

铜-锗-锡三元系合金相图*

郑建宣 张文英 刘起宏 刘敬旗
(广西大学)

提 要

本文用X射线衍射法测定了铜-锗-锡三元系合金相图。室温等温截面包含 α , ζ , δ , ϵ_1 , ϵ , η' , Ge, Sn八个单相区, 十三个双相(即 $\alpha + \zeta$, $\alpha + \delta$, $\zeta + \delta$, $\zeta + \epsilon_1$, $\epsilon_1 + \delta$, $\epsilon_1 + \epsilon$, $\delta + \epsilon$, $\epsilon_1 + \text{Ge}$, $\epsilon_1 + \eta'$, $\epsilon + \eta'$, $\eta' + \text{Ge}$, $\eta' + \text{Sn}$, $\text{Ge} + \text{Sn}$)相区, 以及六个三相(即 $\alpha + \zeta + \delta$, $\zeta + \epsilon_1 + \delta$, $\epsilon_1 + \delta + \epsilon$, $\epsilon_1 + \epsilon + \eta'$, $\epsilon_1 + \eta' + \text{Ge}$, $\eta' + \text{Ge} + \text{Sn}$)相区。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. 铜-锗二元系相图如图1所示^[1]。在300℃时, α 相区的边界为9.5 at% Ge^[2], ζ 相

区在11.4—16.9 at% Ge之间^[3]。 ϵ_1 相区的边界几乎是垂直的, 在23.0—25.1 at% Ge之间^[1]。Cu在Ge中的溶解度很小^[4]。 ζ 相是一种以 Cu_5Ge 为基础的3:2电子化合物^[5], 具有六方密集点阵。 ϵ_1 相(Cu_3Ge)具有正交畸变A3型结构^[6]。

2. 锗-锡二元系相图^[7](图2)很简单。Ge与Sn的固态相互溶解度很小, 在195℃

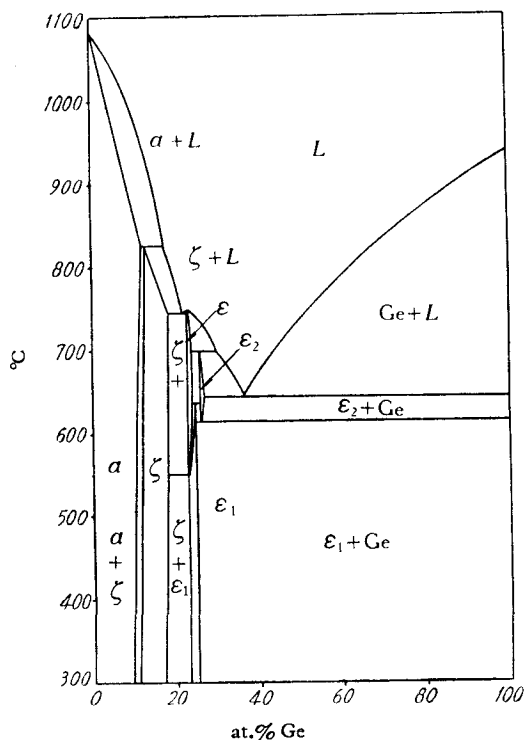


图1 铜-锗二元相图

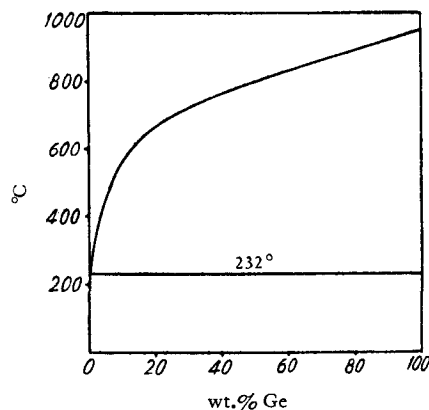


图2 锗-锡二元相图

* 1965年8月18日收到。

时, Ge 在 Sn 中的溶解度小于 0.6at% Ge, Sn 在 Ge 中的溶解小于 1at% Sn.

