

PbSnBi 合金熔体结构转变对凝固组织和性能的影响

摘 要

近年来,关于熔体热历史对凝固影响方面的研究已取得一定成果,发现对熔体进行过热处理能显著改善合金的组织 and 性能,但熔体热历史对凝固行为影响的实质等一些深层次问题还有待进一步探讨。前期的研究工作表明: $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 、 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金存在温度诱导的液-液结构转变现象,本文在前人研究的基础上,对这三种成分的合金进行不同的热处理,探究可逆和不可逆两类熔体结构转变对合金凝固行为、凝固组织和性能的影响。另外,本文还运用过热处理的方法对含铅焊料的绿色化做了一些探讨。主要内容和结论如下:

(1) 对于发生可逆结构转变的 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金经过不同的热处理后,空冷条件下的凝固组织转变前后变化不明显;但由于在快冷条件下有效地抑制了 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 熔体中可逆性原子团簇的回复,从而使得从高温直接快冷凝固的合金组织细化,硬度下降。对于发生不可逆结构转变的 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金经过不同的热处理后,由于不可逆性液-液结构转变发生使得熔体中原有的原子团簇彻底消失,液-液结构转变后的熔体结构更加均匀和无序,所以在空冷和快冷条件下,其结构转变都能使组织细化,成分均匀;特别在快速凝固组织中,前后差异尤为明显。

(2) 利用自制的定向凝固装置探究了液-液结构转变对三种成分的 PbSnBi 合金定向凝固组织的影响。研究表明:结构转变前后的定向凝固组织变化明显,经历结构转变后的试样定向凝固组织细小,方向性高度一致。

(3)对含铅焊料 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 经过过热处理使其发生不可逆结构转变,与结构转变前的相比较发现:结构转变后试样铅的挥发难度加大;在酸、碱、盐中的相对腐蚀率和腐蚀速度变小;在 H_2SO_4 溶液中,发生结构转变的试样钝化膜的形成相时间早于未发生结构转变的试样,在 $NaOH$ 溶液中,经历结构转变的试样每个时间点的腐蚀电流都要小于未发生结构转变的试样,在 $NaCl$ 溶液中,发生结构转变的试样一定会生成钝化膜,而未发生结构转变的试样则不生成钝化膜。

通过研究液-液结构转变对凝固行为、凝固组织和性能的影响,不仅避免了传统熔体热处理工艺的盲目性,还为改进合金的制备工艺提供了行之有效的方法,为更深入地认识液态物质结构提供了科学依据。

关键词: PbSnBi 合金, 液-液结构转变, 凝固行为, 凝固组织, 快速凝固

Effect of the Structure Transition on the solidification microstructure and property of PbSnBi alloys

Abstract

In recent years, the studies of effect of heat history on solidification have made some achievements, it has been found that the structures and properties of some alloys could be obviously improved by such superheat treatment, but some deep problems about the essence of effect of heat history on solidification behavior still needs further discussion. Prior investigation suggested that a temperature-induced liquid-liquid structure transition (TI-LLST) could occur in $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$, $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_{15}$ and $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ alloys. In this paper, on the basis of the previous studies, the three components alloys were experienced different heat treatment, the solidification behaviors, microstructures and property of melt with reversible TI-LLST and melt with irreversible TI-LLST were studied. At the same time, we do some research about the solder containing Pb PbSnBi innocuousness by use of heat-treatment. The major contents and conclusions are as follows:

First, The $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ melt with reversible TI-LLST were experienced different heat treatment, the solidification microstructures of $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ alloy is invariant in the air, due to cooling speed is very big, inhibit the reversibility of atom clusters in $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ melt, so that the microstructures of melt became finer and the Vickers hardness of the sample is reduced after solidified from rapid solidification. The $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_{15}$ and $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ melt with irreversible TI-LLST were experienced different heat treatment, due to irreversible TI-LLST, irreversibility of atom clusters in melt completely disappear, the melt structure becomes more homogeneous and disorder after structure transition, so the microstructures became finer, the components became homogeneous in the air cooling and rapidly cooling conditions, especially in rapid solidification microstructures, the differences is very significant.

Second, the directional solidification experiments of three components PbSnBi alloys were carried out to investigate the effect of the TI-LLST on directional solidification microstructures by the using of self-made unidirectional solidification device. the results show that the directional solidification microstructures are changed obviously after TI-LLST, the directional solidification microstructures of sample became finer that experienced structure transition, and the directional is extraordinarily consistent.

Third, the solder containing Pb $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_{15}$ undergo irreversible TI-LLST after superheat treatment, compared with pre-structure transition, we found the evaporation of Pb in more difficult after structure transition; the relative corrosion

rate and corrosion rate of the samples in acid, alkali, salt become smaller; the formation of passivation film of the sample experienced structure transition earlier than the sample unexperienced structure transition in H_2SO_4 , the corrosion current of the sample experienced structure transition at each time should be less than the sample unexperienced structure transition in the NaOH, the passivation film of the sample experienced structure transition will be generated eventually in NaCl, while no passivation film is generated in the sample unexperienced structure transition.

According to the studies that the influence of liquid-liquid structure transition on solidification behaviors, microstructure and property of alloys, not only to avoid the blindness of traditional melt heat treatment process, but also to provide effective method for improvement of the preparation technology of alloys, and provide scientific bases for more in-depth understanding of liquid material structure.

Key words: PbSnBi alloys, liquid-liquid structure transition, solidification behaviors, solidification microstructure, rapid solidification

插图清单

图 1-1 Pb-In63wt% 的升温 DSC 曲线图	3
图 1-2 快速凝固引起的显微组织的变化	4
图 2-1 PbSnBi 三元合金相图	7
图 2-2 第一次热循环过程中 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金电阻率-温度曲线	8
图 2-3 第二次热循环过程中 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金电阻率-温度曲线	8
图 2-4 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金升降温过程中电阻率-温度曲线	9
图 2-5 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金升降温过程中电阻率-温度曲线	9
图 2-6 试样数据采集示意图	10
图 2-7 定向凝固装置简图	11
图 3-1 不同热处理过程后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的冷却曲线	15
图 3-2 不同热处理过程后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的空冷组织	16
图 3-3 不同热处理过程后 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的冷却曲线	17
图 3-4 不同热处理过程后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的冷却曲线	18
图 3-5 不同热处理过程后 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的空冷组织	19
图 3-6 不同热处理过程后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的空冷组织	19
图 3-7 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金熔体热处理过程示意图	20
图 3-8 不同热处理过程后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的快冷组织	21
图 3-9 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金快冷试样硬度柱状图	22
图 3-10 不同热处理过程后 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的快冷组织	23
图 3-11 不同热处理过程后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的快冷组织	23
图 3-12 固液界面处原子团簇跳跃势垒的变化	24
图 4-1 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固 L=5mm 处的纵截面组织	28
图 4-2 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固 L=10mm 处的纵截面组织	29
图 4-3 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固 L=15mm 处的纵截面组织	29
图 4-4 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固水淬处的纵截面组织	30
图 4-5 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金凝固试样维氏硬度值测量结果折线图	31
图 4-6 熔体转变前后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 定向凝固 L=20mm, 30 mm 处的纵截面组织	32
图 4-7 熔体转变前后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 定向凝固 L=40mm, 50 mm 处的纵截面组织	33
图 5-1 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金腐蚀后组织	39
图 5-2 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中的极化曲线	40
图 5-3 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金在 2mol/L NaOH 溶液中的极化曲线	40
图 5-4 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线	41

表格清单

表 3-1 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金的熔体热处理工艺参数	14
表 3-2 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金的熔体热处理工艺参数	14
表 3-3 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金的熔体热处理工艺参数	14
表 3-4 不同热处理过程后 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金冷却曲线上的特征值	15
表 3-5 不同热处理过程后 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金冷却曲线上的特征值	18
表 3-6 不同加热温度处理后 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金的维氏硬度	20
表 3-7 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金快冷试样的维氏硬度	22
表 4-1 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金的熔体热处理工艺参数	28
表 4-2 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金的熔体热处理工艺参数	28
表 4-3 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金凝固试样维氏硬度值测量结果	31
表 5-1 各种键的键能表	36
表 5-2 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 1mol/L H_2SO_4 溶液中浸泡腐蚀试验结果	38
表 5-3 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 1mol/L NaOH 溶液中浸泡腐蚀试验结果	38
表 5-4 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中浸泡腐蚀试验结果	38
表 5-5 原子电负性推荐值	38
表 5-6 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 0.5mol/L H_2SO_4 溶液中的电化学腐蚀参数	41
表 5-7 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 2mol/L NaOH 溶液中的电化学腐蚀参数	41
表 5-8 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 3.5% NaCl 溶液中的电化学腐蚀参数	41

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标志和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得合肥工业大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签字：



签字日期：2010年4月20日

学位论文版权使用授权书

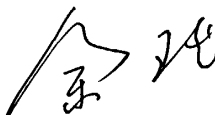
本学位论文作者完全了解合肥工业大学有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅或借阅。本人授权合肥工业大学可以将学位论文的全部或部分论文内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文者签名：



导师签名：



签字日期：2010年4月20日

签字日期：2010年4月20日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

致 谢

本文是在导师余瑾副教授的悉心指导和帮助下完成的。从课程的学习，论文的选题，实验的进行，学术论文的发表，到毕业论文的顺利完成，都离不开恩师的关心、鼓励和帮助。恩师渊博的学识和精益求精的科学态度使我受益匪浅。恩师治学严谨、乐观豁达和诲人不倦的品格深深教育和激励着我。恩师一丝不苟的工作作风一直是我学习的榜样；恩师循循善导的教导给了我巨大的启迪。在此，谨向恩师表示深深的敬意和最衷心的感谢！

衷心感谢祖方道教授、李先芬老师、刘兰俊老师在学习和生活上给予的关心和指导，你们勤奋求实的工作精神为我在科研中树立了榜样！

特别感谢师兄李成业、陈杰和刘明全，师姐毛琳、邹丽、毛丽娜和黄中月在我两年半的研究生学习和实验中给予我的指导和帮助！

感谢同窗何宏宇、张飞、韩严法、肖超杰、陈忠华、王知鸞、段文升、谢明义等全班同学给予我的支持和帮助，你们的付出让我的课题能够顺利完成！

感谢师弟张敏，师妹雍文佳带给我的快乐和各种帮助！

特别感谢张红燕给予我的体谅、支持和鼓励，一切尽在不言中。

特别感谢我最亲爱的家人，正是你们多年来对我的理解和支持，才能使我静心地读书；正是你们的善良、朴实和不屈不挠的精神，才能使我在最艰难的时候找回自己，坚持下来，完成自己的学业，也必将继续激励着我向更高的目标奋进！

谨以此文献给你们！

作者：张先锋

2010年3月于合肥

第一章 绪 论

许多材料的制备和成形过程都要经过熔化状态，而所制备和成形材料的性能是由熔化过程中合金熔体质量直接决定^[1]。因此，研究者一直关注的热点就是控制合金熔体质量。但相比合金材料学和凝固等方面的研究，合金熔体质量控制理论和技术的研究都相对落后了。

液体金属和合金的基本物理性质是由液态金属和合金的结构决定，而液态金属和合金的基本物理性质对熔化、浇注、凝固和成形过程具有重要影响。如何改善金属和合金的液态结构，从而达到改善凝固后材料的组织、性能和质量的目的，这已经成为近几十年来广泛关注的热点之一，通过大量研究也取得了一系列的重要成果。这些重要成果的杰出代表就是压力诱导的液-液结构转变和温度诱导的液-液结构转变^[2-3]。

1.1 液态金属的结构

在过去，人们针对固体或气体进行了大量的研究，也积累了大量的知识。与此相比，对液态金属结构虽有一定认识，但是液态金属的结构还没有一个全面完善的理论来描述。多年来研究液体金属结构的理论和实验已经达成一些共识^[1]：原子间仍然保持较强的结合能，原子的排列仍具有一定的规律性；液体金属是由许多原子集团组成，在这些原子集团内保持着固体的原子排列特征，这种仅在原子集团内的有序排列称为近程排列；由于液体金属中原子热运动的能量较大，其能量起伏也大，每个原子集团内具有较大动能的原子能克服邻近原子的束缚，同时，原子集团还能成组地脱离原有的原子集团而加入别的原子集团或组成新的原子集团；原子集团之间比较松散，像是存在“空穴”，“空穴”也在不停地“游动”。在原子集团内，原子之间的结合靠金属键，一些自由电子归此原子集团中所有原子公有，所以仍具有金属导电特征。在原子集团间，自由电子难以自己飞越“空穴”，只能伴随着集团间原子的变换而跟着正离子一起运动。所以大部分金属在熔化时，电阻率突然增大很多，这就是我们可以利用测量电阻率随温度变化的规律来研究温度诱导液-液结构转变的原因。

随着实验技术的发展和研究方法的改进，对熔体的研究取得了一些进展。实验上主要用X射线和中子射线研究熔体的结构，理论上对熔体结构进行数值模拟。Kivelson等人发现在过冷的液态亚磷酸三苯酯(TPP)中存在不连续变化，Hajime Tanaka等认为这种不寻常变化属于温度诱导的液-液结构转变，且具有可逆性，并进一步研究了液-液转变的动力学规律^[2]。

利用内耗、粘度、液态X射线衍射、DSC等实验分析和分子动力学模拟等手段发现：随温度的升高液态Pb-Sn、In-Sn、Ga-Sb、Al-Cu、Pb-Bi、Sb-Bi、Cu-In、In-Sb及Bi、Sb、Pb等熔体结构敏感性出现了异常变化，表明了合金

熔体发生了温度诱导的液-液结构转变，这些变化打破了传统的观念，填补了从熔点到液-气临界点之间高温区液态金属现象学的空白。

1.2 液态结构研究进展

早在20世纪20年代，在化学成分及铸造条件完全相同的情况下，铸铁的力学性能有很大的差异就被人们所发现，于是铸铁存在遗传性就由法国学者Levi首次提出^[4]，用此来解释这一实验事实，推动了人们研究铸造过程中的遗传现象，对材料的制备和凝固理论均产生了深远的影响。人们研究遗传现象与熔体过热之间联系的兴趣因这些新发现而被大大地激发了，人们对液态金属结构的认识也进一步加深了。

近几年来，通过电阻率、X-ray衍射、DSC和内耗等手段^[5-9]，研究人员发现在液相线以上一定的温度范围内存在非连续性的液-液结构转变，这种转变引起了熔体物理化学性质的突变。

边秀房等人运用X-ray衍射方法研究了Fe-Si合金系的熔体结构，发现不同成分Fe-Si合金的结构因子形状变化在第1峰上明显地表现出来。纯Fe的第1峰比较对称且尖锐，随着Si含量的增加，第1峰逐渐展宽，对称性降低^[10]。通过分析Al和Sn的液态X射线衍射数据，发现Al和Sn的液体结构随温度的变化都存在突变。Al的突变发生在1050°C-1250°C的温度范围内，Sn则有在800°C附近和在1200°C附近两个突变点。随着温度的升高，两种液态金属的平均最近邻原子间离 r_1 都呈现减小的趋势^[11]。运用X-ray衍射方法发现固体具有金属间化合物的铝合金中的熔体结构不仅存在短程有序结构，而且在一定条件下还存在中程有序结构。铝合金熔体结构中的中程有序结构与温度密切相关，并且存在一个低温出现、高温消失的演化规律。从而得出导致熔体结构的变化是中程有序结构在高温下的消失^[12]。

祖方遒等人改造了强迫振动扭摆内耗仪的探测部分，成功用于液态金属结构的研究，发现、In-Bi、Pb-Sn^[13]、In-Sn和Pb-In^[14]（如图1-1所示）等在液态都有类似的内耗行为，从而这些合金在高于液相线几百度的温度发生了液-液结构转变也被验证了。

孙益民和秦敬玉^[15]等人采用差示扫描量热分析仪(DSC)将Al-1.1%Fe合金熔体过热至液相线以上不同温度进行冷却，对其凝固时过冷度及固态组FeAl₃相尺寸的变化进行了研究，发现过冷度及固态组织中FeAl₃相尺寸随熔体过热温度的提高而变化的曲线在某一高温(约900°C)时存在明显的转折，此时Al-1.1%Fe合金的熔体结构发生了突变，熔体温度升至900°C以上的试样凝固后组织中的FeAl₃相显著细化。

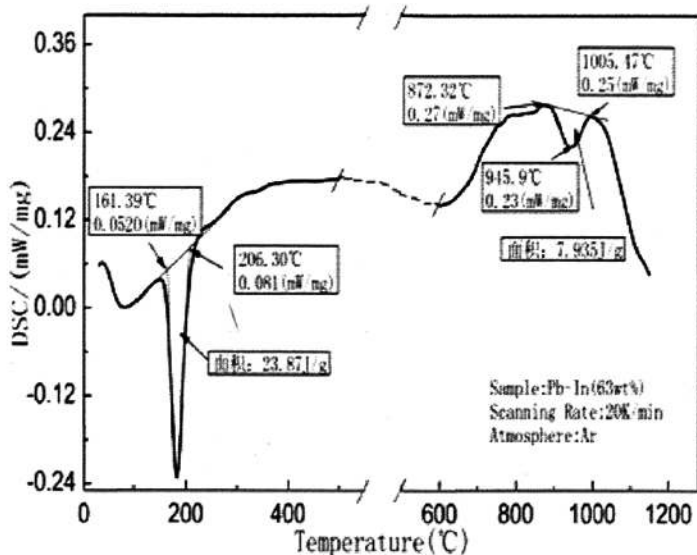


图1-1 Pb-In63wt%的升温DSC曲线图

近年来，电阻法也成为研究液态金属结构的重要手段之一，研究发现Cu-Sb、Pb-Sb、Sn-Bi、Sn-Sb、Pb-Sn和Pb-Bi等二元合金以及Sn-Pb-Bi三元合金熔体的电阻率-温度曲线上都存在异常的突变现象，而且类似的结构转变也会发生在某些纯金属中。有的合金在几轮升降温过程中都会出现结构转变；有的合金只在第一轮升温过程中发生电阻突变，在随后的降温过程以及多轮升降温过程中都不发生突变；这就牵扯到液-液结构转变的可逆性和不可逆性。Sn-40Bi、Cu-90Sb和Pb-42Sn-32Bi等合金的液-液结构转变具有可逆性，而Pb-30Sb、Pb-6.18Sn-90Bi等合金的液-液结构转变具有不可逆性。

1.3 熔体的过热处理

熔体过热处理指的是将熔融金属液或合金液过热到液相线以上某一温度，保温一段时间后采取某种方法使其凝固的技术。熔体过热处理能很大程度上细化合金组织，提高力学性能，这已被人们所认识并广泛应用。与此同时，较大地发展了熔体过热处理细化组织的机理。但不可否认的是，从控制熔体结构的角度来改善凝固组织仍然是经验性的，较为系统的理论还远远没有形成。

研究熔体结构的主要途径有：(1)采用X射线衍射和中子射线衍射方法进行熔体结构测试；(2)测量熔体物性，一般包括粘度、电阻率和表面张力等；(3)计算机模拟，如采用分子动力学模型，对液态金属粒子的分布状态进行演算，获得结构参数信息^[16]。

熔体过热处理对金属或合金的凝固组织和性能有着重要的影响，经过过热处理金属或合金的组织变得更加均匀，不同程度地提高冶金质量和综合力学性能。随着对材料性能要求的不断提高和熔炼技术的不断发展，在改善合金材料的组织和性能方面熔体过热处理将发挥更加重要的作用。

对于熔体过热温度对凝固组织影响的理解有两种不同观点，一种观点^[17]：认为在熔体温度较低条件下，熔体结构仍将保持与固相结构相类似的特点。当升高到一定温度时，熔体转变成为无序状态。降温冷却时，这种反向转变进行得相当缓慢，当熔体从高温开始凝固时，这种无序的高温熔体结构就很容易保持到固态结构中。另一种观点^[18]：认为熔体过热使组织细化是自发结晶的结果。随熔体过热程度的增大，会导致可以作为结晶质点的多相组织的溶解和活性降低，熔体逐渐变得均匀化。当熔体温度过热到某一特定温度后，熔体热力学过冷度的增大将导致自发结晶，细化熔体凝固后的晶粒。本文主要涉及的熔体过热处理技术有简单过热法、循环过热法以及热速处理法。

