

銀-錫-鋁三元系富銀合金固相平衡圖*

鄭建宣 黃暢之 陳壽山 陳鐵民 甘啓昌

(東北人民大學物理系)

摘 要

銀-錫-鉛三元系富銀合金固相平衡圖已經用 X-射綫及金相顯微鏡兩種方法測定了出來。並且每一相區的相邊界都經過用 X-射綫方法作了精密確定。合金含量最高到 30 wt% 錫及 30 wt% 鋁。

室溫相截面由四個單相(即 α , β , μ 及 γ)相區,五個雙相(即 $\alpha+\beta$, $\alpha+\mu$, $\beta+\gamma$, $\beta+\mu$ 及 $\beta+\delta$)相區及兩個三相(即 $\alpha+\beta+\mu$ 及 $\beta+\gamma+\delta$)相區所構成。所有四個單相與二元系 Ag-Sn 及 Ag-Al 所存在的單相相同,沒有新的單相出現。

歷 史 資 料

1. 銀-鋁二元系平衡圖

歷史上曾有許多研究者進行過這個平衡圖的研究,發生了不少爭論。這些研究使得

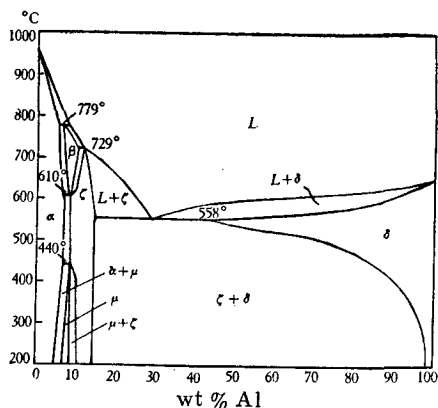


圖 1. 銀-鋁二元平衡圖

這個圖形日趨完善和更加精確。原子百分比在 15—40% 區域內的圖形是 Hume-Rothery 等人研究做出的^[1],其餘部分有很多研究者研究過^[2],他們所考慮的溫度範圍在 200°C 以上。從圖看出,它是由 α -相(面心立方結構), μ -相(β -錳結構), ζ -相(六方密集結構), δ -相(面心立方結構)四個單相區及三個雙相區組成。

在 Hume-Rothery 等人^[1]的工作中也指出銀-鋁合金的擴散效應是很大的,因此在進行熱處理時必須注意到這點。

2. 銀-錫二元系平衡圖

銀-錫二元平衡圖是 A. J. Murply 研究做出的^[3]。圖形的特點是在富銀角有兩個包晶反應及兩個中間相 β -相(六方密集結構)和 γ -相。而 γ -相的結構目前的意見尚不一致, Murply 認為 Ag_3Sn 是六方密集結構^[3],但也有的作者認為是菱面結構^[4]。在室溫的情形是 α -相的最大溶解度為 10.5% Sn, β -相區在 13.5—19.5% Sn 之間, γ -相區在 25—26.85% Sn 之間。

