

# Al-Ti-V-M 四元系合金 $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{MAl}_3$ ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}$ ) 赧三元系相图的室温截面

庄应洪 刘敬旗 郑建宜

(广 西 大 学)

1980年2月8日收到

## 提 要

本文用X射线衍射法测定了 Al-Ti-V-M 四元系合金  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{MAl}_3$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}$ ) 两个赧三元系相图的室温截面。(1)  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{NiAl}_3$  赧三元系相图室温截面由一个单相点  $\epsilon(\text{NiAl}_3)$ 、一个单相区  $\delta$  ( $\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  形成的连续固溶体) 和一个两相区  $\delta + \epsilon$  所组成。(2)  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{FeAl}_3$  赧三元系相图的室温截面由  $\theta(\text{FeAl}_3)$  单相区、 $\delta$  ( $\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  形成的连续固溶体) 单相区和一个两相区  $\theta + \delta$  所组成。两个相图中出现的相, 分别与相应的四个二元系和三个三元系中出现的单相一致, 未发现新相。

## 一、引 言

根据 Hansen 和 Anderko<sup>[1]</sup> 以及 Smithells<sup>[2]</sup> 汇集的二元系合金相图集, 在 Al-Ti、Al-V 和 Al-Ni 二元系合金相图中, 分别存在按理想配比成份组成的金属化合物  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{VAl}_3$  和  $\text{NiAl}_3$ 。 $\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  都属四方晶系, 它们的点阵参数相差很小。在 Al-Ti-V 三元系合金相图中,  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$  形成连续固溶体<sup>[3]</sup>。

在 Al-Fe 二元系中, 存在一成份可变的金属化合物  $\text{FeAl}_3$ 。Al 和 Fe 在  $\text{FeAl}_3$  相中有一个小的固溶度, 成份范围在 74at% Al 和 76at% Al 之间<sup>[4]</sup>。属单斜晶系<sup>[5]</sup>。

Phragmén<sup>[6]</sup> 曾经对 Al-Cu-Fe-Mg 四元系  $\text{FeAl}_3$ - $\text{CuAl}_2$ - $\text{MgAl}$  三元截面和 Al-Cu-Fe-Mn 四元系  $\text{FeAl}_3$ - $\text{CuAl}_2$ - $\text{MnAl}$  三元截面等进行过研究。从这些相图可以看出, Cu, Mg, Mn 等在  $\text{FeAl}_3$  中都有一小的固溶度。而从 Al-Ni-Ti 和 Al-Ni-V 两个三元系合金相图 800°C 等温截面中可以看出, Ti, V 在  $\text{NiAl}_3$  相中的溶解度非常小<sup>[7]</sup>。

参考上述这些工作, 为了比较  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{VAl}_3$  在成份不变的金属化合物  $\text{NiAl}_3$  中和在成份可变的金属化合物  $\text{FeAl}_3$  中互相固溶的情况, 我们测定了 Al-Ti-V-M 四元系合金  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{MAl}_3$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}$ ) 两个赧三元系相图的室温截面。

## 二、实 验 方 法

配制合金试样所用的材料, 纯铝为 Al100 铝锭, 纯度为 99.99%。镍是英国 B.D.H 实验室化学部生产的镍片。钛是纯度为 99.5% 的海绵钛和 99.9% 的碘化法钛。钒为二

级小钕块。铁用北京钢铁研究院生产的标准样品 BH 1501-1 纯铁 (含 C 0.027%; S 0.0074%)。

将锯成 5—10 毫米线度的小铝块和小钕块,分别用稀硫酸进行清洁处理,去除表面氧化物,然后在流动水中冲洗两小时以上,以清除附在表面上的硫酸,热风吹干后盛入干净的玻璃瓶中备用。Ni 片用四氯化碳或丙酮擦拭,去除表面上的油污。

