Dy-Al-Ti 三元合金系 600 ℃等温截面研究

覃铭[1]，曾令宏[2]，卿培林[1]，刘淑辉[1]
（1.百色学院 物理与电信工程系，百色 533000；
2.柳州师范高等专科学校 物理与信息科学系，柳州 545004）

[摘 要] 采用真空电弧炉熔炼和真空管退火，制得 Dy-Al-Ti 三元合金试样，通过 X 射线衍射(XRD)分析，并辅以差热分析(DTA)、扫描电子显微镜(SEM)分析、能谱仪(EDS)分析等测试技术，对实验样品进行表征，研究了 Dy-Al-Ti 三元合金系 600 ℃等温截面中的物相关系，确定了 Dy-Al-Ti 三元系 600 ℃等温截面的两相、三相区边界以及固溶度，并构建了 Dy-Al-Ti 三元系 600 ℃等温截面相图。研究结果表明，Dy-Al-Ti 三元系 600 ℃等温截面由 14 个单相区、27 个两相区和 14 个三相区组成，并证实了两个三元化合物相 $Ti_4Al_{43}Dy_6$ 和 $Ti_2Al_{20}Dy$ 在 600 ℃的存在。

[关键词] 相图；X 射线衍射；Dy-Al-Ti 三元系；等温截面
[中图分类号]TG113.12 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)05-0081-04

Study on the Isothermal Section of the Dy-Al-Ti Ternary System at 600 ℃

QIN Ming[1], *ZENG Ling-hong*[2], *QING Pei-lin*[1], *LIU Shu-hui*[1]
(1. Department of Physics and Communication Engineering, Baise University, Baise 533000, China;
2. Department of Physics and Information Science, Liuzhou Teachers College, Liuzhou 545004, China)

[**Abstract**] The Dy-Al-Ti ternary alloys were melted in a vacuum arc furnace and then were annealed in a vacuum tube. By means of X-ray powder diffraction with the aid of differential thermal analysis and metallographic microstructure analysis, the test sample was characterized and the phase relationship in the Dy-Al-Ti ternary system at 600 ℃ was investigated. Then the boundary of two-phase regions and three-phase regions of islthermal section of Dy-Al-Ti ternary system and its solid solution degree were determined at 600 ℃. The isothermal section phase diagram of Dy-Al-Ti ternary system was structured. The results show that this ternary system at 600 ℃ contains 14 single-phase regions, 27 two-phase regions and 14 three-phase regions. Two ternary compounds $Ti_4Al_{43}Dy$ and $Ti_2Al_{20}Dy$ are confirmed in this system at 600 ℃.

[**Key words**] phase diagram; X-ray diffraction; Dy-Al-Ti ternary system; isothermal section

在过去的几十年中，铝基合金在制造业、建筑业、包装业以及电力工业中获得了广泛使用[1-2]，并引起了广大材料科学工作者的广泛关注，特别是 Ti-Al 合金，因为其优异的高温性能、低密度、较好的抗氧化性能，受到材料科学工作者的亲睐，其中的 TiAl 金属间化合物材料已经成为近年来的研究热点之一。TiAl 金属间化合物是一类极具应用潜力的高温结构材料，可望用于航空飞机引擎、机身组成材料以及汽车阀摇杆等，是替代镍基高温合金的较理想材料[3]。然而，由于这类材料室温塑性低、热塑性变形能力差、高温抗氧化能力不足、易发生高温氧脆等缺点[4]，阻碍了它的实际工业应用。因此，如何进一步改善这一类材料的高温机械性能，是当前广大材料科学工作者最关心的问题。

合金化是改善材料机械性能的重要途径，特别是往材料中添加稀土元素，是一种改善材料性能的较好方法，因为稀土元素对提高材料的抗腐蚀性能、抗拉强度、高温蠕变性能等都具有较好的作用[5]。因此，众多学者对 Ti-Al 系合金添加稀土元素的相图进行了研究，希望能够从中找到有效的合金化方法，以提高这类材料的高温力学性能，特别是解决 TiAl 及 Ti_3Al 等金属间化合物材料的高温脆性问题，从而实现金属间化

[收稿日期]2012-04-27；[修回日期]2012-06-28
[基金项目]广西教育厅科研项目(200911MS226)；广州大学-百色学院合作科学研究项目(GBK2010007)
[作者简介]覃铭(1964－)，男，广西百色人，副教授，主要研究方向为功能材料。

