

分类号 _____
U D C _____

密级 _____
编号 _____

中南大学

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

硕士 学位 论文

论文题目 Cu-Ag-RE 体系的热力学计算和优化

学科、专业 材料学

研究生姓名 章立钢

导师姓名及 金展鹏

专业技术职务 教授

摘要

拥有十分优异的综合物理和力学性能，高强高导铜合金作为结构功能材料被广泛的应用于电力、电子、机械等工业领域。但是，材料的强度和导电性通常是成反比的，即在提高强度的同时导电性下降。对铜合金来说，如何同时获得高强度和高导电性是具有相当挑战性的工作。在尽可能保持铜的良好导电性的前提下大幅度提高其强度以达到导电性与强度的良好匹配是当前研究和制备铜合金的中心任务之一。我们在研究国内外铜合金技术的发展过程中发现铜的强化技术主要有两种方法：一是通过添加合金元素强化铜基体形成合金的合金法；二是引入第二相强化相形成复合材料的复合材料法。不管是合金法还是复合材料法，其原理都是通过改善材料的相组成以及制备工艺等因素来提高合金的使用性能。而要改变相组成和制备工艺都离不开相图。相图在材料设计过程中扮演着非常重要的角色，特别是随着计算相图技术（计算材料科学技术的主要组成部分）的进步，现在人们可以量化处理材料体系中的各种状态参量，对材料的成分以及工艺进行优化设计，进而达到需要的性能。因此，对重要铜合金体系进行热力学优化计算以获得精确的相图和热力学数据对开发高强高导铜合金很有必要。

Cu–Ag 合金目前已经成为研究高强高导铜合金中的热点。但是成本较高制约着该合金系列的工业生产。近几年来新的研究表明在 Cu–Ag 合金中添加稀土不仅仅可以在保持合金导电性的情况下大大提高其强度，而且还能降低生产成本。因此，结合我国稀土元素资源丰富的特点，开发具有自主知识产权的 Cu–Ag–RE 合金体系蕴含巨大的市场潜力。本文采用 CALPHAD 技术优化计算了 Cu–Eu、Cu–Yb、Ag–Eu 和 Ag–Yb 等二元体系，并外推计算了 Cu–Ag–Eu 和 Cu–Ag–Yb 这两个三元体系并建立了体系的热力学数据库，取得如下结果：

- 利用相图计算 (CALPHAD) 方法，采用 Thermo-Calc 热力学软件包优化和计算了 Cu–Eu 和 Cu–Yb 两个二元系。其中液相与端际相采用替代溶液模型，所有化合物均为化学计量比型，计算所得相平衡和热力学数据均与实验数据吻合很好。
- 利用相图计算 (CALPHAD) 方法，采用 Thermo-Calc 热力学软件

包优化和计算了 Ag–Eu 和 Ag–Yb 两个二元系。其中液相与端际相采用替代溶液模型, Ag_2Eu 相采用亚点阵模型, 其余化合物均采用线形化合物模型, 计算所得相图数据和热力学性质均与实验结果拟合很好。

3. 基于获得的 Cu–Eu、Cu–Yb、Ag–Eu 和 Ag–Yb 的热力学数据, 外推计算 Cu–Ag–Eu 和 Cu–Ag–Yb 两个三元系。另外还计算了三元系的等温截面和液相线投影面。最后结合计算所得结果定性讨论了添加稀土对合金强度的影响。

关键词 铜合金, 相图计算, Cu–Ag–Eu 三元系, Cu–Ag–Yb 三元系

ABSTRACT

Some copper alloys used in electronic, high fields pulsed magnets must have high strength and excellent electrical conductivity since these materials have to endure large electrical currents during performance. However, high strength is usually incompatible with high electric conductivity in materials. So how to improve the strength and obtain favorable strength and electric property under the condition of maintain excellent electron (heat) conduction is one of the tasks in the study and preparation of Cu-based alloys. It can be found from literature that there are two main preparation methods to improve this problem: alloying and composite materials. Whatever method it is, the mechanic is that though selecting proper alloy compositions and heat-treatment conditions to improve the properties of materials. The information of phase equilibrium and phase diagrams is helpful with regards to alloy designing (optimal compositions) and processing in fabrication (forming methods and heat-treatment conditions). Establishing the thermodynamic database of copper alloys with high strength and high electric conductivity is very important to design high strength and high electric conductivity alloys.

Cu-Ag microcomposites have become the most important candidates for the conductor materials due to their outstanding strength and conductivity. But the price of Ag is too high. To conquer this problem, some studies recommended designing multi-component alloys, and the Rare Earth-elements are good candidates. From the rare earth resource in our country, it is a good chance to design Cu-Ag-RE alloys for us.

This work using the CALPHAD method to optimize the Cu-Eu, Cu-Yb, Ag-Eu and Ag-Yb system, and establish the database of Cu-Ag-RE (RE=Eu, Yb) system:

1. Using CALPHAD method, the Cu-Eu and Cu-Yb binary systems were optimized. Ordinary substitutional solution are adopted to model liquid, bcc and fcc terminal solution, and all intermetallic phases are treated as stoichiometric compounds. Calculated phase diagram and thermodynamic data are both consistent with the experimental work.
2. Using CALPHAD method, the Ag-Eu and Ag-Yb binary systems were

optimized. Ordinary substitutional solution model are employed to describe liquid, bcc and fcc phases, Ag_2Eu phase is described by compound energy formalism, and all the other intermetallic phases are treated as stoichiometric phases. Calculated results are well consistent with that of experimental.

3. The Cu-Ag-Eu and Cu-Ag-Yb systems were extrapolated by integrating Cu-Eu, Ag-Eu, Cu-Yb and Ag-Yb binary systems, and liquidus project and isothermal sections were calculated.

KEY WORDS: Copper alloys, CALPHAD, Cu-Ag-Eu, Cu-Ag-Yb

目 录

第一章 文献综述.....	1
1.1 高强高导铜合金的研究背景.....	1
1.1.1 高强高导铜合金.....	1
1.1.2 高强高导铜合金的兴起.....	1
1.1.3 高强高导铜合金设计的关键技术.....	2
1.1.4 新型高强高导铜合金的设计.....	2
1.1.5 高强高导铜合金的前沿问题.....	3
1.2 高强高导铜银合金的研究进展.....	4
1.2.1 高强高导铜银合金.....	4
1.2.2 稀土对铜银合金的影响.....	6
1.3 相图及其在材料中的应用.....	7
1.4 相图计算原理与方法.....	8
1.4.1 相图计算概述.....	8
1.4.2 相图计算的原理—Gibbs 法则.....	9
1.4.3 相图优化方法.....	9
1.4.4 实验数据的评估.....	9
1.4.5 热力学模型.....	10
1.5 本文的研究目的和内容.....	12
第二章 Cu-RE 二元系热力学优化.....	13
2.1 引言.....	13
2.2 实验数据评估.....	13
2.2.1 Cu-Eu 二元系	13
2.2.2 Cu-Yb 二元系	14
2.3 热力学模型.....	14
2.3.1 液相、端际相:	14
2.3.2 金属间化合物相:	15
2.4 优化过程.....	15
2.5 计算结果与讨论.....	15
2.5.1 Cu-Eu 体系	15
2.5.2 Cu-Yb 体系	16
2.6 本章小结.....	24
第三章 Ag-RE 二元系热力学优化.....	25
3.1 引言.....	25
3.2 实验数据评估.....	25
3.2.1 Ag-Eu 二元系	25
3.2.2 Ag-Yb 二元系	26
3.3 热力学模型.....	26
3.3.1 液相和端际固溶体相:	26
3.3.2 金属间化合物相:	27

3.4 计算结果与讨论	27
3.4.1 Ag-Eu 体系	27
3.4.2 Ag-Yb 体系	28
3.5 本章小结	35
第四章 Cu-Ag-RE 三元系热力学计算	36
4.1 引言	36
4.2 数据评估	36
4.2.1 Cu-Ag 二元系	36
4.2.2 Cu-Ag-RE 三元系实验数据的评估	38
4.3 热力学模型	38
4.4 计算结果与讨论	39
4.4.1 Cu-Ag-Eu 三元系	39
4.4.2 Cu-Ag-Yb 三元系	42
4.5 Cu-Ag-Yb 三元系的实际应用	45
4.6 本章小结	47
第五章 结论	48
参考文献	49
致 谢	58
攻读硕士学位期间所发表论文	59

第一章 文献综述

1.1 高强高导铜合金的研究背景

1.1.1 高强高导铜合金

高强高导铜合金是一类有优良综合物理性能和力学性能的结构功能材料，广泛应用于电力、电子、机械等工业领域，可用作电气工程开关触桥^[1]、连铸机结晶器内衬^[2]、集成电路引线框架^[3]、大功率异步牵引电动机转子^[4]、电气化铁路接触导线(电车线)^[5]、热核实验反应堆(ITER) 偏滤器垂直靶散热片^[6]、高脉冲磁场导体材料^[7]等。铜合金中高强度和高导电性是一对相矛盾的特性，目前主要通过合金化法和复合材料法来解决。合金化法是传统高强高导铜合金的制备方法，它通过固溶强化、沉淀强化、细晶强化和形变强化等手段来强化铜基体，技术成熟，工艺简单，成本低廉，适宜规模化生产，但强度通常低于550 MPa，电导率一般不超过80% IACS，难以满足新一代电子元器件对合金性能的要求^[8-13]。复合材料法制备的铜合金抗拉强度可达2000MPa以上，但其工艺复杂，产品性能不稳定，生产成本高，需进一步研究。

从国内外学者的研究成果看，目前合金化法及复合材料方法开发的高强高导二元铜合金主要有Cu-Zr^[14-16]、Cu-Cr^[17-19]、Cu-Ag^[20-22]、Cu-Nb^[23]、Cu-Ti^[24]、Cu-RE^[25-26]等系列合金。为了进一步提高铜基二元合金的强度，改善导电性，弥补其它性能上的不足，常添加微量第三组元甚至第四组元来开发新型合金，这类实验研究的合金有Cu-Cr-Zr^[27-30]、Cu-Cr-Zr-Mg^[31]、Cu-Cr-Nb^[32]、Cu-Ag-Nb^[33]、Cu-Cr-Ag^[34]、Cu-Ag-Zr^[35-37]、Cu-Ag-Y^[38]、Cu-Fe-Cr^[39-40]、Cu-Cr-RE^[41]、Cu-Cr-Zr-RE^[42]等。

1.1.2 高强高导铜合金的兴起

20世纪60年代前后，采用不显著降低导电率的元素如Ag、Cd、As、Te、Rb等进行合金化开发一系列的铜合金产品，这样获得的材料导电率可保证在90% IACS以上，但强度等性能仍不够理想。70年代以后，电子工业的飞速发展，集成电路向高集成化、小型化发展，对制备IC引线框架材料的高强高导铜合金的综合性能提出了更高的要求。以稍微牺牲导电性而换取较高的强度，探讨了多元少量元素影响合金性能的规律性，利用既能少量固溶又能时效析出强化相元素的合金化，并采用形变热处理的方法，使导电率和强化效果相辅相成，兼蓄并增。英、美、日、法、前苏联等国家对这类材料进行了大量的开发和研究，在发展Cu-Cr，

Cu–Cr–Zr合金等方面已取得重大进展，使这类材料得到了迅速发展。80年代以来，在添加合金元素方面，为节约贵重金属和不加有毒元素，主要研制含Cr、Zr、Si、Fe、Mg、Sn、Zn、P、Re、Ti等元素的铜合金。上海交通大学、武汉钢铁公司^[43-44]等单位也对这类材料进行了研究，取得了一些进展。总体来说，我国目前铜合金的研制、开发和生产还处于初始阶段，铜加工技术偏重于仿制和引进，缺乏系统的研究，这类材料很大一部分仍依赖于进口。在国际知识产权保护的压力下，我国高性能铜合金市场发展越来越艰难。利用我国资源优势，研究性能优异、开发有自主知识产权的高性能铜合金，逐步建立我国高性能铜合金体系，具有战略和现实意义。

1.1.3 高强高导铜合金设计的关键技术

铜合金中高强度和高导电性是一对相矛盾的特性^[23]。如何在尽可能保持铜优良导电性的前提下，大幅度提高其强度以达到导电性与强度的良好匹配，是当前研究和制备铜合金的中心任务之一。对国内外铜合金技术发展研究发现，铜的强化技术主要是通过合金元素强化铜基体形成合金的合金化法和引入第二强化相形成复合材料的复合材料法。合金化法是传统高强高导铜合金的制备方法，它通过固溶强化、沉淀强化、细晶强化和形变强化等手段来强化铜基体。合金化法开发和研制高强高导铜合金的基本原理是：采用室温下固溶度低的合金元素加入铜中，通过高温固溶处理，使合金元素在铜基体中形成过饱和固溶体，虽然电导率有所降低，但是提高了强度；经过时效处理后，过饱和固溶体分解，大量合金元素以沉淀相析出于铜基体中，使电导率又迅速提高，同时由于时效析出相起强化作用，仍然保持高的强度。合金化法技术较成熟，工艺较简单，成本较低，适宜规模化生产，但是由于合金元素含量低，其强度一般低于550MPa，难以满足高性能的要求。复合材料法可分为两种基本类型：粒子增强型和纤维增强型。时效强化和弥散强化合金都属于粒子增强型复合材料，这种材料承受载荷的主体是基体，第二相是强化相，其作用在于阻止位错在基体中的运动，所以它的强度取决于分散粒子对基体中位错的阻碍能力。相反，在纤维增强型复合材料中，纤维是载荷的主要支承者，基体只是传递与分散载荷到纤维中去的媒介，材料的强度取决于纤维强度、纤维与基体界面的粘结强度以及基体剪切强度等一系列因素。复合材料法制备的铜合金抗拉强度可达2000MPa以上，复合材料法可以在相当大的程度上提高铜合金材料的强度，却往往由于材料内部缺陷严重，导致导电性能恶化，生产成本增加，工艺控制困难，这种方法制取高强高导铜合金的研究还处于初始阶段。

1.1.4 新型高强高导铜合金的设计

在高强高导铜合金系列的选择过程中，首先受到重视的是已经在工业上得

到应用的传统高强高导铜合金。其中主要用于高导电材料的 C19510 和 C15100 (Cu-0.1Zr) 合金，用于中强度中导电型合金中的 C19400 合金，以及用于高强度高导电的 C64710 (Cu-3.2Ni-0.7Si-0.3Zn) 合金。Cu-Ag 系高强高导合金系列的强度很高，导电性能也很优越，与现在生产的其他铜合金十分接近，应用价值很高。经过适当的热处理的 Cu-Ag 合金的极限强度可达 1000MPa, 电导率可以到 80%IACS。从这个数据可以看出，Cu-Ag 合金在强度上明显优越于其他的各类高强高导铜合金。Cu-Ag 合金系列的主要问题是生产需要采用原位复合法，生产工艺相对较为复杂，另外与其他铜合金相比成本较高。

目前，新型的高强高导铜合金的设计正朝着多元化合金的方向发展，通常添加 Fe、Ag、Zr、Cr、Sn、RE 等多种合金元素，通过多元合金化来保持高的导电率的同时，提高铜合金的 以及导热性能。但是当前设计新型铜合金的方法还是采用传统的“炒菜法”，只是一味盲目添加合金元素来测试合金的性能而不考虑其他因素。这样的方法不但浪费时间而且极大的浪费资源。当前迫切需要一种方法来有效指导合金设计，做到资源合理配置。而相图作为材料科学的“地图”，可以有效地指导材料设计。所以建立合金体系相关系和热力学数据库对于设计新型铜合金具有重要的意义。

利用相图计算 (CALPHAD) 技术进行新型高强高导铜合金体系的优化计算，建立相关体系的相图热力学数据库以指导新型铜合金的成分设计是当今高强高导铜合金设计的一个发展趋势。在铜合金热力学数据库的基础上，利用热力学计算软件包（如 Thermo-Calc 等）可以获得三元系或多元系的液相面投影图和各种截面，从中即可得到合金成分设计所必需各成分点合金的相变规律等信息。

1.1.5 高强高导铜合金的前沿问题

- 1) 为了进一步提高铜合金的强度，改善其导电性能，以及弥补其他性能的不足，通常在二元合金的基础上添加第三组元甚至第四组元。在铜合金中添加适量稀土能显著细化晶粒、提高强度、韧性及其他加工性能。有关利用稀土元素的发明专利有 Cr-Y-Cu 系列合金、Cu-Cr-Zr-La 系等等，又如 Ti-B-Sn-Ce-Cu 专利合金具有优良的耐磨性、导电导热性、较高的抗张强度、弹性极限和合适的韧性、较低的热膨胀系数、冷热加工性能好、易钎焊。目前多元合金化技术已经越来越受到重视，已成为进一步改善高强高导铜合金综合性能的有效手段。
- 2) 除了多元合金化以外，为了对合金强度有大的提高，复合强化技术也成为了研制高强高导合金的一个发展方向。现在铜合金中复合强化主要是纤维增强型，它可以同时发挥基体和强化相的协同作用，又具有很大的设计自由度。现在这种方法在 Cu-Ag 系列合金中得到了很好的应用。

- 3) 研制高强高导铜合金的最终目的是为电子、电器、机械制造能工业部门提高质量高成本低的导电铜材。一项新成果在追求高性能的前提下必须尽可能的考虑成本问题。只有大幅度的降低铜合金的生产成本，才能显示出该合金的强大的生命力。
- 4) 在科技发展的今天，资源环境问题倍受重视，高强高导铜合金的研制和生产过程中也日益重视环保和可持续发展。在添加合金元素上，为了节约贵金属，考虑添加其他合金元素来替代贵金属元素，并且由于我们国家稀土矿藏丰富，这也是铜银合金中需要添加稀土元素来替代一部分的银的原因。
- 5) 新型多元铜合金的设计与研制。利用已有的材料热力学的基本成果及原理（相图、热力学、合金强化理论等），采用现代计算机技术进行科学的新型高性能铜合金设计将成为一个长期受到重视的课题。

高强高导铜合金开发利用已经有四五十年的历史了，但微量元素对铜合金组织性能影响的研究仍处在实验阶段，基本集中在选择一定的合金组分、不同的加工工艺对合金性能的影响方面。对这些微量元素在合金中的本质作用及其存在形式没有一个宏观的认识。相图作为材料界的“地图”，它是现代科学技术的集成过程，作为信息库，收集整理各学科的数据，并总结规律性的结论，对铜合金的设计与生产都具有十分重要的指导意义。

1.2 高强高导铜银合金的研究进展

1.2.1 高强高导铜银合金

随着现代社会科学技术的不断发展，高强高导铜合金得到了广泛的应用。目前，已经被广泛用作高脉冲磁铁的导体材料有 Cu-Be、Cu-Cr 和 Cu-Al₂O₃ 合金等。但是，这些合金的各项性能并不尽如人意，例如 Cu-Be 合金的拉伸强度为 750MPa 但导电率只有 65%IACS^[45]。这些常用材料不是强度太低就是导电率太低，已很难满足高脉冲磁场的发展要求：极限抗拉伸强度>700MPa，导电率>75%IACS^[46]。为了满足这些要求，人们进行了广泛的研究，发现含 Ag 铜合金通过特殊的处理方法(例如原位复合技术)可以得到高强度与高导电性的良好的结合。自此，Cu-Ag 合金体系因其优越的性能成为了高强高导合金的热门合金体系^[7]。表 1-1 列出了各类合金性能的比较。

以固溶原子形式强化铜合金的元素主要有 Sn, Zn, Ni, Al, Si, Mn, Ag 等^[47]。随着其中溶质原子含量的增加，合金的屈服应力升高，固溶原子一方面通过柯氏气团钉扎位错，提高材料的强度，另一方面也会增加电子散射作用而损害材料的导电性。由图 1-1^[48]列出了一些元素对铜合金导电性的影响，从图中可以看出固

