

Al-Cr-Cu 三元合金系相图的室温截面

陈荣贞 林长净 李德萱 郑建宜

(广西大学物理系)

1980年5月3日收到

提 要

本文用X射线粉末衍射法研究了 Al-Cr-Cu 三元合金系相图的室温截面。截面中出现了五个新相,称为 ω_1 , ω_2 , ε_1 , ε_2 和 γ_2 , 即共有 19 个单相区, 41 个双相区以及 22 个三相区。 γ_2 相属正交晶系,它可能是一个固定成分的化合物。

一、引 言

关于 Al-Cr-Cu 三元合金系相图, Knappwost^[1] 等人曾作过一些研究, 嗣后, Aravamudan Raman^[2] 等人简单地讨论过这三元系的若干合金相平衡关系。 Zarechnyuk^[3,4] 也作过一些工作, 但数据都很少。 近年来, Преварский^[5] 等人曾对 600℃ 截面作过比较全面的研究。 本文用X光相消失法测定了这个三元系的室温截面, 并对 Al-Cu 二元系成分在 10—15 wt% Al 范围内的合金相平衡关系作了研究, 在这一成分区间, 未观察到 $\gamma(\alpha_2)$ 相的存在。

以下为这三元合金系的三个二元系单相区数据。

1. Al-Cu 系室温下各相的成分范围、化学式和晶体结构^[6]。
3. Cr-Cu 二元系中无中间相, 室温下不互溶。

相	相区成分范围 (wt%)	化 学 式	对称性或空间群	结构符号	典型实例
α		Cu	面心立方 $O_h^F-F_{m\bar{3}m}$	A_1	Cu
γ_2	15.8—20.0	$\gamma_2\text{-Al}_4\text{Cu}_9$	立方 $T_d^2-T_{\bar{2}d}^2$	$D8_8$	Al_4Cu_9
δ	21.0—21.5	Al_2Cu_3	$R_{\bar{3}m}$		
ζ_2	24.8—25.5	$\text{Al}_9\text{Cu}_{12}$	单斜(?)		
η_2	28.2—29.0	AlCu	底心正交		
θ	46.1—46.7	Al_2Cu	体心四方 $D_{4h}^2-I_{\bar{4}cm}^2$	C_{14}	Al_2Cu

2. Al-Cr 二元系室温下各单相的成分范围、化学式以及晶体结构^[6]。

相	相区成分范围 (wt%)	化 学 式	对称性或空间群	结构符号	典 型 实 例
β	20.0—22.5		底心单斜		$\alpha'\text{-Al-V}$
γ'	25.5—28.0	$\text{Al}_{11}\text{Cr}_2$	复杂正交		
δ'	30.8—33.0		未 知		
ε_2	44.0	Al_3Cr_4	复杂立方	$D8_{1-3}$	$\gamma\text{-黄铜}$
ε_1		$\gamma\text{-Al}_3\text{Cr}_4(?)$	复杂立方	$D8_{1-3}$	$\gamma\text{-黄铜}$
ζ_1		Al_5Cr_5	三 方	$D8_{10}$	Al_5Cr_5 (低温)
η	78.0—83.0	AlCr_2	体心四方	$C11_6$	MoSi_2

二、实验结果与讨论

1. 三元系实验结果 本实验用纯度高于 99.9% 的纯金属共制备合金 407 个。全部合金均在真空或充氩气氛的高频感应电炉中熔炼, 合金的均匀化退火和粉末退火也都在真空或充氩的气氛中进行。并分别用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射和 $\text{CrK}\alpha$ 辐射对全部合金各拍摄了一套德拜-谢乐 X 射线衍射照片。

