

关键铜合金二元系 BCC、FCC 和 HCP 相的摩尔体积研究

潘宗英^{1,2} 乔 慧^{1,2} 胡 标^{1,2} 兰新月^{1,2} 黄丹丹³

(1. 安徽理工大学材料科学与工程学院, 淮南 232001; 2. 安徽省纳米碳基材料与环境健康联合研究中心, 淮南 232001; 3. 广西大学特色金属材料与组合结构全寿命安全国家重点实验室, 南宁 530004)

摘 要 建立了多元铜合金体系中纯组元和二元系固溶体 BCC、FCC 和 HCP 相的摩尔体积随温度和成分变化的定量模型。结合文献数据, 采用相图计算(CALPHAD)方法对模型参数进行优化, 获得一套能准确描述固溶体摩尔体积的模型参数。结果显示, 计算的摩尔体积与试验数据吻合较好。本研究建立的摩尔体积数据库可外推计算三元及以上合金体系固溶体的摩尔体积。

关键词 摩尔体积; 相图计算(CALPHAD); 固溶体; 铜合金

中图分类号 U214.02; TG113.22

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20250134

Molar Volume of BCC, FCC and HCP Phases in Key Copper Alloy Binary System

PAN Zongying^{1,2}, QIAO Hui^{1,2}, HU Biao^{1,2}, LAN Xinyue^{1,2}, HUANG Dandan³

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001; 2. Anhui International Joint Research Center for Nano Carbon-based Materials and Environmental Health, Huainan 232001; 3. State Key Laboratory of Featured Metal Materials and Life-cycle Safety for Composite Structures, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract: A quantitative model for molar volume variation of pure components and binary solid solution, such as BCC, FCC and HCP phases, in multicomponent copper alloy system with temperature and component was established. Combined with literature data, the model parameters were optimized by CALPHAD, and a set of model parameters to accurately describe the molar volume of solid solution phase was obtained. The results indicate that the calculated molar volume coincides with experimental data. The established molar volume database can be extrapolated to calculate molar volume of solid solution phase in ternary and above alloy systems.

Key Words: Molar Volume, CALPHAD, Solid Solution, Copper Alloy

铜合金因导热、导电性优异、强度高以及延展性好等特点而被广泛应用于电缆、电气和电子元件等领域^[1-2]。近年来, 电子信息产业的迅猛发展对铜合金的导电性、导热性和强度提出了越来越高的要求。如何在大幅度提高铜合金强度的同时, 保持其高导热导电性是现代铜加工业发展的重要课题。强度和电导率通常是对立的两种性能, 实现强度和电导率协同提升的关键在于微观结构的精确调控, 而微观结构的调控离不开高通量的微观结构模拟。其中, 摩尔体积是铜合金凝固和均匀化退火等热处理过程中组织结构演变模拟所需的重要热物性参数, 摩尔体积的变化伴随在凝固及后续热处理过程中, 并显著影响材料的性能^[3]。在过去的几十年里, 已有研究者^[4-6]对具有 BCC、FCC 和

HCP 结构的金属元素的摩尔体积进行了评估, LI J C 等^[7]和 HUANG D D 等^[8]采用 CALPHAD 方法评估了 Ni-Cr-Mo 和 Al-Cu-Mg-Si 等多元合金体系的摩尔体积。然而, 对于 Cu-Cr-Zr-Ag^[9]、Cu-Cr-Zr-Y^[10] 和 Cu-Cr-Zr-Ni-Si^[11] 等典型高强高导电铜合金, 目前仍然缺乏可靠的摩尔体积数据, 导致精度组织结构模拟的难以实现, 阻碍了其性能的突破。

仅依靠试验来获取摩尔体积数据, 既费时费力, 还会大幅延长高性能铜合金的研发周期。与之相比, 通过 CALPHAD 方法构筑多元铜合金摩尔体积数据库^[4-7, 12], 预测多元铜合金的摩尔体积, 是一种关键且高效的途径。本研究基于文献报道的试验数据, 采用 CALPHAD 方法, 首先对多元铜合金体系 Cu-Cr-Zr-

收稿日期: 2025-03-25; 修订日期: 2025-05-22

基金项目: 安徽省高校杰出青年资助项目(2023AH020027); 安徽省纳米碳基材料与环境健康国际联合研究中心开放基金资助项目(NCMEH2024Z01)

第一作者: 潘宗英, 女, 1999 年出生, 硕士研究生, E-mail: 2932339008@qq.com

通信作者: 胡标, 男, 1985 年出生, 教授, E-mail: hubiao05047071@163.com

引用格式: 潘宗英, 乔慧, 胡标, 等. 关键铜合金二元系 BCC、FCC 和 HCP 相的摩尔体积研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2026, 46(5): 755-762.

PAN Z Y, QIAO H, HU B, et al. Molar volume of BCC, FCC and HCP phases in key copper alloy binary system[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(5): 755-762.

Ag-Y-Ni-Si纯组元的BCC、FCC和HCP相的摩尔体积进行评估,然后对关键二元合金体系Cu-X($X=Cr$ 、Zr、Ag、Ni和Si)、Cr-X($X=Zr$ 、Ni和Si)、Zr-X($X=Ag$ 、Y、Ni和Si)和Ni-Si的摩尔体积进行评估,初步建立相应的摩尔体积数据库,最终为多元铜合金微观结构演变的定量模拟提供参考。