溶元素 Ag 无疑对铜合金导电性能的降低是最小的，所以 Cu–Ag 合金也无疑具有很高的性能值。

当 Cu 的 α 基体中分布有合理尺寸的纤维状 Ag 强化相时，Cu–Ag 合金便成为具有纤维相增强的微复合材料，能够表现出优良的强度及导电性^[49]。Cu–Ag 合金的微观组织一般是由富 Cu 基体相和富 Ag 强化相组成。塑性变形以后这些相可以有原始的铸造形貌而演变为具有特殊结构的纤维结构弥散于 Cu 基体中从而提高 Cu–Ag 合金力学性能和电学性能。研究表明，Cu–Ag 合金冷拉以后的三个微观结构（1. 纤维组织结构；2. 第二相沉淀 3. α 初晶^[50–55]）直接影响到合金的性能。而其中纤维结构分布的好坏直接取决于初始合金的铸造组织，也就是说，合金初始形貌以及相分布对于之后合金的机械和电学性能是十分重要的。Cu–Ag 合金初始微观组织与 Ag 含量是直接相关^[20, 22, 35, 50–59]，一般来说，Ag 含量低于 6wt.% 的合金，它的初始微观组织仅仅是由一些非平衡共晶组织和亚共晶的 α 组织组成，这些非平衡球状共晶组织弥散于 α 枝晶中强合金的各类力学性能^[20, 22, 54, 60–61]。实验测定 Cu–6wt.%Ag 的极限拉伸强度在 1000MPa 以上，电导率在 78%IACS 以上^[60]。共晶组织含量是随着 Ag 含量的增加而增加，当 Ag 含量达到 12wt.% 时，在 α 枝晶附近，原本成球状的共晶组织转变为类似网状分布的岛结构^[62]，此时经过热处理的 Cu–Ag 合金极限强度可达 1000MPa，电导率可以到 80%IACS^[20]。另外，均匀化处理也是提高 Cu–Ag 合金的一个重要手段，它可以优化初始的微观组织，从而使合金在后续冷加工中得到更好的纤维组织，为得到良好的性能提供保障。

合金 (wt.%)	制备方法	电导率 (%IACS)	极限拉伸强度 (MPa)
Cu-0.3Zr	热机械处理	92	420
Cu-0.5Zr	氦气超音雾化	91	456
Cu-0.5Cr	热机械处理	80	450
Cu-0.1Ni	均匀化热处理	65	552
Cu-1.0Cd	热机械处理	80	300
Cu-20.0WC	复合铸造	77.9	330
Cu-10Ag	热机械处理	80	1000
Cu-1.0Fe	热机械处理	89	—
Cu-0.7Mg	热机械处理	63	—

表 1-1 各类高强高导铜合金系列的性能比较^[20,49]

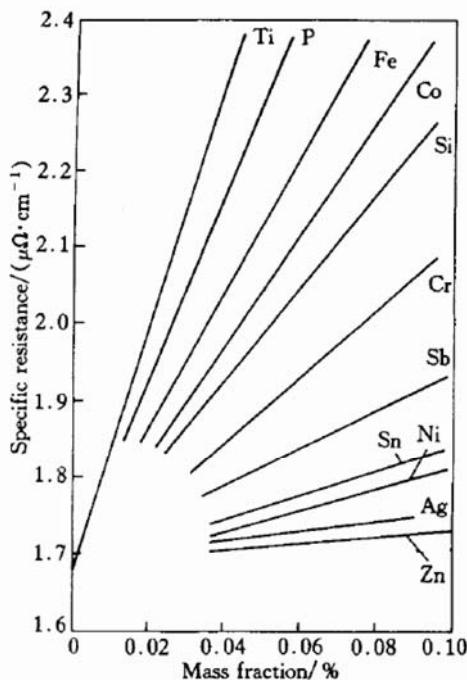


图 1-1 固溶合金元素对铜合金导电性能的影响

1.2.2 稀土对铜银合金的影响

1.2.2.1 稀土元素对铜银合金显微组织的影响

在铜合金中添加稀土元素对显微组织的影响主要表现为使铸态枝晶轴间距增大、共晶组织粗化及数量略有增加和各相元素含量发生变化等^[63]。稀土元素能够在一定程度上提高 Cu/Ag 的界面能，导致含稀土元素的合金更趋向于采用尽量减少相界面积的方式结晶，最终导致共晶体的粗化并增大了枝晶轴间距，并由于枝晶间隙中的共晶体富 Cu 相比例较少，而使共晶体中含 Ag 量的测定值较高。同时稀土元素可以使的 Cu-Ag 共晶成分向 Cu 端偏移，造成共晶体数量增加。并且可以富集在液固界面前沿加强成分过冷，但因其添加量较低，加强成分过冷仅能使得液固界面推移速率或晶粒生长加快，不足以使枝晶出现更多的高次轴或形成新的结晶核心，这样会导致含稀土元素合金组织略显粗大。

1.2.2.2 稀土元素对铜银合金力学性能的影响

初生 α 晶粒、共晶体和热处理析出的次生相颗粒，随拉拔变形程度的增加，均逐渐演变为细密的纤维组织，使得合金强度和硬度随之增大。稀土元素增加了共晶体数量，其结果增加了共晶纤维束强化比例，构成了提高合金强化水平的有利因素。然而，添加稀土元素却使得共晶体粗化并趋向于以离异共晶体形态分布，即共晶体形态已经不是典型的两相层叠结构，使得冷拉后共晶体中的 Ag 纤维较粗，纤维相界面间距较大，导致界面强化效应减弱，构成了削弱合金强化水平的

不利因素，因此稀土元素对强化水平具有相反作用两种因素相互抵消的结果。这就导致了添加稀土元素对 Cu-12wt.%Ag 合金抗拉强度影响不明显^[61]。

虽然稀土元素对 Cu-Ag 合金的强度影响不明显，这是因为稀土元素使得其中纤维相界面间距较大，这个原因使得合金不利于纤维抵抗轴向加载变形。但是在径向受压应力时，纤维截面间距较大这个因素并不损害纤维弯曲变形抗力，则可以表现出含稀土元素合金中共晶体纤维数量多对弯曲抗力的有利作用，这个表现在宏观状态则是使得合金的硬度提高。

1.2.2.3 稀土元素对铜银合金电学性能的影响

Cu-Ag 合金电阻率可表达为^[59]：

$$\rho_{\text{Cu-Ag}} = \rho_{\text{pho}} + \rho_{\text{dis}} + \rho_{\text{imp}} + \rho_{\text{int}} \quad (1-1)$$

式中： ρ_{pho} 、 ρ_{dis} 、 ρ_{imp} 及 ρ_{int} 分别为声子、位错、固溶原子或杂质及空位等点缺陷、界面对电子的散射作用所引起的合金电阻率的分量。众所周知，添加稀土元素可以去除杂质，净化合金，使得 ρ_{imp} 的值下降从而具有改善合金导电性能的作用，但是稀土元素本身也难免部分固溶于合金基体中，从而使得均匀化退火 Cu 基体中固溶了更多 Ag 原子，这样的情况实际上又相当于 ρ_{imp} 上升了，因而在一定的变形条件下，表现为含稀土合金实验上相对电导率略低于不含稀土合金。但当合金变形超过一定程度后，合金相极度纤维化，相界比表面积积聚增加，对电子的散射作用超过溶质而成为损害合金导电性能的主要因素，此时界面间距越小则 ρ_{int} 越大，相对电导率越低。添加稀土元素的合金由于具有较粗的 Ag 纤维，纤维相界面间距相对较大，因此在加工至 $\eta > 7.8$ 以后反而具有比不含稀土元素合金稍高的相对电导率^[64]。

1.3 相图及其在材料中的应用

相图表示在以温度、压力、成分等参量为坐标的相空间中，物质的相组成变化图。相图中的每一点都反映一定条件下，某一成分的材料平衡状态下由什么样的相组成，各相的成分与含量。它能明确说明体系中各个相存在的范围和相变发生的条件。

应用相图就是为了解决实际问题，包括解释已有的实验现象和根据有限的实验数据预测未知领域的情况。平衡相图为大家所熟知，而在大多数生产、科研实践中，系统往往不能满足这种理想条件，但只要从相图的本质入手，可以发现许多有用的信息。从相图计算理论可以看出，相图有其深厚的热力学背景，相图是热力学形象的几何表达形式。由于热力学可以告诉我们在一定条件下那些情况是

可能的，那些是不可能的，以及过程发生的方向、趋势。因此研究稳定或亚稳相图，不但可以分析平衡过程，也可能了解一些非平衡过程的各种可能及不可能情况，进而作出理论分析和预测。例如，在快速凝固过程中，熔体有可能发生无分配凝固，即凝固产物与熔体的成分相同；在固态转变中，当冷却速度足够大时，可能发生块状相变和马氏体相变；从 T_0 线（等 Gibbs 自由能线）可以得知一定成分的体系中此类无扩散相变发生的最高温度；同时也可以预测亚稳固溶度的最大可能范围，用于分析机械合金化、快速凝固过程等非平衡工艺所产生的现象；与实验预测或理论计算的非晶形成温度 (T_g) 结合，可以预测有利于非晶形成的成分、温度范围。

另外，在相图和热力学的基础上，结合动力学模型模拟，就可以对千变万化的实验现象进行解释，并从中总结规律。在此基础上，对材料成分、组织及加工工艺进行合理设计，指导材料的开发、生产和使用，以达到降低成本，提高效率的目的。

1.4 相图计算原理与方法

1.4.1 相图计算概述

1908 年 J. J. Van Laar^[65] 就曾作过计算相图的尝试。其后几十年 Meijering, Hillert 以及 Kaufman 在计算相图上作了大量的工作^[66]。1970 年考夫曼和伯恩斯坦 (H. Bernstein) 出版的《相图计算机计算》一书，为相图计算提供了基本思路^[67]。1973 年成立了相图计算非正式国际组织“CALPHAD”，该组织 1977 年开始出版专门刊物《CALPHAD—Computer Coupling of Phase Diagram & Thermochemistry》，并每年召开一次国际会议。

同时，美国 ASM 组织建立了国际性的合金数据库，发行刊物《Bulletin of Alloy Phase Diagram》（现更名为《Journal of Phase Equilibrium and Diffusion》），欧洲共同体热化学学科组也成立了一个国际性合作组织 SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)，致力于建立一个通用的热力学数据库。目前国际上已经有了很多相图计算通用计算机程序，如 Thermo-Calc、FACT、LUKAS、PANDAT 等。CALPHAD 技术所面临的主要课题为：进一步开发和完善相图热力学数据库；进一步发展具有清晰物理背景的热力学和动力学模型，在一定程度上将材料的结构和性能统一起来；由相图的热力学计算到动力学的模拟设计纳米等低维材料；研究处理应变能、界面能和反映准晶、非晶等亚稳状态的热力学模型。

1.4.2 相图计算的原理—Gibbs 法则

为了进行相图计算必须选取一个热力学状态函数作为热力学模型的模型函数。由于实际相图与热力学测量数据恒温恒压数据比较多，因此一般选吉布斯自由能(G)作为模型函数。如果获得了体系的吉布斯自由能，就可以很容易的求出其它的热力学性质如熵、焓、化学位等。而根据 Gibbs 法则：对于物质一定，但与外界有能量交换的体系(封闭体系)，恒温恒压过程总是朝吉布斯自由能降低的方向进行，平衡状态下体系总的吉布斯自由能最低，每一组元在各相中的化学位相等。根据这一原理，如果我们知道在感兴趣温度范围内体系的自由能—成分曲线，通过求自由能最小或解化学位相等方程，我们就可以计算出相图。吉布斯自由能则成为了联系相图与各种热力学数据的桥梁。

1.4.3 相图优化方法

CALPHAD 技术^[68]优化相图可分为以下步骤：

- (1) 对所有实验数据，包括实测相图数据、热力学数据、晶体结构数据以及亚稳相实验数据等，进行分析、评估和取舍。
- (2) 基于评估的实验数据，选择恰当的热力学模型描述系统内各相的热力学函数，即用合适数量的待定参数写出吉布斯自由能以温度、压力和成分等为变量的函数表达式。
- (3) 利用评估所得的相图和热力学实验数据，根据相平衡条件，选用适当的算法和相应的程序，优化出合理的热力学参数，并计算出相图。
- (4) 将计算结果与实测信息比较，如果相差较大，则必须重新评估实验数据，调整参数甚至重新选择热力学模型。然后重复上述步骤直至优化成功。
- (5) 低元系的热力学优化和计算是多元体系相图计算的基础。合理的低元系热力学参数是得到可靠的高元系外推结果的保证。直接外推或用可调参数优化计算多元系后，计算结果如果与实验数据相差较大，则有必要重新思考所用模型的合理性，或利用多元系的实验数据对有关低元系重新优化。

1.4.4 实验数据的评估

相图计算成功与否很大程度上取决于数据来源是否准确，所以文献中所得的实验数据由于实验方法、测试手段、实验条件甚至实验者的素质各异，可靠性也不同，优化前必须进行全面的分析和评估。实验过程中的原料纯度，测试手段和测量精度都可直接作为可靠性的判定依据。总的说来，由于各方面的实验条件都较好，年代较近的实验数据相对来说较为可靠。另外，某些作者在同类的实验工作中较为出色，他们的数据较具权威性。在计算过程中可判定各实验数据之间，特别是相图数据和热化学数据之间的一致性。若某一组数据与其它数据相矛盾，

则可认为它是不可靠的。

1.4.5 热力学模型

选择适当的热力学模型和相互作用参数是进行相图优化与计算的基础, 选择是否合理则直接影响到整个热力学计算的成功与否。所以选取的热力学模型应该以是否能够最多的反映系统的物理特性为标准。

(1) 纯物质的自由能—晶格稳定性参数

纯物质的自由能只与温度与压力有关与成分无关。晶格稳定性参数就是纯物质两种可能组态的自由能差。自由能没有绝对值, 影响两相平衡相图形状的是两组态的自由能差, 而不是它的绝对值。

通常, 恒压热容 C_p 与温度之间的关系可表示为:

$$C_p = a + bT + cT^{-1} + dT^2 + eT^3 \quad (1-2)$$

根据热力学函数之间的关系式, 吉布斯自由能可表示为:

$$G = a + bT + cT\ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} \quad (1-3)$$

事实上, 式 1-2 仅适用于一个有限的温度范围, 为避免式 1-3 中的参数过多, 通常采用划分温度区间的方法。各温度区间内 C_p 和 G 的表达式的形式相同, 但参数值不同。在温度间断处, 吉布斯自由能和 C_p 值都被规定为连续的, 并且温度区间的划分须有理论根据, 不能随意划分。通常我们只对 298K 以上的温度感兴趣, 因此将 298K 时稳定元素 1 大气压下的焓值假定为零, 用作各种热力学性质的参考态。利用这一参考态, 欧洲热力学研究组 (SGTE) 优化计算了所有纯元素的吉布斯自由能与温度的表达式并建立了相应的晶格稳定性数据库^[69]。

(2) 溶体相的热力学模型

溶体相的吉布斯能通常用以下表达式来描述^[70]:

$$G_m^\alpha = \sum_i x_i {}^0 G_i^\alpha + {}^M G_m^\alpha \quad (1-4)$$

其中 α 为溶体相, x_i 为该相中 i 组元的摩尔数, ${}^0 G_i^\alpha$ 为 α 相中 i 组元的晶格稳定性, ${}^M G_m^\alpha$ 称为混合吉布斯能。混合吉布斯能由两部分组成, 一部分就是理想情况下, 原子混合所引起的体系吉布斯能的变化, 称为理想混合吉布斯能。另一部分则是非理想情况时, 体系相对理想情况时自由能的变化, 称为超额吉布斯能。具体可由下式来表示:

$${}^M G_m^\alpha = -T {}^M S_m^{ideal} + {}^E G_m^\alpha \quad (1-5)$$

其中对应于不同的热力学模型，体系的理想混合熵 ${}^M S_m^{ideal}$ 和超额吉布斯自由能 ${}^E G_m^\alpha$ 表达式则不同。溶体相常用的一些热力学模型有替换溶液模型、缔合物模型、化合物能量模型、亚点阵溶液模型，下面将简述替换溶液模型。

替换溶体（如：液相与置换固溶体相）的自由能一般通过对理想溶液进行修正来实现，假设体系中有 A、B 两种组元，其吉布斯自由能表达式可以写成：

$$G_m^\alpha = X_A {}^0 G_A^\alpha + X_B {}^0 G_B^\alpha + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + {}^E G_m^\alpha \quad (1-6)$$

$X_A {}^0 G_A^\alpha + X_B {}^0 G_B^\alpha$ ，即 X_A 摩尔 α 态的 A 与 X_B 摩尔 α 态的 B 的机械混合的吉布斯自由能， $RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$ 为理想混合熵引起的吉布斯自由能增量，两者之和为理想溶液的吉布斯自由能。在理想溶液中 A–A 键的键能等于 B–B 键的键能也等于 A–B 键的键能，A 原子与 B 原子随机混合，混合热为零。 ${}^E G_m^\alpha$ 为超额吉布斯自由能，表示溶液偏离理想溶液的程度。对于替换溶液，超额吉布斯自由能与成分的关系一般可以用多项式来表示，如：Redlich–Kister 多项式^[71]：

$${}^E G_m^\alpha = X_A X_B \sum_j I_j (X_A - X_B)^j \quad (1-7)$$

I_j 称为相互作用参数^[72–73]， $j=0$ 代表最近邻原子间的相互作用， $j=1$ 表示为次近邻，一般情况下，就 j 的值不会超过 3，因为一旦超过，它的物理含义意境不是很明显了。

(3) 化学计量比化合物的热力学模型

化学计量比相的吉布斯自由能仅为温度的函数，一般用多项式^[74]来表示：

$${}^0 G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1} \quad (1-8)$$

该式中各项系数是通过拟合热容来确定的。但在大多数的情况下，许多复杂的化合物常常缺乏可靠的热容数据，吉布斯自由能通常依据 Neumann–Kopp 规则^[75]给出：

$${}^0 G = \sum_i X_i {}^0 G_i + A + BT \quad (1-9)$$

上式中 A、B 为待定系数，它们的物理意义是由各组元形成此相的生成焓和生成熵。如果缺乏热力学数据，A 和 B 须通过相平衡关系优化得到。

(4) 化合物能量模型

Hillert 和 Stanfansson^[76]首次提出了化合物能量模型，这种模型特别适用于处理有亚点阵的相的吉布斯自由能。

化合物能量模型是从四元互易系的亚点阵模型发展起来的。它假定在晶体中存在着多个亚点阵，晶体中不同的点阵位置常常具有不同的点阵环境，在该模型中它们也就对应着不同的亚点阵。不同组元的原子或占据不同的亚点阵（化学计量比相），或同时进入某一个亚点阵（具有一定成分范围的相）。这些组元可以

是空位、反相原子和间隙原子等各种点缺陷。

化合物能量模型实质上是将置换溶液模型同时应用到了多个亚点阵，它可用于描述由于原子尺寸、电荷和电负性差异等因素而导致偏离随机混合的液相，也可以用于长程有序、间隙相和金属间化合物等。在应用于离子晶体时，如有不同价态的离子进入同一亚点阵，则需相应的引入空位并附加电中性条件。亚点阵的构成必须受到具体相结构的约束。也即用于描述某一特定相的亚点阵模型必须能反映该相的特性，只有这样才能保证该热力学模型的物理意义。

1.5 本文的研究目的和内容

结合国家自然科学基金资助课题 (No: 50401011): 稀土 Y 对高强高导铜合金中第二相沉淀过程的热力学影响, 本文将从相平衡关系及热力学数据库角度对高强高导铜合金进行研究。首先, 利用相图计算 CALPHAD 技术, 系统地收集、整理和评估现有热力学和相图数据, 统一采用最新的晶格稳定性参数, 根据已有实验数据对 Cu-Eu、Cu-Yb、Ag-Eu 和 Ag-Yb 二元系相图进行评估和优化。其次, 结合本课题组优化获得的 Ag-Cu 体系, 外推预测三元相图, 以获得整个体系较为合理和准确的相图和热力学数据, 使 Cu-Ag-Re (Re=Eu、Yb) 数据库研究系统化, 进一步完善本课题组建立的相图数据库。最后, 在目前三元体系数据缺乏的情况下, 定性的解释部分的实验现象, 为设计新型 Cu-Ag 高强高导合金方面提供理论依据。

第二章 Cu-RE 二元系热力学优化

2.1 引言

随着电子产品集成度的提高，电子元器件的微型化，对引线框架材料的性能要求也越来越苛刻。这就不仅要求材料要有优良的导电、导热性，而且要求材料具有良好的强度，优良的焊接、抗软化和塑封等工艺性能。研究表明，添加适当的合金元素，再通过形变强化、细晶强化、固溶强化、第二相强化（包括析出强化、弥散强化、铜基原位复合）等工艺可以保持高导电性的同时获得高强度。稀土元素在金属材料中具有净化合金、改善铸态组织和性能、合金化等作用，这些优异性质使其在材料设计中得到了广泛的应用。近十几年来西方国家已经把稀土研究开发转向了高技术应用的新材料，但有关稀土高强高导铜合金的研究仍然较少。

