



GH

高 等 学 校 规 划 教 材
工 科 电 子 类

物理电子技术材料与工艺

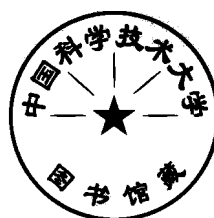
史月艳 殷志强 吴家庆 严樟根 编



國防工業出版社

物理电子技术材料与工艺

史月艳 殷志强 编
吴家庆 严樟根



国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

物理电子技术材料与工艺/史月艳,殷志强等编. —北京:国防工业出版社,1995. 11
ISBN 7-118-01447-8

I. 物… II. ①史…②殷… III. 电子材料 - 工艺学
IV. TN04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 03583 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京怀柔新华印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 15½ 354 千字

1995 年 11 月第 1 版 1995 年 11 月北京第 1 次印刷

印数:1—1000 册 定价:12.05 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

前 言

当前物理电子技术正处于迅速发展过程中,与此相关的材料及工艺技术越来越显露出它们在该过程中的重要性。物理电子技术不仅涉及到传统的材料及工艺技术,而且不断涌现出新材料和新工艺,同时也移植和借鉴其它领域的有关材料及工艺。鉴于物理电子技术涉及到的内容十分广泛,篇幅有限,我们将最常用到的材料及工艺作为重点予以详细介绍;而对新材料、新工艺则仅作简要介绍。

本教材由《电子物理与器件》教材编审委员会评审推荐出版。由清华大学史月艳任主编,东南大学陈国平教授担任主审。

本课程参考学时为 60 学时。使用本书时,教师可根据具体情况进行取舍增删。

书中第一、二章由史月艳和殷志强合编;第三章由史月艳、吴家庆、严樟根合编;第四、五章由史月艳编写;第六章由王云辉完成。

在编写本书的过程中,编审小组给予了大力支持和帮助,并对编写提出了许多宝贵意见,在此谨向他们表示衷心感谢。

编 者

目 录

第一章 金属、合金及钎焊	1
1.1 加入其它元素的金属结构	1
1.1.1 固溶体	1
1.1.2 中间相(金属间化合物)	4
1.2 相图	5
1.2.1 相图的基本知识	5
1.2.2 固溶体相图	7
1.2.3 共晶体相图	9
1.2.4 其它二元合金相图	13
1.3 应力与温度对单相金属结构及性能的影响	18
1.3.1 冷加工后的组织及性能	18
1.3.2 温度对形变金属组织和性能的影响	18
1.4 电子技术中常用的金属材料	20
1.4.1 铜及其合金	20
1.4.2 镍及镍合金	22
1.4.3 高熔点金属及合金	23
1.4.4 膨胀合金	25
1.4.5 吸气剂	27
1.5 金属—金属钎焊	30
1.5.1 钎焊接头、焊料及钎焊模具	30
1.5.2 钎焊的物理—化学过程	39
1.5.3 钎焊工艺	45
1.5.4 可伐合金、不锈钢钎焊缺陷	50
思考题	51
第二章 玻璃、陶瓷及其与金属的熔封	53
2.1 玻璃材料	53
2.1.1 玻璃的成分及结构	53
2.1.2 玻璃的分类	54
2.1.3 玻璃的性能	55
2.1.4 玻璃制品的应力	61
2.1.5 液晶显示用超薄平板玻璃	63
2.1.6 石英玻璃	65
2.1.7 光导纤维玻璃材料	69
2.2 陶瓷材料	72

2.2.1 陶瓷的晶体结构	72
2.2.2 陶瓷材料中的典型结构	75
2.2.3 典型电子陶瓷材料	77
2.3 玻璃与金属熔封	80
2.3.1 熔封金属材料	80
2.3.2 熔封类型、结构与应力	81
2.3.3 熔封原理与工艺	84
2.3.4 玻璃与金属熔封件的退火	85
2.4 陶瓷与金属封接	86
2.4.1 烧结金属粉末法	86
2.4.2 活性金属法	90
2.4.3 薄膜金属化法	94
2.4.4 陶瓷—金属封接结构	95
思考题	102
第三章 功能材料	103
3.1 压电材料	103
3.1.1 压电效应及压电材料参数	103
3.1.2 有极性压电材料	104
3.1.3 无极性压电材料	107
3.1.4 热释电效应与材料	108
3.2 光热转换材料	110
3.2.1 基本定律	110
3.2.2 选择性吸收表面	112
3.2.3 选择性吸收表面材料	113
3.3 光电池材料	116
3.3.1 概述	116
3.3.2 太阳能电池对材料的要求	117
3.3.3 单晶硅光电池	118
3.3.4 非晶硅光电池	119
3.3.5 砷化镓光电池	121
3.4 气敏和湿敏半导体氧化物	122
3.4.1 半导体氧化物气、湿敏机理	122
3.4.2 SnO_2 气敏半导体材料	125
3.4.3 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 气敏材料	128
3.4.4 湿敏材料	130
3.5 光电显示材料	133
3.5.1 荧光材料	133
3.5.2 被动显示材料	138
第四章 固态薄膜技术	144
4.1 真空蒸发技术	144

