

Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧 1000 °C 相平衡研究

李志超, 李洪晓, 任玉平, 蒋敏, 秦高梧

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:利用 SEM、EPMA、XRD、DSC 对 Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧 1000 °C 的液相相关相平衡进行了研究。结果表明, 1000 °C 时, 在 Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧存在着一个可与(Nb, β Ti)连续固溶体和 TiNi 化合物相平衡的液相区; 该液相区源自 Ti-Ni 二元系, 延伸至 Nb 含量 3.7% (原子分数)。而二元化合物 TiNi 在 1000 °C 时则可以溶解约 8.0%Nb。1000 °C 时, Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧等温截面相图中存在 2 个三相区 Liquid+(Nb, β Ti)+TiNi 和(Nb, β Ti)+TiNi+ X_B , X_B 是成分为 34.0Nb-44.9Ni-21.1Ti 的六方结构化合物; 这 2 个三相区之间则是宽阔的(Nb, β Ti)+TiNi 两相区。在该两相区内, 连续固溶体(Nb, β Ti)中的 Ni 含量变化不大、约为 3%, Ti 含量的变化范围为 6.6%~39.9%。而 3.7%Nb 的溶入未能使二元化合物 Ti₂Ni 相的稳定存在温度提高到 1000 °C。

关键词: Nb-Ni-Ti 系; 液相区; 固溶度; 相平衡

中图分类号: TG113.14

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1875-06

Nb-Ni-Ti 系相图与相平衡的研究最初起源于高温 Ni 基合金材料的开发。在 1958 年前后获得了关于 TiNi₃ 和 NbNi₃ 的伪二元相图, 1966 年又得到了富 Ni 角的 900 和 1000 °C 2 个等温截面相图^[1]。直到 1990 年代, 宽滞后形状记忆合金的研发开启了 Nb-Ni-Ti 系相图研究的第 2 个阶段, 测得了 Nb-Ni-Ti 三元系 700、800、900 °C 全成分等温截面相图, 包括 1 个新三元化合物 X_B 的发现^[2-4]。但是这些实验研究主要集中在固态相平衡方面^[5]。

942 °C 时在 Ti-Ni 二元系的低 Ni 侧发生共晶反应 $L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$ ^[6], 使得高于此温度的 Nb-Ni-Ti 三元系等温截面相图中存在液相。而液相的存在会使相平衡及相成分分析变得复杂。但当前新型 Nb-TiNi 双相铸造滤氢材料和 Nb-Ni-Ti 系非晶合金设计需要与液相相关的相平衡信息的支撑^[7-10]。M. Piao 等测定的一个 Nb-TiNi 伪二元相图框架^[11], 只给出了 1 个共晶温度和共晶点成分, 不可能为更宽的成分设计提供帮助, 尤其是其中富 Nb 相和 TiNi 相的成分等尚处于存疑状态。出于合金设计的需要, 2005 年 S. Matsumoto 等对 Nb-Ni-Ti 系热力学参数进行了优化^[12]; 2015 年 K. Santhy 等在相同三元相平衡实验数据的基础上, 改进热力学模型、结合第一性原理计算对该系热力学参数重新进行了优化^[13]。但由于准确高温实验数据的缺

失, 优化结果的温度范围及可信度存疑, 对与液相相关的合金设计难以发挥切实的参照作用。

本研究采用合金平衡组织结构分析法、并结合热分析, 研究了 Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧 1000 °C 的平衡相关系、尤其是与液相相关的相平衡, 以期获得精准热力学参数的获得及 Nb 基铸造滤氢材料合金设计提供依据。

1 实验

分析液相相关相平衡时、尤其在测定液相成分时, 如果液相的体积分数较大, 在随后的淬火过程中, 受冷速的制约, 液相发生的复杂相变通常难以被抑制, 由液相转变形成的组织均匀性较差, 不利于液相成分测定。因此, 本研究依据 Ti-Ni 和 Ti-Nb 二元系^[6]、并参照 Nb-Ni-Ti 三元系^[2-4, 11]的研究结果, 设计了实验合金 Nb₁₃Ni₃₇Ti₅₀、Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃ 和 Nb₃₂Ni₄₀Ti₂₈ (原子分数, %, 下同), 以控制试样中液相的体积分数, 有利于液相相关相平衡分析。以高纯 Ti (>99.99%)、Ni (>99.999%) 和 Nb (>99.96%) 为原料, 在纯氩气保护下采用水冷铜坩埚、在磁控钨极真空非自耗电弧炉中熔炼实验合金, 铸锭重 40 g。从铸锭上截取的部分试样、抽真空至 10⁻² Pa 并充以氩气保护后被封入石英管, 经 1000 °C 平衡处理后采用水淬或冰盐水淬火。采用差示扫描量热仪 Netzsch STA 449F3、以 10 K/min 的升温