3. 铜-锡二元系相图是很复杂的,曾有许多学者进行过研究. 图 3 中的相图是由 Raynor^[8] 提出来的. 在 170℃ 时, Sn 在 α 相中的溶解度不超过 0.74 wt% Sn, 在 100℃ 时, 实际上可能为零^[10]. ϵ 相区在 37.8—38.2 wt% Sn 之间. η' 相区在 60.3—60.9 wt% Sn 之间. Cu 在 Sn 中的溶解度很小, 在共晶温度时为 0.006wt% Sn^[10]. ϵ 相 (Cu_3Sn) 具有正交点阵^[11]. η' 相具有在 NiAs 型结构基础上的超点阵^[12].

在图 3 的 Cu-Sn 相图中, 应该注意的是: 在 520℃ 以下, Sn 在 α 相中的溶解度逐渐减小, 由 520℃ 时的 15.8wt% Sn 减小到 200℃ 时的 1.3wt% Sn, 直至趋于零; δ 相 (γ -黄铜型结构) 在 350℃ 时共析分解为 $\alpha + \epsilon$.

Smith^[13] 强调指出, 虽然平衡关系如图 3 所示, 但是在生产过程中, 520℃ 以下 Sn 在 α 相中的溶解度的减小是很少出现的. 只有经过强烈的冷加工和极长时间的退火, 才能达到图 3 所示的平衡状态. 在一般情况下, 520℃ 以下的溶解度可以认为是不变的, 即 15.8wt% Sn. 同样, δ 相在 350℃ 时的共析分解极为缓慢. 对于绝大多数应用, $\delta + \alpha$ 可以认为从 520℃ 的水平线垂直伸展到室温. 为了实用起见, 在我们目前的工作中, 参考了这种亚稳态的 Cu-Sn 相图^[14-15] (图 4).

关于 δ 相的共析分解, 有许多学者用 X 射线衍射法和金相分析进行过研究. 根据 Wang 与 Hansen^[16] 的金相分析结果, 合金 Cu-33% Sn 在 300℃ 退火 63 天后, 只有 5% 左右的 δ 相完成了共析分解. 另一方面, 据 Owen 与 Williams^[17] 报导, 含 17.5—34% Sn 合金的粉末样品在 300℃ 仅经过 5—7 天的退火, 在 X 射线照片上已不出现 δ 相的衍射线. 这是因为粉末样品比块状样品有较高的自由能, 所以在同样的退火温度下, δ 相在粉末样品中比块状样品中分解得快.

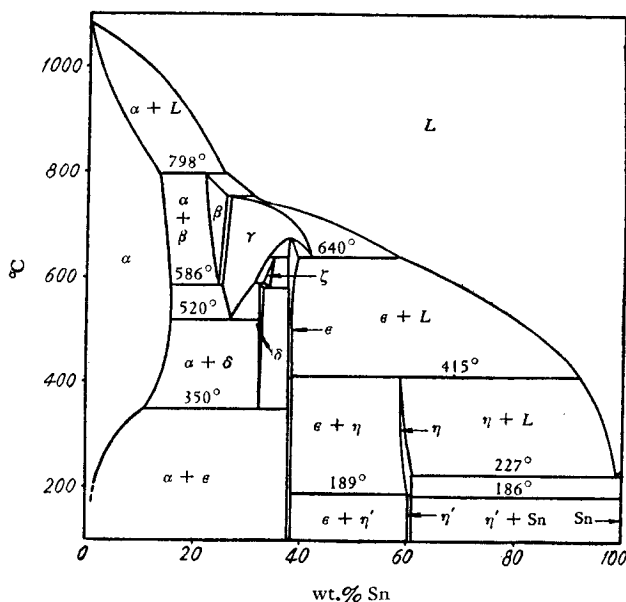


图 3 铜-锡二元相图

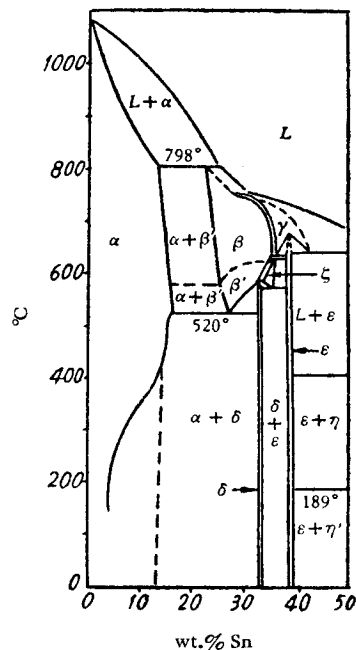


图 4 铜-锡二元相图

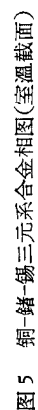


图5 铜-锺-锡三元系合金相图(室温截面)



二、材料与实验方法

在实验中采用了 99.99% 纯度的铜和锡,以及高纯度的锗(99.9999%).