4.1.1 真空蒸发基本原理	144
4.1.2 蒸发源	150
4.1.3 特殊蒸发	156
4.1.4 连续蒸发镀膜	157
4.2 离子镀	158
4.2.1 概述	158
4.2.2 蒸汽源	159
4.2.3 离子镀的特点及应用	160
4.3 溅射沉积技术	161
4.3.1 概述	161
4.3.2 溅射理论	161
4.3.3 辉光放电	164
4.3.4 二极溅射原理及装置	165
4.3.5 射频溅射	167
4.3.6 磁控溅射	169
4.3.7 特殊溅射	178
4.4 离子束沉积技术	179
4.4.1 低能离子束沉积	180
4.4.2 离子集团束沉积	181
4.4.3 二次离子束沉积	182
4.5 化学气相沉积	185
4.5.1 CVD 系统内的化学反应	186
4.5.2 常压化学气相沉积	187
4.5.3 低压化学气相沉积(LPCVD)	190
4.5.4 影响 CVD 沉积薄膜质量的因素	191
4.5.5 CVD 装置中的抽气系统	192
4.5.6 其它 CVD 技术	193
4.6 外延	196
4.6.1 气相外延(VPE)	196
4.6.2 液相外延(LPE)	197
4.6.3 分子束外延(MBE)	197
思考题	199

第五章 微细加工技术	201
5.1 概述	201
5.2 抗蚀剂	201
5.2.1 负型光致抗蚀剂	202
5.2.2 正型抗蚀剂(正胶)	203
5.2.3 电子束及 X 射线抗蚀剂	204
5.3 掩模制作	206
5.3.1 原图图形的产生	206
5.3.2 掩模图形的形成	207

5.4 光学曝光加工技术	208
5.4.1 接触式曝光	208
5.4.2 接近式曝光	208
5.4.3 投影式曝光	209
5.4.4 X射线曝光技术	209
5.5 电子束曝光技术	210
5.5.1 扫描式电子束曝光技术	210
5.5.2 投影式电子束曝光技术	211
5.6 刻蚀技术	212
5.6.1 湿法刻蚀技术	212
5.6.2 干法刻蚀技术	213
5.6.3 干法刻蚀与湿法刻蚀比较	218
思考题	219
第六章 理化分析技术	220
6.1 扫描电子显微镜分析技术	220
6.1.1 扫描电子显微镜成象原理	220
6.1.2 二次电子图象	222
6.1.3 背散射电子图象	224
6.1.4 微区元素分析	224
6.1.5 其它图象	226
6.2 扫描俄歇探针(SAM)	227
6.2.1 基本原理	227
6.2.2 扫描俄歇探针结构	228
6.2.3 扫描俄歇探针的应用	230
6.3 光电子能谱分析	231
6.3.1 光电子能谱分析原理	231
6.3.2 光电子能谱仪	232
6.3.3 光电子谱的应用	232
6.4 X射线衍射分析	233
6.4.1 基本原理	233
6.4.2 仪器装置	235
6.4.3 X射线的分析方法	237
思考题	237
参考文献	238

第一章 金属、合金及钎焊

在元素周期表中,几乎 3/4 为金属元素。绝大多数纯金属具有优良的机械性能,特别是它的某些特殊的物理及化学性能已使得它们在电子技术中得到广泛的应用。但是纯金属的性能具有一定的局限性,不能满足特定条件下的应用。如果在纯金属中加入其它元素,则由于元素间产生的复杂的物理、化学作用,故能获得具有特殊的物理、化学性能的合金材料,以满足在电子技术中的应用。

1.1 加入其它元素的金属结构

在电子技术中,有许多单质材料被大量使用。例如,纯铜具有优良的导电导热性能,被用作大功率管的阳极。钨有高的熔点,较低的蒸汽压,常被用作白炽灯的灯丝、电真空器件中发射电子的阴极、大功率管的栅极等。其它常用的单质材料还有纯 Mo、Ni、Ta、Nb、Ti 等。但是由于一些单质材料的性能单一,使得它们的应用受到某些限制。在单质材料中加入其它元素,可以使其结构及性能发生变化。由两种或两种以上金属或非金属组成的物质称为“合金”。

新的元素加入之后,有可能会形成以下两种情况:

