

专著 西北工业大学
出版基金 资助项目
ZIZHU XIANGMU

FUXIANG HEJIN RELIXUE XINGZHI JI NINGGU ZUZH



复相合金热力学性质及凝固组织

翟 薇 著

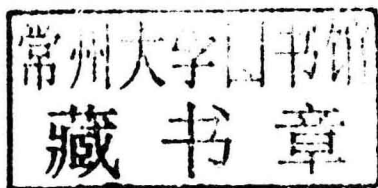
西北工业大学出版社

西北工业大学出版基金资助项目

FUXIANG HEJIN RELIXUE XINGZHI JI NINGGU ZUZHI

复相合金热力学性质及凝固组织

翟 薇 著



西北工业大学出版社

【内容简介】 本书共 7 章。其中,第 1 章介绍了二元 Cu-Sn 合金的热物理性质及其在超声场和深过冷条件下的包晶转变机制;第 2 章和第 3 章分别介绍了二元 Cu-Ge 和 Ag-Sn 合金的热物理性质及其在平衡条件下的凝固组织形态;第 4 章总结了三元 Ag-Cu-Sb 共晶合金在定向凝固条件下的生长特征;第 5 章和第 6 章分别介绍了三元 Al-Cu-Sn 和 Al-In-Sn/Ge 偏晶合金的热物理性质;第 7 章以超声场建立动态条件,阐明了三元 Al-Cu-Sn 偏晶合金在高强超声作用下的液相分离和偏晶凝固特征。

本书能够为从事材料科学工程和凝聚态物理专业的研究人员提供参考,也可作为高等院校相关专业本科生和研究生的指导读物。

图书在版编目(CIP)数据

复相合金热力学性质及凝固组织/翟薇著. —西安:西北工业大学出版社, 2016. 3

ISBN 978-7-5612-4784-6

I. ①复… II. ①翟… III. ①复相—合金—热力学性质—凝固组织—研究
IV. ①TG131

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 058888 号

出版发行:西北工业大学出版社

通信地址:西安市友谊西路 127 号 邮编:710072

电 话:(029)88493844 88491757

网 址:www.nwpu.com

印 刷 者:兴平市博闻印务有限公司

开 本:727 mm×960 mm 1/16

印 张:10.5

字 数:169 千字

版 次:2016 年 3 月第 1 版 2016 年 3 月第 1 次印刷

定 价:36.00 元

序

液态合金的热力学性质、凝固过程及其组织调控研究貌似传统无奇,实则对于材料科学与工程具有十分重要的意义。在当前的信息化时代里,各种新奇热点材料层出不穷,然而,从钢铁到有色合金,金属材料在世界科技进步和各国工业发展中仍具有不可替代的支柱作用。如果可以把半导体功能材料比作人类的神经,纳米和生物材料相当于五官,那么传统金属材料是当之无愧的骨骼和躯体。另一方面,随着金属材料研究与信息技术和计算科学的深度融合,更加迫切需要系统地实验测定液态合金的热力学性质数据。这只有通过长期不懈的努力研究才能逐步实现。

最近十年来,翟薇在国家自然科学基金、教育部博士点基金和陕西省科学基金的共同支持下,系统深入地研究了多个复相合金体系的液态热力学性质和凝固过程规律,取得了国际先进水平的理论研究成果。这本专著全面总结了近十年来的相关研究工作,主要有三方面学术贡献:一是采用 DSC 热分析技术全面研究了包晶和共晶型二元 Cu-Sn , Cu-Ge 和 Ag-Sn 合金熔体的热力学性质,揭示了偏晶型三元 Al-Cu-Sn , Al-In-Sn 和 Al-In-Ge 合金的液相分离特征;二是基于大体积合金熔体深过冷技术和落管微重力实验技术,深入研究了液态合金的过冷能力和快速凝固机制,阐明了包晶合金体系中初生相与包晶相的竞争形核规律;三是将高强超声场引入共晶、包晶和偏晶凝固过程,系统探索了动态结晶条件下晶体形核与长大特性,揭示了复相组织的协同生长和演变机理,特别是三元共晶 Ag-Cu-Sb 和偏晶 Al-Cu-Sn 合金可以作为空间材料科学实验的候选合金体系而备受关注。

