mo₆+bcc(Fe)+fcc三相平衡区。图6为

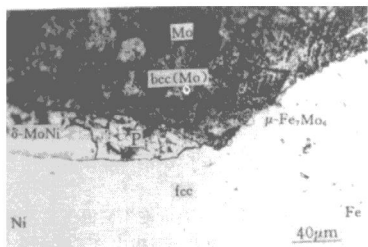


图3 与P相发生相关关系的相区形貌

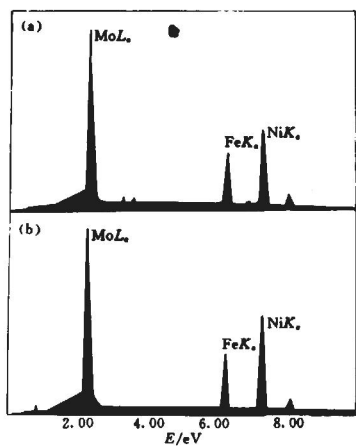


图4 P相的SEM能谱分析
(a)-1号合金;(b)-4号合金

表2 平衡相成分金相观察和SEM能谱分析测定值(原子分数%)

样号	平衡相	Mo	Fe	Ni
1	P	47.79	14.74	37.46
	δ	55.70	11.18	33.11
	fcc	18.90	22.51	68.59
2	P	45.51	13.13	41.37
	δ	58.04	10.81	31.16
3	P	56.79	14.91	28.30
	δ	54.58	11.32	33.89
4	bcc	94.33	2.28	3.39
	P	47.87	14.34	37.79
5	P	48.06	13.74	38.20
	fcc	16.93	24.62	58.24
6	P	45.37	15.63	39.00
	μ	44.16	18.17	37.67
7	fcc	19.57	27.98	52.46
	P	51.61	13.62	34.76
8	μ	47.33	18.32	34.35
	P	48.83	20.20	30.97
	μ	43.23	27.98	28.79
9	bcc	94.20	3.56	2.24
	bcc	94.20	3.56	2.24

表3 三相平衡电子探针测定值(原子分数)

序号	Mo	Fe	Ni	Mo	Fe	Ni	Mo	Fe	Ni	三相平衡
1	12.80	78.65	8.55	38.13	55.80	6.70	8.62	76.58	14.80	$bcc(Fe) + \mu-Fe_7Mo_6 + fcc$
2	48.46	28.82	25.72	96.75	2.37	0.88	51.03	22.38	26.59	$\mu-Fe_7Mo_6 + bcc(Mo) + P$
3	44.19	19.91	35.90	17.53	24.90	57.57	48.32	17.01	34.66	$\mu-Fe_7Mo_6 + fcc + P$
4	48.57	13.18	38.25	18.87	18.43	62.70	47.82	11.43	40.75	$P + fcc + \delta-MoNi$
5	52.12	10.78	37.10	98.12	0.72	1.16	52.71	12.32	34.97	$\delta-MoNi + bcc(Mo) + P$

序号	Mo	Ni	Co	Mo	Ni	Co	Mo	Ni	Co	三相平衡
1	24.04	57.76	18.20	45.91	34.49	19.60	46.07	33.60	18.33	$fcc + \mu-Co_7Mo_6 + \delta-MoNi$
2	99.00	0.60	0.40	47.46	31.68	20.86	50.81	33.05	16.14	$bcc(Mo) + \mu-Co_7Mo_6 + \delta-MoNi$

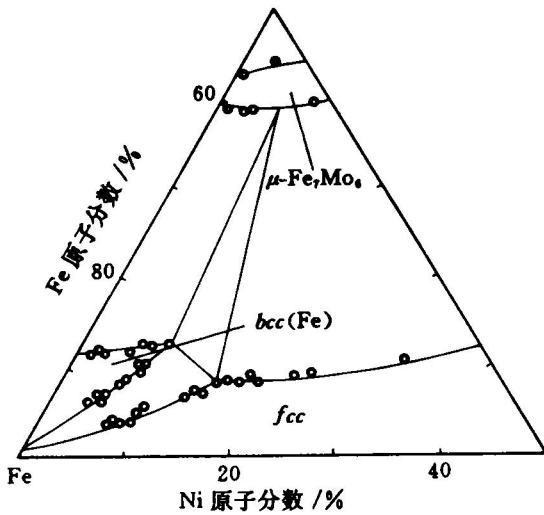


图5 富铁角等温截面

Mo-Fe-Ni-Co 四元扩散偶试样中同时测定的 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元系在 1200 °C 时的等温截面, 各平衡相的电子探针测定结果以及两相平衡结线均表示在该截面中。