国内外已有的研究成果表明，Cu-Ag 合金具有优异的性能，完全有能力取代 Cu-Fe 合金而成为高强高导材料中的新贵，但是贵金属 Ag 的成本一直制约着该合金系列的工业生产。近几年来，有研究表明在 Cu-Ag 合金中添加稀土可以在保持合金导电性的情况下大大提高合金的强度。因此，研究 Cu-RE (RE=Eu、Yb) 体系具有重要意义。Subramanian 和 Laughlin^[77-78]曾经对 Cu-Eu 和 Cu-Yb 体系进行了计算。但是他们采用的晶格稳定性是个人给出的，无法进行普遍外推 Cu-Ag-RE 三元系，所以重新优化评估这两个体系是必要的。本文重新评估了 Cu-Eu 和 Cu-Yb 二元系，利用优化计算的结果与实验结果进行了比较。

2.2 实验数据评估

2.2.1 Cu-Eu 二元系

Costa 等^[79]采用差热分析、X-Ray 衍射、金相等方法全面测定了 Cu-Eu 体系相图，该体系中存在 4 个中间化合物： Cu_5Eu 、 Cu_2Eu 、 CuEu 和 CuEu_2 。其中只有 Cu_5Eu 相为同成分熔化相，其他相均有包晶反应生成。表 2-1 列出了 Cu-Eu 二元系中各相的晶体结构和成分范围。

基于 Costa 等^[79]的数据，Subramanian 和 Laughlin^[77]评估 Cu-Eu 二元体系。

Usenko 等^[80]用量热法测定了 Cu-Eu 二元系在 1480K 时的液相混合焓。

2.2.2 Cu-Yb 二元系

Iandelli 等^[90]用差热分析、X-Ray 衍射等方法测定 Cu-Yb 二元系的相图。Cu-Yb 二元系中存在 5 个中间化合物：Cu₉Yb₂、Cu₅Yb、Cu₇Yb₂、Cu₂Yb 和 CuYb。其中化合物 Cu₉Eu₂ 在 1210K 发生同成分熔化，其他四个化合物由包晶反应生成。表 2-3 列出了 Cu-Yb 二元系中各相的晶体结构和成分范围。Iandelli 等^[90]测定 (β Yb) \rightarrow (γ Yb) 的转变温度为 765°C，而 Beaudry 等^[91]的测定值为 795°C，在 Dinsdale^[69]给出的晶格稳定性参数中这个转变温度为 763°C，为了外推的一致性，我们优化中采用 Dinsdale^[69]的数据。Drits 等^[92]测定得到 Yb 在 Cu 中的最大的溶解度值是 0.03at. %Yb。

该相图实验信息最大的分歧在于化合物 Cu₅Yb 的计量比。根据 Iandelli 等^[90]的测定，Cu₅Yb 相为最富 Cu 的中间相。但是在 Hornstra 等人^[93]的测定中，这个相应该为 Cu_{6.5}Yb，不过只在 650°C 下测到 Cu_{6.5}Yb 相的存在，并没有给出 Cu_{6.5}Yb 相具体存在的温度范围。Subramanian 和 Laughlin^[78]评估了 Cu-Yb 二元体系，对该问题作了一下分析：在整个 Cu-RE 体系，没有任何一个体系中有报道出现 Cu_{6.5}RE 相。在 Cu-Gd、Cu-Dy 和 Cu-Tb 体系中存在 Cu₇RE 相；在 Cu-RE (RE 为从 La 到 Gd 的稀土元素) 体系中，存在一个 Cu₆RE 相。Cu₆RE 和 Cu₇RE 均没有出现在 Cu-Yb 体系中，而由 Hornstra 等人^[93]报道的 Cu_{6.5}Yb 刚好位于这两个相中间，因此这个相极有可能是一个低温下不稳定的相，它可能由 Liquid 和 Cu₅Yb 相包晶反应生成，再发生共析反应生成 FCC 和 Cu₅Yb 相从而消失。由于现在缺乏 Cu_{6.5}Yb 相存在的温度范围，本文无法对该相进行正确的评估，在本次优化中并没有考虑该相的存在。

Usenko 等^[80]用量热法测定了 Cu-Yb 二元系在 1690K 时的液相混合焓，到目前为止，没有其它关于该体系热力学性质的报道。

2.3 热力学模型

2.3.1 液相、端际相：

在 Cu-RE (RE=Cu、Yb) 二元系中，端际固溶体 FCC(Cu)、FCC(Yb)、BCC(Eu) 和液相的吉布斯能采用了替换溶液模型，其表达式为：

$$G^\phi = \sum_{i=Cu,RE} x_i^0 G_i^\phi + RT \sum_{i=Cu,RE} x_i \ln(x_i) + x_{Cu} x_{RE} \sum_{j=0,1,\dots}^N (x_{Cu} - x_{RE})^{j(j)} L_{Cu,RE}^\phi \quad (2-1)$$

式中相互作用参数表示如下：

$${}^{(j)}L_{Cu,RE}^\phi = A + BT + CT \ln(T) \quad (2-2)$$

其中 A 、 B 、 C 为需要优化的参数。由上一节的实验数据评估可以知道两个体系均只有一个温度下的液相混合焓，似乎液相中没有必要使用到 $T\ln T$ 项参数。但是无论是什么体系，它的液相总是或多或少存在短程有序或缔合物，且在液相中稀土元素与金属 Cu 非常容易形成缔合物^[81-84]，这样只使用简单的 A+BT 形式就无法正确的描述液相形成缔合物趋势。而且，文献报道在其它 Cu-RE 体系（包括 Cu-Dy^[80-81]、Cu-Ce^[84]、Cu-La^[81, 85]、Cu-Gd^[81, 86-87]等）里面，液相混合焓会随温度的不同而变化（见表 2-2），这就预示着在 Cu-Eu 体系中液相混合焓也与温度有关。所以为了在不增加模型复杂性情况下模拟液相混合焓会随温度变化的趋势，在本次优化时使用了 $T\ln T$ 项参数。

2.3.2 金属间化合物相：

由于两个体系所有中间相的成分范围都很小，在本文中所有化合物相都采用化学计量比，其热力学模型为： Cu_pRE_q 。根据 Neuman-Kopp 规则^[75]，相应吉布斯能表示为：

$$G^{Cu_pRE_q} = \frac{p}{p+q} G_{\text{Cu}}^{\text{fcc}} + \frac{q}{p+q} G_{\text{RE}}^{\text{REF}} + A + BT \quad (2-3)$$

其中 A 和 B 是本次优化中需要确定的参数，REF 代表稀土元素的稳定态，其中当 RE 代表 Eu 时，REF 代表 BCC；当 RE 代表 Yb 时，REF 代表 FCC。各纯金属的晶格稳定性参数均取自 Dinsdale^[69]所建纯组元的晶格稳定性数据库。

2.4 优化过程

热力学评估是在 Thermo-Calc^[88]软件包中进行的，将相图和热力学实验数据输入到程序中。根据个人的判断，给每个实验数据一定的权重，然后在优化过程中利用试差法不断改变权重，直到计算结果与多数实验数据值相吻合。

首先根据液相的相图数据与热力学数据优化获得液相的参数，然后研究同成分熔化的中间相的参数，接着依次完成其他中间相的优化。最后对所有参数进行整体优化，使得计算结果与实验结果之间达到最好。

2.5 计算结果与讨论

2.5.1 Cu-Eu 体系

由于 Eu 元素 FCC 态的晶格稳定性参数在 Dinsdale^[69]中没有阐述，所以我们采用 Du 等^[89]的评估数据：

$${}^0G_{\text{Eu}}^{\text{Fcc}} - \text{GHSE}_{\text{Eu}} = +180000 \quad (2-4)$$

表 2-4 为优化的能自洽描述 Cu-Eu 体系相图和热力学性质的模型参数。图 2-1 为利用参数计算的相图及与实验值的比较。从图中可以看出，计算相图与 Subramanian 和 Laughlin^[77]评估的相图较为吻合。

Cu-Eu 体系所有的零变量反应的实验值和计算值如表 2-5 所示。从表中可以看出绝大部分的零变量反应的计算值与实验值的误差在 5K 之内。只是 810K 时的包晶反应的温度相差 8K。

图 2-2 为液相混合焓计算值与实验值比较。从文献等报道的实验结果来看液相混合焓最低点在 Cu₅Eu 相成分附近，该趋势在本文计算结果中得到实现。计算液相混合焓结果也与其他稀土元素和铜的实验结果吻合（混合焓最低点在含稀土成分 20%~40% 之间^[80-87]）。图 2-3 为计算的 Cu-Eu 合金液相 Eu 的偏摩尔混合焓与实验值的比较情况，两者吻合很好。

2.5.2 Cu-Yb 体系

优化获得模型热力学参数如表 2-6 所示，图 2-4 为根据这些参数计算的 Cu-Yb 体系相图以及其与实验数据对比。从图中可以看出，计算的结果与 Iandelli 等^[90]的测定的结果非常吻合。

Cu-Yb 体系中所有零变量反应计算值与不同作者的实验值对比如表 2-7 所示。从表中可以看出，两者之间误差除 1210K 的同成分熔化温度误差为 15K，其余零变量反应误差都控制在 5K 之内。1130K 时 Yb 在 Fcc(Cu) 中的溶解度为 0.03 at.%，这个计算值与 Drift 等^[92]测定的实验值相吻合。

图 2-5 为 1690K 时合金液相混合焓计算值与实验值的比较情况。从图中可以看出，计算结果与绝大多数实验值相吻合。图 2-6 为该温度下 Yb 在液态合金中的偏摩尔混合焓。

表 2-1 Cu-Eu 二元系中各相的晶体结构和成分

Phase	Homogeneity X _{Eu}	Pearson symbol	Prototype
Liquid	0-1.0	—	—
Fcc(Cu)	0	<i>cF4</i>	Cu
Cu ₅ Eu	~0.1667	<i>hP6</i>	CaCu ₅
Cu ₂ Eu	~0.333	<i>oI2</i>	CeCu ₂
CuEu	~0.50	<i>oP8</i>	FeB
CuEu ₂	~0.6667	<i>oP12</i>	Ca ₂ Cu
Bcc(Eu)	1	<i>cI2</i>	W

表 2-2 Cu-RE 二元系中液相混合焓

System	Investigators	Year	Temperature (K)	Source
Cu-Dy	Usenko <i>et al.</i>	1993	1690	[80]
	Sommer <i>et al.</i>	1986	1100	[81]
Cu-Ce	Nagarajan <i>et al.</i>	1989	1095 to 1473	[84]
	Sommer <i>et al.</i>	1986	1100	[81]
Cu-La			1373	
	Watanable <i>et al.</i>	1984		[85]
			1178	
	Sommer <i>et al.</i>	1986	1100	[81]
Cu-Gd	Sudavtsova <i>et al.</i>	1987	1855	[86]
	Fitzner <i>et al.</i>	1997	1473	[87]

表 2-3 Cu-Yb 二元系中各相的晶体结构和成分

Phase	Homogeneity X _{Eu}	Pearson symbol	Prototype
Liquid	0-1.0	—	—
(Cu)	0	cF4	Cu
Cu ₅ Yb	~0.1667	hP6	CaCu ₅
Cu ₂ Yb	~0.333	oI2	CeCu ₂
CuYb	~0.50	oP8	FeB
(γYb)	1	cI2	W
(βYb)	1	cF4	Cu

表 2-4 Cu-Eu 体系优化得到的所有热力学参数

Phase	Thermodynamic parameters
	${}^0L_{Cu,Eu} = -25402.860 + 89.739T - 11.941T \ln(T)$
Liquid	${}^1L_{Cu,Eu} = -15903.788 + 12.691T$
	${}^2L_{Cu,Eu} = -11787.219$
Bcc	${}^0L_{Cu,Eu}^{Bcc} = +5000$
Fcc	${}^0G_{Eu}^{Fcc} - GHSER_{EU} = +180000$
	${}^0L_{Cu,Eu}^{Fcc} = +5000$
Cu ₅ Eu	$G^{Cu5Eu} = 0.8333 {}^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.1667 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 4363.535 - 1.237T$
Cu ₂ Eu	$G^{Cu2Eu} = 0.6667 {}^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.3333 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 5968.325 + 0.235T$
CuEu	$G^{CuEu} = 0.5 {}^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.5 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 6135.327 + 1.137T$
CuEu ₂	$G^{CuEu2} = 0.3333 {}^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.6667 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 5912.367 + 3.156T$

表 2-5 Cu-Eu 体系零变量反应计算值与实验值比较

零变量反应	液相成分 (X_{Eu})	温度 (K)	数据来源
$L \leftrightarrow Fcc(Cu) + Cu_5Eu$	0.130	1115	[79]
	0.118	1109	本工作
$L \leftrightarrow Cu_5Eu$	—	1120	[79]
	—	1122	本工作
$L + Cu_5Eu \leftrightarrow Cu_2Eu$	0.410	870	[79]
	0.408	869	本工作
$L + Cu_2Eu \leftrightarrow CuEu$	0.510	810	[79]
	0.511	802	本工作
$L + CuEu \leftrightarrow CuEu_2$	0.733	714	[79]
	0.735	720	本工作
$L \leftrightarrow Bcc(Eu) + CuEu_2$	0.740	712	[79]
	0.741	715	本工作

表 2-6 Cu-Yb 体系优化得到的所有热力学参数

Phase	Thermodynamic parameters
Liquid	$^oL_{Cu,Yb} = -41356.325 + 33.75T - 7.201T \ln(T)$
	$'L_{Cu,Yb} = -30258.324 + 15.025T$
Fcc	$^oL_{Cu,Yb}^{Fcc} = +10000$
	$'L_{Cu,Yb}^{Fcc} = -10000$
Cu ₅ Yb	$G^{Cu5Yb} = 0.8333^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.1667^0G_{Yb}^{Fcc} - 15339.485 + 2.2025T$
Cu ₉ Yb ₂	$G^{Cu9Yb2} = 0.8182^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.1818^0G_{Yb}^{Fcc} - 16248.917 + 2.0060T$
Cu ₇ Yb ₂	$G^{Cu7Yb2} = 0.7778^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.2222^0G_{Yb}^{Fcc} - 16841.985 + 1.4725T$
Cu ₂ Yb	$G^{Cu2Yb} = 0.6667^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.3333^0G_{Yb}^{Fcc} - 17792.410 + 0.5770T$
CuYb	$G^{CuYb} = 0.5^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.5^0G_{Yb}^{Fcc} - 14796.220 - 1.4309T$

表 2-7 Cu-Eu 体系零变量反应计算值与实验值比较

零变量反应	液相成分 (X_{Eu})	温度 (K)	数据来源
$Bcc(Yb) \leftrightarrow Fcc(Yb)$		1065	[91]
	—	1033	[69]
		1033	本工作
$L \leftrightarrow Fcc(Yb) + CuYb$	0.265	745	[90]
	0.255	750	本工作
$L + Cu_2Yb \leftrightarrow CuYb$	0.490	901	[90]
	0.474	901	本工作
$L + Cu_7Yb_2 \leftrightarrow Cu_2Yb$	0.640	1030	[90]
	0.621	1028	本工作
$L + Cu_9Yb_2 \leftrightarrow Cu_7Yb_2$	0.700	1098	[90]
	0.683	1098	本工作
$L \leftrightarrow Cu_9Yb_2$		1195	[90]
	—	1210	本工作
$L + Cu_9Yb_2 \leftrightarrow Cu_5Yb$	0.880	1150	[90]
	0.887	1151	本工作
$L \leftrightarrow Fcc(Cu) + Cu_5Yb$	0.900	1132	[95]
	0.898	1139	本工作