实验结果表明, 这个三元系的室温截面其相关系较为复杂。单相区, 除了在三个二元系中出现的 14 个单相以外, 在三元系内含 Al 由 30 到 70wt% 的区域, 还发现五个新相, 我们把它称作 ε_x , ε_f , ω_1 , ω_2 和 γ_x 。双相区共 41 个。三相区共 22 个。其单相区: $\alpha\text{-Cu}$; K-Al ; (Cr) ; γ_2 ; δ ; ζ_2 ; η_2 ; θ ; $\beta'(\beta, \gamma')$; δ' ; ε_3 ; ε_2 ; ζ'_2 ; η ; γ_x ; ε_x ; ε_f ; ω_1 和 ω_2 。双相区: $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2$; $\gamma_2 + \delta$; $\delta + \zeta_2$; $\zeta_2 + \eta_2$; $\eta + \theta$; $\theta + \text{K-Al}$; $\beta' + \delta'$; $\text{K-Al} + \beta'$; $\beta + \gamma'$; $\delta' + \varepsilon_3$; $\varepsilon_3 + \varepsilon_2$; $\varepsilon_2 + \zeta'_2$; $\zeta'_2 + \eta$; $\eta + \text{Cr}$; $\text{Cr} + \alpha\text{-Cu}$; $\gamma_2 + \text{Cr}$; $\gamma_2 + \eta$; $\gamma_2 + \zeta'_2$; $\gamma_2 + \varepsilon_2$;

