

铝-铜-镉三元系合金相图*

郑建宣 陈荣贞 李德萱

提 要

本文用 X 射线衍射法测定了铝-铜-镉三元系合金相图。室温等温截面包含 α , γ_2 , δ , ξ_2 , η_2 , θ , Al, Cd, ε , δ' , γ , β 十二个单相区; 二十一个双相区(即 $\alpha + \gamma_2$, $\gamma_2 + \delta$, $\delta + \xi_2$, $\xi_2 + \eta_2$, $\eta_2 + \theta$, $\theta + \text{Al}$, $\text{Al} + \text{Cd}$, $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\gamma + \delta'$, $\delta' + \varepsilon$, $\varepsilon + \text{Cd}$, $\alpha + \gamma$, $\alpha + \delta'$, $\gamma_2 + \delta'$, $\gamma_2 + \varepsilon$, $\delta + \varepsilon$, $\delta + \text{Cd}$, $\xi_2 + \text{Cd}$, $\eta_2 + \text{Cd}$, $\theta + \text{Cd}$); 以及十个三相区(即 $\alpha + \beta + \gamma$, $\alpha + \gamma + \delta'$, $\gamma_2 + \alpha + \delta'$, $\gamma_2 + \delta' + \varepsilon$, $\delta + \gamma_2 + \varepsilon$, $\delta + \varepsilon + \text{Cd}$, $\xi_2 + \delta + \text{Cd}$, $\eta_2 + \xi_2 + \text{Cd}$, $\theta + \eta_2 + \text{Cd}$, $\theta + \text{Al} + \text{Cd}$)。所有单相与三个二元系中的单相一致, 没有新相出现。

一、引 言

1. 铝-铜二元系相图

铝-铜二元系相图(图 1)已由 Raynor^[1] 作出。在 0—20%¹⁾ 和 30—100% Al 之间, 相图曾经精密测定过。但在 20—30% Al 的范围内, 平衡关系很复杂。

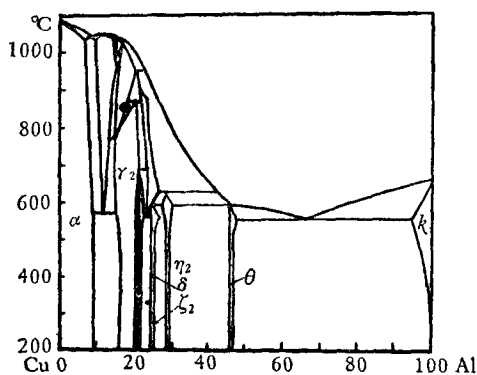


图 1 铜-铝二元系相图

铜在固体铝中的溶解度如下: 在 500°C 时为 2.5% Cu, 在 400°C 时为 0.85% Cu, 在 300°C 时为 0.45% Cu, 在 250°C 时为 0.1—0.2% Cu^[2,3]。铝在铜中的溶解度如下: 在 890°C 时为 8.0%, 在 795°C 时为 8.5%, 在 690°C 时为 9.0, 在 565°C 时为 9.4^[4,5]。我们取 α 相边界在 9.4% Al。 α 相具有面心立方结构。 Bollenrath 等人^[5]指出, 在 α 相区内存在着有序结构: γ_2 相具有 γ -黄铜结构, 在 400°C 相区为 15.8—20% Al^[6]。 $a = 8.704 \text{ \AA}$ 。 Bradley 等人^[7]用 X 射线分

析, 在 γ_2 与 δ 相的范围内有三种略有畸变的 γ -黄铜结构存在。据最完全的研究^[7], 在下列范围内, 三种略有不同的结构可以区分出来: (a) 16.2—18.8% Al; (b) 18.8—20.7% Al; (c) 20.7—22.7% Al。由一种结构变化到另一种结构假定是连续的, 因此两相区域是十分狭窄。与此相反, Hisatsune^[4]断定上述的第三区域是完全清晰的 δ 相。从我们的实验结果看到, 在德拜-谢乐照片上, γ_2 相及 δ 相各谱线的位置及相对强度基本上是不同的, 可以