收稿日期: 2016-07-10

基金项目: 国家自然科学基金 (50971037); 辽宁省高校重点实验室支持计划 (LS2010062)

作者简介: 李志超, 男, 1989 年生, 博士生, 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83688112, E-mail: lizhichao198918@163.com

速度测试合金的相变温度。利用扫描电镜 SSX-550 进行微观组织观察和能谱相成分分析, 加速电压 20 kV; 利用 EPMA-1600 型电子探针微区成分分析仪分析平衡相成分, 加速电压 15 kV, 束斑直径 1 μm , 选用高纯 Ti、Nb 和 Ni 作标样校正。采用块状样品在 Philips PW3040/60 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行相结构分析, 采用 Cu 靶 $K\alpha$ 谱线, 加速电压为 40 kV, 电流 40 mA。

2 结果与讨论

2.1 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下液相相关的相平衡

$\text{Nb}_{13}\text{Ni}_{37}\text{Ti}_{50}$ 合金 1000 $^{\circ}\text{C}$ 平衡组织如图 1a 所示, 灰色的基体上分布着块状的白色相、以及黑色相。较大块的黑色相中还有极细小的片层组织存在(图 1b), 这种细小的片层组织形态具有快冷组织的特征。只是由于尺寸太小, 无法准确测定片状相成分; 但从形貌像的衬度可以推测片状相中含有较多的 Nb 原子。而灰色基体相的成分为 1.0Nb-50.3Ni-48.7Ti, 白色相的成分为 57.5Nb- 2.6Ni-39.9Ti, 稍小块黑色相的成分为 3.7Nb-34.3Ni-62.0Ti (见表 1)。

$\text{Nb}_{13}\text{Ni}_{37}\text{Ti}_{50}$ 合金 1000 $^{\circ}\text{C}$ 平衡组织的 XRD 图谱如图 1c 所示, 可以用 TiNi、Nb 和 Ti_2Ni 相加以诠释。结合相成分分析可见, 灰色基体相应该是固溶有少量 Nb 的 TiNi 相; 白色相是固溶有少量 Ni 的 Nb 和 Ti

互溶相(Nb, βTi); 黑色相成分中 Ti/Ni 原子比与 Ti_2Ni 相相当, 为固溶有少量 Nb 的 Ti_2Ni 相。

然而根据 Ti-Ni 二元系相图, 二元化合物 Ti_2Ni 在 942 $^{\circ}\text{C}$ 就会通过共晶反应 $\text{L} \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 发生熔化; 且二元化合物 Ti_2Ni 的最高稳定存在温度为 984 $^{\circ}\text{C}$ ^[6]。少量 Nb 的溶入能否使 Ti_2Ni 相的稳定存在温度提高到 1000 $^{\circ}\text{C}$, 尚需进一步验证。为此将合金进行了 DSC 分析。如图 1d 所示的 DSC 曲线上, 从 951.6 $^{\circ}\text{C}$ 起存在着 1 个很大的吸热峰, 如此大的热效应应该是熔化造成的。考虑到二元化合物 Ti_2Ni 在 942 $^{\circ}\text{C}$ 就会发生熔化, 该合金在 951.6 $^{\circ}\text{C}$ 时发生的相变也应该是合金中的 Ti_2Ni 相熔化。只是第 3 组元 Nb 的溶入, 使 Ti_2Ni 相的熔化温度稍有提高。由此可见, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 平衡时, 组织中的黑色相是处于液相状态。在随后淬火到室温的过程中, 即使是冰盐水淬火, 对于较大体积的液相来说, 其冷速也不足以抑制高 Nb 相的结晶; 但由于淬火冷却过程很快, 形成的高 Nb 片层组织非常细小。而小块的液相, 在同样的冷速下, 高 Nb 相的结晶却可以得到抑制, 液相全部直接转变成了含 Nb 的 Ti_2Ni 相。亦即少量液相更容易在淬火过程中形成均匀组织, 从而有利于液相成分测定。因此, 小块黑色相的成分就应该与 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时液相的成分相当, 即室温下观察到的 Ti_2Ni 相在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 时是成分为 3.7Nb- 34.3Ni-62.0Ti 的液相。