1 文献评估

1.1 纯组元

SWANSON H E等^[13]通过X射线衍射(XRD)测定FCC(Cu)的晶格常数 a ,测得室温下 a 为0.361 5 nm。SUH I K等^[14]采用膨胀法和XRD法测定Cu的热膨胀值,发现Cu在293~1 337 K范围内表现出均匀的热膨胀性。KIMOTO K等^[15]采用蒸发-冷凝法制备Cr颗粒,发现在低压纯氩气氛下,当温度低于673 K时,制备的Cr具有体心立方结构,并通过电子衍射确定其晶格常数,室温下 a 为0.458 8 nm。WHITE G K等^[16]采用推杆膨胀法测量Cr从室温到1 873 K的线膨胀系数。DUBROVINSKAIA N A等^[17]利用XRD研究Cr的热膨胀,测定Cr在不同温度下的晶格参数,确定Cr在300~2 130 K温度范围内的线性热膨胀系数。GUO G Y等^[18]基于密度泛函理论计算BCC(Cr)、FCC(Cr)和HCP(Cr)的晶格常数,计算值与试验报道值吻合度较高。RUSSELL R B^[19]根据低铪合金和高铪合金在273~873 K范围内的晶格参数计算HCP(Zr)的热膨胀系数。GERMAN V N等^[20]基于XRD测试结果计算Zr在35 GPa下的晶面间距,并给出BCC(Zr)和FCC(Zr)的晶格参数。AURELIO G等^[21]采用中子衍射技术测定BCC(Zr)的晶格参数。WASSERMAN H J等^[22]通过原位电镜观察Ag颗粒的晶格收缩,利用XRD测量不同直径Ag颗粒的晶格常数。SUH I K等^[14]采用膨胀法测量Ag的热膨胀,通过XRD确定晶格参数,室温下 a 为0.408 6 nm,发现Ag在293~1 228 K范围内表现为几乎均匀的热膨胀性能。SPEDDING F H等^[23]基于XRD测试结果,采用COHEN M U^[24]方法计算HCP(Y)的晶格常数。SAVITSKIĬ E M等^[25]通过评估文献中HCP(Y)的热膨胀系数确定其热膨胀系数随温度升高而增大的规律。KAUL V K等^[26]在 10^{-10} MPa压力下真空蒸发制备Y薄膜,根据粉末衍射图证明了FCC(Y)的存在,并测定其晶格常数。随后,GSCHNEIDNER K A等^[27]通过对1989年以前的文献进行评估,获得HCP(Y)的室温晶格参数, a 为0.364 82 nm, c 为0.573 18 nm。HEMINGER P M等^[28]利用电镜观察在 10^{-9} MPa下

Ni薄膜的生长,通过电子衍射图证实HCP(Ni)的存在。BANDYOPADHYAY J等^[29]利用自制的GE-XRD-V衍射仪低温附件测量Ni在89~300 K范围内的晶格参数。SUH I K等^[14]分别通过膨胀法和XRD研究Ni的热膨胀,两种方法获得的热膨胀值一致,并发现Ni在400~1 600 K范围内表现为线性热膨胀。KASPER J S等^[30]通过Debye-Scherrer图确定DIAMOND(Si)的晶体结构。HOM T等^[31]采用XRD确定Si在298 K下的晶格常数。WATANABE H等^[32]使用膨胀计测定单晶Si在293~1 000 K范围内的线性热膨胀系数。LIU X T等^[33]基于CALPHAD方法,通过将二元FCC固溶体的摩尔体积数据外推纯Si来确定亚稳态FCC(Si)的摩尔体积。LU X G等^[4]采用CALPHAD方法研究金属元素(Cu、Cr、Zr、Ag和Ni等)的BCC、FCC和HCP相的摩尔体积和热膨胀,得到能够合理描述试验数据的模型参数。HALLSTEDT B^[6]基于文献数据,用多项表达式描述金属元素(Al、Li、Mg和Si等)的BCC、FCC、HCP和液相以及DIAMOND(Si)的摩尔体积与温度关系。LIU X T等^[33]使用Grover状态方程和Brosh状态方程评估Al-Si二元系摩尔体积的温度和压力依赖性。HUANG D D等^[34]通过对文献中Al、Cu和Mg的试验数据进行严格评估,改进了Al-Cu-Mg体系中纯组元固溶体的摩尔体积模型。在此基础上,HUANG D D等^[8]采用CALPHAD方法研究Al-Cu-Mg-Si四元系的摩尔体积与温度和成分之间的关系,并建立该四元系摩尔体积数据库。

基于此,本研究进一步完善和丰富Cu-Cr-Zr-Ag-Y-Ni-Si体系纯组元和关键二元系的摩尔体积模型参数,构建Cu-Cr-Zr-Ag-Y-Ni-Si体系摩尔体积数据库。

1.2 二元溶体相

MCLNTYRE D等^[35]采用射频溅射沉积法合成Cu-Cr合金,通过XRD和透射电镜(TEM)研究薄膜的晶体结构,本研究选择其数据优化FCC(Cu, Cr)相的摩尔体积。LI J C等^[7]利用第一性原理计算了Cu-Cr二元系FCC相的摩尔体积。HARZER T P等^[36]使用分子束外延共蒸发合成亚稳态Cu-Cr二元合金薄膜,并利用TEM和XRD测定了BCC(Cu, Cr)合金的晶格参数。KNELLER E等^[37]通过热分析和XRD方法测定Cu-Zr二元相图,研究发现化合物 $CuZr_{1+z}$ ($z \geq 0.3$)具有FCC结构,但其温度范围很窄,试验数据在本研究中不予考虑。ARIAS D等^[38]详细评估了1990年至今有关Cu-Zr二元相图的相关文献,获得详细的相边界数据以及丰富的晶体结构数据。在此基础上,OELLERS T等^[39]利用XRD和TEM研究了Cu-Zr薄膜微观结构随