* 1973 年 10 月 17 日收到。

1) 以下合金成分百分比均为重量百分比。

区别的只是高角度最后两根谱线的相对位置关系. 此外, γ_2 相的一些弱线在 δ 相不出现. δ 相为略有畸变的 γ -黄铜结构, 它是化合物 Al_2Cu_3 为基的固溶体, 400°C 时相区为 20—21% Al^[6]. ζ_2 相具有单斜结构, 相区域为 24.8—25.5% Al^[4]. 以化合物 AlCu 为基的固溶体, η_2 相具有面心正交结构, 其相区域为 28.2—29% Al^[6]. θ 相是以化合物 CuAl_2 为基的固溶体, 具有四方结构, 在 400°C 时相区域为 46.1—46.7% Al^[8].

2. 铜-镉二元系相图

图 2 是 Jenkins 和 Hanson^[9] 用热分析和金相显微镜方法精密测出的. 下面各相在 300°C 以下是稳定的. α 相是含镉的铜固溶体. 镉在铜中的溶解度, 被测定为 0.5, 0.9 和 1.3% Cd 等值, 而以最小值 0.5^[10] 可能更为正确些. β 相是化合物 Cu_2Cd , 具有 MgZn_2 (C_{14}) 的结构^[11], 据 X 射线分析, Cu_2Cd 的均匀范围是极狭窄的. γ 相是以化合物 Cu_4Cd_3 为基的固溶体, 仅在 450 — 500°C 延长退火时间后才形成固溶体. δ' 相是以 Cu_3Cd_8 为基具有 γ -黄铜结构 ($\text{D}8_2$), 200°C 相区为 70.5—75.0% Cd^[12]. ϵ 相是化合物 CuCd_3 . 据 X 射线分析, CuCd_3 的均匀范围是极端狭窄的. 铜在镉中的溶解度在 300°C 为 0.07% Cu.

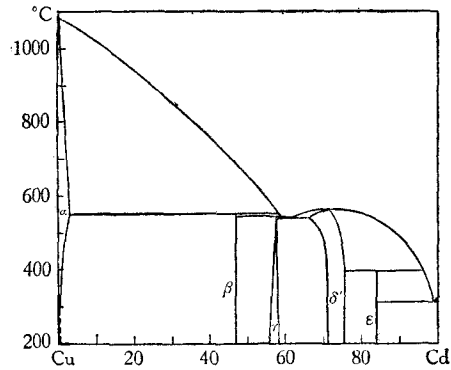


图 2 铜-镉二元系相图

3. 铝-镉二元系相图

图 3 是 W. L. Fink 和 L. A. Willey 所作. 两种金属在液态几乎完全不互溶. 在 649°C 镉在固体铝中的溶解度小于 1%^[13]. 关于铝在液体或固体镉中的溶解度的知识很缺乏. 这些溶解度可能非常小.