* 1957 年 11 月 4 日收到。

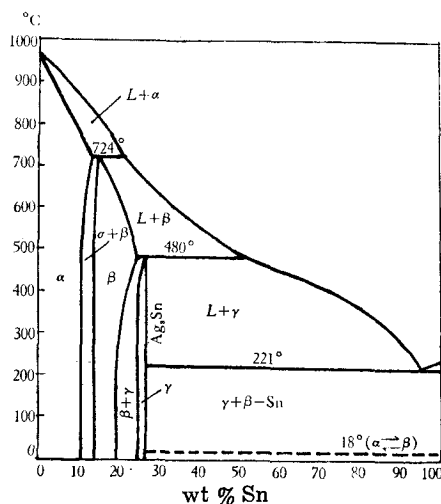


圖 2. 銀-錫二元平衡圖

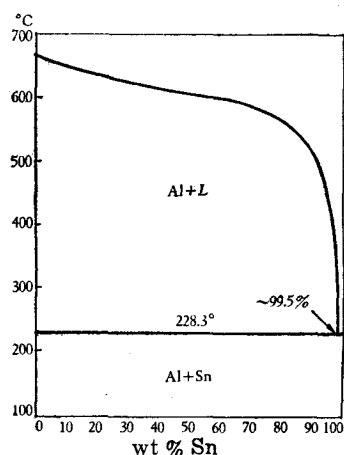


圖 3. 鋁-錫二元平衡圖

3. 鋁-錫二元系平衡圖

這個圖形很簡單,圖 3 的圖形是 H. P. Nielsen 和 R. J. Nekervis 繪製的^[5];錫和鋁幾乎互不溶解,在 500°C 時錫在鋁中的溶解度僅 0.05% 左右,溫度愈低則其溶解度愈小。在室溫下,可視為互不溶解。

材料與實驗方法

實驗中所用的純銀,有一部分是瀋陽冶煉廠出品,純度為 99.97%,有一部分是自己實驗室從硝酸銀中提製的,純度達到 99.99%,純錫和純鋁是外購的,純度均在 99.9% 以上。

金屬的重量是用精確度為萬分之一克的靈敏天平稱量的,每個合金按重量百分比配製十克,在高頻電爐中進行熔化。實驗裝置如圖 4 所示,金屬放在石英坩堝中,坩堝上面用一小磁坩堝覆蓋,裝入硬玻璃管或者石英管中,堆放的個數視升降台最大升降高度與坩堝高度而定。裝好之後置於真空盤上,用油泵抽成真空。藉助升降台的升降,使真空罩在高頻電爐的工作繞圈中上下移動,而使得坩堝中的合金依次熔化。在我們的實驗中,每次熔化四、五個合金。這樣的裝置可以節省抽真空的時間,提高高頻電爐的有效使用率。

為了消除合金的成核現象,合金必須進行塊退火。塊退火的溫度是這樣選擇的,做該合金的等銀綫,使其與二元平衡圖相交,然後參看二元系的固相綫溫度而定。塊退火不是單獨進行的,而是將所選定的塊退火溫度差不多的合金依次放在玻璃管或石英管中在電阻爐中保溫三天三夜,然後隨爐冷卻到室溫。為了避免擴散和氧化現象的產生,合金塊之間以炭粉和石棉板相隔開(0.5—1.0 厘米),其裝置

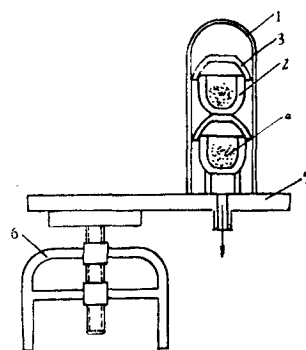


圖 4. 熔化裝置簡圖

1. 硬玻璃管或石英管;
2. 石英坩堝;
3. 小磁坩堝;
4. 金屬;
5. 底盤;
6. 升降台

如圖 5 所示。

相邊界的確定，我們採用 X-光分析相消失法。因此，合金塊在塊退火之後，必須銼成粉末，以便拍攝德拜-謝樂照片。為了消除由於冷加工所引起的晶格範性形變，我們將粉

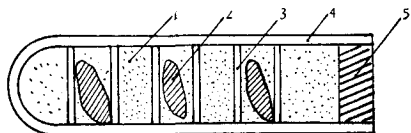


圖 5. 塊退火裝置

1. 碳粉； 2. 合金塊； 3. 石棉板；
4. 玻璃管或石英管； 5. 石棉塞

末裝入玻璃管或石英管中，抽成真空，進行退火。退火溫度比塊退火溫度低 $40-50^{\circ}\text{C}$ ，保溫一天一夜，然後緩慢冷卻到室溫，冷卻的速度在高溫較快，每小時 $15-20^{\circ}\text{C}$ ；在低溫時較慢，每小時 $10-15^{\circ}\text{C}$ 。

我們的實驗室採用 Vem-型 X-光機，陽極為銅靶，管流用 10 毫安培，管壓用 35 千伏特。曝光時間 6 小時，相機直徑 9 厘米。在我們的實驗條件下，所得到的德拜-謝樂照片均十分清晰，高角度的譜綫分辨得很清楚。