成分的变化,确定不同 Zr 摩尔分数 $[x(\text{Zr}) \leq 4.5\%]$ 合金薄膜的无应变晶格参数。MEGA W H D^[40]采用背散射电子衍射分析测定 Cu 基固溶体的晶格常数。AGEE W N 等^[41]利用 XRD 测定 Ag 在 Cu 中的溶解度,研究过饱和富 Ag 和富 Cu 混合晶体的偏析过程,测量 Cu-Ag 合金的晶格常数^[42]。OWEN E 等^[43]利用 XRD 测量在 1 038 K 下退火 1 h 的 Cu 基固溶体和 Ag 基固溶体的晶格常数。SCHMID E 等^[44]借助 XRD 研究单晶和多晶 Cu-Ag 合金的晶体结构,发现其晶格参数在很大程度上随 Ag 含量的增加而线性增加。LINDE R K^[45]通过 Debye-Scherrer 粉末照相法和 Nelson-Riley 函数确定 Cu-Ag 合金薄膜的晶格参数。SUBRAMANIAN P R 等^[46]严格评估了 Cu-Ag 合金相关试验,收集整理了富 Cu 端和富 Ag 端固溶体的晶体结构数据。OWEN E A 等^[47]采用 XRD 测定 Cu-Ni 合金的晶格参数,证实 Cu-Ni 合金的晶格参数与成分之间存在非严格线性关系,并发现当 Ni 含量为 34% (摩尔分数) 时合金密度达到最大值 8.949 g/cm³。随后,DE M^[48]通过试验证实 Cu-Ni 合金的晶格参数与温度之间也存在非线性关系,并根据晶格参数-温度曲线计算其线性热膨胀系数。BASKARAN I 等^[49]采用脉冲电沉积法制备纳米晶 Cu-Ni 合金薄膜,通过 XRD 发现 Cu-Ni 合金的晶格常数随着 Ni 含量的增加而降低。ANDERSON A^[50]借助 XRD 测量不同 Si 含量的退火富 Cu 合金的晶体结构。OLESINSKI R W 等^[51]对 Cu-Si 合金的平衡相图、亚稳态相、晶体结构和晶格参数等进行了详细地评估。ARIAS D 等^[52]基于文献报道的试验数据构筑了 Cr-Zr 试验相图。ZENG K 等^[53]建立了 Cr-Zr 体系中 Laves 相的热力学模型。随后 PAVLÚ J 等^[54]通过第一性原理计算了 Laves 相的总能量。LU H J 等^[55]研究 Cr-Zr 合金的 BCC 和 HCP 两种溶体相体积随 Zr 含量的变化规律。

PEARSON W B 等^[56]采用感应炉制备合金试样,利用 XRD 测定晶体结构,研究发现当 Ni 含量为 20% 时 Cr-Ni 固溶体的晶格间距曲线的斜率发生变化,并与 TAYLOR A 等^[57]所研究的晶格间距保持一致性。WILLIAMS R O^[58]采用 XRD 和光学显微镜(OM)研究 Cr 固溶到 Ni 中时合金的晶体结构和微观结构。BECHTOLDT C J 等^[59]使用 XRD 研究 Cr 的晶体结构随 Ni 含量的变化。YUKAWA N 等^[60]采用蒸发沉积法制备 Cr-Ni 合金,使用 XRD 测定其晶体结构。NASH P^[61]对 Cr-Ni 体系的相平衡、晶体结构和热力学进行了研究,并绘制出固溶体 BCC(Cr) 和 FCC(Ni) 的晶格参数随成分的变化。

CHANG Y A^[62]通过试验获得 Cr-Si 体系稳定相的室温晶体结构。SUTLIFF J A 等^[63]使用金相、XRD 和电

子探针分析研究了 Cr-Cr₃Si 两相合金的相平衡,以及将不同含量的 Si 固溶到 Cr 晶格中所引发的晶格参数变化。

ZHANG K H 等^[64]利用差热分析、XRD 和 OM 等方法研究了 Zr-Ag 二元系,测定金属间化合物 AgZr 和 AgZr₂ 的晶体结构以及建立 Zr-Ag 二元系相图。CUI Y Y 等^[65]通过在超高真空电子束沉积系统中交替沉积纯 Ag 和纯 Zr,制备 Zr-Ag 多层薄膜,利用 TEM 研究薄膜的形貌和结构,并测定了 Zr-Ag 体系 FCC 相和 HCP 相的晶格参数。

Zr-Y 体系是一种不存在金属间化合物的简单共晶体系^[66]。PENG J 等^[67]利用电弧炉制备 Y 含量分别为 1%、4%、10%、20%、30% 和 59% 的合金试样,通过 XRD 和扫描电镜研究 Y 对合金微观结构的影响。

BÖTTIGER J 等^[68]采用直流磁控溅射沉积法制备 Zr-Ni 薄膜,利用 XRD 研究 Zr-Ni 薄膜的晶格常数随 Zr 含量和温度的变化规律。KOSORUKOVA T 等^[69]通过差热分析、电子显微探针、XRD 和金相分析对 Zr-Ni 体系中的相平衡进行试验研究,测定了合金试样的晶体结构、晶格参数、原子体积等。

INOUE A 等^[70]在快速淬火的 Zr-Si 合金试样中发现 BCC 结构的超导体,BCC 相的形成仅限于 Si 含量在 8%~11% 之间,并测定其晶格参数。OKAMOTO H^[71]通过对大量文献进行评估,进一步研究 Zr-Si 体系的平衡相图、晶体结构和热力学性质,并给出该体系中各物相的晶格参数。

ÔSAWA A 等^[72]对整个 Ni-Si 体系的合金进行 X 射线分析,确定单相固溶体和金属间化合物的晶体结构。KLEMENT J R W^[73]通过快速冷却液态合金制备单相富镍固溶体 $[w(\text{Si}) \geq 15\%]$,采用 XRD 研究单相富镍固溶体的晶体结构,发现其晶格参数随 Si 含量呈线性变化,斜率为 -0.55 (以 10⁻³% Si 为单位)。OYA Y 等^[74]采用差热分析、XRD 和金相法对所制备的 25 种富镍合金进行研究,测定其晶格常数。NASH P 等^[75]通过对大量文献进行评估,研究了 Ni-Si 体系的相图、平衡相、形成焓和晶体结构,给出了较为详细的相转变温度、晶体结构数据。

2 摩尔体积模型

摩尔体积 V_m 可通过下式计算:

$$V_m = \frac{V_{\text{cell}}}{N_{\text{cell}}} \cdot N_a \quad (1)$$

式中, V_{cell} 为单位晶胞的摩尔体积, cm³; N_{cell} 为单位晶胞中的原子数,无量纲; N_a 为阿伏伽德罗常数, mol⁻¹。因此, V_m 的单位为 cm³/mol。