熔炼的合金是由纯金属按比例直接配制的,每个合金按总量 10 克配料。将配好的料盛入氧化铝坩埚,用 8 千瓦高频感应电炉熔炼成合金块。Al-Ti-V-Ni 系合金的熔炼是在真空中(一部分在氩气氛中)进行,而 Al-Ti-V-Fe 系合金则是在氩气氛中熔炼的。将熔炼好的合金块,置于管式电炉中进行真空均匀化退火。退火温度参考相应的二元系合金相图中对应成份合金的固相线来确定。在 Al-Ti-V-Ni 系中,成份处在  $\text{NiAl}_3$  相区附近的合金,退火温度为 600—620°C;成份处在  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  相区附近的合金,退火温度为 620—640°C,保温时间 8—10 天。在 Al-Ti-V-Fe 系中,成份处在  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  相区附近的合金,按上述程序处理。成份处在  $\text{FeAl}_3$  相区附近的合金,退火温度为 630°C,保温时间为 10—12 天。

均匀化退火后的合金块,用砂轮磨去表面层,经清洁处理后挫成粉末。将合金粉末在 500°C 下进行真空退火,保温两天,然后以 6—10°C/小时的降温速度冷却至室温,以消除挫合金粉末时引起的内应力。

退火后的合金粉末,用 4900 孔/平方时的分样筛进行筛选。用直径 95 毫米的德拜-谢乐照相机拍摄合金的 X 射线衍射相。Al-Ti-V-Ni 系使用  $\text{CuK}_\alpha$  辐射, Ni 片滤波; Al-Ti-V-Fe 系使用  $\text{CoK}_\alpha$  辐射, Fe 片滤波。阳极电压均取 30 千伏,电流 20 毫安。曝光时间 3—6 小时。为保证 X 射线衍射相的谱线清晰,照相时在样品周围加上一圈 0.035 毫米厚的 Al 箔,以消除合金粉末照相过程中由于散射引起的照片背底的变黑。

### 三、实验结果

我们对 Al-Ti-V-Ni 系和 Al-Ti-V-Fe 系分别配制了 95 个和 78 个合金试样,一一摄制了德拜-谢乐相片。用相消失法测定了相边界。在  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{NiAl}_3$  赓三元系相图室温截面中,有两个单相区  $\epsilon$  和  $\delta$ 。  $\delta$  相是  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  形成的连续固溶体,  $\epsilon(\text{NiAl}_3)$  相的相区实际上是一个点。两个单相区中间是  $\delta + \epsilon$  的两相区。如图 1 所示。

在  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{FeAl}_3$  赓三元系相图的室温截面中,同样有两个单相区  $\theta(\text{FeAl}_3)$ ,  $\delta(\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  形成的连续固溶体)和一个两相区  $\theta + \delta$ 。如图 2 所示。

$\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{NiAl}_3$  和  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{FeAl}_3$  两个赓三元系相图室温截面形状是类似的。两个相图中出现的相,分别与相应的四个二元系和三个三元系中出现的单相一致,未发现新相。

$\text{TiAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  相都是属四方晶系,  $\text{DO}_{22}$  型。  $\text{TiAl}_3$  的点阵参数  $a = 3.84$  埃,  $c = 8.58$  埃, 而  $\text{VAl}_3$  的点阵参数  $a = 3.77$  埃,  $c = 8.31$  埃。两者的点阵参数比较,  $\text{VAl}_3$  的  $a$  参数比  $\text{TiAl}_3$  的约小 1.8%,  $b$  参数约小 3.1%。 V 和 Ti 的原子直径相差不到 8%, 同是过渡族元素, 容易形成连续固溶体。但  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{NiAl}_3$  和  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{FeAl}_3$  两个系的