这本学术著作技术内容详实,写作认真严谨,为金属材料热力学研究以及合金非平衡凝固科学研究提供了大量基础数据,同时提出了复相合金快速凝固和动态凝固等多方面新颖的学术思路。本人完全相信这是作者对相关学术领域的积极贡献,因此真切期待其早日付梓出版。

魏炳波*

2016年2月19日于西安

* 魏炳波,西北工业大学教授,中国科学院院士。

前 言

多元合金的热力学性质和凝固组织形态研究是材料科学领域的前沿课题,能够为工业上制备性能优异的金属材料提供理论和实验指导依据。本书是笔者近十年来的研究成果专著,书中重点阐述了具有重要工业应用背景的二元 Cu 基和 Ag 基合金以及三元 Al 基偏晶合金的热力学性质及其在静态和施加超声场作用下的凝固组织特征。本书的出版,得到了西北工业大学第 16 期出版基金的资助。

全书共 7 章,主要分为以下两个部分:

第一部分(1~4 章):系统研究二元 Cu-Sn、二元 Cu-Ge、二元 Ag-Sn 合金的热力学性质,在整个成分范围内测定上述多个二元体系的液相线温度及斜率、熔化焓、熔化熵和过冷能力,全面揭示二元 Cu 基和 Ag 基复相合金中共晶、包晶和熔晶在近平衡条件下的凝固组织形态特征。阐明 Cu-Sn 包晶合金在落管无容器和超声场两种超常条件下的凝固路径、组织特征以及应用性能的变化,揭示三元 Ag-Cu-Sb 合金定向凝固过程中生长速率与共晶相间距之间的函数关系。

第二部分(5~7 章):实验建立 Al 基偏晶合金,包括二元 Al-In、三元 Al-In-Ge、三元 Al-In-Sn 以及三元 Al-Sn-Cu 合金的相图,系统测定诸如液相线温度,不混溶区间隙,熔化焓和熔化熵等热力学性质随成分变化的函数关系,阐明近平衡条件下不同成分合金的液相分离形式和偏晶凝固组织特征,系统分析三元 Al-Sn-Cu 偏晶合金在超声场中的动态相分离与凝固组织形成机理,揭示了“超声场参数-凝固组织特征-合金应用性能”的内在关联。

本书对于液态合金热力学性质以及近平衡条件下不同类型合金凝固组织形态的研究为生产领域主动控制合金凝固过程、优化设计新型金属材料提供

了大量的基础数据。超声场中液固相变机理的研究能够丰富动态条件下的凝固理论。同时,为发展新型的超声凝固技术,制备出组织和性能优良的金属材料提供了理论和实验依据。

翟 薇

2015 年 12 月

目 录

第 1 章 二元 Cu-Sn 合金的热力学性质和组织演变规律	1
1.1 液态合金的热力学性质	1
1.2 超声场中 Cu-70%Sn 合金的动态凝固	20
1.3 Cu-70%Sn 合金的深过冷与快速凝固	34
1.4 本章小结	41
参考文献	42
第 2 章 二元 Cu-Ge 合金的热力学和凝固组织特性	49
2.1 引言	49
2.2 实验方法	50
2.3 热力学性质	52
2.4 DSC 曲线与组织形貌	52
2.5 过冷和形核能力	62
2.6 本章小结	65
参考文献	65
第 3 章 Ag-Sn 合金热力学性质及凝固组织演变规律	69
3.1 引言	69
3.2 实验方法	69
3.3 热力学性质	71
3.4 凝固组织形貌	77
3.5 本章小结	81
参考文献	81
第 4 章 三元 Ag-Cu-Sb 共晶合金的动态凝固机制研究	84
4.1 引言	84
4.2 实验方法	85

