

铝-铜-镓三元系富铜合金相图*

郑建宜 潘毓英

(广西大学金属物理组)

提 要

铝-铜-镓三元系富铜合金的室温固相截面已经用 X 射线分析法测定出来了, 并对每一个相区的相边界都作了精密的测定。合金含量最高达 50% (重量)¹⁾ 铝及 50% 镓。

室温相截面由 7 个单相 (即 $\alpha, \gamma, \delta, \zeta_1, \zeta_2, \eta_2, \theta$) 相区、10 个双相 (即 $\alpha + \zeta_1, \alpha + \gamma, \gamma + \zeta_1, \gamma + \delta, \delta + \zeta_2, \zeta_2 + \eta_2, \eta_2 + \theta, \eta_2 + \theta', \theta + Al, \gamma + \theta'$) 相区和 7 个三相 (即 $\alpha + \gamma + \zeta_1, \gamma + \delta + \theta', \delta + \zeta_2 + \theta', \zeta_2 + \eta_2 + \theta', \eta_2 + \theta' + Ga, \eta_2 + \theta + Ga, \theta + Ga + Al$) 相区所构成。所有单相和三个二元系内所有单相相同, 没有新相出现。

一、历史资料

1. 铜-镓二元系相图

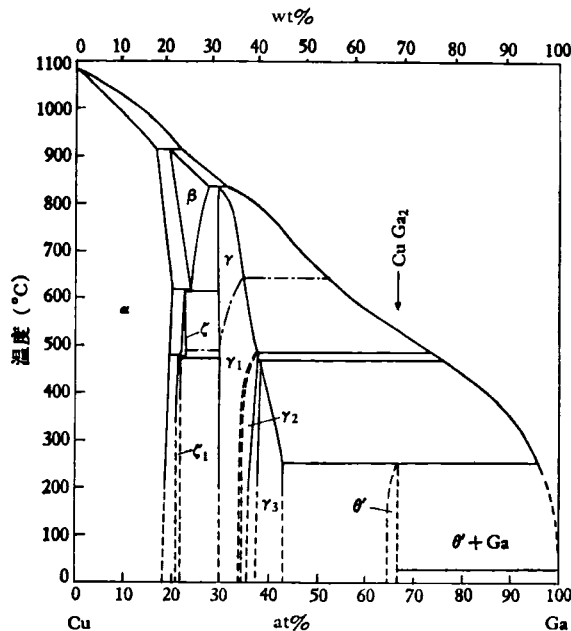


图 1 铜-镓二元系相图

铜-镓二元系相图首先是由 Weibke^[1] 用热分析、金相显微镜和 X 射线方法测定出来的。此相图有四个由包晶反应所形成的中间相, 即 β, γ, γ_2 和 $CuGa_2$ (依照图 1 的符号)。在成分为 35—50 at% 镓之间, 其相关系尚未完全决定。后来 Hume-Rothery^[2] 和 Betterton^[3] 对该相图 18—32 at% 和 30—100 at% 镓之间作了大量的修改。他们是用热分析、金相显微镜和晶格参数法精确测定的。图 1 就是根据他们研究的结果而作出的。 β 相是体心立方结构^[4], 而 ζ 和 ζ_1 相是六方密集结构^[5]。 β, ζ 和 ζ_1 相都是 3:2 的电子化合物^[2]。以 $CuGa$ 为基的 γ 相是一种 21:13 的电子化合物^[6]。 γ_1, γ_2 和 γ_3 都是畸变了 γ -黄铜型结构,

* 1972 年 11 月 28 日收到。

1) 以下所有合金成分百分比 (除特殊注明外) 均为重量百分比。

它们之间是由一些弱的 X 射线谱线强度的微小差别而加以区别^[1]。γ₁ 相每一个单晶包在靠近铜含量较高的相边界处包含 52 个原子,随着镓含量的增大,每一个单晶胞中的原子数目略有减少。当变到 γ₂ 和 γ₃ 相时,单晶胞内的原子数显著地减少,以保持其一定的电子浓度^[3]。θ' 相具有四方结构,它是以 CuGa₂ 为基的固溶体^[7]。