综上, $\text{Nb}_{13}\text{Ni}_{37}\text{Ti}_{50}$ 合金在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 是处于 TiNi、

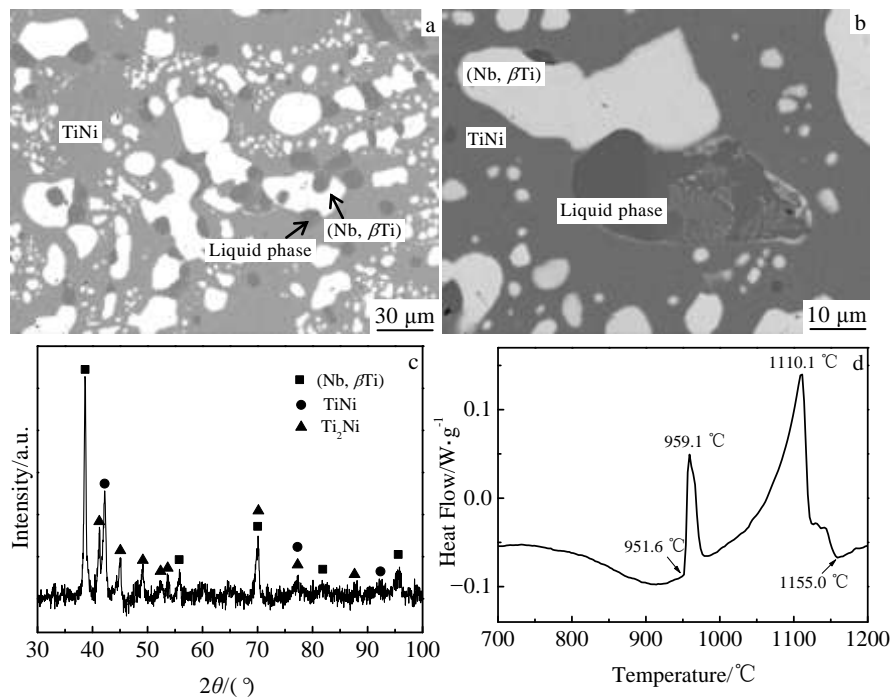


图 1 $\text{Nb}_{13}\text{Ni}_{37}\text{Ti}_{50}$ 合金 1000 $^{\circ}\text{C}$ 平衡组织及其对应 XRD 图谱以及铸态 $\text{Nb}_{13}\text{Ni}_{37}\text{Ti}_{50}$ 合金 DSC 曲线

Fig.1 Equilibrium microstructures (a, b) and corresponding XRD pattern (c) of the alloy $\text{Nb}_{13}\text{Ni}_{37}\text{Ti}_{50}$ at 1000 $^{\circ}\text{C}$, as well as DSC curve of the as-cast alloy $\text{Nb}_{13}\text{Ni}_{37}\text{Ti}_{50}$ (d)

表 1 Nb-Ni-Ti 合金 1000 °C 平衡相成分

Table 1 Equilibrium phases and compositions at 1000 °C in the Nb-Ni-Ti system measured by EPMA (at%)

Alloy	(Nb, β Ti)			TiNi			Liquid			X_B		
	Nb	Ni	Ti	Nb	Ni	Ti	Nb	Ni	Ti	Nb	Ni	Ti
Nb ₁₃ Ni ₃₇ Ti ₅₀	57.5	2.6	39.9	1.0	50.3	48.7	3.7	34.3	62.0			
Nb ₃₂ Ni ₃₅ Ti ₃₃	87.8	3.4	8.8	5.8	51.7	42.5						
Nb ₃₂ Ni ₄₀ Ti ₂₈	90.3	3.1	6.6	8.0	52.4	39.6				34.0	44.9	21.1

(Nb, β Ti)和液相 Liquid 的三相平衡, 即 Nb-Ni-Ti 三元合金相图 1000 °C 等温截面中存在一个 Liquid+(Nb, β Ti) +TiNi 的三相区。Nb-Ni-Ti 合金 1000 °C 平衡相成分见表 1。