在金相顯微鏡的觀察中，對於腐蝕劑的選擇，經過長久的摸索過程，認為下面兩種腐蝕劑適合於我們的合金：

- 1) $15\% \text{CrO}_3 + 2.5\% \text{HCl}$ 的水溶液 (或者酒精溶液)；
- 2) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (飽和溶液 100 cc) + NaCl (飽和溶液 2 cc) + H_2SO_4 (濃 10 cc) 的水溶液 (或者酒精溶液)。

腐蝕時首先用 10% 的氟氫酸水溶液洗滌合金的表面約 2—3 分鐘，然後在不同相區用下法進行腐蝕之：

α -相區：兩種腐蝕劑均可應用；

$\beta, \mu, \gamma, \alpha + \beta, \beta + \gamma, \zeta + \delta$ 相區適於第一種腐蝕劑；

$\alpha + \beta + \mu, \beta + \gamma + \delta$ ，先用第二種腐蝕劑腐蝕片刻，用水沖洗後再用第一種腐蝕劑進行腐蝕。

實 驗 結 果

我們製備了 122 個合金，每個合金均拍攝了德拜-謝樂照片，並對其中的 24 個合金進行了金相顯微鏡觀察。經過分析，我們得到了銀-錫-鋁三元系富銀合金 (含銀 70% 以上) 固相平衡圖，如圖 6 所示。圖中的實綫為我們所確定的相邊界，虛綫是我們估計的相邊界。該圖由 $\alpha, \mu, \beta (= \zeta)$ 和 γ 四個單相區，五個雙相區及兩個三相區所組成，所有的單相都是二元系中存在的。在圖 7 和圖 8 中所有的照片是我們從每個相區中選印的德拜-謝樂和金相顯微鏡照片。

討 論

合金成分沒有進行分析，但在熔化前後重量僅差 $0.1-0.3\%$ ，所以我們認為相邊界是相當準確的。

銀-鋁二元系平衡圖過去只研究過 200°C 以上圖形，把相邊界延伸至室溫準確與否是值得懷疑的。為了弄清此點，我們做了一些二元合金，所確定的室溫相邊界與延伸下來有差別，但與我們三元平衡圖所求得的相邊界一致。

這三個元素無論是原子半徑或晶格參數都相差很小，而錫又比鋁大，且其 α -固溶體的

最大溶解度較稀，因此有構成 Hume-Rothery 所指出的第三種固溶體相邊界的條件^[6]。從圖 6 看出來， α -固溶體相邊界是符合這種形狀的。

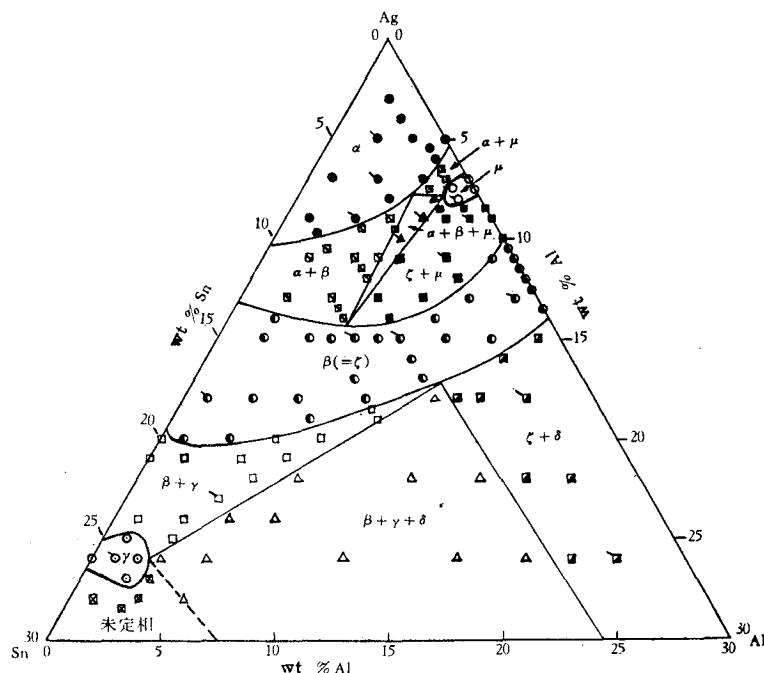


圖 6. 銀-錫-鋁三元系富銀合金平衡圖 (室溫截面)

