

铝-铜-镓三元系合金相图

潘毓英 郑建宣

(广西大学物理系)

1980年1月28日收到

提 要

铝-铜-镓三元系合金相图的室温截面已经用X射线方法测定出来了。

室温固相截面包含11个单相(即 α , γ_1 , γ' , δ , ξ_1 , ξ_2 , η_2 , θ , θ' , $\alpha_{\text{铝和镓}}$)相区, 14个双相(即 $\alpha + \xi_1$, $\alpha + \gamma_1$, $\alpha + \gamma'$, $\gamma_1 + \gamma'$, $\gamma' + \xi_1$, $\gamma_1 + \delta$, $\gamma' + \delta$, $\delta + \xi_2$, $\xi_2 + \eta_2$, $\eta_2 + \theta$, $\eta_2 + \theta'$, $\gamma' + \theta'$, $\theta' + \text{镓}$ 和 $\theta + \alpha_{\text{铝}}$)相区和9个三相(即 $\alpha + \gamma' + \xi_1$, $\alpha + \gamma_1 + \gamma'$, $\gamma_1 + \gamma' + \delta$, $\gamma' + \delta + \theta'$, $\delta + \xi_2 + \theta'$, $\xi_2 + \eta_2 + \theta'$, $\eta_2 + \theta' + \text{镓}$, $\eta_2 + \theta + \text{镓}$ 和 $\theta + \text{镓} + \alpha_{\text{铝}}$)相区。所有单相和三个二元系内室温存在的单相相同, 没有新相出现。

一、历史资料

1. 铝-铜二元系相图

铝-铜二元系相图是 Smithells 综合到 1976 年为止所发表的各种研究结果而作出的^[1]。Raynor^[2] 认为在 0—20%¹⁾ 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。West^[3] 在实验基础上, 提出 α 及 γ_2 在 370—400°C 温度范围内因包析反应而形成一个包含 ~11.2% 铝的新相, 后来 Jewett^[4] 用实验证实这个新稳定相的存在。由于它具有与 α 相相同的晶体结构及大致相同的点阵参数, 故定为 α_2 相, 并确定包析反应温度为 363°C。相图中下列各相在 500°C 以下是稳定的, α 相是面心立方结构, 在 350°C 时最大溶解度为 9.4% 铝^[5]。具有 γ 黄铜结构的 γ_2 相于 400°C 时相区为 15.8—20% 铝^[6]。稍有畸变的 γ 黄铜结构的 δ 相是以化合物 Al_2Cu_3 为基的固溶体, 在 400°C 时相区为 21—22% 铝。具有单斜结构的 ξ_2 相^[7] 相区为 24.6—25.3% 铝^[6]。以化合物 AlCu 为基的固溶体 η_2 相具有正交结构, 其相区为 28.2—29% 铝^[6]。以化合物 Al_2Cu 为基的固溶体 θ 相具有四方结构, 相区约为 46—46.7% 铝^[6]。X 相是铜在铝中的固溶体, 250°C 时溶解度约为 0.1—0.2% 铜^[8]。

2. 铝-镓二元系相图

Puschin^[9] 首先用热分析法研究了此二元系, 合金最大含量达 95% 镓。他宣称发现三个中间相, 即 Al_2Ga , AlGa 及 AlGa_2 。后来 Jenckel^[10] 用 X 射线方法研究, 他指出没有上述化合物存在。其后 Puschin^[11] 承认自己的实验有错误。Smithells 综合有关资料, 作出

1) 文中所有合金成分百分比(除特殊注明外), 均为重量百分比。

了铝-镓二元系相图^[1].

3. 铜-镓二元系相图

Hansen 综合 Weibke^[12], Hume-Rothery^[13] 和 Betterton^[14] 等人研究的结果,作出了铜-镓二元系相图^[8]. 其中 ζ_1 相是 3:2 的电子化合物^[13], 具有六方密排结构^[15]. Weibke 认为 30—40 at% 镓区域内低温下只存在一个 γ 黄铜结构的相 ($D8_{1-3}$ 型). Betterton 发现该区域内合金的粉末照片某些弱线的强度发生变化,可区分为三种主要类型,并都保留通常的 γ 结构. 这说明存在 γ 相的三种变态 γ_1 , γ_2 和 γ_3 ^[12], 由 γ_1 到 γ_3 , 每个单胞的原子数目逐渐减少,以保持恒定的电子浓度 (21:13). 由于结构参数的改变及点阵缺陷,都可能引起这种强度变化,因而还不能肯定这是相变. 在相图中以虚线表示. θ' ¹⁾ 相具有四方结构,它是以 CuGa_2 为基的固溶体^[16].