2.2 低 Ni 侧 1000 °C 的固态相平衡

Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃ 合金铸态组织如图 2a 所示, 粗大白色相的周围是细小的片层组织。其中白色相的成分为 83.3Nb-3.9Ni-12.8Ti, 片层组织的平均成分为 18.3Nb-44.6Ni-37.1Ti。从组织形态和相成分分析可知, 白色的高 Nb 相从液相中首先结晶出来, 为初晶相; 随后液相通过共晶转变形成了细小的片层组织。铸态 Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃ 合金的 DSC 曲线如图 2b 所示, 第 1 个吸热峰出现在 1139.5, 1149.5 °C 开始出现第 2 个吸热峰。据此推测合金在从室温到 1000 °C 间并没有相变发生, 尤其是合金中一定没有发生相的熔化, 这是由于一旦出现相的熔化, 热效应将会非常明显。因此 Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃

合金 1000 °C 的相平衡应该是固态相平衡。

Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃ 合金 1000 °C 平衡组织如图 2c 所示, 灰色的基体上分布着尺寸相差较大的白色相。其中灰色相成分为 5.8Nb-51.7Ni-42.5Ti; 白色相的成分为 87.8Nb-3.4Ni-8.8Ti。1000 °C 平衡组织对应的 X 射线衍射谱如图 2d 所示, 可用 TiNi 和 Nb 的晶体结构加以诠释, 只是 Nb 相的晶格常数比纯 Nb 的稍小。可见, Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃ 合金 1000 °C 平衡组织中的灰色相为溶有少量 Nb 的 TiNi 相, 白色相为溶有 Ni 和 Ti 的 Nb 基固溶体。由于 Ni 和 Ti 原子的溶入, 使得 Nb 基固溶体的晶格常数与纯 Nb 的相比, 稍有减小。平衡组织中大块白色相来自于初晶相, 只是在平衡处理过程中相成分发生了变化, 达到了 1000 °C 时的平衡相成分; 而尺寸较小的白色相是由片层组织球化而来, 由此造成同一种相的尺寸有较大差异。共晶片层组织中的另一相则在 1000 °C 平衡处理时相互连通形成了 TiNi 基

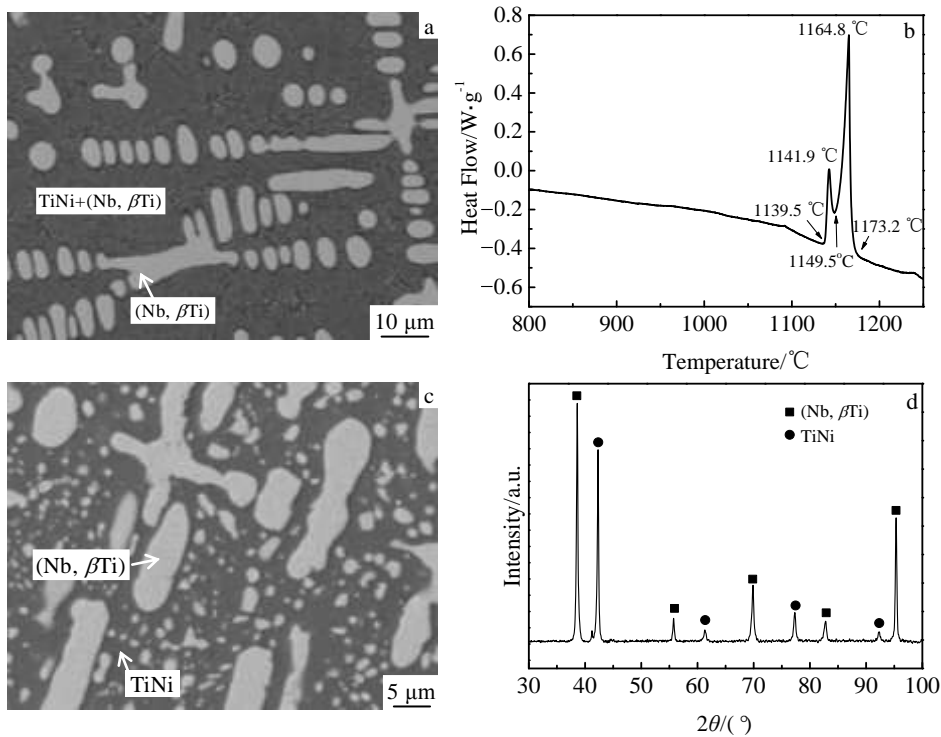


图 2 Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃ 合金的铸态组织及其 DSC 曲线和 1000 °C 平衡组织及其对应 XRD 图谱