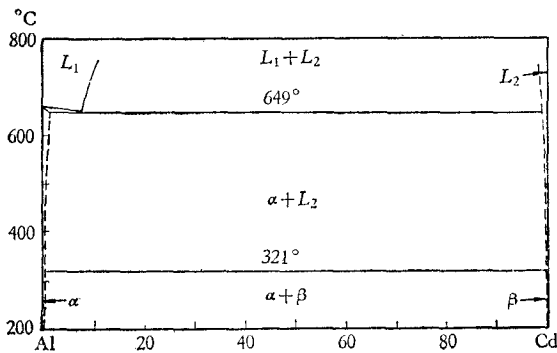


图 3 铝-镉二元系相图

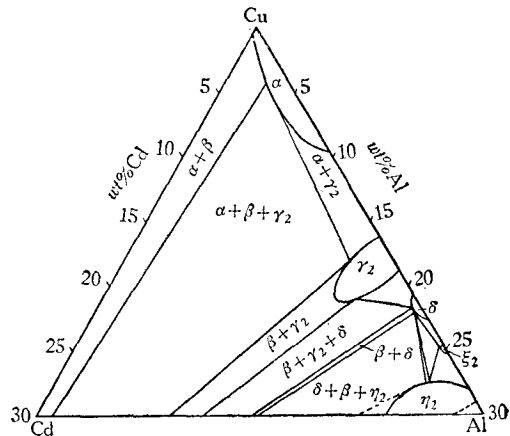


图 4 铝-铜-镉三元系富铜合金相图(室温截面)

4. 铝-铜-镉三元系相图

Бочвар 等曾用热分析和金相显微镜方法对此三元系的富铝角做过极少量研究工作,

仅限于 500 多度的液相和固相混合区域,未作关于室温固相的研究^[14]。本文部分作者曾经用 X 射线衍射方法测定过铝-镉-铜三元系富铜合金相图的室温截面。合金含量最高达 30% Al 和 30% Cd^[15]。其结果如图 4 所示。

二、试验方法

试验中所用的镉是光谱纯的;铝的纯度为 99.994%;铜是电解铜片。

配制合金用感量为万分之一克的天平称量,每个合金配制量为 5 克。合金是在密封和抽成真空的石英管内熔炼和块退火的。经块退火后的合金重量与所称的各金属重量总和相差很小,因此合金锭的成分误差也不大,故未进行化学成分分析。

为了避免熔化时材料的氧化和镉的汽化致使合金成分的改变,熔化前先将金属装入内径为 11—13 毫米的石英管中,用机械真空泵抽气,待真空度达 10^{-3} 毫米汞高后,即用氧炔焰把石英管封成长为 4—6 厘米的小段,然后在高频感应电炉中将金属熔化成合金锭。由于镉的沸点低 (767°C),铜还未熔化,镉已先行沸腾,管的上端因无金属,温度就较有金属的下端为低,这样,镉的蒸汽在上端的管壁上便会凝成小珠。为了避免此种情况发生,镉金属尽量放在石英管的下端,同时在石英管的上端套上一个石墨套,加热时先将感应圈升到石英管上部加热石墨套以预热石英管的上部,随即将感应圈降到金属部位熔化金属,待金属熔化完毕后,再将感应圈上升到石墨套的部位,继续加热石英管上部,使其上部温度高于合金锭的温度。

在熔化过程中,小块铝熔化后,由于不易冲破其表面氧化层的包围,致使难于与铜镉形成合金,因此,在配制合金时,尽量避免用小块铝金属,并将铝块包于铜片之中。熔炼温度也不宜过高,否则由于镉的蒸汽压过大而引起石英管爆炸。

为使合金成分均匀,将合金锭连同封装石英管一起放入退火炉中进行块退火,各合金的退火温度参照二元系的固相线温度而定,在 200—600°C 之间,退火两个星期。合金块退火之后,将其锉成粉末,并将粉末装入玻璃管内抽空至 10^{-3} 毫米汞高的真空度后封闭,然后参照各个合金的块退火温度在 150—450°C 之间的某一温度下进行粉末退火,以消除应力,两昼夜后,以每小时 10°C 的冷却速度缓冷至室温。

所有合金粉末均用直径为 95 毫米的德拜-谢乐照相机照相。实验用 Micrometa 型 X 光机,阳极为铜靶,管压为 35 千伏,管流为 20 毫安,曝光 180—240 分钟(随合金而异),所得照片较为清晰。