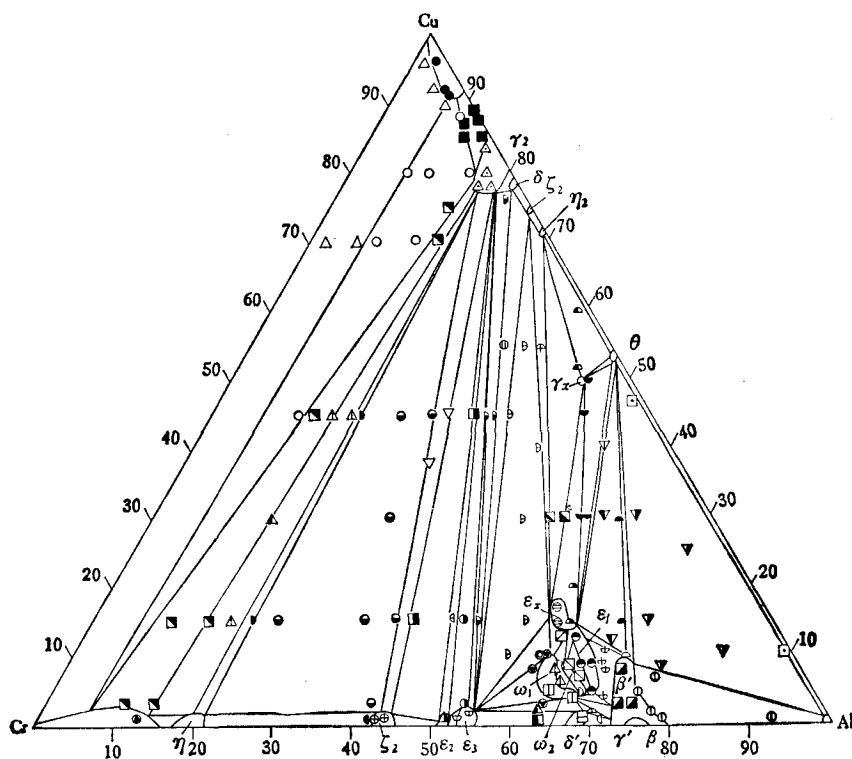


图 1

●为 $\alpha\text{-Cu}$; Δ 为 $\alpha\text{-Cu} + \text{Cr}$; $\circ$ 为 $\alpha\text{-Cu} + \text{Cr} + \gamma_2$; $\triangle$ 为 γ_2 ; $\blacksquare$ 为 $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2$; $\square$ 为 $\text{Cr} + \gamma_2$; $\oplus$ 为 Cr ; $\triangleleft$ 为 $\text{Cr} + \eta + \gamma_2$; $\blacktriangleright$ 为 $\eta + \gamma_2$; $\oplus$ 为 ζ'_2 ; $\ominus$ 为 $\zeta'_2 + \eta$; $\odot$ 为 $\zeta'_2 + \eta + \gamma_2$; $\boxplus$ 为 ω_1 ; ∇ 为 $\gamma_2 + \zeta'_2$; $\blacksquare$ 为 $\gamma_2 + \zeta'_2 + \varepsilon_2$; $\boxminus$ 为 ε_3 ; $\triangleleft$ 为 ε_2 ; $\boxplus$ 为 $\text{K-Al} + \theta$; $\oplus$ 为 $\beta' + \text{K-Al}$; ∇ 为 $\beta' + \theta + \text{K-Al}$; $\blacksquare$ 为 β' ; $\triangleleft$ 为 $\beta' + \theta$; $\blacktriangleright$ 为 $\beta' + \theta + \varepsilon_x$; $\blacktriangledown$ 为 $\theta + \varepsilon_x + \gamma_x$; ∇ 为 $\theta + \varepsilon_x$; $\boxplus$ 为 δ' ; $\odot$ 为 ε_f ; $\blacksquare$ 为 $\varepsilon_3 + \delta'$; $\triangleleft$ 为 $\varepsilon_3 + \delta' + \omega_1$; $\boxplus$ 为 $\omega_1 + \varepsilon_f$; $\oplus$ 为 $\varepsilon_3 + \omega_1$; $\boxplus$ 为 ω_2 ; $\boxplus$ 为 $\omega_1 + \omega_2$; $\odot$ 为 $\beta' + \delta'$; $\boxplus$ 为 $\varepsilon_x + \omega_1$; $\boxplus$ 为 $\delta' + \beta' + \omega_1$; $\boxplus$ 为 $\varepsilon_f + \beta'$; $\triangleleft$ 为 $\gamma_x + \varepsilon_x$; $\blacksquare$ 为 $\eta_2 + \varepsilon_x + \gamma_x$; $\blacktriangleright$ 为 $\gamma_x + \eta_2 + \theta$; $\ominus$ 为 ε_x ; $\boxplus$ 为 $\eta_2 + \zeta'_2 + \varepsilon_x$; $\boxplus$ 为 $\varepsilon_3 + \varepsilon_x + \zeta'_2$; $\boxplus$ 为 $\gamma_2 + \varepsilon_2$; $\boxplus$ 为 $\gamma_2 + \delta + \varepsilon_3$; $\boxplus$ 为 $\varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \gamma_2$; $\boxplus$ 为 $\delta + \zeta'_2 + \varepsilon_3$; $\boxplus$ 为 $\varepsilon_3 + \omega_1 + \varepsilon_x$

$\gamma_1 + \varepsilon_3; \delta + \varepsilon_3; \zeta_2 + \varepsilon_3; \zeta_2 + \varepsilon_x; \eta_2 + \varepsilon_x; \eta_2 + \gamma_x; \theta + \gamma_x; \theta + \varepsilon_x; \gamma_x + \varepsilon_x; \varepsilon_f + \varepsilon_x;$
 $\varepsilon_x + \beta'; \varepsilon_f + \beta'; \omega_1 + \beta'; \omega_1 + \delta'; \omega_1 + \varepsilon_f; \theta + \beta'; \omega_2 + \varepsilon_f; \omega_1 + \omega_2; \varepsilon_3 + \omega_1; \omega_1 + \varepsilon_x;$
 $\varepsilon_x + \omega_2; \varepsilon_3 + \varepsilon_x.$ 三相区: $\alpha\text{-Cu} + \gamma_2 + \text{Cr}; \gamma_2 + \text{Cr} + \eta; \gamma_2 + \eta + \zeta'_2; \gamma_2 + \zeta'_2 + \varepsilon_2;$
 $\gamma_2 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3; \gamma_2 + \delta + \varepsilon_3; \delta + \zeta_2 + \varepsilon_3; \zeta_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_x; \zeta_2 + \varepsilon_x + \eta_2; \eta_2 + \varepsilon_x + \gamma_x;$
 $\eta_2 + \gamma_x + \theta; \theta + \gamma_x + \varepsilon_x; \theta + \varepsilon_x + \beta'; \theta + \beta' + \text{K-Al}; \varepsilon_x + \varepsilon_f + \beta'; \varepsilon_x + \varepsilon_f + \omega_2;$
 $\varepsilon_x + \omega_1 + \omega_2; \varepsilon_3 + \omega_1 + \varepsilon_x; \varepsilon_3 + \delta' + \omega_1; \omega_1 + \delta' + \beta'; \omega_1 + \omega_2 + \varepsilon_f; \omega_1 + \varepsilon_f + \beta'.$