Fig.2 Microstructure (a) and DSC curve (b) of the as-cast alloy Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃; equilibrium microstructure (c) and corresponding XRD pattern (d) of the alloy Nb₃₂Ni₃₅Ti₃₃ at 1000 °C

体。综上，合金 $Nb_{32}Ni_{35}Ti_{33}$ 在 $1000\text{ }^{\circ}C$ 时是处于 $(Nb, \beta Ti)+TiNi$ 的固态相平衡。

合金 $Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ 的铸态组织如图 3a 所示，白色相的尺寸较大，其成分为 $87.7Nb-4.8Ni-7.5Ti$ ，富含高熔点的 Nb，应该是初晶相。在白色相的周围是胞状的片层组织，其中黑色相的成分为 $10.8Nb-52.5Ni-36.7Ti$ ，灰色相的成分约为 $23.4Nb-48.9Ni-27.7Ti$ 。铸态组织的 XRD 谱如图 3b 所示，可以用 Nb、TiNi 和 X_B 相的晶体结构和晶格常数来加以诠释，其中 X_B 相具有六方晶体结构，晶格常数约为 $a=0.492\text{ nm}$ ， $c=2.664\text{ nm}$ ^[14,15]。铸态组织的 DSC 曲线则如图 3c 所示，在从室温到 $1000\text{ }^{\circ}C$ 的升温过程中没有明显的热效应。明显的吸热峰出现在 $1133.8\text{ }^{\circ}C$ ，应该是熔化造成的；低于此温度合金是处于固态。

$Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ 合金在 $1000\text{ }^{\circ}C$ 平衡处理后的组织如图 3d 所示，胞状的片层组织形态消失，XRD 谱(见图 3b)表明其组成也为 Nb、TiNi 和 X_B 三相。其中白色相成分为 $90.3Nb-3.1Ni-6.6Ti$ ，为固溶有少量 Ni 和 Ti 元素的 Nb 基固溶体 $(Nb, \beta Ti)$ ；黑色相的成分为 $8.0Nb-52.4Ni-39.6Ti$ ，是固溶有 Nb 元素的 TiNi 二元化合物；灰色相 X_B 的成分为 $34.0Nb-44.9Ni-21.1Ti$ ，可见合金在从室温到 $1000\text{ }^{\circ}C$ 的升温过程中，没有发生

相变，只是有固溶度的变化，而固溶度变化所产生的热效应很小，并不能在 DSC 曲线上造成明显的吸放热峰。 $Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ 合金 $1000\text{ }^{\circ}C$ 时处于 $(Nb, \beta Ti)+TiNi+X_B$ 的三相平衡，即 Nb-Ni-Ti 三元系 $1000\text{ }^{\circ}C$ 的等温截面相图中存在着 1 个 $(Nb, \beta Ti)+TiNi+X_B$ 的三相区。

2.3 Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧 $1000\text{ }^{\circ}C$ 等温截面相图

从 $Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ 合金 $1000\text{ }^{\circ}C$ 平衡相成分和相结构分析可以看到，处于 $(Nb, \beta Ti)+TiNi+X_B$ 三相平衡时，TiNi 相的成分为 $8.0Nb-52.4Ni-39.6Ti$ 。可见，二元化合物 TiNi 中可以固溶约 8.0% 的 Nb 原子。从 TiNi 相中 Ti/Ni 原子比的变化可以推测，Nb 原子是置换了部分 Ti 原子；这与 Ti 原子和 Nb 原子具有相同的晶体结构和相近的晶格常数也是吻合的。

在 $Nb_{13}Ni_{37}Ti_{50}$ 合金中 Ti_2Ni 相的成分为 $3.7Nb-34.3Ni-62.0Ti$ ，但该相在 $1000\text{ }^{\circ}C$ 时处于液相状态。说明只能稳定存在于 $984\text{ }^{\circ}C$ 以下的二元化合物 Ti_2Ni ，即使有 3.7% 的 Nb 原子溶入也未能使其稳定存在温度提高到 $1000\text{ }^{\circ}C$ 。

根据以上平衡组织及结构分析的结果，可以得到与边二元系良好自洽的 Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧 $1000\text{ }^{\circ}C$ 等温截面相图，如图 4 所示。