2.1 纯组元溶体相

线性热膨胀系数(CLE)经验状态方程由 LU X G 等^[4, 5, 76]给出,用于表示 0.1 MPa 下的摩尔体积:

$$V(T, P_0) = V_0 \exp(V_A) = V_0 \exp\left(\int_{T_0}^T 3\alpha dT\right) \quad (2)$$

式中, V_0 和 V_A 分别为参考温度 T_0 下的摩尔体积和综合热膨胀; 3α 是 0.1 MPa 下的纯组元的体积热膨胀, 用 $3\alpha = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ 表示, 其中系数 a, b, c, d 可通过试验数据优化得到。

2.2 二元溶体相

二元溶体相在大气压力下的 V_0 和 V_A 随成分的变化, 可用 Redlich - Kister 多项式表示:

$$V_h = \sum_i x_i V_{hi} + x_i(1 - x_i) \sum_{k=0}^n {}^k V_h (2x_i - 1)^k \quad (3)$$

式中, x_i 为二元系中组元 i 的摩尔分数; V_{hi} 为二元系中组元 i 的 V_h (V_0 或 V_A); ${}^k V_h$ 为二元系中纯组元之间 V_h 的第 k 个相互作用参数, 其值通过评估试验数据得到。本研究假设 ${}^k V_h$ 是常数, 因此根据式(2)和式(3)可得具有一定成分的二元溶体相摩尔体积。

3 计算结果与讨论

基于文献报道的试验数据和建立的摩尔体积模型, 即式(1)~式(3), 使用 Thermo-Calc 软件包中的 PARROT 模块对 Cu-Cr-Zr-Ag-Y-Ni-Si 体系的纯组元和关键二元系的 BCC、FCC 和 HCP 相的摩尔体积进行优化^[77], 最终得到模型参数。

3.1 纯组元摩尔体积

当前对纯元素 Y 的摩尔体积研究较少, 其晶格参数的数据主要来自 SPEDDING F H 等^[23] 和 GSCHNEIDNER K A 等^[27]。基于此, 本研究对 HCP (Y) 的摩尔体积进行优化, 计算结果见图 1。可以看出,

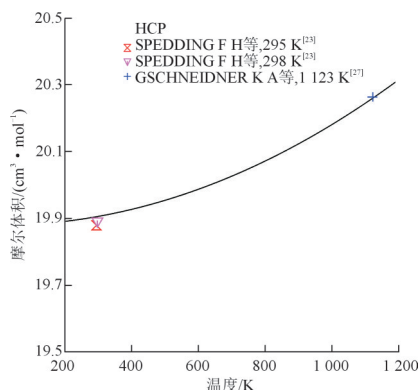


图 1 计算的 HCP(Y) 摩尔体积与文献数据^[23, 27]

Fig.1 Calculated molar volume of HCP(Y) along and experimental data^[23, 27]

随着温度升高, Y 的摩尔体积增大。由于 Y 的熔点较高, 在 200~1 200 K 范围内, 摩尔体积变化不明显。此外, 计算结果与试验数据吻合较好。

Cu-Cr-Zr-Ag-Y-Ni-Si 体系纯组元的摩尔体积参数见表 1。

表 1 纯元素 Cu、Cr、Zr、Ag、Y、Ni 和 Si 的摩尔体积

Tab.1 Molar volume of Cu, Cr, Zr, Ag, Y, Ni and Si pure elements

元素	结构	$V_0 / (\times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	V_A
Cu	BCC	7.037 71 ^[8]	$4.395 8 \times 10^{-5} T + 1.151 7 \times 10^{-8} T^2 + 0.141 7 T^{-1}$
	FCC	7.006 4 ^[34]	
	HCP	7.023 8 ^[34]	
Cr	BCC	7.040 33 ^[4]	$6.219 89 \times 10^{-5} T - 3.565 2 \times 10^{-8} T^2 + 1.454 7 \times 10^{-11} T^3 + 2.883 384 T^{-1}$
	FCC	7.136 0	
	HCP	8.584 3	
Zr	BCC	13.812 4 ^[4]	$1.949 13 \times 10^{-5} T + 0.359 2 \times 10^{-8} T^2$
	FCC	13.986 1	
	HCP	13.952 4 ^[4]	
Ag	BCC	10.880 0	$4.874 39 \times 10^{-5} T + 1.331 48 \times 10^{-8} T^2 + 0.076 014 T^{-1}$
	FCC	10.109 2 ^[4]	
	HCP	10.833 7	
Y	BCC	20.450 4	$1.505 8 \times 10^{-8} T^2 + 1.924 0 \times 10^{-6} T^{-1}$
	HCP	19.880 1	
Ni	BCC	7.091 4	$3.231 56 \times 10^{-5} T + 1.082 095 \times 10^{-8} T^2 + 0.139 773 T^{-1}$
	FCC	6.528 57 ^[4]	
	HCP	6.671 7	
Si	BCC	8.821 3 ^[8]	$4.100 9 \times 10^{-5} T + 0.381 1 T^{-1} + 2.298 2 \times 10^{-9} T^{2a}$
	FCC	8.750 2 ^[8]	
	HCP	8.673 0 ^[8]	
	DIAM AND	11.999 0 ^[8]	$1.160 9 \times 10^{-5} T + 7.189 3 \times 10^{-8} T^2 + 0.401 3 T^{-1a}$

3.2 二元溶体相摩尔体积

本研究优化了 Cr-X ($X = \text{Cu, Zr}$ 和 Si) 和 Zr-Si 二元系 BCC 相的摩尔体积, Cu-X ($X = \text{Cr, Zr, Ag}$ 和 Si), Ni-X ($X = \text{Cu, Cr, Zr}$ 和 Si) 和 Zr-Ag 二元系 FCC 相的摩尔体积, 以及 Zr-Ag 和 Zr-Y 二元系 HCP 相的摩尔体积, 计算结果分别见图 2~图 4。可以看出, 计算结果与试验数据吻合较好, 优化后的摩尔体积参数见表 2。

