

摘要

二元合金是材料科学的基本研究课题, 本文选用 Ni/Sn 和 Ti/Sn 二元体系, 研究其界面扩散行为。将 Ni 和 Ti 分别作为基体, Sn 作为填料, 制备了含有曲界面的 Ni/Sn 和 Ti/Sn 固液扩散偶, 前者在 600—900℃退火 10min—180min, 后者在 600—800℃退火 10min—180min, 形成了扩散溶解层。光学显微镜和电子探针微区分析表明, 扩散溶解层的厚度和层数随温度的升高和时间的延长而增加, 厚度与温度成指数关系, 厚度与时间成抛物线关系。扩散层与基体 Ni 和 Ti 的连接较平滑, 呈规则的圆弧状, 而与填料 Sn 的连接则呈不规则的扇状或者点散状。在 Ni/Sn 扩散层中生成了三层金属间化合物, 其厚度大小不同, 分别是 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn_4 。在 Ti/Sn 扩散层中出现的相分别为 TiSn 、 Ti_2Sn_3 、 TiSn_4 。根据 Miedema 模型计算各化合物的生成热, 并结合实验现象, 分析了生成物的生成顺序。在 Ni/Sn 体系中首先生成 Ni_3Sn_4 , 然后在 Ni_3Sn_4 与镍基之间析出 Ni_3Sn , 最后有 Ni_3Sn_2 析出; 在 Ti/Sn 体系中, 生成物的顺序依次为 TiSn 、 Ti_2Sn_3 、 TiSn_4 。

关键词: 界面、扩散层、金属间化合物

Experimental study on interface of Ni/Sn and Ti/Sn solid/liquid diffusion couple

YANG Ya-feng(Material Science And Engineering)

Directed by Prof.LI Shi-chun

Abstract

The study on binary alloy is a basic issue in material science. This thesis studies the interface diffusion between Ni and Sn, Ti and Sn. Ni/Sn and Ti/Sn solid/liquid diffusion couples with curving interfaces were prepared by crucible-type mechanical method, in which Ni and Ti are matrixes and Sn is filler. The former was annealed at the temperature from 600°C to 900°C for 10min-180min, The latter was annealed at the temperature from 600°C to 800°C for 10min -180min. With optical microscope and scanning electron microscopy, the interface migration were investigated. The results show that the number and the thickness of the diffusion layers increase with the growth of heat-treat temperature and time. The thickness and the temperature satisfy Arrhenius relationship, and the thickness and the time satisfy parabolic relationship. It has been showed that, the diffusion zone has apparent interface with Ni and Ti matrix and has vague one with Sn filler. There are compounds Ni_3Sn , Ni_3Sn_2 and Ni_3Sn_4 in Ni/Sn diffusion couples. There are $TiSn$, Ti_2Sn_3 and $TiSn_4$ in Ti/Sn diffusion couples. The formation heat calculated by Miedema Model and the experimental results showed the order of appearance of the compound. For Ni/Sn system, Ni_3Sn_4 appears first, and then Ni_3Sn_2 appears between Ni and Ni_3Sn , and Ni_3Sn appears last. For Ti/Sn system, $TiSn$, Ti_2Sn_3 and $TiSn_4$ are first, second and last respectively.

Key Words: Interface, Diffusion Zone, Intermetallic Compound

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含本人或他人为获得中国石油大学（华东）或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：杨亚峰

日期：2010年5月27日

学位论文使用授权书

本人完全同意中国石油大学（华东）有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签名：杨亚峰

日期：2010年5月27日

指导教师签名：李世春

日期：2010年5月28日

第一章 绪论

1.1 引言

材料学是人类社会发展的一个基础学科，渗透到国民经济的各行各业，从航天航空科技，到微观纳米技术，从城市的高楼大厦，到遍及乡村的通讯网络，儿童手里的玩具，军人手中的军工武器，都和材料息息相关。作为人类文明进化的标志，历史进程都是用石器时代，陶器时代，青铜器时代，铁器时代等划分的。

现代材料学的研究正在朝着微观的方向发展，现代材料比如钢铁的应用研究已经比较成熟，为了寻求机械性能，热力学性能都比较优良的能满足不同需求的材料，材料学工作者在寻求通过两种或者两种以上的异种材料结合，以取得具有优良性能的新型材料。

新材料应该有其特殊的性能，比如超高强度，超高硬度，超塑性，超导性，磁性。而这些性能的实现，除了传统材料以外，大部分新型材料的研究开发，都是从异种材料的连接入手的。

Ni/Sn 合金作为枪黑色镀层的应用研究起于 1935 年蒙克 (R. G. Monk) 和依林汗 (H. J. T. El-lingnam)，他们从锡酸盐镀液中加入镍氰酸钾的碱性镍锡合金镀液中，镀得镍锡合金镀层。Ni/Sn 合金镀层的研究已经经历了数代的发展和改进，我国研究镍锡合金起步较晚，但发展很快，经过近 20 年的研究发展，已经赶上了世界先进水平。现代镍锡合金作为引线框架材料，阴极活性材料和半导体制冷器材料广泛应用于石油管道防腐，电子电器工业，国防化工工业等领域。在镍锡合金中引入 P 等其他元素以改造其性能的研究也在不断成熟中，镍锡合金有较好的耐蚀性。

钛合金是现代材料研究的热点之一，这主要是因为钛合金的优良的机械性能和热力学性能可以让其在各个行业有其独特的优势。现在钛合金不仅应用航天航空事业中，在造船，化工，冶金，医疗等方面应用也非常广泛。锡作为钛合金的辅助元素，也受到越来越多的关注。Sn 作为添加元素改善和优化钛合金的机械性能，以及在特殊用途的钛合金中替代铝元素。锡为中性元素，在 α 钛和 β 钛中有很大的溶解度，在钛中加入锡元素，有补充强化的作用，对塑性的不利影响要低于铝，可以使合金具有良好的压力加工性能和焊接性能。

1.2 二元合金相结构

1.2.1 与合金相关的基本概念

(1) 合金：所谓合金是指，两种或者两种以上的金属，或者金属与非金属，经熔炼或者烧结，或用其他方法组合而成的具有金属特性的物质^[12]。

纯金属在现代工业中获得了一定程度的应用，但由于其在硬度，强度，塑性等方面都存在不同的缺陷，而不能得到广泛的应用。与此相反，合金在物理性能，化学性能以及力学性能方面都具有优良的属性。所以，在现代工业中，应与最广泛的是合金而非纯金属。为了研究合金具有这些优良性能的原因，必须要了解各合金组元间彼此相互作用形成的哪些合金相，以及他们的化学成分和晶体结构，组织形态。

(2) 相：相是指合金中结构相同，成分和性能均一，并以界面相互分开的组成部分。是在熔炼或者烧结的过程中，组元间相互作用而形成的。

1.2.2 相的分类

根据相的晶体结构特点，可以将相分成两大类：

(1) 固溶体：合金的组元之间以不同的比例相互混合，混合后形成的固相的晶体结构与组成合金的某一组元的相同，这种相就叫做固溶体。

(2) 金属间化合物：合金组元之间发生相互作用，形成具有与各组元不同的独特晶体结构和性质的新相，这种相中，除了离子键，共价键外，金属键就是金属间化合物。

1.2.3 影响相结构的因素

到底形成金属间化合物，还是形成固溶体，主要有以下三个因素决定的^[14]。

(1) 负电性因素。

负电性因素是指，组成合金的组元原子，吸引电子形成负离子的倾向。越容易吸引电子形成负离子，则其负电性越强。如果两组元吸引电子的能力相差越小，那么这两种组元形成固溶体的可能性就越大；相反，如果两组元吸引电子的能力相差越大，两组元形成金属间化合物可能性就越大。

(2) 原子尺寸因素

原子尺寸一般用原子半径来表示，而原子尺寸因素就用原子半径之差与其中一组元原子半径的比来表示。比如，A、B 两组元的原子半径分别为 r_A 、 r_B ，则原子尺寸因素就可以表示为 $\Delta r = \frac{r_A - r_B}{r_A}$ ，在负电性相差不大的前提下， Δr 越小，形成固溶体的可能性就越大。反之，越易形成金属间化合物。

(3) 电子浓度因素。

电子浓度是指合金晶体中的价电子数与其原子数之比，可以表示为：

$$c_{\text{电子}} = \frac{V_A(100-r) + V_B r}{100} \quad (1-1)$$

其中， V_A 、 V_B 分别表示溶剂和溶质的原子价， r 为溶质 B 的物质的量比。在一定的金属结构的单位体积中，能容纳的自由电子数是有限的，超过了这个限度，电子的能量将急剧上升，结构就会变得不稳定，发生重新组合的现象，从而形成其他的晶体结构，以容纳超限的电子数目。研究发现，电子浓度越小，形成固溶体的可能性越大；电子浓度越大，形成金属间化合物的可能性就越大。

这三种影响因素具有不同的优先级别，一般情况下，负电性因素 > 原子尺寸因素 > 电子浓度因素。具体组元要具体分析。

1.3 扩散的基本理论

扩散是材料热处理过程中普遍存在的现象，两类不同的金属相互作用，一种金属原子进入另一种金属里面，或者两种金属原子互相进入对方金属体中，就是扩散现象，即大量原子的热运动引起物质的宏观迁移。可以说，扩散是随处可见的。从不同角度对扩散进行分类，可以得到不同的扩散类型，按浓度均匀程度可以分为互扩散和自扩散；按扩散的方向可以分为顺扩散和逆扩散；按原子的扩散路径可以分为体扩散和表面扩散 [12]。

1.3.1 扩散机制

扩散机制是人们为了深入研究扩散规律，说明扩散的宏观现象和微观机制之间的密切关系而提出的。在晶体内部，扩散是通过原子之间的相对位移实现的，原子之间要发生相对的移动，必须要克服一定的原子势垒，也就是激活能。理论上讲，原子移动到新的位置需要的激活能越小，这种情况发生的可能性就越大。

(1) 直接换位机制

这种扩散机制认为，原子的扩散由两个相邻的原子在空间上直接对调而完成的，这种机制将原子近似成刚性球体，体积不会发生变化，这种换位就需要这两个相邻原子临近的其他原子首先给它们让开空间，然后完成对调，其他原子再恢复原位，这样的需要的激活能就很大，因此，这种机制实现的可能性就很小，理论上和实际实验中都没有出

现过这样的换位机制。

(2) 间隙机制

间隙机制适用于间隙式固溶体中间隙原子的扩散。间隙原子从一个间隙点跳到相邻的间隙点，需要推开与之相邻的阵点上原子，使阵点原子发生瞬间的畸变，这时候也就是克服临近阵点原子的阻力，即势垒。这种可能性就比较大，间隙原子的体积比阵点原子的体积相差越大，间隙原子需要克服的势垒就越小，这种间隙机制就越容易实现。如果间隙原子可以将临近阵点原子挤到相邻的间隙位置，从而间隙原子占据了阵点位置，这种间隙机制称为篡位式间隙机制，需要克服的势垒也较小，容易实现。

(3) 空位机制

空位机制适用于置换式固溶体的扩散。这种机制的实现的前提条件是：晶体在一定温度下，存在一定的空位浓度。而实际情况是，晶体内部必须存在一定的空位，这种晶体才能是稳定的。这就为空位机制的实现提供了必要的条件。

由于在晶体中，阵点上存在不是完全被原子占据，也就是说，阵点上有可能是空着的，那么此阵点相邻的原子就容易克服空隙周围原子的阻碍，进入间隙位置。已经公认，空位机制是 FCC 金属扩散的主要机制，同时在 BCC 和 HCP 金属，离子化合物中，它也起着重要的作用。

(4) 挤列机制

当在一个间隙位置挤入两个原子时，就会出现两个原子共用一个格点的情况，这种情况称作挤列机制，如果连续出现这种挤列的情况，就可以实现挤列迁移，从而完成扩散，这就是挤列子迁移机制^[13]。

(5) 环形扩散机制

在 3 个以上的原子之间相互调换位置，从而实现一种环形转动，循环交换位置，就可以实现环形扩散，这样的机制需要克服的势垒要低于两个原子之间的换位机制。

还有填隙子机制等。其实，上述任何一个机制，并不能全部解释所有的扩散现象，针对某种特定的扩散，可以用其中一种或者多种来解释。有证据证明，金属与合金中的沿晶界扩散主要是通过空位机制，也有可能同时出现空位机制和间隙机制。

1.3.2 扩散基本定律

(1) 菲克定律

菲克第一定律是基于单位时间内通过单位垂直界面的扩散物质量 J （扩散流量）对于各处都相等，浓度不随时间变化的扩散为研究对象，由菲克（A.Fick）与 1855 年提出的。菲克第一定律指出：在扩散过程中，在单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散流量 J 与浓度梯度 $\frac{dC}{dx}$ 成正比。即：

$$J = -D \frac{dC}{dx}, \quad (1-2)$$

其中 D 为扩散系数。但在实际扩散过程中，扩散现象并不像菲克第一定律描述的那种稳态的扩散，扩散流量在不同时间，不同位置都是不一样的，所以菲克第一定律并不适用于整体描述这种非稳态的扩散现象，于是菲克利用微积分，建立了界面的浓度梯度和距离以及时间之间的偏微分方程，导出了菲克第二定律：

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1-3)$$

(2) 扩散系数

扩散系数是用来描述扩散强弱的一个物理量，在实际冶金扩散过程中，温度是影响到扩散每一个过程的量，无论是晶粒长大，还是晶体结构的转变都与温度密不可分。实验发现，在不同温度下测定扩散系数，在间隙机制和空位机制中都可以用 Arrhenius 方程来表示扩散系数，即：

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (1-4)$$

其中 D_0 为扩散常数或者称为频率因子， Q 为扩散激活能（J/mol），这两个量只与物质的成分和结构有关，与温度无关。

1.3.3 影响扩散的因素

扩散第一定律指出，扩散流量的大小有两个参数确定，那就是扩散系数 D ，和浓度梯度 $\frac{dC}{dx}$ ，在一定的条件下，扩散的快慢主要有扩散系数来决定，有式 (1-4) 我们知道，温度 T ，扩散激活能 Q ，扩散常数 D_0 影响扩散的过程，这些参数与外部条件比如温度，应力，压力，介质等有关，也与内部条件如组织，结构和化学成分有关。

(1) 温度

因为扩散常数 D_0 和扩散激活能，只与物质成分结构有关，而与温度无关，通过 (1-4)

我们看到，扩散系数与温度成指数关系，温度升高，扩散系数就急剧增大。这与我们平时见到的物质扩散现象是一致的，可以用热运动知识来解释，温度升高，原子获得的运动能就增加，随着原子能量的提升，就容易突破原子势垒，发生原子迁移，也就是宏观上我们看到的扩散现象。

(2) 晶体结构

晶体结构的类型，固溶体类型，还有晶体结构中的各向异性都对扩散系数有很大影响。致密度大的晶体结构要比致密度小的晶体结构的扩散系数小的多，这是因为致密度越小，空间原子发生迁移所需要突破的原子势垒就越小；我们知道间隙机制要比换位机制容易实现，那么在固溶体方面，间隙固溶体要比置换固溶体更容易实现原子迁移，所以间隙固溶体扩散系数也要比置换固溶体的大；由于晶体有各向异性的特点，扩散在各向异性方向上，要比其他方向上更容易实现。

(3) 成分的影响

主要包括组元特性、组元浓度以及第三组元等对扩散的影响。组元特性从微观参量上讲，固溶体中组元的原子尺寸相差越大，畸变能就越大，溶质原子离开畸变位置进行扩散就越容易，则 Q 值愈小，而 D 值愈大。组元间的亲和力愈强，即负电性相差愈大，则溶质原子的扩散愈困难。通常溶解度越小的元素扩散越容易进行。实验证明，溶质组元浓度对扩散系数的影响是通过 Q 和 D_0 两个参数起作用的。通常是 Q 值增加， D_0 值也增加；而 Q 值减小， D_0 值也减小。第三组元对扩散的影响比较复杂，有的促进扩散，有的阻碍扩散，当加入的组元使合金的液相线温度降低时，则该组元就可以增加扩散系数，反之，则相反。

(4) 晶体缺陷

晶体中一系列的点、线、面缺陷也可以提高扩散系数，比如位错和空位。这是因为这种缺陷处的原子所受到的原子势垒要比完整晶格原子所受到的原子势垒小得多；晶界处的晶格畸变较大，能力较高，扩散激活能要比晶内的小，原子易于扩散迁移，而位错线是晶格畸变的管道，沿这种管道的扩散激活能还不到晶格扩散激活能的一半。

还有其他很多影响扩散的因素，比如外界压力，形变大小，应力梯度，电场梯度等。

1.4 原子扩散 Kirkendall 效应

Kirkendall 效应是两种原子扩散流量不同而引发的一种现象。同时也是互扩散系统中

扩散系数不同的一种有力的佐证。实验发现，kirkendall 效应中的标志物总是向着熔点低的一种组元方向移动，低熔点的扩散快，高熔点的扩散慢，这种不等量的原子交换造成了 kirkendall 效应。在扩散偶端际组元的初始界面上放置惰性颗粒，例如 ThO_2 作为标识物，可以分析扩散过程中标志物的迁移以确定出组元扩散能力的大小。否定了置换式固溶体的换位机制，支持了空位机制。

1.5 扩散热力学

1.5.1 扩散激活能

前面通过对扩散机制的分析，我们已经知道，无论是间隙扩散，还是空位扩散，原子都必须克服原子势垒，才能实现原子的迁移，达到扩散的目的，这种原子势垒就是扩散激活能。扩散激活能用 Q 来表示，且与扩散系数的关系已经在式 (1-4) 中列出。

扩散激活能，对于间隙扩散来说： $Q=N_A \Delta E$ ，对于空位扩散来说： $Q=N_A (\Delta E+\Delta E_v)$ 。

对式子 (1-4) 两边求自然对数可得：

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (1-5)$$

这是一个 D 与 $\frac{1}{T}$ 之间的一次函数关系式，通过实验测得 $\ln D$ 与 $\frac{1}{T}$ 之间的函数关系，并作出函数图，通过截距可以求得 D_0 ，通过斜率可以求得 Q 的大小，其中 R 为气体常数。

1.5.2 扩散驱动力

扩散现象中，下坡扩散出现的比较多，就是原子由扩散浓度较高的组元向较低的组元扩散，还有一类扩散却是相反，原子由低浓度的向高浓度的扩散，称为上坡扩散。

上坡扩散现象说明，浓度并不是扩散的主要驱动力，从热力学角度考虑，化学位梯度才是扩散的驱动力。

在 i, j 二元固溶体中，若 1mol 的 i 组元由化学位较高的 A 点移到化学位较低的 B 点，假定由 A 至 B 的方向为 x 轴正方向。则作用于一个 i 原子的驱动力为：

$$f = \frac{1}{N_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (1-6)$$

上式可用于任意多组元体系。若某一组元存在化学位梯度，则该组元的原子就要受

到扩散驱动力的作用，该力的大小与化学位梯度成正比，方向与化学位梯度方向相反。

1.5.3 吉布斯自由能

从材料热力学出发，因为大部分反应都是在等压的条件下进行的，为了考察在非孤立体系下过程进行的方向和限度，引入的一个热力学参数吉布斯自由能 $G=H-TS$ ，以判断系统是否可逆。判断条件为：

$$dG=d(H-TS) \leq 0 \quad \begin{cases} < & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \end{cases} \quad (1-7)$$

当 $\Delta G=G_2-G_1 < 0$ ，表示系统发生不可逆的转变过程，自发从状态 1 向状态 2 转变。

所以式 (1-7) 是判断系统中发生各种转变的热力学条件。

(1) 纯金属吉布斯自由能

纯金属的吉布斯自由能，可以用来解释两种变化，一种是凝固，一种是同素异构转变。

凝固就涉及到转变的液相和固相，在固液两相中的吉布斯自由能可以由下式来确定：

$$\text{液相吉布斯自由能: } G_L = H_L - TS_L \quad (1-8)$$

$$\text{固相吉布斯自由能: } G_S = H_S - TS_S \quad (1-9)$$

其中 H_L 、 H_S 分别为液、固相的焓， S_L 、 S_S 为液、固相的熵，由焓和熵的随温度的变化来确定吉布斯自由能随温度的变化。当温度为 T_m 时， $\Delta G=0$ ，这时系统处于可逆的平衡状态，液固共存。当温度为低于 T_m 时， $\Delta G = G_S - G_L < 0$ ，说明在 T 温度时，金属由液体向固体转变。而当温度高于 T_m 时， $\Delta G = G_L - G_S < 0$ ，金属由固体向液体转变。

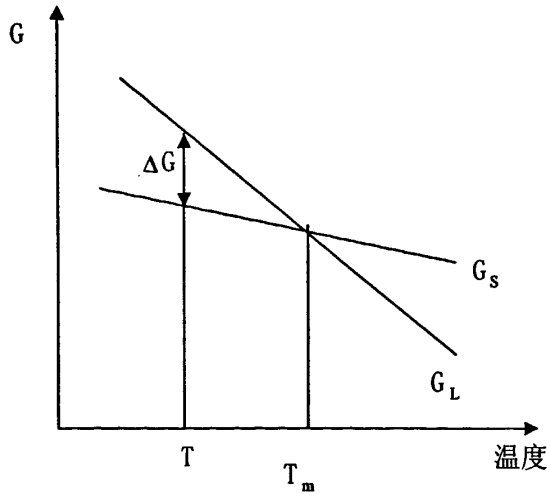


图 1-1 固、液两相吉布斯自由能图。

对于具有同素异构 α 相与 β 相转变的纯组元，比如钛元素，在恒压下，两相的吉布斯自由能图如图 1-2 所示。当温度为 T_m 时， $\Delta G=0$ ，这时候，既有 α 相到 β 相的转变，也有从 β 相到 α 相的转变，保持一种平衡可逆状态。当温度小于 T_m 时， $\Delta G=G_\alpha - G_\beta < 0$ ，系统有 β 相向 α 相转变。