$1000\text{ }^{\circ}C$ 时，在 Nb-Ni-Ti 三元系 Ti 和 Nb 仍可互溶，

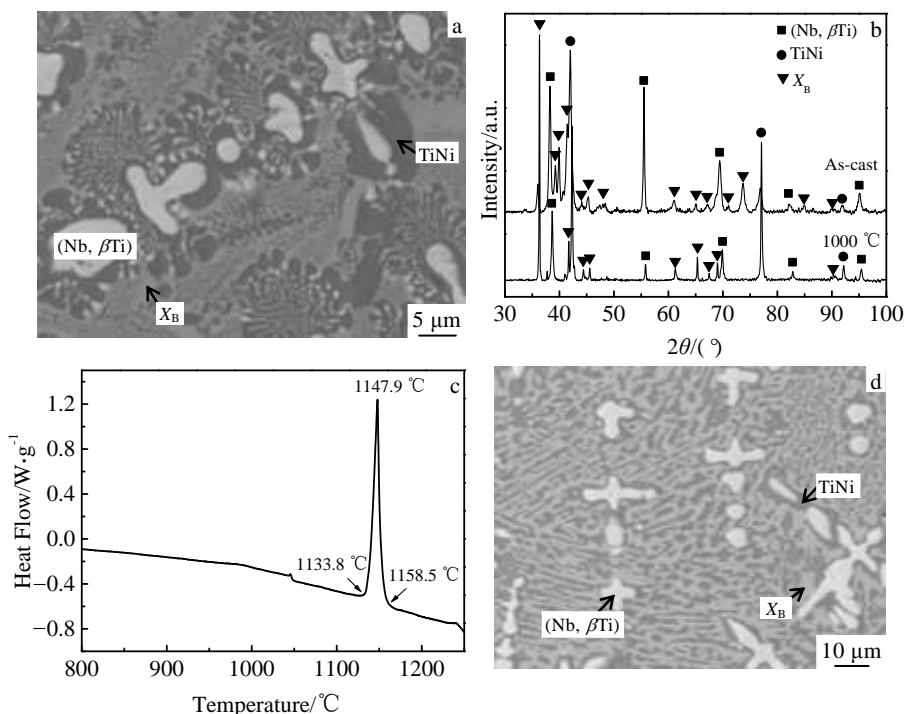


图 3 $Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ 合金的铸态组织、铸态及 $1000\text{ }^{\circ}C$ 时合金的 XRD 图谱和铸态合金 DSC 曲线及 $1000\text{ }^{\circ}C$ 平衡组织
 Fig.3 Microstructure of the as-cast alloy $Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ (a); XRD patterns of the alloy $Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ in as-cast state and equilibrated at $1000\text{ }^{\circ}C$ (b); DSC curve of the as-cast alloy $Nb_{32}Ni_{40}Ti_{28}$ (c); equilibrium microstructure of the alloy $Nb_{32}Ni_{35}Ti_{33}$ at $1000\text{ }^{\circ}C$ (d)

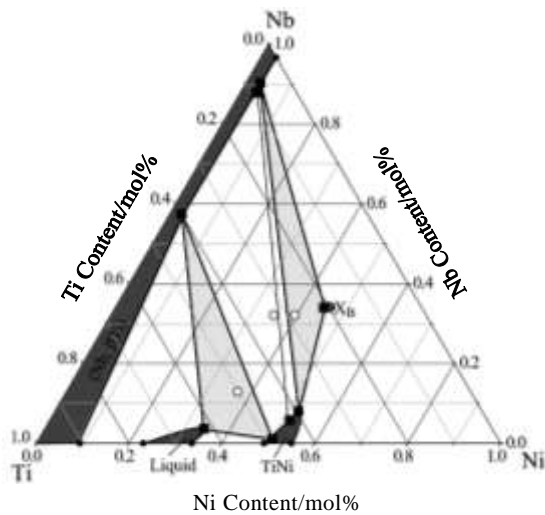


图4 Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧 1000 °C 等温截面相图

Fig.4 Isothermal section of low-Ni side in the Nb-Ni-Ti ternary system at 1000 °C

形成连续固溶体(Nb, β Ti); 源自 Ti-Ni 二元系低 Ni 侧的液相区向 Nb-Ni-Ti 三元系延伸, 直至约 3.7%Nb 处; 而 TiNi 相区则延伸至 8.0%Nb 处。