2. 铝-镓二元系相图

Puschin^[8] 首先用热分析法研究了此二元系。合金最大含量达到 95wt% 镓。他发现三个中间相即 Al₂Ga、AlGa 及 AlGa₂。后来 Jenckel^[9] 用 X 射线方法研究,他指出没有上述化合物存在(图 2)。最后 Puschin^[10] 承认自己的实验有错误而图 2 的相图正确。

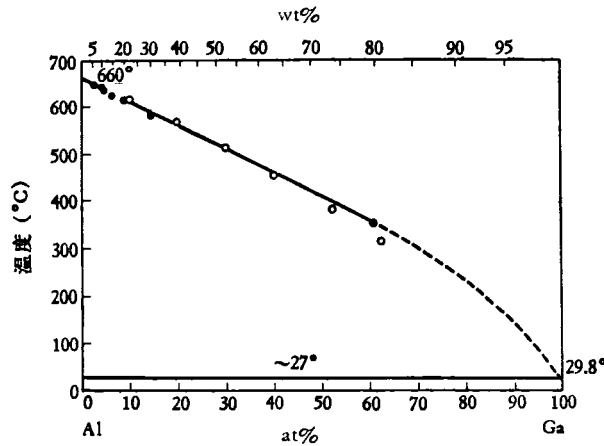


图 2 铝-镓二元系相图

●——JENCKEL 的工作; ○——PUSCHIN 的工作。

3. 铝-铜二元系相图

图 3 是由 Raynor^[11] 综合到 1942 年为止所发表的各种工作而作出的。Raynor 认为,在 0—20% 及 30—100% 铝的区域内,相图是准确测定了的;但在 20—30% 铝区域内,相图异常复杂,还未最后弄清。根据图 3,下列各相在 500°C 以下是稳定的,即 α-相是面心立方结构,在 350°C 时最大溶解度为 9.4% 铝^[12]。具有 γ-黄铜结构的 γ₂ 相,400°C 时相区为 15.8—20% 铝^[13]。稍有畸变的 γ-黄铜结构的 δ-相,是以化合物 Al₂Cu₃ 为基的固溶体,400°C 时相区为 21—22% 铝。具有单斜结构的 ζ₂-相^[14],相区为 24.6—25.3% 铝^[13]。

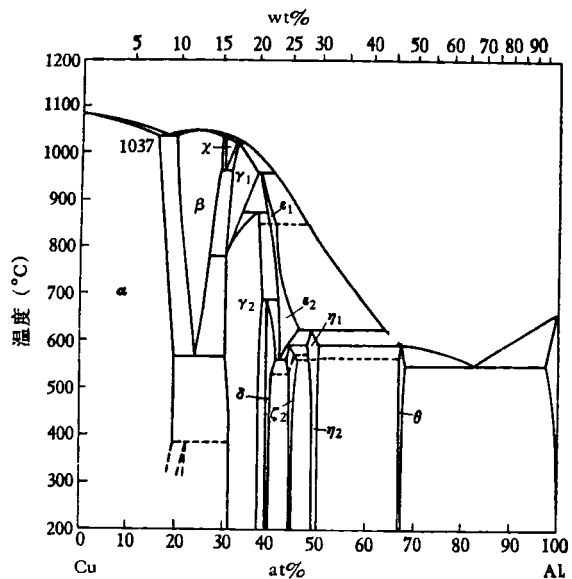


图 3 铝-铜二元系相图

以化合物 AlCu 为基的固溶体 η_2 -相, 具有正交结构, 其均相区为 28.2—29% 铝^[13]。以化合物 Al₂Cu 为基的固溶体 θ -相, 具有四方结构, 相区约为 46—46.7% 铝^[13]。 κ -相, 250°C 时, 铜的最大溶解度约为 0.1—0.2 at%^[15]。

二、材料与实验方法

实验所用的铜是纯度为 99.999% 的电解铜; 铝纯度为 99.994%; 镓纯度在 99.9% 以上, 个别的甚至高达 99.999%。

称量前, 先把金属表面刮净, 除去氧化皮, 切成适当大小的小块, 然后用感量为万分之一克的灵敏天平称量。每个合金按重量百分比配制成 5 克, 盛于石英坩锅中, 装入石英管罩内抽气, 然后套上高频电炉的感应线圈, 在真空下 (真空度为 10^{-3} mm Hg) 将金属熔化。为保证合金溶合得好, 剪切金属块的大小、装料方法及坩锅半径的大小都应很好注意。我们将铜片剪成 $0.5 \times 1\text{cm}^2$ 左右大小, 用口径为 1.8cm 的半球形底石英坩锅, 装料