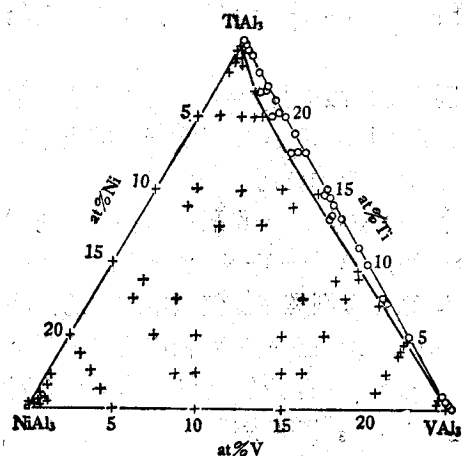


图 1

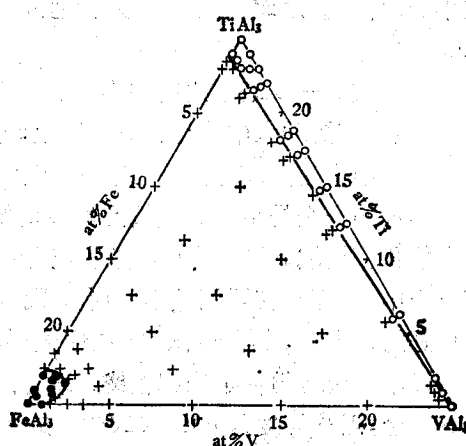


图 2

$\delta$  相区形状稍有不同。从我们实验测定的  $\text{TiAl}_3\text{-VAl}_3\text{-NiAl}_3$  三元系相图室温截面中可以看出,在  $\sim 17.5\text{at}\% \text{Ti}$  和  $\sim 6.4\text{at}\% \text{V}$  处,  $\text{Ni}$  在  $\delta$  相中的固溶度最大,约  $1.1\text{at}\%$ ;而在  $\text{TiAl}_3\text{-VAl}_3\text{-FeAl}_3$  相图中,则在  $\sim 22.5\text{at}\% \text{Ti}$  和  $\sim 1.4\text{at}\% \text{V}$  处,  $\text{Fe}$  在  $\delta$  相中的溶解度最大,亦约为  $1.1\text{at}\%$ 。在  $\text{VAl}_3\text{-NiAl}_3$  和  $\text{FeAl}_3\text{-VAl}_3$  二元系(即图 1 中的  $\text{VAl}_3$  和  $\text{NiAl}_3$  的连线,图 2 中的  $\text{FeAl}_3$  和  $\text{VAl}_3$  的连线,下同)中,  $\text{VAl}_3$  对  $\text{NiAl}_3$  和  $\text{FeAl}_3$  的单相区没有影响。在  $\text{TiAl}_3\text{-NiAl}_3$  二元系中,  $\text{NiAl}_3$  对  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiAl}_3$  对  $\text{NiAl}_3$  单相区也没有影响。而在  $\text{TiAl}_3\text{-FeAl}_3$  二元系中,  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{FeAl}_3$  分别扩大  $\text{FeAl}_3$  和  $\text{TiAl}_3$  的单相区。 $\text{Ti}$  和  $\text{V}$  在  $\text{FeAl}_3$  中总的最大溶解度  $\sim 3.2\text{at}\%$ 。

#### 四、讨 论

$\text{Al-Fe}$  二元系中的  $\text{FeAl}_3$  是成份可变的金属化合物。Black<sup>[5]</sup> 研究了  $\text{FeAl}_3$  的结构,测出  $\text{FeAl}_3$  相属单斜晶系,  $a = (15.489 \pm 1)$  埃,  $b = (8.0831 \pm 5)$  埃,  $c = (12.476 \pm 2)$  埃,  $\beta = 107^\circ 43' \pm 1'$ , 其理想配比成份为  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 。虽然比较精确的化学式为  $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ , 通常仍称它为 ' $\text{FeAl}_3$ ', 即认为它们是相同的。此后的其他研究工作者<sup>[2-4,7]</sup> 仍称它为  $\text{FeAl}_3$  相,我们也遵循这一习惯。

由于  $\text{Al-Ti-V-Ni}$  系合金试样是在真空中熔炼的,有些合金在熔炼过程中,由于蒸发而致合金重量有所减少。我们选取了四个熔化后合金总量损失  $\sim 10\%$  的试样进行化学分析,结果表明,各组元成份的偏离不超过  $0.2\%$ <sup>1)</sup>。我们实际采用的合金试样总量损失都在  $3\%$  以下(部分合金是在氩气氛中熔炼的,这些合金试样熔炼过程中重量几乎没有损失)。