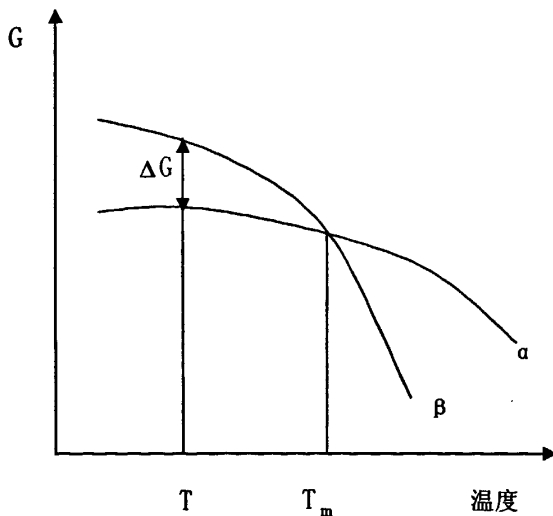


图 1-2 纯组元两相吉布斯自由能图。

(2) 二组元合金相的吉布斯自由能

要讨论二组元合金相的吉布斯自由能，需要将二组元合金的类型分成两类，一类是二组元固溶体的吉布斯自由能，还有一类是中间相吉布斯自由能。

二组元在形成固溶体之前，是利用机械手段将两组元集合在一起的，此时的吉布斯

自由能为： $G_0=H_0-TS_0$ ，形成固溶体以后的吉布斯自由能为 $G_s=H_s-TS_s$ ；所以吉布斯自由能的变化为：

$$\Delta G=G_s-G_0=\Delta H_m-T\Delta S_m \quad (1-10)$$

其中， $\Delta H_m=H_s-H_0$ ， $\Delta S_m=S_s-S_0$ ，由（1-10）可以得出固溶体的吉布斯自由能：

$$G_s=G_0+\Delta H_m-T\Delta S_m \quad (1-11)$$

对金属间化合物形成的中间相，其吉布斯自由能取决于化合特性，如果中间相有严格的化合比，只形成 A_mB_n 类型的金属间化合物，它的稳定区非常窄，相应的吉布斯自由能曲线就比较陡，成分变化对吉布斯自由能的影响比较明显。中间相没有严格的化合比，形成的吉布斯自由能曲线就比较平缓，成分的变化对自由能的影响也就比较平缓。

1.5.4 反应扩散

反应扩散是指在固态扩散过程中伴有相变发生的扩散。扩散相变时生成的新相多为中间相，也可能是固溶体。在钢的化学热处理、固态烧结，粉末冶金，热浸镀铝、镀锌等很多方面会发生反应扩散^[13]。

反应扩散过程中一个使人感兴趣的问题是，在各相层之间不存在两相区，并且相界面的成分是突变的。反应扩散可以分为两个阶段，第一个阶段是指反应开始阶段，这个阶段，由于两组元的浓度差较大，反应扩散的速率受化学反应速率的影响较大，新相扩散层的厚度与反应时间成线性正比关系，反应扩散速率基本恒定。随着新相扩散层厚度的加大，扩散反应就进入了第二个阶段，在此阶段中，新相层厚度与保温时间成抛物线关系，反应扩散速率随时间呈曲线变化。通常在反应扩散开始阶段，由于新相层很薄，扩散组元的浓度梯度很大，原子扩散可充分保证化学反应的进行，此时反应扩散速率主要受控于化学反应速率。随着新相层厚度的增加，扩散组元的浓度梯度减小，原子扩散将逐渐成为反应扩散的控制因素。

1.6 异相界面原子的溶解

固态情况下原子的溶解度习惯称为固溶度。对原子溶解度的研究，从 30 年代起就

已开始。Hume-Rothery 理论，提出了原子溶解的尺寸效应规则，之后的 Darken-gurry 理论、Chelikowsky 理论、张邦维理论等又对其进行了发展，加进了电子因素、电负性因素等^[14-15]。

1.6.1 Hume-Rothery 经验规则

(1) 尺寸效应规则：如果形成合金元素的原子半径之差超过 14%~15%，则固溶度极为有限。这一规则有时称为 15% 规则。

(2) 电负性效应规则：如果合金组元的负电性相差很大，例如当 Gordy 定义的负电性值相差 0.4 以上时，固溶度就极小。溶质与溶剂的电化学性质愈接近，则愈容易形成固溶体。否则，愈容易形成化合物。

(3) 相对价效应规则：两个给定元素的相互固溶度是与它们各自的原子价有关的，且高价元素在低价元素中的固溶度大于低价元素在低价元素中的固溶度。

(4) 价电子浓度因素：如果用价电子浓度表示合金的成分，那么 II B~VB 族溶质元素在 I B 族溶剂元素中的固溶度都相同，约为 $e/a=1.36$ ，而与具体的元素种类无关，这表明价电子浓度 e/a 是决定固溶度的一个重要因素。

(5) 两组元形成无限（或连续）固溶体的必要条件是它们具有相同的晶体结构。

在上述 5 条规则中，只有第 1, 2 条是普遍规则，其余 3 条都限于特定情况。

1.6.2 Darken-gurry 理论

基于 Hume-Rothery 第 1, 2 条规则，Darken-gurry 提出用作图法预计某溶质组元在给定的溶剂组元中的固溶度，这就是所谓 Darken-gurry 图。它是一个以 Goldschmid 原子半径为横坐标，以 Gordy 定义的负电性作为纵坐标的图形。

1.6.3 Chelikowsky 理论

Chelikowsky 用元素的电子化学势和电子密度分别作为纵横坐标，将各元素的坐标点标于该二维图形上，然后用椭圆将可溶区和不可溶区分开来预测固溶度。

1.6.4 张邦维理论

张邦维用键参数函数（键参数函数属于我们称之为的电子因素，不包括原子尺寸因素）和尺寸因素联合作图来研究二元合金固溶度的规律，得到了与实验复合很好的结果。

1.6.5 Alonso 理论

在 Chelikowsky 理论的基础上, Alonso 在描述合金固溶度时加进了很重要的原子尺寸因素, 这样就有了三个坐标, 为了构造二维图形, Alonso 将两个 Miedema 坐标 Φ^* 和 $n_{ws}^{\frac{1}{3}}$ 结合成为一个坐标, 这正好就是 Miedema 所提出的二元合金形成热。一种溶质在某种溶剂基体中的形成热可以由 Miedema 理论计算出来, 于是 Alonso 利用形成热和 Nigler-Size 半径 r_{ws} 分别作为横、纵坐标, 构造了二维固溶度图形。与 Chelikowsky 理论比较, 正确率有所提高, 是由于考虑了原子尺寸因素的缘故。

1.7 材料界面

本实验中需要获得材料的界面, 以研究各界面间扩散层的生成, 元素分布等。扩散偶的制作与烧结都是取得材料界面的过程, 这里有两种形成方法, 那就是液相凝固和固相扩散^[2]。对界面的研究很多, 侧重点各有不同, 依靠现实条件对扩散偶进行研究的方法一般包括: 微观组织的研究, 机械性能的研究, 元素分布的研究和相结构的研究。不同的研究内容需要用不同的研究方法。

(1) 液相凝固

液相凝固是材料成型工艺最常用的工艺方法, 金属被加热至熔点以上, 形成液态相, 然后随着温度降低, 液态逐渐转变为固态, 在此过程中发生一系列的组织转变。当两中不同的元素一起加热时, 在此过程中将发生扩散反应, 生成扩散溶解层, 形成界面。以本实验固-液扩散为例, 当熔点低的金属与熔点高的金属机械结合在一起, 然后加热, 熔点低的金属熔化成液态, 固态金属的原子就会进入液相中, 随着温度降低, 液相凝固, 这样在固液界面就形成了扩散溶解层。本实验主要通过此种方法获得界面。

(2) 固相扩散

固相扩散的界面获得方法, 和液相凝固方法类似, 先通过机械加工的方式使两金属机械结合, 然后加热, 但加热温度保持在所有金属中最低熔点金属的熔点温度之下, 依靠原子在界面处的扩散溶解, 也可以获得一定厚度的扩散溶解层。扩散层是异相原子相互作用的区域, 对扩散的观察研究, 可以揭示原子扩散的基本规律。

1.8 本文研究工作的意义

金属间化合物是金属材料研究的热点, 是寻找新的具有不同优良性能的材料的主要途径。金属间化合物具有的长程有序的超点阵结构, 金属键结合较强, 这种属性使金属间

化合物具备了具有特殊物理, 化学和力学性能的条件。近年来, 金属合金作为磁性材料, 纳米材料, 超导材料, 超高温材料, 超强度材料等被广泛研究。

1.8.1 锡合金材料的应用背景

锡很少以纯金属的形式被应用, 而主要以合金的形式出现, 历史上来看, 锡主要被用作镀锡板来使用, 镀锡是为了防腐, 这一块主要用于食品, 饮料和工业产品的包装; 随着现代电子工业的发展, 锡基合金焊料已经越来越多的受到关注, 此领域的锡的用量占到 30%-50%, 主要是用到锡的低熔点和粘结各种金属的能力强等特点, 随着技术的发展, 单位电子产品的用锡量在逐渐的减少, 而电子产品总量的增加, 使锡的消耗量还在不断的增加中; 在化学部门的应用也占了很大的比重, 主要用来做聚氯乙烯的热稳定剂, 做催化剂, 颜料阻燃剂, 和玻璃的导电镀层; 除此之外, 青铜, 轴承合金, 航空合金等都有对锡的应用。由此可见在机械, 医学, 镀层, 焊接领域, 锡合金材料都得到了广泛的应用^[16-21]。

(1) 机械领域的应用

轴承合金领域, 锡的应用主要是巴氏合金, 锡基巴氏合金是以 Sn 为基加入 Sb、Cu 等元素组成的合金。巴氏合金是一种软合金, 其摩擦系数小, 具有很好的顺应性以及嵌藏性, 合金的熔点一般在 240-360℃。这种合金的组织由软基体和硬质点所组成, 在轴承工作时, 基体中的硬质点可作为支承点, 承受摩擦, 而软的基体则保证轴承与轴颈有良好的配合性, 同时由于软基体磨损快, 构成许多微孔, 储存润滑油, 形成润滑油膜层, 以减少轴承与轴颈的磨损。

轴承轴瓦材料磨损后, 还可以用火焰喷涂巴氏合金丝材进行修复, 这种丝材制备的图层较致密, 修复后的轴承使用寿命长。其典型成分为: 3.5%Cu、7.5 %Sb、Sn 余量, 熔点在 354 ℃ 左右, 其典型组织是在软相 α 锡固溶体的基体上均匀分布着起抗磨作用的硬相质点 SnSb, 因此具有较好的耐磨性、磨合性和抗咬合性。

(2) 医学领域的应用

TiSn 合金在医学上主要用于仿生材料。锡晶体具有简立方结构, 这种结构可以促进 β 相的形成, 有利于形成纳米体微结构, 另外锡还有良好的生物相容性, 以及组织反应的抗腐性。在钛中掺杂 Sn 能更好地降低钛合金的杨氏模量。杨氏模量是表征在弹性限度内物质材料抗拉或抗压的物理量, 它是沿纵向的弹性模量, 降低钛合金的杨氏

模量,使其和人体骨骼的弹性和硬度相仿。对Ti基多组元合金的研究表明,合金中Sn量的增加会使树枝状结构的体积分数增加,从而进一步导致塑性应变量的增加,一定量的Sn分散在合金中还会降低Ti的溶解温度。

(3) 镀层

锡镀层的用锡量曾经是占锡总体利用量最大的一部分,主要用作材料防腐,在食品、饮料和产品包装方面应用最为广泛,同时,随着电镀技术的发展,锡基合金作为装饰性的镀层材料在建筑,居家,工艺品方面也得到了大量的应用。

纯锡镀层具有无毒,延展性好,耐蚀性,可焊性好,具有亮白色金属外观的特点,广泛应用于饮料,装运容器和食品包装方面。

Sn/Pb合金镀层由于具有良好的防蚀性、钎焊性以及熔点低、成本低等优点,广泛用作可焊性、自润滑性等功能性镀层,其中最大的应用是作为可焊性镀层。由于电子工业的发展,近年来电镀锡铅合金的应用年增长率约为7%-8%。

Sn/Ni合金镀层有以下特点:(1)镀层具有粉红色的幽雅色泽,且外观色泽随镀层中镍含量的增加,由青白色经粉红色向黑色变化;(2)具有优良的耐蚀性和抗变色性能;(3)有较好的硬度和耐磨性。镀层结晶致密、硬度高(650~700 HV),介于镍镀层和铬镀层之间,耐磨性能好;(4)内应力小。镀层不会出现裂纹、剥落等现象,但镀层略有脆性,镀后不易加工;(5)镀层具有非磁性和可焊性;(6)金相结构稳定。目前这种镀层除了应用于装饰性代铬镀层外,在电子、电器产品、精密机械、光学仪器、照相器材及化学器具等都得到了广泛的应用。

锡钴合金镀层在一定组成范围内时,表面外观色泽与铬镀层非常相似,通常用作代铬镀层使用。铬镀层具有良好的耐蚀性和耐磨性,常被用作装饰性电镀的外层镀层,但镀铬液污染严重,分散及覆盖能力差,阴极效率低,因此不仅生产效率低,而且复杂件的电镀及小零件的滚镀都很困难。用覆盖能力较好的锡钴合金电镀工艺代替镀铬工艺,能大大提高产品的合格率,小零件的滚镀也容易实现。此外,锡钴合金镀层内应力小,适于作塑料制品的表面镀层。其应用范围在逐渐扩大。锡钴合金镀层硬度和耐磨性较差,不宜作耐磨镀层。镀层抗变色能力也较差,镀后要进行钝化处理。

锡合金镀层正朝着防腐蚀性和抗氧化性强,焊接性好的方向发展,同时在美观性和实用性方面也取得了很好的成果,电镀工艺技术也越来越成熟。

(4) 钎焊领域的锡合金

传统的钎焊钎料用的是锡铅合金，这种钎料已经广泛应用于设备以及电子产品领域，但是，众所周知，元素铅是重金属，对人体和环境都有极大的危害，全世界都在限制铅的生产销售。

所以对钎料的研究投向了无铅焊料，研究主要集中在 Sn/Ag、Sn/Bi、Sn/Zn、Sn/In 等二元或三元无铅钎料体系。根据对焊接质量不同的要求，可以选择不同的钎料，以上各钎料体系在只考虑可焊性时，均可代替锡铅焊料，但对产品工艺的要求不同，在开发无铅焊料时要遵循几个基本的要求，比如，无毒；焊接性能要和锡铅焊料相当或者更好；要具有良好的物理性能，湿润性，抗腐蚀性，且易于加工成型。在此条件下，还要考虑经济成本。

国内外对无铅焊料的研究主要集中在 Sn/Ag 钎料上，此种焊料焊接性好，力学性能好，热抗疲劳性高，同时通过添加其他辅料元素如 Bi、In、Cu 等来获得综合性能较好的焊料。在价格上，Sn-Ag 钎料是 Sn-Pb 钎料的 3 倍；

Sn/Bi 系无铅焊料是以 Sn 为基，Bi 作为合金成分加入，随着 Bi 含量的增加，钎料的熔点逐渐降低，湿润性和抗拉强度也随之得到改善。

共晶 Sn/Zn 系合金的熔点是 198℃，与 SnPb 合金的熔点很接近，是锡铅合金的理想替代品之一。与 Sn/Pb, Sn/Zn 具有机械性能更好，缺点是它易氧化、易腐蚀，随着钎焊工艺的改进和无氧条件下焊接技术的发展，Sn/Zn 钎料的浮渣和润湿性能等问题已不再是一个瓶颈问题。

锡基无铅焊料的研究还在不断的完善当中，迄今为止，还找不到一种无铅焊料能完全替代 Sn/Pb 钎料，无铅焊料必定朝着多元化方向发展。

锡基材料的应用具有广阔的空间，而锡作为合金添加元素以改善合金性能的研究也比较多。对锡合金的研究也比较细化，不同应用的锡合金有不同的研究方法和侧重点。

1.8.2 本论文的基本思路

根据 Sn 基二元合金的相图及其应用背景，选择 Ni/Sn 体系和 Ti/Sn 合金体系的界面作为实验研究对象。

本论文的基本思路和逻辑结构是：在简单叙述相关的研究现状和基础理论后，给出 Ni/Sn 体系、Ti/Sn 体系扩散偶的实验方法和工艺条件，结合扩散偶界面区域获得的扩散

层图片对各体系的界面特征进行分析,分别讨论热处理温度和保温时间对界面区域扩散层的影响,并通过电子探针分析技术获得扩散层内部分层成分情况。结合相关理论,推测扩散层中可能的生成相及析出顺序。

第二章 实验材料和研究方法

2.1 实验材料

实验采用的镍块，钛块和锡粒都是高纯度的工业材料，采用手工的方法将镍板，钛板加工成尺寸合适的形状，并采用“坩锅法”制备 Ni-Sn 和 Ti-Sn 扩散偶，实验材料的主要成分和性质列举如下：

表 2-1 实验材料的化学成分及主要性质^[3]

材料	Ti	Fe	Sn	Cu	O ₂	Ni	Pb	其它
镍	—	—	—	—	0.005	99.9	—	0.005
钛	—	—	—	—	0.005	—	—	0.005
锡	—	0.005	99.9	0.002	—	—	—	0.003

续表 2-1 (1)

材料	熔点/℃	密度 /g·cm ⁻³	比热容（室温） /J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	热导率 /W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	抗拉强度 /MPa	屈服强 度/MPa	弹性模 量/GPa
镍	1455	8.84	471	82.90	317	59	207
钛	1677	4.50	520	13.80	483	354	108
锡	232	7.28	205	62	15~17	12	44.3

续表 2-1 (2)

材料	热膨胀系数 /10 ⁻⁶ ·K ⁻¹	原子量	原子半径 /10 ⁻¹⁰ m	晶格类型	晶格常数 /10 ⁻¹⁰ m
镍	13.3	58.71	1.243	面心立方	a=3.5167 a=b=2.9500
钛	8.2	47.88	1.320	密排六方（低温） 体心立方（高温）	c=4.6860（密排） a=3.2730
锡	13	118.71	1.41	正方晶系	a=b=5.8318 c=3.1819

2.2 实验设备、工艺及方案

2.2.1 实验设备

本实验中涉及实验制备，扩散烧结，界面处理等工艺程序，用到的主要设备包括：

- (1) 扩散偶制作设备：小台钳，钢锯，锤子，锉刀，DRILLING MACHINE 钻机，

粉末压片机。

(2) 扩散偶烧结设备：SK2-4-12 管式电阻炉。其中 SK2-4-12 管式电阻炉外壳用薄钢板卷成圆筒焊接而成，它安置于薄钢板制成的底座上，管型炉膛由碳化硅制成，炉膛外表面镶嵌有螺旋型的单丝槽，加热元件采用铁铬铝合金丝穿绕于槽内，炉膛与外壳之间用泡沫砖，硅石粉石棉填充构成保温层，炉膛两端用炉口砖固定于炉盖上，在炉体两端炉口处，装有炉口堵头及热电偶堵头，热电偶从热电偶堵头插入炉膛中。

表 2-2 SK2-4-12 管式电阻炉的参数

额定功率/KW	工作电压/V	额定温度/°C	相数	空炉升温时间/min
4	220	1200	1	≤60
表 2-2 续				
外形尺寸/mm	炉膛直径/mm	炉膛长度/mm	空炉损耗功率/KW	重量/Kg
1140×360×480	60	1000	≤1.5	62

(3) 界面处理设备：

200mm 台式砂轮机，利用台式砂轮机可以将烧结试样进行粗磨，为水磨打基础。

YM-2A 型金相试样预磨机，金相砂纸；PG-2C 型金相试样抛光机，粒度 3.5 号金
刚石研磨膏；

(4) 观察设备：XJZ-6 型金相光学显微镜(拥有 DP130 彩色数码采集镜头)和电子
探针显微分析仪；

(5) 照相设备：XJZ-6 型光学金相显微镜和 XJG-15 卧式金相显微分析系统。

(6) 成分分析设备：电子探针分析仪。

2.2.2 扩散偶的制备

扩散偶的只被采用“坩锅法”，坩锅法是根据材料的熔点不同，将熔点较高的材料做基体，熔点较低的材料做填料，利用粉末压片机的机械力将填料压入基体的扩散偶制备方法。如图 2-1 所示：

Ni-Sn 和 Ti-Sn 扩散偶都采用相同的方法制备，分别以 Ni、Ti 为基，Sn 为填料制作，以 Ni-Sn 扩散偶的制作为例说明制作过程。

(1) 制作基体

制作基体，首先要下料，利用手锯在 Ni 板上锯下 12mm×12mm×10mm 体积的镍块，

这个过程需要一定工作技巧，选择平整而稳定的工作台并将小台钳固定在工作台上，用小台钳的虎口将镍板稳定在上面。用手锯工作时，应尽量保持锯条和镍板的切面保持平行，以节省体力，还可以为下步工艺操作的打下一个良好的基础。

制作基体的第二步是给锯下的基体进行打孔操作，打孔是在钻机上进行的，将镍块平放在钻机的工作平台上并夹紧，一定要保证镍块的平整，选择尺寸为 $\Phi 4.7\text{mm}$ 的钻头打孔，但不要打穿镍块，还要保证孔有一定的深度，以方便填料充分，如图 2-1 所示，制成坩锅式的样式。由于在打孔过程中钻头的高速运转，产生大量热量对镍孔洞的内表面有一定的氧化作用，在打好孔后，要用打磨工具将孔洞内表面的氧化层除去，以防影响实验结果。