表 1 Al-Cu-Ga 三元系合金块退火和粉末退火温度表

合金成分*			块退火温度 (°C)	粉末退火 温度(°C)	合金成分			块退火温度 (°C)	粉末退火 温度(°C)
Al%	Cu%	Ga%			Al%	Cu%	Ga%		
3	94	3	800	600	1	77.8	21.2	750	500
5	90	5	800	600	0.5	77.5	22	750	500
2	84	14	800	600	1	76.6	22.4	750	500
5	87	8	800	600	0.5	77	22.5	750	500
8	90	2	800	600	1	76	23	750	500
9	89	2	800	600	2	76.5	21.5	750	500
3	82	15	800	600	2	77	21	730	470
2	81	17	800	600	2.5	77.5	20	730	470
4	81	15	800	600	2	78.4	19.6	730	470
7	85	8	800	600	3	76	21	730	470
7.5	84.5	8	800	600	5	74	21	700	420
10	88	2	800	600	7	72	21	700	420
0	77.5	22.5	800	600	9	72	19	700	420
0.4	78.6	21	750	500	3	72	25	700	420
1	78.4	20.6	750	500	5	72	23	700	420
0.5	78	21.5	750	500	2.4	70.6	27	700	420
2.4	74	23.6	700	450	19	78	3	750	450
3.5	74	22.5	700	450	21.7	77.8	0.5	750	450
16	82	2	750	500	21	78	1	750	450
15	83	2	750	450	20	79	1	750	450
19	79	2	750	500	22	77	1	650	390
15	81	4	750	500	23.4	76.1	0.5	700	400
18	78	4	750	500	24	75	1	650	390
17	79	4	700	450	23	75	2	650	390
15	78	7	750	500	24	74	2	650	390
16	77	7	700	450	22.5	74.5	3	650	390

* 所有合金均用重量百分比表示。

表 1 (续)

合金成分			块退火温度 (°C)	粉末退火 温度(°C)	合金成分			块退火温度 (°C)	粉末退火 温度(°C)
Al%	Cu%	Ga%			Al%	Cu%	Ga%		
17	76	7	700	450	22	75	3	650	390
16	74	10	700	450	23.2	75.8	1	700	400
15	75	10	700	450	22.5	77.1	0.4	700	400
14	76	10	700	450	22.4	77.5	0.1	700	400
15	72	13	650	390	23	72	5	650	390
17	72	11	650	390	21	76	3	650	390
20	72	8	650	390	25	71	4	600	380
19	72	9	650	390	26	70	4	600	380
19	75	6	650	390	27.7	71.8	0.5	600	380
20	77	3	750	450	28.4	70.6	1	600	380
29	70	1	600	380	13	83	4	750	450
29.5	70	0.5	600	380	10	75	15	750	450
27	71	2	600	380	11	72	17	750	450
27.5	71.5	1	600	380	13	72	15	750	450
28	70	2	600	380	11	74	15	750	450
26	72	2	600	380	10	77	13	750	450
24	70	6	600	380	8	77	15	750	470
22	70	8	600	380	9	76	15	750	450
21	70	9	550	370	6	77	17	750	470
3	80	17	750	470	12	70	18	700	450
1	80	19	750	470	11.5	71	17.5	700	400
2	80	18	750	470	16	70	14	600	390
1	79	20	750	450	19	70	11	600	390
5	80	15	750	450	9	70	21	700	400
7	80	13	750	450	8	71	21	700	400
7	82	11	750	450	0	65	35	530	400
9	80	11	750	450	0	61.7	38.3	530	400
11	80	9	750	450	0	58	42	530	400
9	83	8	750	450	2	67	31	640	400
11	83	6	750	450	2	63	35	640	400
2	62	36	530	400	10	63	27	400	300
2	61	37	530	400	10	58	32	400	300
2	59	39	500	350	10	53	37	400	300
13	53	34	400	300	20	68	12	400	300
2	52	46	450	350	17	62.9	20.1	400	300
1	51.9	47.1	450	350	20	60	20	400	300
5	54	41	400	300	20	53	27	500	350
5	58	37	400	300	30	67	3	600	400
5	62	33	400	300	27	68	5	400	300
5	64	31	400	300	28	67	5	400	300
6	64	30	400	300	26.05	66.9	7.05	400	300
4	64	32	550	400	45	54	1	500	400
5	66	29	640	400	46	53	1	500	400
5	69	26	640	400	47	52	1	500	400
10	69	21	640	400	45	52.1	2.9	400	350
11	68	21	400	300	34.25	62.62	3.13	500	400
12.4	65.9	21.7	400	300	32	63	5	500	400