下页表为部分合金块退火和粉末退火温度表。

三、试验结果和讨论

共制备了 251 个合金,并拍摄了德拜-谢乐照片。经分析,得出铝-铜-镉三元系合金相图的室温截面如图 5 所示。该图包含十二个单相区,即 α , γ_2 , δ , ζ_2 , η_2 , θ , Al, Cd, ε , δ' , γ , β ; 二十一个双相区,即 $\alpha + \gamma_2$, $\gamma_2 + \delta$, $\delta + \zeta_2$, $\zeta_2 + \eta_2$, $\eta_2 + \theta$, $\theta + \text{Al}$, Al + Cd, $\alpha + \beta$, $\beta + \gamma$, $\gamma + \delta'$, $\delta' + \varepsilon$, $\varepsilon + \text{Cd}$, $\alpha + \gamma$, $\alpha + \delta'$, $\gamma_2 + \delta'$, $\gamma_2 + \varepsilon$;

Al-Cu-Cd 三元系合金块和粉末退火温度表

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)	合金成分			块退火温度 (°C)	粉末退火温度 (°C)
Cu%	Al%	Cd%			Cu%	Al%	Cd%			Cu%	Al%	Cd%		
69.5	26.5	4	600	450	46	43	11	400	200	27	2	71	300	200
69	30	1	450	300	46	18	36	200	150	26	25	49	200	150
69	20	11	450	300	46	10	44	400	200	26	10	64	450	300
67	30	3	450	300	46	3	51	450	300	26	4	70	300	200
67	22	11	450	300	45.5	0	54.5	400	200	26	1	73	300	200
66	30	4	450	300	45	4	51	450	300	25	50	25	400	200
65	30	5	450	300	45	1	54	450	300	25	10	65	200	150
65	24	11	450	300	44	45	11	400	200	25	2	73	300	200
65	18	17	450	300	44	10	46	400	200	24	10	66	300	200
63	30	7	450	300	44	6	50	450	300	24	1	75	300	200
62	4	34	450	300	43	18	39	200	150	23	6	71	300	200
61	25	14	400	200	43	7	50	400	200	23	2	75	300	200
59	18	23	200	150	43	2	55	450	300	22	10	68	300	200
57	18	25	200	150	43	1	56	450	300	20	10	70	300	200
56	43	1	450	300	42.5	0	57.5	450	300	20	2	78	200	150
56	33	11	300	200	42	3	55	450	300	20	1	79	200	150
56	10	34	450	300	41	37	22	400	200	18	1	81	200	150
55	43	2	450	300	41	0	59	450	300	17	4	79	200	150
55	18	27	200	150	40	3	57	450	300	16	75	9	200	150
54	45	1	450	300	40	2	58	450	300	16	1	83	200	150
54	35	11	450	300	38	10	52	300	200	15	4	81	200	150
53.5	44.5	2	450	300	38	1	61	450	300	14	10	76	200	150
53	46	1	450	300	36	32	32	400	200	14	6	80	200	150
52.5	45.5	2	450	300	36	10	54	200	150	14	1	85	200	150
52	47	1	450	300	34	10	56	450	300	13	60	27	200	150
52	37	11	400	200	33	10	57	200	150	13	5	82	200	150
51	48	1	450	300	32	10	58	450	300	13	4	83	200	150
51	43	6	450	300	30	50	20	400	200	13	3	84	200	150
50	48	2	450	300	30	0	70	400	200	12	10	78	200	150
50	39	11	400	200	28	50	22	400	200	10	25	65	200	150
49	48	3	450	300	28	10	62	450	300	10	10	80	200	150
48	41	11	400	200	28	4	68	400	200	8	75	17	200	150
47	2	51	450	300	28	1	71	300	200					
46.5	0	53.5	450	300	28	0	72	300	200					

$\delta + \epsilon$, $\delta + \text{Cd}$, $\zeta_2 + \text{Cd}$, $\eta_2 + \text{Cd}$, $\theta + \text{Cd}$; 及十个三相区, 即 $\alpha + \beta + \gamma$, $\alpha + \gamma + \delta'$, $\gamma_2 + \alpha + \delta'$, $\gamma_2 + \delta' + \epsilon$, $\delta + \gamma_2 + \epsilon$, $\delta + \epsilon + \text{Cd}$, $\zeta_2 + \delta + \text{Cd}$, $\eta_2 + \zeta_2 + \text{Cd}$, $\theta + \eta_2 + \text{Cd}$, $\theta + \text{Al} + \text{Cd}$. 所有单相都是三个二元系中存在的, 无新相出现。