4. 铝-铜-镓三元系富铜合金相图

我们曾用 X 射线分析法测定铝-铜-镓三元系富铜合金相图^[17], 合金最高含量达 50% 铝及 50% 镓. 室温固相截面由 7 个单相(即 α , γ , δ , ζ_1 , ζ_2 , η_2 和 θ) 相区, 10 个双相(即 $\alpha + \zeta_1$, $\alpha + \gamma$, $\gamma + \zeta_1$, $\gamma + \delta$, $\delta + \zeta_2$, $\zeta_2 + \eta_2$, $\eta_2 + \theta$, $\eta_2 + \theta'$, $\theta + \text{铝}$ 和 $\gamma + \theta'$) 相区和 7 个三相(即 $\alpha + \gamma + \zeta_1$, $\gamma + \delta + \theta'$, $\delta + \zeta_2 + \theta'$, $\zeta_2 + \eta_2 + \theta'$, $\eta_2 + \theta' + \text{镓}$, $\eta_2 + \theta + \text{镓}$ 和 $\theta + \text{镓} + \text{铝}$) 相区所构成. 铜-镓二元系中 γ 相的三种不同变态 γ_1 , γ_2 和 γ_3 之间的区别仅表现在一些弱谱线的强度有微小变化, 三元系中与此邻接区域的合金的 X 射线谱线更难区分,故仍把它们视为单相 γ , 其均相区一直延伸到铝-铜边界上. 在这次实验中,经过更仔细的分析研究,我们将 γ 相区分为 γ_2 及 γ' .

二、材料及实验方法

实验所用的铜纯度为 99.999%, 铝纯度为 99.994%, 镓纯度在 99.9% 以上. 每个合金按重量百分比配制成 5 克, 盛于石英坩埚或陶瓷坩埚中, 用高频电炉先在真空条件下加热一分钟, 金属即可熔化. 随即在氩气保护下再熔炼数分钟, 使合金各部分均匀一致. 由实验知, 在真空中熔合金熔合较好, 但必须缩短时间以免蒸发量过大. 由以上方法熔炼所得合金, 蒸发量均在 0.3% 以内.

含铜量较高的合金需要进行退火处理, 以消除晶内偏析. 部分合金的退火温度见表 1. 对于含铜量小于 50% 的合金, 为避免合金粉末中可能包含的低熔点相在退火中再熔化, 一般不进行粉末退火. 照出的相片还清晰.

含镓量较高的合金在较高的室温下呈粘稠状, 很难锉取粉末, 故此工作应在较低温度下进行. 也可用浸满丙酮的棉球包住样品在钢锉上锉粉, 由于丙酮的挥发不断降温而锉得所需的粉末.

所有合金粉末均用 95mm 直径的德拜-谢乐相机照相. 阳极为铜靶, 管压 30kV, 管流

1) 原图中为 θ , 为与铝-铜二元系相图中的 θ 相区别开, 文中记为 θ' .

表1 铝-铜-镓三元系部分合金退火温度表

合金成分 (%)			块退火温度 (°C)(缓冷)	粉末退火温度 (°C)	相 结 构
铝	铜	镓			
2	84	14	800	600	α
8	90	2	800	600	α
3	82	15	800	600	α
10	88	2	550	380	$\alpha + \gamma_2$
13	83	4	550	380	$\alpha + \gamma_2$
0	77.5	22.5	450	320	ζ_1
2	76.5	21.5	450	320	$\alpha + \zeta_1 + \gamma'$
3	80	17	750	450	$\alpha + \gamma'$
7	80	13	750	450	$\alpha + \gamma_2 + \gamma'$
2	63	35	640	400	γ'
7	72	21	700	420	$\gamma_2 + \gamma'$
15	78	7	750	500	γ_2
19	78	3	640	450	$\gamma_2 + \delta$
10	69	21	640	400	$\gamma' + \delta$
10	63	27	250	200	$\gamma' + \delta + \theta'$
21.7	77.8	0.5	640	400	δ
24	75	1	550	390	ζ_2
25	71	4	600-500	380	$\zeta_2 + \eta_2$
28	70	2	600-500	380	η_2
46	53	1	500	400	θ
0	33	67	250		θ'
57.4	40.1	2.5	250		$\theta + \text{铝}$
65	32	3	250		$\theta + \text{铝}$

20mA, 曝光时间约 180 min, 得到颇为清晰的照片.