1000 °C 时, Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧等温截面相图中存在着 2 个三相区 Liquid+(Nb, β Ti)+TiNi 和 (Nb, β Ti)+TiNi+ X_B 。其间是宽阔的(Nb, β Ti)+TiNi 的两相区; 在该两相区内, Nb 和 Ti 形成的连续固溶体(Nb, β Ti) 中 Ni 含量变化不大、约为 3%, Ti 含量的变化范围为 6.6%~39.9%。

S. Matsumoto 等^[12]和 K. Santhy 等^[13]利用优化的热力学参数分别计算了 Nb-Ni-Ti 系含 Ni 量 28% 的垂直截面相图, 但两者计算的相区构成、相界线和特征温度都有不同, 尤其在高于 900 °C 时更是存在较大差异。

从图 4 可以看到, 1000 °C、含 Ni 量为 28% 时, 随着 Nb 含量的增大, 依次排列着液相区 Liquid、Liquid+(Nb, β Ti) 两相区、Liquid+(Nb, β Ti)+TiNi 三相区、(Nb, β Ti)+TiNi 两相区以及 (Nb, β Ti)+TiNi+ X_B 三相区; 这与 K. Santhy 等计算的 28%Ni 的垂直截面相图中 1000 °C 时相区组成及其序列是一致的。但 K. Santhy 等计算的相界成分与实测结果有所不同^[13]。由实验结果可知, 1000 °C、Ni 含量为 28% 时, 处于 15.3%~27.6%Nb 含量的是 Liquid+(Nb, β Ti)+TiNi 三相区; 处于 49.8%~57.3%Nb 含量的是 (Nb, β Ti)+TiNi+ X_B 三相区。而 K. Santhy 等的计算结果表明 Liquid+(Nb, β Ti)+TiNi 三相区的 Nb 含量为 12.2%~24.7%; (Nb, β Ti)+TiNi+ X_B 三相区的 Nb 含量为 42.5%~55.9%。S. Matsumoto 等的计算结果则显示在 1000 °C、含 Ni 量为 28% 时依次存在着液相区 Liquid、Liquid+(Nb, β Ti)

两相区以及 Liquid+(Nb, β Ti)+ X_B 三相区^[12], 这与本研究的实测结果不符。由此可见, 通过改进热力学模型并结合第一性原理计算获得的热力学参数更趋合理。若再以准确高温实验数据为支撑, 将会获得更为精准的热力学参数。

在 Nb-Ni-Ti 系双相合金氢渗透能力的初步研究中发现^[9,16,17], 由溶有一定 Ti 和 Ni 的富 Nb 相、即 (Nb, β Ti) 相和 TiNi 相构成的双相组织可以获得与 Pd 合金相媲美的氢渗透性能。其中富 Nb 相主要担负氢渗透作用, 且其氢渗透性能与富 Nb 相成分相关; 而 TiNi 相则主要担负着抑制氢脆的作用。由此可见, 通过对富 Nb 相和 TiNi 相两相体积分数和成分的设计, 再加以对两相组织形态和尺寸的控制, 可以使 Nb 基合金膜获得更高的滤氢能力和更高的氢脆抗力。而 Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧宽阔的 (Nb, β Ti)+TiNi 两相区的存在, 可以为合金的成分设计提供更多可能性。

化合物 X_B 相的存在增加了合金的脆性, 而成分处于 (Nb, β Ti)+TiNi+ X_B 三相区内的合金都可能形成 X_B 相, 虽有 TiNi 相的存在, 但大大降低了合金的氢脆抗力, 这就需要在 Nb 基滤氢膜合金设计时加以充分考虑。

3 结 论

1) 1000 °C 时, Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧存在着一个可与 (Nb, β Ti) 连续固溶体和 TiNi 化合物相平衡的液相区, 其含 Nb 量小于 3.7%。

2) TiNi 二元化合物在 1000 °C 时可以固溶约 8.0% 的 Nb 原子; 而 3.7%Nb 原子的溶入未能使二元化合物 Ti_2Ni 相的稳定存在温度提高到 1000 °C。

3) 1000 °C 时, Nb-Ni-Ti 系低 Ni 侧等温截面相图中存在 2 个三相区 Liquid+(Nb, β Ti)+TiNi 和 (Nb, β Ti)+TiNi+ X_B 。其间是宽阔的 (Nb, β Ti)+TiNi 的两相区; 在该两相区内, Nb 和 Ti 形成的连续固溶体(Nb, β Ti) 中 Ni 含量变化不大、约为 3%, Ti 含量的变化范围为 6.6%~39.9%。