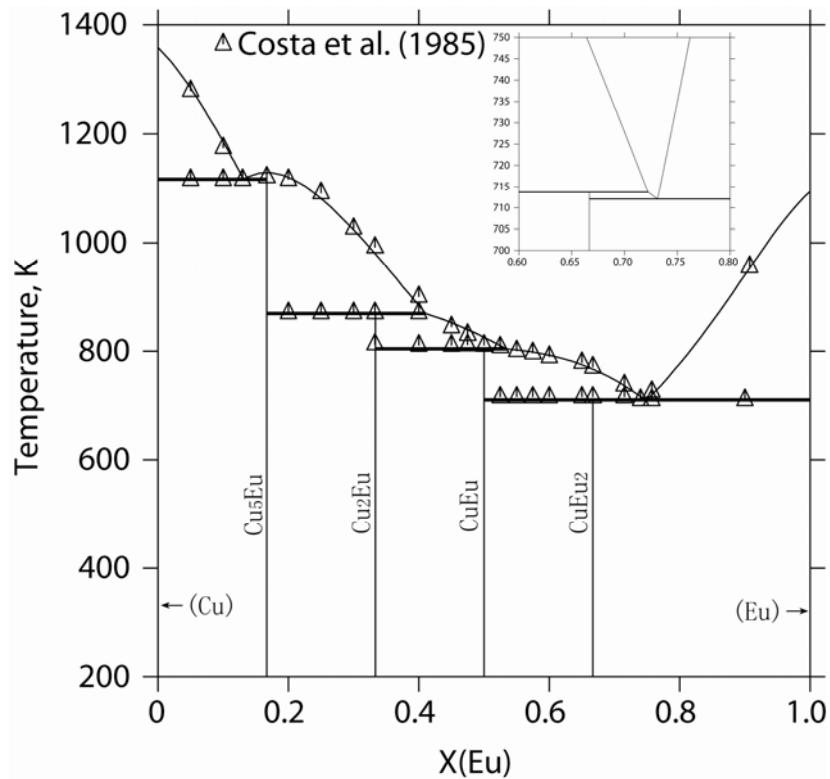


图 2-1 优化计算的 Cu-Eu 二元相图

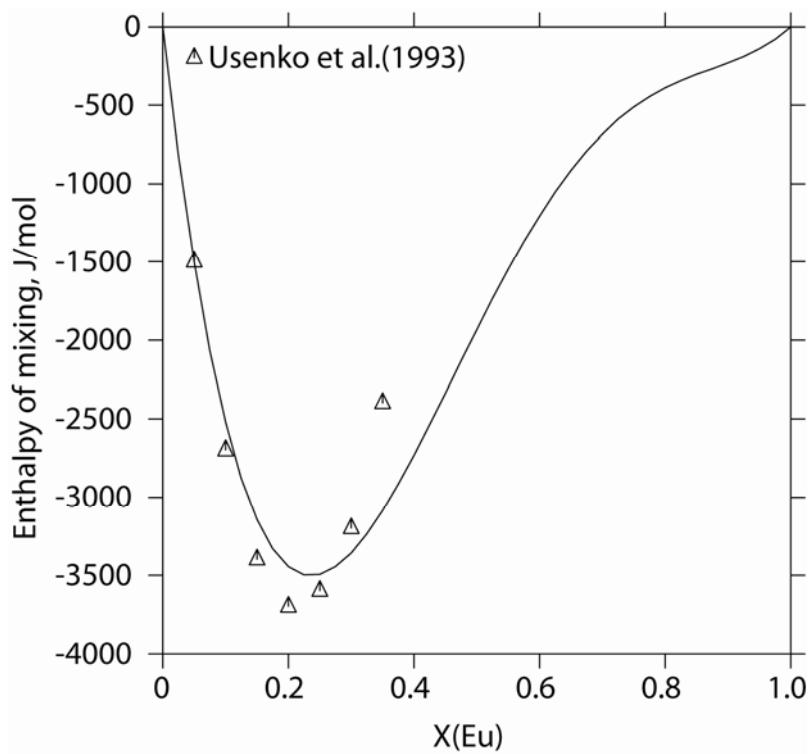


图 2-2 Cu-Eu 体系 1480K 下液相混合焓（参考态为液相）

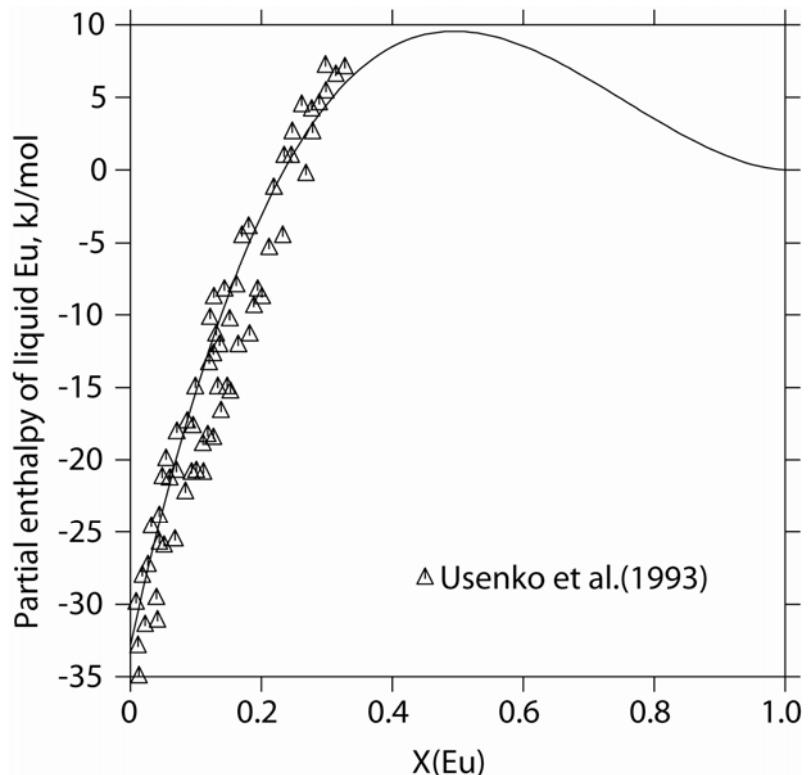


图 2-3 Cu-Eu 体系 1480K 液相 Eu 的偏混合焓（参考态为液相）

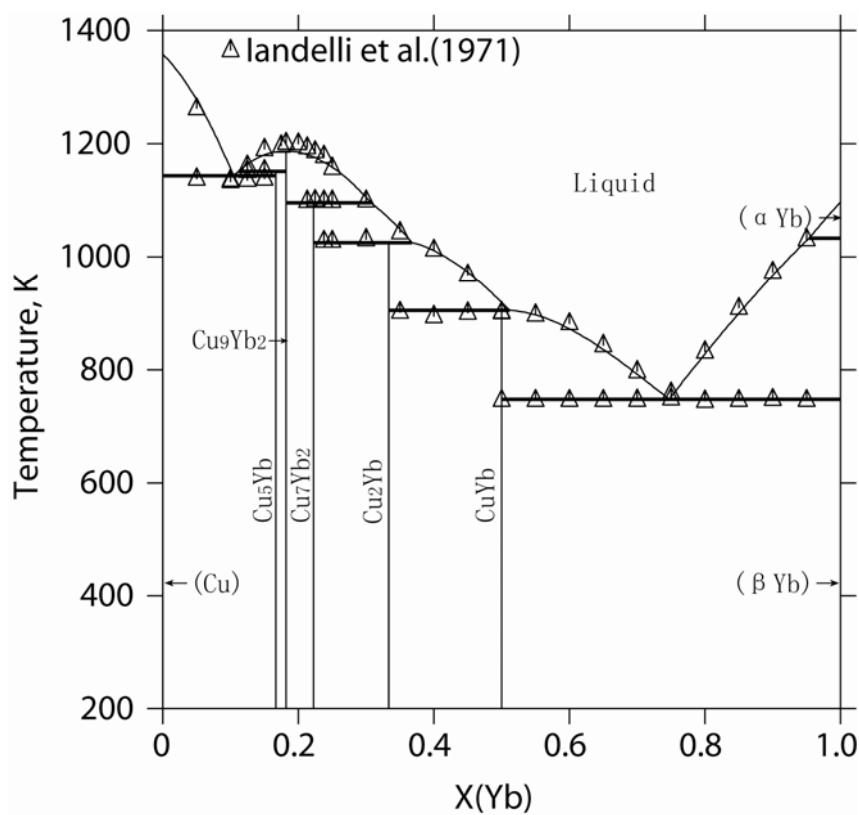


图 2-4 优化计算的 Cu-Yb 二元相图

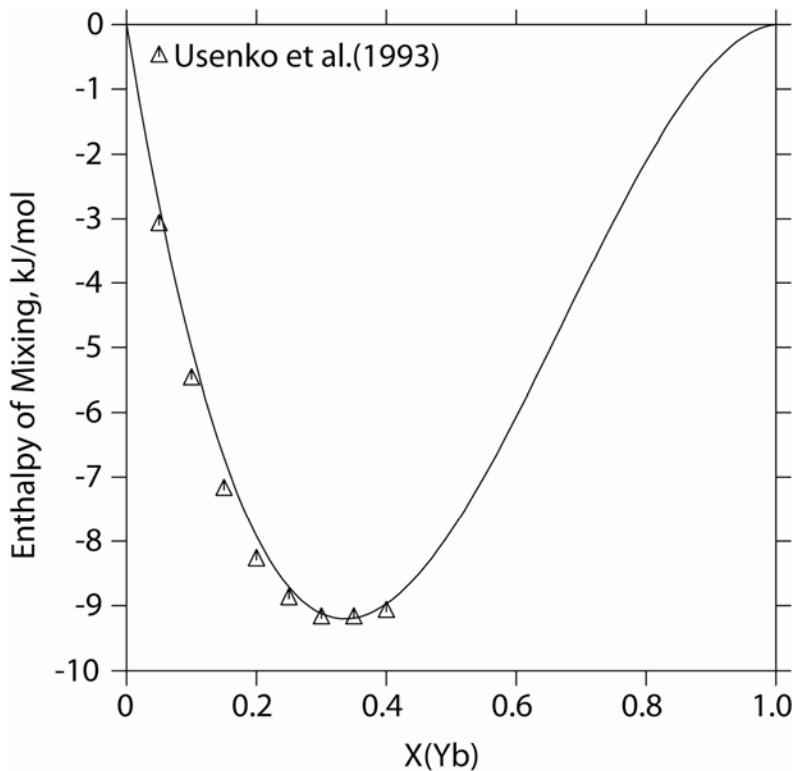


图 2-5 Cu-Yb 体系 1690K 液相混合焓（参考态为液相）

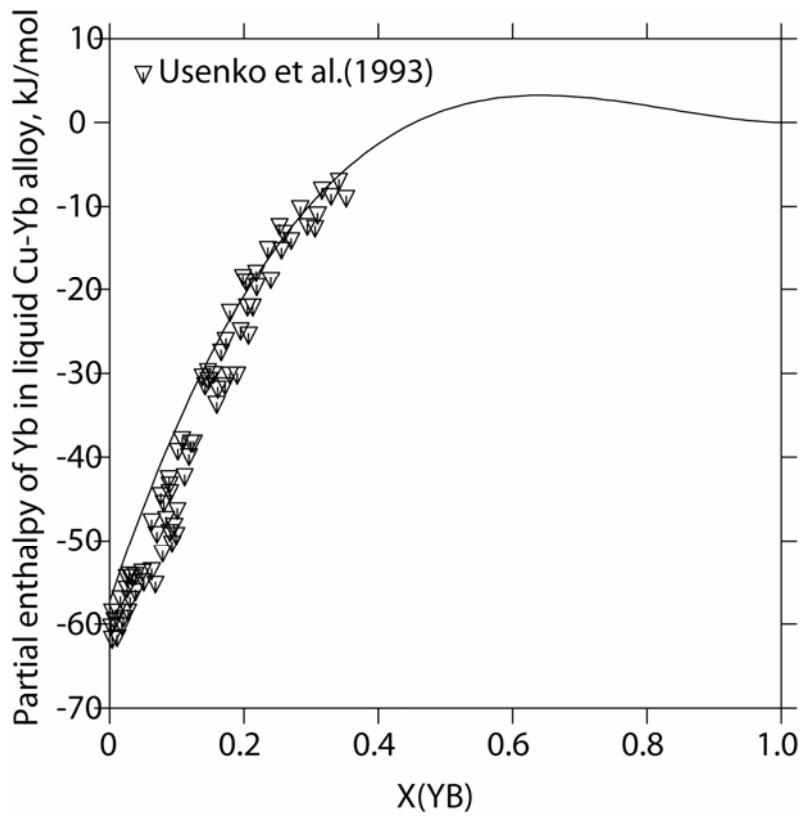


图 2-6 Cu-Yb 体系 1690K 液相 Yb 的偏摩尔混合焓（参考态为液相）

2.6 本章小结

本章基于热力学和相图实验结果，采用 CALPHAD 技术，对 Cu-Eu 和 Cu-Yb 两个体系进行了热力学评估，并分别得到了一组合理自洽的热力学参数。利用这些热力学参数计算的结果与多数实验值相吻合。这些热力学参数可以作为这些合金体系的成分设计提供依据，亦可以用来指导加工工艺。同时这些参数也可以作为研究相关高元体系的相关关系和热力学性质的基础。

第三章 Ag-RE 二元系热力学优化

3.1 引言

在铜合金中 Ag 是一种重要的合金元素，可以显著提高铜合金的强度。虽然 Cu-Ag 合金有着优越的性能，但 Ag 的价格一直就是限制该合金广泛使用的因素。然而稀土元素是潜在替代部分 Ag 并且不会大幅度降低合金性能的元素。因此，研究 Ag-RE (RE=Eu、Yb) 体系具有重要意义。

Gschneidner 和 Calderwood^[94-95]曾经对 Ag-Eu 和 Ag-Yb 体系进行了评估。但是他们只是简单的评估实验相图而没有任何热力学描述，无法进行外推 Cu-Ag-RE 三元系。因此，本文在实验数据的基础上热力学评估了 Ag-Eu 和 Ag-Yb 二元系，并且对计算结果与实验结果进行了比较。

3.2 实验数据评估

3.2.1 Ag-Eu 二元系

Gschneidner 和 Calderwood^[94]评估了 Ag-Eu 二元系的实验相图。Koster 等 [96] 用差热分析、金相等实验方法测定了液相线以及零变量反应。在 Ag-Eu 体系中存在 5 个中间化合物，分别为： Ag_5Eu 、 Ag_4Eu 、 $\text{Ag}_2\text{Eu}(\text{Eu})$ 、 AgEu 和 Ag_3Eu_5 。测定 $\text{Ag}_2\text{Eu}(\text{Eu})$ 相的结构为典型的 CeCu_2 ，但是实测该相中部分 Ag 被 Eu 取代，测定 Eu 的含量在 0.385 at.% 以上。在评估中采用亚点阵模型考虑了这个相的成分范围。

Gschneidner 等^[97]测定了富 Ag 角的相图。根据实验结果，Eu 几乎不溶于 Ag 中，并且富 Ag 部分的共晶反应温度为 710°C。这与 Koster 等测定的结果 (715 °C) 相吻合。本文评估中采用上述实验结果。

Koster 等^[98]测到的富 Eu 的化合物相为 Ag_3Eu_5 。而 Buschow 等^[98]在研究该相结构时却无法制备获得这个成分的相，并在试样中发现 Eu 总是作为第二相存在，所以文献认为这个相中 Eu 的含量应该会低于 62.5 at.%，由此得出这个相应该是 Ag_2Eu_3 。这次评估中采用 Buschow 等^[98]的结论。表 3-1 列出了 Ag-Eu 二元系中各相的晶体结构和成分范围。

关于该体系热力学性质的实验数据报道很少。Ivanov 等^[99]用量热法测定了 Ag-Eu 二元系在 1481K 时的液相混合焓。

3. 2. 2 Ag-Yb 二元系

Moriarty 等^[100]测定了这个体系存在一个结构为 MoSi_2 的中间化合物 Ag_2Yb 。但是随后 Iandelli 和 Palenzona^[101]只发现结构为 CeCu_2 , 没有测到任何 MoSi_2 结构的化合物。

Gschneidner 等^[97]采用 X-Ray 方法测定了该体系的富 Ag 角的相图, 发现 Yb 在 Ag 固溶体中溶解度为 1.92at. %。并且富 Ag 的共晶温度为 685°C。他们还发现富 Ag 角的中间化合物相为 Ag_5Yb , 并且认为这个相的结构与 Ag_5La 和 Ag_5Pr 类似。随后, McMasters 等^[102]也证实了这个相的存在, 但是依旧没有对这个相的结构作出分析。

Palenzona^[103]用差热分析、X-Ray 衍射、金相等方法测定了液相线和零变量反应, 这个体系存在着 6 个中间化合物, 分别为: Ag_9Yb_2 、 Ag_7Yb_2 、 Ag_2Yb 、 AgYb 、 Ag_2Yb_3 、 Ag_3Yb_5 。其中 Ag_9Yb_2 相的结构仍无具体测定, 但是依据金相分析认为这个相计量比应该是 9:2 的关系。Palenzona^[103]测定 AgYb 相在 456°C 时存在着一个低温高温转变, 但没有发现 Ag_2Yb 相存在类似转变。这些中间相的结构分析见表 3-2。Palenzona^[103]实验认为 Yb 在 Ag 中的溶解度为 1.92at. %, 这与 Gschneidner 等^[97]测定结构十分吻合。

Gschneidner 和 Calderwood^[95]根据以上研究者的工作评估 Ag-Yb 二元系的实验相图。

从以上分析我们可以发现, 大部分相图信息是一致的, 只有 Ag_5Yb 相计量比以及 Ag_2Yb 相结构存在着争议。对于富 Ag 计量比相, Gschneidner 等^[97]开始认为是 Ag_5Yb , 但是当他评估他本人以及 Palenzona^[103]的工作以后, 认为应该为 Ag_9Yb_2 , 因此在本次热力学评估中采用 Ag_9Yb_2 。根据文献分析, Ag_2Yb 相可能存在低温高温转变, 但现在缺乏该转变的具体温度, 所以在本次优化中这个转变暂时不作考虑, 其中这个相的结构采用 CeCu_2 结构。

Ivanov 等^[99]用量热法测定了 Ag-Yb 二元系在 1463K 时的液相混合焓。

3. 3 热力学模型

3. 3. 1 液相和端际固溶体相:

在 Ag-RE (RE=Cu、Yb) 二元系中, 端际固溶体相 FCC (Ag)、FCC (Yb)、BCC (Eu) 和液相 Liquid 的吉布斯能采用替换溶液模型, 其吉布斯能表达式为:

$$G^\phi = \sum_{i=Cu,RE} x_i^0 G_i^\phi + RT \sum_{i=Cu,RE} x_i \ln(x_i) + x_{Cu} x_{RE} \sum_{j=0,1,\dots}^N (x_{Cu} - x_{RE})^{j(j)} L_{Cu,RE}^\phi \quad (3-1)$$

式中相互作用参数表示如下：

$$^{(j)}L_{Cu,RE}^\phi = A + BT \quad (3-2)$$

其中 A 、 B 为需要优化的参数。

3.3.2 金属间化合物相：

大部分金属间化合物都是采用严格化学计量比，其热力学模型为： Ag_pRE_q 。由于缺乏化合物的热容数据，根据 Neuman-Kopp 规则^[75]，这些金属间化合物相的吉布斯能表示为：

$$G^{Ag_pRE_q} = \frac{p}{p+q} x_{Ag}^{Fcc} + \frac{q}{p+q} x_{RE}^{REF} + A + BT \quad (3-3)$$

其中 A 和 B 是本次优化中需要确定的参数，REF 代表稀土元素稳定态，当 RE 代表 Eu 时，REF 代表 BCC；当 RE 代表 Yb 时，REF 代表 FCC。Ag、Eu、Yb 的晶格稳定性参数均来自 Dinsdale^[69] 所建纯组元的晶格稳定性数据库。

3.3.3 Ag_2Eu 相：

Ag_2Eu 相晶体结构为 CeCu_2 ，在晶胞中，Ag 和 Eu 占据了二个点阵位置。考虑其成分范围，吉布斯能采用两个亚点阵的热力学模型： $(\text{Ag}, \text{Eu})_{0.6667} : (\text{Eu})_{0.3333}$ ，表达式为：

$$G^{Ag_2Eu} = \sum_{i=Ag,Eu} Y_i^I G_{i:Eu}^{Ag_2Eu} + 0.6667RT \sum_{i=Ag,Eu} Y_i^I \ln(Y_i^I) + Y_{Ag}^I Y_{Eu}^I x_{Ag}^{(0)} L_{Ag,Eu:Eu}^{Ag_2Eu} \quad (3-4)$$

其中：

$$G_{Ag:Eu}^{Ag_2Eu} = 0.6667^0 G_{Ag}^{Fcc} + 0.3333 G_{Eu}^{Bcc} + A_1 + B_1 T \quad (3-5)$$

$$G_{Eu:Eu}^{Ag_2Eu} = G_{Eu}^{Bcc} + A_2 + B_2 T \quad (3-6)$$

$$^{(0)}L_{Ag,Eu:Eu}^{Ag_2Eu} = A_3 + B_3 T \quad (3-7)$$

上述表达式中的 $G_i^{\text{Re}f.}$ ($i=\text{Ag}, \text{Eu}$) 均为相应元素在其参考态下的晶格稳定性参数。

3.4 计算结果与讨论

3.4.1 Ag-Eu 体系

热力学评估是在 Thermo-Calc 软件包中进行的。详细的评估过程见前一章。在优化过程中，可调的参数要尽可能少。因为零变量反应是研究人员最为重视的，

且它们的热效应也是最大的，其结果要比其他平衡更精确，因此在评估过程中赋予这些反应的权重最大。表 3-3 为优化出来能够自洽描述 Ag-Eu 体系相图和性质的热力学模型参数。优化计算的相图如图 3-1 所示。图 3-2 为计算相图和实验值的比较。显然，计算的 Ag-Eu 二元系相图与实验数据吻合很好。表 3-4 列出了零变量反应时的温度和成分。经过比较可以看出，评估后相平衡数据与实验值的误差绝大多数在 10K 以内，只有 Ag_2Eu 相的熔点比实测值低了 15K。图 3-3 为 1487K 下液相混合焓的计算值和实验值比较。

3.4.2 Ag-Yb 体系

优化过程同 Ag-Eu 体系。优化的模型热力学参数如表 3-5 所示，优化计算的相图如图 3-4 所示。图 3-5 为计算相图和实验值的比较。显然，计算的 Ag-Yb 二元系相图与实验数据吻合较好。表 3-6 列出了零变量反应的温度和成分。比较可以看出，计算值与实验值的误差绝大多数在 6K 以内，只有 $\text{L} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Yb} + \text{AgYb}_\text{H}$ 这个共晶反应的温度明显偏高，在优化中尽管尽了极大的努力，但是这个反应与其他反应总是无法自洽，在其他的 Ag-RE 体系 ($\text{Ag}-\text{Ce}$ ^[104]、 $\text{Ag}-\text{Pr}$ ^[105]) 中也发现了类似现象。实验表明在测定 $\text{L} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{RE} + \text{AgRE}$ 反应温度时，总是发现存在一个难以解释的热效应。后来，Delfino 等^[106]在研究 Ag-Pr 体系相图时，认为这个热效应极有可能与溶解于稀土中的气体在该温度下的反应有关。另外，对比 Gschneidner 和 Calderwood[95]评估的相图，参与这个反应的其中一个相 Ag_2Yb 的液相线与左右两个相的液相线相比，明显太过于陡峭。根据 Okamoto^[107]的理论：假如一个相的液相线与左右两个相的液相线的陡峭程度相差太大，那么这个相极有可能在低温下不稳定。但是没有任何实验证实这个相存在低温分解，为了使它的液相线更平坦，就不得不降低该相的同成分熔化温度和提高周围零变量反应温度。这也在热力学上解释了这个反应计算温度偏高的原因。图 3-6 为 1463K 下液相混合焓的计算值和实验值比较。

表 3-1 Ag-Eu 二元系中各相的晶体结构和成分

Phase	Homogeneity X _{Eu}	Pearson symbol	Prototype
Fcc(Ag)	0	<i>cF</i> 4	Cu
Ag ₅ Eu	~0.167	<i>hP</i> 6	CaCu ₅
Ag ₄ Eu	~0.200	<i>tI</i> 12	MoNi ₄
Ag ₂ Eu	0.333~0.410	<i>oI</i> 12	CeCu ₂
AgEu	~0.50	<i>oP</i> 8	FeB
Ag ₂ Eu ₃	~0.60	<i>tP</i> 10	Ca ₂ Cu
Bcc(Eu)	1	<i>cI</i> 2	W

表 3-2 Ag-Yb 二元系中各相的晶体结构和成分

Phase	Homogeneity X _{Eu}	Pearson symbol	Prototype
Fcc(Ag)	0~0.0192	<i>cF</i> 4	Cu
Ag ₇ Yb ₂	~0.222	<i>hP</i> 18	Ca ₂ Ag ₇
Ag ₂ Yb	~0.333	<i>oI</i> 12	CeCu ₂
AgYb_H	0.50	<i>cP</i> 2	CsCl
AgYb_L	0.50	<i>oP</i> 8	FeB
Ag ₂ Yb ₃	0.60	<i>tP</i> 10	U ₃ Si ₂
Ag ₃ Yb ₅	0.625	<i>tI</i> 32	B ₃ Cr ₅
Fcc(Yb)	1	<i>cF</i> 4	Cu