- (1)新元素加入不改变原来元素的结构。
- (2)新元素加入后形成新的相,改变原来元素的结构。

1.1.1 固溶体

将金属单质看作溶剂,加入的新元素作为溶质,它们在固态时相互溶解生成均一的相,而且溶质元素的原子溶解在溶剂的晶格中,但仍保持溶剂元素的晶体结构类型,这种晶体称为固溶体。由于溶质与溶剂的原子不可能相同,因此溶质元素原子进入溶剂晶格,引起了溶剂晶格常数的变化,其结果导致合金性能的变化。

通常根据溶质原子在溶剂晶格中所处的位置,将固溶体分为置换式固溶体和间隙式固溶体。前者是溶质原子占据溶剂晶格结点的某些位置,后者是溶质原子处于溶剂晶格的间隙中。按照溶解度又可将固溶体分为无限互溶和有限互溶固溶体。置换式固溶体有可能是无限互溶固溶体,而间隙固溶体都是有限互溶固溶体。

一、置换式固溶体

图 1-1 为 Ni 作为溶质、Cu 作为溶剂形成的置换式固溶体,Cu 是面心立方结构,Cu 原子的某些位置被 Ni 原子替代,如图 1-1(a)、(b)所示。到底能有多少溶剂原子被替代,即溶解度有多大主要取决于如下因素:

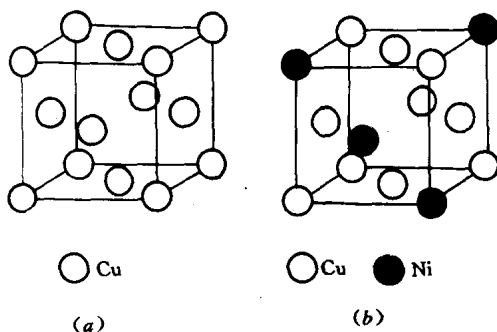


图 1-1 置换固溶体
(a)铜的晶格;(b)Cu-Ni 固溶体晶格。

1. 组元的晶体结构类型

当组元具有相同的晶体结构类型时,溶质原子有可能连续不断地置换溶剂的原子形成无限互溶的置换式固溶体。即使形成有限互溶固溶体时,如果组元的晶体结构类型相同,溶解度也较结构不同时大。例如,六方结构的 Zn 溶入 Cu 中形成有限互溶固溶体,最大的溶解度为 39%(原子的分数)。面心立方的 Ni 在 Cu 中就可以形成无限互溶。W、Mo、V、Cr 等体心立方结构的元素作为溶剂在 α -Fe(体心立方结构)中的溶解度比在 γ -Fe(面心立方结构)中的溶解度大,同样,面心立方结构的 Cu、Ni 等在 γ -Fe 中的溶解度又大于在 α -Fe 中的溶解度。

显然,晶格类型相同是形成无限互溶的必要条件。

2. 原子尺寸因素

实验证明,当溶质原子与溶剂原子半径之差 $\Delta D = \frac{|D_{\text{剂}} - D_{\text{质}}|}{D_{\text{剂}}} \times 100\% < 15\%$ 时,才有可能形成溶解度较大或无限互溶的固溶体,当 $\Delta D > 15\%$ 时,由于畸变大,导致能量升高,结构处于不稳定状态,因此只可能有微量的溶解度。对于高熔点金属,弹性模量大,金属原子间结合力大,对尺寸要求严格。相反,对于低熔点的弹性模量小的金属,上述判据就可以放宽些。原子尺寸因素是形成无限互溶固溶体或溶解度较大的有限固溶体的必要条件,不是充分条件。

3. 化学亲和力(负电性)因素

元素的原子接受电子及失去电子的倾向,对于决定原子如何结合很重要。从原子中除掉一个电子总是需要消耗能量。去除束缚最弱的电子所需要的能量称为第一电离能,也常称为电离势。原子接受一个额外的电子要放出能量,所放的能量称为电子亲和能(即第一亲和能)。元素的化学亲和能、第一电离能和电子亲和能之和,称为负电性。惰性气体的电离能最高,因为这些元素的电子壳层被电子填满,因此有非常稳定的结构。碱金属原子的电离能都远比惰性气体低,每一个 S 层电子容易失去。显然碱金属具有低的电子亲和势,而非金属电子亲和势特别高。它们仅少一个电子就能达到惰性气体那样的饱和结构,接受一个电子后它们的稳定度可以增加。

元素周期表中,位置越右,越靠上面,元素的负电性越强,通常以 Li 为 1 作为参考。

4. 电子浓度因素

人们在研究以 Cu、Ag、Au 等一价金属为溶剂的固溶体时发现,溶质的原子价越高,溶解度越小。如果用电子浓度表示,则它们的溶解度极限几乎是一样的,如表 1-1 所示。