2 讨论

2.1 Mo-Fe-Ni 三元系相平衡

早在 1934 年, Köster^[1]研究了 Mo-Fe-Ni 三元系的初晶面投影图。

Das 等人^[2]于 1952 年首先测试了该系统在 1200 °C 时的等温截面, 发现该温度下存在一个三元化合物 P 相, 但与 P 相构成相平衡关系的三相区仅有 $\mu + P + fcc$ 和 $P + \delta + fcc$,

并且 μ 、 δ 、 $bcc(Mo)$ 和 $bcc(Fe)$ 相的成分范围尚不确定。

Van Loo 等人^[3]于 1980 年测定了该系统在 1100 °C 的等温截面, 表明在 1100 °C 存在一成分范围很小的三元化合物 P 相, 其成分约为 $Fe_{11}Ni_{36}Mo_{53}$ 。

虽然 Das 和 Van Loo 在不同温度都发现了 P 相, 但是与他们与 P 相所构成的三相区却各不相同, Van Loo 确定的与 P 相相关的三个三相区分别是 $bcc(Mo) + P + \mu$ 、 $P + bcc(Mo) + \delta$ 和 $P + \mu + \delta$ 。两者差异的原因是 P 相的成分范围各不相同, 因此所构成的相平衡关系也不一样。

Raynor 等人^[4]对上述研究结果进行了详细评述, 但对低于 1100 °C 有关 P 相的研究未见报道。

最近, 我们的工作表明: 在 1000 °C^[5]时, 该系统未发现三元化合物 P 相, 因此, 可能的情况是在低于 1100 °C 以下时发生了 $P \rightarrow \mu + \delta + bcc(Mo)$ 的四相平衡反应。

如图 6 所示, Mo-Fe-Ni 三元系在 1200 °C 时存在 $bcc(Mo)$ 、 $bcc(Fe)$ 、 fcc 、 $\mu-Fe_7Mo_6$ 、 $\delta-MoNi$ 和 P 六个单相区, 与 Das^[2]在 1200 °C 和 Van Loo^[3]在 1100 °C 得到的结果相一致。三元化合物 P 相的溶解度(原子分数)范围为: Fe 12.32%~22.38%、Ni 26.59%~38.25% 和 Mo 47.88%~52.71%。Van Loo^[3]在 1100 °C 时测得 P 相的成分为 $Fe_{11}Ni_{36}Mo_{53}$, 其成分点基本上重叠在本工作的 P 相成分区。

表4比较了各文献有关相平衡的结果。由表4可知：在1100℃以上，尽管Das^[2]和Van Loo^[3]的结果与本工作关于单相区的结果一致，但是三者与P相发生相平衡关系的三相区各有差异。

首先，本工作和Das^[2]有关P相成分的位置都是介于μ和δ相之间，二者是吻合的，但与Van Loo^[3]的P相区是在μ相和δ相的一侧有差异；其次，本工作与P相所构成的三相区有四个：P+μ+bcc(Mo)、P+δ+bcc(Mo)、P+μ+fcc和P+δ+fcc，Das只确定了两个：P+μ+fcc和P+δ+fcc，而Van Loo是三个：P+μ+bcc(Mo)、P+δ+bcc(Mo)和P+μ+δ。

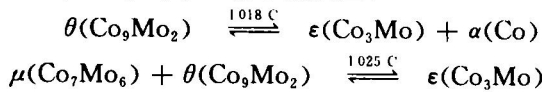
前文(I)中的Mo-Fe-Ni-Co四元扩散偶的相区接触对应原则和本工作配制的合金的金相观察结果以及SEM能谱分析均表明：P相与周边相区必然存在四个三相区。文献^[2, 3, 5]和本工作关于存在bcc(Fe)+μ+fcc的三相区是一致的。镍在bcc(Fe)中的最大溶解度为8.55%原子分数，见图5所示；铁和镍在bcc(Mo)中的最大溶解度分别为2.37%原子分数