表 3-3 Ag-Eu 体系优化的所有热力学参数

Phase	Thermodynamic parameters
Liquid	${}^0L_{Ag,Eu} = -63506.391 + 5.574T$ ${}^1L_{Ag,Eu} = -12539.745$
Bcc	${}^0L_{Cu,Eu}^{Bcc} = +5000$
Fcc	${}^0L_{Cu,Eu}^{Fcc} = +5000$
Ag ₅ Eu	$G^{Ag5Eu} = 0.8333 {}^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.1667 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 12922.362 + 2T$
Ag ₄ Eu	$G^{Ag4Eu} = 0.8 {}^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.2 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 13337.910 + 0.398T$ $G^{Ag2Eu} = 0.6667 {}^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.3333 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 15281.998 - 2.528T$
Ag ₂ Eu	$G^{AgEu} = {}^0G_{Eu}^{Bcc} + 4000 - 0.05T$ ${}^0L_{Ag,Eu:Eu}^{Ag2Eu} = -10923.321$
AgEu	$G^{AgEu} = 0.5 {}^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.5 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 18023.326 + 0.032T$
Ag ₂ Eu ₃	$G^{Ag2Eu3} = 0.4 {}^0G_{Cu}^{Fcc} + 0.6 {}^0G_{Eu}^{Bcc} - 15843.479 + 0.407T$

表 3-4 Ag-Eu 体系零变量反应计算值与实验值比较

零变量反应	液相成分 (X _{Eu})	温度 (K)	数据来源
L ⇌ Fcc(Ag)+Ag ₅ Eu	0.125	988	[95]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₅ Eu	0.125	983	[96]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₅ Eu	0.121	974	本工作
L ⇌ Ag ₄ Eu+Ag ₂ Eu	0.150	995	[95]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₅ Eu	0.158	997	本工作
L ⇌ Ag ₄ Eu+Ag ₂ Eu	0.255	972	[95]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₅ Eu	0.258	981	本工作
L ⇌ Ag ₂ Eu		1050	[95]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₅ Eu		1065	本工作
L ⇌ AgEu+Ag ₂ Eu	0.480	923	[95]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₅ Eu	0.478	933	本工作
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₂ Eu ₃	0.640	833	[95]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₂ Eu ₃	0.648	829	本工作
L ⇌ Bcc(Eu)+Ag ₂ Eu ₃	0.790	702	[95]
L+Ag ₄ Eu ⇌ Ag ₂ Eu ₃	0.773	708	本工作

表 3-5 Ag-Yb 体系优化得到的所有热力学参数

Phase	Thermodynamic parameters
Liquid	$^0L_{Ag,Yb} = -77285.337 + 24.999 \times T$ $^1L_{Ag,Yb} = -10774.088 + 2.205 \times T$
Fcc	$^0L_{Ag,Yb}^{Fcc} = 0$ $^1L_{Ag,Yb}^{Fcc} = -29495.384$
Ag ₉ Yb ₂	$G^{Ag9Yb2} = 0.8182^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.1818^0G_{Yb}^{Fcc} - 13035.539 + 2.404 \times T$
Ag ₇ Yb ₂	$G^{Ag7Yb2} = 0.7778^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.2222^0G_{Yb}^{Fcc} - 13365.526 + 0.709 \times T$
Ag ₂ Yb	$G^{Ag2Yb} = 0.6667^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.3333^0G_{Yb}^{Fcc} - 14729.956 - 0.500 \times T$
AgYb_H	$G^{AgYb_H} = 0.5^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.5^0G_{Yb}^{Fcc} - 16252.257 - 1.116 \times T$
AgYb_L	$G^{AgYb_L} = 0.5^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.5^0G_{Yb}^{Fcc} - 16628.481 - 0.600 \times T$
Ag ₂ Yb ₃	$G^{Ag2Yb3} = 0.4^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.6^0G_{Yb}^{Fcc} - 18497.088 + 3.219 \times T$
Ag ₃ Yb ₅	$G^{Ag3Yb5} = 0.375^0G_{Ag}^{Fcc} + 0.625^0G_{Yb}^{Fcc} - 18993.989 + 4.713 \times T$

表 3-6 Ag-Eu 体系零变量反应计算值与实验值比较

零变量反应	液相成分 (X_{Eu})	温度 (K)	数据来源
$L \leftrightarrow \text{Fcc} + \text{Ag}_9\text{Yb}_2$	0.130	958	[103]
	0.130	968	[97]
	0.140	977	本工作
$L + \text{Ag}_7\text{Yb}_2 \leftrightarrow \text{Ag}_9\text{Yb}_2$	0.170	1000	[103]
	0.173	994	本工作
$L \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{Yb}_2$	—	1022	[103]
	—	1022	本工作
$L \leftrightarrow \text{Ag}_7\text{Yb}_2 + \text{Ag}_2\text{Yb}$	0.325	919	[103]
	0.332	916	本工作
$L \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Yb} + \text{AgYb}_H$	0.395	865	[103]
	0.394	876	本工作
$L \leftrightarrow \text{AgYb}_H$	—	994	[103]
	—	997	本工作
$\text{AgYb}_H \leftrightarrow \text{AgYb}_L$	—	729	[103]
	—	729	本工作
$L + \text{AgYb}_H \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{Yb}_3$	0.605	905	[103]
	0.601	897	本工作
$L + \text{Ag}_2\text{Yb}_3 \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{Yb}_5$	0.695	825	[103]
	0.719	834	本工作
$L \leftrightarrow \text{Ag}_3\text{Yb}_5 + \text{Fcc}$	0.790	719	[103]
	0.789	716	本工作

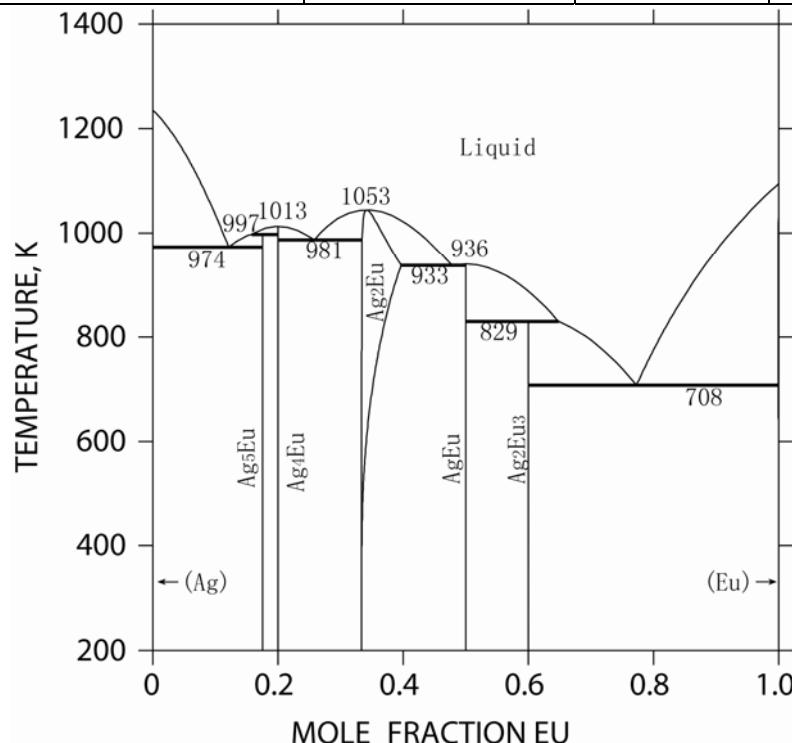


图 3-1 优化计算的 Ag-Eu 二元相图

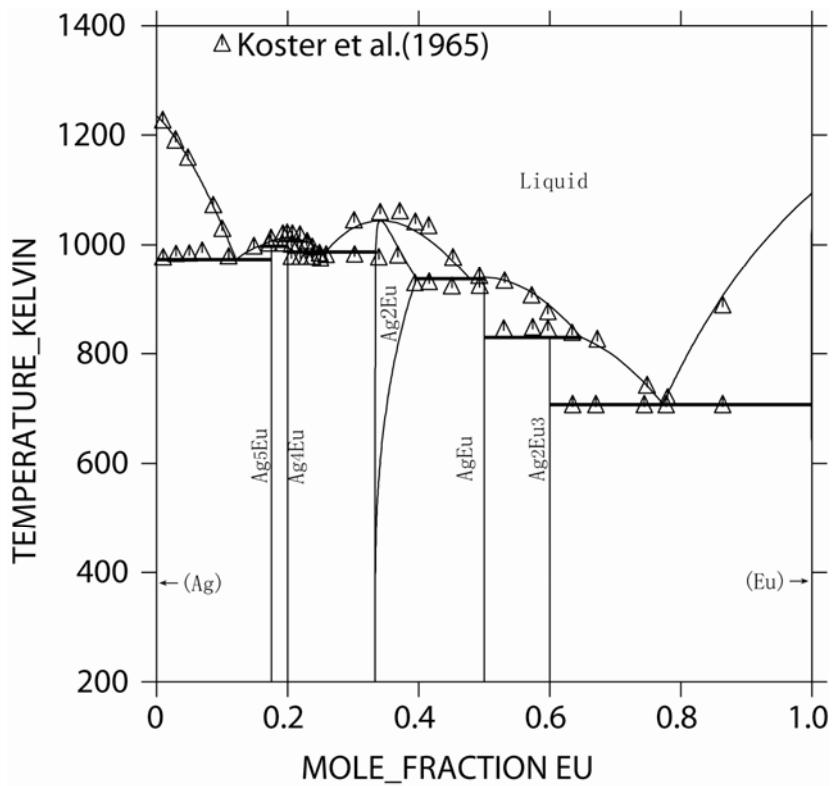


图 3-2 优化计算的 Ag-Eu 二元相图与实验值的比较

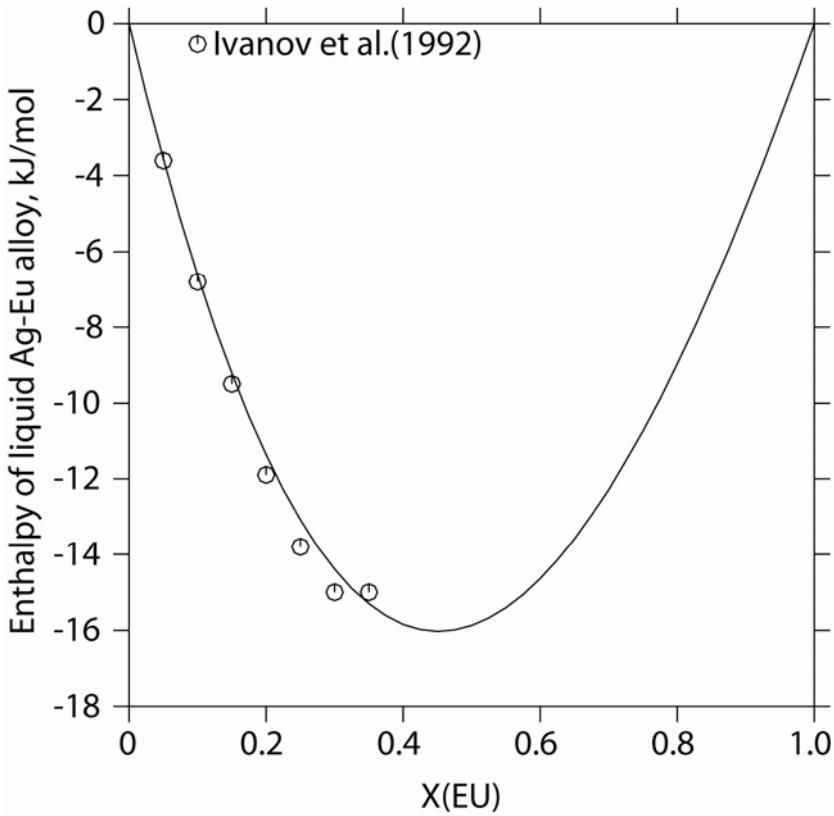


图 3-3 Ag-Eu 体系在 1487K 下液相混合焓（参考态为液相）

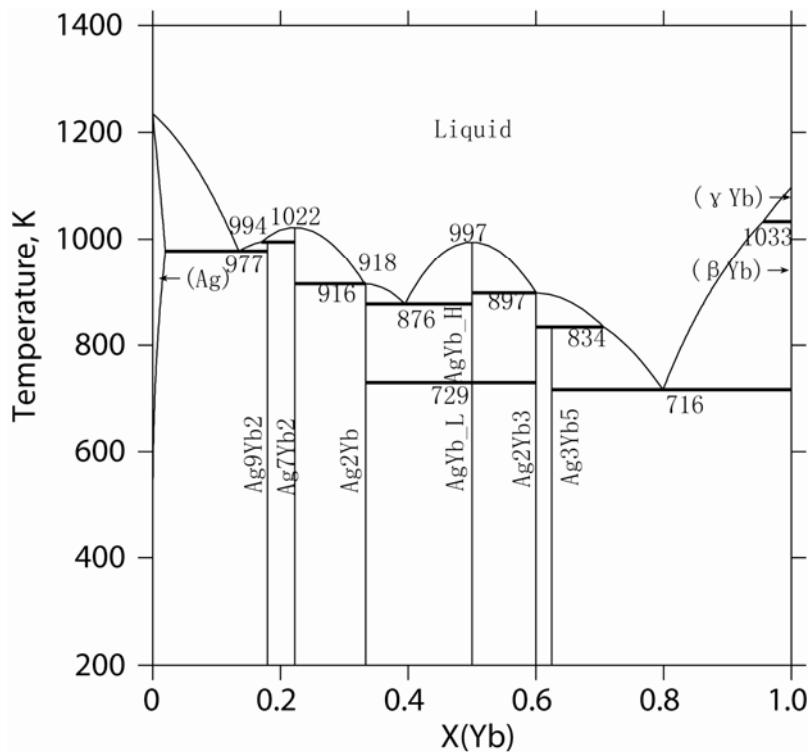


图 3-4 优化计算的 Ag-Yb 二元相图

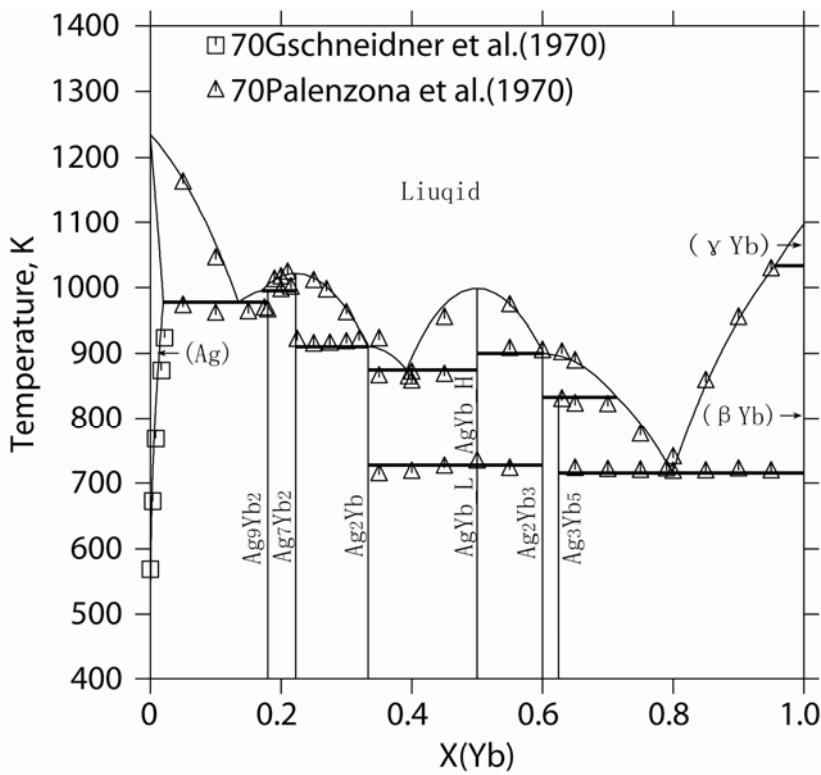


图 3-5 优化计算的 Ag-Yb 二元相图与实验的对比

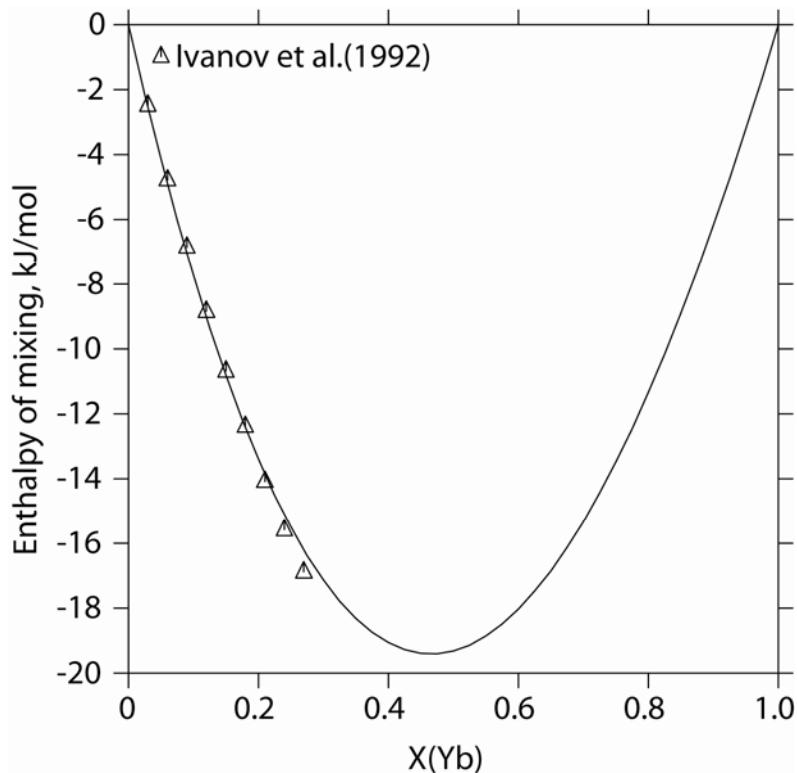


图 3-6 Ag-Yb 体系 1683K 下液相混合焓 (参考态为液相)

3.5 本章小结

本章基于实测的热力学和相图数据，采用 CALPHAD 技术，对 Ag-Eu 和 Ag-Yb 两个二元体系进行了热力学评估，并分别得到了一组合理自洽的热力学参数。利用这些热力学参数重现了实验数据，为外推计算相关含 Ag-RE 多元体系的相关关系提供了基础。

第四章 Cu-Ag-RE 三元系热力学计算

4.1 引言

电子产业的迅猛发展要求电子封装材料具有越来越高的各类性能，在众多电子封装材料中，铜合金以其优异的性能，占据高强高导材料总体消耗量的 80% 以上。通常情况下，Cu-Fe-P 合金体系的各项性能已经基本可以保证其在工业生产中的要求，但随着电子电路的集成化程度的进一步提高，开发替代合金以应对各项性能要求的提升就迫在眉睫。Cu-Ag 系合金是被普遍看好的替代品，其强度和导电性能远远优于其它同类合金，但贵金属 Ag 的成本限制使得该类合金无法进行大规模的工业生产，现在只能用于高脉冲磁铁之中。近十年来，铜合金的发展趋于多组元化，在添加的各类合金元素中普遍受到肯定的是 Zr、Cr 以及稀土元素等。目前，世界各国正加紧开发 Cu-Ag 系合金的步伐，因此，结合我国稀土元素资源丰富特点，开发具有自主知识产权的 Cu-Ag-RE 合金体系不仅可以节约资源成本，而且蕴含巨大的潜力。本章在本课题组优化的二元系基础上对 Cu-Ag-Eu, Cu-Ag-Yb 三元系相关关系进行研究，并利用相图计算方法合理外推，建立了 Cu-Ag-Eu, Cu-Ag-Yb 三元系的热力学数据库。

Cu-Ag-Eu, Cu-Ag-Yb 两个三元系中有五个边际二元系：Cu-Eu、Cu-Yb、Ag-Eu、Ag-Yb 和 Cu-Ag。Cu-Ag 体系的相图及热力学评估计算已经有许多研究成果^[108-121]，但在上述工作中都没有考虑液相混合焓与温度的变化关系，因此本课题组在考虑液相混合焓随温度的变化及简化优化参数的基础上重新优化了该体系^[37]。本章将结合以上边际二元数据库，外推计算 Cu-Ag-Eu 和 Cu-Ag-Yb 三元系的热力学数据库。

4.2 数据评估

4.2.1 Cu-Ag 二元系

Cu-Ag 二元系是个简单共晶体系，体系内没有任何中间化合物，Subramanian 等^[108]对 Cu-Ag 体系进行了全面评估与计算。但是上述工作中，没有考虑液相混合焓随温度的变化关系。最近，本课题组 He 等^[37]对该体系进行了重新评估，得到了一组自洽的热力学参数，很好的重现了相图与热力学实验数据，故外推中采用此套参数。He 等^[37]计算的相图如图 4-1 所示，表 4-1 为计算所得到的热力学