4.3	相组成和热分析	85
4.4	定向凝固组织特征	87
4.5	显微硬度	90
4.6	本章小结	91
	参考文献	92
第5章	三元 Al-In-Sn/Ge 偏晶合金的热力学性质与相变规律	94
5.1	引言	94
5.2	实验方法	95
5.3	热力学性质	96
5.4	液相分离与组织形态演变	106
5.5	本章小结	112
	参考文献	112
第6章	三元 Al-Sn-Cu 偏晶合金的热力学性质和相变规律	116
6.1	引言	116
6.2	实验方法	117
6.3	三元 Al-10%Cu- x %Sn 合金相图	118
6.4	熔化焓	119
6.5	过冷能力	120
6.6	液相分离和偏晶凝固组织形态	121
6.7	本章小结	135
	参考文献	136
第7章	超声场中三元 Al-Sn-Cu 偏晶合金的液相分离和组织形成机理	139
7.1	引言	139
7.2	实验方法	140
7.3	三元 $\text{Al}_{62.6}\text{Sn}_{28.5}\text{Cu}_{8.9}$ 偏晶合金的动态凝固机制	141
7.4	超声场中三元 $\text{Al}_{81.3}\text{Sn}_{12.3}\text{Cu}_{6.4}$ 偏晶合金的相变规律	147
7.5	本章小节	157
	参考文献	158

第 1 章 二元 Cu - Sn 合金的热力学性质和组织演变规律

1.1 液态合金的热力学性质

1.1.1 引言

二元 Cu - Sn 合金因其优异的性能,如高强度和导热性,优良的耐磨损阻力和良好的焊接性而被广泛地应用于机械和电子工业^[1]。对液态 Cu - Sn 合金的微观结构、热力学性质以及凝固组织特性的研究有助于理解它们的物理和化学性能。目前为止,众多研究者对 Cu - Sn 合金的液态结构进行了研究,他们共同发现,在 Cu - Sn 液体中存在 Cu₃Sn 相和/或准 Cu₃Sn 相结构^[2-7]。为了精确计算 Cu - Sn 合金的热物理性质,如比热、导热性、密度和黏度等, Miettinen^[8]建立了相关的热动力学模型。Cu - Sn 液态合金的表面张力与浓度和温度的关系已经由 Prasad 和 Mikula^[9]进行了理论研究。刘等人^[10]重新研究了低温区域内的 Cu - Sn 相图,并指出 γ 相是 β 相的 DO₃ 有序结构。通过差示扫描量热法(DSC),陈等人^[11]确定了一个温致液-液转变,可以抑制 Cu - 30%Sn* 合金凝固过程中初生相的形核和生长。Rappaz 等^[1]发展了新的热流动模型,该模型可测量 Cu - Sn 金属合金凝固过程中的固体质量分数。他们还研究了 Cu - Sn 合金富 Cu 侧亚包晶及过包晶^[12]以及富 Sn 侧的共晶定向凝固机制^[13-14]。

然而,以下几个方面的工作依然需要深入研究。首先,对于二元 Cu - Sn 合金,在整个成分范围内的熔化焓并没有系统测定。熔化焓是热力学基本参数之一,在计算吉布斯自由能以及确定晶体成核和生长过程中起重要作用^[15]。