合物合金在工业上的应用。

周怀营和黄津梨等分别对 Re-Al-Ti 系列相图开展了研究[6-9]，但他们都限于 500 ℃，而工业上希望 Ti-Al 化合物合金具有更高的使用温度，以填补镍基高温合金和陶瓷之间的空白。为此，文中研究了 600 ℃条件下 Dy-Al-Ti 三元系合金的等温截面，希望能够为 Ti-Al 系合金的研究提供一些基本数据，促进该系列材料的研究与应用。

1 实验材料与方法

所用材料为海绵钛(纯度 99.9%)、高纯铝(纯度 99.99%)和高纯镝(纯度 99.99%)，总共制备合金样品 150 个。用高真空非自耗电弧炉进行熔炼，每个合金试样质量为 2 g，反复熔炼 5 遍以使其尽量达到均匀，在保证合金试样熔透的基础上，尽量减小电弧炉熔炼电流，以减小合金的熔损。体系中钛、铝、镝三者的饱和蒸汽压都较小，将熔炼后合金试样的质量与初始设计质量进行对比，表明熔损都在 0.5%以内。将熔炼好的合金试样置于石英管中，抽成真空后密封，在全自动温度升降控制的管式退火炉里退火。退火温度根据选取的部分样品的差热分析(DTA)结果和已报道的相关二元相图确定。

富铝合金试样在真空石英管内于 600 ℃保温 25 天后，采用液氮淬火处理；其它合金试样首先置于真空石英管中在 900 ℃保温 25 天，再以 10 ℃/h 的速度冷却至 600 ℃，于 600℃保温 10 天，最后采用液氮对样品进行淬火处理。将制备好的样品放入研钵中研磨成粒度合适的粉末，利用 RigakuD/Max2500 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析；部分样品采用 TESCAN VEGA II 型扫描电子显微镜(SEM)进行金相分析，并通过 Minipal 4 型能谱仪(EDS)进行微区成分分析。

2 物相分析

部分样品的名义成分和 XRD 相分析结果见表 1。

表 1 部分 Dy-Al-Ti 三元系合金样品 XRD 分析结果

Tab.1 XRD experimental results of partial Dy-Al-Ti ternary system

样品编号	各元素的原子数分数/%			熔炼前质量 /g	熔炼后质量 /g	平衡相
	Al	Dy	Ti			
1	10	10	80	2.0	1.995	Dy+Ti+ Ti_3Al
2	12	10	78	2.0	1.996	Dy+Ti+ Ti_3Al
3	15	70	15	2.0	1.990	Dy+$AlDy_2$+Ti_3Al
4	33	60	7	2.0	1.990	$AlDy_2$+Ti_3Al+Al_2Dy_3
5	40	40	20	2.0	1.992	Ti_3Al+Al_2Dy_3+Al_3Dy
6	47	50	3	2.0	1.993	Al_2Dy_3+Al_2Dy+AlDy
7	44	6	50	2.0	1.996	Ti_3Al+Al_2Dy+TiAl
8	60	5	35	2.0	1.994	$TiAl_2$+Al_2Dy+TiAl
9	60	4	36	2.0	1.990	$TiAl_2$+Al_2Dy+TiAl
10	70	2	28	2.0	1.995	$TiAl_2$+Al_2Dy+$TiAl_3$
11	70	25	5	2.0	1.994	$TiAl_3$+Al_2Dy+Al_3Dy
12	76	12	12	2.0	1.996	$TiAl_3$+Al_3Dy+Ti_4Al_{43}
13	84	12	4	2.0	1.990	Al_3Dy+$Ti_4Al_{43}Dy_6$+Al
14	84	6	10	2.0	1.998	$Ti_2Al_{20}Dy$+Ti_4
15	90	4	6	2.0	2.001	$Ti_2Al_{20}Dy$+Ti_4
16	84	2	14	2.0	1.992	$Ti_2Al_{20}Dy$+Al+$TiAl_3$

为了验证已经报道的 Dy-Al，Dy-Ti，Ti-Al 二元系在 600 ℃时存在的化合物，依据已知二元相图，在三个二元系中分别布点，熔炼二元合金试样，以确定所报道的 Dy-Al 和 Ti-Al 二元化合物是否存在，同时确定 Dy-Ti 二元系中是否有中间相。