模型参数。

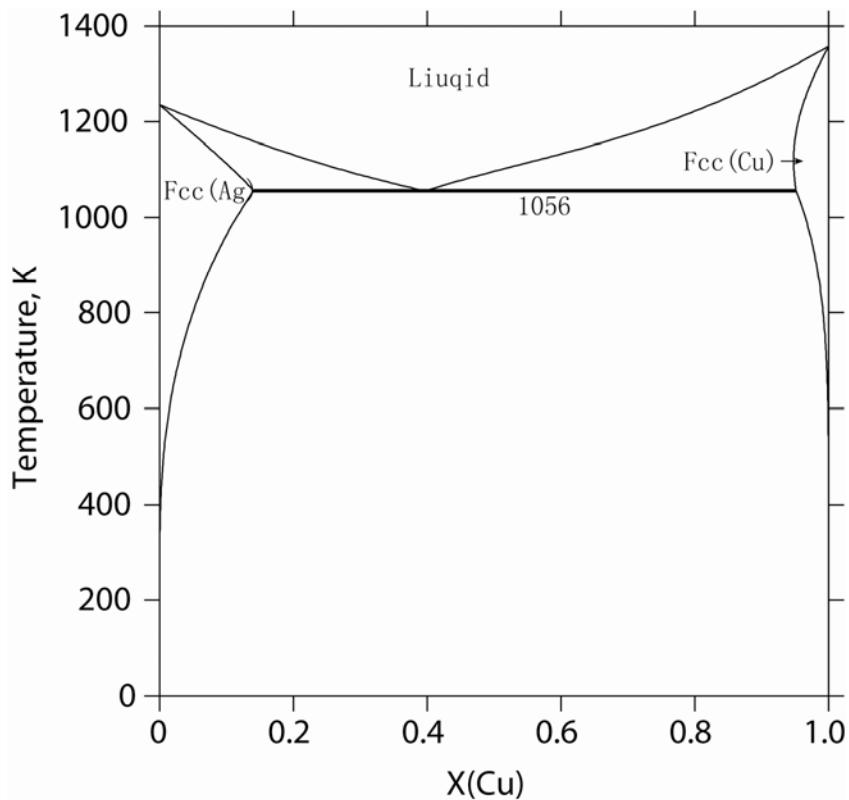


图 4-1 计算的 Cu-Ag 二元相图

表 4-1 优化得到的 Cu-Ag 二元系热力学参数

相	参数
Liquid	${}^0L_{Cu,Ag}^{Liquid} = +16914.9489 - 14.772T$
	${}^1L_{Cu,Ag}^{Liquid} = -1963.299 + 0.8623T$
Fcc	${}^9L_{Cu,Ag}^{Fcc} = +32580.365 + 7.455T$
	${}^0L_{Cu,Ag}^{Fcc} = -10144.596 + 5.562T$

4.2.2 Cu-Ag-RE 三元系实验数据的评估

迄今为止,还没有关于Cu-Ag-Eu和Cu-Ag-Yb三元体系的相图和热力学性质实验数据的报道。贵金属研究所的何纯孝等在对Cu-Ag-Ce^[122]、Cu-Ag-Nd^[123]、Cu-Ag-Sm^[124]、Cu-Ag-Gd^[125]、Cu-Ag-Dy^[126]和Cu-Ag-Tb^[127]等三元系研究的基础上,比较并总结了Cu-Ag-RE体系的成相规律^[128]。但他们的研究只限于稀土元素含量为0~34at.%范围内,没有发现任何三元相,而Cu₂RE与Ag₂RE之间则可能存在连续互溶现象,具体规律见表4-2。从表4-2中可以看出,随着镧系稀土元素原子量的增加,Cu₂RE相与Ag₂RE相形成连续互溶的趋势越来越小,到元素Sm就不再形成连续互溶。依照以上规律,Cu₂Eu相与Ag₂Eu相、Cu₂Yb相与Ag₂Yb相是不会形成连续互溶的。

表 4-2 Cu₂RE 相是否与 Ag₂RE 相形成连续互溶

RE	Ce	Nd	Sm	Gd	Dy	Tb
室温	—	—	否	否	否	—
500°C	是	是	否	—	否	否

4.3 热力学模型

由于没有关于Cu-Ag-RE三元系热力学性质和是否存在三元化合物的报道,故本文采用直接外推的方法拟合该三元系的相关关系。Cu-Ag-Eu与Cu-Ag-Yb三元系中溶体相(包括液相,Fcc和Bcc相)的超额吉布斯能均用Redlich-Kister-Muggianu表达式描述如下:

$$\begin{aligned}
 G^\omega = & \sum_{i=Cu,Ag,RE} x_i^0 G_i^\omega + RT \sum_{i=Cu,Ag,RE} x_i \ln(x_i) + x_{Cu} x_{Ag} \sum_{j=0,1} (x_{Cu,Ag} - x_{Cu,Ag})^{j(j)} L_{Cu,Ag}^\omega \\
 & + x_{Cu} x_{RE} \sum_{j=0,1} (x_{Cu} - x_{RE})^{j(j)} L_{Cu,RE}^\omega + x_{Ag} x_{RE} \sum_{j=0,1} (x_{Ag} - x_{RE})^{j(j)} L_{Ag,RE}^\omega \quad (4-1) \\
 & + x_{Cu} x_{Ag} x_{RE} (x_{Cu}^{(0)} L_{Cu,Ag,RE}^\omega + x_{Ag}^{(1)} L_{Cu,Ag,RE}^\omega + x_{RE}^{(2)} L_{Cu,Ag,RE}^\omega)
 \end{aligned}$$

式中 ${}^kL_{Cu,Ag,RE}^\omega$ ($k=0, 1$, 和 2) 通常是待定的常数。在本文中所有相的三元相互作用参数都设为 0。

4.4 计算结果与讨论

4.4.1 Cu-Ag-Eu 三元系

根据文献报道, Cu_2Eu 相与 Ag_2Eu 相的晶体结构都为 $CeCu_2$ 结构, 在外推时, 将其作为一个相 $(Cu, Ag)_2Eu$ 来处理。但根据上一节中其它 Cu-Ag-RE 体系中相形成规律, Ag_2Eu 相与 Cu_2Eu 相不应该形成连续互溶, 故添加一个正的相互作用参数以消除此影响。

对于均为 $CaCu_5$ 结构 Cu_5Eu 与 Ag_5Eu 相, 以及均为 FeB 结构的 $CuEu$ 相和 $AgEu$ 相, 在优化中为了简化, 将其视为连续互溶体, 模型分别为 $(Cu, Ag)_5Eu$ 和 $(Cu, Ag)Eu$ 。其余中间相都采用边际二元体系的参数, 最后外推出一个合理自洽的三元热力学数据库。

为了保证各个边际二元体系的热力学性质和相图, 需要对原二元系中的某些参数稍作修改, 修改的参数表 4-3 中列出。

表 4-3 Cu-Ag-Eu 三元系参数

相	参数
Bcc	${}^0L_{Ag,Cu}^{Bcc} = +20000$
$(Cu, Ag)_2Eu$	${}^0L_{Cu,Eu}^{Bcc} = +20000$ ${}^0L_{Cu,Eu:Eu}^{(Cu,Ag)_2Eu} = +10000$ ${}^0L_{Ag,Cu:Eu}^{(Cu,Ag)_2Eu} = +20000$

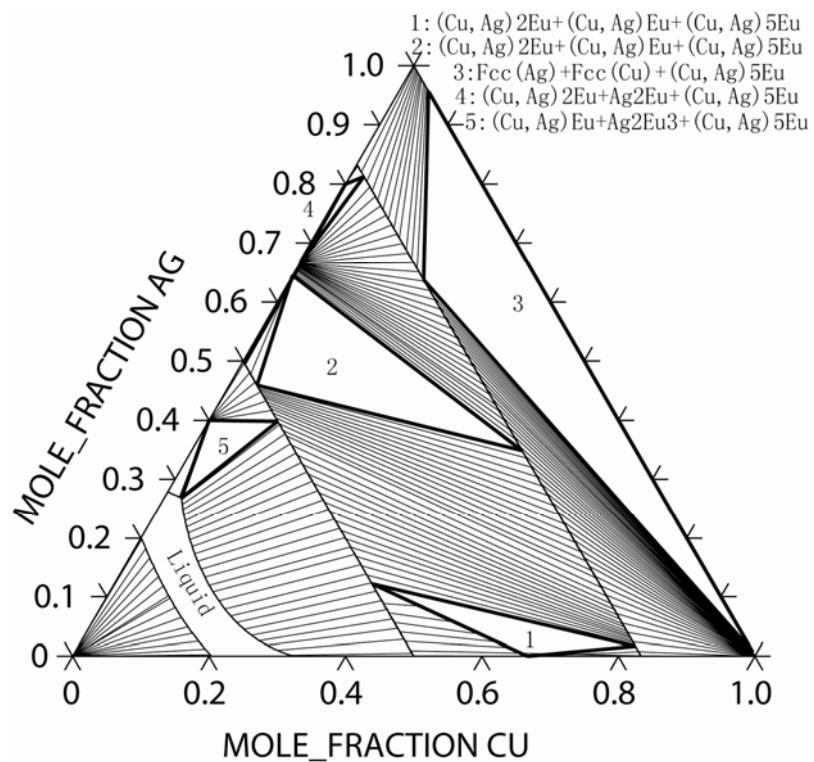


图 4-2 773K Cu-Ag-Eu 等温截面

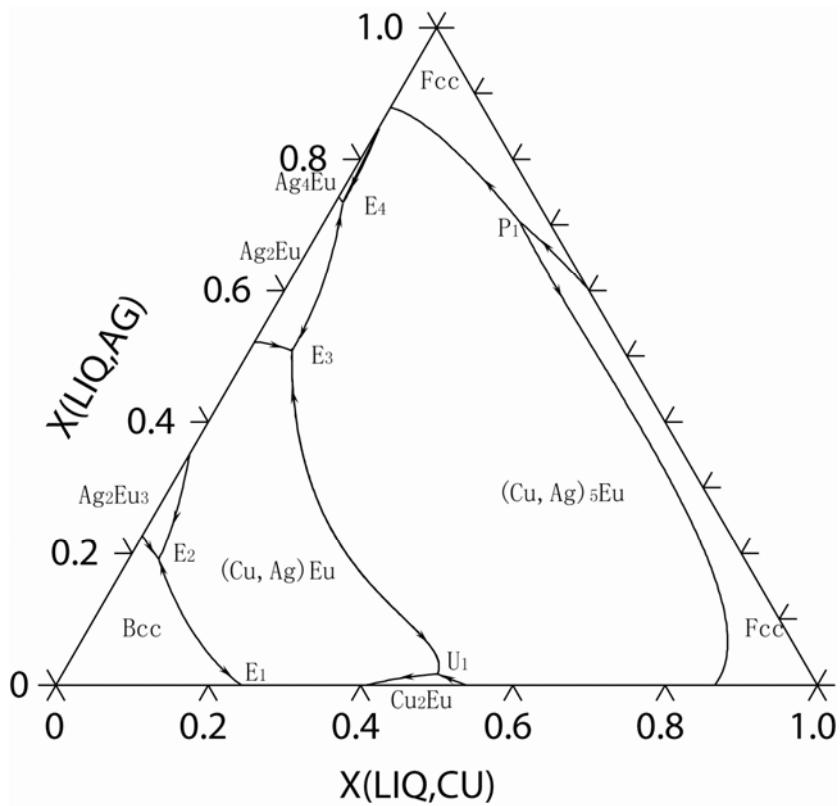


图 4-3 Cu-Ag-Eu 体系液相线投影面

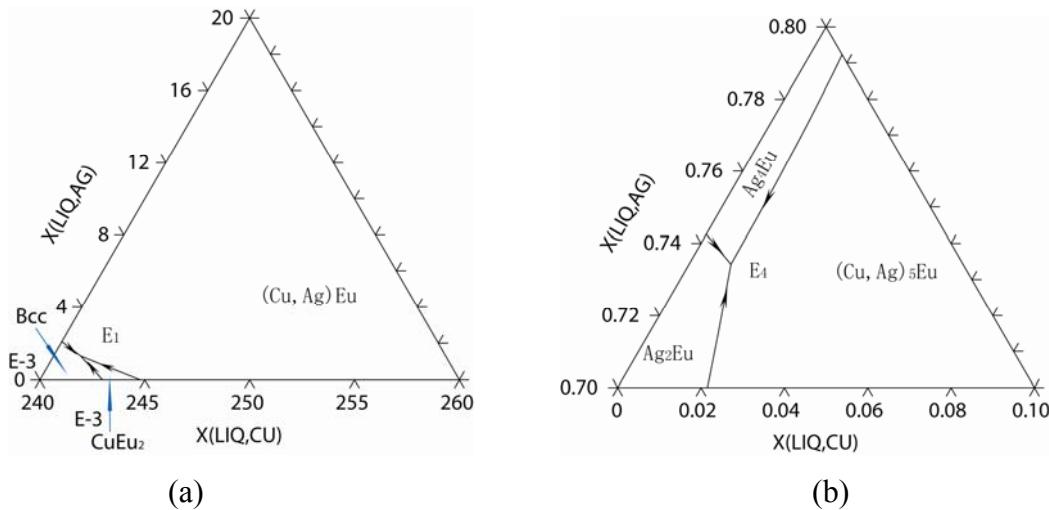


图 4-4 Cu-Ag-Eu 体系液相线投影面局部放大

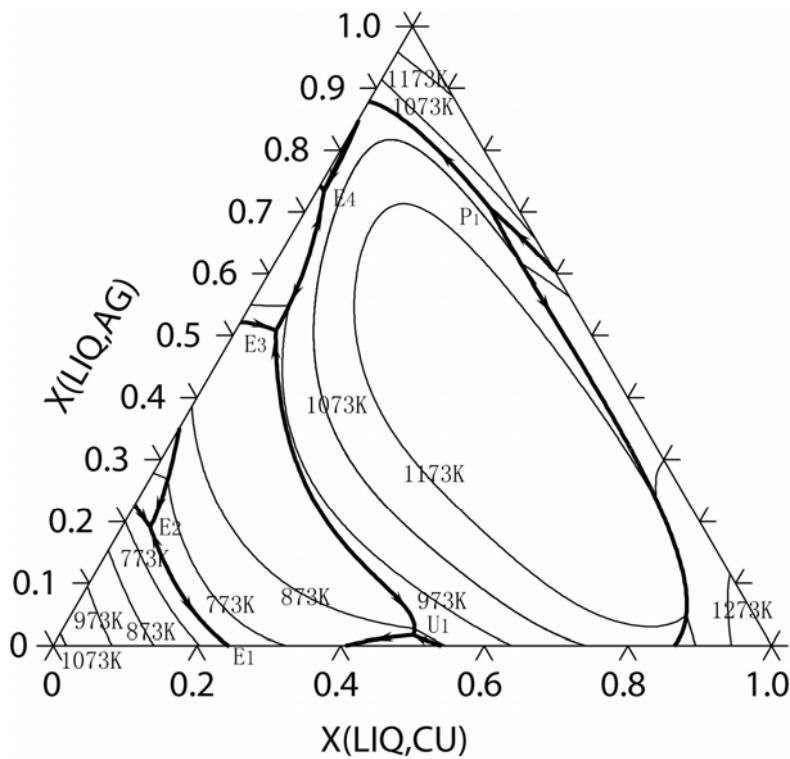
(a) E₁ 处的局部放大 (b) E₄ 处的局部放大

图 4-5 Cu-Ag-Eu 体系液相线投影面和等温线

(其中细实线为等温线)

图 4-2 为 Cu-Ag-Eu 体系 773K 的等温截面, 图 4-3 及图 4-4 分别为体系的液相线投影面及其局部放大。该体系叠加等温线后的投影面如图 4-5 所示, 由图可知, 该体系存在着 6 个零变量反应, 包括四个共晶、一个包晶和一个包共晶反应, 具体反应温度和成分见表 4-4。

表 4-4 Cu-Ag-Eu 体系的零变量反应

零变量反应	类 型	温度 (K)	液相中的成分		
			x(Ag)	x(Cu)	x(Yb)
$L + Fcc(Cu) + Fcc(Ag) \leftrightarrow (Cu, Ag)_5 Yb$	P ₁	1026	0.7051	0.2563	0.0386
$L \leftrightarrow (Cu, Ag)Eu + CuEu_2 + Bcc$	E ₁	720	0.0013	0.2413	0.7574
$L \leftrightarrow Bcc + (Cu, Ag)Eu + Ag_2Eu_3$	E ₂	688	0.1909	0.0400	0.7691
$L \leftrightarrow (Cu, Ag)Eu + (Cu, Ag)_5 Eu + Ag_2Eu$	E ₃	933	0.5077	0.0561	0.4362
$L \leftrightarrow Ag_2Eu + Ag_4Eu + (Cu, Ag)_5 Eu$	E ₄	980	0.7342	0.0101	0.2557
$L + (Cu, Ag)_5 Eu \leftrightarrow Cu_2Eu + (Cu, Ag)Eu$	U ₁	933	0.5077	0.0561	0.4362

4.4.2 Cu-Ag-Yb 三元系

外推 Cu-Ag-Yb 三元体系过程中，在处理 Ag_2Yb 相与 Cu_2Yb 相时，同样需要添加一个正的相互作用参数以防止形成连续互溶：

$$^0L_{Cu,Ag:Yb}^{(Cu,Ag)2Yb} = +25000 \quad (4-2)$$

其它各个中间相均采用边际二元体系的参数，最后外推出一个合理自洽的三元体系热力学数据库。

图 4-2 为该体系在 773K 下的等温截面，而图 4-3 为该温度下富 Ag 角的局部放大。根据热力学计算，773K 下存在着 12 个三相区，其中含 Yb 在 0~34at.% 部分存在着 10 个两相区和 7 个三相区，这与何纯孝等^[129]总结的成相规律吻合。

图 4-4 为该体系的液相面投影图，从中可确定各个反应类型和各个初晶面。图 4-5 是在图 4-4 的基础上叠加等温线，从而可比较各个零变量反应的温度，如表 4-5 所示。