1.4 快速凝固

1.4.1 快速凝固定义

快速凝固是通过对合金熔体的快速冷却($10^4 \sim 10^6 \text{K/s}$)或遏制非均质形核，使合金在很大过冷度下，发生高生长速率($1 \sim 100 \text{cm/s}$)的凝固^[19]。快速非平衡凝固通过控制凝固过程对平衡偏离的程度所产生的非平衡效应，不仅可以细化组织、减小偏析、扩大亚稳固溶度和形成新的亚稳相，还发展了准晶、非晶和纳米晶新材料^[20]。

由于凝固过程的快冷、起始形核过冷度大以及生长速率高使得固液界面偏离平衡，因而呈现出一系列与常规合金不同的组织和结构特征。加快冷却速度和凝固速率所引起的组织及结构特征可以近似用图1-2表示。

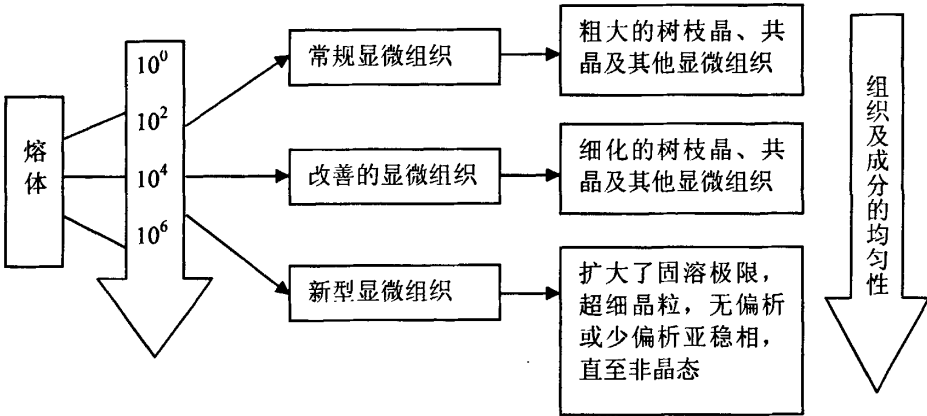


图1-2 快速凝固引起的显微组织的变化

快速凝固技术自1960年由美国的P.Duwez开创以来，由于能极大地改善某些材料的组织和性能，因此发展较为迅速^[21-22]。在快速凝固条件下，可以获得小偏析甚至无偏析、超细化的组织以及过饱和固溶体、亚稳相等。快速凝固因为能通过急冷获得很大的动力学过冷度，所以凝固速度很高。当熔体获得很大的热力学过冷度，由于其固液相Gibbs自由能差很大，因此一旦形核生长后，其

生长速度在很大程度上不受外部散热条件的影响，其值可以达到甚至超过急冷过程中的生长速度。

1.4.2 快速凝固的主要方法

衬底急冷技术是熔体被分散成截面尺寸很小的熔体流，然后使熔体流与高导热率衬底接触而凝固^[23]。衬底急冷技术的具体方法有：气枪法、双辊快速凝固法(DMS)、旋铸法(SMS)、平面流铸快速凝固法(PFC)、电子束急冷淬法(EBSO)和冷模法。本文所用的方法就是运用大尺寸铜模的冷模法。

另外，还有表面熔凝技术、表面沉积技术、雾化技术和大过冷凝固技术等方法。快速凝固技术正在引起人们更多的重视，而且随着实际生产的需要也在不断的深化。

1.5 定向凝固

定向凝固是在凝固过程中采用强制手段，在凝固金属和未凝固熔体中建立起特定方向的温度梯度，从而使熔体凝固沿着与热流相反的方向进行，获得具有特定取向的柱状晶技术^[24]。人们已经利用定向凝固技术让叶片晶粒沿受力方向生长消除横向晶界，甚至消除所有晶界制成单晶，其高温性能明显地提高了。因此，对于制备高质量航空发动机定向和单晶叶片，定向凝固技术是十分有效的技术手段。同时，该技术也在模拟合金的凝固过程中广泛应用，研究凝固界面形态和凝固组织，制备功能材料、半导体材料以及定向自生复合材料^[25-29]。定向凝固技术的工艺参数包括：固液界面前沿液相中的温度梯度 G 和固液界面向前推进速度 V 。控制晶体长大形态的重要依据是 G/V 值。人们在不断改进定向凝固技术和装置，致力于提高固液界面液相的温度梯度 G 就是其中关键技术之一。 G/V 值决定了定向凝固中固液界面的形态，当 $G/V > \Delta T_0/D_L$ 时(其中 ΔT_0 为结晶温度间隔)，为平面状界面，当 G/V 值逐渐减小时，平界面失稳，逐渐发展成为胞状直至树枝状和等轴晶。共晶合金平界面凝固的条件为：

$$G/V \geq -m_L (w_E - w_{C0})/D_L \quad (1-1)$$

式中： w_E 为共晶合金的溶质质量分数， w_{C0} 为原始溶质质量分数， D_L 为溶质液相扩散系数^[30]。

目前，定向凝固技术最主要应用在生产具有均匀柱状晶组织的铸件，特别是在航空领域中生产高温合金的发动机叶片，相比普通铸造方法获得的铸件，它大幅度提高叶片的抗蠕变、高温强度、持久性能和热疲劳性能^[31]。对于磁性材料，应用定向凝固技术，可使柱状晶排列方向与磁化方向一致，极大地改善了材料的磁性能^[32]。定向凝固技术也是制备单晶的有效方法^[33]。在自生复合材料的生产中定向凝固技术还被广泛应用，用定向凝固方法得到的自生复合材料消除了其它复合材料制备过程中增强相与基体间界面的影响，使复合材料的性能大大提高^[34]。

1.6 本文研究的主要内容及意义

对于经由液态到固态相变过程而获得的材料，其液态结构与品质对固态组织、性能和质量有着直接和重要的影响。金属和合金的液态结构不仅与金属的种类和合金的成分有关，而且与熔体的温度和热历史有关。利用温度对熔体结构的影响，借助一定的热作用来改变熔体结构状态和冷却速率，金属材料组织、性能和质量能够被显著改善，开辟了一条挖掘材料性能潜力的有效途径。基于液-液结构转变的物理量测量结果，根据材料熔体结构与温度的对应关系及其在冷却和凝固过程中的演化规律，借助于一定的热作用来改变熔体结构及变化进程，从而改善材料的组织和性能。

含铅焊料由于：一是具有较低的熔点和较小的熔化/固化温区，以保证元器件和PCB免受过大的热冲击而变形或损坏，同时，避免焊缝在凝固过程中因振动而产生破坏；二是液态焊料具有优良的抗高温氧化性能，以减少金属浪费，同时提高连接质量；三是液态焊料在母材表面具有优良的流动性，以利于焊料流动和充填焊缝；四是液态焊料对母材表面具有优良的润湿性能，良好的金属键合得以保证；五是所形成的焊缝具有足够的导电性、抗蚀性和机械强度，焊点外形美观。此外，原料来源广泛，价格低廉^[35-37]。尽管现在世界掀起了焊料无铅化的热潮，至今还是没有一种无铅焊料能够直接替代Sn-Pb焊料，所以含铅焊料的绿色化就显得尤为重要。本文从液-液结构转变的角度探讨含铅焊料的绿色化，为人们提供一种全新的思路。

本文主要内容有以下几个方面：

(1)按照前期研究的PbSnBi合金发生液-液结构转变的温度区间，选取不同的温度点对三种成分PbSnBi合金进行加热处理，然后分别用空冷和快冷两种方式冷却，考察熔体结构转变的可逆性以及不可逆性对凝固行为、凝固组织和力学性能的影响，期望揭示其中的规律。

(2)对液-液结构转变前后的PbSnBi熔体进行定向凝固，探索结构转变对定向凝固组织和成分偏析有何影响。

(3)以含铅焊料的绿色化为目的，将液-液结构转变前后的PbSnBi合金试样放进酸、碱、盐溶液中腐蚀，绘制出极化曲线，探讨熔体结构转变对含铅焊料中铅的挥发性和腐蚀性的影响规律。

第二章 实验内容及方法

2.1 引言

人们对于物质液体结构的认识远远落后于对固体和气体结构的认识。但金属材料的加工过程，常常从液态开始的。因此，金属的液态或高温熔体的结构必然会对随后的固体结构和组织有着重要的影响^[38-39]。金属或合金的液态结构不仅与金属的种类和合金的成分有关，而且也与熔体的温度以及熔体的热历史有关^[40-42]。因此，国内外都十分重视研究液态金属结构和性质。随着凝固技术和团簇物理学的发展，人们越来越关注熔体结构对金属或合金最终凝固组织的影响，对凝固过程的研究也逐步延伸到凝固开始前的液态金属结构对凝固组织的影响^[43-47]。

近年来，温度诱导的液-液结构转变显著改善了金属和合金的组织性能。本文采用简单过热处理的方法对PbSnBi三元合金进行过热处理后，分别采用空冷、快速凝固和定向凝固三种不同的凝固方法制备凝固试样，通过金相照片、测绘的冷却曲线，分析结构转变前后试样组织和性能的变化，具体包括：有无晶粒细化以及如何细化，有无成分偏析，结构转变对合金凝固行为如何影响，综合衡量熔体结构与熔体热历史的关系，进而制定合理的方案改善材料的组织和性能，在不改变合金成分的条件下尽可能最大限度地挖掘材料的潜力。

2.2 实验内容

本文研究了 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 、 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的液-液结构转变对凝固行为、组织和性能的影响。PbSnBi三元合金相图如图2-1所示：

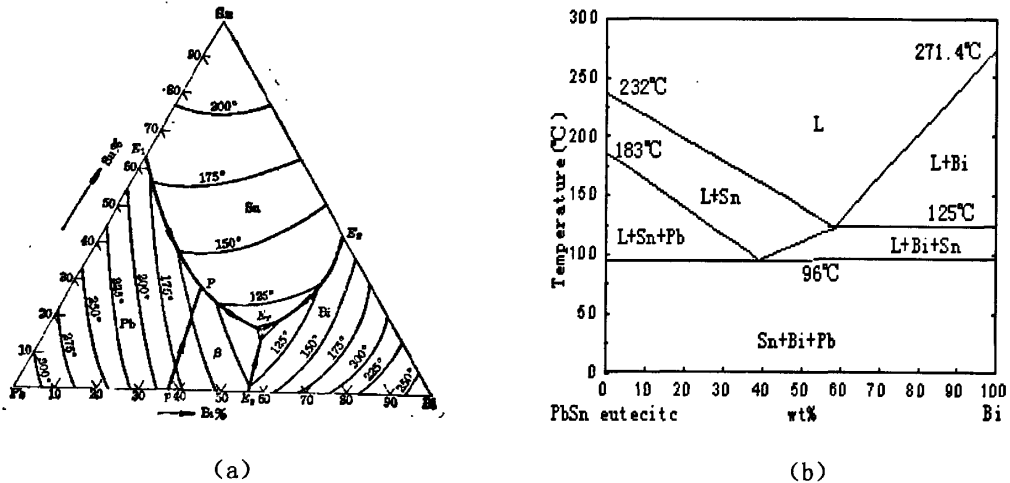


图2-1 PbSnBi三元合金相图

(a) 液相面投影图

(b) 通过Bi顶点的 E_1 -Bi变温截面图

前期研究了 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 、 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金在升降温过

程中电阻率的变化情况，如图2-2^[48]、2-3^[48]、2-4^[49]和2-5^[49]所示：

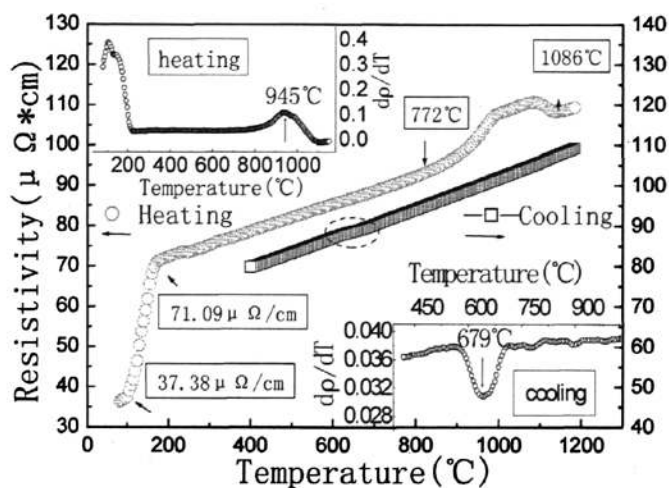


图2-2 第一次热循环过程中 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金电阻率-温度曲线
(加热从80°C到1200°C，再以5°C/min冷却到400°C)

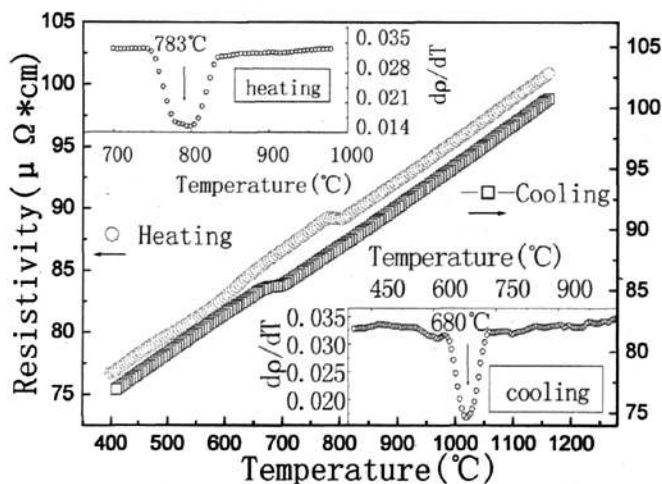


图 2-3 第二次热循环过程中 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金电阻率-温度曲线
(加热从400°C到1200°C，再以5°C/min冷却到400°C)

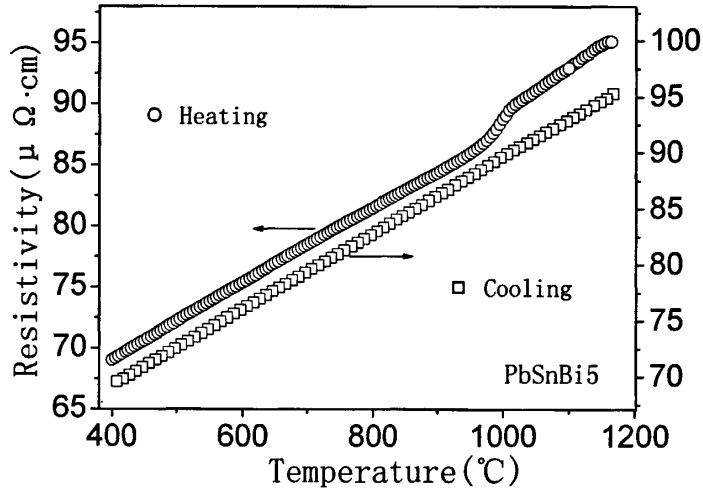


图 2-4 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金升降温过程中电阻率-温度曲线

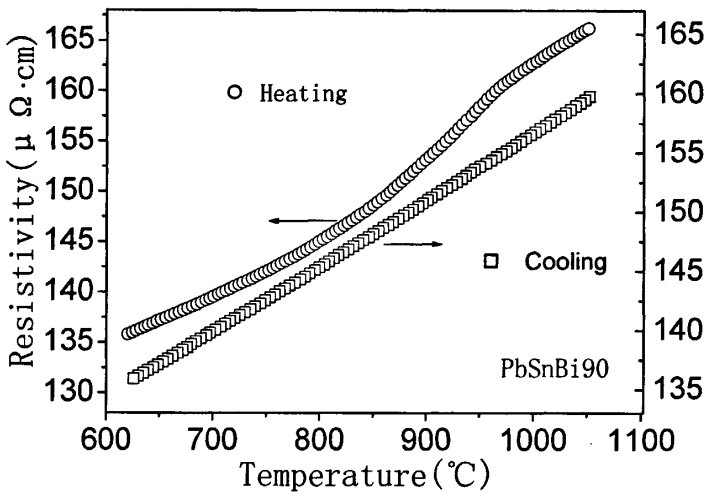


图 2-5 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金升降温过程中电阻率-温度曲线

从上述曲线可以看出 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金在第一次热循环过程中发生了不完全可逆的液-液结构转变，这因为一部分不可逆原子团簇的消失；在第二次热循环过程中发生的才是完全可逆的液-液结构转变。 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 和 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金在升降温过程中发生了不可逆的液-液结构转变。根据电阻率-温度曲线中电阻率突变的温度范围选定每种合金熔炼温度，在后面章节中将详细阐述。

实验采用纯度为99.99%的Pb、Sn和Bi为原料按相应的质量分数配置合金。在管式炉中通入氩气以防止氧化；在箱式炉中添加 B_2O_3 作覆盖剂以防止氧

化。为了保证实验对比的准确性，试样质量应当相等。

2.2.1 空冷条件下的凝固实验

经不同温度过热处理后的试样迅速从炉中取出，利用Keithley2182型纳伏表和计算机数据采集系统采集数据，然后用origin软件绘制出合金冷却曲线(T-t曲线)，根据热分析曲线中的特征温度值，再结合相图上的相关理论值计算过冷度，结合金相照片研究合金液-液结构转变前后凝固行为和晶粒生长的一般规律，得出液-液结构转变的可逆性与否对凝固组织和性能的影响。数据采集示意图如2-6所示：

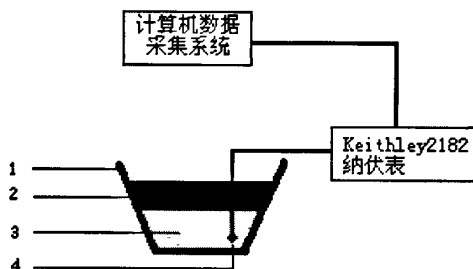


图2-6 试样数据采集示意图

1, 坩埚; 2, 覆盖剂; 3, 试样熔体; 4, 测温热电偶

2.2.2 铜模快冷条件下的凝固实验

铜模可以分成两半，工作时则用一铁圈箍紧。铜模尺寸为：上腔长度6cm，宽度2cm，高度6cm；下腔长度6cm，宽度1cm，高度6cm。整个铜模高度为14cm，底面圆直径为14cm。冷却速度可达 10^4 °C/s。由于PbSnBi熔体的流动性好，所以浇注时有一部分熔体流到铜模下腔才凝固。在浇注每个试样前，铜模上下腔均用酒精清洗并烘干。取下腔中凝固的部分用牙托粉固定，研磨、抛光和腐蚀后拍下金相照片，具体分析见后续章节有关内容。

2.2.3 定向凝固实验

用自制的定向装置，先设定加热炉的温度和提升速度，陶瓷管穿过加热炉固定在铜模底座上，铜模距离加热炉1~2cm。事先熔炼好的合金从铝制漏斗中浇注到陶瓷管，避免金属液的扰动先停置一分钟，然后打开电机，以预先设定好的提升速度提升加热炉，提升一定高度后打开铜模底座的夹具，未凝固完的金属液连同陶瓷管一并落入水中完成水淬。研磨、抛光和腐蚀后拍取金相照片分析。自制定向装置如图2-7所示：

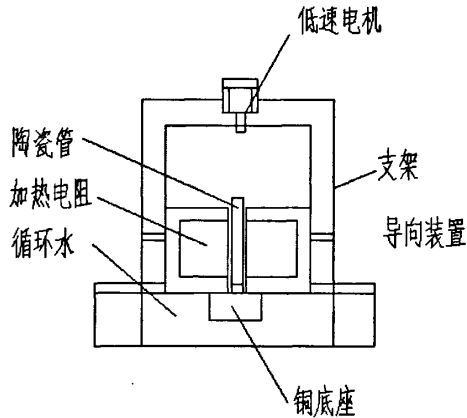


图2-7 定向凝固装置简图

2.2.4 金相制备

将试样进行研磨、抛光后，用自配腐蚀剂（5ml冰醋酸+5ml硝酸+5ml(30%)双氧水+40ml水）腐蚀以得到清晰的金相组织，然后在光学显微镜上观察，并用数码相机拍摄金相照片，对比分析得出实验结果。