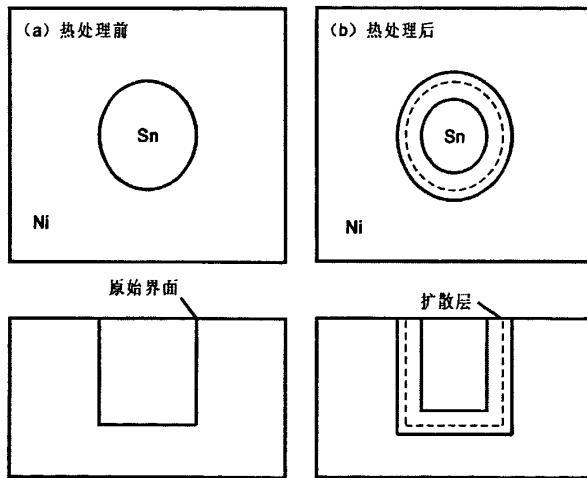


图 2-1 “坩锅法”扩散偶制备示意图及烧后示意图

(2) 填料

制作扩散偶的 Sn，是选用高纯度的锡粒，硬度非常低，容易变形，这是对填料工作有利的，但同时，锡粒的形状不规则，这就很难保证锡与镍孔的内表面充分接触。为了达到最佳效果，我们对镍孔首先进行预填料，进行手工压进，然后我们选用 769YP-40C 粉末压片机将锡粒压进镍孔内，并多压进几次，达到填料充分的目的。

2.2.3 扩散工艺的制定

将制备好的扩散偶放到 SK2-4-12 管式电阻炉中进行烧结，通过改变保温时间和保温温度来研究扩散工艺对扩散溶解层的影响，对扩散工艺进行多次重复试验，以保证实验结果的准确度和精确性。实验的扩散工艺如表 2-3 所示：

表 2-3 实验样品的扩散工艺

试样类型	保温温度 /°C	保温时间 /min
Ni-Sn 扩散偶	600、650	30, 60, 120, 240
	700、750	10, 30, 60, 120, 240
	800、850	5, 10, 30, 60, 120, 240
	900	5, 10, 30, 60, 120
Ti-Sn 扩散偶	600、650	30, 60, 120, 240
	700、750	10, 30, 60, 120, 240
	800、850	5, 10, 30, 60, 120, 240
	900	5, 10, 30, 60, 120

2.3 界面反应的组织观察

光学显微镜和扫描电镜是材料研究中用于观察试样显微组织的主要工具。光学显微镜是本课题研究过程中最基本的观察工具。试样经过扩散处理，界面会发生一定的反应变化，宏观上表现为初始界面附近生成新的物质。利用光学显微镜和彩色金相，观察试样扩散处理前后界面附近区域的变化，为扩散过程中界面的迁移、界面形貌以及扩散溶解层特征的描述提供最直接的证据。此外，对个别样品辅以扫描电子显微镜进行观察研究。

2.3.1 金相试样的制备

试样扩散处理后从炉中取出进行金相试样的磨制，具体过程如下：

(1) 镶样

由于所得烧结样品较薄，不便于磨制，因此需要镶样。首先将烧结好的试样正面向下平放在镶样机下模上，再加入胶木粉，盖上上模，盖上顶盖，旋转转盘使压紧，打开电源加热，到达设置温度时开始计时，20 分钟后关闭电源取出试样，镶样完成。

(2) 粗磨

首先将扩散都沿横截面用手锯切开，然后使用 $\Phi 200$ 台式砂轮 (转速 2800 转/分) 对试样进行粗磨。试样保温扩散过程中表面不可避免的要形成较厚的一层氧化物膜。利用砂轮对试样表面进行粗磨可以有效去除这层氧化皮，露出鲜活的基体。

(3) 水磨

试样经砂轮打磨后，再在水磨机上预磨。所用水磨机是型号为 YM-2A 型，直径 $\Phi 220$

的台式金相试样预磨机（磨盘直径 $\Phi 250$ ，转速 400 转/分，砂纸直径 $\Phi 230$ ，转速 500 转/分）。试样经水磨机预磨后，再依次经过 180 号、320 号、600 号、1000 号和 2000 号不同粒度的水磨砂纸磨制，最后获得表面较平滑的试样。

(4) 抛光

试样经过粗磨、水磨，最后在 PG-2C 型金相试样抛光机（抛光盘直径 $\Phi 220$ ，转速 900 转/分，电动机 0.18KW-380V-50HZ）上，使用 3.5 号金刚石研磨膏作为抛光剂进行抛光后获得所需的金相试样。

2.3.2 金相试样的编号

由于扩散偶数量较大，不同扩散偶有不同的扩散参数，为了方便叙述和管理，应该对扩散偶进行编号。编号形式如图 2-2 所示，编号形式中最后一个参数是预留的，可以不写，也可以做简单标记时使用，以方便管理。例如 Ni-Sn 800 $^{\circ}$ C-60min，表示 Ni-Sn 扩散偶，保温温度为 800 $^{\circ}$ C，保温时间为 60min 的试样。

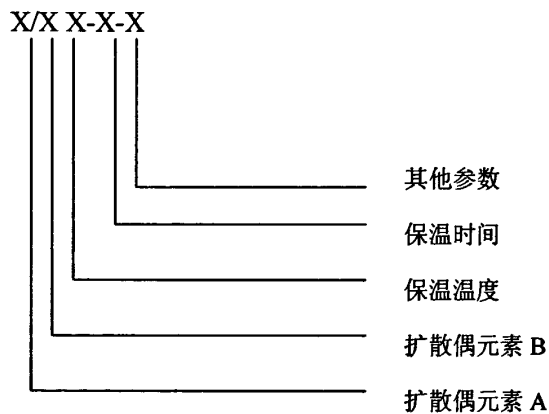


图 2-2 样品的编号形式

2.4 界面反应的表征

试样经过扩散热处理，两种不同元素之间的界面上发生了一定的反应变化，生成了不同的金属间化合物或者金属固溶体，不管是界面区域的微观组织，还是扩散层上出现的新相之间的分层，都是不同的，可以通过光学显微镜和电子探针技术进行分析。

通过光学显微镜可以观察热处理前后界面处生成物的分布以及界面迁移情况，对界面分布和迁移情况进行记录。同时对部分试样利用电子探针技术进行分析，可以对扩散

反应产物进行定量分析；结合得到的扫描照片与光学显微照片，可以对扩散层在不同的保温温度和保温时间下产生新相和发生迁移的情况进行推断，对界面形貌和扩散溶解层特征进行详细分析提供充分的材料。

第三章 Ni/Sn 固液扩散偶相界面的实验研究

3.1 Ni/Sn 合金的相关知识

3.1.1 Ni 与 Sn 的性质

镍: 化学符号为 Ni, 具有面心立方晶格结构, 每个晶胞有 4 个原子, 原子量是 58.69, 无同素异构转变, 密度是 $(8.7-7.84) \times 10^3 \text{kg/m}^3$, 熔点为 1455°C , 沸点为 3080°C 。

镍的强度为 400-500MPa, 塑性大于 50%, 适用于各种冷热加工, 化学性能稳定, 在 500°C 以下几乎不会被氧化, 常温下也不受潮气、水以及某些盐类水溶液的作用, 是具有铁磁性的金属元素, 它能够高度磨光和抗腐蚀。主要用于合金(如镍钢和镍银)及用作催化剂(如拉内镍, 尤指用作氢化的催化剂), 可用来制造货币等, 镀在其他金属上可以防止生锈。

锡: 化学符号为 Sn, 是正方晶格结构, 原子量为 118.71, 锡有 14 种同位素, 其中 10 种是稳定同位素, 分别是: 锡 112、114、115、116、117、118、119、120、122、124。

金属锡柔软, 用小刀就可以将锡切开, 熔点 231.89°C , 沸点 2260°C 。有三种同素异形体: 白锡为四方晶系, 密度 $7.28 \times 10^3 \text{kg/m}^3$; 延展性好; 灰锡为金刚石形立方晶系, 密度 $5.75 \times 10^3 \text{kg/m}^3$; 脆锡为正交晶系, 密度 $6.54 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 。锡的化学性质非常稳定, 在常温下不易氧化, 所以能在常温下保持闪亮的光泽。延展性好, 可以制成锡箔, 没有毒性, 所以可以用来包装糖果等。但如果温度下降到 -13.2°C , 它就会变成松散的粉末, 而超过 161°C , 它又会变成具有斜方晶系的晶体结构的斜方锡。

3.1.2 Ni/Sn 相图分析

图 3-1 是 Ni/Sn 二元相图, 从合金相图上我们可以看到, Ni/Sn 扩散偶在 SK2 管式电阻炉中经过加热, 会发生一系列复杂的反应, 生成 Ni_3Sn_4 、 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 等 Ni/Sn 系的金属间化合物, 由烧结温度, 烧结时间的不同生成不同的化合物, 理论上这些物质都可以生成, 但在实际实验中, 由于实验条件的限制, 可能只出现部分相。

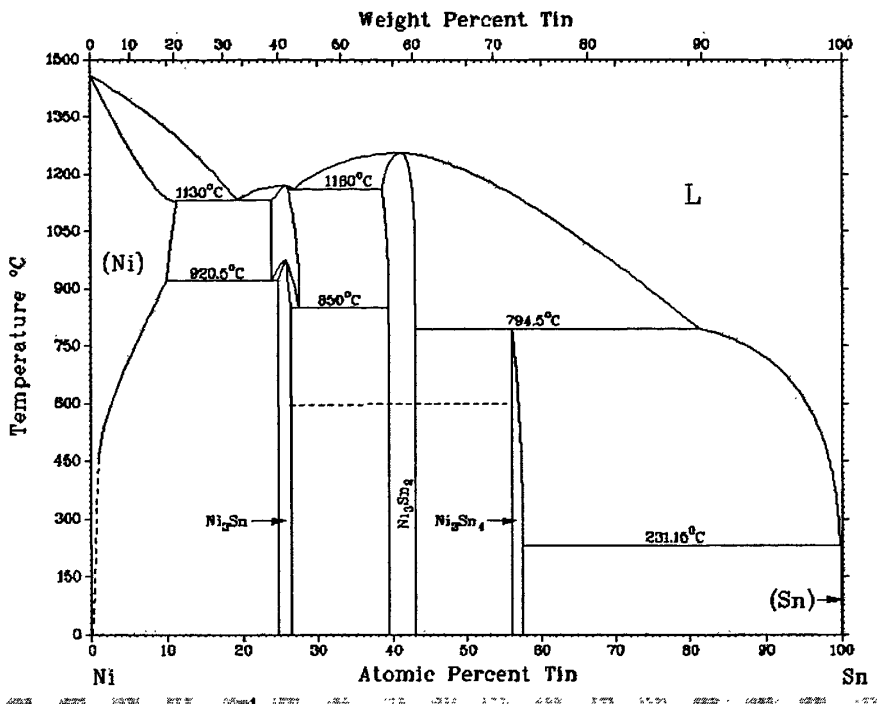


图 3-1 Ni/Sn 二元合金相图^[45]

在低温下,当 Sn 的含量在 23.3at%-25.6at%之间时,镍锡合金都可以以中间相 Ni₃Sn 的形式出现, Ni₃Sn 具有类似 Mg₃Cd 的晶体结构,并在高温 977°C, Sn 的溶解度为 25%时, Ni₃Sn 的晶体结构转变为六方结构。在高温下, Ni₃Sn 中, Sn 的含量在 22.9at%-26.8at%之间。

在 600°C 以下低温状态下, Ni₃Sn₄ 相中, Sn 的含量为 55.5at%-57at%, 当温度升高到 795°C 时, Sn 的溶解度将会不会超过到 55.5at%, 而且在 Ni₃Sn₄ 相中 Ni 在溶解在 Sn 中的量不会超过 0.005at%。电镀镍锡合金, Ni 在 Sn 中的溶解度范围在 47.9at%-51.2at%, 这时的晶体结构为六方晶胞。当温度超过 350°C 时,这种晶胞会分解成 Ni₃Sn₄ 和 Ni₃Sn₂ 的平衡相。

表 3-1 反应中的特殊点

反应	Sn 的含量 /at%	温度 /°C	反应类 型
$L \leftrightarrow (Ni) + Ni_3 Sn$ (HT)	10.6—23	1130	共晶反应
$L \leftrightarrow Ni_3 Sn$ (HT) + $Ni_3 Sn_2$ (HT)	25.4—37.9	1160	共晶反应
$Ni_3 Sn$ (HT) \leftrightarrow (Ni) + $Ni_3 Sn$ (LT)	9.5—24.1	920.5	共析反应
$Ni_3 Sn$ (HT) \leftrightarrow $Ni_3 Sn$ (LT) + $Ni_3 Sn_2$ (HT)	26—38.8	850	共析反应
$Ni_3 Sn_2$ (HT) + L \leftrightarrow $Ni_3 Sn_4$	42.5—81	794.5	包晶反应
$L \leftrightarrow$ (Sn) + $Ni_3 Sn_4$	57-100	231.15	共晶反应
$Ni_3 Sn$ (HT) \leftrightarrow $Ni_3 Sn$ (LT)	25	977	同素异形 转变

(注：表中 LT 和 HT 分别表示化合物或者纯金属的低温形态和高温形态，即 α 和 β 形态)

相关研究表明，在低速加热的情况下（温度每分钟上升 10 度，每上升 50 度加热停止 30 分钟。），就可以形成 $Ni_3 Sn_4$ 和 $Ni_3 Sn_2$ 的平衡相，当快速加热时，这种平衡相的形成就会被抑制，而迅速转变成具有 $Ni_3 Sn_2$ 结构的饱和阶段，当超过 400°C 时，就形成了稳定的 $Ni_3 Sn_2$ 相。利用快速冷却的手段，可以让 Ni 在 Sn 的溶解度高达 16.8at%。

3.1.3 Ni/Sn 合金研究现状

镍锡合金作为镀层材料，引线框架材料，阴极活性材料和半导体制冷器材料广泛应用于石油管道防腐，电子电器工业，国防化工工业等领域。

镍锡合金作为锂电池非碳类负极材料，受到了广泛的关注，董全峰等人用不同方法制备了镍锡的非晶态合金和晶态合金，观察其组织形貌和晶体结构，对比其电化学性能，研究发现晶态合金 $Ni_3 Sn$ 具有稳定的晶体结构，具有良好的电循环功能。

纳米粒子是现代材料学研究的热点之一，Ni/Sn 系合金纳米粒子由于其独特的理化性能，受到研究者的热捧。研究发现，纳米粒子具有比纳米粉末更强的催化性能。雷军鹏等人采用直流电弧法制备 Ni/Sn 纳米粒子，研究其成分，结构，形貌以及热稳定性。实验证明，金属间化合物 $Ni_3 Sn_4$ 的存在提高了 Ni/Sn 纳米粒子的热稳定性。

镍锡合金具有美观的光泽，还具有优良的耐磨性和耐腐蚀性，可以用来做电器，仪表，机械，石油管道的镀层。研究表明，在 Sn 含量不高时，镀层组织是由亚稳相 NiSn 和 α Ni 组成，其结构为非晶和部分微晶，只有当 Sn 含量较高时才会产生稳定的 Ni_3Sn_4 相和 β Sn。

对 Ni/Sn 之间扩散的研究较少，何艳玲等研究了在低温状态下，镍粉和锡粉通过粉末冶金的方式烧结，形成的金属间化合物过程，结构特征，以及烧结体性能特点。

3.2 Ni/Sn 固液扩散偶界面特征

实验采用不同温度，从 600℃到 900℃，以 50℃为梯度逐渐增加，根据实际反应情况，在时间段选择上，低温时选择 30min-120min 之间的不同时间段，时间尽量选择完整些，高温时选择 5min-60min 之间的不同时间段。取得扩散实验，经粗磨，水磨，抛光等一系列处理后，利用光学显微镜获取可以反映扩散偶扩散区域形貌的金相照片，来说明金相区域的界面特征。固定温度、保温时间这两个参数中的一个，分析另一参数对扩散反应的影响。最后利用电子探针技术，对各层成分进行分析。

3.2.1 热处理温度对 Ni/Sn 扩散层界面特征的影响

热处理温度对扩散反应的影响是十分明显的，温度越高，原子热运动的程度越激烈，根据扩散反应微观机制，温度可以明显增加原子的能量，当原子具有了突破原子势垒的能量，就可以发生扩散现象。

图 3-2 是未经过处理和在不同温度下保温 60min 的 Ni/Sn 合金金相图片，是在金相显微镜下放大 400 倍时获取的。

未经过热处理的 Ni/Sn 扩散偶是机械结合，两元素之间没有发生明显的扩散现象。当进行热处理后，两元素间发生冶金反应，生成二元合金，有机械结合转变成冶金结合，生成扩散层，而且随着保温温度的升高，扩散层的厚度随之增加。

图 3-2 (a) 是未经热处理的扩散偶镍基。由于是采用坩锅式扩散偶，而且是将锡粒利用压片机压进镍孔，压入后的锡呈片层状，层与层之间为机械结合，且结合力较小，当对扩散偶进行打磨处理时，层状锡会从锡孔中脱离，所以通过金相显微镜拍下的图片中没有锡。但通过对镍孔观察可以看到，经过抛光的镍表面光滑，没有划痕，镍孔周围没有形成反应层。

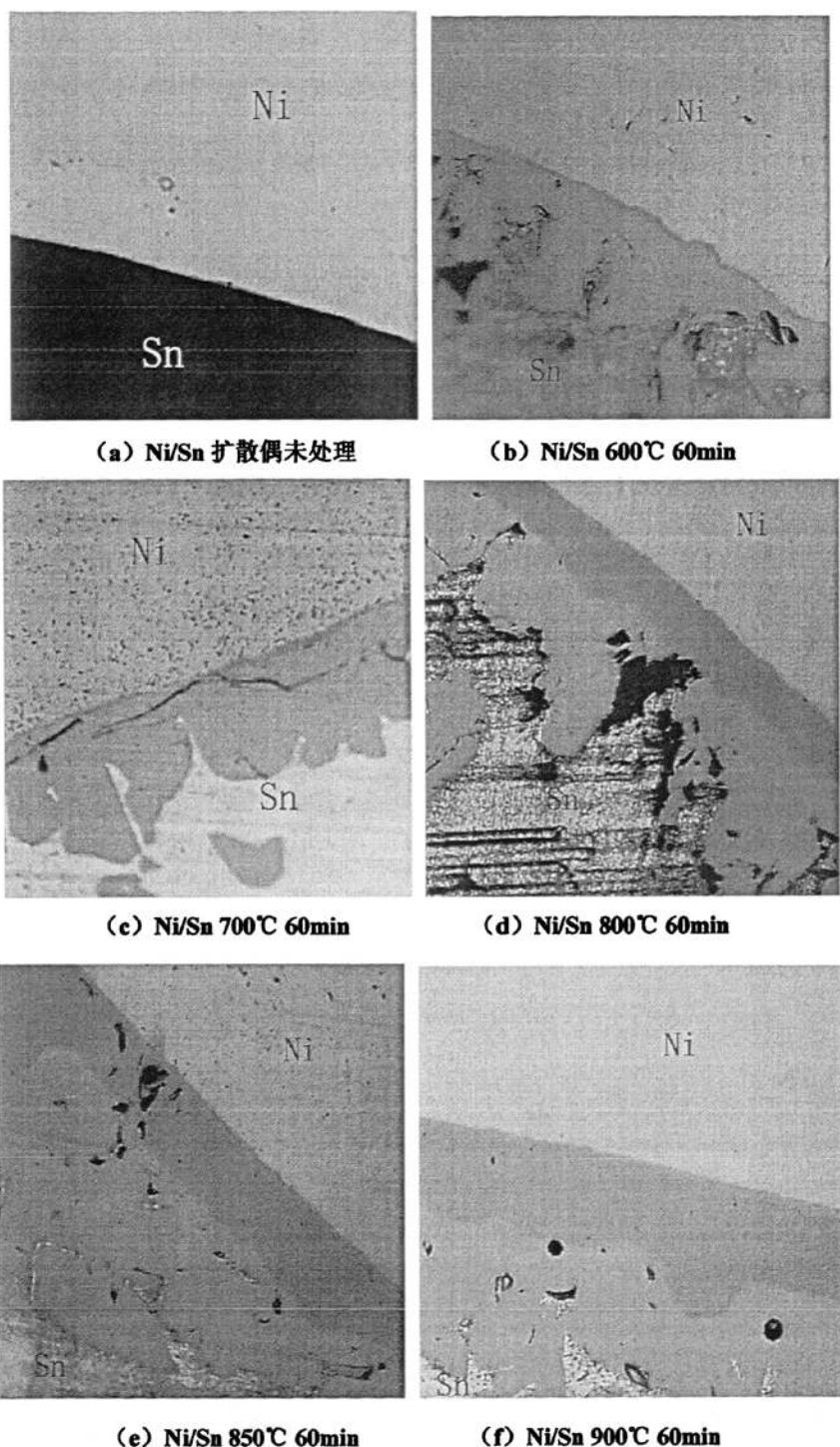


图 3-2 Ni/Sn 扩散偶未处理与不同热处理温度下金相图

经过热处理，在 600°C 时，镍锡扩散偶界面处形成两层扩散层，其中在锡侧的扩散层较厚，以扇状深入到锡中，在镍侧的扩散层较薄，颜色相对较深，沿镍界面均匀分布；在锡表面有不均匀的凹坑，应该是锡与电阻炉中的氧气发生氧化反应，生成锡的氧化物。

当温度上升到 700℃时,通过金相照片可以看到,镍锡之间的反应扩散层仍为两层,靠锡一侧的扩散层厚度较大且不规则,靠镍一侧的扩散层薄但较规则,在两扩散层之间有裂纹出现,可能是在冷却过程中,由于两扩散层化合物的膨胀系数不同,而产生的裂纹,较厚的扩散层相比 600℃时的形状更加圆滑,而且在远离扩散界面的锡内部也产生了相同的生成物。在 800℃,镍锡之间生成了三个扩散层,而且扩散层的厚度明显增加,在锡侧的扩散层继续向锡内部延伸,分散在锡内也有不同的扩散物出现,靠近镍侧的两个反应层较规则,厚度上比较均匀,图片上出现的黑色物质应该是锡的氧化产物。

当温度达到 850℃时,靠近锡侧的扩散层厚度继续向锡延伸,形状已经比较完整,不再以扇状的形式伸入,在锡内部的化合物也逐渐聚集,生成团状物质,在镍侧扩散层中有黑色孔隙,这是因为在将锡粒压入镍孔时,没有完全压实而留下的空隙,在空隙中的氧与金属反应,生成黑色氧化物。900℃时,三个扩散层通过金相图片已经非常明显,且形状和 850℃时类似,厚度显著增加。