时尽量使铜片平放在感应圈的线圈平面内(磁通最大)。如有金属碎片,亦应夹在铜片之间,这样能够熔炼出很好的合金。在坩埚太小或铜块过细的情况下,熔出的合金不能很好溶合,往往分离成两块或几小块,甚至有一些金属碎片不溶在整体合金中。这在实验时是不可疏忽的。

合金熔好后,放在管式电炉中退火,以消除晶内偏析。退火是在石英管内真空条件下(真空度为 10^{-3} mm Hg) 进行。退火温度可以二元系的固相线为参考。根据我们的实验(表 1), 为了得到均匀的合金块,使照相谱线清晰,含铜量在 80% 以上的合金须在 750—800°C 的温度下退火 5—7 天。而含铜量在 70—80% 的合金需在 700°C 左右的温度下退火一个星期以上。含铜量在 70% 以下的合金块则不应加太高的退火温度,以免其中包含的较低熔点的 θ' 相和镓熔化而呈颗粒析出。块退火完毕后,将合金锉成粉末,装在小玻璃管内抽真空(真空度为 10^{-3} mm Hg) 后封闭,然后进行粉末退火,以消除锉屑时所引起的晶格范性形变。粉末退火的温度范围一般要求在合金熔点绝对温度的 $1/2—2/3$ 之

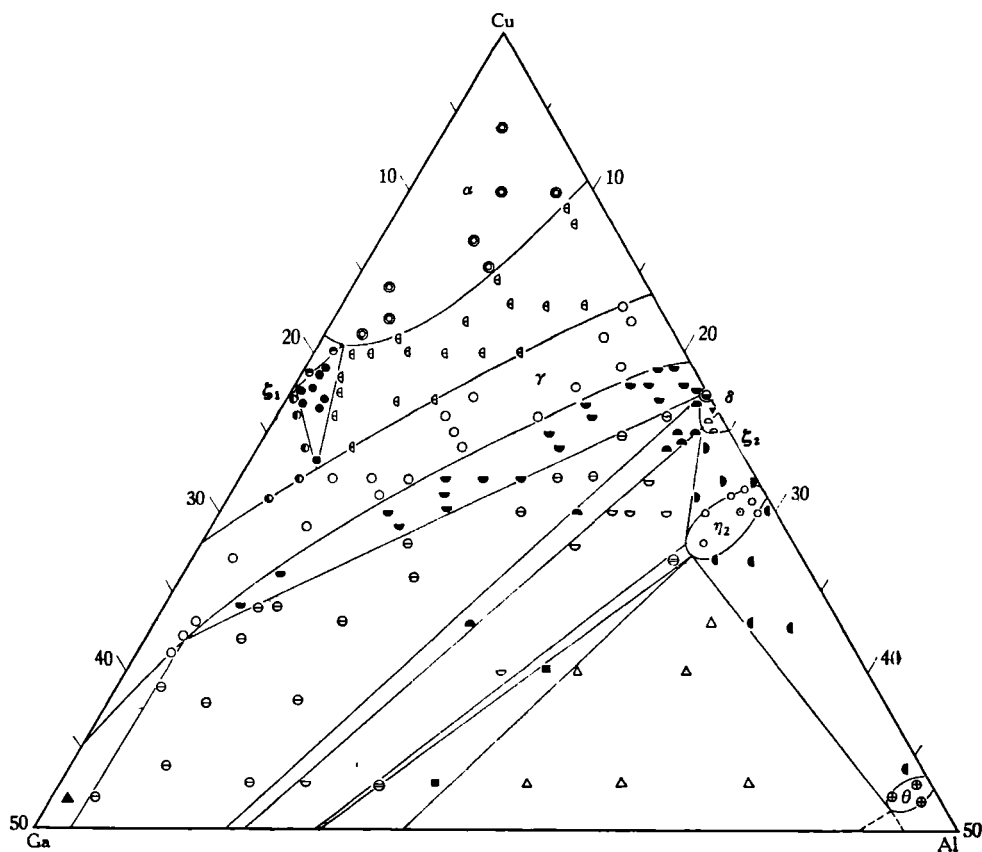


图 4 铝-铜-镓三元系富铜合金相图(室温截面)