表 1-1 不同溶质在 Cu 中的极限溶解度

合金系	溶质元素的原子价	极限溶解度(实验数据)	
		原子的分数表示	电子浓度表示
Cu-Zn	2	38.8%	1.388
Cu-Ca	3	20.0%	1.40
Cu-Ge	4	12.0%	1.36
Cu-As	5	7.0%	1.28

所谓电子浓度是指在固溶体中价电子数目 e 与原子数目 n 之比。假设溶质的原子价为 B ,溶剂原子价 A ,溶质元素的原子百分数为 x ,则该固溶体的电子浓度为

$$C_{\text{电}} = e/n = \frac{A(100 - x) - Bx}{1000} \quad (1-1)$$

进一步研究发现,当溶剂金属为一价面心立方时,溶入二价或二价以上溶质元素时最大溶解度极限对应的电子浓度为 1.36;一价体心立方结构金属为溶剂时,此极限值为 1.48;而以密排六方金属为溶剂时,此极限值为 1.75。固体物理指出,对于一价金属的每一种结构都对应一个电子浓度,称为临界电子浓度。当电子浓度超过这一临界值时,能量升高,原结构不稳定,即转变为另一电子浓度高的稳定结构。

在计算电子浓度时,各元素的原子价与其在元素周期表中的族数相对应。过渡族元素的原子价一般定为零价。

不难看出,当溶剂为一价元素时,只有一价的溶质才有可能与之形成无限互溶的固溶体;当溶质为二价元素时,溶解度达到一定程度电子浓度就会达到极限值,因此只能是有限的溶解。溶质的原子价越高,溶解度越小。例如,金与铜都是一价元素,它们能形成无限固溶体。

5. 温度的影响

一般说来,固溶体的溶解度随温度升高而增大。因此,在高温时达到饱和的有限固溶体,在其降温冷却的过程中,由于溶质原子超过了极限溶解度,会析出其它相。

二、间隙固溶体

当一些半径小于 0.1nm 的非金属元素,如 H(0.046nm)、O(0.060nm)、N(0.071nm)、C(0.077nm)、B(0.079nm),它们的原子填入溶剂晶格的间隙位置,并保持溶剂晶格类型不变时,形成的固溶体称为间隙固溶体。溶质原子存在于间隙位置上引起点阵畸变较大,所以它们不可能填满全部间隙,而且一般固溶度都很小。固溶度大小除与溶质原子半径大小有关外,还与溶剂元素的晶格类型有关,因为它决定了间隙的大小及数量。

回忆一下固体物理中对不同结构晶体类型中所存在的间隙类型、间隙大小及间隙数量的分析是很有必要的。不同结构存在的间隙大小、数量不同。因此,当以它们为溶剂获得间隙式固溶体时的溶解度有很大差异。例如,面心立方结构的 γ -Fe 比体心立方结构的 α -Fe 有较大的八面体间隙,与 Fe 构成合金的主要元素 C、N 更容易进入 γ -Fe 的八面体间

隙中。因此 C、N 在 γ -Fe 中的溶解度大大超过在 α -Fe 中的溶解度。如果 C、N 填满全部的八面体间隙,那么最大溶解度分别可达 50%(原子)或 18%(重量)、50%(原子)或 20%(重量)。实际上,C、N 在 α -Fe 中的最大溶解度分别为 2.11%(重量)和 2.8%(重量)。显然,C、N 仅仅是部分占有 γ -Fe 中的八面体间隙。在 α -Fe 中,C 最大的溶解度只有 0.0218%(重量)。尽管在 α -Fe 中的四面体间隙大于八面体间隙,由于八面体间隙的非对称性,C 原子更容易存在其中。

固溶体虽然保持着溶剂组元的晶格类型,但由于溶质原子的溶入,会引起晶格常数的改变。对置换固溶体,其点阵常数与溶质的浓度呈线性关系,但由于原子价差别、负电性差别等因素的影响,实际合金的点阵常数稍稍偏离线性。对于间隙固溶体,溶质原子的溶入总使点阵常数变大。

1.1.2 中间相(金属间化合物)

构成合金的各组元之间除了生成固溶体外,还有可能发生化学作用生成一种结构类型不同于任一组元的新相。该新相在二元相图的中间部分,因此通常也把它们称为中间相。又由于是金属与金属之间相互作用生成,所以也称金属间化合物。

中间相一方面具有化合物的特点,它的典型成分往往可以用化学分子式表示,另一方面又可以化合物为基形成固溶体,成分在一定范围内变动。构成中间相的结合键可能是离子键、共价键,但是大多数是金属键,因此它们具有一定程度的金属性。