表 3-2 不同处理温度下保温 60min 的扩散层厚度

热处理温度/℃	实际测量厚度/ μm	平均厚度/ μm
600	9.5	8.93
	8.8	
	8.5	
650	16.0	14.17
	12.0	
	14.5	
700	19.7	19.43
	20.1	
	18.5	
750	29.5	30.53
	30.8	
	31.3	
800	59.3	64.3
	68.5	
	65.0	
850	95.0	94.8
	98.0	
	91.3	
900	124.8	129.6
	143.0	
	121.0	

综上所述,温度对扩散的影响是显著的,通过金相照片我们也可以看到,在其他条

件都相同的前提下，扩散温度越高生成扩散层的越理想，厚度随着温度的升高明显增厚。热处理有助于原子突破原子势垒发生迁移，发生扩散现象。

对扩散层厚度进行测量，由于靠近锡侧的扩散层极不规则，而且在锡的内部也析出了镍锡的合金，为了使数据更加精确，在研究扩散层厚度随温度变化情况时，测量进行简化，只测量靠近镍侧的规则扩散层厚度。且选择不同位置，进行多次测量，求平均值。将数值列入表 3-2。

图 3-3 是根据表 3-2 提供的数据绘制的保温温度与扩散层厚度的变化曲线图，从图上可以看出保温温度对扩散反应的影响，在 750℃以下，扩散层厚度的增加是比较平缓的，随着温度的升高，曲线的斜率急剧增大，扩散层的厚度增加非常显著。这是因为扩散温度增加了原子激活能，使热运动加剧，有助于原子突破势垒，发生迁移。

我们知道，扩散程度的强弱可以用扩散系数来表示，根据 Arrhenius 方程扩散系数公式： $D = D_0 e^{-Q/RT}$ 。式中 Q 和 D_0 都是与温度无关的，R 为气体常数，可见扩散系数 D 与温度 T 成指数关系。从图中我们可以看出，扩散层厚度急速增大的转变点可能在 750℃到 800℃之间。

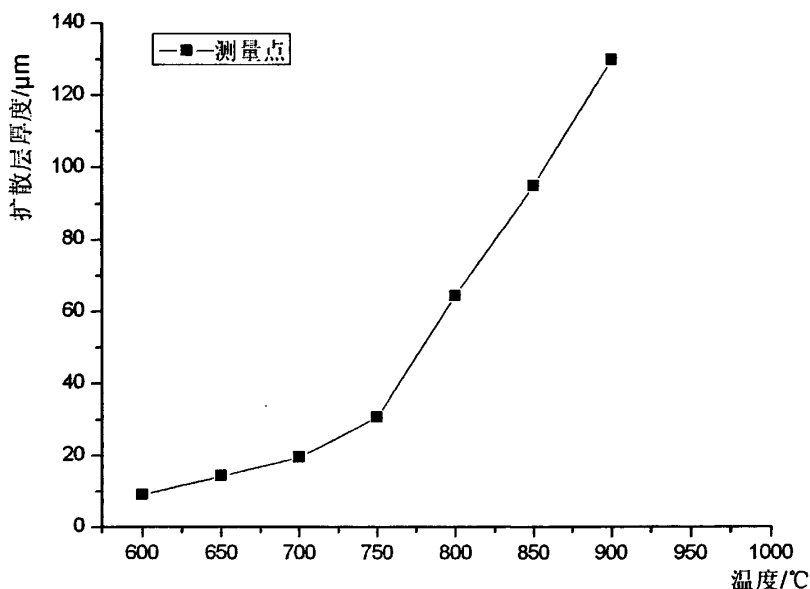


图 3-3 反应温度与扩散层厚度的关系

3.2.2 保温时间对 Ni/Sn 扩散层界面特征的影响

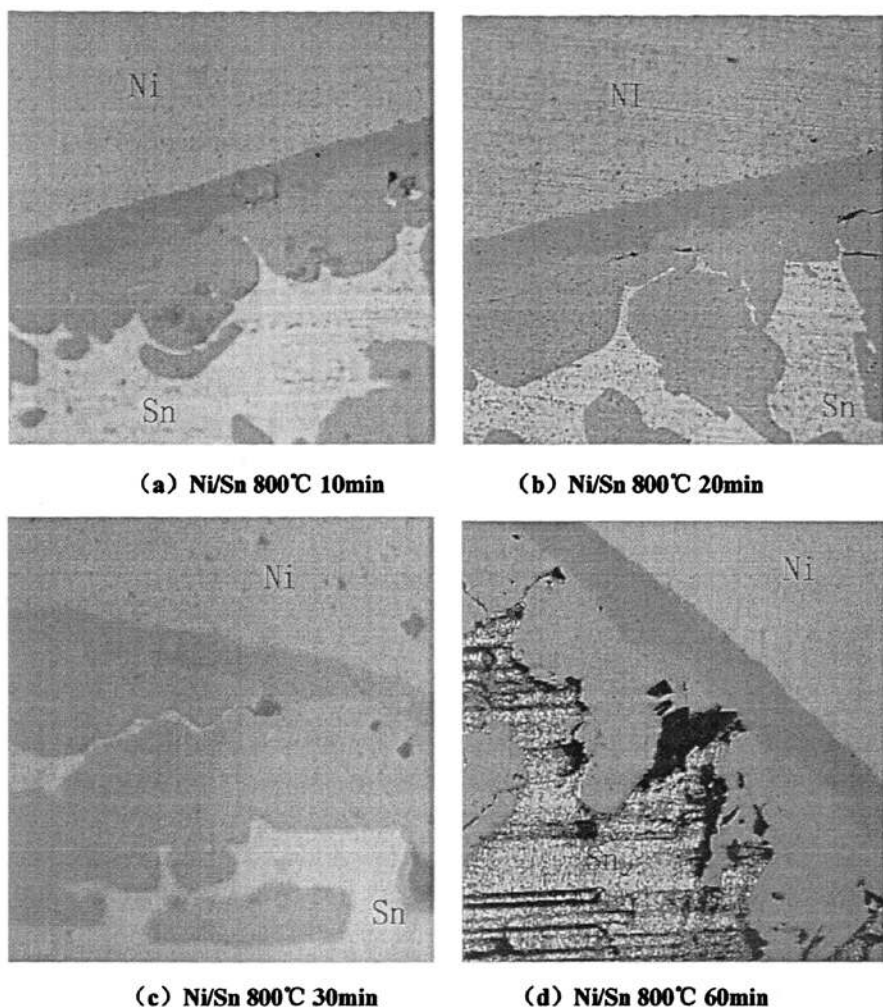


图 3-4 800°C，不同保温时间的 Ni/Sn 金相图片

保温时间也是对扩散层厚度有重要影响的一个参数，图 3-4 是在 800°C 下，不同保温时间的金相图片，放大倍数为 400 倍。从图 3-4 (a) 我们可以看到，在 800°C，扩散层数为三层，靠近锡侧的扩散层较不规则，以扇形向锡中延伸，而且在远离扩散界面的锡的内部，也产生了反应生成物，生成物形状为团簇状，较分散；当时间延长到 20 分钟时，扩散层厚度增加明显，靠近锡侧的扩散层仍以不规则的扇状向锡内部延伸，在此扩散层与镍侧扩散层之间产生了裂纹，应该是在冷却过程中，锡侧扩散层凝固时产生拉应力所致，原先分散在锡内部团簇状的生成物，发生聚集，逐渐长大。

保温 30 分钟的金相图片显示，靠近锡侧的扩散层的更加均匀，通过颜色判断，扩散层保持为三层，而且此时的厚度与保温 20 分钟的金相相比没有发生很大的变化，扩

散层更加平缓，呈规则的圆弧状。保温时间增加到 60 分钟时，锡的消耗量明显增加，以至于在锡侧出现了不平整的凹坑，出现的黑色物质应该为锡的氧化物。

为了更好分析保温时间对扩散层厚度的影响，对不同保温时间下形成的扩散层进行测量，为了得到较精确的数据，在不影响正确反映扩散趋势的前提下，对测量方法进行简化，仍然以靠近镍侧的规则扩散层为测量对象。

图 3-5 是根据表 3-3 提供的数据测绘出的保温时间与扩散层厚度关系的曲线。从曲线上可以看出，扩散层厚度随保温时间的增加而增加，在保温时间 30℃之前，扩散层的厚度随保温时间的增加的较明显，而后期保温时间对厚度的影响并不大。

研究表明，界面上扩散层厚度与时间的关系可以写成下列方程式，即

$$\delta^n = K(t - t_0) \tag{3-1}$$

式中： δ 为金属间化合物相的厚度； K 为成长速度； t_0 为潜伏期时间，对于大多数金属间化合物，式中的 n 值通常取 2。

按照式 (3-1)，扩散厚度应该与保温时间成抛物线关系，但实际情况并非如此，在反应初期，界面处的两组元原子浓度相差较大，这时的扩散按线性规律增长，当扩散层厚度增加到一定程度时，扩散才呈现抛物线规律。

表 3-3 800℃不同保温时间条件下的 Ni/Sn 扩散层厚度

保温时间/min	实际测量厚度/ μm	测量平均厚度值/ μm
10	27.50	30.75
	29.75	
	35.00	
20	53.50	45.58
	39.50	
	43.75	
30	58.25	54.08
	49.50	
	54.50	
60	59.30	64.30
	68.50	
	65.00	

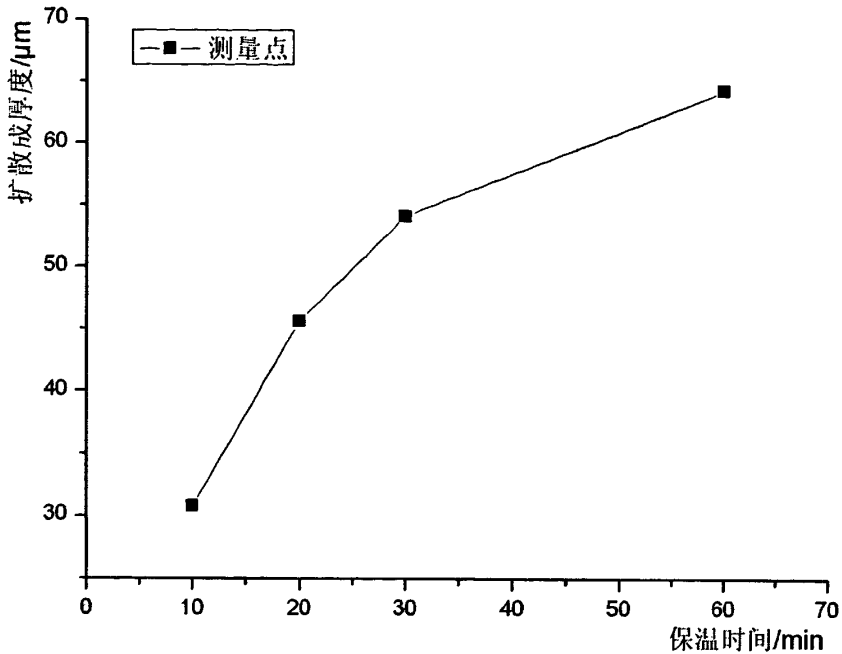


图 3-5 800°C，不同保温时间与扩散层厚度的关系

3.2.3 不同温度下保温 120min 时 Ni/Sn 扩散特征

为了增加对比性，更全面观察金相组织生成情况，现在选一组扩散偶，保温时间为 120min，金相显微镜的扩大倍数选择 100 倍，得到图 3-6。

在低倍金相显微镜下，可以看到，600°C，保温 120min 的金相，在锡内部有条形和块形的烧结析出物，通过观察此析出物应该是和界面处锡侧扩散层含有相同的成分（图 3-6 (a)），而电子探针分析技术也证明了此点。黑色裂纹应该是压片时，压入的氧气与锡发生反应，生成氧化物。镍侧扩散层较薄，在低倍显微镜下不易观察到，但通过高倍金相观察，此处也应该有两个扩散层。温度上升到 650°C（图 3-6 (b)），可以看到，明显的两个扩散层，靠近锡侧的扩散层不均匀生长，呈扇状或条状，在锡内部条状析出物逐渐长大，而且数量也在增多。温度升高到 750°C 时，锡内部的条状析出物，已经出现聚集成簇，黑色物质应为锡的氧化产物，扩散层厚度明显增加，沿镍侧有均匀扩散层，且此扩散层在 850°C 时已经显著增厚，在锡内部的条状物质不断增长增粗，扩散层数增加为 3 层。

此组相图，相比前两组相图，增加了保温时间，减少了观察倍数，使得扩散层生成情况，以及内部析出物的成长情况更加清楚。通过金相图片可以看出，在固液反应条件下，镍原子深入到锡的内部，同锡发生扩散反应，生成镍锡合金，这种合金以条状的形

式出现，并且随保温温度的增加，保温时间的延长可以不断的生长。扩散层数随保温时间和温度的增加而增长。但通过观察可以推测，扩散层数最多为三层。

根据以上分析可以知道，热处理温度是影响扩散层厚度的主要因素，保温时间也对扩散具有重要影响。

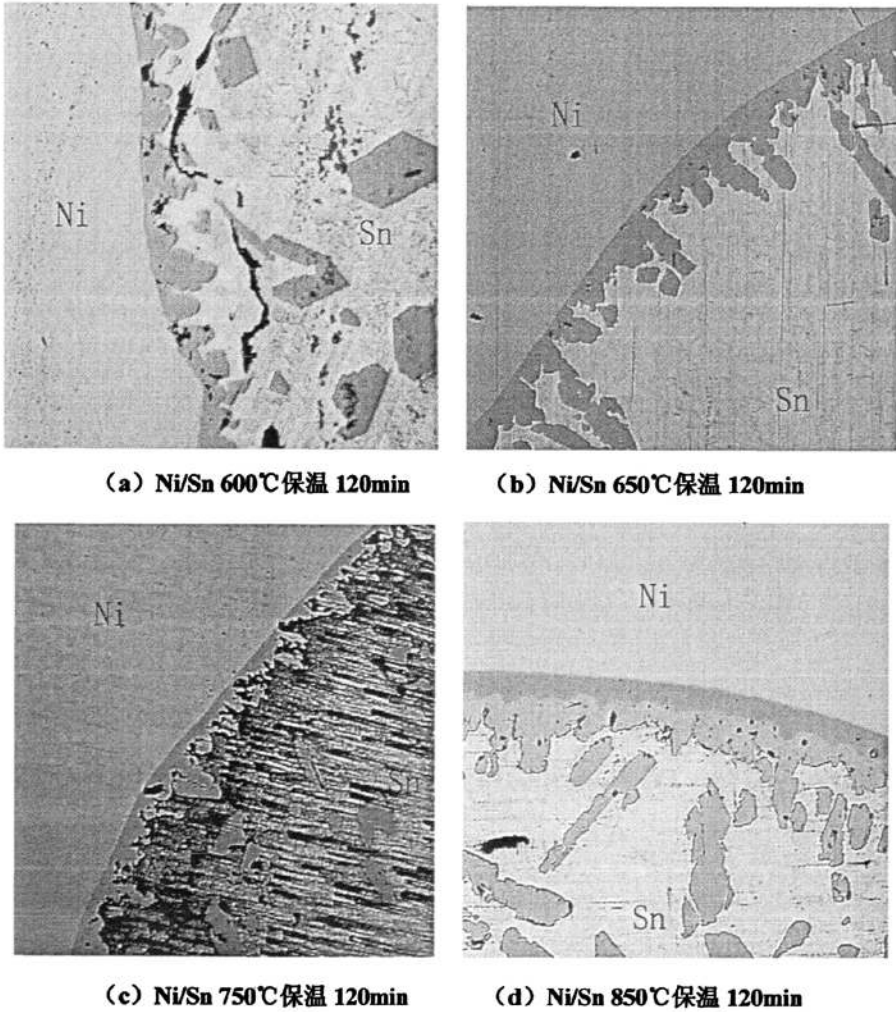


图 3-6 不同保温温度下加热 120min 的 Ni/Sn 金相图片

3.3 扩散层区域生成物成分分析

3.3.1 二元扩散层的相区

要确定生成的某扩散层的相是单相还是多相，可以通过相律来确定。假设一个系统中的相数为 ϕ ，组元元素个数为 k ，所以任何一个相里都有 k 个成分变量，那么在这个系统中的成分变量为 ϕk ，加上温度和压强两个变量，变量的数为 $X=\phi k+2$ ，根据平衡条

件，每个组元有 $(\varphi-1)$ 个独立方程， k 个组元共有 $k(\varphi-1)$ 个平衡方程，此时的方程个数为 $Y=\varphi+k(\varphi-1)$ 。

我们定义自由度

$$\delta=X-Y=k-\varphi+2 \quad (3-2)$$

在我们实验中，系统为二组元系统，压力和扩散温度是一定的，这时候，可以将这两个量去掉，自由度就变成了 $\delta=k-\varphi$ ，假设扩散区域的相为双相区，此时 $\delta=k-\varphi=2-2=0$ ，说明两相之间不存在浓度梯度，扩散在此区域是不能发生的；假设扩散区域为单相区，则自由度为 $\delta=k-\varphi=2-1=1$ ，说明此区域存在浓度梯度，扩散可以发生，结合实验现象，可以证明，扩散区域为单向区。

3.3.2 Ni/Sn 扩散层成分分布

利用电子探针技术，对扩散层进行背散射电子扫描，并对明显扩散层和特殊位置进行点成分分析。

图 3-7 是 700℃保温 60min 的 Ni/Sn 扫描电子显微照片，沿 X→Y 一线进行线扫描，图中黄色线表示扫描途径，红色线表示 Ni 的相对含量变化曲线，蓝色线是 Sn 相对含量变化的曲线。数字编号①→⑤表示不同层进行点扫描的位置，从图上可以看到扩散层④上中有较多裂纹，而且仅出现此扩散层中，在其他层均无此种裂纹。

对镍和锡的相对含量变化曲线进行观察，可以看到，在扫描不同的扩散层时有个明显的变化梯度，如 3-7 (b) 所示黑线表示为 Sn 的含量增加梯度示意图，镍的含量变化趋势与 Sn 的相反。结合 3-7 (a) 与 3-7 (b)，可以得出，在镍锡扩散界面发生扩散反应，生成扩散界面明显的扩散层，可以判断在各层生成的物质成分是固定的，而且各不相同。表 3-5 为对①→⑤进行点扫描微区分析的结果。

在成分统计之前，先对打点数据进行了处理，将影响分析的杂质元素全都去掉，表 3-5 是处理后的数据，结合相图，我们可以看到各扩散层的化学成分从 Ni→Sn 分别为 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 、 Ni_3Sn_4 。

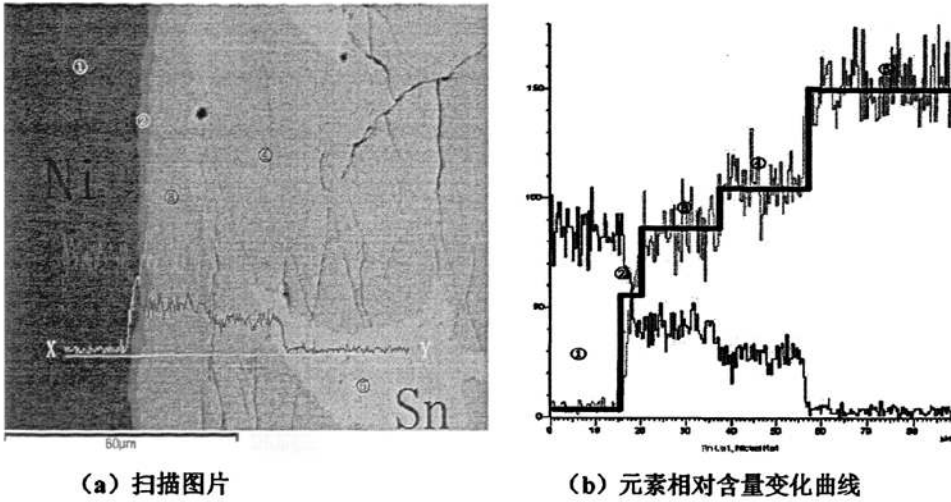


图 3-7 Ni/Sn 700℃ 60min 扫描电子显微照片及镍锡相对含量变化曲线

表 3-5 Ni/Sn 700℃ 60min 各扩散层的化学成分

测量点	扩散层中各元素的含量				成分判定
	重量百分比/wt%		原子百分比/at%		
	Ni	Sn	Ni	Sn	
①	100.00	0.00	100.00	0.00	Ni
②	60.19	39.81	75.35	24.65	Ni ₃ Sn
③	41.44	58.56	58.86	41.14	Ni ₃ Sn ₂
④	27.32	72.68	43.18	56.82	Ni ₃ Sn ₄
⑤	0.00	100	0.00	100	Sn

图 3-8 是 800℃，保温 60min 试样的扫描电子显微镜背散射照片，表 3-6 是对应区域的电子探针微区分析的结果。图片显示，扩散层厚度明显增厚，700℃在 Ni₃Sn₄ 层出现的裂纹，在 800℃时已经消失，应该是随着保温温度的升高，生成 Ni₃Sn₄ 晶体分布更加均匀所致。对深入到锡内部的成分也进行了打点分析（图 3-8），发现在锡内部点⑤的成分与④的成分相同，都是 Ni₃Sn₄。

3.3.3 分析与讨论

对扩散层电子扫描及成分分析，经过机械结合制成的 Ni/Sn 扩散偶经过不同温度，不同保温时间热处理后，镍锡界面之间生成了不同的金属间化合物而非固溶体。有两种

原因可以解释这种情况，首先，Ni 属于过渡族元素，Sn 属于第四主族元素，两种元素的原子吸引电子成为负离子的能相差较大，根据负电性的原理，两者的负电性相差越大，越易形成金属间化合物；另一方面，Ni 原子的原子半径为 1.62 Å，而 Sn 的原子半径为 1.72 Å，根据原子尺寸效应仅为 $\Delta r = \frac{r_A - r_B}{r_A} = 0.058$ ，可知，Ni/Sn 之间原子尺寸效应相对较大，更易生成金属间化合物。