符號上帶有尾 (如 $\circ$) 表示進行過顯微鏡觀察

● α	◻ $\alpha + \beta$	◼ $\zeta + \delta$
○ $\beta (= \zeta)$	◻ $\alpha + \mu$	◻ 未定相
○ μ	◻ $\beta + \gamma$	△ $\beta + \gamma + \delta$
⊙ γ	■ $\zeta + \mu$	▲ $\alpha + \beta + \mu$

鳴謝 應用物理研究所陸學善教授對於本研究工作甚為鼓勵，特此致謝。

在本研究工作進行中，蒙東北工學院李潤隆副教授在合金的金相顯微鏡觀察方面和中國科學院應用化學研究所研究員阮鴻儀先生在提製純銀方面所給予的具體幫助在此表示謝意。

參 考 文 獻

- [1] Hume, W.-Rothery, Raynor, G. V., Reynold, P. W. and Pucker, H. K., *J. Inst. Metals* **66** (1940), 209.
- [2] 見上文所指定的參考資料。
- [3] Murply, A. J., *J. Inst. Metals* **35** (1926), 107.
- [4] *Metals Handbook*, 1154 (1948).
- [5] *Metals Handbook*, 1166 (1948).
- [6] Hume, W.-Rothery, *Phil. Mag.* **22** (1936), 1013.

A PHASE DIAGRAM OF THE SILVER-RICH ALLOYS OF THE TERNARY SYSTEM OF SILVER-TIN-ALUMINIUM

C. S. CHENG S. J. HUANG S. S. CHEN T. M. CHEN K. S. KAN

(The North-Eastern People's University)

ABSTRACT

The phase diagram of the silver-rich alloys of the ternary system of Silver-Tin-Aluminium, containing up to 30 wt% tin and up to 30 wt% aluminium, has been studied by X-ray and microscopic methods.

The phase section at room temperature was found to consist of four single-phase [i. e. α (cubic f. c.), μ (β -Mn), β (hexagonal) and γ (rhombohedral)] regions, five two-phase (i. e. $\alpha+\beta$, $\alpha+\mu$, $\beta+\mu$, $\beta+\gamma$ and $\beta+\delta$) regions and two three-phase (i. e. $\alpha+\beta+\mu$ and $\beta+\gamma+\delta$) regions. The four single-phase's appeared are exactly the same as those existing in the binary systems of Silver-Tin and Silver-Aluminium.