三、实验结果

在铝-铜-镓三元系富铜合金相图的基础上, 我们又测定了含铜低于 50% 的区域. 除以前制备的 165 个合金外, 又新配制 111 个, 每个合金都拍摄了粉末照片. 所有相边界都用相消失法来确定. 为精密起见, 我们对铝-铜-镓三元系富铜合金相图中 γ 相区的合金资料进行反复分析比较, 将其粉末相低角度的一些弱线严格区分后, 可将 γ 相区分为 γ_2 , γ' 及 $\gamma_2 + \gamma'$ 相区. 其中 γ' 相区与铜-镓二元系的 γ_1 , γ_2 和 γ_3 相区对应. 与 γ 相邻接的 $\alpha + \gamma$, $\gamma + \delta$ 相也作了相应的区分. 根据分析结果, 并参考上述三个二元系及富铜合金相图资料, 作出铝-铜-镓三元系合金相图(室温固相截面)如图 1 所示. 图 1 由 11 个单相 (即 α , γ_2 , γ' , δ , ζ_1 , ζ_2 , η_2 , θ , θ' , $\alpha_{\text{铝和镓}}$) 相区, 14 个双相 (即 $\alpha + \zeta_1$, $\alpha + \gamma_2$, $\alpha + \gamma'$, $\gamma_2 + \gamma'$, $\gamma' + \zeta_1$, $\gamma_2 + \delta$, $\gamma' + \delta$, $\delta + \zeta_2$, $\zeta_2 + \eta_2$, $\eta_2 + \theta$, $\eta_2 + \theta'$, $\gamma' + \theta'$, $\theta' + \text{镓}$ 和 $\theta + \alpha_{\text{铝}}$) 相区和 9 个三相 (即 $\alpha + \gamma' + \zeta_1$, $\alpha + \gamma_2 + \gamma'$, $\gamma_2 + \gamma' + \delta$, $\gamma' + \delta + \theta'$, $\delta + \zeta_2 + \theta'$, $\zeta_2 + \eta_2 + \theta'$, $\eta_2 + \theta' + \text{镓}$, $\eta_2 + \theta + \text{镓}$ 和 $\theta + \text{镓} + \alpha_{\text{铝}}$) 相区所构成. $\alpha_{\text{铝}}$ 单相相区很窄, 基本上限于其对应的二元系边界上. 所有单相和三个二元系中

室温存在的单相一致,没有新相出现。

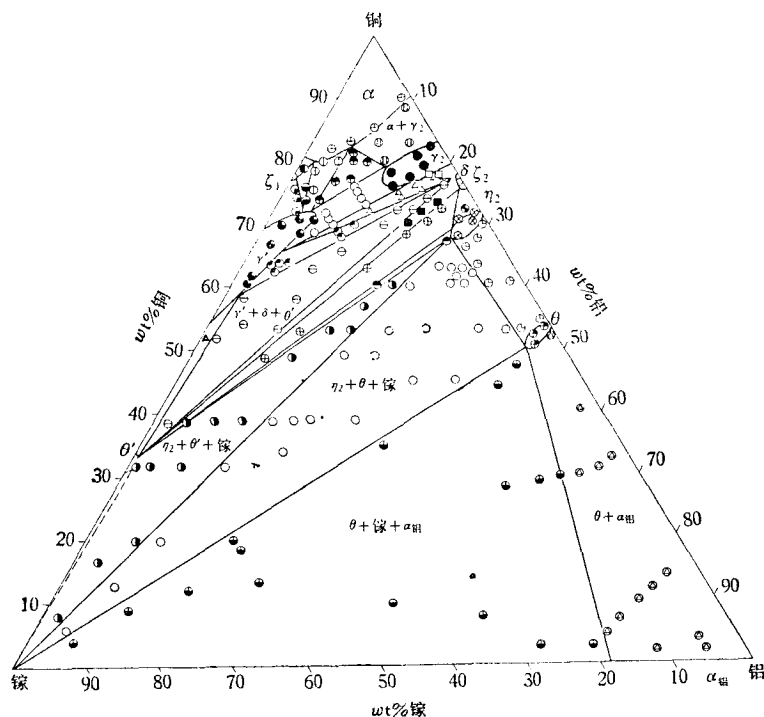


图1 铝-铜-镓三元系合金相图(室温固相截面)