和1.16%原子分数；镍在μ-Fe₇Mo₆相中的最大溶解度为35.90%原子分数；铁在δ-MoNi相中的最大溶解度为11.43%原子分数。

以上所述各相的溶解度范围与文献[3]在1100℃和文献[5]在1000℃时的结果变化趋势相一致。此外，bcc、μ-Fe₇Mo₆和δ-MoNi相在Mo-Fe、Mo-Ni二元轴上的溶解度范围与文献[3]和文献[5]的结果吻合很好。

2.2 Mo-Ni-Co三元系相平衡

Van Loo^[3]研究了Mo-Ni-Co在1100℃时的相关关系，认为存在bcc(Mo)、δ、μ、θ和fcc五个单相区，构成了bcc(Mo)+δ+μ、δ+μ+fcc和μ+θ+fcc三个三相区。此后，我们在同一个Mo-Ni-Co三元扩散偶上分别在不同温度退火后，研究了该系统在1000℃时^[5]的平衡相关关系和在1030℃^[6]时的亚稳相关关系。由于在1000℃与1100℃之间Mo-Co二元系^[7]发生了两个三相平衡反应：



因此，我们在1000℃和1030℃时与Van Loo在1100℃时所构成的相关关系是不同的。

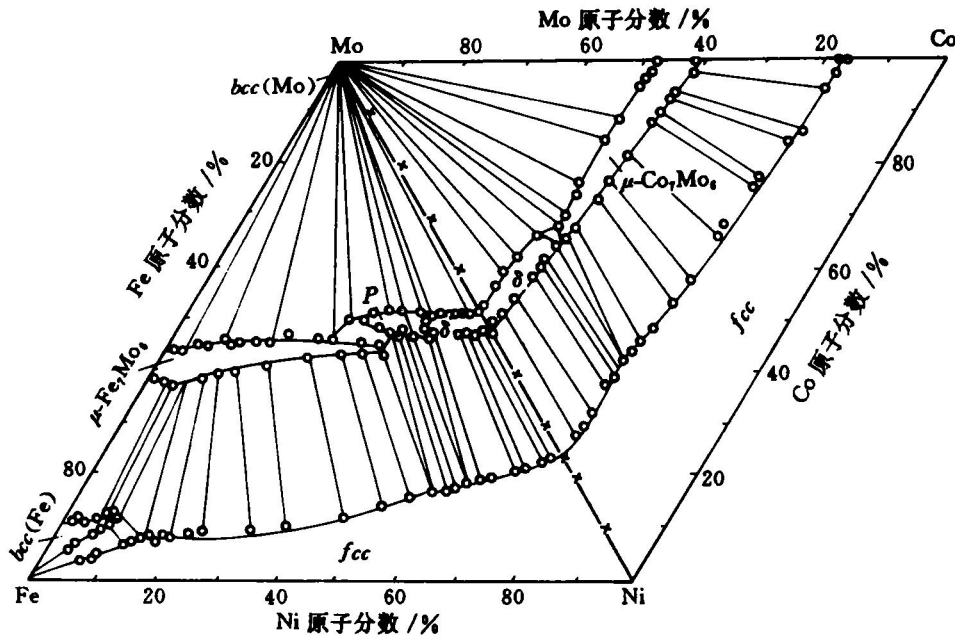


图6 Mo-Fe-Ni和Mo-Ni-Co三元系在1200℃时的等温截面

表4 Mo-Fe-Ni三元系相平衡结果比较

温度/℃	相数	单相区	三相区	引用文献
1200	6	$bcc(\text{Mo})$ 、 fcc 、 μ 、 δ 、 P 、 $bcc(\text{Fe})$	$bcc(\text{Fe}) + \mu + fcc$ 、 $P + \mu + fcc$ 、 $P + \delta + fcc$	[2]
1100	6	$bcc(\text{Mo})$ 、 fcc 、 μ 、 δ 、 P 、 $bcc(\text{Fe})$	$P + \mu + bcc(\text{Mo})$ 、 $P + \mu + \delta$ 、 $\mu + \delta + fcc$ 、 $P + \delta + bcc(\text{Mo})$ 、 $bcc(\text{Fe}) + fcc + \mu$	[3]
1000	5	$bcc(\text{Mo})$ 、 fcc 、 μ 、 δ 、 $bcc(\text{Fe})$	$bcc(\text{Mo}) + \mu + \delta$ 、 $\mu + \delta + fcc$ 、 $bcc(\text{Fe}) + \mu + fcc$	[5]
1200	6	$bcc(\text{Mo})$ 、 fcc 、 μ 、 δ 、 P 、 $bcc(\text{Fe})$	$P + \mu + bcc(\text{Mo})$ 、 $P + \mu + fcc$ 、 $P + \delta + fcc$ 、 $P + \delta + bcc(\text{Mo})$ 、 $bcc(\text{Fe}) + \mu + fcc$	本工作