从图 2a 可知, 不同体系 Cr-X ($X = \text{Cu, Zr}$ 和 Si) 二元系的 BCC 相摩尔体积与成分呈线性关系, 且计算的摩尔体积与试验数据吻合较好。基于 LU H J 等^[55] 的试验数据优化了 Cr-Zr 二元系 BCC 相的摩尔体积, 其随着 Cr 含量增加而显著减小。Cr-Si 二元系的试验数据主要来自 CHANG Y A^[62], 数据主要集中在富 Cr 端 [$x(\text{Cr}) \geq 80\%$]。在富 Cr 端, 随着 Cr 含量增加, 其 BCC 相的摩尔体积几乎不变, 而在富 Si 端, 计算的结果显示随着 Cr 含量的增加, BCC 相的摩尔体积降低。Cr-Cu 二元系与 Cr-Ni 二元系 BCC 相摩尔体积的试验数据主

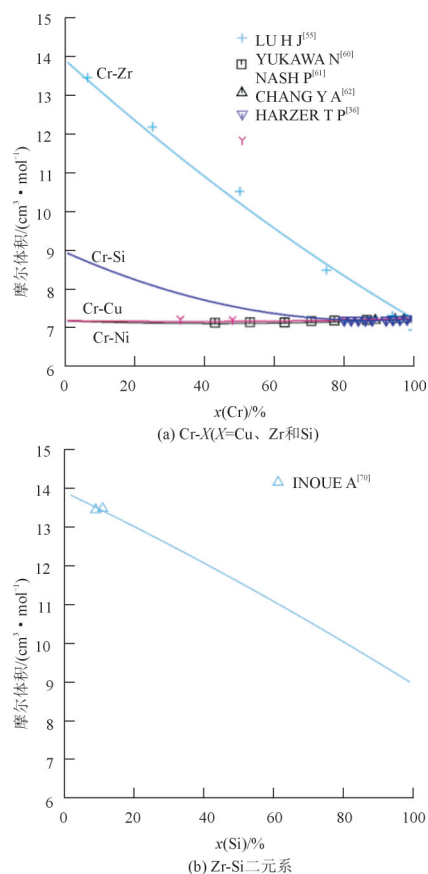


图2 二元系 BCC 相的摩尔体积计算值

Fig.2 Calculated molar volume of BCC phase in binary systems

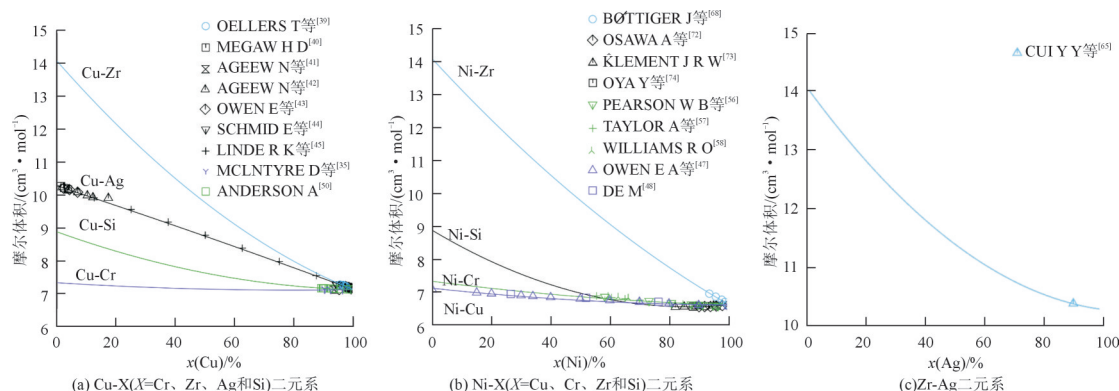


图3 二元系 FCC 相的摩尔体积计算值

Fig.3 Calculated molar volume of FCC phase in binary systems

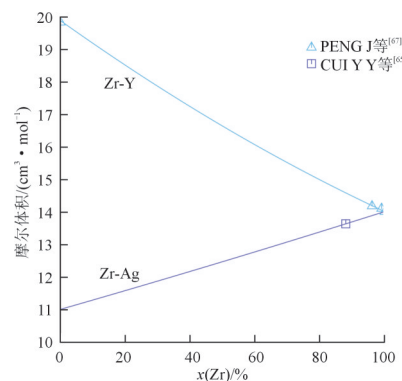


图4 二元系 HCP 相的摩尔体积计算值

Fig.4 Calculated molar volume of HCP phase in binary system

要分别来自 HARZER TP 等^[36], YUKAWA N 等^[60]和 NASH P^[61]。由于纯元素 Cu、Cr 和 Ni 的 BCC 相摩尔体积相差不大,故这两个体系 BCC 相的摩尔体积随成分的变化曲线比较接近,且随着 Cr 含量的增加而基本保持不变。

Zr-Si 二元系摩尔体积相关试验数据相对较少。本研究采用的是 INOUE A 等^[70]的试验数据。从图 2b 可以看出,计算的摩尔体积与成分亦呈线性关系。Zr-Si 二元系 BCC 相的摩尔体积随 Si 含量的增加而减小。

Cu-X (X=Cr、Zr、Ag 和 Si) 二元系 FCC 相的摩尔体积计算值见图 3。从图 3a 可以看出,不同体系的 FCC 相的摩尔体积与成分呈线性关系,且计算的摩尔体积与试验数据吻合较好。Cu-Zr 和 Cu-Si 二元系 FCC 相摩尔体积的试验数据均集中在富 Cu 端。基于 OELLERS T 等^[39]和 ANDERSON A^[50]的试验数据分别优化了这两个二元系 FCC 相的摩尔体积,计算结果显示其摩尔体积均随 Cu 含量的增加而减少。Cu-Ag 二元系 FCC 相的摩尔体积采用 MEGAW H D^[40]、AGEEW N 等^[41-42]、OWEN E 等^[43]、SCHMID E 等^[44]和 LINDE R K^[45]的研究结果进行优化。从图 3a 还可以看出, FCC 相的摩尔体积随 Cu 含量的增加而线性减少。根据 MCINTYRE D 等^[35]的试验数据优化了 Cu-Cr 二