2.2.5 耐腐蚀性实验

在腐蚀试验前用酒精对试样进行清洗，以清除表面的油和灰尘，然后用电子天平称试样腐蚀前的质量，再将制备好的试样放在浓度分别为1mol/L的 H_2SO_4 溶液、1mol/L的NaOH溶液和3.5%的NaCl溶液中浸泡10天，腐蚀后的试样用软毛刷将其表面的腐蚀产物清除掉，然后再用超声波清洗，称量。每组对比试样五个以求平均值，每个试样的质量和表面积非常接近，最后求平均值以尽量接近事实。

2.2.6 实验仪器和设备

本文采用的主要仪器和设备有：

SX2-5-12型箱式电阻炉

Keithely2182纳伏表

计算机数据采集系统

XJP-100型光学显微镜

4XB-TV型光学显微镜

NIKON EP5000数码相机

NiCr-NiSi热电偶

JSM-6490LV扫描电子显微镜

HV-3显微硬度计

2.2.7 实验中应考虑的问题及解决办法

(1)由于每个试样的质量不大，为减小误差，所用的器具应当十分洁净；称量样品时应精确到小数点后第四位。

(2)Pb是重金属容易下沉，为了使样品熔炼充分均匀，在熔炼过程中需多次振荡坩埚。

(3)使用管式炉熔炼样品时，应塞紧前后两个塞子，以免空气混入氧化样品。通入的氩气量应适中，过多会浪费，过少保护不充分。使用箱式炉时，用 B_2O_3 作覆盖剂，防止样品的氧化和挥发。

(4)空冷测冷却曲线时，每次热电偶插入熔体的深度应当相同，每次用直尺准确测量固定装置中热电偶伸出的长度。

(5)为拍摄金相照片应选取试样的相同部位，特别是定向凝固试样，每段试样的拍摄部位应事先用直尺测量并标记。

(6)耐腐蚀性实验中，对比组的试样质量应精确到万分位，且形状相同表面积接近；一份腐蚀液只放一个试样。

第三章 熔体结构转变对PbSnBi合金空冷和快冷凝固的影响

3.1 引言

近年来,人们研究熔体热历史对凝固的影响已取得一定成果,发现对熔体进行过热处理能一定程度上细化一些合金的凝固组织^[50-53]。研究发现这与熔体在液相线以上某个温度范围里发生结构转变有关,通过测定某些合金升降温过程中的电阻率,验证了这些合金的确会发生熔体结构转变,根据电阻率的异常变化情况还把这种结构转变分为可逆性和不可逆性两种。

前期很多人研究了二元合金的液-液结构转变及其对凝固行为和组织的影响,结果令人满意。那么三元合金的结构转变又存在哪些特殊之处呢?作为重要的电子焊料PbSnBi合金,我们有必要研究它发生结构转变前后的组织和性能的变化。

合金熔体降温中是否出现电阻率-温度不连续转变现象与合金熔体的成分直截相关^[54-57]。在Bi含量过多或过少的情况下,合金熔体降温过程中均未发生液-液结构转变。而Bi含量在一定范围内PbSnBi合金熔体在降温过程中才发生液-液结构转变。对Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金熔体而言,其富Sn相、富Pb相和富Bi相同类原子团簇数量相对较少。因为合金熔化后,固态遗传保留到熔体中自由游动的同类原子团簇数量相对较少,它不足以引起熔体能量和熵的不连续变化,因此,Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金的液-液结构转变是不可逆的。而Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi₉₀合金由于Bi含量很高,熔体结构接近于纯Bi的结构^[14]。纯Bi在液-液结构转变前的熔体中具有共价结合特征的Bi-Bi原子团簇,是呈亚稳定态的;在经过高温的液-液结构转变后,达到了均匀的稳定状态。这一转变过程是自发的,转变后系统的自由能更低;在随后的降温过程中,稳定状态的液态在液相线以上的较高温度范围内,不可能转变为自由能更高的亚稳态共价团簇。纯Bi的液-液结构转变表现为不可逆的性质。由此也得出Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi₉₀合金液-液结构转变具有不可逆性^[58]。

本章根据前人电阻率测定的实验结果,选取不同的温度点,通过测绘冷却曲线,金相分析,硬度测量等手段研究Pb₂₆Sn₄₂Bi₃₂、Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅和Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi₉₀合金熔体在空冷和铜模快冷条件下的凝固行为和凝固组织,探讨熔体结构转变的可逆性和不可逆性对凝固组织和性能的影响。

3.2 Pb₂₆Sn₄₂Bi₃₂、Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅和Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi₉₀空冷条件下的凝固

3.2.1 试样热处理温度的选取和实验方案

前期研究表明:在升温过程中Pb₂₆Sn₄₂Bi₃₂三元合金在772℃-1086℃范围内发生液-液结构转变,而降温过程中在600℃-736℃范围内发生液-液结构转变的可逆转变;在第二次和第三次热循环中仍然存在这种可逆转变,如图2-2和2-3

所示。第一次热循环时，在升温过程中 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 三元合金分别在 $768^{\circ}C$ - $1050^{\circ}C$ 和 $677^{\circ}C$ - $1000^{\circ}C$ 范围内发生液-液结构转变，且具有不可逆性。如图2-4和2-5所示。对于 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金，我们选取熔体热处理温度为熔体结构转变前的 $500^{\circ}C$ 和 $650^{\circ}C$ ，熔体转变后的 $820^{\circ}C$ 和 $1100^{\circ}C$ ；对于 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金，选取熔体热处理温度为熔体结构转变前的 $550^{\circ}C$ ，熔体转变后的 $1200^{\circ}C$ ；对于 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金，选取熔体热处理温度为熔体结构转变前的 $550^{\circ}C$ ，熔体转变后的 $1150^{\circ}C$ 。具体的熔体热处理工艺参数见表3-1、表3-2和表3-3所示。

表 3-1 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的熔体热处理工艺参数

试样	熔炼温度和保温时间	凝固方式
1 号样	常温- $500^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$)	空冷, 快冷
2 号样	常温- $1100^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$)	空冷, 快冷
3 号样	常温- $1100^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$) - $650^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$)	空冷, 快冷
4 号样	常温- $1100^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$) - $650^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$) - $820^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$)	空冷, 快冷
5 号样	常温- $1100^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$) - $650^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$) - $820^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$) - $650^{\circ}C$, 0.5h($5^{\circ}C/min$)	空冷, 快冷

表 3-2 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的熔体热处理工艺参数

试样	熔炼温度和保温时间	凝固方式
1 号样	$550^{\circ}C$, 1h	空冷, 快冷
2 号样	$1200^{\circ}C$, 0.5h+ $550^{\circ}C$, 0.5h	空冷, 快冷

表 3-3 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的熔体热处理工艺参数

试样	熔炼温度和保温时间	凝固方式
1 号样	$550^{\circ}C$, 1h	空冷, 快冷
2 号样	$1150^{\circ}C$, 0.5h+ $550^{\circ}C$, 0.5h	空冷, 快冷

3.2.2 熔体结构转变对 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金空冷凝固的影响与分析

取配置好的 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金5份各20克，置于洁净的小瓷舟中分别标为1号样、2号样、3号样、4号样和5号样。实验在管式电阻炉中进行，通入氩气保护，严格控制升降温速率，每个试样的热处理过程如表3-1所示。在空冷条件下NiCr-NiSi热电偶和KEITHLEY-2182型纳伏表测绘温度-时间曲线，凝固后取相同部位制备金相试样，打磨、腐蚀后，用金相显微镜进行组织观察。

测绘的温度-时间曲线如图3-1所示。

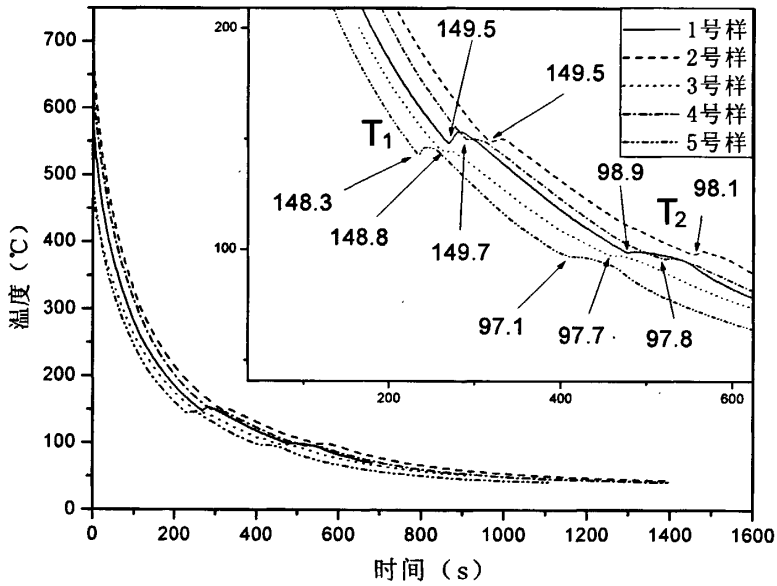


图3-1 不同热处理过程后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的冷却曲线

(T_1 为初生相生成温度, T_2 为二元共晶相生成温度)

表3-4显示了图3-1中一些特征温度值。表中 ΔT 为形核过冷度, 平衡凝固过程中初生相生成温度 T_p 为 $173^\circ C$, 二元共晶相生成温度 T_e 为 $125^\circ C$ 。

表3-4 不同热处理过程后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金冷却曲线上的特征值

温度/ $^\circ C$	T_1	T_2	$\Delta T_1 = T_p - T_1$	$\Delta T_2 = T_e - T_2$
1号样	149.5	98.9	23.5	26.1
2号样	149.5	98.1	23.5	26.9
3号样	148.8	97.7	24.2	27.3
4号样	149.7	97.8	23.3	27.2
5号样	148.3	97.1	24.7	27.9

在低于结构转变温度下 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 熔体中不但有少量的不可逆性原子团簇, 而且还存在大量的可逆性原子团簇, 继续升高温度发生结构转变, 这两类原子团簇都被打破, 熔体结构均匀、无序; 而在随后的降温过程中, 熔体中又产生了很多尺寸较大的原子团簇, 即可逆性原子团簇, 此时少量的不可逆性原子团簇彻底消失了。所以我们称第一次热循环过程中发生的结构转变为不完全可逆的液-液结构转变。之后的第二、三次热循环过程中发生的结构转变才是完全可逆的液-液结构转变。因此, 结构转变前后熔体凝固的初生相过冷度、二元共晶相过冷度变化不大, 甚至1号样和2号样的初生相过冷度相同(如表3-4所示)。

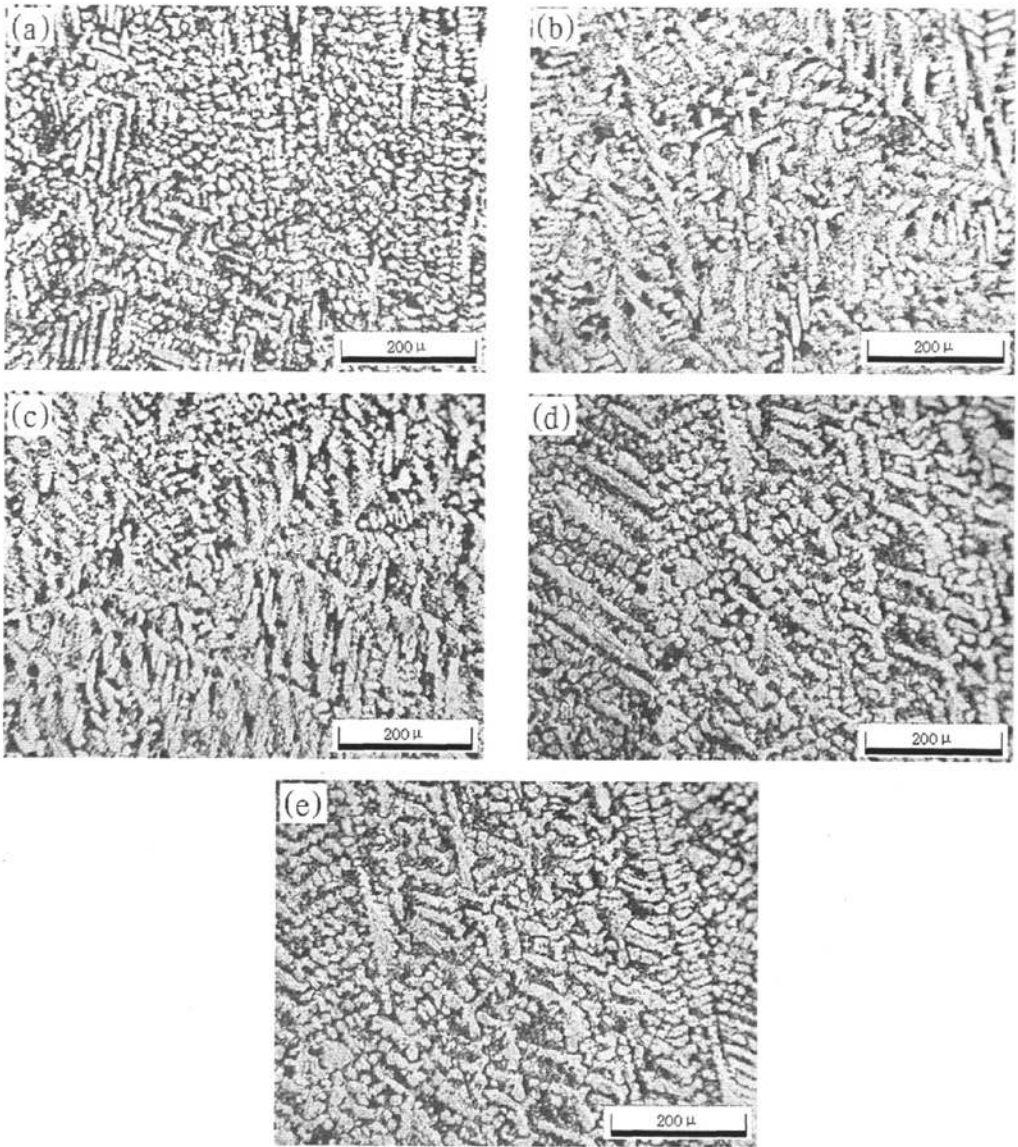


图 3-2 不同热处理过程后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的空冷组织

由于第一次热循环发生了不完全可逆的液-液结构转变，在第一轮降温以及随后的多次升降温过程中不可逆性原子团簇彻底的消失了，只是剩下可以回复的可逆性原子团簇，这些可逆性原子团簇在凝固过程中尺寸首先达到临界晶核的半径变成稳定的形核核心，这些晶核随着温度降低逐渐长大。由于少量不可逆性原子团簇的消失，相比未发生结构转变的1号样，2号样凝固时非均质形核的核心有一定的减少，初生晶 β -Sn 略有长大，如图3-2(a)~(b)所示。白色相是初生晶 β -Sn，1号样中除了有棒状的初生晶，还有数量可观的球状等轴晶；而2号样中基本都是排列不规则的棒状初生晶，而且相比1号样，2号样这些棒状初生晶略有长大。而第二、三次热循环时发生的是完全可逆的液-液结构转变，

因而2号样、3号样、4号样和5号样的凝固组织基本不变，如图3-2(b)~(e)所示。综上所述， $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金发生可逆的液-液结构转变后结晶过冷度变化不大，凝固组织也基本不变，通过液-液结构转变改善 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的组织性能的效果并不明显。

3.2.3 熔体结构转变对 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金空冷凝固的影响与分析

取配置好的 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金两份各20克，置于洁净的刚玉坩埚中分别标为1号样和2号样。为防止氧化和挥发，在试样上浇入熔融的 B_2O_3 作覆盖剂。将1号样放进550℃的箱式电阻炉内保温1小时；取出用NiCr-NiSi热电偶和KEITHLEY-2182型纳伏表测绘温度-时间曲线；将2号样先放进1200℃的电阻炉内保温半小时后，迅速转移到550℃的电阻炉内再保温半小时，取出用同样仪器测绘出温度-时间曲线，如图3-3所示。 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的实验步骤和 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的相同，具体的热处理过程如表3-3所示。测绘的温度-时间曲线如图3-4所示。

表 3-5 为图 3-4 中的一些特征温度值。表中 ΔT 为形核过冷度， $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金平衡凝固过程中初生相生成温度 T_p 为 236℃，二元共晶相生成温度 T_e 为 125℃，三元共晶相生成温度 T_t 为 96℃。

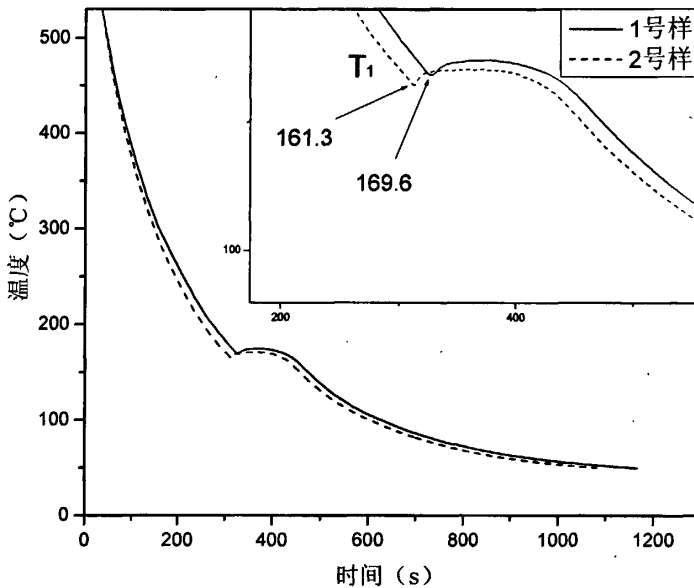


图3-3 不同热处理过程后 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的冷却曲线
(T_1 为初生相生成温度)

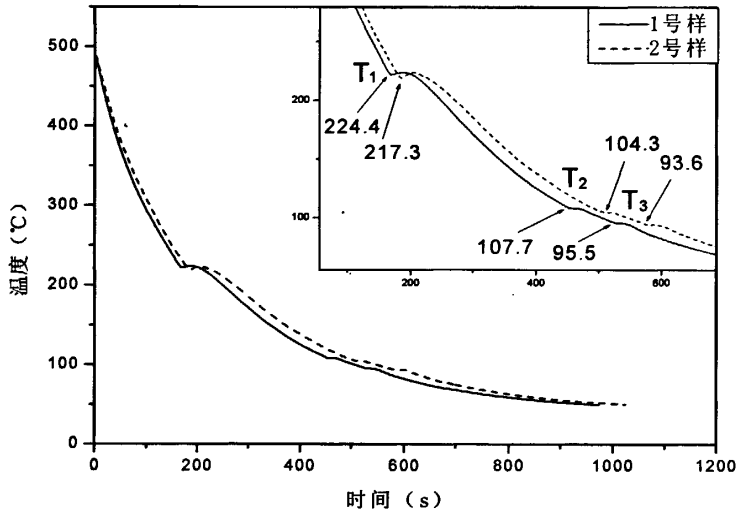


图3-4 不同热处理过程中 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的冷却曲线
(T_1 为初生相生成温度, T_2 为二元共晶相生成温度, T_3 为三元共晶相生成温度)

表3-5 不同热处理过程中 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金冷却曲线上的特征值

温度/°C	T_1	T_2	T_3	$\Delta T_1 = T_p - T_1$	$\Delta T_2 = T_e - T_2$	$\Delta T_3 = T_t - T_3$
1号样	224.4	107.7	95.5	11.6	17.3	0.5
2号样	217.3	104.3	93.6	18.7	20.7	2.4

$Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 熔体和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 熔体在液相线以上不太高的温度下,都是由许多尺寸较大的原子团簇以及各种呈紊乱分布的组元原子组成,这些类固型原子团簇保留着大量原有固体的结构,其平均尺寸与温度有关,随着温度升高,原子动能增加,导致熔体中各种结合键破坏;此时,各元素原子将摆脱各种原子团簇的束缚力而进入熔体中,类固型原子团簇Pb-Pb、Sn-Sn和Bi-Bi大量减少,形成尺寸很小的Pb-Sn、Sn-Bi以及Pb-Bi原子团簇,经过升温发生液-液结构转变之后类固型原子团簇基本打破,低温下尺寸较大的原子团簇在高温下将分裂为大量细小的原子团簇,各类原子更加均匀混合,从而使熔体结构更加趋于均匀和有序。由于 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的液-液结构转变都具有不可逆性,在随后降温过程中熔体结构不会再逆回到液-液结构转变前的状态。Pb-Sn、Sn-Bi以及Pb-Bi原子集团尺寸较小,形核相对困难,必须增大形核过冷度来促进这一形核过程的进行,反映在实验结果中如图3-3和图3-4以及表3-5中的一些数据所示,对于 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金,结构变化前熔体凝固的初生相过冷度为 $5.4^{\circ}C$,发生不可逆转变之后熔体的相应过冷度增大为 $13.7^{\circ}C$ 。对于 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金,结构变化前熔体凝固的初生相过冷度为 $11.6^{\circ}C$,二元共晶相过冷度为 $17.3^{\circ}C$,三元共晶相过冷度为 $0.5^{\circ}C$;发生不可逆转变之后熔体的相应过冷度分别增大为 $18.7^{\circ}C$ 、 $20.7^{\circ}C$ 和 $2.4^{\circ}C$;熔体进入二元共晶区和三元共晶区时,只剩下少量的熔体,所以在一定凝固时间内释放的热量较少,

T-t曲线上二元共晶区平台和三元共晶区平台都比较小，如图3-4所示。

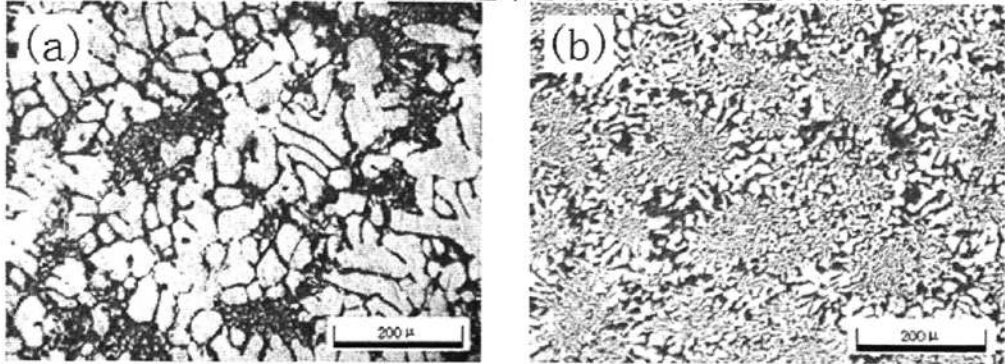


图 3-5 不同热处理过程后 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的空冷组织 (a)550°C (b)1200°C-550°C

在 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的冷却曲线上已经反映出了熔体结构转变对凝固行为的影响，相应的组织(坩埚空冷的底部组织)也发生了明显的变化，如图3-5所示，白色相是 β -Sn。结构转变前的1号样中初生相 β -Sn 粗大且不规则，呈长条状，大片大片地偏聚在一起，二元共晶 β -Sn+Bi 和三元共晶 α -Pb + β -Sn+Bi 被初生相隔离在大大小小的区域内；结构转变后的2号样中初生相 β -Sn 变得更为细小，并形成网状结构，依附在 β -Sn 上的黑色相为 α -Pb，形成离异共晶；在网眼区域中生成的是细小密集的共晶组织。所以，在相同的冷却条件下，结构转变后的组织更加细小均匀，偏聚现象消除。

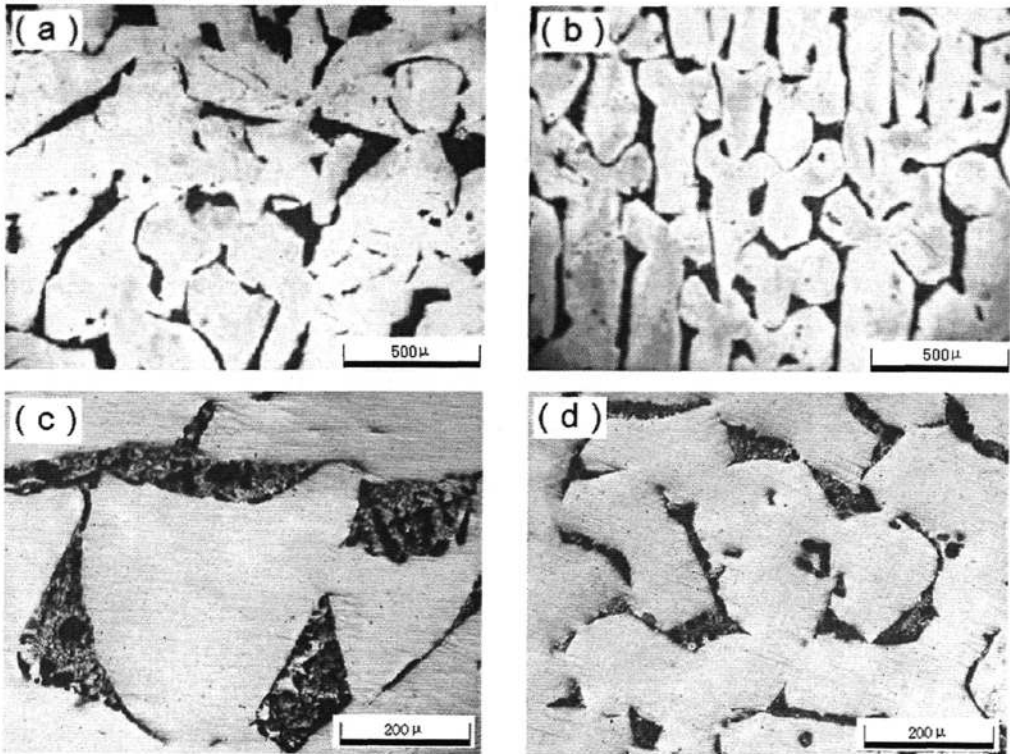


图 3-6 不同热处理过程后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的空冷组织(a), (c)550°C(b), (d)1150°C-550°C

从图3-6可以看出：1号样没有经过液-液结构转变，熔化后熔体中存在大量的类固型原子团簇，凝固过程中这些类固型原子团簇充当结晶晶核，因此形核率小，产生的晶核数量较少，这些晶核很容易长大，从而初生相Bi(白色相)粗大，同时共晶组织粗大且形状极其不规则。2号样经过了液-液结构转变，结构转变后熔体中类固型原子团簇大量减少，熔体结构趋于一致，又因 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金液-液结构转变的不可逆性，所以在随后降温过程中熔体结构不会发生太大变化，基本上保持高温时的均匀结构，凝固过程中在很大的过冷度下才产生晶核，形核率也变大，二元共晶 $\beta-Sn+Bi$ 和三元共晶 $\alpha-Pb+\beta-Sn+Bi$ 数量明显增多且圆钝化，晶粒显著细化，如图3-6(b)和(d)所示，灰色区域是二元共晶 $\beta-Sn+Bi$ ，灰色区域中的黑色部分是三元共晶 $\alpha-Pb+\beta-Sn+Bi$ ，对比可以看出三元共晶随着二元共晶数量的增加而增加，而且变得更为细小，形状趋于球形。由于2号样的 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金发生了不可逆的液-液结构转变，共晶组织被细化，较软的共晶组织更加弥散地分布在初生晶Bi的基体上，硬质相基体Bi被割裂，所以转变后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金硬度也随之下降，平均维氏硬度下降了8.6。见表3-6所示：

表3-6 不同加热温度处理后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的维氏硬度(HV)

试样	第一个点	第二个点	第三个点	第四个点	第五个点	平均值
1号样	22.9	24.3	23.6	24.7	24.0	23.9
2号样	15.2	16.1	15.6	15.0	14.8	15.3

3.3 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 、 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 快冷条件下的凝固

3.3.1 熔体结构转变对 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金快冷凝固的影响与分析

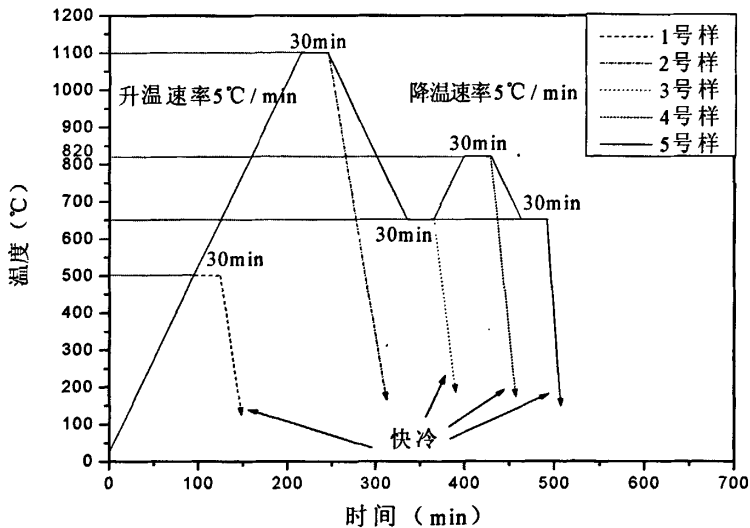


图 3-7 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金熔体热处理过程示意图

$Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金快冷凝固时每个试样的热处理过程与空冷条件下是完全相同的，只是在冷却方式上不同。制备快冷试样时，是将热处理后的试样迅速从管式电阻炉中取出浇注到铜模中，待冷却后取出并标记。为了更形象地描述其热处理过程，绘制了图3-7。

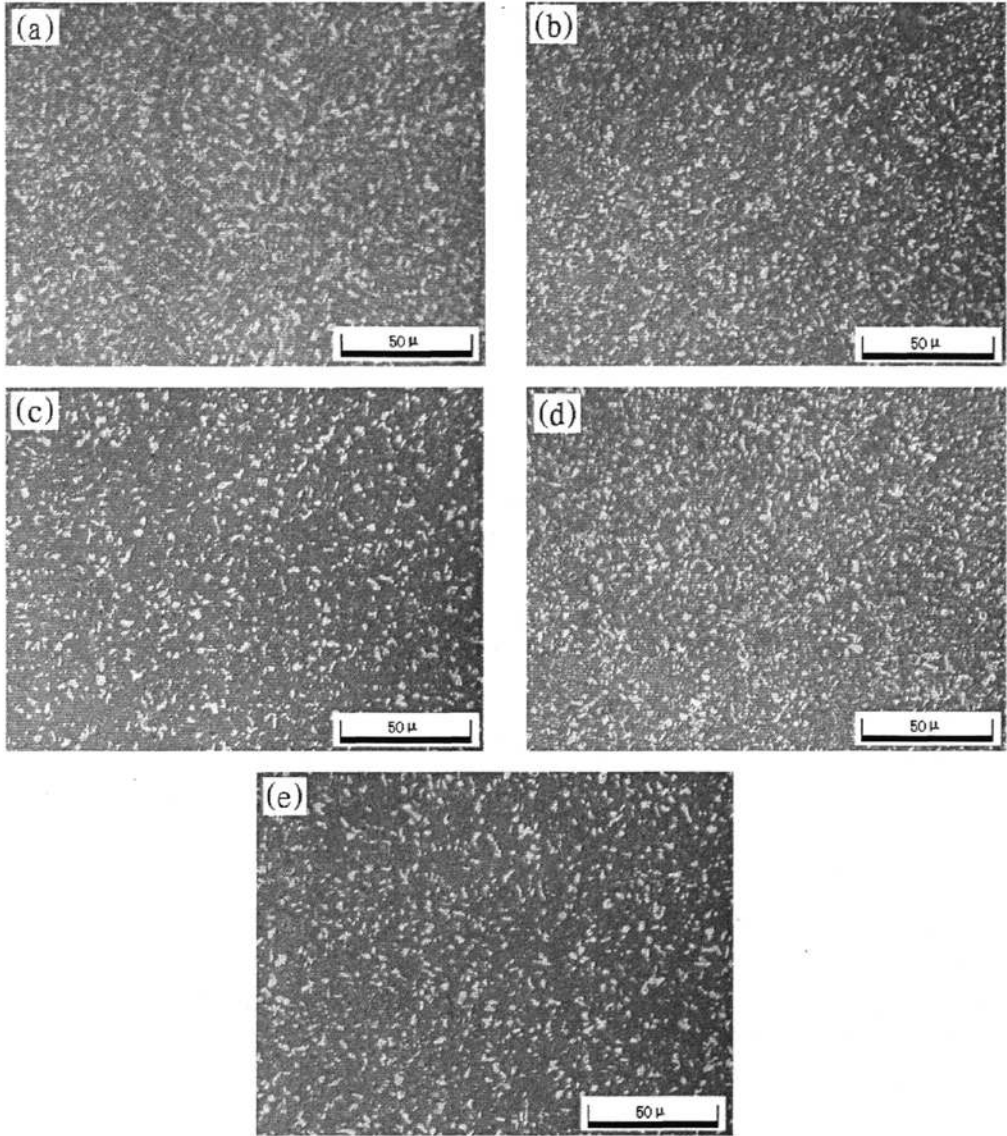


图 3-8 不同热处理过程后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的快冷组织

从图3-8a~e可以看出：b图(2号样)中白色晶粒(为初生相 β -Sn)比较细小且分布均匀，这是由于2号样加热到 $1100^{\circ}C$ 发生了液-液结构转变，旧的原子团簇被打破，形成新的无序的尺寸较小的原子团簇，在极大的过冷度下，产生的形核核心多，且这些晶粒不容易长大。而a图显示的1号样没有经历液-液结构转变，凝固前熔体中存在较大尺寸的类型原子团簇，即使在极大的过冷度下，

还是能够首先作为形核核心而长大，所以相比1号样，2号样初生相 β -Sn明显细化，数量增多，分布更加弥散。3号样(c图)从1100℃以5℃/min的速度降到650℃，此时不可逆性原子团簇消失了，可逆性原子团簇得以回复，相比1号样，初生相 β -Sn略有减少，主要原因在于3号样熔体中已经没有不可逆性原子团簇，快速凝固时形核核心略有减少所致。4号样(d图)和2号样的组织基本没有变化，2号样在第一次升温中发生结构转变后快速凝固，4号样经历了一次升降温后再次升温到发生结构转变的温度之上，随后再快速凝固，所以4号样和2号样在凝固之前的熔体结构状态是相同的，都是均匀和无序的状态，4号样的凝固组织也就和2号样的基本一致了。5号样(图e)经历了两次完整的升降温后，凝固前熔体状态和3号样的相同，所以5号样和3号样的组织基本没有发生变化。由此说明，快速凝固可以有效地抑制可逆性原子团簇的自由回复，在快冷条件下具有可逆性液-液结构转变的合金熔体的快速凝固组织与其热历史还是有关连的，只不过可逆性原子团簇的回复才使得空冷组织与其热历史的相关性被掩盖罢了。

综上所述， $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金过热到一定温度发生液-液结构转变后快速凝固，初生相 β -Sn显著细化，第一次过热后凝固(2号样)和连续两次过热后凝固(4号样)，其组织基本不变；从1号样和3号样之间的组织差别我们发现 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金在第一次升降温过程中的确发生了不完全可逆的液-液结构转变，而在第二轮(5号样)、第三轮以及更多次数的升降温过程中才发生完全可逆的液-液结构转变。这样，我们从侧面也验证了前人用测电阻率方法所得出的一系列有关 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金液-液结构转变的结论。

表 3-7 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金快冷试样的维氏硬度 (HV)

试样	1号样	2号样	3号样	4号样	5号样
平均硬度	13.09	10.08	11.86	10.20	11.69

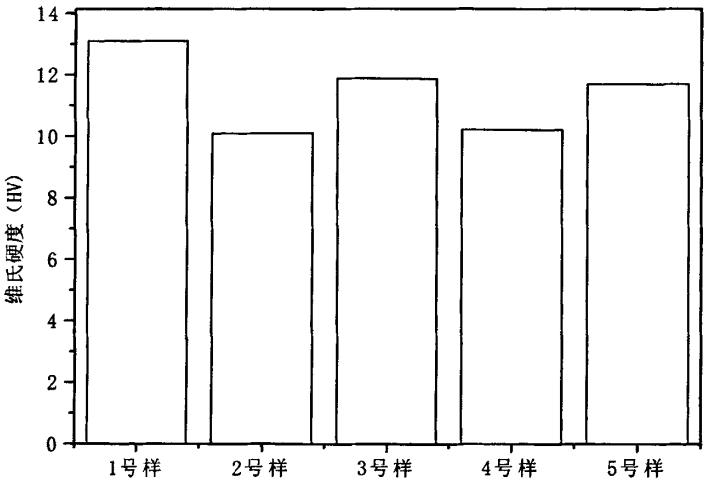


图 3-9 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金快冷试样硬度柱状图

上述五个快速凝固试样的硬度值见表3-7和图3-9所示，2号样和4号样由于较软的初生相 β -Sn数量多且弥散分布，硬度较低，1号样、3号样和5号样的硬度较高，这是由于可逆性原子团簇的回复，初生相 β -Sn数量减少所致，特别是3号样和5号样的硬度相差非常小，验证了完全可逆的液-液结构转变确实存在。综上所述，具有可逆性液-液结构转变的合金通过快速凝固的方法可以达到改善其组织和性能的目的，这将为制定合理的熔体过热处理温度提供有益的参考。

3.3.2 熔体结构转变对 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金快冷凝固的影响与分析

在3.2.2节中我们看到了 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的不可逆性液-液结构转变对空冷组织有明显的影响，这是由于不可逆性原子团簇的彻底消失造成的。本节主要研究不可逆液-液结构转变对快冷组织的影响，并探讨其影响规律。 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金快冷凝固时每个试样的热处理过程与空冷条件下是完全相同的，冷却是在铜模中进行。最终所得金相照片分别如图3-10和3-11所示：

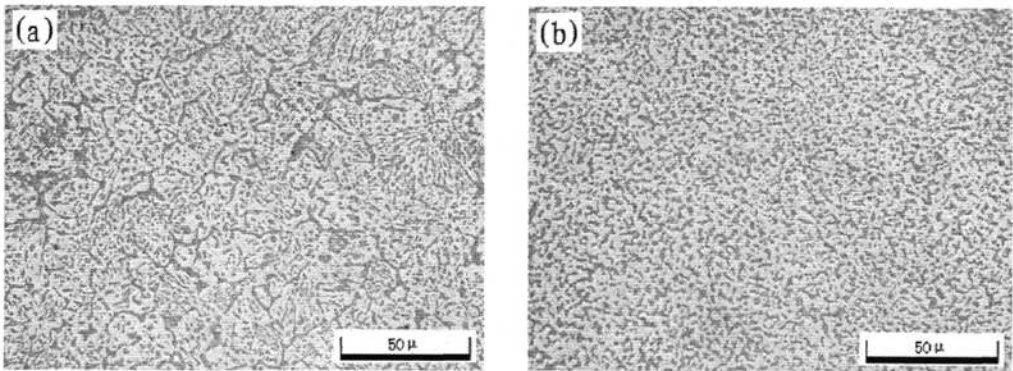


图 3-10 不同热处理过程后 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的快冷组织(a)550°C (b)1200°C-550°C

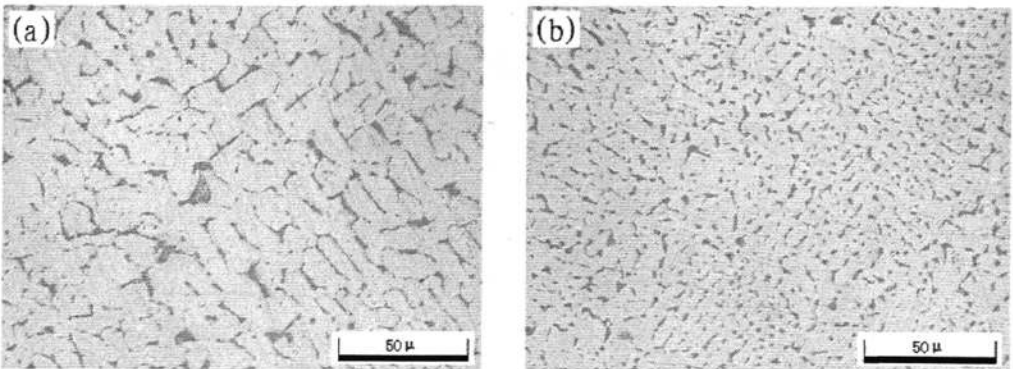


图 3-11 不同热处理过程后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的快冷组织(a)550°C (b)1150°C-550°C