金属用感量为万分之一的天秤称量,每个合金配制 10 克. 合金用高频感应电炉在真空中熔化.

熔化以后的合金在真空中进行块退火,退火温度参考二元系的固相线来确定. 在富铜区域用 550—650℃,富锗区域用 550—600℃,富锡区域和 η' 相区附近用 210℃,介于 η' , ϵ_1 , ϵ 相区之间的区域用 400℃. 退火时间: 400℃ 以上者为两周; 400℃ 以下者为三周. 把经过块退火以后的合金锉成粉末,然后在真空中进行粉末退火,以消除锉粉时所引起的晶格范性形变. 粉末退火温度比块退火温度稍低. 保温 3—5 天后,以每小时 2—5℃ 的降温速度冷却至室温. 在冷却过程中,较高温度时降温速度约为每小时 5℃,随着温度的降低,降温速度逐渐减小,在较低温度时,用约每小时 2℃ 的降温速度冷却至室温.

经过退火的合金粉末,过筛后,用 114.6mm 直径的德拜-谢乐相机照相. 在实验中采用了 Cu 靶 X 射线管,用 35kV 的电压和 15mA 的电流,曝光时间为 90—180 分钟. 经过上述步骤处理后的样品,摄出的德拜-谢乐照片颇为清晰.

三、实验结果

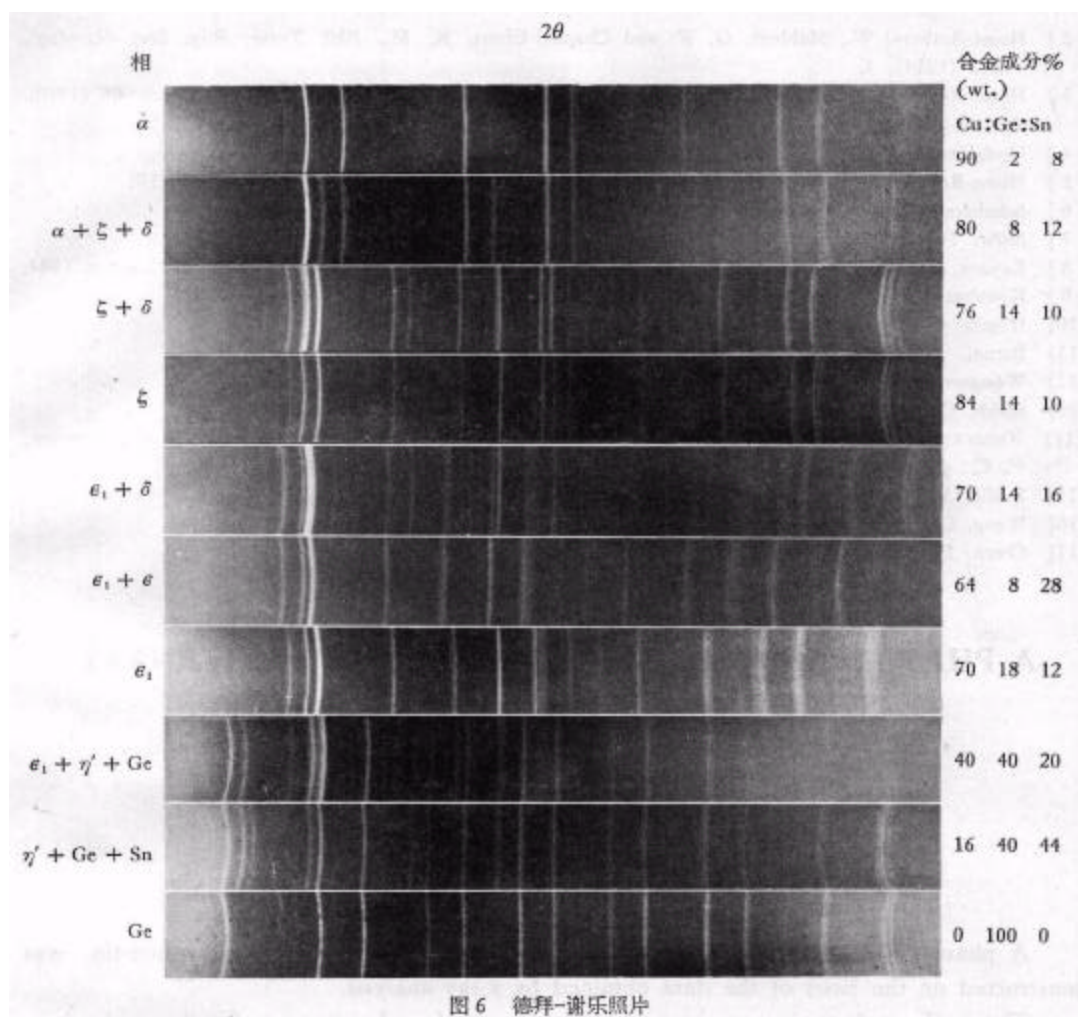
为了研究 Cu-Ge-Sn 三元系的整个室温相截面,我们一共配制了 173 个合金,每个合金均拍摄了德拜-谢乐照片. 用相消失法确定了相区边界,图 5 是所测出的 Cu-Ge-Sn 三元系合金相图(室温截面). 在相图中包含 α , ζ , δ , ϵ_1 , ϵ , η' , Ge, Sn 八个单相区,十三个双相(即 $\alpha + \zeta$, $\alpha + \delta$, $\zeta + \delta$, $\zeta + \epsilon_1$, $\epsilon_1 + \delta$, $\epsilon_1 + \epsilon$, $\delta + \epsilon$, $\epsilon_1 + \text{Ge}$, $\epsilon_1 + \eta'$, $\epsilon + \eta'$, $\eta' + \text{Ge}$, $\eta' + \text{Sn}$, $\text{Ge} + \text{Sn}$)相区,以及六个三相(即 $\alpha + \zeta + \delta$, $\zeta + \epsilon_1 + \delta$, $\epsilon_1 + \delta + \epsilon$, $\epsilon_1 + \epsilon + \eta'$, $\epsilon_1 + \eta' + \text{Ge}$, $\eta' + \text{Ge} + \text{Sn}$)相区. 所有单相与三个二元系中的单相一致,没有新相出现.