又因为 Mo-Co 二元系在 1100℃ 和 1200℃ 之间发生了 $\mu(\text{Co}_7\text{Mo}_6) + \alpha(\text{Co}) \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \theta(\text{Co}_9\text{Mo}_2)$ 三相平衡反应^[7]，所以，在 1100℃ 时的 $\theta(\text{Co}_9\text{Mo}_2)$ 相在 1200℃ 时已消失，因此，在 1200℃ 时只存在 $bcc(\text{Mo})$ 、 $\mu\text{-Co}_7\text{Mo}_6$ 、 $\delta\text{-MoNi}$ 和 fcc 四个单相，构成 $bcc(\text{Mo}) + \delta\text{-MoNi} + \mu\text{-Co}_7\text{Mo}_6$ 和 $fcc + \delta\text{-MoNi} + \mu\text{-Co}_7\text{Mo}_6$ 两个三相区。镍和钴在 $bcc(\text{Mo})$ 相中的溶解度很小，分别为 0.73% 和 0.70% 原子分数，而钴在 $\delta\text{-MoNi}$ 相中的最大溶解度为 18.34% 原子分数，镍在 $\mu\text{-Co}_7\text{Mo}_6$ 相中的最大溶解度为 34.49% 原子分数， fcc 相在 Mo-Ni 和 Mo-Co 二元侧的溶解度分别为原子分数 24.89% Mo 和原子分数 16.73% Mo，与 Van Loo^[3] 在 1100℃ 时的结果吻合。

3 结论

(1) Mo-Fe-Ni 三元系在 1200℃ 时存在一个三元化合物 P 相，其成分范围是原子分数 12.32%~22.38% Fe，原子分数 26.59%~38.25% Ni 和原子分数 47.88%~52.71% Mo。

(2) Mo-Fe-Ni 三元系在 1200℃ 时存在六

个单相区： $bcc(\text{Mo})$ 、 $bcc(\text{Fe})$ 、 bcc 、 $\mu\text{-Fe}_7\text{Mo}_6$ 、 $\delta\text{-MoNi}$ 和 P ，五个三相区： $P + \mu + bcc(\text{Mo})$ 、 $P + \delta + bcc(\text{Mo})$ 、 $P + \mu + fcc$ 、 $P + \delta + fcc$ 和 $bcc(\text{Fe}) + fcc + \mu$ 。

(3) Mo-Ni-Co 三元系在 1200℃ 时存在四个单相区： $bcc(\text{Mo})$ 、 $\delta\text{-MoNi}$ 、 $\mu\text{-Co}_7\text{Mo}_6$ 和 fcc ，两个三相区： $bcc(\text{Mo}) + \delta + \mu$ 和 $\delta + \mu + fcc$ 。

(4) 确定了 Mo-Fe-Ni 和 Mo-Ni-Co 三元系在 1200℃ 时各平衡相的溶解度范围。

参考文献

- 1 Koster W. Arch Eisenhüttenwes., 1934, 8: 169-171.
- 2 Das D K et al. J of Metals, 1952, 4(10): 1071-1075.
- 3 Van Loo F J J et al. J Less-Common Metals, 1980, 72(2): 225-230.
- 4 Raynor G V, Rivlin V G. International Metals Reviews, 1984, 29(5): 329-375.
- 5 Gan W P, Jin Z P. J Less-Common Metals, 1990, 160: 29-33.
- 6 甘卫平, 金展鹏. 中国有色金属学报, 1993, 3(3): 48-51.
- 7 Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams. Ohio: American Society for Metals, 1986: 779.