- ⊕—α相; ●—α+ζ₁相; ⊙—α+ζ₂相; ①—α+r'相; ⊖—α+ζ₁+r'相;
 ●—r₂相; ○—r₂+r'相; □—r₂+δ相; ⊙—ζ₁+r'相; ⊕—α+r₂+r'相;
 ●—r'相; ⊙—r'+δ相; ▲—r'+θ'相; ⊖—η₂+θ相; △—r₂+r'+δ相;
 ⊕—η₂相; ⊕—ζ₂+η₂相; ⊙—η₂+θ'相; ⊖—θ+α_III相; ⊖—r'+δ+θ'相;
 ⊕—θ相; ■—δ+ζ₂+θ'相; ⊕—ζ₂+η₂+θ'相; ⊙—η₂+θ'+镓相; ○—
 η₂+θ+镓相; ⊕—θ+镓+α_III相

四、讨 论

这里测定的室温截面是指温度约 20℃ 的固相截面。温度高于 30℃ 时,截面中包含有一个液相区,未作具体测定。现将测定中遇到的几个主要问题归纳如下:

1. 富镓合金中镓的析出

含镓量较大的合金,熔化时能很好溶合,凝固后合金表面显出规律的枝晶花纹。但在较高室温下存放 3—8 个小时后,部分镓慢慢析出到合金表面。部分则聚集到合金内的一定区域上,由于镓凝固时膨胀相当剧烈,经冷热变化多次反复后即能挤破整块合金而溢出。这些现象为我们判断合金中是否存在纯组元镓提供了粗略的直观凭据,但由于镓的析出使合金成分发生偏移,应设法避免。实验证实,如果合金熔化后即随炉缓冷至较低室温(约 20℃),使隔离在各枝晶间的微小镓珠(如有之)未能聚合就凝固于整块合金中。合金在这样的温度下保存较长时间,也未见到析出镓的情况。用这样的合金摄取粉末相,可用于决定其相边界。但应注意熔化时间要长些,使各部分较为均匀一致。

2. θ' 相区

对铜-镓二元系 θ' 相区范围, 曾有两种见解, Weibke 确认 θ' 相存在于 56 at % 镓附近的区域^[12], 但 Betterton 则认为此区域内不存在 θ' 单相, θ' 单相只存在于 CuGa_2 所确定的成分 (66.5 at % 镓) 的附近^[14]. 我们配制了 1—3 号合金进行试验, 结果(表 2) 表明, 未经退火处理, θ' 相区可达 60% 镓, 与 Weibke 的结果类似, 而退火均匀化后, θ' 相区与 Betterton 的结果相符合. 故我们还是以 Betterton 的结果为参考.

表 2 合金退火前后的分析结果

序 号	合 金 成 分 %			结 果	
	铝	铜	镓	未经退火	块退火 ¹⁾
1	0	33	67	θ'	θ'
2	0	40	60	θ'	$\theta' + \gamma$
3	0	50	50	$\theta' + \gamma$	$\theta' + \gamma$

1) 退火程序 300℃, 20 小时, 缓冷至 200℃ 保温 30 天, 再缓冷至室温.

3. 对 η_2 相及 $\eta_2 + \theta +$ 镓相区合金的热处理

起初为了防止三相区中所含的镓于退火时析出, 我们未经退火就摄取合金的粉末相, 相片上清晰显示 η_2 相及另外一套谱线, 似乎在 η_2 及 $\eta_2 + \theta +$ 镓相区交界处附近有新的单相存在. 后来采用 600℃ 退火一天, 缓冷至 500℃ 保温七天, 再缓冷至室温的退火工艺, 使相转变比较完全, 在相片上可看到这些线条强度的明显减弱. 从而证实 η_2 上迭加的这些谱线是高温相 η_1 转变不完全所致. 当合金退火温度低于 400℃ 时, 都可观察到 η_1 残留的迹象.

4. 关于铜和镓在铝中的溶解度

室温下铜在铝中的溶解度近乎为零, 这是没有异议的, 但对镓在铝中的可溶性问题, 却有不同的看法. Jenckel 用热分析法及金相显微镜法研究后, 认为在共晶温度下约有 13% 镓溶于铝中^[10], 从文献 [1] 中看出镓在铝中的溶解度可达 21% 镓. 而 Röhrling 由测量电导率的结果确定它们没有明显的固溶度^[18]. Puschin 则认为即使有些固溶性也是很小的^[9]. 我们观察铝-镓边界上的一些合金, 发现镓含量大于 20% 的合金久置之后由于镓的析出而粉化, 而镓含量小于 20% 的合金则未见有任何变化. 从粉末相看, 随镓含量的增加, α_{Al} 谱线往低角度方向“收缩”, 直至镓量大于 20% 后才保持恒定. 在三元系合金中, 也观察到了类似的变化. 实验证明铜在铝镓固溶体中的溶解度也是极微. 由此得出 α_{Al} 相区实际上是沿铝-镓边界上的一个狭窄区域.