* 此处的 30%是指 Sn 的质量百分数,在后文叙述中若无特别标注,带符号“%”的含量,均是指质量百分数。

虽然二元合金的熔化焓可以依据诺依曼-柯普定则^[16],通过两个纯组元的值线性估计,但这种方法通常会产生很大的误差^[17]。因此,Cu-Sn合金的熔化焓随成分的变化关系应该通过实验方法精确测定。其次,Cu-Sn合金的过冷度与成分的关系也值得研究,因为凝固路径和组织演变主要依赖于过冷度。虽然目前很多研究^[18-19]集中在通过各种净化技术抑制液态Cu-Sn合金的异质形核,然而关于合金固有过冷能力与成分的关系报道却很少。事实上,过冷度也依赖于合金本身的内禀属性,不同成分的Cu-Sn合金在相同的外部条件下有可能达到不同程度的过冷。第三,富Cu区域内的Cu-Sn合金作为结构材料,富Sn合金作为无铅焊锡材料已被广泛研究,而介于中间的成分,如40%~70%Sn范围内的Cu-Sn合金的凝固机制仍不得而知。事实上,在这一成分范围内存在一个重要的熔晶反应 $\gamma \rightarrow \epsilon + L$,该反应描述了液态合金冷却中由一个固相生成另一个液相和固相的转变过程。Lograsso和Hellawell^[20]研究了这一熔晶反应,然而结果还没有被其他研究人员完全接受^[21]。因此对Cu-Sn合金熔晶反应热特性的进一步研究是必需的。另外,当Sn的含量大于58.6%时,还存在一个包晶反应 $\epsilon + L \rightarrow \eta$,关于该过程的热分析和凝固组织的研究至今也未见报道。

DSC(差示扫描量热法)是用于定量热分析的有效技术^[22-23],DSC加热-冷却曲线也提供了相转变特征的重要信息^[24-26]。本节将介绍采用DSC方法确定Cu-Sn合金的液相线温度以及熔化焓,推导液相过冷度随合金组分和过冷速度变化的函数关系。在DSC差热分析的基础上,分析Cu-Sn合金熔晶以及包晶反应的热力学特征和最终的凝固组织形态。

1.1.2 实验过程

如表1-1所列,本节选取25个不同成分的Cu-Sn合金为研究对象。图1-1给出了二元Cu-Sn合金相图。每个样品的质量约为120 mg,由高纯度Cu(99.999%)和Sn(99.999%)按比例配制而成,并在氩气保护下通过激光熔化。DSC实验采用Netzsch DSC 404C差示扫描量热计进行。熔点和熔化焓的测量均经过高纯度的Sn,Zn,Al,Ag,Au和Fe元素校准,测定精度分别为 $\pm 1\text{ K}$ 和 $\pm 3\%$ 。在DSC实验之前,将合金样品置于 Al_2O_3 坩埚中,对样品室抽真空,然后充入纯保护氩气。DSC热分析在不同的扫描速率下进行,最高加热温度

大约比液相线温度高 150 K。DSC 实验后,对合金样品进行研磨并用 5g FeCl₃ + 1mL HCl + 99mL H₂O 溶液进行腐蚀,用光学显微镜和 FEI 扫描电子显微镜对凝固组织进行分析,用 INCA300 能谱仪对凝固组织的溶质分布进行研究。

表 1-1 采用 DSC 方法测定的二元 Cu-Sn 合金的热力学性质

合金成分 Sn	液相线温度 T_L K	熔化焓 ΔH_f $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	熔化熵 ΔS_f $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Cu-5%Sn	1 332	9.934	7.46
Cu-10%Sn	1 285	7.977	6.21
Cu-15%Sn	1 239	6.690	5.40
Cu-22%Sn	1 156	5.584	4.83
Cu-25.5%Sn	1 070	5.311	4.96
Cu-27.2%Sn	1 061	5.045	4.76
Cu-28.9%Sn	1 043	4.797	4.60
Cu-30.6%Sn	1 033	5.729	5.55
Cu-32.5%Sn	1 029	6.366	6.19
Cu-38%Sn	1 013	7.251	7.16
Cu-41%Sn	1 000	8.006	8.01
Cu-42.5%Sn	994	8.306	8.36
Cu-46%Sn	978	9.197	9.40
Cu-50%Sn	961	9.604	9.99
Cu-55%Sn	934	9.904	10.60
Cu-58.6%Sn	913	9.379	10.27
Cu-65%Sn	889	8.740	9.83
Cu-70%Sn	871	8.030	9.22
Cu-75%Sn	847	7.515	8.87
Cu-80%Sn	811	6.587	8.12
Cu-85%Sn	776	5.620	7.24
Cu-90%Sn	727	5.424	7.46
Cu-92.4%Sn	689	5.597	8.12
Cu-95%Sn	640	6.109	9.55
Cu-97.4%Sn	585	6.674	11.41