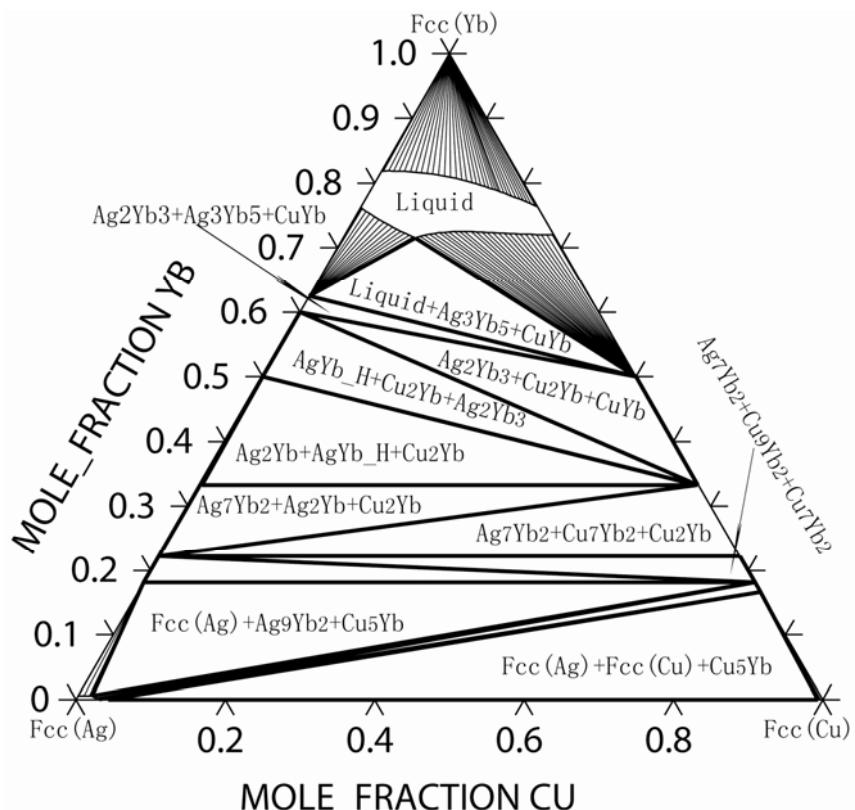


图 4-6 773K Cu-Ag-Yb 等温截面

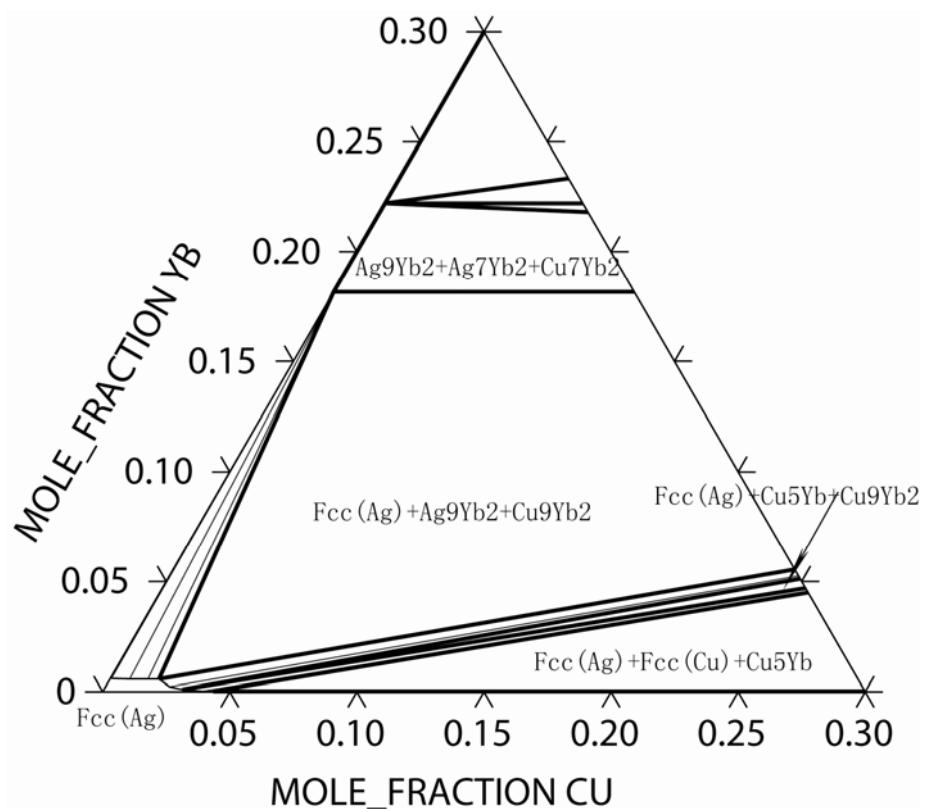


图 4-7 Cu-Ag-Yb 773K 富 Ag 角的局部放大

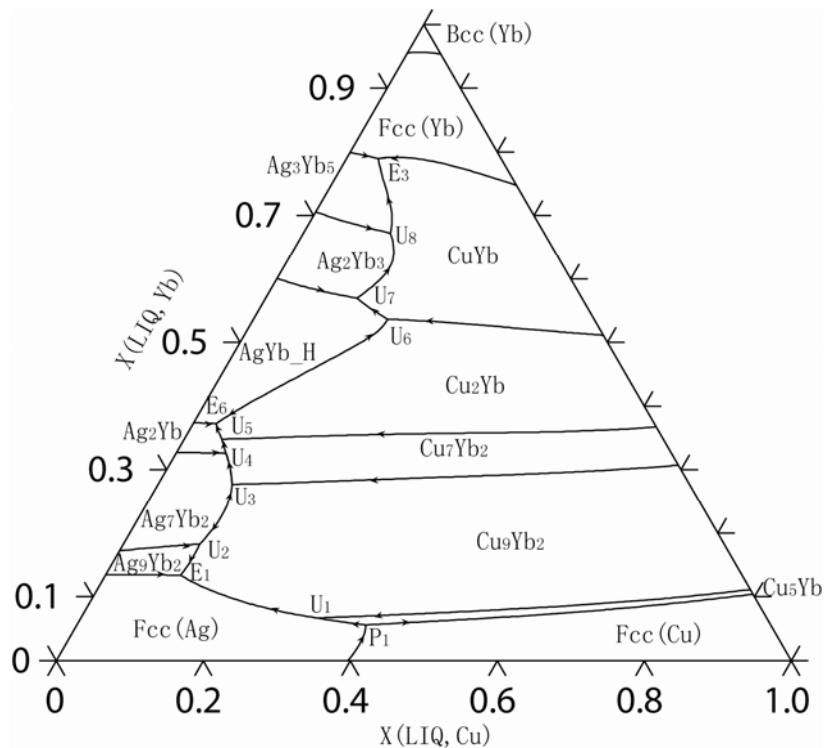


图 4-8 Cu-Ag-Yb 体系液相线投影图

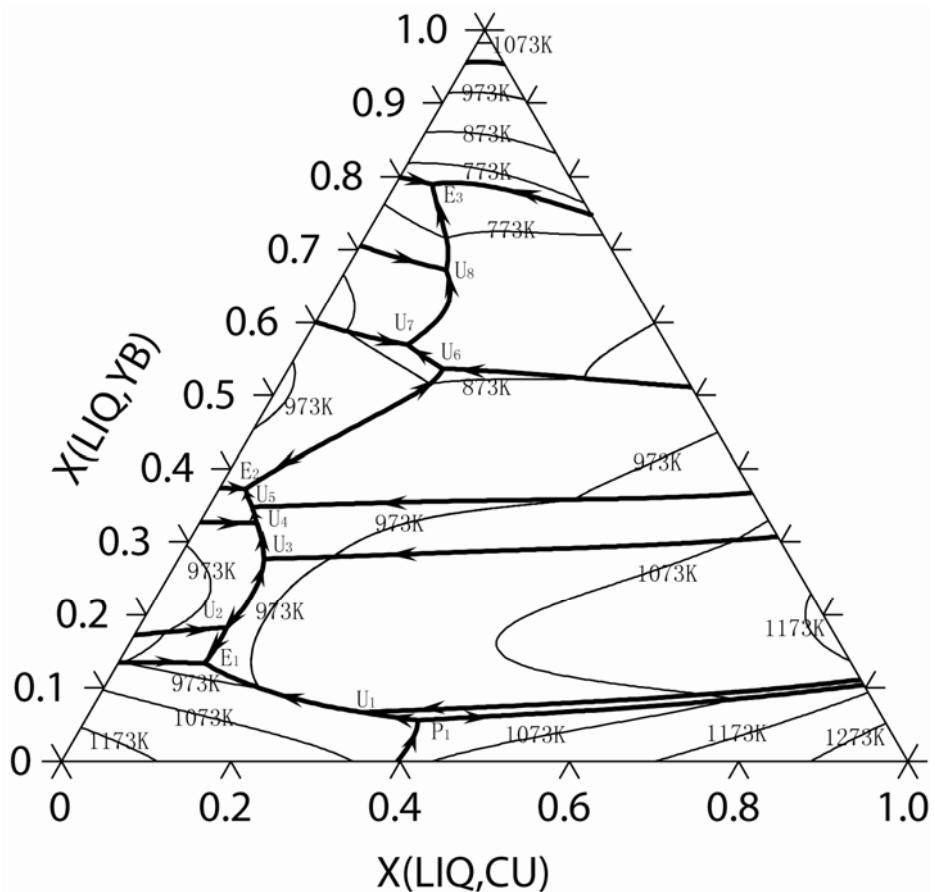


图 4-9 Cu-Ag-Yb 体系液相线投影图和恒温线走向

(其中细实线为恒温线)

表 4-5 Cu-Ag-Yb 体系的零变量反应

零变量反应	类型	温度 (K)	液相中的成分		
			x(Ag)	x(Cu)	x(Yb)
$L + Fcc(Cu) + Fcc(Ag) \Leftrightarrow Cu_5Yb$	P ₁	998.47	0.5506	0.3933	0.0561
$L + Cu_5Yb \Leftrightarrow Fcc(Ag) + Cu_9Yb_2$	U ₂	997.80	0.6118	0.3213	0.0669
$L \Leftrightarrow Fcc(Ag) + Cu_9Yb_2 + Ag_9Yb_2$	E ₁	919.27	0.7638	0.1022	0.1340
$L + Ag_7Yb_2 \Leftrightarrow Cu_9Yb_2 + Ag_9Yb_2$	U ₂	935.00	0.7133	0.1044	0.1826
$L + Cu_9Yb_2 \Leftrightarrow Cu_7Yb_2 + Ag_7Yb_2$	U ₃	920.08	0.6219	0.1009	0.2772
$L + Ag_7Yb_2 \Leftrightarrow Cu_7Yb_2 + Ag_2Yb$	U ₄	869.36	0.6059	0.0683	0.3258
$L + Cu_7Yb_2 \Leftrightarrow Cu_2Yb + Ag_2Yb$	U ₅	866.82	0.5811	0.0701	0.3488
$L \Leftrightarrow Cu_2Yb + Ag_2Yb + AgYb_H$	E ₆	840.05	0.5522	0.0520	0.3958
$L + Cu_2Yb \Leftrightarrow CuYb + AgYb_H$	U ₇	858.18	0.2812	0.1823	0.5365
$L + AgYb_H \Leftrightarrow CuYb + Ag_2Yb_3$	U ₈	842.56	0.3064	0.1241	0.5695
$L + Ag_2Yb_3 \Leftrightarrow CuYb + Ag_3Yb_5$	U ₈	803.37	0.2094	0.1182	0.6724
$L \Leftrightarrow Ag_2Yb_3 + Fcc(Yb) + Ag_3Yb_5$	E ₃	696.02	0.1672	0.0431	0.7897

4.5 Cu-Ag-Yb 三元系的实际应用

许多文献都报道在 Cu-Ag 合金中添加稀土元素可以提高合金的强度，但是稀土元素在合金中的含量超过一定值后，反而会降低合金的强度^[60-64]。然而，对于产生这种现象的原因还没有很明确的解释，因此我们试图从 Cu-Ag 与稀土元素的相关关系去解释其原因。

Cu-Ag 合金具有优异的导电性，但其强度不高，因此现在通常采用纤维增强型强化的方法来提高其合金的强度，其原理就是通过增加 Cu-Ag 合金中的共晶组织来提高合金的强度。

图 4-9 是 Cu-Ag 处共晶反应附近局部放大，图上的细虚线为从 Cu-Ag 边际二元体系中共晶点延伸出平行于 Y 轴的成分线。一般合金的成分都选择在 Cu 的初晶面成分区域。通过添加稀土元素 Yb，会使 Cu-Ag 的共晶点向 Cu 处偏移，在这样的情况下，就会使的合金中共晶含量上升。但是从图中可以看出，当稀土含量过高的时候，使共晶点超过点 A 时，共晶点又开始偏向 Ag 的初晶面，使的共晶组织的量开始减少，强度下降。从我们的计算可以看出，稀土的含量应该在点 A 附近时，对整个体系的强化效果最好。

当然由于这个体系只是简单外推，没有三元实验数据来支撑它，所以点 A 的稀土的含量值会有所偏差。不过我们的数据库可以示意性的解释这个现象。为了更好的设计材料，关于 Cu-Ag-RE 体系的热力学数据需要进一步的完善。

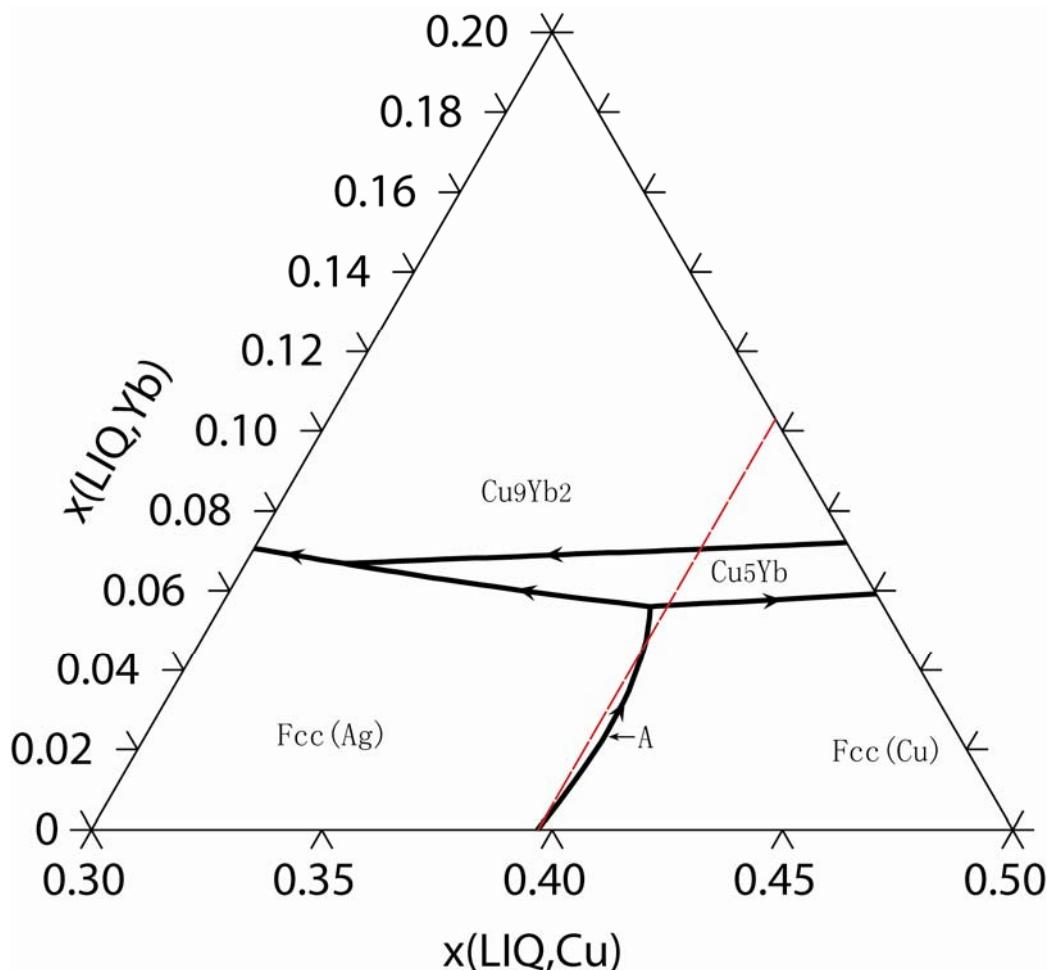


图 4-9 局部放大的 Cu-Ag-Yb 体系液相线投影面

4.6 本章小结

结合已有的 Cu-Ag 二元系热力学数据，运用 CALPHAD 方法外推计算了 Cu-Ag-Eu 和 Cu-Ag-Yb 两个三元系。定性的解释了稀土在 Cu-Ag 合金中的强化效果随稀土含量的变化的规律。但有关稀土三元相图的实验和热力学性质仍然需要进一步的研究。

第五章 结论

在结合国家自然科学基金资助课题 (No: 50401011): 稀土 Y 对高强高导铜合金中第二相沉淀过程的热力学影响的基础上, 本文主要完成了如下几个方面的工作:

4. 利用相图计算 (CALPHAD) 方法, 在前人评估的基础上, 优化了 Cu-Eu 和 Cu-Yb 二元体系。
5. 利用相图计算 (CALPHAD) 方法, 在前人评估工作的基础上, 优化了 Ag-Eu 和 Ag-Yb 二元系。
6. 利用相图计算 (CALPHAD) 方法, 系统地收集、整理和评估现有热力学和相图数据, 统一采用最新的晶格稳定性参数, 并结合 Cu-Ag 体系的热力学参数外推计算 Cu-Ag-Eu 和 Cu-Ag-Yb 三元系。在此基础上计算了等温截面和液相线投影面。

展望:

迄今为止, 已经研究开发了许多铜合金体系, 但是这些合金体系都或多或少地存在一些问题, 还没有找到一种可以完全取代 Cu-Fe 合金并且可以广泛应用的铜合金。因此高强高导铜合金还需继续从理论和实践两方面同时研究改进, 逐步提高性能, 以满足现代电子产品愈来愈高的可靠性要求。相图和相图热力学是材料制备和设计领域里一个不可缺少的工具, 对设计理想的高强高导铜合金和改善合金的可靠性具有非常重要的指导意义。以下二点是今后工作的展望:

1. 二元实验相图仍然存在着许多的缺点, 比如 Ag₂Yb 相的液相线等等, 需要进一步的实验验证。
2. 在实验相图测定和热力学性质测定的基础上, 结合相图计算 (CALPHAD), 建立更完整可靠的 Cu-Ag-RE (RE 为 Dy, La, Ce, Gd, Eu, Yb 等) 体系的热力学数据库。

参考文献

- [1] 王绍雄, 铜和铜合金在电子工业中的新趋向, 铜加工, 1992, 3, 6.
- [2] 王隆寿, 宝钢铬锆铜结晶器铜板的研制, 冶金设备, 1999, 12, 34.
- [3] 五十岚廉, 引线框架材料, 日本金属学会会报, 1989, 1, 63.
- [4] 尹志民, 高培庆, 汪明朴, 中国发明专利(99101884. 9) , 1999.
- [5] 温宏权, 毛协民, 徐匡迪, 叶文博, 铜电车线材料的研究进展, 材料导报, 1998, 1, 27.
- [6] I. S. Batra, G. K. Dey, Microstructure and properties of a Cu₂Cr₂Zr alloy, J. Nucl. Mater., 2000, 299, 91.
- [7] 张晓辉, 李永年, 宁远涛, 戴红, 高强度、高导电性 Cu-Ag 合金的研究进展, 贵金属, 2001, 1, 49.
- [8] 杨朝聪, 高强高导电铜合金的研究及进展, 云南冶金, 2000, 6, 27.
- [9] K. Inoue, T. Takeuchi, T. Kiyoshi, T. Asano, Y. Sakai, K. Itoh, G. Kido, H. Maeda, High-field installations at the Tsukuba Magnet Laboratories of NRIM, Phys. B, 1995, 211, 17.
- [10] J. T. Wood, J. D. Embury, M. F. Ashby, Approach to materials processing and selection for high-field magnet design, Acta Mater., 1997, 45, 1099.
- [11] H. Maeda, K. Inoue, T. Kiyoshi, T. Asano, Y. Sakai, T. Takeuchi, K. Itoh, H. Aoki, G. Kido, Present status and future plan of the Tsukuba magnet laboratories, Phys. B, 1996, 216, 141.
- [12] M. Van Cleemput, H. Jones, M. Van der Burgt, J. R. Barrau, J. A. Lee, Y. Eyssa, H. J. Schneider-Muntau, Copper/stainless steel conductor for high field pulsed magnets, Phys. B, 1996, 216, 226.
- [13] J. Freudberger, W. Grunberger, E. Botcharova, A. Gaganov, L. Schultz, Mechanical properties of Cu-based Micro- and Macrocomposites, Adv. Eng. Mater., 2002, 4, 677.
- [14] A. O. Olofinjana and A. Atrens, Properties of rapidly solidified binary copper alloys, J. Mater. Lett., 1997, 32, 87.
- [15] M. J. Saarivirta, High Conductivity Copper-Rich Cu-Zr Alloys, Trans. Metall. Soc. AIME., 1960, 210, 431.
- [16] M. H. Braga, L. F. Malheiros, F. Castro and D. Soares, Experimental

- Liquidus Points and Invariant Reactions in the Cu-Zr System, Z. Metallkd., 1998, 89, 541.
- [17] Y. Jin, K. Adachi and T. Takeuchi, Correlation between the electrical conductivity and aging treatment for a Cu-15 wt% Cr alloy composite formed in-situ, J. Mater. Lett., 1997, 32, 307.
- [18] Y. Jin, K. Adachi and H.G. Suzuki, Microstructural Evolution of a Heavily Cold-Rolled Cu-Cr in Situ Metal Matrix Composite, Mater. Sci. Eng. A, 1996, 212, 149.
- [19] T. Takeuchi, K. Togano, K. Inoue and H. Maeda, Fibrous Chromium and Molybdenum Fabricated by Cold Working Cu-Cr and Cu-Mo Binary Alloys, J. Less-common Met., 1990, 157, 25.
- [20] Y. Sakai, K. Inoue, T. Asano, H. Wada and H. Maeda, Development of high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloys for high-field pulsed magnet use, Appl. Phys. Lett., 1991, 59, 2965.
- [21] H. Shen, Z. Li and B. Gunther, Influence of powder consolidation methods on the structural and thermal properties of a nanophase Cu-50wt%Ag alloy, Nanostructured Mater., 1995, 6, 385.
- [22] A. Benghalem and D.G. Morris, Microstructure and strength of wire-drawn Cu-Ag filamentary composites, Acta Mater., 1997, 45, 397.
- [23] K. Han, J.D. Embury, J.R. Sims, L.J. Campbell, H.J. Schneider-Muntau, V.I. Pantsyrnyi, A. Shikov and A. Vorobieva, The fabrication, properties and microstructure of Cu-Ag and Cu-Nb composite conductors, Mater. Sci. Eng. A, 1999, 267, 99.
- [24] S. Nagarjuna, K. Balsubramanian and D.S. Sarma, Effect of Prior Cold Work on Mechanical Properties, Electrical Conductivity and Microstructure of Aged Cu-Ti Alloys, J. Mater. Sci., 1999, 34, 2929.
- [25] L.K. Tan, Y. Li and S.C. Ng, Effects of rare earth additions on structures and properties of rapidly solidified copper alloys, Mater. Sci. Tech., 1999, 15, 169.
- [26] X. Zhou, Y. Ning and Q. Li, Extension of Solid Solubility of Rare Earth Metal in Copper by Rapid Solidification, J. Alloy Compds., 1992, 183, 168.
- [27] F.X. Huang, J.S. Ma, H.L. Ning, Analysis of Phases in a Cu-Cr-Zr Alloy, Scripta Mater., 2003, 48, 97.