Copeland 等[10]对 Dy-Al 二元系进行了比较系统的研究，发现该二元系中存在 Al，AlDy，Al_2Dy_3，Al_2Dy，$AlDy_2$，∂Al_3Dy，βAl_3Dy，∂Dy 和 βDy 九种物相，其中 βAl_3Dy 和 βDy 是高温相。本实验分析结果表明，温度为 600 ℃时，Dy-Al 二元系中存在 AlDy，Al_2Dy_3，Al_2Dy，$AlDy_2$ 和 ∂Al_3Dy 五个金属间化合物相，而 βAl_3Dy 在该温度下不存在。根据 Copeland 等人[10]的报道，βAl_3Dy 只有在 636 ℃以上时才存在，这与本实验的分析结果一致。图 1 和图 2 分别是 $Dy_{28}Al_{72}$

和 $Dy_{40}Al_{60}$ 样品的相分析结果。分析表明，$Dy_{28}Al_{72}$ 合金在 600 ℃平衡态时包含 Al_2Dy 和 ∂Al_3Dy 两种物相，而 $Dy_{40}Al_{60}$ 合金包含 Al_2Dy 和 AlDy 两相。I. Pop 等人报道[11]，Al-Dy 二元系中还存在着 $Al_{17}Dy_2$ 中间相，但是本实验中没有观察到中间化合物 $Al_{17}Dy_2$。周怀营等[8]为了证明化合物 $Al_{17}Dy_2$ 在 500 ℃是否存在，在 Dy-Al 二元系富 Al 区布了一系列点，其结果显示在 500 ℃的样品中也没有找到 $Al_{17}Dy_2$。这可能与 I. Pop 等的实验是在高压下进行的有关。

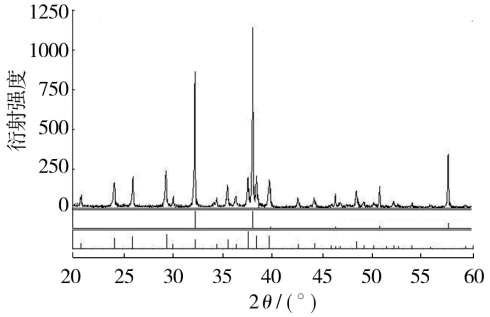


图 1　样品 $Dy_{28}Al_{72}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of the alloy $Dy_{28}Al_{72}$

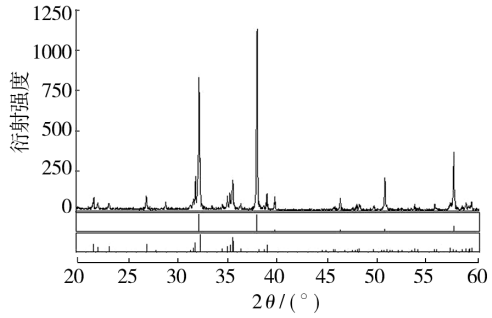


图 2　样品 $Dy_{40}Al_{60}$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of the alloy $Dy_{40}Al_{60}$

Kattner 等[12]研究了 Al-Ti 二元系，结果表明，该二元系在 800 ℃以下时存在着 $TiAl_3$，$TiAl_2$，TiAl 及 Ti_3Al 四个中间化合物相，990 ℃以上时除这四个化合物相外，还存在 Ti_2Al_3 相。本实验证实了 $TiAl_3$，$TiAl_2$，TiAl 及 Ti_3Al 四个二元化合物相在 600 ℃的存在，Ti_2Al_3 在该温度下不存在，这与 Kattner 等的报道一致。

根据 Baenziger 等[13]的研究，Dy-Ti 二元相图是一个简单的二元共晶相图，没有中间相存在。当温度低于 882 ℃时，Ti 呈密排六方结构；而当温度高于 882 ℃时，呈面心立方结构。在本实验中，同样也验证了 Dy-Ti 二元系中没有中间化合物的存在。