1.1.3 液相线温度

用 DSC 实验方法测得的液相线温度列在表 1-1 中,并标记在图 1-1(a) 所示的二元 Cu-Sn 相图^[27]中,所有测量值与发表的二元 Cu-Sn 合金相图一致,这也验证了 DSC 测量的精度。所测得的液相线温度 T_L 与 Sn 含量 C 的关系符合下列 5 个函数关系式:

当 Sn 含量在 0%~25.5%之间时, α 相(Cu)是凝固过程中的初生相:

$$T_L = 1345.30612 - 1.89656C - 0.33522C^2 \quad (1-1)$$

当 Sn 含量在 25.5%~30.6%之间时, β 相优先从合金熔体中凝固:

$$T_L = 1196.85 - 2.73529C - 0.08651C^2 \quad (1-2)$$

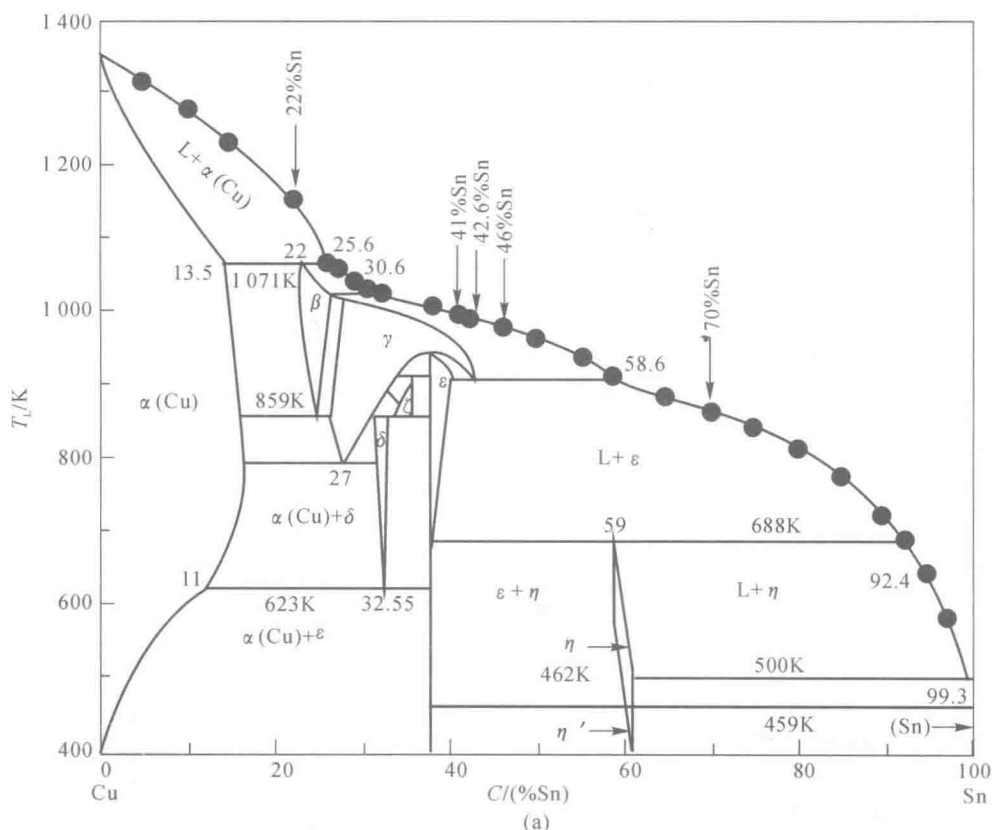
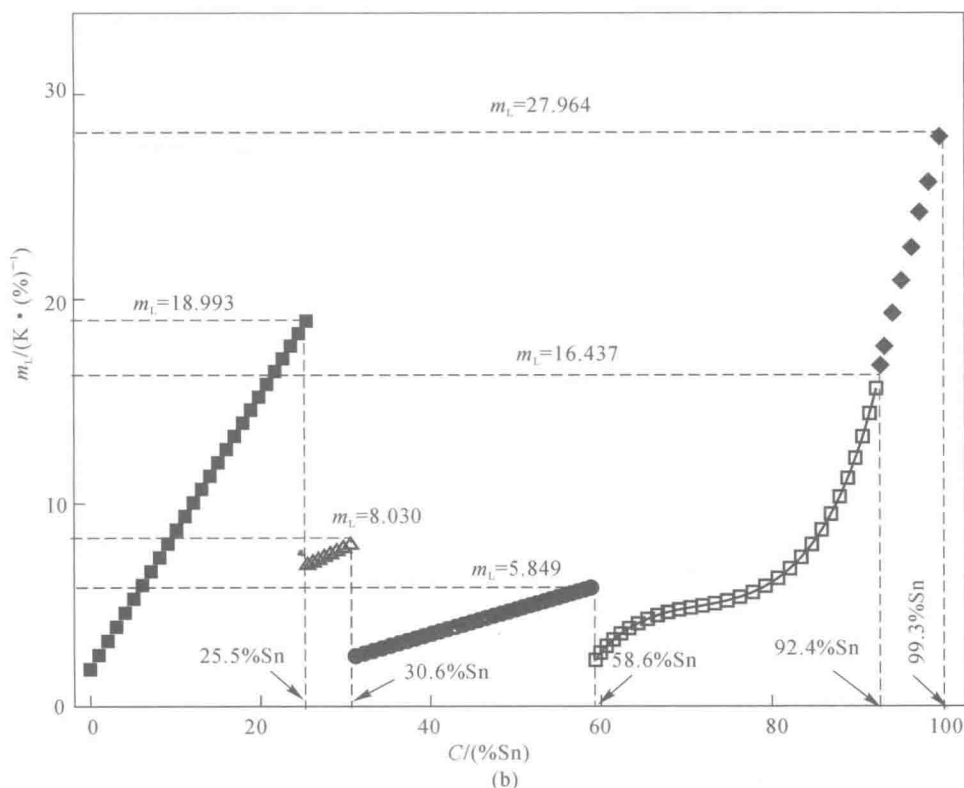