图3-10a和b中白色相是初生相 β -Sn，黑色部分是共晶组织，1号样未经历结

构转变，共晶组织粗大且形状及其不规则，经历结构转变的2号样中共晶组织变得非常细小，呈蠕虫状，均匀弥散地分布在基体 β -Sn上；图3-11a和b中白色相是初生相Bi，黑色部分是共晶组织，1号样未经历结构转变，共晶组织为粗大的板条状，2号样经历了结构转变，共晶组织也变得非常细小而弥散，还有很大一部分呈颗粒状。因此，不管是空冷还是快冷，不可逆性液-液结构转变都能有效地改善合金的组织，此类结构转变可以作为改善合金组织和性能的有效途径广泛应用于工业生产。

3.4 液-液结构转变对PbSnBi合金凝固影响的模型建立

液-液结构转变对PbSnBi合金凝固组织的影响差别很大。总的说来，经历不可逆的液-液结构转变的合金较转变前的凝固过冷度增大，晶粒细化。根据文献^[46]，我们建立了下面的模型来解释液-液结构转变对凝固的影响。如下图3-12为固-液界面处原子势垒（即原子团簇在固液界面处的迁移激活能）的变化示意图。

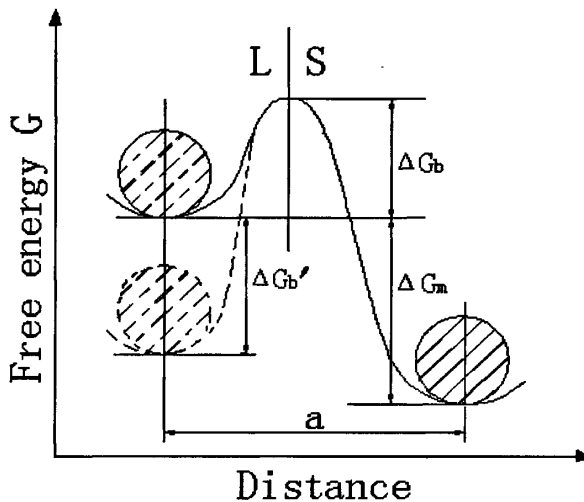


图 3-12 固液界面处原子团簇跳跃势垒的变化
——液-液结构转变前，---液-液结构转变后

假定固-液转变的动态过程中，液态或固态的原子是以原子团簇为单位进行固液界面间的跳跃。如图3-12所示，对于液-液结构转变前的液态合金，凝固时，原子团簇在界面处的跳动过程中，由固相到液相需要克服的势垒 $(\Delta G_b + \Delta G_m)$ ， ΔG_m 为液相原子团簇与固相原子团簇的自由能差， ΔG_b 为液-液结构转变前原子团簇由液相到固相需要克服的势垒。经过液-液结构转变的液态合金，克服了一定的势垒 $\Delta G_b'$ （相当于液-液结构转变的激活能），打破了原来的原子团簇使得液态熔体变得更加均匀无序。液-液结构转变后系统的自由能

更低，如图3-12中虚线所示，新的原子团簇由液相到固相需要克服的势垒就变成 $(\Delta G_b + \Delta G_b')$ ，凝固的难度加大。

熔体发生液-液结构转变前，液态合金凝固过程中原子团簇从液相跳跃到固相必须越过的能垒为 ΔG_b ，跳跃频率为：

$$\gamma_{LS} = \gamma_0 \exp(-\Delta G_b / KT) \quad (3-1)$$

同时固态原子团簇从固相跳跃到液相时的跳跃频率为：

$$\gamma_{SL} = \gamma_0 \exp[-(\Delta G_b + \Delta G_m) / KT] \quad (3-2)$$

式中 γ_0 为原子团的振动频率， ΔG_m 为液固自由能差， K 为波尔兹曼常数， T 为合金平衡凝固的温度。

因此，原子团簇由液相穿过固-液界面向固相的净跳跃频率为：

$$\gamma_{net} = \gamma_{LS} - \gamma_{SL} = \gamma_{LS} [1 - \exp(-\Delta G_m / KT)] \quad (3-3)$$

而液-液结构转变后，液态合金凝固过程中原子团簇从液相跳跃到固相必须越过的能垒变为 $(\Delta G_b + \Delta G_b')$ ，跳跃频率为：

$$\gamma_{LS}' = \gamma_0 \exp[-(\Delta G_b + \Delta G_b') / KT] \quad (3-4)$$

而原子团簇从固相到液相跳跃频率为 γ_{SL} 不变，那么净跳跃频率为：

$$\gamma_{net}' = \gamma_{LS}' - \gamma_{SL} = \gamma_{LS}' [1 - \exp(-\Delta G_m / KT)] \quad (3-5)$$

液-液结构转变前后晶体的长大速率 R 和 R' 分别为：

$$R = \alpha \gamma_{net} \quad (3-6)$$

$$R' = \alpha \gamma_{net}' \quad (3-7)$$

由式(3-3)和(3-5) $\gamma_{net} > \gamma_{net}'$ 得： $R > R'$

由此可见，在相同冷却条件下，发生结构转变后的熔体凝固时，晶体的长大速率较未发生结构转变时的小。因此，结构转变前的熔体凝固时，一旦初生相开始形核，就会以较快的生长速率沿着固-液界面前沿向前推进，由于本身的团簇半径较大，易于形核长大；在合金结构转变后，熔体成分均匀，形核率增大，同时晶体的长大速率变小，最终的凝固组织细化了。

液态金属结晶时只有尺寸大于临界晶核半径的晶态质点或原子团簇才能转变为稳定的晶核。尺寸小于临界半径的原子团簇随着过冷度的增大，其尺寸超过了临界晶核的半径而变成稳定的核心。同时，过冷度增大又可使更多的细小质点和原子团簇发挥形核核心作用，从而有效地提高形核率。由凝固理论^[59]知，形核速率公式见式(3-8)：

$$I = I_0 \exp[-(\Delta G_n^* + \Delta G_d) / KT] \quad (3-8)$$

$$I_0 = N_1 v_0 A^* n_c \quad (3-9)$$

式中： I ：形核速率

ΔG_n^* ：临界尺寸晶胚的吉布斯自能

ΔG_d ：扩散激活能

K ：波尔兹曼常数

T ：熔体温度

由于指数项对 I 的影响很大，因此， I_0 可近似地看作常数。发生液-液结构转变之后，熔体更加均匀无序，凝固时临界尺寸晶胚的吉布斯自由能 ΔG_n^* 降低，同时扩散激活能 ΔG_d 也同样降低，由公式(3-8)可知形核率将会变大，容易形成大量的晶核，从而细化初生晶和共晶组织。

3.5 本章小结

(1) $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金液-液结构转变表现为可逆性，主要是因为可逆性原子团簇的回复。在空冷条件下，由于冷却速度较慢，即使合金被加热到结构转变温度之上再取出空冷，该类原子团簇还是有充分的时间回复。所以经历不同过热处理的试样，其形核过冷度变化不大，其组织也基本不变。

(2) $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金和 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金液-液结构转变表现为不可逆性，经历一次过热处理发生结构转变后不可逆性原子团簇消失了，此时熔体结构更加均匀和无序，在随后空冷凝固时形核过冷度较结构转变前增大，同时晶体的长大速率较结构转变前时减小。对于 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金，转变前试样初生相 $\beta\text{-Sn}$ 粗大且不规则，呈长条状，大片大片地偏聚在一起，二元共晶 $\beta\text{-Sn}+\text{Bi}$ 和三元共晶 $\alpha\text{-Pb}+\beta\text{-Sn}+\text{Bi}$ 被初生相隔离在大大小小的区域内；结构转变后试样初生相 $\beta\text{-Sn}$ 变得更为细小，并形成网状结构， $\alpha\text{-Pb}$ 依附在 $\beta\text{-Sn}$ 上形成离异共晶；在网眼区域中生成的是细小密集的共晶组织。对于 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金，转变前试样共晶组织粗大且形状极其不规则；结构转变后试样二元共晶 $\beta\text{-Sn}+\text{Bi}$ 和三元共晶 $\alpha\text{-Pb}+\beta\text{-Sn}+\text{Bi}$ 数量明显增多且圆钝化，晶粒显著细化，平均维氏硬度也下降了8.6。

(3) 通过铜模快冷大幅度提高冷却速度，有效地抑制了 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 熔体中可逆性原子团簇的回复，从而使得从高温直接快冷凝固的组织细化，硬度下降。说明可逆性液-液结构转变在快速凝固领域中可以作为一种材料改性的有效方法。

(4) 由于不可逆性液-液结构转变使得熔体中的不可逆性原子团簇消失，结构转变后的熔体结构较转变前的更加均匀和无序，所以在空冷和快冷条件下，都能使组织细化，成分均匀；特别在快速凝固组织中，前后差异尤为明显。

第四章 熔体结构转变对PbSnBi合金定向凝固的影响

4.1 引言

定向凝固技术是在对高温合金的研制中建立和完善起来的^[60]。人们利用定向凝固技术使叶片晶粒沿受力方向生长，消除横向晶界，甚至制成单晶，明显提高其高温性能^[61]。传统定向凝固技术一般只控制两个工艺参数，即液固界面的温度梯度和凝固速率，而不恰当地忽略了液固相变前熔体自身的结构和状态。俄罗斯人针对上述不足在俄罗斯航空工厂应用一种称为高温熔体处理工艺BTOP的方法，使合金熔体在最佳熔炼温度下经过过热作用变得更加均匀，从而影响结晶过程和凝固组织，提高合金性能和铸件质量。熔体结构影响到固液界面的动力学过程，晶体生长的择优取向是熔体状态的函数，原子尺度的界面结构和熔体结构有关，其分形维数或漫散度是团簇尺寸分布的函数^[62]。

BTOP工艺虽然说明了高温熔体处理对定向凝固高温合金组织、性能的影响和作用，但未剔除温度梯度的影响。为此，有人^[63]以Sb-5%Bi合金为研究对象，在液固界面温度梯度和凝固速率等因素相同的条件下，考察了熔体热历史，即熔体状态的作用，发现其对定向凝固组织形态以及凝固界面稳定性有明显的影响。熔体热处理可以在不改变合金成分的情况下改善定向凝固界面稳定性、凝固组织与性能。

有人^[64]研究了Sn-Bi、Sn-Sb和Bi-Sb等二元合金熔体液-液结构转变前后的定向凝固组织，发现经过结构转变后的定向凝固组织方向性更加一致，而且一次枝晶间距显著减小，二次枝晶间距也不同程度的减小。另外，不同提拉速度对定向凝固组织也有显著影响。

本章在前期电阻率实验的基础上，研究 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 三元合金熔体结构转变的可逆性对定向凝固组织和性能的影响规律，以及 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 三元合金熔体结构转变的不可逆性对定向凝固组织和性能的影响规律。

4.2 实验方案与实验过程

$Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金取四份，每份20克； $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金取两份，每份60克。这两种合金的热处理过程分别见表4-1和表4-2。第一种成分合金在管式电阻炉中进行，实验过程中通入氩气保护，在管式炉中以5℃/min的速度升温 and 降温；第二种成分合金在箱式电阻炉进行，用 B_2O_3 覆盖剂保护以防止合金氧化和挥发。热处理后的试样浇注到定向装置中的陶瓷管，温度设定在320℃。

$Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的提拉速度都为20um/s。利用金相显微镜对不同试样的相同部位进行观察，并拍摄金相照片，分析定向凝固组织的变化。

表 4-1 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金的熔体热处理工艺参数

试样	熔炼温度和保温时间	凝固方式
1 号样	550°C, 1h	定向
2 号样	1150°C, 0.5h+550°C, 0.5h	定向

表 4-2 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的熔体热处理工艺参数

试样	熔炼温度和保温时间	凝固方式
1 号样	常温-500°C, 0.5h (5°C/min)	定向
2 号样	常温-1100°C, 0.5h (5°C/min) -550°C, 0.5h (5°C/min)	定向
3 号样	常温-1100°C, 0.5h (5°C/min) -550°C, 0.5h (5°C/min) -950°C, 0.5h (5°C/min) -550°C, 0.5h (5°C/min)	定向
4 号样	常温-1100°C, 0.5h (5°C/min) -550°C, 0.5h (5°C/min) -950°C, 0.5h (5°C/min) -550°C, 0.5h (5°C/min) -900°C, 0.5h (5°C/min) -550°C, 0.5h (5°C/min)	定向