在图 6 中,我们选印了一些德拜-谢乐照片.

四、讨论

1. 在本工作中,参考了图 4 中的 Cu-Sn 二元相图. 我们所测出的 α 相区(见图 5)相当宽,在与 Cu-Sn 二元系衔接处和图 4 中的 α 相区一致. δ 相区在室温仍然保存,所有含 δ 相的合金(除极少数例外,见讨论 2)均未发生 δ 相的分解. 由于这些合金中的相转变极为缓慢,很不容易达到平衡,而在本实验中所用的退火时间比较短,因此我们认为,图 5 所示的相图没有达到真正的室温平衡状态. 但它在实用上是有一定意义的.

2. 在按照上述步骤(见实验方法部分)处理样品的过程中,我们发现在 58 个含有 δ 相的合金中,有 3 个合金(Cu-26%Sn, Cu-1%Ge-28%Sn, Cu-0.5%Ge-31.5%Sn)中的 δ 相发生了共析分解. 在德拜-谢乐照片上看到,合金 Cu-26%Sn 与 Cu-1%Ge-28%Sn(在图 5 中的 $\alpha + \delta$ 相区)是 $\alpha + \epsilon$,没有 δ 相的衍射线;合金 Cu-0.5%Ge-31.5%Sn(在图 5 中的 $\alpha + \delta$ 相区)除了 $\alpha + \epsilon$ 以外,还有 δ 相的衍射线. 这种在较短的退火时间内 δ 相分解的现象,与 Owen 和 Williams^[17] 报导的情况相类似.