图中符号说明: \odot — α 相; \ominus — $\alpha+\zeta_1$ 相; \bullet — δ 相; \circlearrowleft — $\alpha+\gamma$ 相; \blacktriangledown — $\delta+\zeta_2$ 相;
 \ominus — $\eta_2+\theta'$ 相; \bullet — $\alpha+\gamma+\zeta_1$ 相; \blacktriangle — $\delta+\zeta_2+\theta'$ 相; \blacksquare — $\eta_2+\theta'+\text{Ga}$ 相;
 \ominus — $\gamma+\delta+\theta'$ 相; \circlearrowright — $\zeta_2+\eta_2+\theta'$ 相; \triangle — $\eta_2+\theta'+\text{Ga}$ 相; \bullet — $\gamma+\zeta_1$ 相;
 \blacktriangleright — $\zeta_2+\eta_2$ 相; \blacktriangle — $\gamma+\theta'$ 相; \blacktriangledown — $\gamma+\delta$ 相; \circlearrowleft — $\eta_2+\theta$ 相; \oplus — θ 相;
 \circ — γ 相; \odot — η_2 相; \circlearrowright — ζ_2 相。

间^[16]，比块退火温度稍低。我们是取在 300—600℃ 间，视合金不同成分而异。保温 2 天后，以每小时 10℃ 的速度缓冷至室温。

所有合金粉末均用 95mm 直径德拜-谢乐尔照相机照相。阳极为铜靶，管压 35KV，管流 18mA，曝光时间 75—150 分钟(随合金而异)。在这样实验条件下，所得照片颇为清晰。

三、实验结果

我们共制备了 165 个合金，每个合金都拍了粉末照片，以便进行分析。所有相边界都用相消失法来确定。根据分析结果，并参考上述三个二元系相图所有资料，作出了铝-铜-镓三元系富铜合金相图(室温固相截面)，如图 4 所示。该相图由 7 个单相(即 α , γ , δ , ζ_1 , ζ_2 , η_2 , θ)相区、10 个双相(即 $\alpha + \zeta_1$, $\alpha + \gamma$, $\gamma + \zeta_1$, $\gamma + \delta$, $\delta + \zeta_2$, $\zeta_2 + \eta_2$, $\eta_2 +$