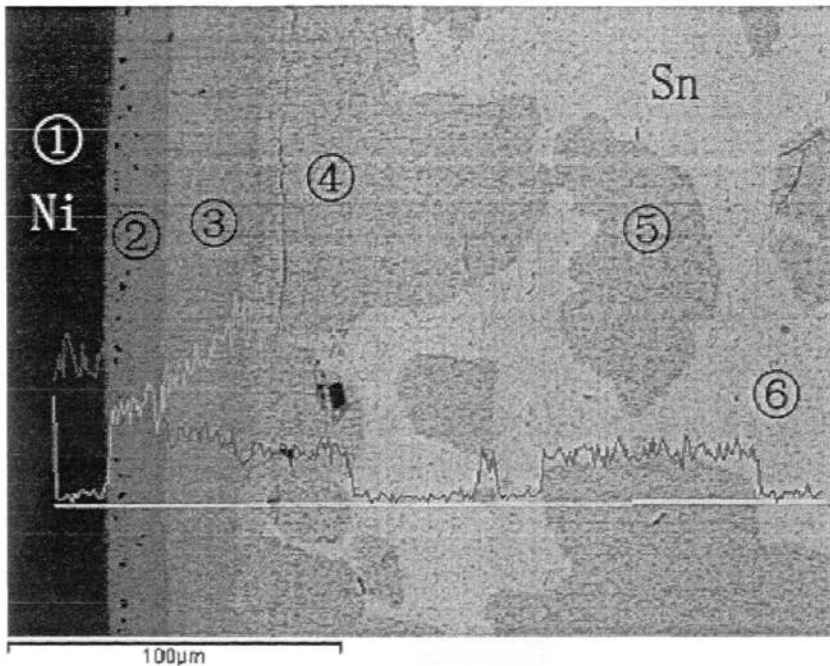


图 3-8 Ni/Sn 800°C 60min 扫描电子显微照片

在化学势的作用下，扩散的作用是双向的。Ni 的晶体结合能为 428kJ/Mol，Sn 的晶体结合能为 303kJ/Mol，从结合能的角度考虑，应当是 Sn 原子更容易脱离自身的晶体结构往 Ni 中扩散，但根据镍锡相图，我们知道，锡的熔点只有 232°C，而反应温度都在 600°C 以上，锡在反应过程中始终以液态形式存在，Ni 在液态 Sn 的溶解度很大，扩散速度快，扩散能力强，对扩散起主导作用，所以 Ni 向 Sn 的扩散更容易，而且镍在液态锡中的扩散较剧烈，以致在锡一侧形成了不规则的扩散层。有相图可知，在镍侧生成的合金的熔点较高，在所选反应温度下，多以共晶或者包晶形式存在，所以扩散较缓慢，生成的扩散层也比较规则。

表 3-6 Ni/Sn 800℃ 60min 各扩散层的化学成分

测量点	扩散层中各元素的含量				成分判定
	重量百分比/wt%		原子百分比/at%		
	Ni	Sn	Ni	Sn	
①	100.00	0.00	100.00	0.00	Ni
②	58.95	41.05	74.38	25.62	Ni ₃ Sn
③	41.84	58.16	59.25	40.75	Ni ₃ Sn ₂
④	27.69	72.31	43.64	56.36	Ni ₃ Sn ₄
⑤	27.34	72.66	43.20	56.80	Ni ₃ Sn ₄
⑥	0.00	100	0.00	100.00	Sn

由图 3-2, 3-4 以及成分分析我们知道, 靠近锡侧并以扇状渗入到锡的内部的扩散层成分是 Ni₃Sn₄, 锡中分散析出物也是 Ni₃Sn₄, 此成分在镍锡扩散层中厚度最厚, 形状不规则, 通过实验观察可以发现, 最先生成的也是这种物质, 在锡为液态的情况下, 镍原子易溶于液态锡中, 并快速扩散, 在反应前期, 锡含量较高, 镍含量较低, 生成 Ni₃Sn₄ 金属间化合物。按照扩散驱动力和扩散激活能计算^[10], 应该是 Ni₃Sn₂ 最先出现, 但在实验温度范围内观察发现并不是这样, 这是因为在固液反应中, 扩散原子的迁移速度与主要受扩散浓度梯度影响, 原子的热运动较剧烈, 首先生成了 Ni₃Sn₄, 退火时选择随炉冷却, 有较长时间的保温期, 随着保温时间的延长, 保温温度的增加, 在 Ni₃Sn₄ 层与镍基体之间生成 Ni₃Sn, 最后在 Ni₃Sn₄ 层与 Ni₃Sn 层之间生成 Ni₃Sn₂。

3.4 本章小结

本实验采用坩锅法制备了扩散偶, 在所选的工艺条件下, 获得了理想的扩散层, 并利用金相显微镜对金相图片进行观察, 分析组织形貌特征, 绘制了保温温度与扩散层厚度关系曲线图和保温温度与扩散层厚度关系曲线图; 最后利用电子探针技术对微区成分进行分析。实验发现, 烧结温度对扩散层厚度影响显著, 两者成指数关系; 保温时间与扩散层厚度之间呈抛物线关系, 但在反应初期, 反应浓度占主导地位, 两者基本上成线

性关系;700℃以上,在 Ni/Sn 扩散偶上分布标准的三个扩散层,从 Ni→Sn 分别是 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 和 Ni_3Sn_4 , 与 Ni/Sn 相图完全吻合;根据实验现象和文献数据分析,三种生成物的顺序为,首先生成 Ni_3Sn_4 , 然后在 Ni_3Sn_4 扩散层和 Ni 基之间先生成 Ni_3Sn 化合物,最后生成 Ni_3Sn_2 。

第四章 Ti/Sn 固液扩散偶相界面实验研究

4.1 Ti/Sn 合金的相关知识

钛: 化学符号为 Ti, 原子量为 47.87, 原子核由 22 个质子和 20-32 个中子组成, 钛位于元素周期表中 IVB 族。密度为 $4.506-4.516\text{g/cm}^3$, 熔点 $1668\pm 10^\circ\text{C}$, 沸点为 3260°C , 钛有两种同质异晶体: 882°C 以下为密排六方结构 α 钛, 882°C 以上为体心立方的 β 钛。合金元素根据它们对相变温度的影响可分为三类: ①稳定相、提高相转变温度的元素为 α 稳定元素, 有铝、碳、氧和氮等。其中铝是钛合金主要合金元素, 它对提高合金的常温和高温强度、降低比重、增加弹性模量有明显效果。②稳定 β 相、降低相变温度的元素为 β 稳定元素, 又可分同晶型和共析型二种。前者有钼、铌、钒等; 后者有铬、锰、铜、铁、硅等。③对相变温度影响不大的元素为中性元素, 有锆、锡等。

根据钛的不同温度下的晶体结构不同, 钛合金有三种类型的组织: α 型钛合金, β 型钛合金和 $\alpha+\beta$ 型钛合金。不同钛合金的性能不同, 用途也自然不一样。 α 型钛合金室温强度低, 而高温强度和蠕变强度很高, 合金组织稳定, 耐腐蚀, 塑性好; β 型钛合金在淬火态塑性韧性较好, 冷成形性好, 但密度较大, 组织不够稳定。 $\alpha+\beta$ 型钛合金兼有 α 型钛合金和 β 型钛合金的特点, 具有非常好的综合机械性能, 是应用最广泛的钛合金。表 4-1 是两种元素相关性质的比较。

钛合金的应用是非常广泛的, 钛合金有好的耐热强度、低温韧性和断裂韧性, 故多用作飞机发动机零件和火箭、导弹结构件。钛合金还可作燃料和氧化剂的储箱以及高压容器。现在已有用钛合金制造自动步枪, 迫击炮座板及无后座力炮的发射管。在石油工业上主要作各种容器、反应器、热交换器、蒸馏塔、管道、泵和阀等。钛可用作电极和发电站的冷凝器以及环境污染控制装置。钛镍形状记忆合金在仪器仪表上已广泛应用。在医疗中, 钛可作人造骨头和各种器具。氮化钛颜色近于黄金, 在装饰方面应用广泛。

4.1.2 Ti/Sn 相图分析

图 4-1 是钛锡二元合金相图, 从相图上我们可以看到, Ti/Sn 扩散偶可以形成 Ti_3Sn , Ti_2Sn , Ti_5Sn_3 , $\alpha\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ 和 $\beta\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ 等, 还可以形成微量的 αTi 与 Ti_3Sn 固溶体。

金属钛有两种晶体结构, 而且两种结构的形成温度受 Sn 含量的影响, 纯钛在 882°C

以下为 α Ti, 在 882°C 以上为 β Ti。当约 6.7at% 的 Sn 溶解到 Ti 中时, α Ti \rightarrow β Ti 的转变温度降为 842°C , 当 Sn 的含量增加到 37.8at% 时, 这个转变温度就降到了 790°C 。

从相图上可以看到, 有 3 个共晶反应, 当温度下降到 1605°C 以下时, 由液态相共晶出 β Ti 和 Ti_3Sn ; 当温度下降到 1475°C 以下时, 由液态相共晶出 Ti_5Sn_3 和 $\beta\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ 相; 当温度下降到 231°C 时, 由液态相共晶出 $\alpha\text{Ti}_6\text{Sn}_5$ 和 Sn 的共晶相。通过相图, 可以看到有 2 个包晶反应, 分别是: 1550°C 时, 有液态相和 Ti_3Sn 析出 Ti_2Sn ; 在 1510°C 是, 由液态相和 Ti_2Sn 析出 Ti_5Sn_3 。除了包晶反应和共晶反应, 相图中还有几个特出点, 现列举在表 4-2 中。

表 4-1 Ti/Sn 元素性质的比较

元素	钛	锡
元素符号	Ti	Sn
原子序数	22	50
相对原子质量	47.9	118.69
原子半径(nm)	0.16136	0.18627
结合能(kJ/mol)	468	303
电子密度($10^{23}/\text{m}^3$)	1.33	0.94
晶体结构	密排六方	正方
原子体积(cm^3/mol)	4.56	11.47
熔点($^{\circ}\text{C}$)	1668 ± 10	231.9
沸点($^{\circ}\text{C}$)	3260	2770
密度(g/cm^3)	4.507	5.765

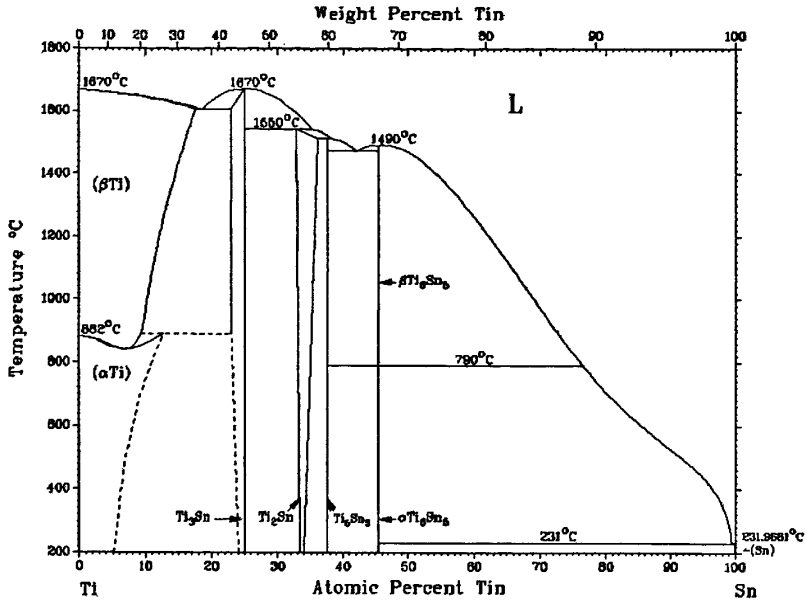


图 4-1 Ti/Sn 合金相图^[45]

表 4-2 Ti/Sn 两相反应的几个特殊点

反应	Sn 的含量/at%	温度/°C	反应类型
$L \leftrightarrow (\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Sn}$	17.5—25	1605	共晶反应
$(\beta\text{Ti}) + \text{Ti}_3\text{Sn} \leftrightarrow (\alpha\text{Ti})$	9.5—23	890	包析反应
$L + \text{Ti}_2\text{Sn} \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Sn}_3$	33.3—38	1510	包晶反应
$L \leftrightarrow \text{Ti}_5\text{Sn}_3 + \beta\text{Ti}_6\text{Sn}_5$	37.5—45.5	1475	共晶反应
$\beta\text{Ti}_6\text{Sn}_5 \leftrightarrow \alpha\text{Ti}_6\text{Sn}_5$	45.5	790	异晶转变
$L \leftrightarrow \alpha\text{Ti}_6\text{Sn}_5 + (\text{Sn})$	45.5—99.9	231	共晶反应

(注：表中 LT 和 HT 分别表示化合物或者纯金属的低温形态和高温形态，即 α 和 β 形态)

4.1.3 Ti/Sn 合金研究现状

对 Ti/Sn 合金的研究，主要是将 Sn 作为 Ti 合金的添加元素以改善和优化钛合金的机械性能，以及特殊用钛合金替代铝元素。锡为中性元素，在 α 钛和 β 钛中有很大的溶解度，在钛中加入锡元素，有补充强化的作用，对塑性的不利影响要低于铝，可以使合金具有良好的压力加工性能和焊接性能。钛锡合金中，当锡超过一定浓度时，就会形成有序的 Ti₃Sn，降低塑性和热稳定性。

日本花田修治(S.Hanada)教授的研究小组研究了掺杂 4%~5%(mol)Sn 的 Ti-16mol%Nb 合金的马氏体相变及拉伸性能。随着 Sn 含量的加入和增加,马氏体转变温度迅速下降(Sn 量增加 1%,相应温度降低 150K),同时马氏体起始温度 M_s 及奥氏体终止温度 A_f 也下降。且含 Sn 量高,可以获得较大的超弹性应变。

Ti/Sn 合金在医用生物材料方面有着很好的应用前景,He 等基于“ β -Ti 固溶体可以提高延展性并降低杨氏模量,而纳米微结构可以提高强度”这一思想,设计了五元钛合金 Ti60Cu14Ni12Sn4 X(X = Nb10、Ta、Mo), β 相中高锡量可以支持树枝状结构的优先生长,并促进形成外延树枝状形态,这正是医学材料期望的结果。具有简立方结构的 Sn 的半径为 0.162nm,比 Ti 与 Nb 的金属半径大 10%,可促进 β 相的形成。而 Cu 和 Ni 为 fcc 结构,在 Ti 合金中充当了 α 相的形成者。所以,增加 Sn 量,减少 Cu 和 Ni 量可以有效降低杨氏模量,达到生物材料的标准。

中南大学的李大建在《Cu-Sn-Ti 体系边际二元系界面反应的研究》一文中指出:Cu-Sn-Ti 系合金已经应用于焊接金刚石工具,并使工具寿命和切削速度都得到了提高。在以 Cu 为基的焊料中,晶体结构的不同会带来很大的内应力,活性元素 Ti 与金刚石作用生成 TiC,可以有效去除内应力,并可以提高界面的强度,如果 Ti 与 C 过度反应,则会带来过多的生成物从而影响焊接质量,而 Sn 则可以降低 Ti 的活性,避免这种情况的发生。实验制备 Ti/Sn 固液扩散偶,经电子显微和探针观测发现:Ti/Sn 固液扩散偶在 873K 下退火 30~160min,只生成 1 个 Sn_3Ti_2 中间相。

Ti-Sn 合金具有以下特点:

- (1)在钛中掺杂 Sn 能很好地降低钛合金的杨氏模量。
- (2)Ti 基多组元合金应用越来越广泛,研究表明,在钛基多组元合金中 Sn 量的增加会使树枝状晶体结构的含量增加,可以提高合金的塑性应变量,一定量的 Sn 分散在合金中不会降低 Ti 的溶解温度。
- (3)Sn 具有简立方结构,可促进 β 相的形成,并有利于形成纳米体微结构,而且 Sn 还具有良好的生物相容性及组织反应的抗腐蚀性。
- (4)Sn 是相当弱的强化剂,但能显著提高热强性。因此在热强化钛合金中,一般加入 1%~6%,在个别情况下,锡的含量可达到 13%。锡作为热强钛合金的合金化元素的优越性在于:以锡合金化时,其室温塑性不降低而热强化性增加。

4.2 Ti/Sn 体系的界面特征

实验采用不同扩散工艺参数,将制作的 Ti/Sn 扩散偶放在管式电阻炉中进行热处理,将热处理后的 Ti/Sn 扩散偶进行粗磨、水磨、抛光处理,并在电子显微镜下进行观察,获取不同温度,不同时间段的金相图片,来说明反应区域的界面特征。对工艺参数的选择,低温时可以选择时间跨度较大的保温时间,高温时为了全面观察扩散层生长情况,尽量选择跨度较小的保温时间。固定温度、保温时间这两个参数中的其中一个,分析另一组参数对反应扩散层厚度的影响。最后利用电子探针技术,对各扩散层的成分进行分析。

在未烧结前,Ti 基体与 Sn 填料为机械结合,因为是将锡粒机械压入 Ti 孔内,被压入的锡粒成片状分布,机械结合程度不大,所以在打磨时,锡片便层层剥落,不便观察,形成了和图 3-2 (a) 类似的情况,这里不再介绍。

4.2.1 600℃不同保温时间下 Ti/Sn 扩散偶界面特征

在 600℃,液态 Sn 和 Ti 基体发生扩散反应,Ti/Sn 机械结合的形式逐渐转变为冶金结合。在 Ti/Sn 界面反应区域,生成的各相以层状分布。图 4-2 为加热 600℃,不同保温时间下生成的扩散偶金相图片,放大倍数为 400 倍。

通过金相图片可以看到,在 600℃加热 120min 的时候,钛基体和锡填料都有很大的富裕,没有消耗完。扩散层非常明显,沿钛基界面分布清晰,而沿锡界面扩散层呈蜂窝状分布,以点散状的形式散在锡中,却没有直接伸向锡的内部,分布也较规则,这是和 Ni/Sn 扩散层不同的地方,当保温时间增加到 180min 和 240min 时,扩散层厚度和分布情况,没有明显的变化,但需要指出的是,在远离扩散层的锡内,产生了不同程度的裂纹,这个现象在不同温度,不同保温时间的金相中均有出现,裂纹分布不规则,而且是发生在 Sn 内部,而非扩散层界面。应该有两个因素导致这种情况的产生:柯肯达尔效应以及冷却过程中各物质的膨胀系数不同。

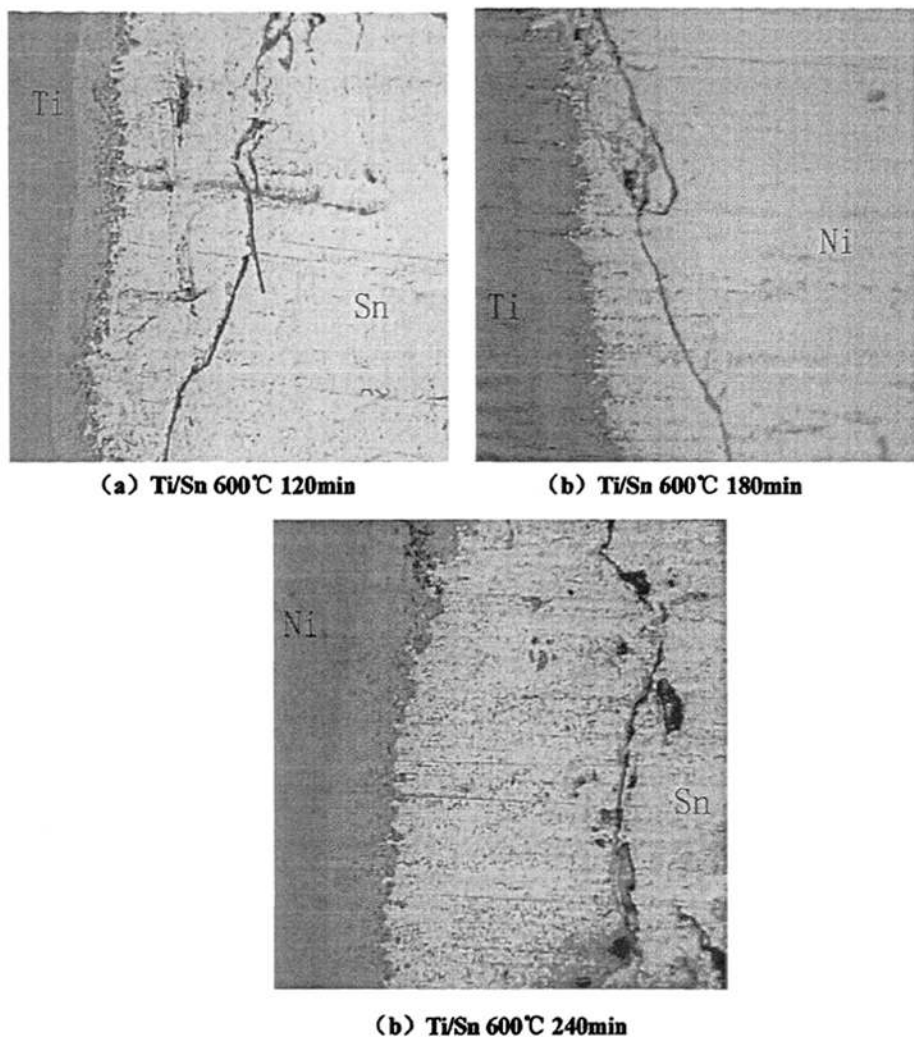


图 4-2 Ti/Sn 600°C，不同保温时间的金相图片

图 4-3 是根据表 4-3 绘制的保温时间与扩散层厚度关系曲线，结合表图，我们可以看到，从 180min 的加热时间增加到 240min 加热时间，扩散层厚度增加仅 1.66 μm ，厚度增长的并不明显，通过曲线图，我们可以看到在 120min \rightarrow 240min 这个区间内，扩散层厚度的增加与时间近似成抛物线关系。