参考文献 References

- [1] Villars P, Prince A, Okamoto H. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*[M]. Ohio: ASM International, 1997
- [2] Yang G J, Hao S M. *J Alloy Compd*[J], 2000, 297: 226
- [3] Yang Guanjun(杨冠军), Hao Shiming(郝士明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1997, 26(2): 18
- [4] Yang Guanjun(杨冠军), Hao Shiming(郝士明). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 1996,

- 6(1): 103
- [5] Gupta K P. *J Phase Equilib Diffus*[J], 2008, 29(2): 194
- [6] Massalski T B, Okamoto H, Subramanian P R *et al. Binary Alloy Phase Diagrams*[M]. Ohio: ASM International, 1996
- [7] Zhang W, Inoue A. *Mater Trans*[J], 2002, 43(9): 2342
- [8] Ishikawa K, Seki Y, Kita K *et al. Int J Hydrogen Energy*[J], 2011, 36: 1784
- [9] Kishida K, Yamaguchi Y, Tanaka K *et al. Intermetallics*[J], 2008, 16: 88
- [10] Ishikawa K, Seki Y, Kita K *et al. J Alloy Compd*[J], 2011, 509S: 790
- [11] Piao M, Miyazaki S, Otsuka K *et al. Mater Trans, JIM*[J], 1992, 33(4): 337
- [12] Matsumoto S, Tokunaga T, Ohtani H *et al. Mater Trans*[J], 2005, 46(12): 2920
- [13] Santhy K, Hari Kumar K C. *J Alloys Compd*[J], 2015, 619: 733
- [14] Ma Liping(马丽萍), Song Liwei(宋丽伟), Li Hongxiao(李洪晓) *et al. Proceedings of the 15th National Conference of Phase Diagrams of China And Multilateral Symposium On Phase Diagrams and Materials Design*(第 15 届全国相图学术会议暨相图与材料设计国际研讨会论文集) [C]. Shenyang: Phase Diagram Committee, Chinese Society of Physics, 2010
- [15] Li Zhichao(李志超), Li Hongxiao(李洪晓), Ren Yuping(任玉平) *et al. Journal of Northeastern University(Natural Science)*(东北大学学报自然科学版)[J], 2014, 35(7): 964
- [16] Hashi K, Ishikawa K, Matsuda T *et al. Mater Trans*[J], 2005, 46(5): 1026
- [17] Luo W, Ishikawa K, Aoki K. *J Alloys Compd*[J], 2006, 407: 115

Phase Equilibria of the Low-Ni Side in Nb-Ni-Ti System at 1000 °C

Li Zhichao, Li Hongxiao, Ren Yuping, Jiang Min, Qin Gaowu

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The phase equilibria related to the liquid phase at 1000 °C in low-Ni side of the Nb-Ni-Ti system were investigated by SEM, EPMA, XRD and DSC. The results show that there is a liquid phase field which could be in equilibrium with the continuous solid solution (Nb, β Ti) and compound TiNi in the low-Ni side of the Nb-Ni-Ti system at 1000 °C. The liquid phase field originates from binary Ti-Ni system and extends to 3.7%Nb (atomic fraction). The solid solubility of Nb in the compound TiNi is about 8.0%. At 1000 °C, there are two three-phase fields including Liquid+(Nb, β Ti)+TiNi and (Nb, β Ti)+TiNi+X_B in the Nb-Ni-Ti system, where X_B is a hexagonal compound with the composition of 34.0Nb-44.9Ni-21.1Ti (atomic fraction, %). A broad two-phase field (Nb, β Ti)+TiNi exists between the two three-phase fields. In this two-phase field, the Ni content in the continuous solid solution (Nb, β Ti) is about 3%, but the Ti content varies from 6.6% to 39.9%. The thermo-stability of the compound Ti₂Ni has been improved by the solution of Nb atoms, but the Ti₂Ni with 3.7%Nb could not exist at 1000 °C.

Key words: Nb-Ni-Ti system; liquid phase; solid solubility; phase equilibrium

Corresponding author: Li Hongxiao, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83688112, E-mail: lihx@atm.neu.edu.cn