$\text{Al-Ti-V-Fe}$  系合金试样全部是在氩气氛中熔炼的。从熔化前后秤量所得的结果表明,在氩气氛中熔化的合金试样,总量损失均在  $0.5\%$  以下。

我们用纯度为  $99.5\%$  的海绵钛和纯度为  $99.9\%$  的碘化法钛在  $\delta$  相固溶体区相边界

1) 冶金工业部北京有色金属研究总院化学分析结果。

附近分别配制了两个合金试样,以对比 Ti 纯度对相边界的影响。

从对真空熔炼和氩气氛中熔炼的合金,以及用海绵钛和碘化法钛配制的合金的 X 射线衍射谱线分析表明,对于我们所研究的两个系统来说,看不出有什么差异。因此我们认为,尽管用纯度为 99.5% 的海绵钛,并且在熔炼过程中合金试样总量有些损失,但在我们所选的失重范围以内的试样来说,对测定结果的影响是可以忽略的。

在拍摄 Al-Ti-V-Fe 系合金的 X 射线衍射相片时,使用了  $\text{CoK}_\alpha$  辐射。Ti, V 对  $\text{CoK}_\alpha$  辐射质量吸收系数虽比  $\text{CuK}_\alpha$  的要大,但 Fe 对  $\text{CoK}_\alpha$  辐射质量吸收系数却比  $\text{CuK}_\alpha$  的小得多<sup>[8]</sup>。综合起来考虑,对于含 Fe 的合金试样,采用  $\text{CoK}_\alpha$  辐射还比较有利<sup>[9]</sup>。我们用  $\text{CoK}_\alpha$  辐射,并在试样周围加一圈 0.035 毫米厚的铝箔滤去杂散散射对相片背底的影响,对  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{FeAl}_3$  系合金进行拍摄的结果,得到了清晰的 X 射线衍射谱线,满足了实验的要求。

袁世田同志在测定  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{FeAl}_3$  赓三元系相图的室温截面中,做了不少实验工作,在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- [1] M. Hansen and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, (1958).
- [2] C. J. Smithells, Metals Reference Book, 5th Edition, (1976).
- [3] C. B. Jordan and P. Duwez, *Trans. ASM*, 48(1956), 783.
- [4] R. Hultgren, *et al.*, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Ohio, (1973), 162.
- [5] P. J. Black, *Acta Cryst.*, 8(1955), 43; 175.
- [6] G. Phragmén, *J. Inst. Met.*, 77(1950), 489.
- [7] A. Raman and K. Schubert, *Z. Metallkde.*, 56(2) (1965), 99.
- [8] A. Taylor, X-Ray Metallography, John Wiley and Sons, New York, (1961), 938—943.
- [9] 许顺生著,金属 X 射线学,上海科学技术出版社,175 页(1962)。

## A ROOM TEMPERATURE SECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{MAl}_3$ OF THE QUATERNARY SYSTEM ALLOYS OF Al-Ti-V-M ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$ )

ZHUANG YING-HONG LIU JING-QI ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG  
(Guangxi University)

### ABSTRACT

The  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{MAl}_3$  sections of the Al-Ti-V-M ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$ ) systems at room temperature have been determined by X-ray diffraction method. (1) The  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{NiAl}_3$  pseudoternary system is composed of the  $\epsilon(\text{NiAl}_3)$  phase region,  $\delta$  phase region (the  $\delta$  phase is a continuous series of solid solutions formed from the compound  $\text{TiAl}_3$  with the compound  $\text{VAl}_3$ ), and  $\epsilon + \delta$  two-phase region. (2) The  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{FeAl}_3$  pseudoternary system is composed of the  $\theta(\text{FeAl}_3)$  phase region,  $\delta$  phase region (the phase is the same as in the  $\text{TiAl}_3$ - $\text{VAl}_3$ - $\text{NiAl}_3$  system), and  $\theta + \delta$  two-phase region. No new phase has been found other than those already encountered in the four corresponding binary systems and the three corresponding ternary systems.