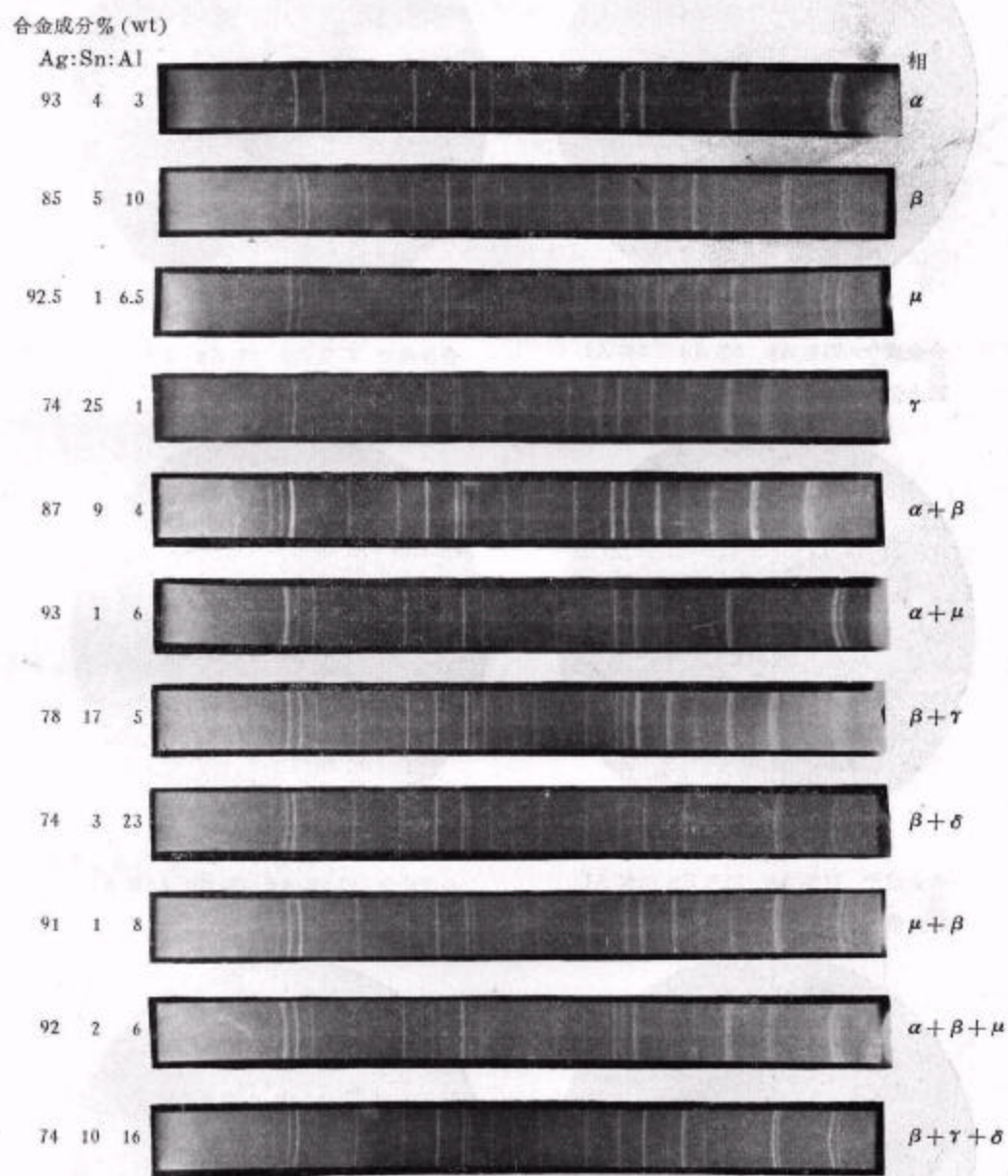
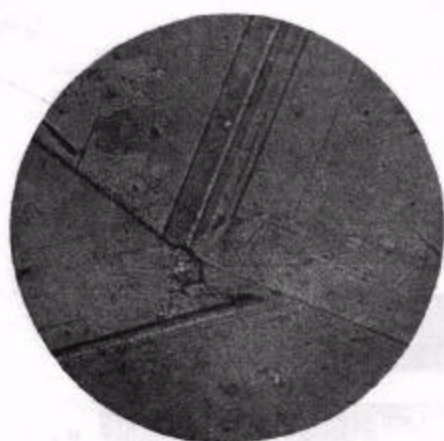