表 4-3 600℃不同保温时间扩散层厚度

热处理时间/min	实际测量厚度/ μm	测量平均厚度/ μm
120	59.50	60.25
	59.50	
	61.75	
180	76.25	81.67
	81.50	
	87.25	
240	81.00	83.33
	88.25	
	80.75	

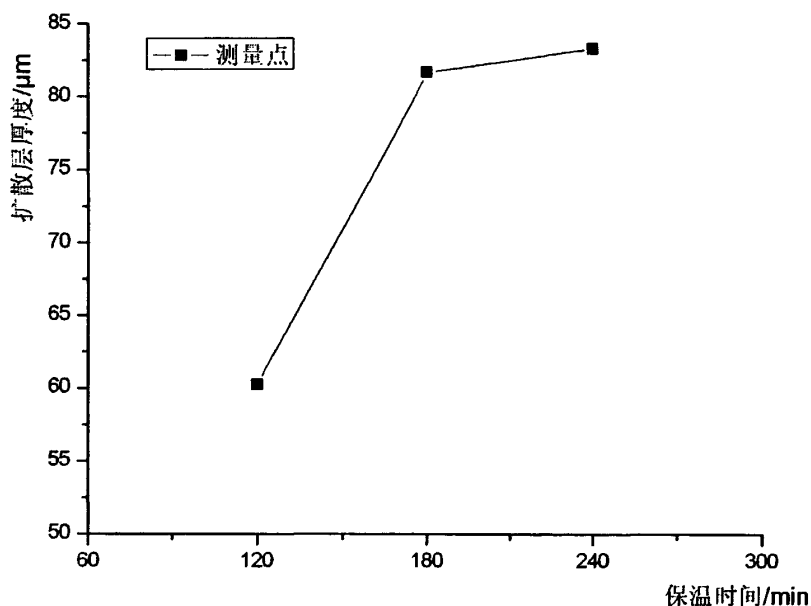


图 4-3 600℃保温时间与扩散层厚度的关系曲线

4.2.2 650℃不同保温时间下 Ti/Sn 扩散偶界面特征

温度升高到 650℃扩散层厚度较 600℃有明显的增加，扩散偶以锡粒压入 Ti 孔的方式制成，在钛和锡之间存在着塑性变形，这主要体现在硬度较小的锡上，在粉末压片机压入的过程中，钛孔内表面也受到了不同程度的锡粒的挤压，造成了微小的塑变。在金相图片上表现部分凹入钛基体，并不是标准的圆形。但反应温度超过锡的熔点，所以当反应时，消除了塑性变形的影响，并可以不用考虑膨胀系数的问题。在扩散偶 650℃保温 60min 金相图片（图 4-4 (a)）上可以看出，钛锡扩散偶在化学势差的作用下，生成扩散层。靠近钛侧的扩散层分布较规则，组织均匀，所以经过粗磨，水磨和抛光处理后，

此处的图像较平滑，靠近锡侧的扩散层点散分布，以蜂窝状的形式呈现。保温时间增加到 120min，扩散层厚度增加。当保温时间增加到 180min 时，扩散层的厚度明显增加，而且从颜色上判断，在靠近钛侧的地方，新生出一层扩散层，此层扩散相较薄但比较均匀。在图 4-4 中，前面提到的裂纹仍然存在，应为液态锡冷却时，产生不同拉应力所致。局部拉应力过大时，沿裂纹产生较大的孔洞（图 4-4 (c)）。

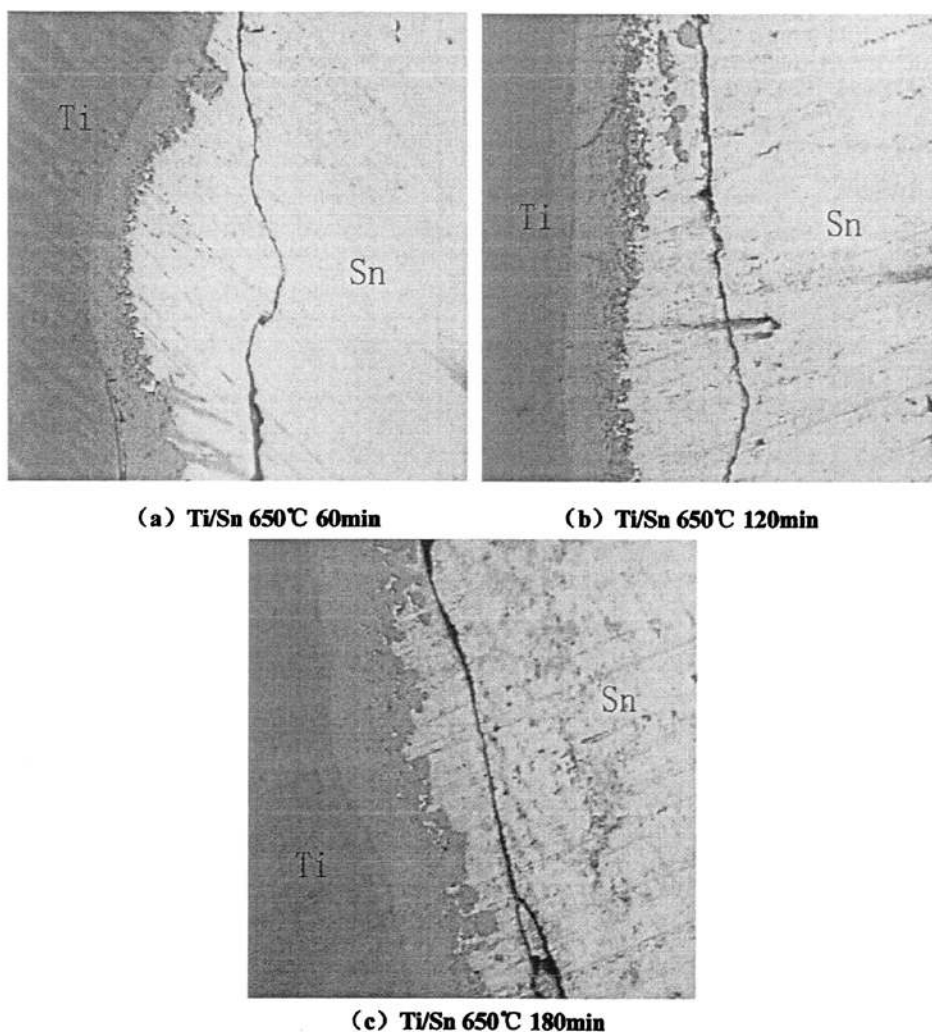


图 4-4 Ti/Sn 650°C，不同保温时间的金相图片

图 4-5 是根据表 4-4 所绘的 650°C 保温时间与扩散层厚度关系曲线，从图上可以看出，在 650°C，保温时间对扩散层厚度的影响是明显的，结合金相图片对比，我们可以发现，新层的出现并没有给扩散层厚度增加提供太大的尺寸影响，应该是在 120min 之前形成的扩散层快速长大所致。也有可能这种新形成的扩散层与锡的晶体结构类似或者相同，增加了扩散的速度。而保温 180min 产生的裂纹也要比图 4-4 (a) 和 4-4 (b) 较

大，甚至出现孔洞现象。

表 4-4 650℃不同保温时间扩散层厚度

热处理时间/min	实际测量厚度/ μm	测量平均厚度/ μm
60	47.00	49.33
	47.75	
	53.25	
120	88.75	78.50
	72.75	
	74.00	
180	110.50	104.33
	103.75	
	98.75	

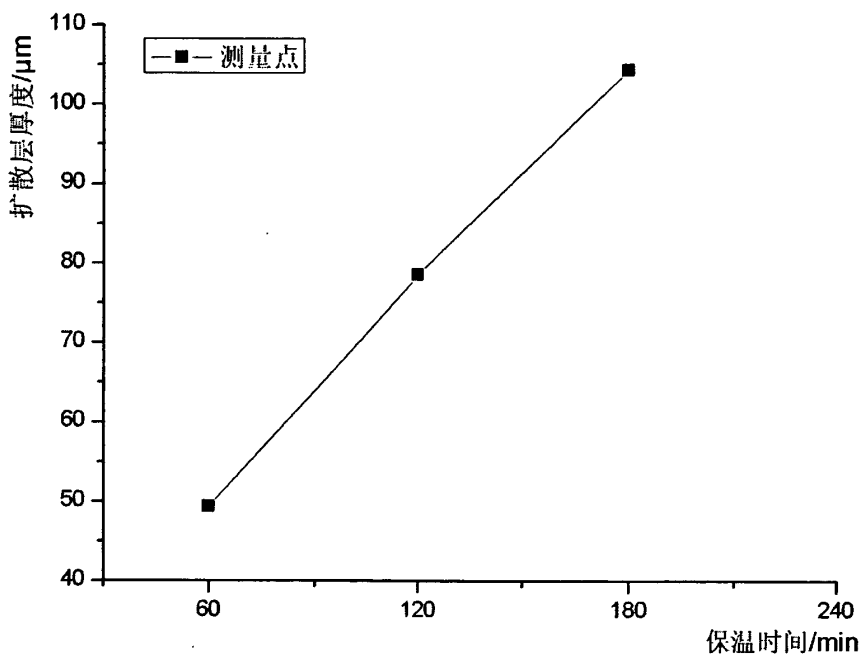


图 4-5 650℃保温时间与扩散层厚度的关系曲线

4.2.3 700℃不同保温时间下 Ti/Sn 扩散偶界面特征

图 4-6 是 700℃的金相图片，从金相图片上可以看出，在经过 700℃，不同保温时间保温处理以后，除了扩散层沿钛侧与锡侧分别出现均匀相和非均匀相之外，扩散现象出现了明显区别于 600℃和 650℃金相的特点。首先，锡侧的扩散层，点散化更严重，不规则分布，有的在锡内部分散出化合物（图 4-6 (c)）；第二，裂纹贴近扩散层，原先离扩散层较远的裂纹，现在逐渐靠近扩散层，这种趋势在一定程度上阻碍了钛向锡中的

扩散；第三，在 700℃保温 180min 的金相图中可以发现，在钛一侧，也出现了微小的裂纹，这是因为，生成的扩散层物质，膨胀系数较钛基大，在冷却过程中，在拉应力作用下，与钛基之间形成裂纹。第四，通过图 4-4 与 4-6 的对比可以发现，裂纹的宽度，从低温到高温，呈现不断增大的趋势，在保温 180min，650℃和 700℃都出现了不同程度的孔洞现象。通过图 4-6 (c) 可以观察到，在裂纹往锡一侧还出现了二次裂纹，较靠近扩散层的裂纹细小。

表 4-5 700℃不同保温时间扩散层厚度

热处理时间/min	实际测量厚度/ μm	测量平均厚度/ μm
60	66.50	62.25
	58.50	
	62.75	
120	75.50	76.75
	78.00	
	76.75	
180	116.75	109.42
	107.25	
	104.25	

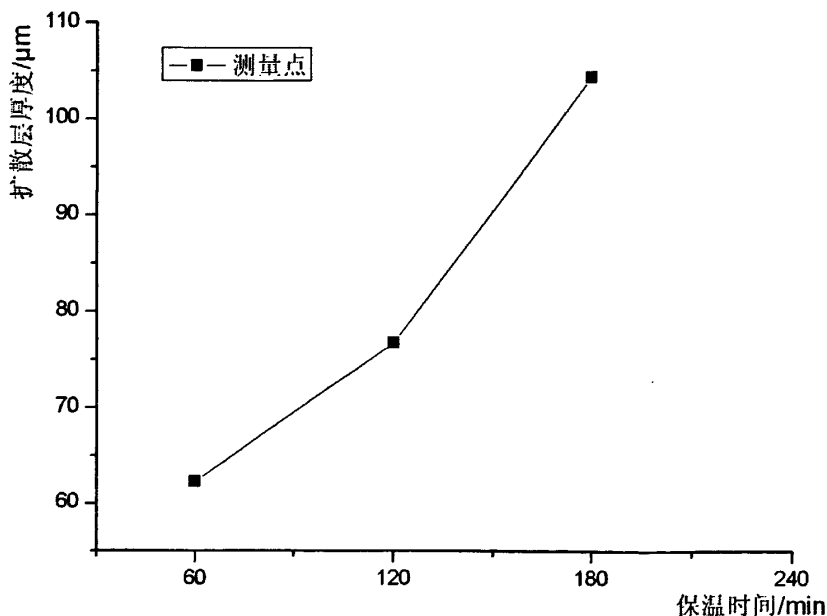


图 4-7 700℃保温时间与扩散层厚度的关系曲线

图 4-7 是根据表 4-5 的数据绘制的 700℃保温时间与扩散层厚度的关系曲线，此曲

线与 650℃绘制的曲线类似，整体平均厚度有所增加，650℃保温 180min 观察出现的新扩散层，在这里已经观察不到，可能与邻近富锡相层作用，扩散到其中。原子间的扩散是以化学势为驱动力的，开始时，由于界面两侧的原子浓度差最大，双方的扩散通量最大，在锡为液态的情况下，扩散的主要方向为钛原子脱离基体向锡中扩散，在锡中与锡作用生成金属间化合物或者直接融入锡中形成固溶体。

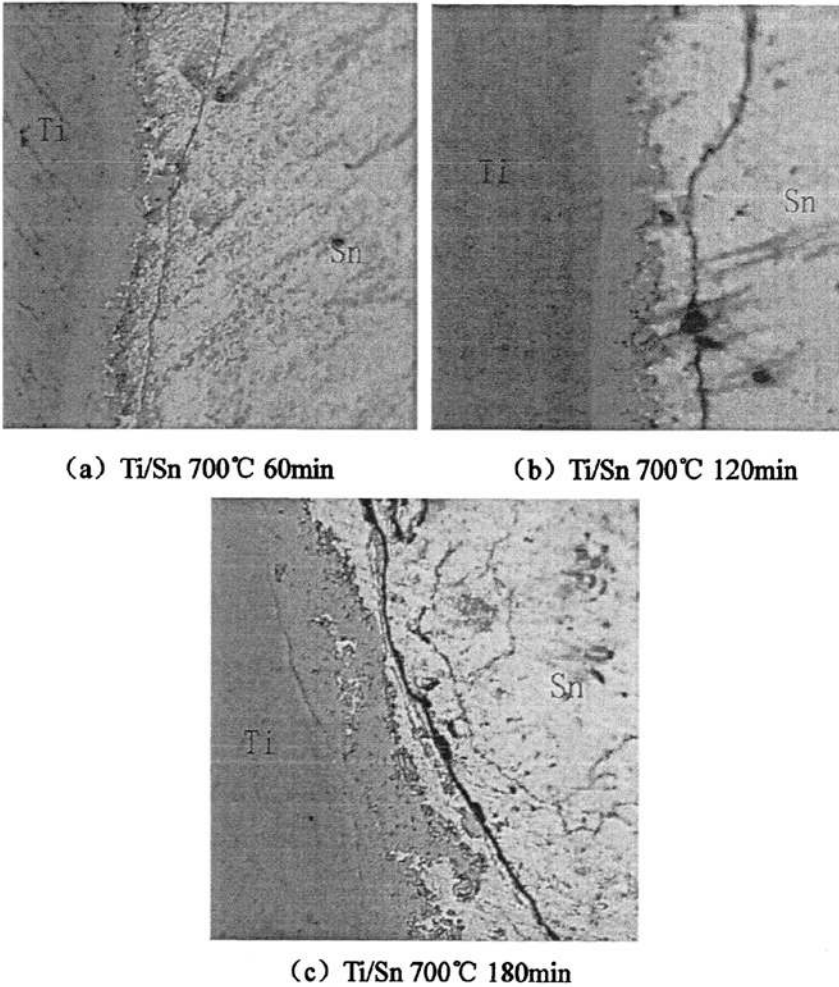


图 4-6 Ti/Sn 700℃，不同保温时间的金相图片

4.2.4 800℃不同保温时间下 Ti/Sn 扩散偶界面特征

在 800℃高温，选取 10min、20min、30min、60min、90min、120min 六个不同的保温时间，来研究扩散偶界面特征。800℃的温度下，在保温 10min 时，Ti/Sn 扩散偶之间就出现了明显的扩散层，而且有明显的分层现象（图 4-8 (a)），在靠近锡侧的扩

散层已经不是前面提到过的点散状分布，而是连成了一体，在锡中裂纹与钛基之间，以放射状的形式向锡中延伸，此层扩散层中有较多的裂纹，可以判断此层为脆性相，在冷却过程中脆性相在收缩时受力不匀，导致产生交错杂乱的裂纹，而靠近钛侧的扩散层相较均匀，裂纹较少，沿钛界面平缓分布；保温时间延长到 20min 时，原先靠近锡侧扩散层上的裂纹已经明显减少，相也向均匀化发展，以片状向锡内延伸，但在此层扩散物中夹有未参与反应的锡，可能是在 800℃ 高温下，原先片状的锡熔为液态，但在锡层与锡层之间保持了存在少量的杂质，阻碍了钛原子的扩散，在高温下，钛原子拥有足够高的原子激活能，使绕过杂质，继续向锡中扩散。将部分锡包在扩散层中；30min 的扩散层均匀化程度进一步加大，钛原子向锡内扩散的速度远大于锡向钛中的扩散，靠近钛侧的扩散层较薄，而靠近锡侧扩散层较厚；加热 60min、90min、120min（图 4-8（d）（e）（f））可以看出，在锡中的裂纹阻碍了扩散层的进一步增厚，而靠近钛侧的扩散层的厚度已经超过了靠近锡侧的扩散层厚度，这里通过颜色改变可以判断，在 120min 时出现了三个较明显的扩散层。长时间保温条件下，形成的扩散层组织较均匀，生成相为单一相，这个也可以通过相律来判断。

表 4-6 800℃ 不同保温时间扩散层厚度

热处理时间/min	扩散层平均厚度/ μm
10	73.83
20	80.23
30	97.5
60	79.75
90	74.16
120	126.92

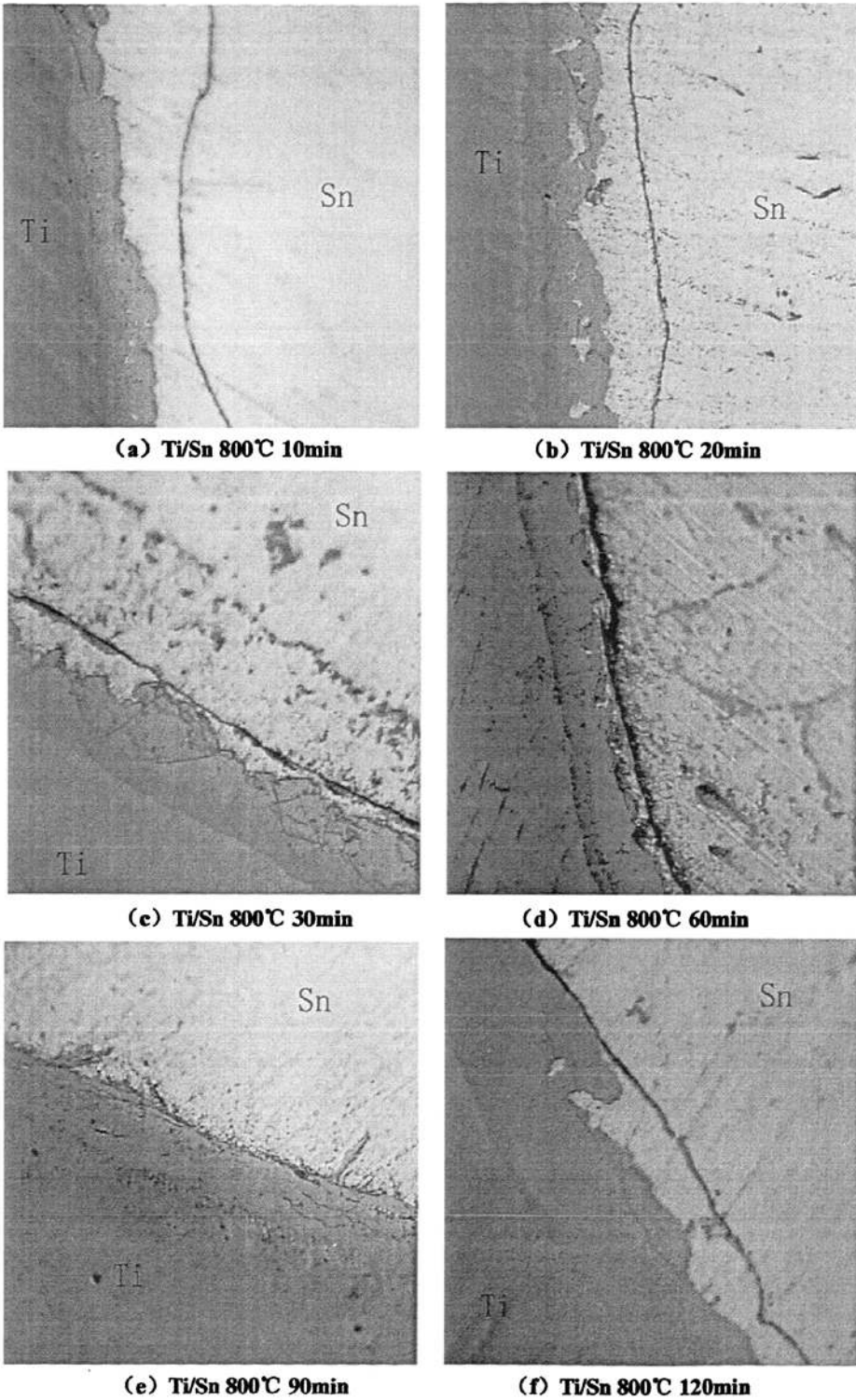


图 4-8 Ti/Sn 800°C，不同保温时间的金相图片

800℃的扩散层厚度变化较复杂，受到很多方面因素的影响，首先保温时间是个主要因素，其次在锡中形成的裂纹，阻碍了扩散层的进一步扩大，这会影响到扩散规律。图 4-9 是根据表 4-6 剔除失败数据绘制的 800℃保温时间与扩散层厚度的关系曲线，从表和曲线上可以看出在 800℃不同保温时间下，扩散层的厚度成近似抛物线趋势，但在保温 60min 和 90min，扩散层的厚度有所下降，这主要是因为，在锡中形成的裂纹阻碍了钛原子向锡中进一步扩散，导致扩散层厚度不再增加所致，所以在绘制曲线时，可以将这部分不考虑在内。在 800℃扩散层的变化中，裂纹的影响是非常明显的。