4.3 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金定向凝固结果与分析

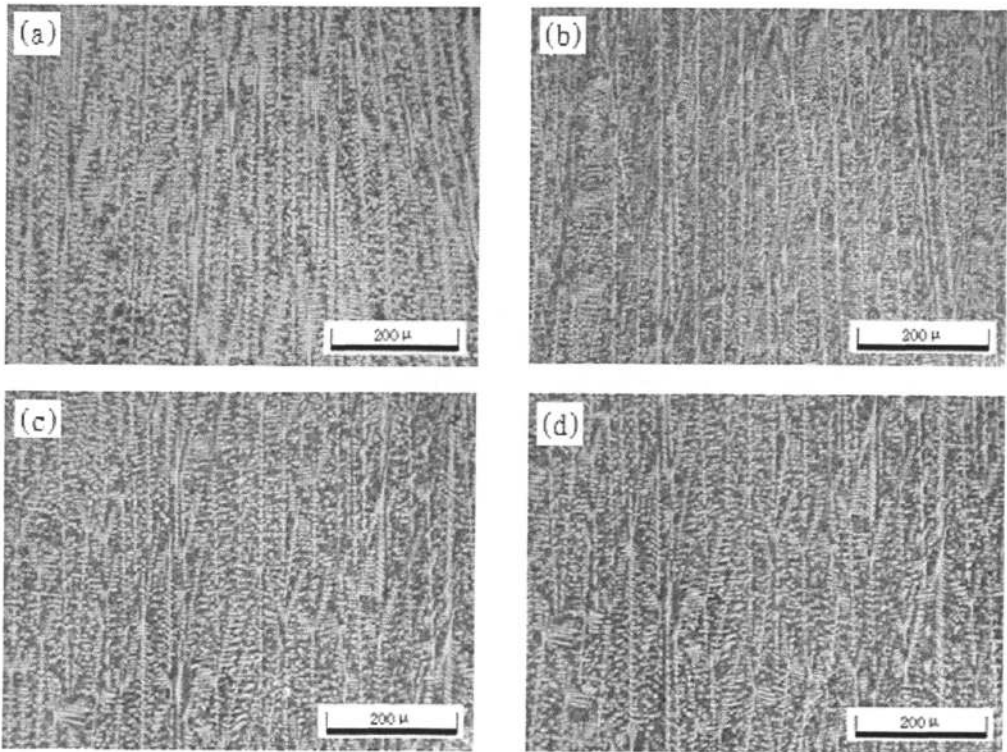


图4-1 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固L=5mm处的纵截面组织

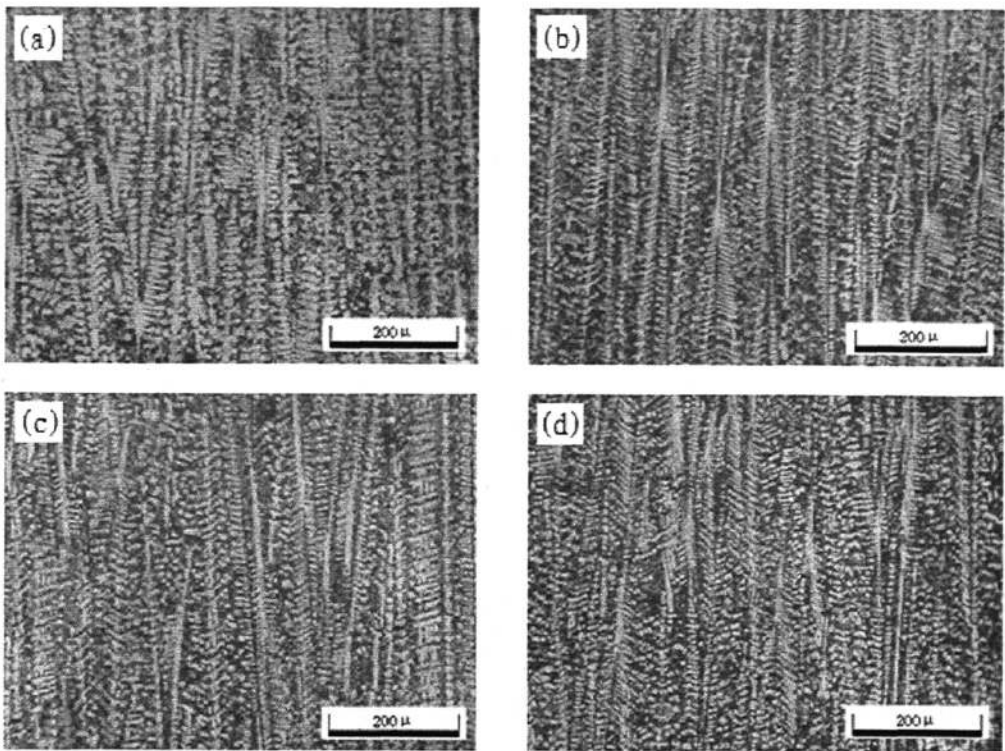


图4-2 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固 $L=10mm$ 处的纵截面组织

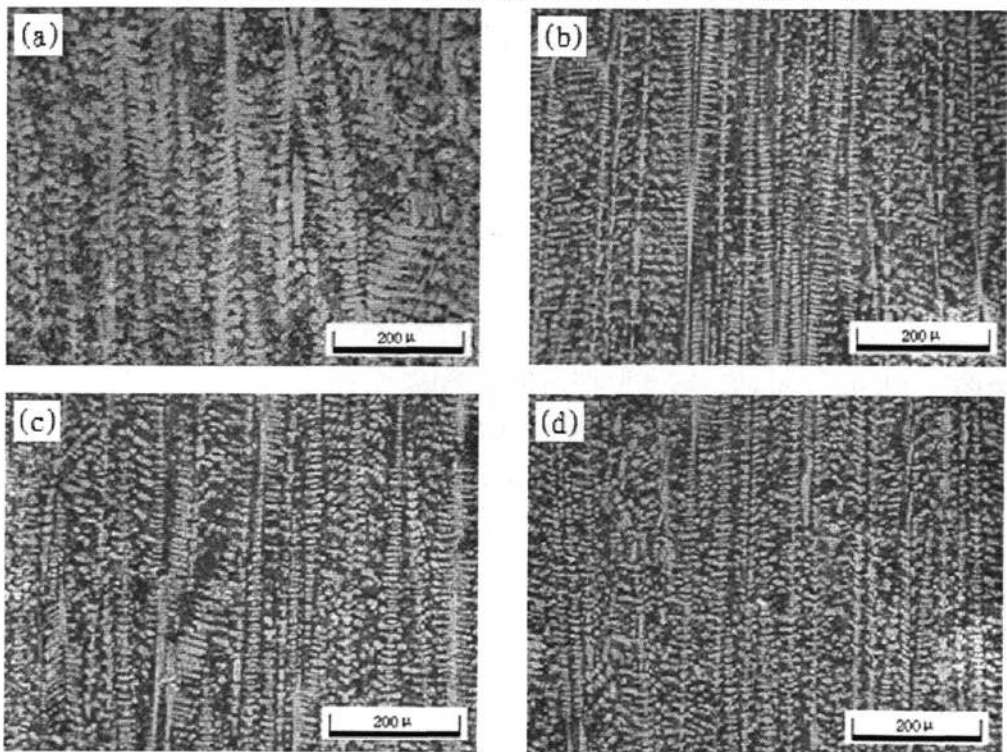


图4-3 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固 $L=15mm$ 处的纵截面组织

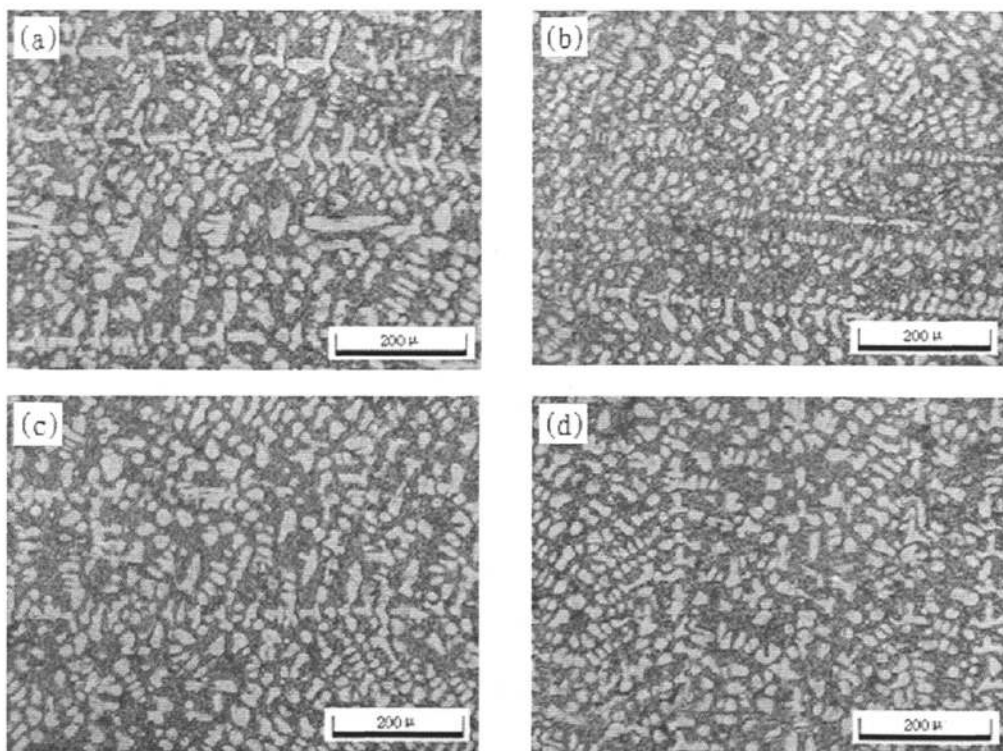


图4-4 熔体转变前后 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 定向凝固水淬处的纵截面组织

$Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金定向凝固纵截面组织如图4-1~图4-4所示。a图是1号样，b图是2号样，c图是3号样，d图是4号样，L表示到试样底部的距离。白色组织是 β -Sn，黑色组织是共晶组织。就单个试样来看，从底部向上都有明显的定向凝固组织，而且越来越粗大。这是由于下部组织更加靠近铜质底座，且有大量的水进行冷却，单向散热速度快，过冷度非常大，所以组织较为细小，距离底座较远的地方，有电阻丝的加热保温作用($320^{\circ}C$)， β -Sn有一定的时间长大，再加上固液界面处液相中的Sn越来越多(Sn的平衡分配系数 $K < 1$)，所以离底座越远柱状的 β -Sn越来越粗大。从四个试样的相同部位来看，2号样、3号样和4号样组织没有多大变化，相比之下，1号样定向凝固组织明显比其他三个样粗大，特别是在 $L=15mm$ 处。在水淬处，1号样中 β -Sn呈树枝状，而2号样、3号样和4号样中绝大多数 β -Sn呈等轴状，且数量增多。

1号样未经历液-液结构转变，从5mm到15mm处，定向凝固组织粗化程度越来越大，5mm处定向凝固组织方向基本一致，一次枝晶间距较小；10mm处定向凝固组织方向大体一致，一次枝晶间距变大，二次枝晶也变得粗大，少数二次枝晶存在着颈缩熔断现象；而到15mm处定向凝固组织方向性已经没有那么明显了，一次枝晶间距进一步增大，产生大量粗大的二次枝晶，相当数量颈缩熔断的二次枝晶长大成为胞状晶，方向近似垂直与一次枝晶。2号样进行了一次升降温处理，在5mm、10mm和15mm处的定向组织都较1号样细小，特别

在15mm处两个样的差别最大，2号样在这三处的粗化程度也显著变小，即使在15mm处定向组织也保持着很好的方向性。所以，在第一轮升降温过程中发生不完全可逆结构转变的 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 熔体中由于一些不可逆性原子团簇的消失，对定向凝固组织产生明显的影响。3号样经历了两轮升降温处理，4号样则是经历了三轮升降温处理，这两个样在5mm、10mm和15mm处的定向凝固组织和2号样相同部位的组织基本一致，原因在于 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 熔体在第二轮和第三轮升降温过程都发生了完全可逆的结构转变。

表 4-3 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金凝固试样维氏硬度值测量结果

维氏硬度值 试样	距 离	L=5mm	L=10mm	L=15mm	L=28mm
1号样		15.70	18.18	19.05	11.72
2号样		13.66	14.54	14.96	10.30
3号样		13.51	14.94	15.32	10.83
4号样		13.87	14.26	15.10	10.33

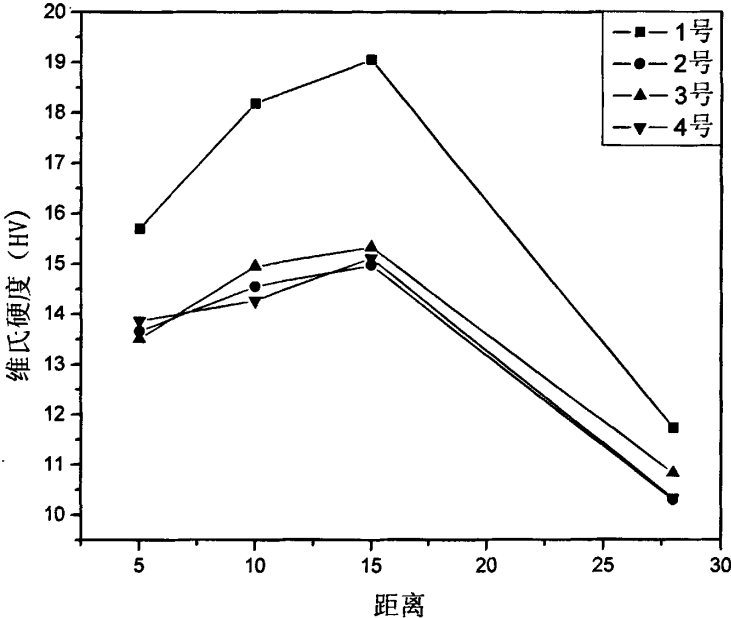


图 4-5 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金凝固试样维氏硬度值测量结果折线图

对以上四个试样在所观察的四个位置上用HV-3显微硬度计进行硬度测试，每个位置平均测十点，去掉一个最高值，去掉一个最低值，然后计算其平均值，将所得数据整理成表4-3，并绘制成折线图，见图4-5。其中28mm处即为水淬区。由上述图表可以看到，1号样和其他试样相比，每个部位的硬度明显要大；而2号样、3号样及4号样在相同位置的硬度则相差不大。对于同一个试样，从5mm开始至15mm处，硬度逐步上升，而最后的28mm处(水淬区)则硬度骤降，并远低于平均硬度。

4.4 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金定向凝固结果与分析

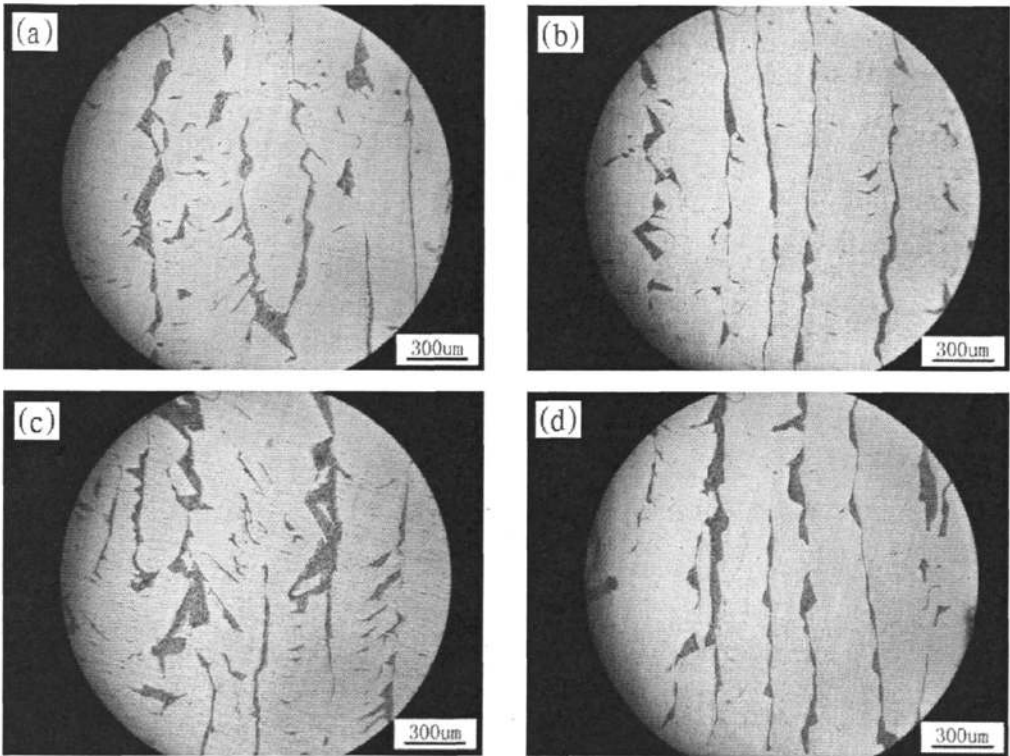


图4-6 熔体转变前后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 定向凝固 $L=20mm$ ， $30mm$ 处的纵截面组织
(图a和图c分别是结构转变前试样在距试样底部20mm和30mm处的纵截面组织；图b和图d分别是结构转变后试样在距试样底部20mm和30mm处的纵截面组织)

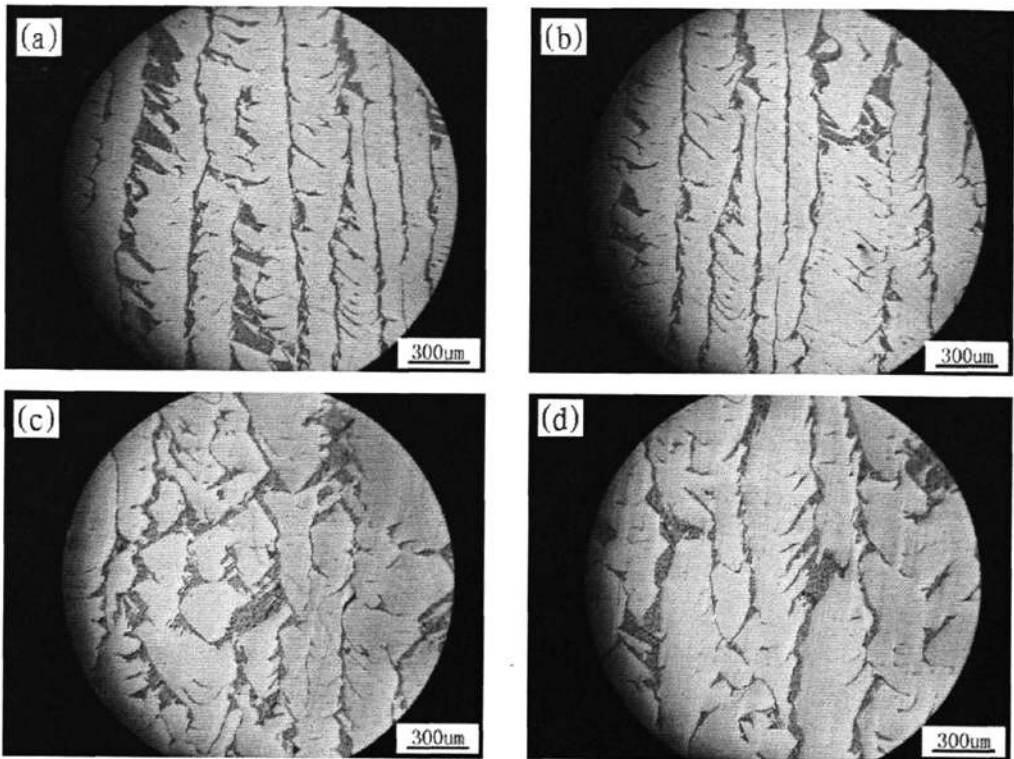


图4-7 熔体转变前后 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 定向凝固 $L=40mm$ ， $50mm$ 处的纵截面组织

(图a和图c分别是结构转变前试样在距试样底部 $40mm$ 和 $50mm$ 处的纵截面组织；图b和图d分别是结构转变后试样在距试样底部 $40mm$ 和 $50mm$ 处的纵截面组织)

由于 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金Pb和Sn的含量较少，柱状的黑色组织是共晶组织。对比发现：在 $20mm$ 处，转变前试样的柱状晶较转变后试样的粗大，其方向性较差；到 $30mm$ 处转变前试样的柱状晶进一步粗大，出现了树枝晶，而转变后试样柱状晶在此处的方向性仍能保持高度的一致，几乎没有出现树枝晶（如图4-6所示）；在 $40mm$ 处转变前树枝晶变得更为粗大，甚至树枝晶的直径已经大于柱状晶的直径，有的柱状晶已基本消失了，而转变后试样的树枝晶相对较少，且尺寸也很小；到 $50mm$ 处，转变前试样黑色共晶组织的方向性已基本消失，变的杂乱无章了，转变后试样的柱状晶方向性依然清晰看见，树枝晶的数量也不多（如图4-7所示）。由此可见，经历不可逆液-液结构转变的 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金定向凝固组织中的柱状晶方向较好，且不会产生很多的树枝晶。能够得到较为理想的定向凝固组织。

4.5 本章小结

(1)经历可逆结构转变的 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金的定向凝固组织和未经历的相比，相同位置的柱状晶较为细小，一次枝晶间距较小，在 $15mm$ 处的方向性仍然保持很好的一致性，经历一次、两次和三次升降温后的试样，其定向凝固组织没

有多大变化，原因在于经历第一次升降温之后 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 熔体发生的结构转变呈现完全的可逆性。

(2)未经历结构转变的 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金，其试样各点的硬度都远大于结构转变后试样相对应点的硬度，一次、两次和三次升降温后的试样每个相对应位置点的硬度则基本保持不变。

(3) $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金结构转变前后的定向凝固组织变化明显，经历结构转变后的试样定向凝固组织细小，方向性高度一致，即使在50mm处的柱状晶还能保持很好的一致性，树枝晶数量较少，且不易长大。 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金不可逆结构转变可使其定向凝固组织优化。

第五章 含铅焊料PbSnBi的绿色化探索

5.1 引言

PbSnBi合金属于低熔点合金目前在机械、航空、汽车、电器仪表、轻工业以及原子能工业等领域已广泛地应用^[65-71]。(1)制造模型。由于在凝固时Bi基合金体积是膨胀的,所以能够反映出模子精确的细节。(2)用作低温钎焊材料。我们熟知的铅锡系列焊料,用于集成电路板等各种电子元器件的钎焊。其化学成分主要是以Sn、Pb为主,另外添加Bi、Ag、Cu、Sb、Zn和In等形成二元、三元或四元系合金。(3)在原子能工业的应用。Bi可作为原子核反应堆的冷却剂以及用作把铀插入核反应堆中的推进装置,或用Bi基合金密封核反应堆,以防止放射性元素的泄漏。

随着电子产品向微型化、薄型化、轻量化发展,微连接工艺向高速度、高精度方向发展,对焊料的性能提出了新的要求。理想的电子焊料应当具有高性能、低成本以及绿色化三大要素^[72]。尽管低熔点合金的种类很多,然而,能完全满足焊接要求的则几乎只有含铅的锡基合金。这是因为:

(1)在元素周期表中,锡、铅均为第IV主族元素,且排列很近,它们之间具有良好的互溶性,而且在合金内部不存在金属间化合物。将铅加入锡中,能降低焊料的熔点。锡的熔点为232℃,铅的熔点为327℃,而锡铅共晶温度为183℃,因而,特别适合电子产品的钎焊连接。

(2)由于铅能降低锡的表面张力和黏度,能改善焊料表面的致密度,从而增强液态焊料抗高温氧化的能力,改善液态焊料在被焊金属表面的润湿性和漫流性^[73]。

(3)铅加入锡中能提高力学性能。

(4)由于锡能与大多数金属反应生成金属间化合物,而铅一般不参加反应,所以铅对锡能起很好的稀释作用。

(5)铅在地壳内的储量非常丰富,是最廉价的有色金属。因此,在所有焊料之中,成本最低的是锡铅焊料。

然而Pb是有毒性的金属,大量使用Pb会污染环境,威胁人类健康。Pb对环境污染主要是因为:(1)铅的沸点较低(1751℃),在钎焊过程中会挥发,进入空气中,随后降落到地面污染土壤和饮用水源。(2)废弃的电器产品受酸雨淋后或者其他腐蚀性溶液接触,有毒的铅进入地下水。人们饮用了含铅的水,便会导致癌症等疾病,尤其铅会严重阻碍儿童的大脑神经的发育^[74-78]。近十多年来人们积极探索焊料的无铅化,虽然找到Sn-Ag-Bi系列、Sn-Ag-Cu系列、Sn-3.5Ag、Sn-0.7Cu和Sn-9Zn等无铅焊料,但是由于这些无铅焊料会提高焊接温度,需要更新原来的焊料生产设备,操作困难,接头缺陷较多,焊接性差以及会提高焊接成本等一系列缺点,无铅焊料还是不能很好地替代含铅焊料,所以含铅焊料

的绿色化就成为人们的新思路。本章节研究含铅焊料PbSnBi在经历液-液结构转变后,改变焊料中铅原子的结合形态,降低铅的溶解活性,从而达到抑制或避免铅对水源和环境污染的目的。

5.2 结构转变对含铅焊料中铅的挥发性的影响

由于Pb-Pb的键能($83\pm 1\text{KJ/mol}$)较小,在焊接时容易挥发,挥发到空气中的铅由呼吸道进入工人身体,对工人的健康产生巨大威胁。所以本节探讨经过液-液结构转变后的PbSnBi焊料与普通PbSnBi焊料相比,铅的挥发性有何改观,并列一系列的理论支持。

在前面一系列的研究中我们知道,PbSnBi合金在加热到液相线之上某个温度范围里发生液-液结构转变,大量保留着原有固体结构的类固型原子团簇被打破,各元素原子将摆脱各种原子团簇的束缚力而进入熔体中,类固型原子团簇Pb-Pb、Sn-Sn和Bi-Bi大量减少,形成尺寸很小的Pb-Sn、Sn-Bi以及Pb-Bi原子团簇,各类原子更加均匀混合,从而使熔体结构更加趋于均匀和有序。Pb₂₆Sn₄₂Bi₃₂合金发生的结构转变是不完全可逆的,在转变后的降温过程中,熔体中又重新产生了很多尺寸较大的原子团簇,即可逆性原子团簇,只有少量的不可逆性原子团簇彻底消失。因此,经过过热处理发生可逆性结构转变的Pb₂₆Sn₄₂Bi₃₂焊料,还是存在大量的Pb-Pb团簇,Pb-Pb的键能较小,焊接时铅还是容易挥发,结构转变对铅的挥发影响不大。而Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金发生的结构转变是不可逆的,类固型原子团簇Pb-Pb、Sn-Sn和Bi-Bi彻底消失,转变成为Pb-Sn、Sn-Bi以及Pb-Bi原子团簇,该种焊料在焊接过程中由于Pb-Sn和Pb-Bi的键能远大于Pb-Pb的键能(如表5-1所示),所以在相同的焊接温度下,铅的挥发难度加大,从而有效地抑制了铅的挥发。

表5-1 各种键的键能表^[79]

化学键	Pb-Pb	Pb-Bi	Pb-Sn	Sn-Sn	Bi-Bi	Sn-Bi
键能 (KJ/mol)	83±1	138.1	274	187.1±0.3	196.6	193±13

所以不可逆的液-液结构转变可以改善含铅焊料的微观结构,改变了焊料中铅原子的结合形态,有效地抑制了铅的挥发,从而减小了铅的污染。这种方法不会改变含铅焊料的成分,从而不会影响焊接条件和焊接设备,同时也保证了焊接接头的性能。可以作为含铅焊料的绿色化的重要途径。