元系 FCC 相摩尔体积。随 Cu 含量的增加,其摩尔体积变化较小。计算结果与试验数据十分吻合。

Ni-Zr 二元系 FCC 相的试验数据主要来自 BÖTTIGER J 等^[68],其摩尔体积与成分呈近似线性关系。基于 ÔSAWA A 等^[72]、KLEMET J R W^[73]和 OYA Y 等^[74]的文献数据优化了 Ni-Si 二元系 FCC 相的摩尔体积。由图 3b 可以看出,随 Ni 含量的增加,其摩尔体积先迅速减小,接着缓慢下降,最后不再变化。Ni-Cr 二元系和 Ni-Cu 二元系的试验数据主要来自 OWEN E A 等^[47]、DE M^[48]、PEARSON W B 等^[56]、

表 2 二元系摩尔体积参数

Tab.2 Molar volume parameter of binary system

二元系	结构	$V_0/(\times 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Cu-Cr	BCC	0.131 714 144
Cu-Cr	FCC	-3.418 458 34
Cu-Zr	FCC	-33.418 921 8
Cu-Ag	FCC	1.909 296 14
Cu-Ni	FCC	-4.383 735 46
Cu-Si	FCC	-14.760 786 4
Cr-Zr	BCC	-14.962 209 4
Cr-Ni	BCC	-3.539 794 00
Cr-Ni	FCC	-4.181 178 44
Cr-Si	BCC	-22.651 103 8
Zr-Ag	FCC	-31.297 724 7
Zr-Ag	HCP	-1.819 641 41
Zr-Y	HCP	-12.460 218 8
Zr-Ni	FCC	-22.976 985 7
Zr-Si	BCC	5.887 763 26
Ni-Si	FCC	-30.533 407 7

TAYLOR A 等^[57]和 WILLIAMS R O^[58],其 FCC 相的摩尔体积均随 Ni 含量的增加而缓慢减小。

本研究计算的 Zr-Ag 二元系该体系 FCC 相摩尔体积的试验数据相对较少,主要采用 CUI Y Y 等^[65]报道的数据对该体系 FCC 相的摩尔体积进行优化。从图 3c 可以看出,其摩尔体积随 Ag 含量的增加而急剧减小。

关于 HCP 相的摩尔体积数据文献报道较少。本研究主要采用 PENG J 等^[67]和 CUI Y Y 等^[65]的数据分别对 Zr-Y 二元系和 Zr-Ag 二元系 FCC 相的摩尔体积进行优化。从图 4 中可以看出,HCP 相的摩尔体积亦与成分呈现线性变化关系。由于 Zr 元素的 HCP 摩尔体积比 Y 元素的小而比 Ag 元素的大,因此,随着 Zr 含量的增加,Zr-Y 二元系 HCP 相的摩尔体积减小而 Zr-Ag 二元系的增大。

4 结 论

(1)严格评估了纯组元 Cu、Cr、Zr、Ag、Y、Ni 和 Si 的摩尔体积试验数据,优化了 Y 的 HCP 相的摩尔体积,以及部分其他元素亚稳固溶相的摩尔体积,而其他元素的摩尔体积模型参数直接采用文献报道数据,丰富了 Cu-Cr-Zr-Ag-Y-Ni-Si 体系纯组元固溶体相的摩尔体积数据库。

(2)采用 CALPHAD 方法优化了 Cr-X(X=Cu、Zr 和 Si)和 Zr-Si 二元系 BCC 相的摩尔体积。研究发现,Cu-X(X=Cr、Zr、Ag 和 Si),Ni-X(X=Cu、Cr、Zr 和 Si)和 Zr-Ag 二元系 FCC 相,以及 Zr-Ag 和 Zr-Y 二元系 HCP 相的摩尔体积,其随成分的变化呈线性变化,且计算结果能很好地重现试验数据。

参 考 文 献

- [1] 党乐,张俊双,佟敏,等. Cr、Ag 和稀土元素对铜合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 43(11): 1 523-1 526.
- [2] 敬云兵,彭冬冬,甘春雷,等. 退火温度对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$ 弥散强化铜合金组织性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2023, 41(12): 1 524-1 528.
- [3] GUILLAUME D, BENOIT O. A self-consistent model to describe the temperature dependence of the bulk modulus, thermal expansion and molar volume compatible with 3rd generation CALPHAD databases[J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2021, 74: 102 291.
- [4] LU X G, SELLEBY M, SUNDMAN B. Assessments of molar volume and thermal expansion for selected bcc, fcc and hcp metallic elements[J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2005, 29(1): 68-89.
- [5] LU X G, SELLEBY M, SUNDMAN B. Theoretical modeling of molar volume and thermal expansion[J]. Acta Materialia, 2005, 53(8): 2 259-2 272.
- [6] HALLSTEDT B. Molar volumes of Al, Li, Mg and Si[J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2007, 31(2): 292-302.
- [7] LI J C, LU X G, HE Y L. Molar volume of fcc phase in the Ni-Cr-Mo system[J]. Advanced Materials Research, 2014, 936: 1 209-1 215.
- [8] HUANG D D, LIU S H, DU Y. Modeling on the molar volume of the Al-Cu-Mg-Si system[J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2020, 68: 101 693.
- [9] XIE H F, MI X J, HUANG G J, et al. Effect of thermomechanical treatment on microstructure and properties of Cu-Cr-Zr-Ag alloy[J]. Rare Metals, 2011, 30: 650-656.
- [10] WANG W Y, ZHU J L, QIN N N, et al. Effects of minor rare earths on the microstructure and properties of Cu-Cr-Zr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 847: 155 762.
- [11] PANG Y, XIA C D, WANG M P, et al. Effects of Zr and (Ni, Si) additions on properties and microstructure of Cu-Cr alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 582: 786-792.
- [12] HALLSTEDT B, DUPIN N, HILLERT M, et al. Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion[J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2007, 31(1): 28-37.
- [13] SWANSON H E, TATGE E, FUYAT R K. Standard X-ray diffraction powder patterns[J]. Physics Today, 1954, 7: 22-22.
- [14] SUH I K, OHTA H, WASEDA Y. High-temperature thermal expansion of six metallic elements measured by dilatation method and X-ray diffraction[J]. Journal of Materials Science, 1988, 23: 757-760.
- [15] KIMOTO K, NISHIDA I. An electron diffraction study on the crystal structure of a new modification of chromium[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1967, 22(3): 744-756.
- [16] WHITE G K, ANDRIKIDIS C. Thermal expansion of chromium at high temperature[J]. Physical Review, 1996, B53(13): 8 145-8 147.