在实验中，笔者观察到部分物相有固溶度，于是选择粉末衍射法精确确定晶体点阵常数来测定相图固溶线的方法测定固溶度。其基本原理[14]是，在二元体系中，单相区的点阵常数随成分而异，若为替代式固溶体，如果溶剂原子半径大而溶质原子半径小，则形成的单相固溶体点阵常数随溶质的增加而减小，反之，则增大。若为间隙式固溶体，则随着溶质含量的增加，基体点阵常数增大。而对于两相区，在一定温度下，每个相的固溶度总是一定的，即点阵常数不随成分而异。若以点阵常数为纵坐标，成分为横坐标，描绘曲线，则对两相区，其中某一相的点阵常数不随成分的变化而变化，为一条水平线，而单相区该相的点阵常数则随成分变化而变化，若有明显的固溶度，则其点阵常数-成分曲线不是水平线，求出其拐点（即与上述水平线相交的点），即为最大固溶度点。在本实验中，制备了一系列不同成分的合金试样测定固溶度，通过测定合金样品的 XRD 物相点阵常数来确定固溶度，得到 Dy 在 αTi，Ti_3Al，TiAl 中的固溶度分别为 0.5%，0.4%，0.2%（固溶度均以原子数分数计，后同），Ti 在 $AlDy_2$，Al_2Dy_3，Al_2Dy 中的固溶度分别为 2.0%，3.4% 及 16.3%，其它的化合物没有发现明显的固溶度。

对于三元系，根据 Zhou H Y 等[6]的报道，存在着 $Ti_4Al_{43}Dy_6$ 和 $Ti_2Al_{20}Dy$ 两个三元化合物相。本实验证实了这两个三元化合物相在 600 ℃的存在，没有发现其它新的三元化合物。图 3 为样品 $Dy_6Ti_{10}Al_{84}$ 的 SEM 图，EDS 分析表明，黑色相为 $Ti_4Al_{43}Dy_6$，灰色相为 $Ti_2Al_{20}Dy$，白色相为 $TiAl_3$。

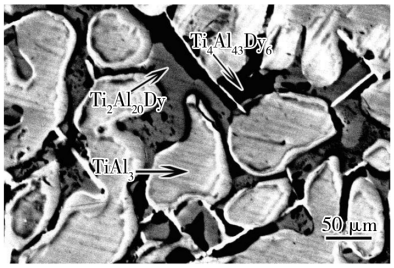


图 3　合金试样 $Dy_6Ti_{10}Al_{84}$ 的 SEM 图

Fig. 3 SEM image of the alloy $Dy_6Ti_{10}Al_{84}$

3　Dy-Al-Ti 三元系 600 ℃等温截面

通过对 150 个合金样品的 XRD 相分析以及对部分样品的 SEM 和 EDS 分析，确定了 Dy-Al-Ti 三元系 600 ℃等温截面中的两相区边界、三相区边界以及固溶度，结果如图 4 所示。三相区各区域所包含的相见表 2。该三元系包含 14 个单相区、27 个两相区和 14 个三相区。实验分析结果表明，Dy 在 αTi，Ti_3Al，TiAl 中的固溶度分别为 0.5%，0.4% 及 0.2%，Ti 在 $AlDy_2$，Al_2Dy_3，Al_2Dy 中的固溶度分别为 2.0%，3.4% 及 16.3%，其它的化合物没有发现明显的固溶度。