图 1-1 Cu-Sn 合金成分的选择以及液相线温度的测定结果

(a) 合金成分的选择以及液相线温度在相图上的位置;



续图 1-1 Cu-Sn 合金成分的选择以及液相线温度的测定结果

(b) 液相线斜率随 Sn 含量的变化关系

 当 Sn 含量在 30.6%~58.6% 之间时, γ 相是初生相:

$$T_L = 1\,063.442\,92 + 0.767\,77C - 0.056\,46C^2 \quad (1-3)$$

 当 Sn 含量在 58.6%~92.4% 之间时, ϵ 相是最初凝固的相:

$$T_L = -5\,394.308\,97 + 363.623\,65C - 7.739\,53C^2 + 7.252 \times 10^{-2}C^3 - 2.558\,25 \times 10^{-4}C^4 \quad (1-4)$$

 当 Sn 含量在 92.4%~99.3% 之间时, η 相是初生相:

$$T_L = -4\,175.807\,96 + 133.716\,77C - 0.814\,1C^2 \quad (1-5)$$

 根据公式(1-1)~式(1-5), 液相线斜率计算公式 $m_L = -dT_L/dC$ 如下:

当 Sn 含量在 0~25.5% 之间时:

$$m_L = 1.896\,56 + 0.670\,44C \quad (1-6)$$

当 Sn 含量在 25.5%~30.6% 之间时:

$$m_L = 2.74 + 0.173\,02C \quad (1-7)$$

当 Sn 含量在 30.6%~58.6% 之间时:

$$m_L = -0.767\,77 + 0.112\,92C \quad (1-8)$$

当 Sn 含量在 58.6%~92.4% 之间时:

$$m_L = -363.623\,65 + 15.479\,06C - 0.217\,56C^2 + 1.023\,3 \times 10^{-3}C^3 \quad (1-9)$$