- [28] K. Tsuchiya and H. Kawamura, Mechanical properties of Cu–Cr–Zr alloy and SS316 joints fabricated by friction welding method, *J. Nucl. Mater.*, 1996, 233, 913.
- [29] U. Holzwarth, M. Pisoni and R. Scholz, On the recovery of the physical and mechanical properties of CuCrZr alloy subjected to heat treatments simulating the thermal cycle of hot isostatic pressing, *J. Nucl. Mater.*, 2000, 279, 19.
- [30] U. Holzwarth and H. Stamm, The precipitation behaviour of ITER-grade Cu–Cr–Zr alloy after simulation the thermal cycle of hot isostatic pressing, *J. Nucl. Mater.*, 2000, 279, 31.
- [31] Z. Y. Li, J. Shen and F. Y. Cao, A high strength and high conductivity copper alloy prepared by spray forming, *J. Mater. Proc. Tech.*, 2003, 137, 60.
- [32] M. M. Dadras and D. G. Morris, Examination of some high-strength, high-conductivity copper alloys for high-temperature applications, *Scripta Mater.*, 1998, 38, 199.
- [33] D. Raabe and D. Mattissen, Microstructure and mechanical properties of a cast and were-drawn ternary Cu–Ag–Nb in situ composite, *Acta Metall.*, 1998, 46, 5973.
- [34] D. Raabe, K. Miyake and H. Takahara, Processing, microstructure, and properties of ternary high-strength Cu–Cr–Ag in situ composites, *Mater. Sci. Eng. A*, 2000, 291, 186.
- [35] D. G. Morris, A. Benghalem and M. A. Morris-Munoz, Influence of solidification conditions, thermomechanical processing, and alloying additions on the structure and properties of in situ composite Cu–Ag Alloys, *Scripta Mater.*, 1999, 41, 1123.
- [36] J. H. Kim and Y. C. Yoo, Bonding of Alumina to Metals with Ag–Cu–Zr Brazing alloy, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16, 1212.
- [37] X. C. He, H. Wang, H. S. Liu and Z. P. Jin, “Thermodynamic description of the Cu – Ag – Zr system”, *CALPHAD*, 2006, 30, 76.
- [38] D. X. Li, L. M. Zeng and Y. H. Zhuang Phase Relations of Cu–Rich Ternary Ag–Cu–Y Alloys at 500°C, *Z. Metallkd.*, 1993, 84, 781.
- [39] H. Fernee, J. Nairn and A. Atrens, Precipitation Hardening of Cu–Fe–Cr Alloys, *J. Mater. Sci.*, 2001, 36, 2711.

- [40] H. Fernee, J. Nairn and A. Atrens, Precipitation Hardening of Cu–Fe–Cr Alloys, *J. Mater. Sci.*, 2001, 36, 2721.
- [41] M. Xie, J.L. Liu and X.Y. Lu, Investigation on the Cu–Cr–RE alloys by rapid solidification, *Mater. Sci. Eng. A*, 2001, 304–306, 529.
- [42] 谢春生, 周键, 任合, 稀土铬锆铜合金强化工艺研究, *金属热处理*, 2000, 6, 12.
- [43] 唐燕, 上海金属(有色分册), 1987, 8, 132.
- [44] 刘和法, 镇江船舶学院学报, 1986, 1, 1.
- [45] R. J. Weggel, C.K. Holmes and D. Hale, The monohelix: (1) Five years of operation at the F. B. N. M. L. and (2) Finite element stress analyses, *IEEE Trans. Magn.*, 1992, 28, 501.
- [46] Y. Sakai, K. Inoue, H. Maeda, New high-strength, high-conductivity Cu–Ag alloy sheets, *Acta Metall. Mater.*, 1995, 43, 1517.
- [47] M. Motohisa, Development trends in new copper alloy for lead-frame, *Journal of the Japan Copper and Brass Research Association*, 1990, 29, 18.
- [48] 陈树, 材料物理性能, 上海交通大学出版社, 1999, 40.
- [49] 王深强, 陈志强, 彭德林, 安阁英, 高强高导铜合金的研究概述, 材料工程, 1995, 7, 3.
- [50] W. Grunberger, M. Heilmaier and L. Schultz, Microstructure and mechanical properties of Cu–Ag microcomposites for conductor wires in pulsed high-field magnets, *Z. Metallkd.*, 2002, 93, 58.
- [51] G. Frommeyer and G. Wassermann, Microstructure and anomalous mechanical properties of *in situ*-produced Silver–copper composite wires, *Acta Metall.* 1975, 23, 1353.
- [52] K. Han, A.A. Vasquez, Y. Xin and P.N. Kalu, Microstructure and tensile properties of nanostructured Cu–25wt%Ag, *Acta Mater.* 2003, 51, 767.
- [53] S.I. Hong and H.J. Kwon, Superplasticicity of Cu–16 at.% Ag microcomposites, *J. Mater. Res.*, 2001, 16, 1822.
- [54] M.S. Lim, J.S. Song and S.I. Hong, Microstructural and mechanical stability of Cu–6 wt.% Ag alloy, *J. Mater. Sci.* 2000, 35, 4557.
- [55] K.H. Lee and S.I. Hong, Interfacial and twin boundary structures of nanostructured Cu–Ag filamentary composites, *J. Mater. Res.*, 2003,

- 18, 2194.
- [56] S. I. Hong and M. A. Hill, Microstructural stability and mechanical response of Cu–Ag microcomposite wires, *Acta Mater.*, 1998, 46, 4111.
- [57] A. Gaganov, J. Freudenberger, W. Grunberger and L. Schultz, Microstructural evolution and its effect on the mechanical properties of Cu–Ag microcomposites, *Z. Metallkd.*, 2004, 95, 425.
- [58] Y. Sakai, H. J. Schneider-Muntau, Ultra-high strength, high conductivity Cu–Ag alloy wires, *Acta Metall.*, 1997, 45, 1017.
- [59] S. I. Hong and M. A. Hill, Mechanical stability and electrical conductivity of Cu–Ag filamentary microcomposites, *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, 264, 151.
- [60] L. Zhang, L. Meng and J. B. Liu, Effects of Cr addition on microstructural, mechanical and electrical characteristics of Cu–6wt.% Ag microcomposite, *Scripta Mater.*, 2005, 52, 587.
- [61] L. Zhang and L. Meng, Microstructure and properties of Cu–Ag, Cu–Ag–Cr and Cu–Ag–Cr–Re alloys, *Mater. Sci. Technol.* 2003, 19, 75.
- [62] L. Zhang and L. Meng, Evolution of microstructure and electrical resistivity of Cu–12wt.%Ag filamentary microcomposite with drawing deformation, *Scripta Mater.*, 2005, 52, 1187.
- [63] 张雷, 孟亮, 合金元素对 Cu–Ag 合金组织、力学性能和电学性能的影响 , 中国有色金属学报, 2002, 12, 1218.
- [64] 李振铎, 孟亮, 稀土对纤维相 Cu–12%Ag 合金组织性能的影响 , 浙江大学学报 (工学版), 2005, 39, 1837.
- [65] J. J. Van Larr, *Z. Phys. Chem. Bd.*, 1908, 63, 216.
- [66] J. L. Merjering, *Philips. Res. Rept.* 1948, 3, 281.
- [67] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagram*, Academic Press, New York, 1970.
- [68] N. Saunders, and A. P. Modnik, *CALPHAD--A Comprehensive Guide*, Lausanne Switzerland, Pergamon, 1998.
- [69] A. T. Dinsdale, *CALPHAD*, 1991, 15, 317.
- [70] M. Hillert, *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*. Cambridge University Press, 1998.
- [71] O. Redlich, and A. Kister, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, 40, 345.

- [72] J. H. Hildebrand, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 66.
- [73] H. K. Hardy, *Acta Metall.*, 1954, 2, 348.
- [74] L. S. Brooks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 11.
- [75] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition, Pergamon Press London, Oxford, New York, 1979.
- [76] M. Hillert, L. I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* 1970, 24, 3618.
- [77] P. R. Subramanian and D. E. Laughlin, The Cu–Eu (Copper–Europium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1988, 9, 342.
- [78] P. R. Subramanian and D. E. Laughlin, The Cu–Yb (Copper–Ytterbium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1988, 9, 398.
- [79] G. A. Coata, E. A. Franceschi and A. Tavansi, Phase Equilibria in the Eu–Cu System, *J. Less–Common Met.*, 1985, 106, 175.
- [80] N. I. Usenko, M. I. Ivanov, V. M. Petiuh and V. T. Witusiewicz, Thermochemistry of binary liquid alloys of copper with barium and lanthanide metals (europium, dysprosium and ytterbium), *J. Alloys Compds*, 1993, 190, 149.
- [81] F. Sommer, J. Schott and B. Predel, Thermodynamic investigations of Cu–Dy, Cu–Er, Cu–Gd and Cu–La alloys, *J. Less–Common Met.*, 1986, 125, 175.
- [82] J. Schott and F. Sommer, Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of cobalt and nickel with dysprosium, erbium and gadolinium, *J. Less–Common Met.*, 1985, 119, 307.
- [83] F. Sommer and M. Keita, Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium, *J. Less–Common Met.*, 1987, 136, 95.
- [84] K. Nagarajan and F. Sommer, Calorimetric studies of Ce–Cu and Ce–Mg–Cu alloys, *J. Less–Common Met.*, 1989, 146, 89.
- [85] S. Watanable, O. J. Kleppa, *Metall. Mater. Trans. B*, 1984, 15, 357.
- [86] K. Fitzner and O. J. Kleppa, Thermochemistry of binary alloys of transition metals: the system Me–Gd, Me–Ho and Me–Lu (Me=Cu, Ag and Au), *Metall. Mater. Trans. A*, 1997, 28, 187.
- [87] V. S. Sudavtsova, G. I. Batalin, F. F. Kuznetsov and I. G. Bondarenko, Enthalpy of mixing of liquid binary Cu–Gd(Tb, Dy, Ho, Er) alloys, *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 1987, 53, 55.

- [88] B. Sundman, B. Jansson and J. O. Andersson, Thermo-Calc databank system, CALPHAD, 1985, 9, 153.
- [89] Z. Du and Y. He, Thermodynamic assessment of the Eu-Pd system, *J. Alloys Compds.*, 2001, 327, 127.
- [90] A. Iandelli and A. Palenzona, The Ytterbium-Copper System, *J. Less-Common Met.*, 1971, 25, 123.
- [91] B. J. Beaudry and K. A. Gschneidner, Preparation and basic properties of the rare-earth metals, handbook on the physics and chemistry of rare earths, Northholland physics publishing, Amsterdam, 1978, 1, 173.
- [92] M. E. Drits, N. R. Bochvar, L. S. Guzei, E. V. Lysova, E. M. Padezhnova, L. L. Rokhlin and N. I. Turkina, Binary and multicomponent Copper-based systems, Moscow, 1979, 25.
- [93] J. Hornstra and K. H. J. Buschow, The Crystal Structure of YbCu_{6.5}, *J. Less-Common Met.*, 1972, 27, 123.
- [94] K. A. Gschneidner Jr. and F. W. Calderwood, The Ag-Eu (Silver-Europium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1985, 6, 19.
- [95] K. A. Gschneidner and F. W. Calderwood, The Ag-Yb (Silver-Ytterbium) System, *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 1985, 6, 147.
- [96] W. Koster and J. Meixner, Constitution of the systems of Europium with the Silver, Cadmium, and Indium and the system Cadmium-Strontium, *Z. Metallkd.*, 1965, 56, 695.
- [97] K. A. Gschneidner Jr., O. D. McMasters, D. G. Alexander and R. F. Venteicher, Factor Influencing the Formation of Ag-Rich Solid Solutions in Rare Earth-Silver Alloy System, *Metall. Trans.*, 1970, 1, 1961.
- [98] K. H. J. Buschow and W. W. van den Hoogenhof, Note on the Formation and the Magnetic Properites of Amorphous Eu-Ag Alloys, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1979, 123.
- [99] M. I. Ivanov and V. T. Witusiewicz, Thermochemistry of binary liquid alloys of silver with rare earth metals, *J. Alloys Compd.*, 1992, 186, 255.
- [100] J. L. Moriarty, J. E. Humphreys, R. O. Gordon and N. C. Baenziger, X-Ray Examination of Some Rare-Earth-Containing Binary Alloy Systems,

- Acta Crystallogr., 1966, 21, 840.
- [101] A. Iandelli and A. Palenzona, On the Occurrence of the MX₂ Phases of the Rare Earths with the IB, IIB, and IIIB Group Elements and their Crystal Structures, J. Less-Common Met., 1968, 15, 273.
- [102] O. D. McMasters, K. A. Gschneidner, Jr. and R. F. Venteicher, Crystallography of the Silver-Rich Rare-Earth-Silver Intermetallic Compounds, Acta Crystallogr., 1970, B26, 1224.
- [103] A. Palenzona, The Ytterbium-Silver System, J. Less-Common Met., 1970, 21, 443.
- [104] F. C. Yin, M. W. Huang, X. P. Xu, P. Zhang, Z. Li and Y. Shi, Thermodynamic assessment of the Ag-Ce system, J. Alloys Compds., 2002, 334, 154.
- [105] F. C. Yin, X. P. Su, Z. Li, P. Zhang, M. W. Huang and Y. Zhi, On thermodynamic assessment of the Ag-Pr system, J. Alloy Compds., 2000, 307, 202.
- [106] S. Delfino, A. Borsese, R. Capelli and R. Ferro, Phase equilibria in the silver-praseodymium system, J. Less-Common Met., 1974, 35, 31.
- [107] H. Okamoto and T. B. Massalski, Thermodynamically Improbable Phase Diagrams, J. Phase Equilibria, 1991, 12, 148.
- [108] W. C. Roberts, On the Liquidation and Density of Certain Alloys of Silver and Copper, Proc. R. Soc., 1875, 23, 481.
- [109] C. T. Heycock and F. H. Neville, Complete Freezing Point Curves of Binary Alloys Containing Silver or Copper Together with Another Metal, Philos. Trans. R. Soc., 1875, A189, 25.
- [110] D. Stockdale, The Solid Solution of the Copper-Silver System, J. Inst. Metals, 1931, 45, 127.
- [111] E. A. Owen and J. Rogers, X-Ray Study of Copper-Silver Alloys, J. Inst. Metals, 1935, 57, 257.
- [112] C. S. Smith and W. E. Lindlief, The Equilibrium Diagram of the Copper-Rich Copper-Silver Alloys, Trans. AIME, 1932, 91, 101.
- [113] A. Rosina, N. Smajic and B. Dobovisek, Application of Differential Thermal Analysis in calorimetry, Mikrochim. Acta, 1967, 4, 626 in German.

- [114] J. L. Murray, Calculations of Stable and Metastable Equilibrium Diagrams of the Ag–Cu and Cd–Zn System, *Metall. Trans.*, 1984, A15, 261.
- [115] M. Bienzle, T. Oishi, F. Sommer and K. Ono, Thermodynamic Study of the Silver–Rich Ag–Cu Solid Solution, *Mater. Trans. JIM*, 1992, 33, 51.
- [116] K. Friedrich and A. Leroux, Copper, Silver, and Lead, *Metalurgie*, 1907, 4, 293.
- [117] T. Hirose, On the silver–copper alloy, *Rept. Imp. Mint. Osaka*, 1927, 1, 1.
- [118] N. Ageew, M. Hansen and G. Sachs, Entmischung und Eigenschaftsanderungen ubersattigter Silber–Kupferlegierungen, *Z. Phys.*, 1930, 66, 350 in German.
- [119] W. Broniewski and S. Kostacz, On the alloy of Ag–Cu, *Compt. Rend.*, 1932, 194, 973.
- [120] E. Schmid and G. Siebel, Über die mischkristallbildung bei einand vielkristallinem material, *Z. Phys.*, 1932, 85, 36 in German.
- [121] E. Schmid and G. Siebel, *Z. Phys.*, 1932, 85, 41.
- [122] 张康侯, 陈黎莉, 何纯孝, Ag–Cu–Ce 三元体系的 500℃等温截面, *中国稀土学报*, 1993, 11, 268.
- [123] K. H. Zhang, C. X. He and L. L. Chen, 500℃ Isothermal section of the Ag–Cu–Nd phase diagram, *J. Alloys Compds.* 1992, 189, 31.
- [124] K. H. Zhang, C. X. He and L. L. Chen, An investigation of the Ag–Cu–Sm phase diagram, *J. Alloys Compds.* 1994, 205, 231.
- [125] C. X. He, K. H. Zhang and L. L. Chen, Partial phase diagram of the Ag–Cu–Gd ternary system, *J. Alloys Compds.* 1993, 197, 29.
- [126] K. H. Zhang, L. L. Chen and C. X. He, Room temperature and 500 °C Isothermal section of the Ag–Cu–Dy phase diagram, *J. Alloys Compds.* 1993, 194, 59.
- [127] 张康侯, 陈黎莉, 何纯孝, Ag–Cu–Tb 三元体系的 500℃等温截面, *金属学报*, 1993, 68.
- [128] 何纯孝, 张康侯, 陈黎莉, Ag–Cu–RE 合金相图的固溶度及成相规律, *贵金属*, 1994, 3, 25.

致 谢

本文是在恩师金展鹏教授的悉心指导和亲切关怀下完成的。金老师虽行动受限，但一直坚持工作，时刻关注材料科学领域的国际前沿动向，具有敏锐的学术洞察力，严格要求学生，指导我们的学习和课题研究，经常和我们进行学术讨论，使我们受益匪浅、终生受用。金老师严谨的治学态度、渊博的学识和豁达的人生观一直激励着我向前。在此向金老师致以崇高的敬意和衷心的感谢。

刘华山老师和刘立斌老师在我整个论文完成过程中给予很好地指导。他们从来都是不厌其烦的指导我进行热力学学习和相图计算，为我解答各种问题，并教会了我许多相图计算的方法和技巧。郑峰老师在学术论文的写作过程中帮助很大，他多次帮助修改论文。在学习和生活方面也得到了三位老师的关心和帮助，在此向他们表示深深的感谢。

相图室是一个连接四海、团结和睦、学术气氛浓厚的大家庭。王江博士、孟凡桂博士、周果君博士、陈红梅博士、朱文俊、秦鹏高、黄先明、汪航、戚海英、黄国幸、贾兵然、徐丽莉、刘春生、金姗等师兄师姐师弟师妹都给了我很大的帮助。另外，德国马普所的王冲博士以及芬兰赫尔辛基大学的余浩博士等海外的师兄也对我的研究工作给予了很大的帮助和关心。在此对他们表示由衷的感谢！

最后，我还要感谢日夜操劳的父母对我支持和理解。向所有关心和支持我的老师、同学表示感谢！

章立钢
2006年冬于母校长沙

攻读硕士学位期间所发表论文

1. L.G. Zhang, H.S. Liu, L.B. Liu and Z.P. Jin, "Thermodynamic assessment of Cu-Eu and Cu-Yb system", *CALPHAD*, 2006, In Press
2. L.G. Zhang, F.G. Meng, H.S. Liu, L.B. Liu and Z.P. Jin, "Thermodynamic assessment of Ag-Yb system", *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, In Press
3. F.G. Meng, L.G. Zhang, H.S. Liu, L.B. Liu and Z.P. Jin, "Thermodynamic assessment of Al-Yb system", *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, In Press
4. J. Wang, L.G. Zhang, H.S. Liu, L.B. Liu and Z.P. Jin, "Interfacial reaction between Sn-Ag alloys and Ni substrate", submitted to *Journal of Alloys and Compounds*, 2006
5. Y.M. Wang, H.S. Liu, L.G. Zhang, F. Zheng and Z.P. Jin, "The isothermal section of the Co-Cu-Ti ternary system at 1023 K by using diffusion triple technique", *Materials Science and Engineering: A*, Volume 431, 2006, Pages 184-190
6. H.S. Liu, Y.M. Wang, L.G. Zhang, Q. Chen, F. Zheng and Z.P. Jin, "Determination of phase relations in the Co-Cu-Ti ternary system by diffusion triple technique", *Journal of Material Research*, Volume 21, No. 10, 2006, Pages 2493-2503