5.3 结构转变对含铅焊料腐蚀性的影响

取配置好的Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金两份各20克,置于刚玉坩埚内,分别标为1

号样和2号样。为防止氧化和挥发，在试样上浇入熔融的 B_2O_3 作覆盖剂。将1号样放进 $550^\circ C$ 的箱式电阻炉内保温1小时取出空冷；将2号样先放进 $1150^\circ C$ 的电阻炉内保温半小时后，迅速转移到 $550^\circ C$ 的电阻炉内再保温半小时取出空冷。

5.3.1 浸蚀法

试验采用浸蚀法，浸蚀介质分别为 $1\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 溶液、 1mol/LNaOH 溶液和 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液。将处理好的 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金做成 $6.70\text{mm}\times 3.22\text{mm}\times 1.65\text{mm}$ 的试样若干备用。在腐蚀试验前用酒精对试样进行清洗，以清除表面的油污和灰尘，然后用电子天平称试样腐蚀前的质量。腐蚀后的试样用软毛刷将其表面的腐蚀产物清除掉，然后再用超声波清洗，吹干、冷却后测量其腐蚀后的质量。确定腐蚀速度 V 和相对腐蚀率 v ，其计算公式^[80]如下：

$$V=(\omega_0-\omega_1) / St \quad (5-1)$$

式中： ω_0, ω_1 为腐蚀前后试样重量(g)

S 为试样的表面积(m^2)

t 为试样腐蚀时间(h)

$$v=(\omega_0-\omega_1) / \omega_0 \quad (5-2)$$

式中： ω_0 为腐蚀前试样重量(g)

ω_1 为腐蚀后试样重量(g)

为了使实验结果更能贴近事实，每组取5个试样，算出平均腐蚀速度作为最终的腐蚀速度。腐蚀时间为10天。

在经过液-液结构转变的 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 熔体中，由于 Pb-Sn 、 Sn-Bi 以及 Pb-Bi 原子集团尺寸较小，形核相对困难，必须增大形核过冷度来促进这一形核过程的进行，过冷度增大可使更多的细小质点和原子团簇发挥形核核心作用，从而有效地提高形核率，同时又很大程度地消除了成分偏析。1号样和2号样的金相照片如图3-5所示。对比图3-5a和b可以看出：没有经过液-液结构转变的1号样中初生相 $\beta\text{-Sn}$ (白色相)粗大且不规则，呈长条状，大量地偏聚在一起，二元共晶 $\beta\text{-Sn+Bi}$ 和三元共晶 $\alpha\text{-Pb+}\beta\text{-Sn+Bi}$ 被初生相隔离在大大小小的区域内，分布极其不均匀；而经过液-液结构转变的2号样中初生相 $\beta\text{-Sn}$ 变得更为细小，并形成网状结构，在网眼区域生成细小密集的共晶组织。经过过热处理的 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 焊料组织得到细化， $\beta\text{-Sn}$ 和 $\alpha\text{-Pb}$ 中固溶了大量的 Bi ， Bi 在一定程度上改善了软质相 $\beta\text{-Sn}$ 和 $\alpha\text{-Pb}$ ，使其硬度有所上升，综合力学性能提高，同时，液态流动性变好，铺展率增大。所以焊接接头不易变形和脱落，在电路板上这样的焊接接头还具有良好的导电性能。

试样在不同的介质中浸泡腐蚀质量损失结果分别见表5-2、表5-3和表5-4。从表中可以看出：液-液结构转变前后的试样在 H_2SO_4 溶液、 NaOH 溶液和 NaCl 溶液中腐蚀结果对比明显，在同种腐蚀液中，转变前的试样相对腐蚀率和腐蚀速度都大于转变后的试样，甚至在 NaOH 溶液中转变前的试样相对腐蚀率和腐

蚀速度是转变后的两倍多。因而，转变后试样在酸、碱和盐中的耐腐蚀性显著好于转变前的试样。

表 5-2 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅ 合金在 1mol/L H₂SO₄ 溶液中浸泡腐蚀试验结果

试样	腐蚀前 质量/g	腐蚀后 质量/g	腐蚀后质量 损失/g	相对腐 蚀率%	腐蚀速度 g/(m ² ·h)
转变前	0.2716	0.2708	0.0008	0.295%	0.1318
转变后	0.2716	0.2711	0.0005	0.184%	0.0824

表 5-3 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅ 合金在 1mol/L NaOH 溶液中浸泡腐蚀试验结果

试样	腐蚀前 质量/g	腐蚀后 质量/g	腐蚀后质量 损失/g	相对腐 蚀率%	腐蚀速度 g/(m ² ·h)
转变前	0.2716	0.2709	0.0007	0.258%	0.1153
转变后	0.2716	0.2713	0.0003	0.110%	0.0494

表 5-4 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅ 合金在 3.5%NaCl 溶液中浸泡腐蚀试验结果

试样	腐蚀前 质量/g	腐蚀后 质量/g	腐蚀后质量 损失/g	相对腐 蚀率%	腐蚀速度 g/(m ² ·h)
转变前	0.2716	0.2706	0.0010	0.368%	0.1647
转变后	0.2716	0.2710	0.0006	0.221%	0.0988

含铅焊料Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅中的组成原子的电负性如表5-5所示。电负性越大的金属越容易被腐蚀，由于Pb电负性最大，所以对于该种焊料首先被腐蚀的就是Pb。

表 5-5 原子电负性推荐值^[81]

原子	Pb	Sn	Bi
电负性数值	2.33	1.96	2.02

Pb在H₂SO₄溶液中被腐蚀生成硫酸铅(PbSO₄)，Pb在NaOH溶液中腐蚀生成亚铅酸钠(Na₂PbO₃)，Pb在NaCl溶液中腐蚀生成氯化铅(PbCl₂)。在H₂SO₄溶液、NaOH溶液和NaCl溶液中结构转变前后试样的腐蚀照片如图2所示。对比图2中的三组金相照片可以看出，主要腐蚀形式是点蚀，对于结构转变前的试样，由于大量类固型原子团簇的偏聚，造成各个区域成分的不均匀，所以耐腐蚀性较差，出现很多腐蚀坑。对于结构转变后的试样，由于α-Pb中固溶了大量的Bi，耐腐蚀性能增强，腐蚀深度较浅，只有少数的腐蚀坑，有的区域甚至没有出现腐蚀坑，质量损失也较少；而且晶界聚集了大量的Bi，分布均匀，各处晶界的耐腐蚀性能也随之增强，有效地避免了晶界腐蚀的发生。另外，经过液-液结构转变使得微观结构如空位、缺陷等减少，一定程度上也提高了焊料

Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅的耐腐蚀性。

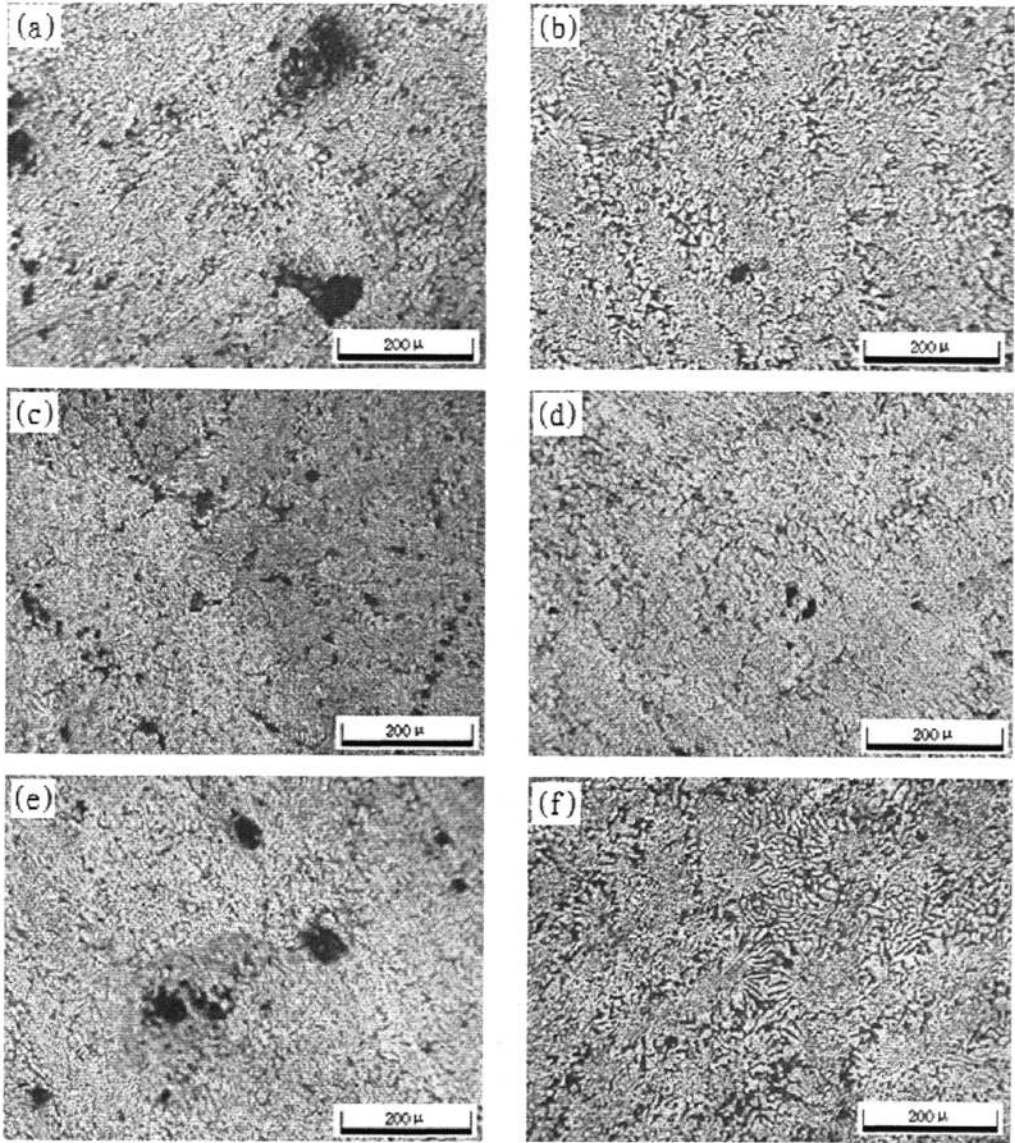


图 5-1 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅ 合金腐蚀后组织

(图 a 和图 b 是结构转变前、后试样在 H₂SO₄ 溶液腐蚀照片；图 c 和图 d 是结构转变前、后试样在 NaOH 溶液腐蚀照片；图 e 和图 f 是结构转变前、后试样在 NaCl 溶液腐蚀照片)

5.3.2 电化学实验

(一) 腐蚀电极的制备

将结构转变前后的 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅ 合金切割成相同大小的块状试样，工作面尺寸为 5mm×4mm。试样用乙醇清洗 10min，去除表面的油污和颗粒，用电烙铁把铜导线焊在试样的一个侧端面，将与焊接导线端面的相对面作为工作面，非工作面以及连接试样的铜导线裸露部分用 502 胶水涂封。工作面在金相砂纸上打磨后，在抛光机上抛光。在极化实验中保证只有一个面参与反应。

(二) 电化学法腐蚀性能的测试

电化学实验采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，辅助电极为铂。电化学腐蚀的测试系统采用上海辰华公司的CHI660B型电化学工作站。极化曲线采用动电位极化测量方法，扫描速度为10mv/s，电解质溶液分别为0.5mol/L H₂SO₄溶液、2mol/L NaOH溶液和3.5%NaCl溶液。溶液采用蒸馏水配制，所有实验均在室温下进行，溶液未经除氧处理。实验前将试样放入无水乙醇中超声波清洗20min，在腐蚀性能测试之前先将试样浸入电解质溶液30min以保持其稳定，极化曲线所测量的数据用OriginPro7.0软件分析处理。最后得出的极化曲线如图5-2、图5-3和图5-4所示。

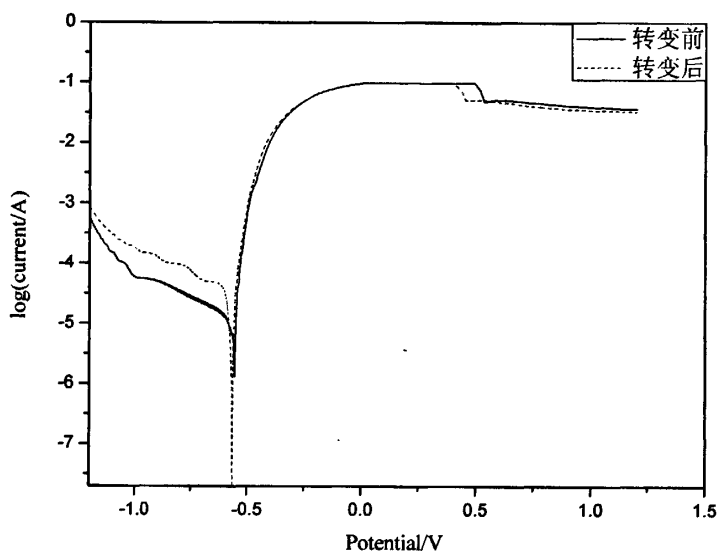


图5-2 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金在0.5mol/L H₂SO₄溶液中的极化曲线

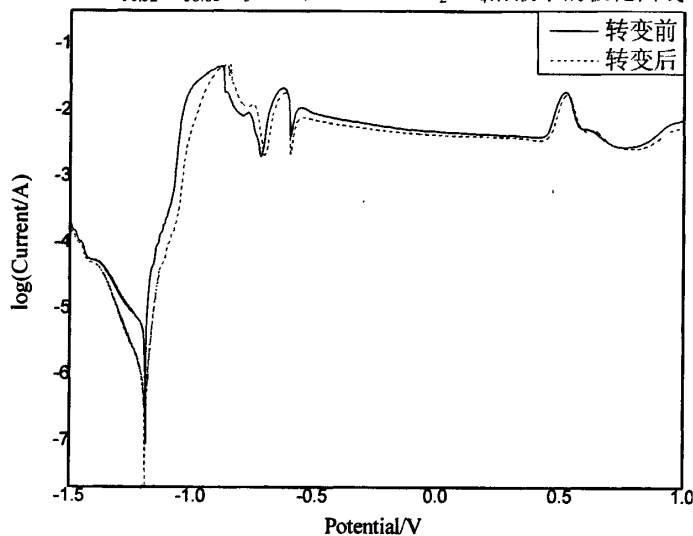


图5-3 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金在2mol/L NaOH溶液中的极化曲线

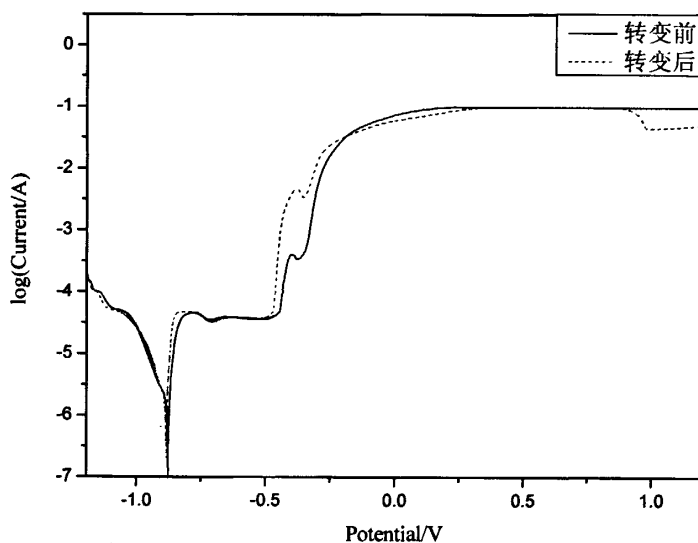


图5-4 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金在3.5%NaCl溶液中的极化曲线

上述的极化曲线图对应的有关参数如表5-6、表5-7和表5-8所示：

表5-6 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金在0.5mol/L H₂SO₄溶液中的电化学腐蚀参数

试样	腐蚀电位 (V)	极化电阻 (Ω)	腐蚀电流(A)
转变前	-0.554	6.160×10^2	5.404×10^{-5}
转变后	-0.565	1.289×10^3	2.536×10^{-5}

表5-7 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金在2mol/L NaOH溶液中的电化学腐蚀参数

试样	腐蚀电位 (V)	极化电阻 (Ω)	腐蚀电流(A)
转变前	-1.187	1.137×10^3	1.358×10^{-5}
转变后	-1.185	1.388×10^4	1.286×10^{-6}

表5-8 Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金在3.5%NaCl溶液中的电化学腐蚀参数

试样	腐蚀电位 (V)	极化电阻 (Ω)	腐蚀电流(A)
转变前	-0.881	2.214×10^3	2.661×10^{-5}
转变后	-0.876	4.274×10^3	1.038×10^{-5}

在H₂SO₄溶液中，由于硫酸电离出大量的H⁺，H₂O的电离平衡被打破而产生大量的OH⁻，电负性较高Pb作为阳极与OH⁻反应生成PbO，腐蚀产生的PbO可在腐蚀表面形成钝化膜。从图5-2和表5-6可以看出：结构转变后的Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi₅合金在0.5mol/LH₂SO₄溶液中的腐蚀电位为-0.565V，较转变前略有增加，但是极化电阻是转变前的2倍，腐蚀电流是转变前的1/2，随着极化电阻的增加，工作面越难被腐蚀，耐腐蚀性越好；对比阳极极化曲线，结构转变后试样发生钝化的时间明显早于转变前试样，钝化膜一旦形成，势必会阻止腐

蚀的继续深入，腐蚀速度放慢，这说明转变后的试样腐蚀量要小于转变前的试样。因而，结构转变后的 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在酸中表现出很好的耐腐蚀性。

由于 NaOH 溶液中存在大量的 OH^- ， Pb 与 OH^- 反应生成 PbO 可以形成钝化膜。从图5-3和表5-7可以看出：结构转变后的 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 2mol/LNaOH 溶液中的腐蚀电位和转变前的基本一致，而极化电阻是转变前的10倍，腐蚀电流是转变前的 $1/10$ ，由于 OH^- 的大量存在，尽管转变前后极化电阻和腐蚀电流相差很大，还是不能形成长时间存在的钝化膜，表现在阳极极化曲线上是出现很多钝化峰，反复形成钝化膜后反复破坏。转变后试样的极化曲线始终低于转变前的，说明转变后试样每个时间点的腐蚀电流都要小于转变前的，转变后试样的耐腐蚀性略好。

在 NaCl 溶液中， NaCl 电离产生大量的 Cl^- ， Pb 与 Cl^- 反应生成 PbCl_2 形成钝化膜。从图5-4和表5-8可以看出：结构转变前后 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液中的腐蚀电位差别不大，极化电阻是转变前的2倍，腐蚀电流是转变前的 $1/2$ 。阳极极化曲线一开始出现2个极化峰，都是因为钝化膜不够致密而遭到破坏。腐蚀电流达到最大值后趋于稳定，这时的极化曲线呈一条水平线。结构转变后试样的腐蚀电流稳定一段时间后，又突然下降，这是因为腐蚀面又重新产生了钝化膜，而结构转变前的试样则没有出现这种现象。由此得出转变后试样的耐腐蚀性能增强。

5.4 本章小结

(1) $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金在 768°C - 1050°C 温度范围内发生不可逆的液-液结构转变，类固型原子团簇 Pb-Pb 、 Sn-Sn 和 Bi-Bi 彻底消失，转变成为 Pb-Sn 、 Sn-Bi 以及 Pb-Bi 原子团簇。该种焊料在焊接过程中由于 Pb-Sn 和 Pb-Bi 的键能远大于 Pb-Pb 的键能，所以在相同的焊接温度下，铅的挥发难度加大，从而有效地抑制了铅的挥发。不可逆的液-液结构转变可以改善含铅焊料的微观结构，改变了焊料中铅原子的结合形态，有效地抑制了铅的挥发，从而减小了铅的污染。

(2)采用浸蚀法研究了结构转变前后试样的耐腐蚀性，结果表明在同种腐蚀液中，转变前的试样相对腐蚀率和腐蚀速度都大于转变后的试样。结构转变前的试样由于大量类固型原子团簇的偏聚，造成各个区域成分的不均匀，耐腐蚀性较差；结构转变后的试样由于 $\alpha\text{-Pb}$ 中固溶了大量的 Bi ，以及微观结构如空位、缺陷等减少，耐腐蚀性较好。