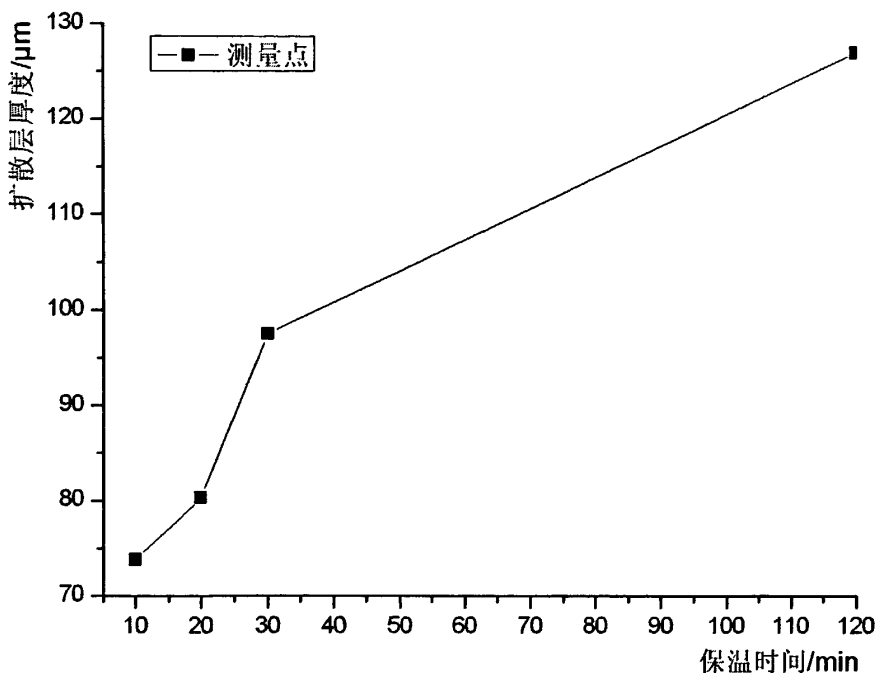


图 4-9 800℃保温时间与扩散层厚度的关系曲线

4.2.5 烧结温度对扩散界面特征的影响

为了研究烧结温度对扩散层界面特征的影响，挑选保温时间为 120min，不同烧结温度的扩散偶做对比研究（图 4-10）。通过对比发现，在钛锡扩散界面上，形成的扩散层厚度逐渐增加，扩散层的层数呈增多趋势，在靠近锡侧的扩散层组织由 600℃的点散状，逐渐均匀化，反映到金相图片上可以看到，当温度上升到 800℃时，锡侧扩散层组织较规则，形状较圆滑；不同的保温时间都存在不同程度的裂纹现象，这主要是因为扩散层形成的化合物或者固溶体膨胀系数不同，在冷却过程中产生了不同拉应力造成的。

通过 Ti/Sn 扩散偶扩散层厚度随温度变化曲线（图 4-11）可以看出，扩散偶的厚度随温度变化曲线基本成指数关系，这是因为，扩散温度的升高，可以增加扩散原子的激活能，增加突破原子势垒的概率，发生原子迁移就越容易。经典的扩散理论把热处理温度作为合金体系扩散的主要影响因素，根据扩散系数 $D = D_0 e^{-Q/RT}$ 可知，温度对扩散影响是以指数关系增大的，表现在曲线关系上可以得到很好的验证。

表 4-7 不同温度下保温 120min 的扩散层厚度

热处理温度/℃	扩散层平均厚度/ μm
600	60.25
650	78.50
700	80.75
800	126.92

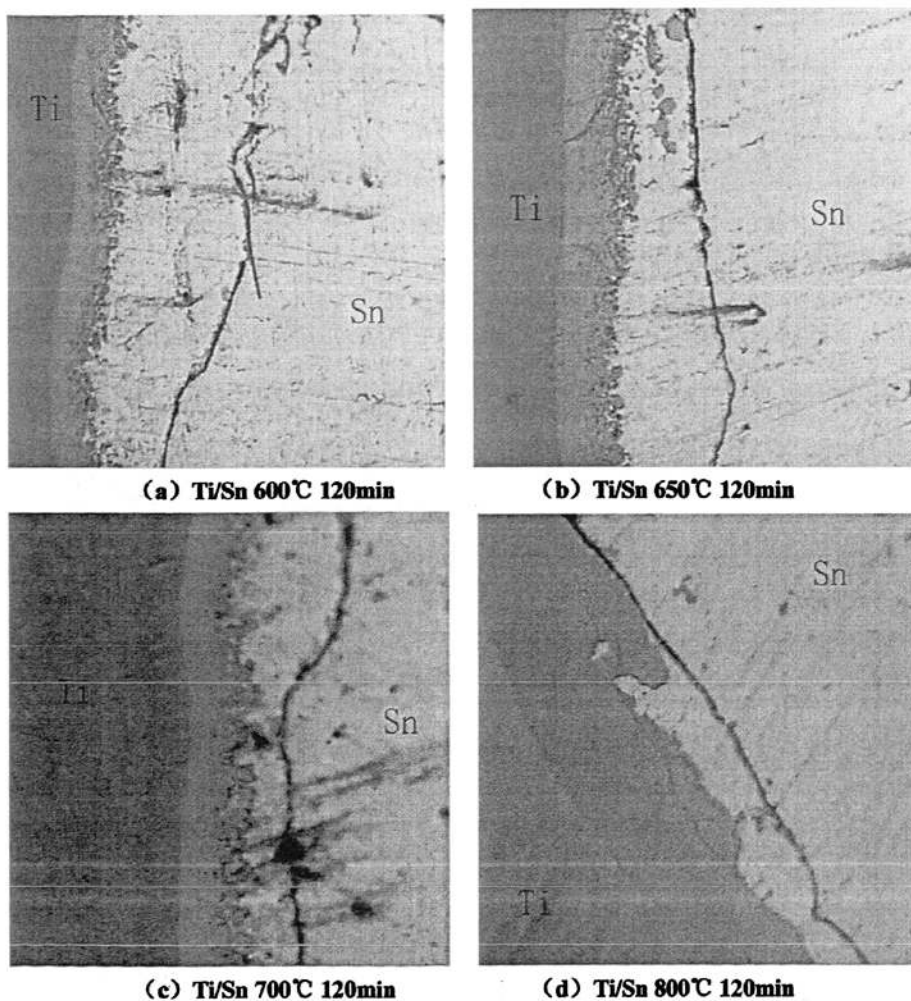


图 4-10 Ti/Sn 不同保温温度保温 120min 的金相图片

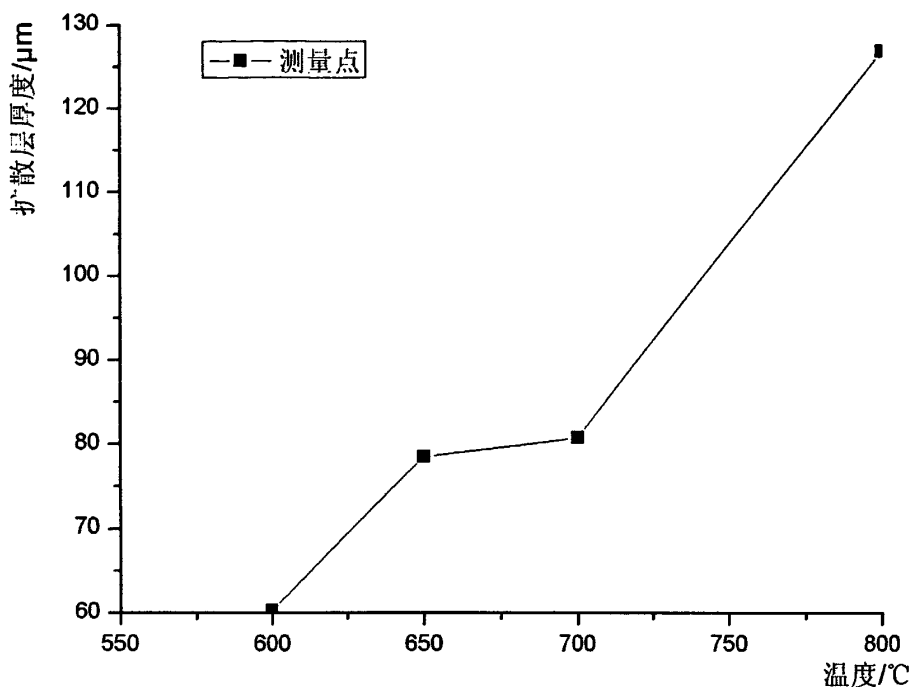


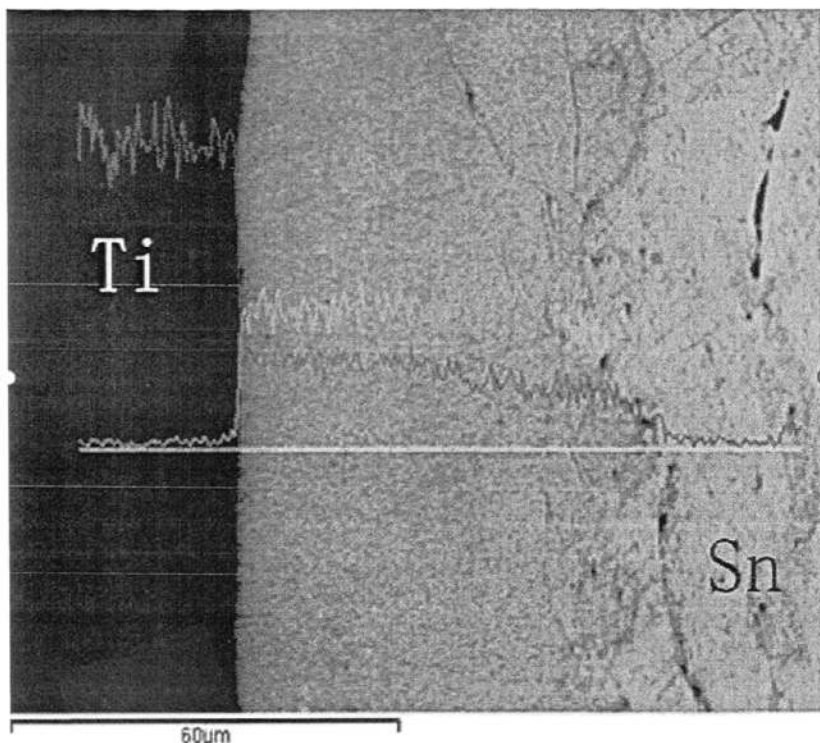
图 4-11 Ti/Sn 扩散偶扩散层厚度随温度变化曲线

4.3 Ti/Sn 扩散层界面特征及成分分析

4.3.1 800°C 保温 120min 的扩散层成分分析

利用电子探针技术, 取得 800°C 保温 120min 的扩散层的电子图片, 并对扩散层进行线扫描分析, 得到如图 4-12 电子图片。图中黄色线是扫描路径轨迹, 蓝色线和红色线本别表示扫描路径上钛和锡的浓度分布曲线。从图上可以看出, 在钛锡之间生成了相应的扩散物质, 浓度曲线的梯度分布可以得出, 在某一梯度上, 有钛锡合金组成扩散层。

电子探针做微区分析, 定量分析的基本思路是: 先测出试样中 Y 元素的 X 射线的修正强度值 I_y , 再在同样的条件下测出纯 Y 元素的 X 射线修正强度值 I_{y_0} , 然后将二者相比, 就可以得到 Y 元素的相对质量浓度, 所以, 在电子图片上, 曲线所反应的趋势也是元素相对质量的变化趋势。在这里, 我们想要得到的是扩散层的组成成分。我们可以引入一个参数 m, 可以假设 m 表示的是扫描对象的总质量, 结合原子量, 可以求出原子个数比, 参数 m 在求原子个数比时可以消去, 所以不会影响计算结果。



4-12 Ti/Sn 800℃ 120min 电子图片

如图 4-13，纯组元的成分在变化趋势上表现为高度最高，我们把这个高度定为 100，则在任何其他位置，测量的高度值即可认为是质量的百分含量。从图中可以看出，钛锡扩散偶发生扩散反应，生成的扩散层从成分上可以分为三层，在成分变化上表现为 3 个梯度。

表 4-8 为计算的数据与各扩散层的化学成分，表中的化学式仅仅表示钛锡含量组成，而并不表示生成了此种金属间化合物，也有可能以固溶体的形式存在。根据生成物是生成固溶体还是金属间化合物，主要看三个方面的因素，那就是负电性因素，原子尺寸因素，电子浓度因素。

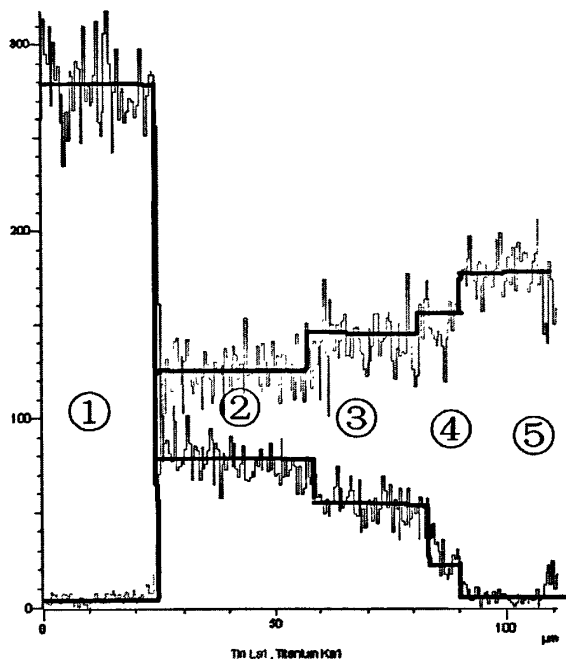


图 4-13 Ti/Sn 扩散偶成分变化趋势图

表 4-8 Ti/Sn 800°C 120min 各扩散层的化学成分

测量点	扩散层中各元素的原子百分		成分判定
	比/at%		
	Ti	Sn	
①	100.00	0.00	Ti
②	49.58	50.42	TiSn
③	36.99	63.01	Ti ₂ Sn ₃
④	18.55	81.45	TiSn ₄
⑤	0.00	100.00	Sn

4.3.2 界面裂纹成因分析

在钛锡扩散偶形成的界面上，扩散特征都有一个共同点，那就是在锡侧产生了不同程度的裂纹现象，甚至裂纹较大时产生了孔洞。通过与镍锡扩散偶的对比发现，此种裂纹没有出现在镍锡扩散界面上。

柯肯达尔效应是被 Kirkendall 等于 1974 年发现的。从表 4-1 中可以看出，Sn 的原子尺寸比 Ti 的大，而熔点要比 Ti 的小，熔点低的扩散速率要比熔点高的快，在

钛锡扩散层退火反应时，在形成 TiSn 合金后，TiSn 阻碍了钛原子往液态锡中的扩散，而液态 Sn 原子继续向 TiSn 中扩散，也就是 Sn 的扩散通量要比 Ti 的扩散通量大，扩散为不均衡的扩散，Sn 原子更容易进入 TiSn，形成空位，Ti 原子无法及时填补，形成的空位呈集中或分散的形式分布在锡中，总数超过平衡空间的空位浓度，就形成了 Kirkendall 孔洞。由于原子是不停的运动的，所以随着扩散的进行，这些孔洞就会不断的变大，最后形成一条裂纹。这是在退火过程中产生裂纹的因素。

在随炉冷却的过程，形成的扩散层物质为脆性相，由于各相的膨胀系数不同，造成各层的收缩性不同，冷却时，在拉应力的作用下，产生了不同程度的微裂纹，随着温度下降，拉应力增大，微裂纹也随着扩散层收缩不断增大，所以在扩散层上出现了很多细小裂纹。同时这个因素对锡中的大裂纹也产生了致使其增大的趋势。

另外，在制作扩散偶时，锡填料是用锡粒压入钛孔中的。在锡表面可能存在氧化层或其他杂质，也是扩散时产生裂纹的一个因素。

4.4 本章小结

通过烧结坩锅式 Ti/Sn 扩散偶，获得了不同温度，不同保温时间下的理想扩散层，扩散层的出现是原子突破原子势垒，发生原子迁移的结果，这个过程中受温度，时间，压力等多方面因素的影响，对于 Ti/Sn 二元体系，在不考虑压力的情况下，对通过管式电阻炉烧结的试样，进行打磨、抛光处理，利用金相显微镜观察扩散界面特征，利用电子探针技术，确定扩散层的成分。实验发现，扩散温度对扩散层厚度影响明显，通过绘制的扩散厚度随温度或者时间变化的曲线显示，温度与扩散层厚度基本成指数关系，这是因为扩散温度提高了原子的激活能，有利于原子实现迁移。保温时间是影响扩散的另一个重要因素，其与扩散层厚度基本呈抛物线关系成长。在 Ti/Sn 体系中，不同温度，不同保温时间都在锡的内部，靠近扩散层的地方，出现了不同程度的裂纹。裂纹的形成应该是原子扩散柯肯达尔效应的结果，也与冷却时各扩散层的膨胀系数不同有关。

第五章 Ni/Sn 及 Ti/Sn 体系相的形成

二元合金体系及多元合金体系成为材料工作者关注的热点,纯金属不能满足的一些化学,物理,机械等方面的性能,很多在合金体系中都可以找到,所以在工程应用领域以及材料科学领域得到了广泛的研究。二元合金体系扩散问题是研究者关心的问题之一:扩散过程中生成相以及相的成分,相形成的先后次序,在扩散过程中,生成相所表现出来的力学方面的性质,比如 Zn/Al 界面的迁移运动显著影响了 Zn-Al 合金的超塑性^[8],可以运用到实际工程中去,所以也是研究的关注点。

现阶段有关二元合金体系形成热的研究取得了很多的理论成果,在 Miedema 理论之前,材料研究者已经涉足于物质的形成热的问题,而这样研究为 Miedema 理论理论的提出提供了理论参考,当然 Miedema 理论也不同程度的受到这些理论成果的影响。用经验规律来描述形成热的最早的提出者是 Pauling,他建立了形成热与元素电负性,电子对数之间的关系式,可以很好地解释离子化合物的问题,但对于合金系统却不能完全解释,存在较大的误差,于是 Mott 对 Pauling 的公式做了修正,并提出了确定合金共用电子对的方法,解决了二元液态合金生成热问题。Burtles 和 Vasler 将 mott 的方法用于三元合金的描述。但这些方法和经验理论的精确度都很低,Miedema 理论是将 Wigner-Seitz 对纯金属做理论描述的元胞模型推广到二元合金中,建立 Miedema 模型。Miedema 模型与 Pauling 等人提出的生成热公式,在形式上式一样的,只不过内容做了优化,可以认为 Miedema 理论是吸取了历史上已有的合金生成热理论的精髓的基础上提出的^[29]。

Miedema 理论是近年来最为成功的热力学理论之一,通过组元的性质(元素的负电性 Φ ,电子密度 n_{ws} 以及摩尔体积 V),可以计算除了 O, S, Se, Te 外的任何二元合金形成热,而且实验证明,这种计算的偏差不超过 8kJ/mol,被广大材料学研究者进行了广泛引用做理论说明和热力学解释^[24]。

对 Ni/Sn 和 Ti/Sn 的研究,不少文献已经提供很多数据^[25-26]。特别是 Ni/Sn,实验研究和理论成果得到较好的符合。

在扩散系统中形成的新相能否稳定存在,这里有个经验法则。在相图中,把两种元素的熔点连一直线,那么相的熔点处于该连线上方的相比连线下方的相稳定。如果相的熔点在连线的上边,则其到连线的距离越长,相就越稳定。以 Ni/Sn 相图为例来说明。

将锡熔点 232℃ 与镍熔点 1455℃ 连成一线，可以看出 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 和 Ni_3Sn_4 的相都在连线的上面，所以这三相均可以稳定存在，特别是 Ni_3Sn_2 的熔点距离连线的距离最远，所以它的稳定性最强。在实验观察中，以 Ni_3Sn_4 相层最厚，而且分布极不规则，这是因为反应过程中，液态锡与固态镍的扩散通量不一致所致。除了这个经验法则之外，还有一个堆积密度的影响，一般情况下，堆积密度越高，形成的相的化合物越稳定。

5.1 Miedema 理论

建立 Miedema 理论模型是利用 Miedema 理论的前提，为了解释二元合金生成热。首先建立模型有两个假设^[29]：一是 A、B 两种金属在形成有序的金属间化合物时，合金由两种金属的元胞组成。二是两种元素形成合金时，其合金化效应被认为是由于元胞在从纯金属到合金时其边界条件引起的。

Miedema 在这两个假设的基础上提出，在考虑 Van der Waals 溶液，将金属 A 溶于金属 B 中的溶解热为：

$$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{AinB}} = \frac{2PV_A^{2/3}}{(n_{\text{ws}})_A^{-1/3} + (n_{\text{ws}})_B^{-1/3}} \left[-(\Delta \phi^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 \right] \quad (5-1)$$

此公式是一种经验的制定，不是理论推导而来的，式 (5-1) 对两种过渡族金属，两种非过渡族金属，以及一种过渡族金属和一种碱土金属或者贵金属所形成的二元合金体系，都能很好的符合，但对于一种过渡族金属和一种多价非过渡族金属结合时，必须加以修正才能很好的符合，加上一个负项得到下式

$$\Delta H_{\text{sol}}^{\text{AinB}} = \frac{2PV_A^{2/3}}{(n_{\text{ws}})_A^{-1/3} + (n_{\text{ws}})_B^{-1/3}} \left[-(\Delta \phi^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{\text{ws}}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (5-2)$$