圖 7. X-光 照 片



a

合金成分 91% Ag 6% Sn 3% Al
組 織 α
放大倍數 94.5



b

合金成分 87% Ag 1% Sn 12% Al
組 織 β
放大倍數 94.5



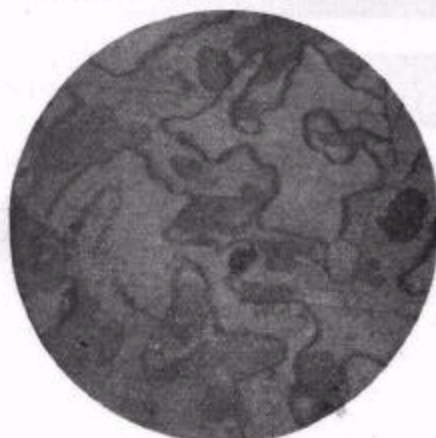
c

合金成分 74% Ag 25% Sn 1% Al
組 織 γ
放大倍數 288



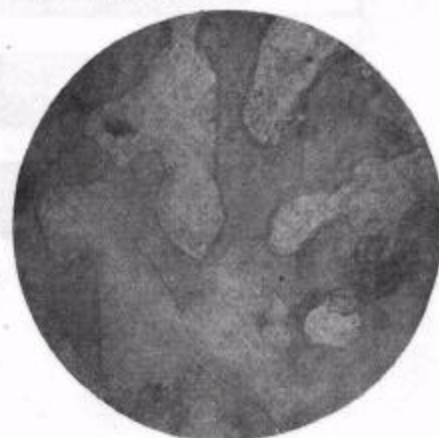
d

合金成分 92.5% Ag 1% Sn 6.5% Al
組 織 μ
放大倍數 288



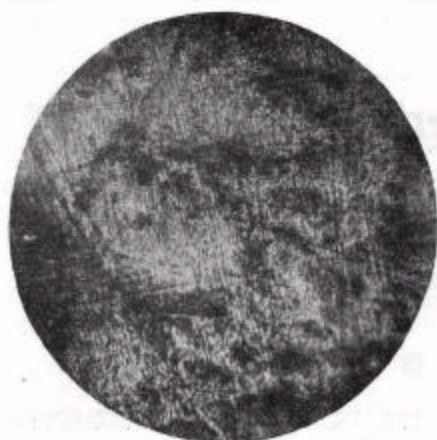
e

合金成分 89% Ag 9% Sn 2% Al
組 織 $\alpha + \beta$
放大倍數 94.5

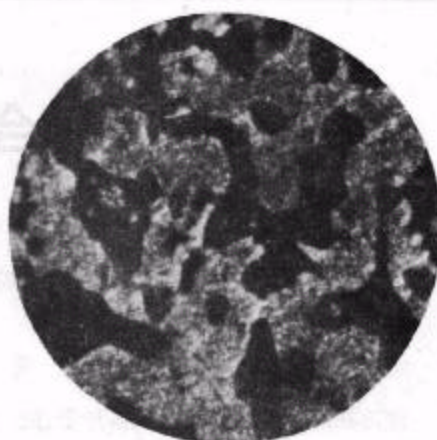


f

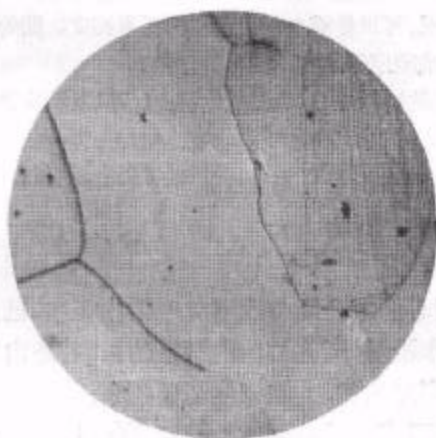
合金成分 93% Ag 1% Sn 6% Al
組 織 $\alpha + \mu$
放大倍數 94.5



g
合金成分 76% Ag 23% Sn 1% Al
組 織 $\beta + \gamma$
放大倍數 94.5



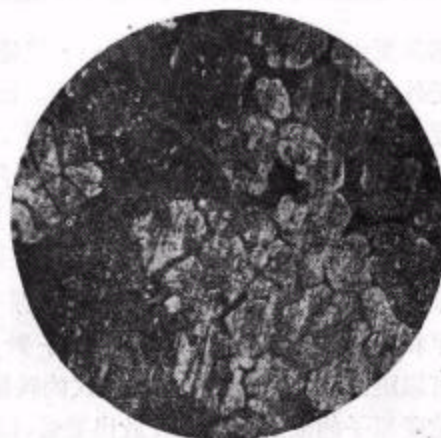
h
合金成分 74% Ag 3% Sn 23% Al
組 織 $\beta + \delta$
放大倍數 118



i
合金成分 91% Ag 1% Sn 8% Al
組 織 $\mu + \beta$
放大倍數 94.5



j
合金成分 92% Ag 2% Sn 6% Al
組 織 $\alpha + \beta + \mu$
放大倍數 75.8



k
合金成分 74% Ag 10% Sn 16% Al
組 織 $\beta + \gamma + \delta$
放大倍數 94.5

圖8. 顯微組織照片