在富铜角(含铜 70% 以上)我们未配制合金, 分析时, 选用“铝-镉-铜三元系富铜合金相图”^[15]一文所摄的部分合金德拜-谢乐照片和我们所拍摄的德拜-谢乐照片一并进行分析。分析结果与图 4 颇有出入。例如图 4 中铜-铝二元系中 α , γ_2 , δ' , η_2 与铜-镉二元系中的 β 相之间均存在共存相区, 而我们分析的结果, α 相与 β 相之间存在共存相区, 而 δ 相、 η_2 相及 γ_2 相与 β 相之间无共存相区。

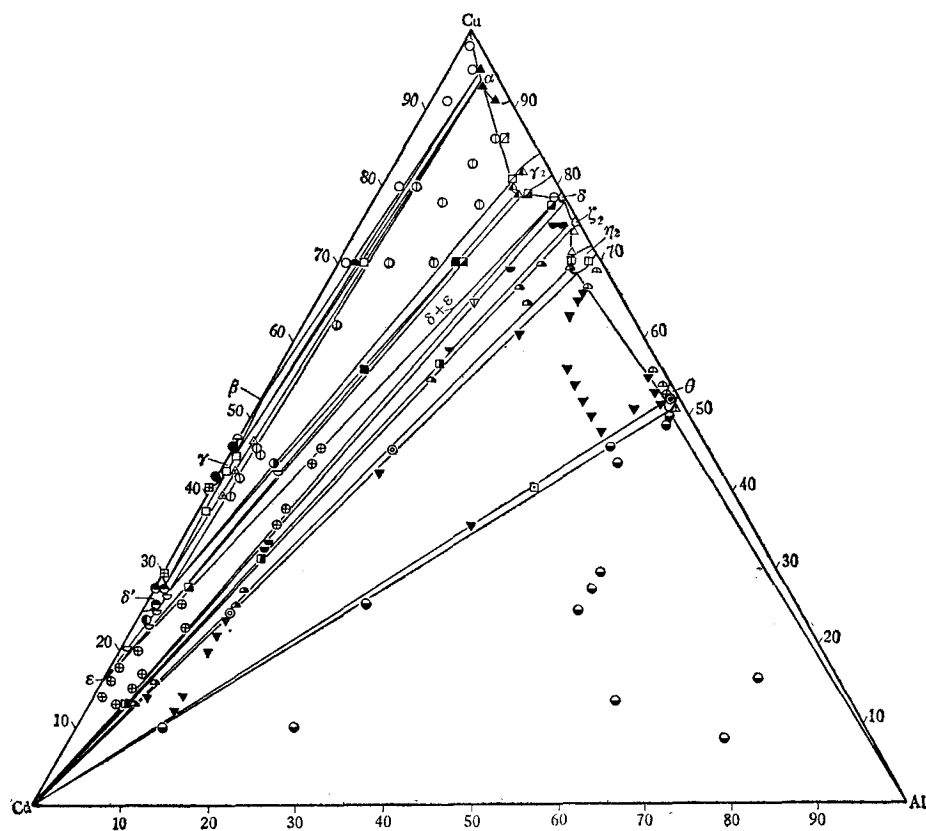


图5 铝-铜-镉三元系合金相图(室温截面)