- [17] DUBROVINSKAIA N A, DUBROVINSKY L S, SAXENA S K, et al. Thermal expansion of chromium (Cr) to melting temperature [J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 1997, 21(4): 497-508.
- [18] GUO G Y, WANG H H. Calculated elastic constants and electronic and magnetic properties of bcc, fcc, and hcp Cr crystals and thin films[J]. Physical Review, 2000, B62(8): 5 136-5 143.
- [19] RUSSELL R B. Coefficients of thermal expansion for zirconium[J]. Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 1954, 6(9): 1 045-1 052.
- [20] GERMAN V N, BAKANOVA A A, TARASOVA L A, et al. Phase transformation of titanium and zirconium in shock waves[J]. Soviet Physics-Solid State 1970, 12(2): 637-639.
- [21] AURELIO G, GUILLERMET A F, CUELLO G, et al. Structural properties and stability of metastable phases in the Zr-Nb system: Part II. Aging of bcc (β) alloys and assessment of β -Zr[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2003, A34: 2 771-2 779.
- [22] WASSERMAN H J, VERMAAK J S. On the determination of a lattice contraction in very small silver particles[J]. Surface Science, 1970, 22(1): 164-172.
- [23] SPEDDING F H, DAANE A H, HERRMANN K W. The crystal structures and lattice parameters of high-purity scandium, yttrium and the rare earth metals[J]. Acta Crystallographica, 1956, 9(7): 559-563.
- [24] COHEN M U. Precision lattice constants from X-ray powder photographs[J]. Review of Scientific Instruments, 1935, 6(3): 68-74.
- [25] SAVITSKIĬ E M, TEREKHOVA V F, NAUMKIN O P. Physico-chemical properties of the rare-earth metals, scandium, and yttrium[J]. Soviet Physics Uspekhi, 1963, 6(1): 123.
- [26] KAUL V K, SRIVASTAVA O N. A new f.c.c. phase in yttrium films[J]. Journal of the Less Common Metals, 1976, 44: 137-140.
- [27] GSCHNEIDNER K A, CALDERWOOD F W. The Al-Y (aluminum-yttrium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1989, 10(1): 44-47.
- [28] HEMENGER P M, WEIK H. On the existence of hexagonal nickel [J]. Acta Crystallographica, 1965, 19: 690-691.
- [29] BANDYOPADHYAY J, GUPTA K P. Low temperature lattice parameter of nickel and some nickel-cobalt alloys and Grüneisen parameter of nickel[J]. Cryogenics, 1977, 17(6): 345-347.
- [30] KASPER J S, RICHARDS S M. The crystal structures of new forms of silicon and germanium[J]. Acta Crystallographica, 1964, 17(6): 752-755.
- [31] HOM T, KISZENIK W, POST B. Accurate lattice constants from multiple reflection measurements. II. Lattice constants of germanium silicon, and diamond[J]. Journal of Applied Crystallography, 1975, 8(4): 457-458.
- [32] WATANABE H, YAMADA N, OKAJI M. Linear thermal expansion coefficient of silicon from 293 to 1 000 K[J]. International Journal of Thermophysics, 2004, 25(1): 221-236.
- [33] LIU X T, OIKAWA K. Assessment of temperature and pressure dependence of molar volume and phase diagrams of binary Al-Si systems[J]. Materials Transactions, 2014, 55(11): 1 673-1 682.
- [34] HUANG D D, LIU S H, DU Y, et al. Modeling of the molar volume of the solution phases in the Al-Cu-Mg system [J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2015, 51: 261-271.
- [35] MCLNTYRE D, SUNDGREN J E, GREENE J E. Growth, structure, and physical properties of single-phase metastable fcc $\text{Cu}_{1-x}\text{Cr}_x$ solid solutions[J]. Journal of Applied Physics, 1988, 64 (7): 3 689-3 696.
- [36] HARZER T P, DJAZIRI S, RAGHAVAN R, et al. Nanostructure and mechanical behavior of metastable Cu-Cr thin films grown by molecular beam epitaxy[J]. Acta Materialia, 2015, 83: 318-332.
- [37] KNELLER E, KHAN Y, GORRES U. The alloy system copper-zirconium[J]. International Journal of Materials Research, 1986, 77 (1): 43-48.
- [38] ARIAS D, ABRIATA J P. Cu-Zr (copper-zirconium)[J]. Journal of Phase Equilibria, 1990, 11(5): 452-459.
- [39] OELLERS T, RAGHAVAN R, CHAKRABORTY J, et al. Microstructure and mechanical properties in the thin film system Cu-Zr[J]. Thin Solid Films, 2018, 645: 193-202.
- [40] MEGAW H D. X. Lattice dimensions in copper-silver alloys[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1932, 14(89): 130-142.
- [41] AGEEW N, HANSEN M, SACHS G. Entmischung und eigenschaftsänderungen übersättigter silber-kupferlegierungen [J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 66(5): 350-376.
- [42] AGEEW N, SACHS G. Röntgenographische bestimmung der löslichkeit von kupfer in silber[J]. Zeitschrift für Physik, 1930, 63 (5): 293-303.
- [43] OWEN E, ROGERS J. X-ray study of copper-silver alloys[J]. J. Inst.Met., 1935, 57(2): 257-266.
- [44] SCHMID E, SIEBEL G. Über die mischkristallbildung bei ein- und vielkristallinem material[J]. Zeitschrift für Physik, 1933, 85(1): 36-55.
- [45] LINDE R K. Lattice parameters of metastable silver-copper alloys [J]. Journal of Applied Physics, 1966, 37(2): 934-934.
- [46] SUBRAMANIAN P R, PEREPEZKO J H. The Ag-Cu (silver-copper) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1993, 14: 62-75.
- [47] OWEN E A, PICKUP L. Parameter values of copper-nickel alloys [J]. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1934, 88 (1-6): 116-121.
- [48] DE M. Thermal expansion of some Cu-and Ag-base allows at high temperatures[J]. Indian Journal of Physics, 1969, 43: 367-376.
- [49] BASKARANI, SANKARA NARAYANAN T S N, STEPHEN A. Pulsed electrodeposition of nanocrystalline Cu-Ni alloy films and evaluation of their characteristic properties [J]. Materials Letters, 2006, 60(16): 1 990-1 995.
- [50] ANDERSON A. The alpha solubility limit and the first intermediary phase in the copper-silicon system[J]. Trans. AIMME, 1940, 137: 334-353.
- [51] OLESINSKI R W, ABBASCHIAN G J. The Cu-Si (copper-silicon) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(2): 170-178.
- [52] ARIAS D, ABRIATA J P. The Cr-Zr (chromium-zirconium) system[J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(3): 237-244.
- [53] ZENG K, MARKO H, KAJ L. Thermodynamic modeling of the laves phases in the Cr-Zr system [J]. Calphad-Computer Coupling