通常将中间相分成正常价化合物、电子化合物、间隙相和间隙化合物等。

1. 正常价化合物

这类化合物可以用 AB 、 AB_2 等分子式表示。构成这类化合物组元间的负电性相差较大。

2. 电子化合物

元素受电子浓度影响时形成的化合物称为电子化合物。根据电子浓度不同,通常又将其分为三种,即电子浓度为 $3/2$ 、 $21/13$ 、 $7/4$ 时形成的电子化合物分别为 β 相(多为体心立方结构), γ 相(多为复杂立方结构)及 ϵ 相(密排立方结构)。

3. 间隙相

当非金属原子半径与金属原子半径之比 ≤ 0.59 时,除了形成间隙式固溶体之外,还可以形成简单结构的化合物,称为间隙相。

间隙相具有如下结构特点:

(1)构成间隙相的金属原子组成不同于其纯金属时的简单立方结构。例如 TiC 是间隙相,这里的 Ti 组成面心立方,而纯金属的 Ti 是密排六方结构。

(2)间隙相中的非金属元素,规则地占有金属元素组成结构的间隙位置。

4. 间隙化合物

当非金属元素的原子半径与金属元素的原子半径之比 ≥ 0.59 时,形成的是一种具有复杂结构的化合物,这里不作详细介绍。

中间相都具有金属性,有较高的硬度和熔点,塑性较差。实际应用中可根据这些特性进行选择。

1.2 相 图

为了了解和控制多相结构,最有用的是有关相图的知识。相图是一个简单的图形。从相图可以知道不同成分的合金在不同的温度下所含合金相的种类和相对数量。通过相图可以预测合金的性质。所以合金相图是研究新合金材料和制定合金的生产工艺的重要依据。

1.2.1 相图的基本知识

一、相图的建立

合金的状态是由成分、温度和压力决定的。由于合金的制造是在常压下进行的,因此压力影响可以忽略不计。这样对于二元合金来说,影响状态的因素仅成分和温度两个参数。所以二元合金相图是以横坐标表示成分,纵坐标表示温度的温度—成分平面图形。

合金的成分可以用重量百分数和原子百分数两种方法表示,二者可以相互换算。如果合金中 A、B 两组元的重量百分数为 W_a 、 W_b ,原子百分数为 X_a 、 X_b ; A、B 两组元的原子量分别为 M_a 、 M_b ,如已知重量百分数求原子百分数,其关系式为

$$\begin{aligned} X_a &= \frac{W_a/M_a}{W_a/M_a + W_b/M_b} \times 100\% \\ X_b &= \frac{W_b/M_b}{W_a/M_a + W_b/M_b} \times 100\% \end{aligned} \quad (1-2)$$

已知原子百分数求重量百分数的关系式为

$$\begin{aligned} W_a &= \frac{M_a \times X_a}{M_a \times X_a + M_b \times X_b} \times 100\% \\ W_b &= \frac{M_b \times X_b}{M_a \times X_a + M_b \times X_b} \times 100\% \end{aligned} \quad (1-3)$$

例如,求含铜为 20% 的 Ni-Cu 合金中含 Cu 的原子百分数。铜的原子量为 63.54,镍的原子量为 58.7。

$$\text{Cu(原子)} = \frac{20 \times 58.7}{20 \times 58.7 + 80 \times 63.54} \times 100\% = 18.8\%$$

合金的相图是用实验方法测得相变临界点绘制成的。纯金属恒温下凝固,因此只有一个相变点,冷却曲线只有一个平台。二元合金的冷却曲线没有水平线,但有两个折点。上折点是结晶的起始温度,称为上临界点,下折点是结晶的终了温度,称为下临界点。将各合金的临界点画在温度—成分图上,并把上、下临界点的温度用曲线连接起来,便可得到一个二元相图结构。

图 1-2 表示 Ni-Cu 相图及其建立。在相图中开始结晶的上临界点连接曲线称为液相线,用 L 表示。结晶终了的下临界点的连线称为固相线。在该相图中固相线以下的区域是均一的固相。用 S 表示,在液相线和固相线之间的区域是液、固两相共存的两(双)相区。用 L+S 来表示。