当 Sn 含量在 92.4%~99.3% 之间时:

$$m_L = -133.716\,67 + 1.628\,20C \quad (1-10)$$

液相线斜率的计算结果示于图 1-1(b)。当 Sn 含量从 0 变化到 25.5% 时,液相线斜率从 1.897 上升到 18.993。当 Sn 含量从 25.5% 增加到 30.6%,斜率从 7.147 缓慢上升到 8.030。若 Sn 含量从 30.6% 上升到 58.6%,液相线斜率从 2.688 上升到 5.849。当 Sn 的含量在 58.6%~92.4% 范围时,斜率从 2.276 增大到 16.437。进一步增加 Sn 的含量到 99.3% 时,斜率从 16.729 显著上升至 27.964。

1.1.4 熔化焓和熔化熵

实验采用 5K/min 的加热速率,系统测定了二元 Cu-Sn 合金在整个成分范围内的熔化焓,在表 1-1 和图 1-2(a)中示出。结果表明,Cu-Sn 合金的熔化焓与凝固过程中初生相密切相关。随着 Cu-Sn 相图中五个不同的初生相 $\alpha, \beta, \gamma, \epsilon$ 和 η 相的变化,Cu-Sn 合金的熔化焓 ΔH_m 与 Sn 含量的多项式关系变化如下:

当 Sn 含量在 0~25.5% 之间时, $\alpha(\text{Cu})$ 是初生相:

$$\Delta H_m(C) = 13.050\,688 - 0.780\,699\,64C + 3.647\,101 \times 10^{-2}C^2 - 1.058\,713\,6 \times 10^{-3}C^3 + 1.420\,977 \times 10^{-5}C^4 \quad (1-11)$$

当 Sn 含量在 25.5%~30.6% 之间时, β 相优先从合金熔体中凝固:

$$\Delta H_m(C) = -778.699 + 87.057\,255C - 3.213\,494\,8C^2 + 3.941\,923 \times 10^{-2}C^3 \quad (1-12)$$

当 Sn 含量在 30.6%~58.6% 之间时, γ 相是初生相:

$$\Delta H_m(C) = -20.239\,054 + 2.429\,585\,0C - 9.322\,158 \times 10^{-2}C^2 +$$

$$1.722\,400\,6 \times 10^{-3}C^3 - 1.1808\,138 \times 10^{-5}C^4 \quad (1-13)$$

如果 Sn 含量介于 58.6%~92.4% 之间, ϵ 相是最先凝固的相:

$$\Delta H_m(C) = 406.299\,87 - 22.370\,052C + 0.471\,844\,90C^2 - 4.404\,076 \times 10^{-3}C^3 + 1.525\,699\,9 \times 10^{-5}C^4 \quad (1-14)$$

一旦 Sn 含量超过 92.4%, η 相成为初生相:

$$\Delta H_m(C) = -68.707\,2 + 1.369\,043\,3C^2 - 6.115\,384 \times 10^{-3}C^3 \quad (1-15)$$

当 Sn 含量为 0~25.5% 时, $\alpha(\text{Cu})$ 是初生相, 该区域的熔化焓随着 Sn 含量的增加而单调下降; 当 Sn 含量在 25.5%~30.6% 范围内时, β 是相应的初生相, 熔化焓随着 Sn 含量的增加而下降, 在 28.9% 左右达到极小, 在此之后, 熔化焓缓慢上升; 当 Sn 含量范围为 30.6%~58.6% 时, γ 相优先从合金熔体中析出, 熔化焓随着 Sn 含量的增加而上升, 在大约 55% 处取得极大值, 然后随 Sn 含量的增加, 熔化焓再次下降; 在 58.6%~92.4% 区域内继续增加 Sn 含量, ϵ 变为初生相, 对应的熔化焓单调减小, 约在 90% 的 Sn 含量处取得一个极小值; 最后, 在 Sn 含量为 92.4%~100% 时, η 是凝固过程中的初生相, 熔化焓随 Sn 含量的上升而再次上升。