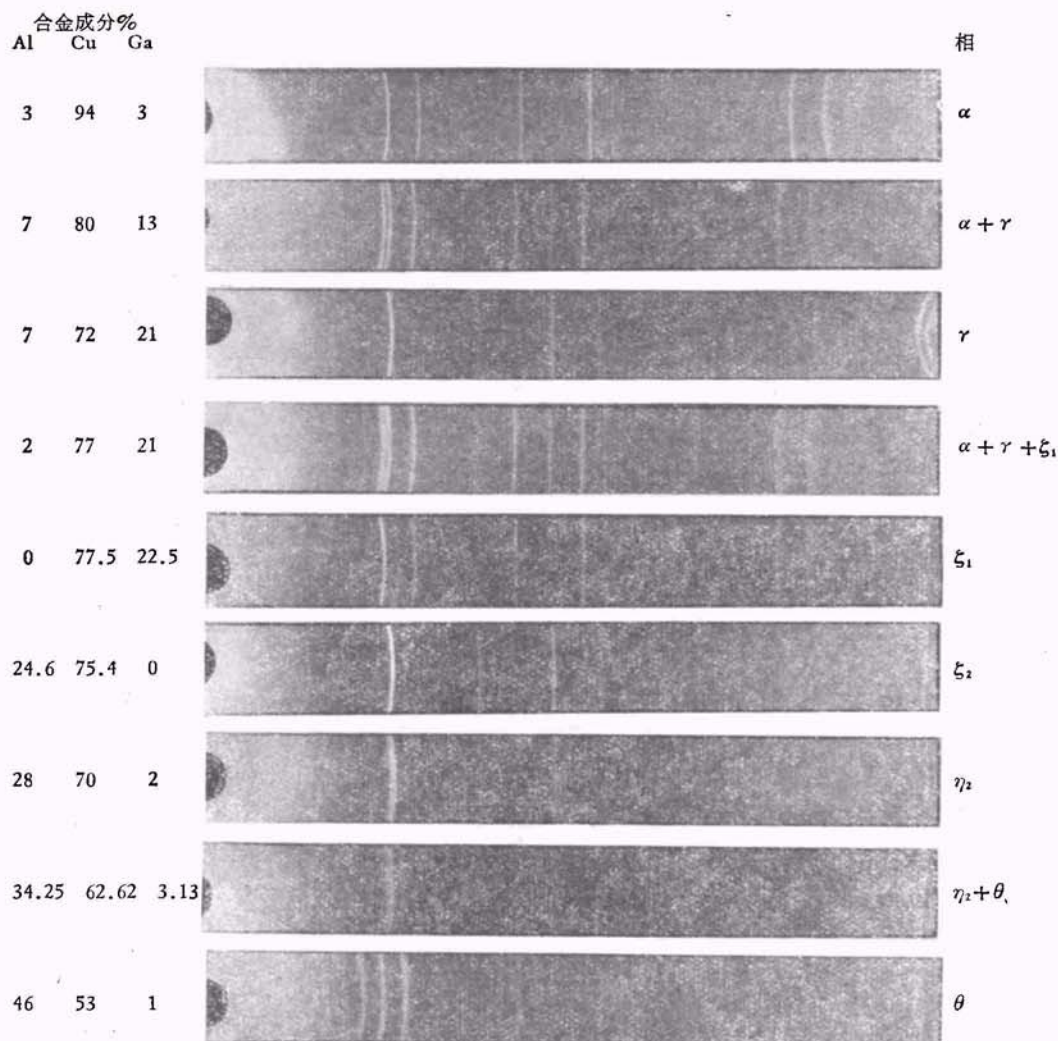


图5 X射线照片

θ , $\eta_2 + \theta'$, $\theta + \text{Al}$, $\gamma + \theta'$) 相区和 7 个三相(即 $\alpha + \gamma + \zeta_1$, $\gamma + \delta + \theta'$, $\delta + \zeta_2 + \theta'$, $\zeta_2 + \eta_2 + \theta'$, $\eta_2 + \theta' + \text{Ga}$, $\eta_2 + \theta + \text{Ga}$, $\theta + \text{Ga} + \text{Al}$) 相区所构成. 所有单相和三个二元系所有单相一致, 没有新相出现.

图 5 是我们选印的一些德拜-谢乐尔照片.

四、讨 论

铜-镓二元系的 γ_1 、 γ_2 和 γ_3 相, 在 X 射线照片上极为相似, 只是一些弱线强度有极微小的差别, 而高角度谱线略有位移, 并与铝-铜二元系上的 γ_2 相极为相似(如图 6 所示). 所以, 在三元系中, 我们认为实际上是属同一种 γ -黄铜结构. 故 γ 相区由铝-铜边上一直延伸到铜-镓边上, 如图 4 所示.