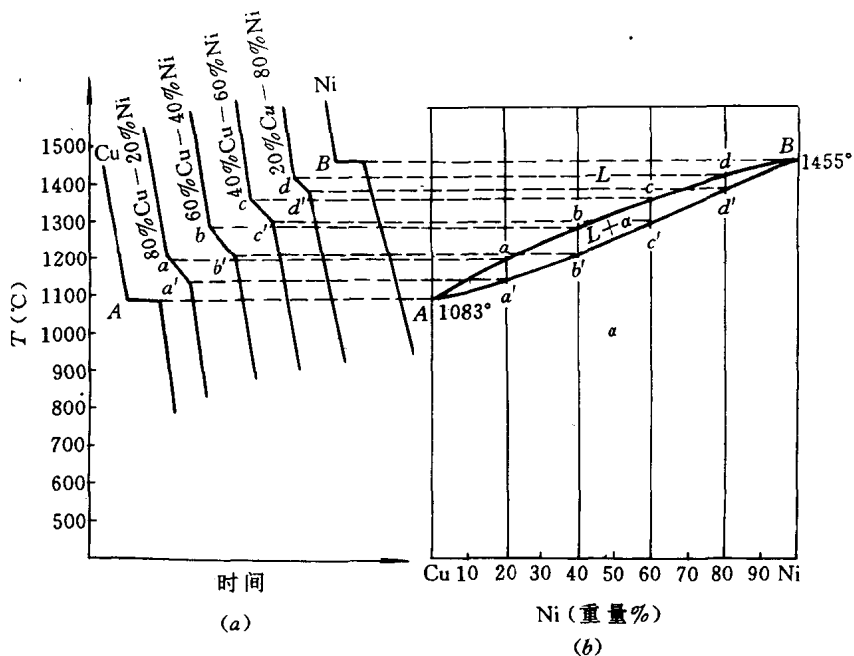


图 1-2 用热分析法建立 Cu-Ni 相图

(a) 冷却曲线; (b) 相图。

二、相律

在平衡条件下,构成合金的组元在各相中保持着相对稳定的状态。但是由热力学可知,在恒温恒压条件下,相间成分的改变引起体系自由能的变化等于组元转移量和它们在各相中化学位乘积的叠加,即

$$dG = \sum \mu_i dn_i \quad (1-4)$$

式中 μ_i 为 i 组元的化学位; dn_i 为 i 组元在相间的转移物质量、化学位差之组元在相间转换的动力。假定体系中有 α, β 两个相在平衡条件下有

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (1-5)$$

如果合金体系中有 n 个组元,平衡时有 P 个相。很容易写出:

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^P \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots = \mu_2^P \\ &\dots\dots \\ \mu_n^1 &= \mu_n^2 = \mu_n^3 = \dots = \mu_n^P \end{aligned} \quad (1-6)$$

假定在平衡条件下,合金系中总的可改变的参数为 $nP+2$,其中 2 是代表温度及压力两个外界可变因素。在总的可变因素中又包含有独立可变因素(f)及非独立可变因素两个部分。

$$f = (nP + 2) - P - n(P - 1) = n - P + 2 \quad (1-7)$$

式(1-7)表示合金体系中独立可变因素与构成体系的组元数、存在的相数以及温度和压力有关系。我们称 f 为自由度。上式即为“相律”。

如果研究不包括气相反应,则认为压力对反应的影响可以忽略。因此式(1-7)可以写成

$$f = n - P + 1 \quad (1-8)$$

相律是一个重要的概念,其实质在于平衡条件对相图中的可变量的限制。例如,从图 1-3 纯金属的冷却曲线可知,纯金属是恒温下结晶,即可变量数为零,根据相律表达式,在纯金属结晶时系统中最多可存在两相。在两组元的合金系统中,系统最多存在三相,这个概念在以后的相图分析时将详细地阐述。

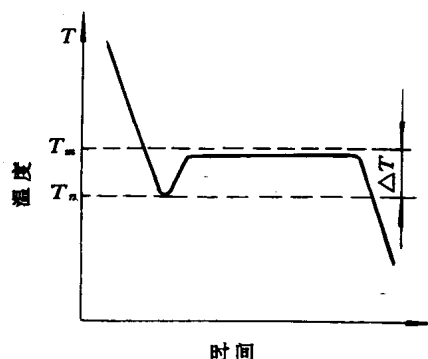


图 1-3 纯金属的冷却曲线

1.2.2 固溶体相图

如果两组元在液态及固态时都无限互溶形成单相固溶体,这类两组元构成的相图称为固溶体相图或二元匀晶相图。Ni-Cu、Au-Cu、Au-Ag 及 W-Mo 等二元相图均属此列。

现以 Cu-Ni 合金相图为例详细分析二元固溶体相图的构成及其结晶过程。在图 1-4 (a)中存在 L 及 α 两相:L 为液相,α 为固相。在液相线和固相线包围的部分为液、固相共存区。液相线与固相线的两个交点分别为纯 Cu 和纯 Ni 的熔点(1083℃ 和 1455℃)。