Cu-Sn 的熔化熵 ΔS_f 也可以直接通过测得的焓和液相线温度计算:

$$\Delta S_f = \Delta H_m / T_L \quad (1-16)$$

图 1-2(b) 给出了熔化熵与合金组分之间的关系。它们之间的函数关系也可用 5 个不同的多项式表示:

Sn 含量在 0~25.5% 之间时, 有

$$\Delta S_f = 9.617\,5 - 0.569\,64C + 3.332 \times 10^{-2}C^2 - 1.264\,3 \times 10^{-3}C^3 + 2.168 \times 10^{-5}C^4 \quad (1-17)$$

Sn 含量在 25.5%~30.6% 之间时, 有

$$\Delta S_f = -699.27 + 78.319C - 2.896\,25C^2 + 3.560\,5 \times 10^{-2}C^3 \quad (1-18)$$

Sn 含量在 30.6%~58.6% 之间时, 有

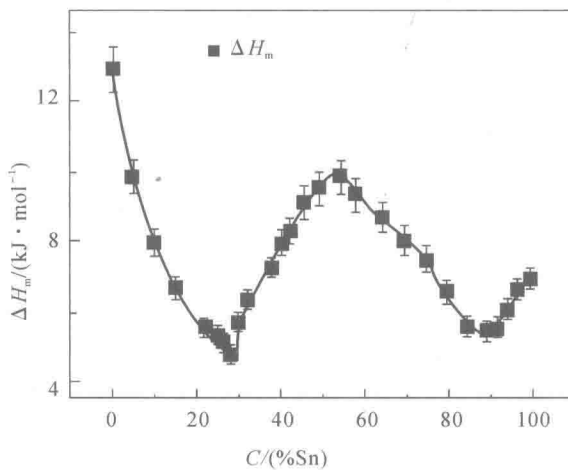
$$\Delta S_f = -20.348 + 2.485\,0C - 9.787 \times 10^{-2}C^2 + 1.836\,410^{-3}C^3 - 1.259 \times 10^{-5}C^4 \quad (1-19)$$

Sn 含量在 58.6%~92.4% 之间时, 有

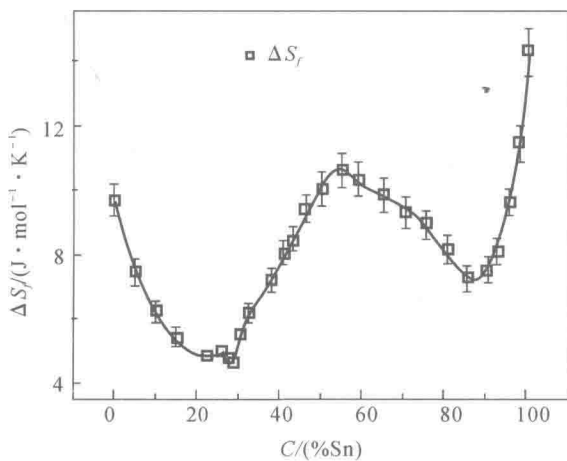
$$\Delta S_f = 604.116\,05 - 33.567\,18C + 0.708\,1517C^2 - 6.599\,73 \times 10^{-3}C^3 + 2.285\,572 \times 10^{-5}C^4 \quad (1-20)$$

Sn 含量超过 92.4% 时,有

$$\Delta S_f = 429.653\,53 - 9.516\,7C + 5.362\,3 \times 10^{-2}C^2 \quad (1-21)$$



(a)



(b)

图 1-2 Cu-Sn 合金熔化焓、熔化熵与 Sn 含量的关系

(a) 熔化焓; (b) 熔化熵