3. 我们对两个合金 (Cu-2%Ge-8%Sn, Cu-8%Ge-12%Sn) 作了长时间块退火的试验, 以观察 α 相与 δ 相分解的情况。

合金 Cu-2%Ge-8%Sn (在图 5 中的 α 相区) 经过冷加工 (压缩约 40%) 并在 300°C 退火 90 天后, 由单相 α 分解成 $\alpha + \epsilon$ 。

合金 Cu-8%Ge-12%Sn (在图 5 中的 $\alpha + \zeta + \delta$ 相区) 在 300°C 退火 90 天后, 在德拜-谢乐照片上除了 $\alpha + \zeta + \delta$ 以外, 出现了较弱的 ϵ 相衍射线, 说明 δ 相发生了部分分解。

从这里我们预料, 在 Cu-Ge-Sn 三元系中, 将合金在适当的温度下进行长时间退火, 在 300°C 以下 δ 相区可能消失, α 相区边界与 Cu-Sn 二元系衔接的一端可能向铜角移动。

4. 合金成分未作化学分析, 但比较熔化前后的合金重量, 相差仅 0.2%, 因此我们认为合金成分误差并不大。

参 考 文 献

- [1] Reynolds, J. and Hume-Rothery, W., *J. Inst. Metals*, 85 (1956), 119.

- [2] Hume-Rothery, W., Mabbott, G. W. and Channel-Evans, K. M., *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, **A233** (1934), 1.
- [3] Hume-Rothery, W., Raynor, G. V., Reynolds, P. W. and Packer, H. K., *J. Inst. Metals*, **66** (1940), 209.
- [4] Hodgkinson, R. J., *Phil. Mag.*, **46** (1955), 410.
- [5] Hume-Rothery, W., Reynolds, P. W. and Raynor, G. V., *J. Inst. Metals*, **66** (1940), 191.
- [6] Schubert, K. and Brandauer, G., *Z. Metallkunde*, **43** (1952), 262.
- [7] Stöhr, H. and Klemm, W., *Z. anorg. Chem.*, **241** (1939), 305.
- [8] Raynor, G. V., Annotated Equilibrium Diagram Series, no. 2. The Institute of Metals, London, 1944.
- [9] Konobeevsky, S. T. and Tarasova, V. P., *Zhur. Fiz. Khim.*, **9** (1937), 681.
- [10] Homer, C. E. and Plummer, H., *J. Inst. Metals*, **64** (1939), 169.
- [11] Bernal, J. D., *Nature*, **122** (1928), 54.
- [12] Westgren, A. and Phragmen, G., *Z. anorg. Chem.*, **175** (1928), 80.
- [13] Smith, C. S., *Metals Handbook* (edited by T. Lyman, 1948), p. 1204.
- [14] Уманский, Я. С., Финкельштейн, Б. Н., Блантер, М. Е., Кишкин, С. Т., Фастов, Н. С., Горелик, С. С., 金属学物理基础 (中国科学院金属研究所译, 科学出版社, 1955), 143 页.
- [15] Rudin, W. L., *Foundry*, **87** (1959), 9.
- [16] Wang, C. C. and Hansen, M., *Trans. AIME*, **191** (1951), 1212.
- [17] Owen, E. A. and Williams, E. C., *J. Inst. Metals*, **58** (1936), 283.

A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE TERNARY SYSTEM OF COPPER-GERMANIUM-TIN

CHENG C. S. CHANG W. Y. LIU C. H. LIU C. C.

(Kwangsi University)

ABSTRACT

A phase diagram of the alloys of the ternary system of copper-germanium-tin was constructed on the basis of the data obtained by x-ray analysis.

The isothermal section at room temperature was found to consist of eight single-phase regions (i.e. $\alpha, \zeta, \delta, \epsilon_1, \epsilon, \eta', \text{Ge}$, and Sn), thirteen two-phase regions (i.e. $\alpha + \zeta, \alpha + \delta, \zeta + \delta, \zeta + \epsilon_1, \epsilon_1 + \delta, \epsilon_1 + \epsilon, \delta + \epsilon, \epsilon_1 + \text{Ge}, \epsilon_1 + \eta', \epsilon + \eta', \eta' + \text{Ge}, \eta' + \text{Sn}, \text{Ge} + \text{Sn}$), and six three-phase regions (i.e. $\alpha + \zeta + \delta, \zeta + \epsilon_1 + \delta, \epsilon_1 + \delta + \epsilon, \epsilon_1 + \epsilon + \eta', \epsilon_1 + \eta' + \text{Ge}, \eta' + \text{Ge} + \text{Sn}$). No new phase was observed in these alloys of the ternary system.