Al-Cr-Cu 三元合金系相图室温截面如图 1 所示.

五个新相中,我们测得 γ_x 相属正交晶系,点阵常数 $a = 4.0904 \text{ \AA}$, $b = 3.4982 \text{ \AA}$, $c = 2.9028 \text{ \AA}$. 其成分约为 50 wt% Cu, 6 wt% Cr, 44 wt% Al.

其余四个新相的相区分别为

ε_x : 59—62 wt% Al, 25—28 wt% Cr, 余为 Cu.

ε_f : 62—68 wt% Al, 24—27 wt% Cr, 余为 Cu.

ω_1 : 59—66 wt% Al, 29—34 wt% Cr, 余为 Cu.

ω_2 : 62—67 wt% Al, 28—29 wt% Cr, 余为 Cu.

2. Al-Cu 系的 $\gamma(\alpha_2)$ 相实验结果 Taylor Lyman^[7] 认为在 Al-Cu 系中成分为 9.4 wt% Al 的 α 相与成分为 15.8 wt% Al 的 γ_2 相在 363℃ 发生色析反应形成 γ 相. Jewitt^[8] 进一步肯定此单相为面心立方结构,晶格常数比铜的略大,命名为 α_2 相. 他将成分为 10.31 wt% Al, 11.86 wt% Al 和 13.72 wt% Al 的三个合金于 810℃ 的盐炉中保温一小时后在冰水中淬火,然后在 350℃ 以下的不同温度进行回火,以观察在不同温度下 $\gamma(\alpha_2)$ 相含量的变化.

我们曾将与上述成分相近的合金用两种热处理方法进行实验. 一是将合金块封入真空度为 10^{-2} — 10^{-3} mmHg 的玻璃管中在 330℃ 退火 30 天,然后缓冷至室温并拍摄其 X 射线衍射照片;一是将合金埋入碳粉内,在 810℃ 的箱式电炉保温一小时后于冰水中淬火,然后密封于真空度为 10^{-2} — 10^{-3} mmHg 的玻璃管内,于 340—350℃ 回火 126 天后缓冷至室温并拍摄 X 射线衍射照片. 两种实验结果均未观察到 $\gamma(\alpha_2)$ 相的存在.

以下讨论三点:

1. 关于 Al-Cu 系中的 δ 相 Bradley^[9] 认为化学式为 $(\text{Cu}_{34}\text{Al}_{18})$, $(\text{Cu}_{33-32}\text{Al}_{18.5-19})$ 和 $(\text{Cu}_{31-30}\text{Al}_{19.5-20})$ 的合金分别为三种不同的结构. 在 21.0—21.5 wt% Al 附近,我们发现,随着含铝量的变化,其衍射花样在弱线分布上是有所变化的,但在双相或三相共存区,由于弱线不一定全部出现,用 X 射线衍射法就很难区分这三种不同结构. 况且,此三种结构所对应的成分极为靠近,因此,我们将此三种结构所存在的区域,视为一单相区,称为 δ 相区.