(3)采用电化学腐蚀方法测出极化曲线和相关参数。结果表明：在 H_2SO_4 溶液中，结构转变后试样钝化膜的形成时间早于结构转变前的；在 NaOH 溶液中，结构转变后试样每个时间点的腐蚀电流都要略小于结构转变前的；在 NaCl 溶液中，结构转变后的试样最后会生成钝化膜，而结构转变前的试样则没有。综上所述，结构转变后试样在酸、碱和盐中的耐腐蚀性能明显好于结构转变前的。

第六章 全文总结

6.1 本文研究的主要内容

本文是在前人探索发现 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金熔体在高温状态下发生液-液结构转变且具有可逆性,以及 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 和 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金熔体在高温状态下发生液-液结构转变且具有不可逆性的基础上,探讨其对凝固行为、凝固组织和性能的影响规律,以便于更深入地认识合金熔体的液态结构。其目的是探索熔体经不同过热处理的结构转变行为对材料的组织和性能的影响规律,避免传统熔体热处理工艺的盲目性和程式化,为合理有效地利用熔体热处理工艺改善材料性能提供新的参考。

本文主要内容分为三个部分:

(1)依照前人测取的发生液-液结构转变的温度区间,分别选取转变前温度和转变后温度作为相应合金的熔炼保温温度,研究熔体结构转变对 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 、 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 和 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金坩埚空冷组织和铜模快冷组织的影响,以及最终对性能的影响规律。

(2)通过自制的定向凝固装置,探索可逆性的液-液结构转变对 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金定向凝固组织的影响;以及不可逆性的液-液结构转变对 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金定向凝固组织的影响。

(3)运用浸蚀法和电化学腐蚀法研究不可逆性的液-液结构转变对含铅焊料 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 的耐腐蚀性能的影响,同时探讨了对Pb挥发性的影响。

6.2 本文的主要研究成果和结论

1. 研究了液-液结构转变对 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 、 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 和 $\text{Pb}_{3.82}\text{Sn}_{6.18}\text{Bi}_{90}$ 合金坩埚空冷和铜模快冷两种方式的凝固行为及组织的影响,结论如下:

(1)由于 $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 合金在第一轮升降温过程中发生不完全可逆的液-液结构转变,而在第二轮和第三轮升降温过程中发生完全可逆的液-液结构转变,所以,空冷条件下未经历结构转变的试样中呈球状的初生晶 $\beta\text{-Sn}$ 较多,经历两次和三次的升降温后凝固组织中初生晶 $\beta\text{-Sn}$ 反而略有长大,基本都呈排列不规则的棒状,这些试样在凝固时的过冷度也基本相同。在铜模快冷条件下,铜模冷却速度非常大(10^4°C/s),熔体过热至结构转变完成温度再浇注到铜模中快速凝固,能有效地抑制可逆性原子团簇的回复,其组织中初生相 $\beta\text{-Sn}$ 明显细化,数量增多,分布更加弥散,其维氏硬度也下降了3HV,因而,在快冷条件下具有可逆性液-液结构转变的合金熔体的快速凝固组织与其热历史具有相关性。

(2)对于 $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金,未经历结构转变的空冷组织,初生相 $\beta\text{-Sn}$ 粗大且不规则,呈长条状,大片大片地偏聚在一起,二元共晶 $\beta\text{-Sn}+\text{Bi}$ 和三元共晶

α -Pb+ β -Sn+Bi被初生相隔离在大大小小的区域内;经历了结构转变的空冷组织,初生相 β -Sn变得更为细小,并形成网状结构,依附在 β -Sn上的黑色相为 α -Pb,形成离异共晶;在网眼区域中生成的是细小密集的共晶组织。未经历结构转变的快冷组织,共晶组织粗大且形状及其不规则;经历了结构转变的快冷组织,共晶组织变得非常细小,呈蠕虫状,均匀弥散地分布在基体 β -Sn上。

(3)对于 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金,未经历结构转变的空冷组织,共晶组织粗大且形状极其不规则;经历了结构转变的空冷组织,二元共晶 β -Sn+Bi和三元共晶 α -Pb + β -Sn+Bi数量明显增多且圆钝化,晶粒显著细化,三元共晶随着二元共晶数量的增加而增加,而且变得更为细小,形状趋于球形。未经历结构转变的快冷组织,共晶组织为粗大的板条状;经历了结构转变的快冷组织,共晶组织变得非常细小而弥散,还有很大一部分呈颗粒状。

2. 研究了液-液结构转变对 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 和 $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金定向凝固组织的影响,结论如下:

(1) $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金过热处理后发生可逆的结构转变,转变前后定向凝固组织变化明显。转变后柱状晶较为细小,一次枝晶间距较小,方向性一直保持的很好,由于柱状晶细小,其每个对应位置的平均硬度也有所下降,经历一次、两次和三次升降温后的试样,由于发生了完全可逆的结构转变,其定向凝固组织没有多大变化,每个对应位置的平均硬度也基本不变。

(2) $Pb_{3.82}Sn_{6.18}Bi_{90}$ 合金过热处理后发生不可逆的结构转变,结构转变后的试样定向凝固组织细小,方向性高度一致,树枝晶数量较少,且不易长大。

3. 研究了不可逆性液-液结构转变对含铅焊料 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 的挥发性和耐腐蚀性能的影响,结论如下:

(1) $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金过热处理发生的结构转变是不可逆的,类固型原子团簇Pb-Pb、Sn-Sn和Bi-Bi消失了,转变成为Pb-Sn、Sn-Bi以及Pb-Bi原子团簇,该种焊料在焊接过程中由于Pb-Sn和Pb-Bi的键能远大于Pb-Pb的键能,所以在相同的焊接温度下,铅的挥发难度加大,从而有效地抑制了铅的挥发。

(2)浸蚀实验中,结构转变前后的试样分别在 H_2SO_4 溶液、NaOH溶液和NaCl溶液中腐蚀,转变前的试样相对腐蚀率和腐蚀速度都大于转变后的试样,甚至在NaOH溶液中,转变前的试样相对腐蚀率和腐蚀速度是转变后的两倍多。

(3)电化学腐蚀实验中,在 H_2SO_4 溶液中,结构转变后试样钝化膜的形成时间早于结构转变前的;在NaOH溶液中,结构转变后试样每个时间点的腐蚀电流都要小于结构转变前的;在NaCl溶液中,结构转变后的试样最后会生成钝化膜,而结构转变前的试样则没有生成钝化膜。

6.3 本文创新之处

1. 本文在前人测量电阻率的基础上,研究过热处理对PbSnBi三元合金凝固

行为、凝固组织和性能的影响，特别是运用铜模快冷的方法抑制 $Pb_{26}Sn_{42}Bi_{32}$ 合金熔体中可逆性原子团簇的回复，从而能很好地将高温状态下的熔体结构保留到常温的凝固组织中。

2. 从过热处理的角度研究含铅焊料 $PbSnBi$ 的绿色化问题，一方面，经过过热处理的焊料在焊接过程中 $Pb-Sn$ 和 $Pb-Bi$ 的键能远大于 $Pb-Pb$ 的键能，铅的挥发性受到了抑制，从而减小污染；另一方面，经过过热处理的焊料，消除了各种相的偏聚以及微观缺陷，细化了晶粒，在酸碱盐中的耐腐蚀性能增强，所以，废弃的电器产品受酸雨淋后以及和其他腐蚀性溶液接触时，焊接接头中的 Pb 经腐蚀进入土壤和地下水的概率变小，从而也减小了污染。

6.4 尚待进一步解决的问题

本人水平有限，研究工作在深度和广度上还存在很多不足之处，尚有很多问题需要继续解决：

1. 应当采用更为多样的方法全面研究合金液-液结构转变的可逆性和不可逆性对凝固组织和性能的影响机理。

2. 本文只是对过热处理之后发生了不可逆结构转变的 $Pb_{36.32}Sn_{58.68}Bi_5$ 合金的耐腐蚀性能进行了研究，对于其他含铅焊料以及无铅焊料通过过热处理的方法是否也能提高其耐腐蚀性能仍需进一步研究。

3. 本文只是在实验室里做了相关探索，怎样应用到实际生产中以及在实际生产中能否取得令人满意的效果，还需要进行更为细致的研究。

参考文献

- [1] 郭景杰, 傅恒志著. 合金熔体及其处理[M]. 北京:机械工业出版社, 2005.
- [2] McMillan P.. Nature, 2000, Vol.403: 151-155.
- [3] P.Lamparter and S.Steeb.Z.Naturforsch, 1976, 31A: 99-105.
- [4] 王家炘, 黄积荣, 林建生著. 金属的凝固及其控制[M]. 北京:机械工业出版社, 1983.
- [5] ZU F Q, ZHU Z G, GUO L J, et al. Observation of an anomalous discontinuous liquid-structure change with temperature[J]. Phys.Rev. Lett., 2002, 89(12): 1-3.
- [6] ZU F Q, LI X F, GUO L J, et al. Temperature dependence of liquid structures in In-Sn20: diffraction experimental evidence[J]. Phys.Lett.A, 2004, 324(5-6): 472-478.
- [7] ZU F Q, ZHU Z G, GUO L J, et al. Liquid-liquid phase transition in Pb-Sn melts[J]. Phys. Rev. B., 2001, 64 (18): 180203-4.
- [8] ZU F Q, ZHU Z G, ZHANG B, et al. Post -melting anomaly of Pb-Bi alloys observed by internal friction technique [J]. J.Phys.:Condens. Matter, 2001, 13: 11435-11442.
- [9] LI X F, ZU F Q, DING H F, et al. High-temperature liquid-liquid structure transition in liquid Sn-Bi alloys: experimental evidence by electrical resistivity method[J]. Phys. Lett. A., 2006, 354 (4): 325-329.
- [10] 秦敬玉, 谷廷坤, 田学雷, 边秀房. Fe-Si合金系熔体结构的X射线衍射研究[J]. 金属学报, 2004, 40(7): 689-693.
- [11] 秦敬玉, 边秀房, 王伟民. Al和Sn液态结构的温度变化特性[J]. 物理学报, 1998, 47(3): 438-444.
- [12] 边秀房, 王伟民, 潘学民, 秦绪波. Al-TM合金熔体的中程有序结构及其演化规律[J]. 化学学报, 2002, 60(7): 1215-1219.
- [13] 祖方道, 朱震刚, 郭丽君, 张博, 水嘉鹏. 液态Pb-Sn合金的内耗研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(A): 273-275.
- [14] 余瑾. 合金熔体电子传输性质的温度行为及其与凝固相关性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学博士学位论文, 2009.
- [15] 孙益民, 秦敬玉. 过热处理对Al-1.1%Fe合金固态组织的影响[J]. 山东冶金, 2008, 30(4): 35-36.
- [16] 孙民华, 耿浩然, 边秀房, 等. 金属学报, 2000, 36(11): 1134.
- [17] Morando R, Biloni H, Cole G S, et al. Metall Trans, 1970, (01): 1407.
- [18] Крушенко Г Г, Шпаков В И. Технология легких сплавов, 1973, (04): 59.
- [19] 沈宁福, 汤亚力, 关绍康, 等. 凝固理论进展与快速凝固[J]. 金属学报, 1996, 32(7): 673-684.

- [20] 陈光, 傅恒志. 非平衡凝固新型金属材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [21] 程天一, 章守华. 快速凝固技术与新型合金[M]. 宇航出版社, 1990.
- [22] 李月珠. 快速凝固技术和材料[M]. 国防工业出版社, 1993.
- [23] 张瑞丰, 沈宁福. 快速凝固高强高导铜合金的研究现状及展望[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(4): 143.
- [24] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [25] McLean M. Directionally solidified materials for high temperature service. London: The Metals Society, 1983.
- [26] VerSnyder F L, Barlow R B, Sink L W, Pearcey B J. Directional solidification in the precision casting of gas-turbine parts. Modern Casting, 1967, 52(6): 68-75.
- [27] Higginbotham G L S. From research to cost-effective directional solidification and single-crystal production-an integrated approach. Materials Science and Technology, 1986, 2: 442-460.
- [28] Giamei A F, Erickson J S. Computer applications in directional solidification processing. Superalloys: Metallurgy and Manufacture, Edited by Kear B H, Muzyka D R, Tien J K, Wlodek S T, Proceedings of the third international Symposium. Seven Springs, Pennsylvania. 1976, 405-424.
- [29] Nakagawa Y G, Murakami K, Ohtomo A, Saiga Y. Directional Growth of Eutectic composite by fluidized bed quenching. Transactions ISIJ, 1980, 20: 614-623.
- [30] 苏彦庆, 郭景哲, 刘畅, 等. 定向凝固技术与理论研究的进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(01): 25-30.
- [31] Shi Z X, Li J G, Fu H Z. J Met Sci-Technolo, 1990, 6: 167.
- [32] 唐卫. 西北工业大学硕士学位论文. 1989.
- [33] Pearcey B J. U S Patent No 3494709, 1970.
- [34] 杨森. 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 1993.
- [35] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [36] 杜长华, 陈方. 电子微连接技术与材料[M]. 重庆: 重庆工学院, 2005.
- [37] 陈方, 杜长华, 杜云飞, 等. 电子焊料的工艺性能及影响因素[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(7): 6-8.
- [38] Chu G. Acta Phys.Sin. 1998, 47: 1142.
- [39] Liu G, Lu K, Liang Z D. Acta Phys.Sin. 2000, 49: 1520.
- [40] 边秀房, 刘相法, 马家骥. 铸造合金遗传学[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1999.
- [41] 关绍康. 熔体热历史对快凝铝铁基合金显微结构影响的研究[D]. 北京: 北

- 京科技大学博士学位论文, 1995.
- [42] 坚增运. 净化和熔体温度处理对铝合金凝固过程、组织和性能的影响[D]. 西安:西北工业大学博士学位论文, 1995.
- [43] 张林, 边秀房, 马家骥. 铝硅合金的液相结构转变[J]. 铸造, 1995, (10):7-12.
- [44] 李培杰, 桂满昌, 贾均. Al-16% Si合金熔体的电阻率及其结构遗传[J]. 铸造, 1995, (9):15-20.
- [45] 李涛, 黄卫东, 林鑫. 半固态处理中球晶形成与演化的直接观察[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(5):635-639.
- [46] 李培杰. 铝硅合金熔体的物性及结构遗传[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学博士学位论文, 1995.
- [47] ZHANG Kui, ZHANG Yong-zhong, LIU Guo-jun, et al. Structure evolution of non-dendritic AlSi7Mg alloy during reheating[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9 (3):553-556.
- [48] ZU Fang-Qiu, YU Jin, XU Wei, ZHANG Yan, YANG Hui-Zhen. Reversibility of Temperature-Induced Liquid Transition in Pb₂₆Sn₄₂Bi₃₂ Melt: Experimental Evidence with Electrical Property [J]. China Phys. Lett., 2008, 25(4):1384-1387.
- [49] 徐炜. PbSnBi三元合金熔体温度诱导液-液结构转变行为研究:[硕士学位论文]. 合肥:合肥工业大学, 2006.
- [50] Mohanty P S, Gruzleski T E. Grain refinement mechanisms of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. Acta Mater, 1996, 44 (9):3749-3760.
- [51] Sigworth G K, Guzowski M M. Grain refining of hypoeutectic Al-Si alloys [J]. AFS Transactions, 1985, 93:907-912.
- [52] Chai G, Backerud L. Factors affecting modification of Al-Si alloys by adding Sr-containing master alloys[J]. AFS Transactions, 1992, 100:847-854.
- [53] Closset B, Gruzleski J E. Mechanical properties of A356 alloys modified with pure strontium[J]. AFS Transactions, 1982, 90:453-464.
- [54] 坚增运, 王有超, 常芳娥, 魏超锋. 熔体过热处理对过共晶Al-Si合金凝固组织的影响[J]. 西安工业大学学报, 2007, 27(4):348-351.
- [55] 胡成明, 李先芬, 祖方道, 等. Sn-Bi合金熔体可逆液-液结构转变的研究[J]. 原子与分子物理学报, 2008, 25(4):1003-1007.
- [56] S.OZBAYRAKTAR, A.KOURSARIS. Effect of Superheat on the Solidification Structures of AISI 310S Austenitic Stainless Steel[J]. Metallurgical And Materials Transactions B, 1996, 27(2):287-296.
- [57] WANQI JIE, ZHONGWEI CHEN, W.REIF, and K.MÜLLER. Superheat Treatment of Al-7Si-0.55Mg Melt and Its Influences on the Solidification

- Structures and the Mechanical Properties[J]. Metallurgical And Materials Transactions A, 2003, 34(3):799-806.
- [58] 李先芬. 熔体结构转变及其对凝固的影响[D]. 合肥工业大学博士学位论文, 2006.
- [59] 胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京:机械工业出版社, 2000:85-101.
- [60] 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术[M]. 北京:机械工业出版社, 1998.
- [61] 卢百平. 定向凝固技术的若干进展[J]. 铸造, 2006, 55(08):767-771.
- [62] 蔡英文. 固液界面的介观响应-从低速到亚快速的行为特征[D]. 西北工业大学博士学位论文, 1996.
- [63] 陈光, 李建国, 傅恒志. 先进定向凝固技术[J]. 材料导报, 1999, (1305):5-7.
- [64] 刘明全. 熔体结构转变对二元Sn-Bi和Sn-Bi合金凝固的影响:[硕士学位论文]. 合肥:合肥工业大学, 2009.
- [65] Engineering Alloys. Woldman. 1954.
- [66] Metals Handbook. ASM.8th Ed.. Vol.I, 1964.
- [67] Metal progress. Vol.91, No.6:1967.
- [68] Light production Engineering.No.2, 1965.
- [69] 济南铸锻机械研究所. 自铸低熔点合金模具的研究、应用和发展[J]. 锻压机械, 1974(6):3-15.
- [70] Sheet metal industries. Vol.43, No.473:1966.
- [71] 王松林. 石青在熔模铸造易熔合金压型制造中的应用[J]. 特种铸造及有色合金, 1994, (3):38-39.
- [72] 陈方, 杜长华, 杜云飞, 等. 含铅焊料绿色化的途径[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(11):1-3.
- [73] Chen F, Du C H, Du Y F. Solderability of melting lead-free solder to tiny joint of electronic products[A]. The International Conference on Mechatronics and Information Technology, Abstracts 3rd ICMIT'2005[C]. Chongqing China, 2005:386.
- [74] Amdur M O. Casarett and Doull's Toxicology, The Basic Science of Poisons, 4th[C]. New York:Pergamon Press, 1991.
- [75] Urizar R, Vernier R L. Bismuth Nephropathy [J]. J.of the American Medical Association, 1996, 198:187-189.
- [76] Fowler F A. Trace Metals in Human Health [C]. London:Butterworth, 1982:74-82.
- [77] Allenby B R, Artaki I, Carroll TA, et al. An Assessment of the Use of Lead in Electronic Assembly[A]. Proc. of the Technical Program, Surface Mount International [C]. California:San Jose, 1992.

- [78] U.S.Department of Health and Human Services, Toxicology Profile for Lead[R]. New York: Clement International Corporation, 1990.
- [79] 罗渝然. 化学键能数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2005, 1.
- [80] 徐秀清, 王顺兴. 添加微量铈对热镀锌层耐腐蚀性的影响[J]. 稀土, 2008, 29(01): 56-57.
- [81] 李克艳, 薛冬. 电负性概念的新拓展[J]. 科学通报, 2008, 53(20): 2442-2448.

硕士期间发表的论文

1. 余瑾, 张先锋, 何宏宇, 祖方道. PbSnBi 熔体液-液结构转变可逆性与凝固行为相关性研究. 合肥工业大学学报. (已录用)
2. 张先锋, 余瑾, 何宏宇. $\text{Pb}_{26}\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{32}$ 可逆性液-液结构转变对快速凝固组织和性能的影响. 中国铸造装备与技术. 2010, 01:19-22.
3. 张先锋, 余瑾, 何宏宇. $\text{Pb}_{36.32}\text{Sn}_{58.68}\text{Bi}_5$ 合金不可逆液-液结构转变对耐腐蚀性能的影响. 现代焊接. (已录用)