- of Phase Diagrams and Thermochemistry, 1993, 17(1): 101-107.
- [54] PAVLŮ J, VŘEŠT'AL J, ŠOB M. Stability of laves phases in the Cr-Zr system [J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2009, 33(2): 382-387.
- [55] LU H J, WANG W B, ZOU N, et al. Thermodynamic modeling of Cr-Nb and Zr-Cr with extension to the ternary Zr-Nb-Cr system [J]. CALPHAD-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2015, 50: 134-143.
- [56] PEARSON W B, THOMPSON L T. The lattice spacings of nickel solid solutions [J]. Canadian Journal of Physics, 1957, 35(4): 349-357.
- [57] TAYLOR A, FLOYD R W. The constitution of nickel-rich alloys of the nickel-chromium-titanium system [J]. Journal Institute of Metals, 1951-1952, 80: 577-587.
- [58] WILLIAMS R O. Nature of the Ni-Cr system [J]. JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society, 1957, 9(10): 1 257-1 260.
- [59] BECHTOLDT C J, VACHER H C. Redetermination of the chromium and nickel solvuses in the chromium-nickel system [J]. Trans. AIME, 1961, 221(1): 14-18.
- [60] YUKAWA N, HIDA M, IMURA T, et al. Structure of chromium-rich Cr-Ni, Cr-Fe, Cr-Co, and Cr-Ni-Fe alloy particles made by evaporation in argon [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1972, B3: 887-895.
- [61] NASH P. The Cr-Ni (chromium-nickel) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1986, 7(5): 466-476.
- [62] CHANG Y A. Phase relationships in the system chromium- silicon (Phase relationships of Cr-Si binary system based on melting point and X ray, metallographic and differential thermal analysis studies) [J]. Aime, Transactions, 1968, 242: 1 509-1 515.
- [63] SUTLIFF J A, BEWLEY B P, LIPSITT H A. High-temperature phase equilibria in Cr-Cr₃Si two-phase alloys [J]. Journal of Phase Equilibria, 1993, 14: 583-587.
- [64] ZHANG K H, ZHAO H Z, ZHOU Y H. An investigation of the Ag-Zr phase diagram [J]. Journal of the Less Common Metals, 1988, 138(2): 173-177.
- [65] CUI Y Y, WANG T L, TAI K P, et al. Non-equilibrium alloy formation in the Ag-Zr system by ion beam mixing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 488(1): 223-226.
- [66] PALENZONA A, CIRAFCI S. The Y-Zr (yttrium-zirconium) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1991, 12: 485-489.
- [67] PENG J, CHEN Y, YAN G, et al. Solid solubility extension and microstructure evolution of cast zirconium yttrium alloy [J]. Rare Metals, 2016, 35: 325-330.
- [68] BÖTTIGER J, KARPE N, KROG J P, et al. Measured and calculated thermoelastic properties of supersaturated fcc Ni (Al) and Ni (Zr) solid solutions [J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(6): 1 717-1 723.
- [69] KOSORUKOVA T, IVANCHENKO V, FIRSTOV G, et al. Experimental reinvestigation of Ni-Zr system [J]. Solid State Phenomena, 2013, 194: 14-20.
- [70] INOUE A, TAKAHASHI Y, TOYOTA N, et al. Non-equilibrium crystalline superconductors in Zr-Si binary alloys rapidly quenched from melts [J]. Journal of Materials Science, 1982, 17: 2 218-2 226.
- [71] OKAMOTO H. The Si-Zr (silicon-zirconium) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1990, 11(5): 513-519.
- [72] ŌSAWA A, OKAMOTO M. An X-ray analysis of the alloys of the nickel-silicon system [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1938(2): 378-388.
- [73] KLEMENT J R W. Nickel-rich solid solutions in binary alloys with tin, germanium, and silicon [J]. Canadian Journal of Physics, 1962, 40(10): 1 397-1 400.
- [74] OYA Y, SUZUKI T. The nickel-rich portion of the Ni-Si phase diagram [J]. International Journal of Materials Research, 1983, 74(1): 21-24.
- [75] NASH P, NASH A. The Ni-Si (nickel-silicon) system [J]. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987, 8(1): 6-14.
- [76] LU X G, SELLEBY M, SUNDMAN B. Implementation of a new model for pressure dependence of condensed phases in Thermo-Calc [J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2005, 29(1): 49-55.
- [77] SUNDMAN B, JANSSON B, ANDERSSON J O. The thermo-calc databank system [J]. Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 1985, 9(2): 153-190.

(编辑:刘晨辉)

欢迎关注《特种铸造及有色合金》微信公众号矩阵,文章信息、行业研究动态与资讯信息早知道!



特种铸造
(关注铸造及有色合金
领域重要研究成果)



压铸界
(压铸领域最新动态
及研究)



青稞讲堂
(金属领域青年科学家
最新研究成果)



特种铸造及有色
合金杂志
(文章动态时刻关注)