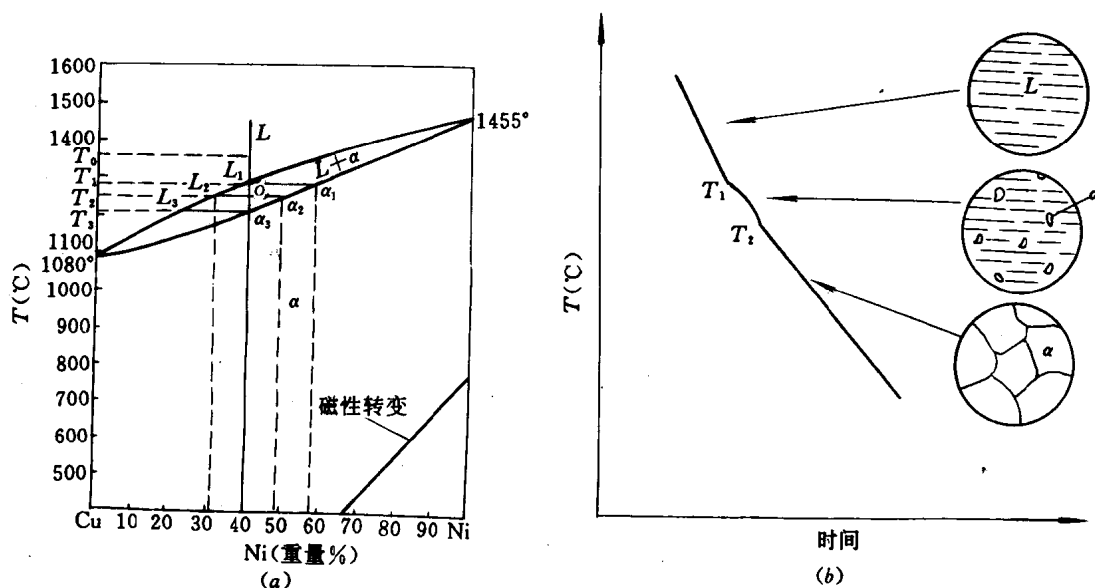


图 1-4 Cu-Ni 合金平衡结晶

(a)Cu-Ni 相图;(b)合金冷却曲线及平衡结晶组织。

现在选择成分为 Cu60-Ni40 合金为例分析平衡结晶过程。所谓平衡结晶是指冷却速度缓慢至各阶段都能达到平衡的结晶过程。固溶体的结晶也是由形核和晶核长大两个基

本过程组成的。从液相缓慢冷却至温度 T_1 时开始析出固相 α 。由于结晶时结晶潜热的释放使冷却速度缓慢,冷却曲线上出现一个折点,如图 1-4(b)。随着温度继续降低,析出的 α 相越来越多,当温度达到 T_3 时液相全部转变为固相,结晶过程终了。温度再继续下降, α 固溶体的成分和组织均不再变化。

在结晶过程中,液相与固相共存,自由度为 1,即要维持两相平衡共同存在,只能有一个独立的变量。若温度是独立变化的,那么在一个确定的温度下,相的成分随之而定。相反温度变化时,相的成分也随着变化。在结晶时液相成分沿液相线变,固相成分沿固相线变。图 1-4(a)中的合金(40%Ni),在温度 T_1 时析出的固相 α 的成分为 α_1 ,对应的成分(含 Ni57%左右);液相的成分仍为含 Ni40%;随着温度降低至 T_2 时,液相成分沿液相线变至 L_2 对应的成分(Ni32%左右),固相成分沿固相线变至 α_2 对应的成分(含 Ni48%)。当温度降至 T_3 时结晶完了。此时 α 相的成分即为合金的成分 Cu60-Ni40。在不同的温度区域内平衡结晶的组织用图 1-4(b)表示。

从以上分析可以看出,温度降低,析出的 α 相多。在两相区,两相的相对量与它们各自的成分有关系。设图 1-5 中,合金成分为 X ,在 T_1 温度下固相成分为 C_1 ,液相成分为 C_2 。若固、液相的相对含量分别用 P_1 和 P_2 表示,则

$$\begin{aligned} P_1 C_1 + P_2 C_2 &= (P_1 + P_2) X \\ \frac{P_1}{P_2} &= \frac{C_2 - X}{X - C_1} \end{aligned} \quad (1-9)$$

由于式(1-9)的形式类似于力学中的杠杆定理,因此这里称为杠杆定理。由上式也可以导出

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{C_2 - X}{C_2 - C_1} \times 100\% \\ P_2 &= \frac{X - C_1}{C_2 - C_1} \times 100\% \end{aligned} \quad (1-10)$$