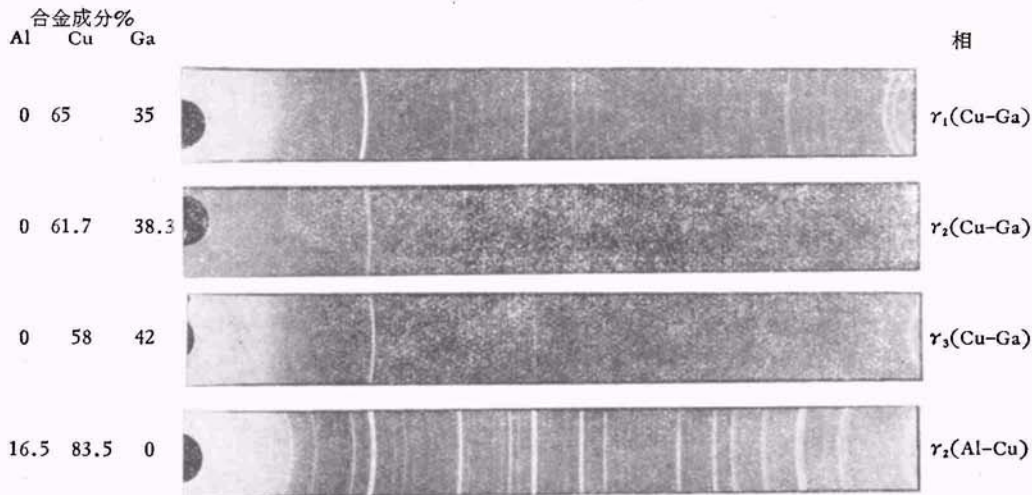


图 6 铜-镓二元系中的 γ_1 、 γ_2 及 γ_3 相和铝-铜二元系中的 γ_2 相的 X 射线照片

Al-Cu-Ga 三元系合金相图中, 在 γ 与 η_2 相之间是一个比较难于分辨的区域. 因为 γ 、 δ 和 ζ_2 三个单相在 X 射线照片上是极为相似, 我们是根据高角度谱线的一些区别来区分的.

近年来, Kittl 和 Massalski^[17] 对铜-镓二元系的 ζ 相区提出了修正, 认为具有六角密集结构的 ζ 相仅以单相形式存在于相图中约 325—620°C 的范围内, 温度低于 322°C 时, 新相 ζ' 是稳定的. ζ' 相的结构还未详细研究, 但 Burkhardt 和 Schubert^[18] 认为它的结构很象歪扭了的 DO_{19} 型结构. 本实验工作只限于室温部分, 着重于相边界的测定. 对二元系相结构未作更进一步的研究, 故我们还是以图 1 所示的相图为参考.

富镓和 θ' 相的合金熔炼时能很好溶合, 但在室温下(约 30°C)放置一段时间后, 自行析出小珠, 这说明镓和 θ' 相自行分解, 因而使工作带来困难. 所以必须在较低的温度下进行工作.

所有合金成分都没有进行化学分析, 但熔化前后合金重量仅差 0.3% 以内. 所以, 我们认为合金成分的误差也不大.

参 考 文 献

- [1] F. Weibke, *Z. Anorg. Chem.*, **220** (1934), 298.
- [2] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, *J. Inst. Metals*, **61** (1937), 205.
- [3] J. O. Betterton, W. Hume-Rothery, *J. Inst. Metals*, **80** (1951—1952), 459.
- [4] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor and H. Kpaker, *J. Inst. Metals*, **66** (1940), 238.
- [5] W. Hume-Rothery, P. W. Reynolds and G. V. Raynor, *J. Inst. Metals*, **66** (1940), 191.
- [6] W. Hume-Rothery, J. O. Betterton and J. Reynolds, *J. Inst. Metals*, **80** (1951—1952), 609.
- [7] E. Zintl and O. Treusek, *Z. Phys. Chem.*, **B34** (1936) 225.
- [8] N. A. Puschin and V. Stajic, *Z. Anorg. Chem.*, **216** (1933), 26.
- [9] E. Jenkel, *Z. Metallkunde*, **26** (1934), 249.
- [10] N. A. Puschin and D. D. Micic, *Z. Anorg. Chem.*, **234** (1937), 233.
- [11] G. V. Raynor, *Annotated Equilibrium Diagram Series*, No. 4, Institute of Metals (London), (1944).
- [12] В. П. Гарасова, *Вестн. Моск. Ун-та* (1947), 105.
- [13] А. Е. ВоЛ, *Строение и Свойства Двоиных Металлических Систем.* (Москва), Физматгиз (1959).
- [14] A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt, H. Lipson, *J. Inst. Metals*, **63** (1938), 149.
- [15] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, (1958).
- [16] A. Taylor, *X-Ray Metallography*, John Wiley & Sons (1961).
- [17] J. E. Kittl, T. B. Massalski, *J. Inst. Metals*, **93** (1964—1965), 182.
- [18] W. Burkhardt and K. Schubert, *Z. Metallkunde*, **50** (1959), 442.