- ▲— α ; ○— $\alpha + \beta$; ▲— $\alpha + \beta + \gamma$; ○— $\beta + \gamma$; ●— γ ; □— $\alpha + \gamma + \delta'$;
 ●— δ' ; 田— $\gamma + \delta'$; △— $\alpha + \delta'$; ○— $\gamma_2 + \alpha + \delta'$; □— $\alpha + \gamma_2$; ▲— γ_2 ;
 ●— $\gamma_2 + \delta'$; ○— $\gamma_2 + \delta' + \varepsilon$; ○— θ ; ●— $\delta' + \varepsilon$; ■— $\gamma_2 + \varepsilon$; ▣— $\delta + \gamma_2 + \varepsilon$;
 ⊖— $\gamma_2 + \delta$; ⊕— $\delta + \varepsilon + \text{Cd}$; ▽— $\delta + \text{Cd}$; ▾— $\xi_2 + \delta + \text{Cd}$; ▣— $\xi_2 + \text{Cd}$;
 △— $\xi_2 + \eta_2$; ▲— $\eta_2 + \xi_2 + \text{Cd}$; 田— η_2 ; ○— $\eta_2 + \text{Cd}$; ○— $\eta_2 + \theta$;
 ▽— $\theta + \eta_2 + \text{Cd}$; ●— $\theta + \text{Al} + \text{Cd}$; □— $\theta + \text{Cd}$; △— $\theta + \text{Al}$

产生出入的原因是：(1) 铜-镉二元系的中间相 β , γ , δ' , ε 含铜量都在 53% 以下, 而含镉量都在 47% 以上. 若某个非单相合金含镉量在 30% 以下, 则这些相的含量很少, 它们的衍射线也很微弱. (2) β 相与 γ 相的含镉量虽然相差不大 (约 10% Cd), 但 β 相只需曝光两小时就能得到十分清晰的德拜-谢乐照片, 而 γ 相则需曝光四小时以上, 过去拍摄富铜合金的德拜-谢乐照片时, 一般只曝光两小时^[15], 所以在含 γ 相的合金德拜-谢乐照片上 γ 相的衍射线十分微弱, 加之 γ 相比较强的衍射线与 β 相比较强的衍射线基本上可以重迭, 因此很容易把 γ 相误认为是 β 相. 含镉量较高的 δ' , ε 和 Cd 等相在富铜角的合金中含量很少, 更不易察出.

我们的结果是在含铜量为 70% 以下的全部成分范围内, 配制了数量较多的合金并采用了富铜角部分合金照片全面进行分析后得出的, 是可靠的.

此室温相截面较为复杂, 有的相区很窄, 如 $\delta + \varepsilon$ 两相区在图上只能用一条直线表示.

参 考 文 献

- [1] G. V. Raynor, Annotated Equilibrium Diagram Series, No. 4, Institute of Metals, London (1944).
- [2] E. H. Dix, H. H. Richardson, *Trans. A.I.M.E.*, **73** (1926), 560; *Z. Metallkunde*, **18** (1926), 196.
- [3] E. C. Ellwood, J. M. Silcock, *J. Inst. Metals*, **74** (1948), 457; 721.
- [4] C. Hisatsune, *Mem. Coll. Eng. Kyoto Imp. Univ.*, **8** (1934), 74.
- [5] F. Bollenrath, W. Bungardt, *Z. Metallkunde*, **35** (1943), 153.
- [6] А. Е. Вол, Строение и свойства двойных металлических систем, Москва Физматгиз (1959).
- [7] A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt, H. Lipson, *J. Inst. Metals*, **63** (1938).
- [8] D. Stockdale, *J. Inst. Metals*, **52** (1933), 111.
- [9] C. H. M. Jenkins, D. Hanson, *J. Inst. Metals*, **31** (1924), 257.
- [10] E. A. Owen, I. Pickup, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A139** (1933), 526.
- [11] P. I. Kripiakevich, E. J. Gladyshevskii, E. E. Cherkashin, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **82** (1952), 253.
- [12] C. J. Smithells, *Metals Reference Book*, Vol. 1, London (1962), 338.
- [13] M. Hensen, B. Blumenthal, *Metallwirtschaft*, **10** (1931), 923.
- [14] О. С. Бочвар и др., Исследование сплавов цветных металлов, **3** (1962), 93.
- [15] 郑建宣、甘幼珩、李德萱, 物理学报, **21** (1965), 1487.