2. 关于 γ_x 相成分的确定 为了确定 γ_x 相的成分范围,我们曾以 1—2 wt% 的成分变化在其可能存在的范围配制了 68 个合金,但仍未得到单相 γ_x 的合金. 我们由三个三相区 ($\eta_2 + \theta + \gamma_x$, $\theta + \gamma_x + \varepsilon_x$, $\eta_2 + \gamma_x + \varepsilon_x$) 与可观察到的两个双相区 ($\eta_2 + \gamma_x$, $\theta + \gamma_x$) 相交于一点来推断,该相可能为一个固定成分的化合物,成分约为 50 wt% Cu, 6 wt% Cr, 44 wt% Al.

3. 关于新相 ε_x , ε_f , ω_1 和 ω_2 以及 Al-Cr 二元系中的 γ' 相和 β 相 在 60—80 wt% Al,

20—34 wt% Cr 和小于 15 wt% Cu 的一个狭小范围内, 相关系较为复杂. 为此我们曾配制了 129 个合金, 结果发现有四个新相, 即 ε_x , ε_f , ω_1 和 ω_2 存在. 在 ω_1 和 ω_2 这两个新相中, 虽然两者的衍射花样十分相似, 但能明显地观察到其双相区的存在.

在 Al-Cr 二元系中的 γ' 相和 β 相, 其衍射花样仅在低角度少数弱线稍有区别. 在三元系中含铜量大于 2.5 wt% 时此两区域连接起来成一个单相区 (β').

参 考 文 献

- [1] A. Knappwost & H. Nowotny, *Z. Metallkunde*, **33**(1941), 153.
- [2] Aravamudhan Raman & Konrad Schubert, *Z. Metallkunde*, **56**(1965), 99.
- [3] O. S. Zarechnyuk *et al.*, *Russ. Met.*, **6**(1967), 105.
- [4] O. S. Zarechnyuk *et al.*, *Metally*, **6**(1967), 201.
- [5] А. П. Преварский, Изв АН СССР, металлы, (1)(1972), 193.
- [6] W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, Vol. 1, 2 Pergamon (1958) & (1967).
- [7] Taylor Lyman *et al.* (ed.), *Metals Handbook*, 8th (ed.), 8(1973).
- [8] R. P. Jewitt & D. J. Mack, *J. Inst. Met.*, **92**(1963), 59.
- [9] A. J. Bradley, *Nature*, **168**(1951), 661.

THE ROOM TEMPERATURE SECTION OF THE PHASE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF THE Al-Cr-Cu TERNARY SYSTEM

CHEN RONG-ZHEN LIN CHANG-JING LI DE-XUAN
ZHENG JIAN-XUAN

(Department of Physics, Guangxi University)

ABSTRACT

The room temperature section of the phase equilibrium diagram of the Al-Cr-Cu ternary system has been investigated by means of X-ray powder diffraction method. Beside the single phases of the three binary systems, there exist five new phases in the diagram, which we call ω_1 , ω_2 , ε_f , ε_x , and γ_x phase, so that the diagram of the system is divided into 19 single-phase regions, 41 two-phase regions, and 22 three-phase regions.

The new phase γ_x has an orthorhombic cell, its diffraction pattern is similar to that of γ_2 . By comparing with that of γ_2 , we find that some strong diffraction lines are absent in γ_x , and some other strong diffraction lines exist, therefore the crystal structure of γ_x differs from cubic, and has an orthorhombic cell. It exists in such a narrow region, that it may probably be a compound.

The other new phases ω_1 and ω_2 are very similar to each other in their feature. The new phase ε_f has a comparatively wide range in composition, and it seems to change rather continuously in its diffraction pattern as the composition is changed. On the other hand, the new phase ε_x has only a small region, and the diffraction pattern is completely different from that of the other new phases.