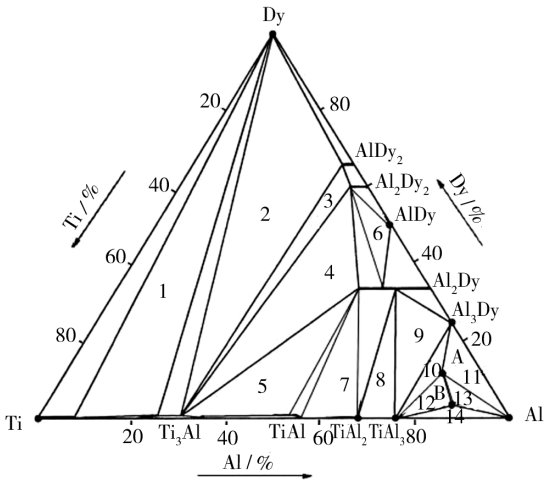


图 4 Dy-Al-Ti 三元系 600 ℃等温截面

Fig. 4 The isothermal section of the Dy-Al-Ti system at 600 ℃

表 2 600 ℃时 Dy-Al-Ti 三元系的三相区

Tab. 2 The ternary-phase regions of the Dy-Al-Ti system at 600 ℃

三相区编号	第一相	第二相	第三相
1	Ti	Dy	Ti_3Al
2	Dy	Ti_3Al	$AlDy_2$
3	Ti_3Al	$AlDy_2$	Al_2Dy_3
4	Ti_3Al	Al_2Dy_3	Al_2Dy
5	Ti_3Al	TiAl	Al_2Dy
6	Al_2Dy_3	AlDy	Al_2Dy
7	TiAl	$TiAl_2$	Al_2Dy
8	$TiAl_2$	$TiAl_3$	Al_2Dy
9	$TiAl_3$	Al_2Dy	Al_3Dy
10	TiAl	Al_3Dy	$Dy_6Ti_4Al_{43}$
11	Al	Al_3Dy	$Dy_6Ti_4Al_{43}$
12	$TiAl_3$	$Dy_6Ti_4Al_{43}$	$DyTi_2Al_{20}$
13	Al	$Dy_6Ti_4Al_{43}$	$DyTi_2Al_{20}$
14	$TiAl_3$	Al	$DyTi_2Al_{20}$

[参 考 文 献]

[1] 蔡健平,刘明. 铝合金综合环境试验研究[J]. 装备环境工程,2006,3(3):67－69.

[2] 白木,子荫. 镀铝纸在包装业中的应用[J]. 包装工程,2003(6):126－128.

[3] 冯旭东,袁庆龙,曹晶晶,等. TiAl 基合金研究进展[J]. 航天制造技术,2009(3):35－38.

[4] 彭小敏,夏长青,王志辉,等. TiAl 基合金高温氧化及防护的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2010,20(6):1116－1130.

[5] GSCHNEIDNER JR K A, BEAUDRY B J, CAPELLAN J. ASM Handbook[M]. 美国:美国金属学会,1990.

[6] ZHOU H Y,LIU W F,YUAN S L,et al. The 500 ℃ Isothermal Section of the Al-Dy-Ti Ternary System[J]. J Alloys Compd,2002,336:218－221.

[7] ZHOU H Y,YAO Q R,YUAN S L. The 500 ℃ Isothermal Section of the Nd-Al-Ti Ternary System[J]. J Alloys Compd,2004,381:137－139.

[8] ZHOU H,YAN J,SUI T,et al. Phase Relation in the Pr-Ti-Al Ternary System at 500 ℃[J]. J Alloys Compd,2000,299:232－234.

[9] HUANG J,LIANG J,ZHOU H,et al. Phase Relationships in the Al-Ti-Ho System at 773 K[J]. J Alloys Compd,2000,307:199－201.

[10] COPELAND M,KATO H. Physics and Material Problems of Reactor Control Rods[M]. [s. n.]:Energy Agency Vienna,1964:295－317.

[11] POP I, DIHOIU N,COLDEA M. X-ray L-1,L-2 and L-3 Absorption Limits of 4d Transition-metals[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,1982,43(2):125－128.

[12] KATTNER U R,LIN J C,CHANG Y A. Thermodynamic Assessment and Calculation of Ti-Al System[J]. Metall Trans A,1992,23(8):2081－2090.

[13] BAENZIGER N C, MORIARTY J L. Gadolinium and Dysprosium Intermetallic Phases. II. Laves Phases and Other Structure Types[J]. Acta Crystallogr,1961,14:948－950.

[14] 梁敬魁. 粉末衍射法测定晶体结构(下册)[M]. 北京:化学工业出版社,2003.

(上接第 80 页)

[3] 王优强,卞荣. 连续波状粗糙度对直齿轮热弹流润滑的影响[J]. 机械工程学报,2009,45(8):112－118.

[4] 衣雪娟. 渐开线直齿圆柱齿轮时变非牛顿热弹流润滑分析[D]. 青岛:青岛理工大学,2004.

[5] YANG P,WEN S. A Generalized Reynolds Equation for Non-newtonian Thermal Elastohydrodynamic Lubrication [J]. ASME J Tribol,1990,112:631－636.

[6] YANG P,WEN S. The Behavior of Non-newtonian Thermal EHL Film in Line Contacts at Dynamic Loads[J]. ASME J Tribol,1992,114: 81－85.

[7] WANG J,YANG P. A Numerical Analysis for TEHL of Eccentric-tappet Pair Subjected to Transient Load[J]. ASME J Tribol,2003,125: 770－779.

[8] Yang P,Qu S,Chang Q,et al. On the Theory of Thermal Elastohydrodynamic Lubrication at High Slide-roll Ratios——Line Contact Solution[J]. ASME J Tribol,2001,123:36－41.