这是因为过渡族金属的 d 电子与非过渡族金属 p 电子接触之后，相互杂化，降低了能量所致。

式 (5-2) 没有考虑成分和体积变化对形成能的影响。而在 Ni/Sn 体系和 Ti/Sn 体系中，还需要引入体积和成分对形成热的影响。这时候体积的计算需要用下式的结果进行：

$$V_A^{2/3} (\text{合金中}) = V_A^{2/3} (\text{纯金属 A}) \left[1 + \alpha f_B^A (\phi_A^* - \phi_B^*) \right] \quad (5-3)$$

其中 f_B^A 表示 A 原子与 B 原子相接触的比例，Miedema 等人得出的 f_B^A 的关系式表达如

下:

$$f_B^A = (1 - c_B^S) \left[1 + 8(c_A^S)^2 (1 - c_A^S)^2 \right] \quad (5-4)$$

式中

$$c_A^S = x_A V_A^{2/3} / (x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}) \quad (5-5)$$

$$c_B^S = x_B V_B^{2/3} / (x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}) \quad (5-6)$$

分别表示 A 原子和 B 原子的表面浓度, 即 A 原子或者 B 原子的表面积占合金原子的总的表面积之比。a 为常数, 根据原子价不同而不同。

在考虑体积和成分的影响因素后, 合金的生成热关系式为:

$$\Delta H = x_A f_B^A \Delta H_{sol}^{AinB} \quad (5-7)$$

在上述公式中, 有几个模型参数和比例常数, 其中模型参数为 Φ^* 、 $n_{ws}^{1/3}$ 和 V, Miedema 用晶格参数的测定值来确定了 V 值; 根据元素功函数实验测定值来确定 Φ^* ; 对电子密度 n_{ws} 的实验较少, Miedema 也是根据经验公式来确定的, 几经修改, 由 Moruzzi 等人用实验和其他理论计算的电子密度值给予了很好的验证。Miedema 公式中的三个常数 P、Q、R。在二元合金体系中, $Q/P=9.4$, 根据此经验公式来确定 P 值发现对于不同的金属 P 值是不同的, 在一种过渡族元素与一种非过渡族元素形成的二元合金体系中, $P=12.35$, 也就是本实验中的使用值。R 值的确定, Miedema 也是使用经验的方法, 在液态金属中 R 值是固态合金中的 0.73 倍。

另外, x_A 、 x_B 分别是组元 A 和 B 的原子分数; V_A 、 V_B 是组元 A、B 的摩尔体积, 通过上述公式, 就可以计算出合金的形成热。

5.2 实验分析

5.2.1 Ni/Sn 体系

通过实验观察和电子探针技术的分析, 我们知道, 在镍锡扩散偶上形成了理想的三个扩散层, 扩散层的成分分别是 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 和 Ni_3Sn_4 , 与相图完全相符。现在利用 Miedema 理论对这三种金属间化合物的生成热进行计算分析。首先将相关参数列入下表中 (数据来源于文献[29])

表 5-1 Miedema 模型中元素 Ni, Sn 的各参数取值

元素	ϕ^*	$n_{WS}^{1/3}$	$V^{2/3}$	a	元素类型
Ni	5.20	1.75	3.52	0.04	过渡元素
Sn	4.15	1.24	6.43	0.04	非过渡元素

表 5-2 计算中用到的模型参数及常数值

参数名称	P	Q/P	R/P
参数值	12.35	9.4	2.1

根据 Miedema 模型公式, 经过计算分析, 表 5-3 列出了 Ni-Sn 系金属间化合物的形成热数值。

表 5-3 Ni/Sn 系金属间化合物的 Miedema 形成热

相	形成热 $\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$	相序	含量 (原子百分数)	
	计算值		Ni	Sn
Ni_3Sn	-33.355	有序	75.0%	25.0%
Ni_3Sn_2	-19.817	有序	60.0%	40.0%
Ni_3Sn_4	-20.843	有序	42.9%	57.1%

从表 5-3 可以看出, 按照生成热的关系, Ni/Sn 锡中, 金属间化合物 Ni_3Sn 的生成热最小, 理论上讲, 应该是在加热过程中, 扩散偶界面应该先生成 Ni_3Sn , 但是, 根据实验观察发现, 最先析出的化合物是 Ni_3Sn_4 而不是 Ni_3Sn , 这是因为在锡为液态的情况下, Ni 在 Sn 的扩散速度较快, 在 600℃时, Ni_3Sn_4 的形核驱动力最大^[30], 所以其最先析出。实验观察中发现, Ni_3Sn_4 相生长的最快, 扩散层厚度最厚, 形状极不规则, 这应该与参与反应的锡为液态有关。物质在液态中的扩散速度要远大于在固态中的扩散速度。根据经验法则, 最稳定的相应该为 Ni_3Sn_2 , 在低温下, 由于镍的含量较少, 没有观察到 Ni_3Sn_2 相的存在, 当生成 Ni_3Sn_4 相以后, 在液态锡与固态镍中间, 有固态 Ni_3Sn_4 阻挡, 阻碍了镍向锡中的快速扩散, 于是在 Ni_3Sn_4 与固态镍之间按照形成热的关系, 首先析出 Ni_3Sn , 然后在固态 Ni_3Sn 与固态 Ni_3Sn_4 间生成 Ni_3Sn_2 相。

5.2.2 Ti/Sn 体系

扩散偶实验及电子扫描发现,生成的扩散层的相为 TiSn、Ti₂Sn₃、TiSn₄三种,从实验金相图片中并不能观察生成相的先后顺序,而且相层之间的界面通过电子显微镜和金相显微镜观察都比较困难,下面就利用 Miedema 模型公式来推断生成物的析出先后顺序。在通过电子扫描技术得到的三种化合物中,相图上均没有出现,相图上出现了 Ti₃Sn、Ti₂Sn、Ti₅Sn₃、Ti₆Sn₅几种相成分,为了说明问题,也将这几种物质的生成热进行计算分析。Ti 为过渡族金属元素,Sn 为非过渡族金属元素,其参数取值见表 5-4 和表 5-2。

表 5-4 Miedema 模型中元素 Ti, Sn 的各参数取值

元素	ϕ^*	$n_{WS}^{1/3}$	$V^{2/3}$	a	元素类型
Ti	3.80	1.52	4.82	0.04	过渡元素
Sn	4.15	1.24	6.43	0.04	非过渡元素

其他模型参数或者常数参考表 5-2 即可。以上表中各值源于文献[29],利用 Miedema 模型公式计算结果见表 5-5。

表 5-5 Ti/Sn 系实验中出现的合金的 Miedema 形成热

相	形成热 $\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$	相序	含量 (原子百分数)	
	计算值		Ni	Sn
TiSn	-89.360	有序	50.0%	50.0%
Ti ₂ Sn ₃	-22.460	有序	40.0%	60.0%
TiSn ₄	-4.351	有序	20.0%	80.0%

为了便于对照,我们将在 Ti/Sn 相图中出现的化合物也进行了计算,列于表格 5-6 中,通过对表 5-5 和表 5-6 的分析可以看到,在 Ti/Sn 扩散偶界面, TiSn 合金的形成热最低,也就是说在 Ti/Sn 热处理界面,最先析出的应该是合金相 TiSn,并形成了较厚的扩散层。通过形成热的对比我们发现,除了合金相 TiSn 的形成热最低外, Ti₂Sn₃、TiSn₄合金的形成热都大于 Ti₃Sn、Ti₂Sn、Ti₅Sn₃、Ti₆Sn₅,但实际反应却没有出现后者中的任何一个化合物,这是因为在 Ti/Sn 界面形成的扩散层 TiSn 阻碍了 Ti 原子向液态锡中的扩散,致使 Ti 的相对含量很低,无法形成 Ti₃Sn、Ti₂Sn、Ti₅Sn₃、Ti₆Sn₅等

相。而且我们知道，在液态中的原子扩散速度要远大于在固态中扩散速度，导致 TiSn 中的钛原子高温下继续脱离 TiSn 晶体向锡中扩散，或者锡原子渗入到 TiSn 形成了 Ti_2Sn_3 、 $TiSn_4$ 相。三种合金相的形成顺序为 $TiSn \rightarrow Ti_2Sn_3 \rightarrow TiSn_4$ 。

表 5-6 Ti/Sn 相图中出现出现的合金相的 Miedema 形成热

相	形成热 $\Delta H/kJ \cdot mol^{-1}$	相序	含量（原子百分数）	
	计算值		Ni	Sn
Ti_3Sn	-62.703	有序	75.0%	25.0%
Ti_2Sn	-70.120	有序	66.7%	33.3%
Ti_5Sn_3	-62.376	有序	62.5%	37.5%
Ti_6Sn_5	-46.677	有序	54.5%	45.5%

5.3 本章小结

简单介绍了 Miedema 理论的发展，以及相关参数的确定，介绍了 Miedema 模型公式的利用条件，以及使用参数时应该注意的问题，并通过经验法则来判断生成相的稳定性问题。通过计算对比，结合实验现象发现，对 Ni/Sn 系，最先形成的相为 Ni_3Sn_4 ，然后在 Ni_3Sn_4 与固态镍之间按照形成热的关系，首先析出 Ni_3Sn ，然后在固态 Ni_3Sn 与固态 Ni_3Sn_4 间生成 Ni_3Sn_2 相；对 Ti/Sn 系，扩散层的中没有出现相图中的合金相，根据形成热对比可以发现，三种合金相的形成顺序应该为 $TiSn$ 、 Ti_2Sn_3 、 $TiSn_4$ 。

结 论

本课题研究了 Ni/Sn、Ti/Sn 固液扩散溶解层的形成,通过对扩散溶解层组织形貌的观察,利用电子探针技术对扩散层进行点扫描和线扫描,并进行定性和定量分析,结合 Miedema 理论对各生成物的生成热进行计算,得到如下结论:

1.利用“坩锅法”制备 Ni/Sn、Ti/Sn 固液扩散偶,经过不同温度,不同保温时间退火处理,打磨,抛光后,获得理想的扩散层。

2.在 Ni/Sn 扩散偶中,形成理想的扩散层相,锡侧扩散层相较不规则,呈扇状向锡内部扩散,靠近镍侧的扩散层较圆滑,沿界面均匀分布,而且相层分布也较规则。

3.在 Ti/Sn 扩散偶中,扩散层厚度沿界面分布厚度较不均匀,各处理温度下均在靠近扩散层的锡的内部出现了不同程度的裂纹现象。此裂纹在高温时对扩散层厚度有一定程度的影响。靠近锡侧扩散层分布低温时呈点散状,随着温度的升高逐渐均匀化,靠近钛侧的扩散层较平滑。

4.在 Ni/Sn、Ti/Sn 系统中,扩散层的厚度与温度基本呈指数关系,与保温时间基本成抛物线关系。温度与保温时间都是影响扩散的重要因素。

5.通过电子探针技术,对理想扩散层进行了线扫描和点扫描,并根据测得图像和数据计算分析,发现在 Ni/Sn 扩散层生成的相分别是 Ni_3Sn_4 、 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 。在 Ti/Sn 扩散层生成相为 TiSn 、 Ti_2Sn_3 、 TiSn_4 。

6.利用 Miedema 理论对 Ni_3Sn_4 、 Ni_3Sn 、 Ni_3Sn_2 、 TiSn 、 Ti_2Sn_3 、 TiSn_4 等合金相的生成热进行了计算分析,并结合实验解释生成物的先后顺序及成因。发现在 Ni/Sn 系中,扩散层中相的出现次序应为:最先形成的相为 Ni_3Sn_4 ,然后在 Ni_3Sn_4 与固态镍之间按照形成热的关系,首先析出 Ni_3Sn ,然后在固态 Ni_3Sn 与固态 Ni_3Sn_4 间生成 Ni_3Sn_2 相;对 Ti/Sn 系,扩散层的中没有出现相图中的化合物相,根据形成热对比可以发现,三种合金相的形成顺序依次应为 TiSn 、 Ti_2Sn_3 、 TiSn_4 。

参考文献

- [1] 王笑天.金属材料学[M].北京:机械工业出版社,1987.
- [2] 张玉贤.金属工艺学[M].北京:中国计量出版社,2007.
- [3] 温秉权,黄勇.金属材料手册[M].北京:电子工业出版社,2009.
- [4] [美]C.S.巴瑞特 T.B.马萨尔斯基著.陶坤,王英华等译.金属的结构[M].北京:机械工业出版社,1987.
- [5] Ayumu Onda , Takayuki Komastu , Takayuki Yashima . Characterizations and catalytic properties of fine particles of Ni/Sn intermetallic compounds supported on SiO₂ . J.Catal .,221,378(2003)
- [6] 石霖.合金热力学[M].北京:机械工业出版社,1992.
- [7] 王群骄.有色金属热处理技术[M].北京:化学工业出版社,2008.
- [8] 李世春.相界扩散溶解层——Zn- Al 共晶合金的超塑性[M].东营:中国石油大学出版社,2006.
- [9] [日]下地光雄著.郭淦钦译.液态金属[M].北京:科学出版社,1987
- [10] K.C.Won,M.L.Hyuck,Prediction of primary intermetallic compound formation during interfacial reaction between Sn-based solder and Ni substrate, Scripta Mater,46,777 (2002)
- [11] [美]C.R.布鲁克斯著.丁夫等译.有色合金的热处理组织与性能[M].北京:冶金工业出版社,1988.
- [12] 潘金生,仝健民,田民波.材料科学基础[M].北京:清华大学出版社,1998.
- [13] 崔忠圻,金属学与热处理[M].北京:机械工业出版社,2000.
- [14] 张邦维等.合金固溶度理论的进展(一).上海金属,1999;21(2).
- [15] 张邦维等.合金固溶度理论的进展(二).上海金属,1999;21(3).
- [16] 徐瑞东等.锡合金镀层工艺的研究现状及展望[J].电镀与涂饰,2003,22(3):44-50
- [17] 周长虹,王宗雄.高可焊性锡基合金电镀工艺[J].电镀与环保.2000,20(2):6-7.
- [18] 胡正西.碳纳米管/锡基轴瓦合金复合减磨镀层的制备[J].材料热处理技术,2009,38(4):27-30.
- [19] 秦颢等.锡基巴氏合金涂层火焰喷涂工艺[J].焊接,2001(5):29-30.
- [20] 赵国鹏.化学镀可焊性锡基合金的研究进展[J].电镀与涂饰,2001,20(1):46-49.
- [21] 邓正平,温青.锡及锡合金可焊层镀层电镀工艺[J].电镀与精饰.2006.28(5):33-38.
- [22] 汤振雷,王为.计算合金系统热力学性质的 Miedema 模型的发展[J].材料导报.2008,22(3):115-118.
- [23] 叶大伦,胡建华.实用无机物热力学数据手册[M],北京冶金工业出版社.2002.
- [24] 路贵民等.Al-Mg 合金热力学性质的计算[J].中国有色金属学报,1999,9(2):381-384.
- [25] 李大建.Cu-Sn-Ti 体系边界二元系界面反应的研究[J].粉末冶金材料科学与工程,2007,12(1):25-29.
- [26] Jianfei SUN and others . Gibbs Free Energy and Activation Energy of ZrTiAlNiCuZn Bulk Glass Forming Alloys.2004,20(3):298-300.
- [27] 陈红梅,阳义平.贵金属与钙二元合金的形成热 Miedema 理论计算[J].2000,25(1):32-34.
- [28] 尹海龙,李世春.Al/Cu 扩散偶的界面反应[J].热加工工艺,2008,37(24):

- [29] 张邦维, 胡望宇, 舒小林. 嵌入原子方法理论及其在材料科学中的应用: 原子尺度材料设计理论. 长沙: 湖南大学出版社, 2002.
- [30] 袁媛. Sn/Ni 液固扩散偶界面反应[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2006, 11 (5): 268-271.
- [31] 肖辰厚等. 铜镍锡框架材料工艺性能研究[J]. 有色矿冶, 2001, 17(1): 37-40.
- [32] 骆耀等. 电镀 NiSn 合金及其电催化性能研究[J]. 应用科技, 2001, 28(2): 31-32.
- [33] 王红艳等. 钢铁表面 NiSnP 合金镀层组成及其耐蚀性[J]. 应用化学, 1999, 16(5): 45-48.
- [34] 孔纲, 卢锦堂. 固相 N 在含 Fe 液相 Zn 中的溶解行为[J]. 华南理工大学报. 2007. 35(2).
- [35] 张国威, 赵秀平等. 镍锡金属化半导体致冷器的电冲击试验研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1993. 25(5): 32-35
- [36] 韩德伟, 金属硬度检测技术手册[M]. 中南大学出版社, 2003.
- [37] LIUH, WANGJ, JINZ. Thermodynamic optimization of the Ni-Sn binary system[J]. Calphad, 2004, 28: 363-370.
- [38] 雷军鹏, Fe(Ni)-Sn 体系金属间化合物纳米粒子中初生相的预测[J]. 金属学报, 2008, 44(8): 922-926
- [39] 宋玉强, 李世春. Cu 粉和 Sn 粉相界面扩散溶解层的研究[J]. 稀有金属材料与工程. 2007, 36(3).
- [40] 陆贵民, 刘学山, 蒋冬梅. Al-Mg 合金热力学性质的计算. 中国有色金属学报, 1999; 9(2): 381-384.
- [41] 赵越超, 冼鼎昌, 吴自勤. 两元合金组成的扩散偶的相形成过程. 物理学报, 1993; 42(1): 78-86.
- [42] 何鹏, 冯吉才, 钱乙余, 等. 扩散连接接头金属间化合物新相的形成机理. 焊接学报, 2001; 22(1): 53-56.
- [43] LI Shi-chun. Mechanism for phase boundary sliding and its relevance to diffusion-solution zone in SPD. Trans Nonferrous Met Soc, 2002; 12(5): 952-955.
- [44] Brandes E A. Smithells Metals Reference Book. Brook G B. 7th ed. American: Butterworth-Heinemann Ltd, 1992.
- [45] Mita M, Kajihara M, Kurokawa N, et al. Growth behavior of Ni₃Sn₄ layer during reactive diffusion between Ni and Sn at solid-state temperatures. Materials Science and Engineering: A, 2005; 403(1-2): 269-275.
- [46] Chen Y. C, Zhang Y. G, Chen C. Q. General theory of interdiffusion growth in diffusion couples. Material Science and Engineering: A, 2004; 368: 1-9.
- [47] Paul A, van Dal M J H, Kodentsov A A, et al. The Kirkendall effect in multiphase diffusion[J]. Acta Materialia, 2004; 52: 623-630.
- [48] Kirkaldy J S, SAVVA G. Correlation between coherency strain effects and the Kirkendall effect in binary infinite diffusion couples [J]. Acta mater, 1997; 8: 3115-3121.
- [49] 宋玉强, 李世春. 影响铜粉和镍粉界面过程的因素[J]. 金属热处理, 2003; 28(4): 18-20.
- [50] 宋玉强, 李世春. 铁粉和镍粉反应的实验研究[J]. 热加工工艺, 2002; 4: 42-43.
- [51] 韩彬, 李世春, 胡秀莲, 等. Zn粉和Al粉固相扩散形成共晶类组织的研究[J]. 航空材料学报, 2001; 21(2): 30-33
- [52] 程开甲, 程漱玉. 界面和界面边界条件的重要性[J]. 稀有金属材料与工程, 1998; 27(4): 190-193.

- [54] 肖纪美.合金相与相变[M].北京:冶金工业出版社.2004.
- [55] 美国金属学会.金属手册[M].范玉殿, 张效忠, 白新德, 等译.北京:机械工业出版社, 1994
- [56] 于振涛. 新型近 β 型医用钛合金 TLM 的加工、组织与性能[J].
- [57] 王涛等. 生物医用 Ti-16Nb-4Sn 合金的超弹性和形状记忆效应[J].热加工工艺.2008,37(2):9-12.
- [58] 陈国发,李运刚. 相图原理与冶金相图[M].北京:冶金工业出版社, 2002.
- [59] 惠增哲等. Ni-Ni₃Sn 系近共晶合金深过冷形核规律[J].西安工业学院学报.2002,22(1).
- [60] 雷军鹏等. Ni/Sn 金属间化合物纳米粒子的制备和热稳定性[J].材料研究学报.2008.22(1).
- [61] 张国威等. 镍锡金属化半导体致冷器的电冲击试验研究[J].哈尔滨工业大学学报.1993,25(5).
- [62] 李登峰等. Ni(100)表面吸附 Sn 的第一性原理研究[J].电子科技大学学报.2007,36(4).
- [63] 何艳玲等. 镍和锡金属粉末烧结特性的研究 [J]. 中国石油大学学报.2006,30(4).90-93.
- [64] 张九海, 何鹏. 扩散连接接头行为数值模拟的发展现状. 焊接学报, 2000; 21(4): 84-91.

致 谢

衷心感谢我的导师李世春教授。短短三年的研究生阶段，导师渊博的知识、严谨的治学态度使作者受益匪浅；深邃的人生哲学，宽阔的胸怀让我永志难忘。值此论文完成之际，谨向导师致以深深的敬意和衷心的感谢。

在实验及论文阶段，蒋淑英老师给予了指导和帮助，在此向她表示感谢。同时，我求学过程中还得到了学长们的帮助，在此一并表示感谢。

感谢我的父母，正是他们的大力支持才让我求学路上无后顾之忧！

再次向关心我，帮助我的师长，亲友致以衷心的感谢！

个人简历、在学期间的研究成果

个人简历:

杨亚锋, 男, 山东曹县人, 出生于1984年1月。

2003年9月-2007年7月, 就读于山东烟台大学, 获得工学学士学位。曾在烟台莱弗士船厂参观实习, 校内船舶动力装置拆装实习, 机械工艺实习, 主要是实习机械零件的热处理、锻压、焊接以及铸造等工艺。2007年以优秀的成绩考取中国石油大学(华东)材料科学与工程专业硕士研究生, 师承李世春教授, 从事相界面实验研究工作。

在学期间研究成果:

杨亚锋, 李世春. Ni-Sn固液扩散偶的实验研究.热加工工艺(已录用, 待发表.)