5. 根据 Jewett 研究, α_2 相是经长期退火后析出的, 而在我们的热处理条件下, 在三元系中未观察到 α_2 单相.

6. Kittl 等人曾对铜-镓二元系的 ζ 相区提出修正^[19], 认为温度低于 322℃ 时新相 ζ' 是稳定的, 其结构还未详细研究, 我们也未测定. 由于室温时 ζ' 相区与 ζ_1 大致相同, 故在室温截面中仍记为 ζ_1 .

在合金相图测定工作中, 甘幼坪、唐晓峰同志曾帮助摄取部分合金粉末相, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- [1] C. J. Smithells, "Metals Reference Book" Fifth Edition, (1976), 400 and 403.
- [2] G. V. Raynor, Annotated Equilibrium Diagram Series, No. 4, Institute of Metals, London, 1944.
- [3] D. R. F. West and D. L. Thomas, *J. Inst. Metals*, **83**(1954—55), 505—507.
- [4] R. P. Jewett and D. J. Mack, *J. Inst. Metals*, **92**(1963—64), 59.
- [5] В. П. Тарасова, *Вест. МГУ*, (1947), 105.
- [6] А. Е. Вол, Строение и свойства Двойных металлических систем. (Москва), Физматгиз, (1959), 340—390.
- [7] A. J. Bradley, H. J. Goldschmidt and H. Lipson, *J. Inst. Metals*, **63**(1938), 149.
- [8] M. Hansen, K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", (1958), 87 and 582.
- [9] N. A. Puschin and V. Stajic, *Z. Anorg. Chem.*, **216**(1933), 26.
- [10] E. Jenckel, *Z. Metallkunde*, **26**(1934), 249.
- [11] N. A. Puschin and O. D. Micic, *Z. Anorg. Chem.*, **234**(1937), 233.
- [12] F. Weibke, *Z. Anorg. Chem.*, **220**(1934), 293.
- [13] W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, *J. Inst. Metals*, **61**(1937), 205.
- [14] J. O. Betterton and W. Hume-Rothery, *J. Inst. Metals*, **80**(1951—52), 459.
- [15] W. Hume-Rothery, P. W. Reynolds and G. V. Raynor, *J. Inst. Metals*, **66**(1940), 191.
- [16] E. Zintl and O. Treusch, *Z. Physik. Chem.*, **B34**(1936), 225.
- [17] 郑建宣、潘毓英, *物理*, **2**(1973), 194.
- [18] H. Röhrig, *Z. Metallkunde*, **26**(1934), 250.
- [19] J. E. Kittl, T. B. Massalski, *J. Inst. Metals*, **93**(1964—65), 182.

A PHASE DIAGRAM OF THE ALLOYS OF THE TERNARY SYSTEM OF THE ALUMINIUM-COPPER-GALLIUM

PAN YU-YING ZHENG JIAN-XUAN (C. S. CHENG)

(Department of Physics, Gwangxi University)

ABSTRACT

A phase diagram of the alloys of the Al-Cu-Ga ternary system has been determined by using X-ray analysis.

The isothermal section at room temperature was found to consist of eleven single-phase regions (i.e. α , γ_2 , γ' , δ , ζ_1 , ζ_2 , η_2 , θ , θ' , α_{Al} and Ga), fourteen two-phase regions (i. e. $\alpha + \zeta_1$, $\alpha + \gamma_2$, $\alpha + \gamma'$, $\gamma_2 + \gamma'$, $\gamma' + \zeta_1$, $\gamma_2 + \delta$, $\gamma' + \delta$, $\delta + \zeta_2$, $\zeta_2 + \eta_2$, $\eta_2 + \theta$, $\eta_2 + \theta'$, $\gamma' + \theta'$, $\theta' + Ga$, and $\theta + \alpha_{Al}$), and nine three-phase regions (i. e. $\alpha + \gamma' + \zeta_1$, $\alpha + \gamma_2 + \gamma'$, $\gamma_2 + \gamma' + \delta$, $\gamma' + \delta + \theta'$, $\delta + \zeta_2 + \theta'$, $\zeta_2 + \eta_2 + \theta'$, $\eta_2 + \theta' + Ga$, $\eta_2 + \theta + Ga$ and $\theta + Ga + \alpha_{Al}$). No new phase has been observed in this system.