即合金中每个相的相对量等于另一相成分和合金成分之差与两相成分之差的反比(百分数)。

现在让我们利用杠杆定理计算图 1-4(a)中所列合金在 T_2 温度时液相及固相的相对量。由于 α_2 相的成分在 T_2 时含 Ni48%,液相的成分为 Ni32%,它们的相对含量为

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{40 - 32}{48 - 40} = 1$$

即固相与液相各占一半。

从上面的平衡结晶分析中可以看出,只有在极缓慢的冷却速度下才能使结晶出来的固相的成分充分扩散来达到成分均匀。但是在实际生产中实现这种平衡几乎是做不到的。也就是说结晶多在非平衡条件下进行。如图 1-6 所示。对于成分为 X 的合金,当温度降至 T_1 时开始结晶,析出固相的成分为 S_1 。温度下降到 T_2 时结晶出的固相的成分不在平衡结晶相图的固相线上的 S_2 而是 S'_2 。同样,在 T_3, T_4 温度时固相的成分分别为 S'_3, S'_4 。固相的成分之所以发生偏离,是由于冷却速度较快,固相中的原子来不及充分扩散。在液相中扩散比较容易进行,再加上对流作用,因此可以认为在非平衡结晶时液相成分仍沿液相线变化。这样在结晶过程中,先析出的固相中含有高熔点的金属多。随着温度的降低,后结晶

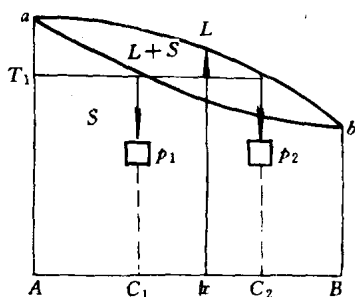


图 1-5 杠杆定理

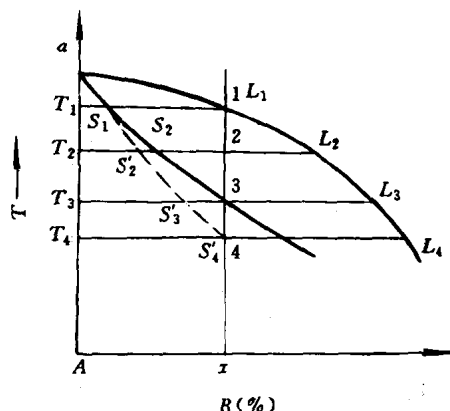


图 1-6 固溶体合金的非平衡结晶

的固相中含低熔点金属较多。结果在晶粒中就出现了成分的不均匀性。先结晶出来的处于晶粒的中心部位,并含高熔点组元多。后结晶出来的在晶粒外层,含低熔点组元较多。这种现象称为晶内偏析。晶内偏析可以通过高温扩散退火来消除。

固溶体结晶时发生偏析的程度与相图的形状、原子扩散能力及冷却速度有关。在相图中固、液相线之间距离越大、冷却速度越快、组元原子的扩散能力越小,则偏析程度越大。相反偏析程度越小。

成分偏析造成合金内部组织和性能不一致,使得机械性能降低,抗腐蚀能力下降。

根据非平衡结晶时成分的偏析,可以进行选择结晶。即如果认为 B 组元为杂质,根据图 1-6,先结晶出来的固相中杂质的含量减少,纯度得以提高。假定在溶液中杂质含量不多,此时可以认为相图中液、固相线为直线。因此,在温度 T 时,液、固两相的成分之比可用下式表示,

$$K_0 = C_s / C_L \quad (1-11)$$

K_0 为分配系数; C_s 、 C_L 分别为平衡时固相及液相的成分。不同的相图形式 K_0 可以大于 1 或小于 1。

利用选择性结晶原理对晶体进行提纯是不难做到的。

1.2.3 共晶体相图

有相当数量的二元合金在液态时无限互溶,但在结晶过程中某一个确定的温度和确定成分下它可以同时析出两种不同成分的固相,形成由这两种固相组成的混合物。这种由一种液相同时生成两种固相的转变称为共晶转变,生成物称为共晶体。生成共晶体的相图称为共晶相图。Ag-Cu、Pb-Sn、Al-Si、Pb-Sb 等为典型的二元共晶体相图。

一、共晶相图分析

图 1-7 为 Ag-Cu 共晶相图。在相图中共有三个相:液相 L ;铜为溶质银为溶剂形成的固溶体 α ;银为溶质铜为溶剂形成的固溶体 β 。三个相占有相图中的三个区域。 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 为三个两相区。此外还有一条三相共存的 MEN 线,此线为共晶线。

相图中 AEB 为液相线; $AMENB$ 为固相线; MF 、 NG 分别为固溶度线,表示铜在银中及