

文章编号: 1004-0609(2005)11-1848-06

Cu-Ni-Sn 三元系相平衡的热力学计算^①

王翠萍¹, 刘兴军¹, 马云庆¹, 大沼郁雄², 貝沼亮介², 石田清仁²

(1. 厦门大学 材料科学与工程系, 厦门 361005;

2. 日本东北大学 材料科学系, 日本仙台 980-8579)

摘 要: 基于 Cu-Ni-Sn 三元系的相平衡和热力学的实验信息, 采用亚正规溶体模型描述液相和 fcc 相的 Gibbs 自由能, 为了预测该体系中 bcc 相的 A2-B2 有序-无序转变, bcc 相的 Gibbs 自由能采用双亚点阵模型进行描述。利用 CALPHAD(相图计算)方法评估了 Cu-Ni-Sn 三元系各相的热力学参数, 计算的富 Cu 侧相图和热力学性质与实验数据比较一致。并对该三元系中 bcc 相的 A2-B2 有序-无序转变及 fcc 相的溶解度间隙进行了计算。这些计算结果对利用析出强化以及 Spinodal 分解开发高强度和高导电性的新型 Cu 基合金的组织设计具有一定的指导意义。

关键词: Cu-Ni-Sn 三元系; 相图; 相图计算方法; 热力学计算

中图分类号: TG 113.14

文献标识码: A

Thermodynamic calculation of phase equilibria in Cu-Ni-Sn ternary system

WANG Cuiping¹, LIU Xingjun¹, MA Yurqing¹,

I. Ohnuma², R. Kainuma², K. Ishida²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University,
Xiamen 361005, China;

2. Department of Materials Science, Graduate School of Engineering,
Tohoku University, Aoba-yama 02, Sendai 980-8579, Japan)

Abstract: On basis of the phase equilibria and thermodynamic properties of the Cu-Ni-Sn ternary system by experiment, the thermodynamic assessment of the Cu-Ni-Sn ternary system was carried out by the CALPHAD (calculation of phase diagrams) method. The Gibbs free energies of liquid and fcc phases were described by the subregular solution model, and Gibbs free energies of the bcc phase were described by the sublattice model in order to predict the order-disorder phase transition in the bcc phase. A set of parameters describing the Gibbs energies of different phases in this system were optimized by experimental data. The calculated results agree well the experimental data. The A2/B2 ordering temperature and miscibility gap of the fcc phase can be predicted. These calculated results provide an effective guide for microstructure design of the new type Cu base practical materials with high strength and high electric conductivity.

Key words: Cu-Ni-Sn ternary system; phase diagram; CALPHAD method; thermodynamic calculation

Cu-Ni-Sn 系合金由于具有高强度、高导电性和良好的耐蚀性以及焊接性能, 在电子材料领域中

得到了广泛使用。特别是利用高 Ni、高 Sn 成分侧低温时出现的 fcc 相的 Spinodal 分解, 开发出高强

① 基金项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(50425101); 教育部科学技术研究重点资助项目(105100)

收稿日期: 2005-07-15; 修订日期: 2005-08-20

作者简介: 王翠萍(1963-), 女, 教授, 博士

通讯作者: 王翠萍, 教授; 电话: 0592-2180606; E-mail: wangcp@xmu.edu.cn

度、高导电性 Cu 基实用合金^[1, 2]。由于相平衡信息是 Cu-Ni-Sn 系合金组织设计的重要理论依据, 因此相关的实验研究报道较多。最近, Miettinen^[3]对 Cu-Ni-Sn 三元系的相平衡进行了热力学计算, 所采用的 Cu-Sn 二元系相图为较早的研究结果^[4], 即认为在 bcc 相区内存在着 A2/DO₃ 的二相平衡。最新研究表明, A2/DO₃ 一级相变是不存在的, 而正确的相平衡是 A2-B2-DO₃ 两个二级有序-无序相变^[5]。为了更准确地计算 Cu-Ni-Sn 三元系相图, 并为建立多元 Cu 基合金相图热力学数据库打下基础, 结合最新的 Cu-Sn 二元相图, 并考虑在 Cu-Ni-Sn 系中 bcc 相的有序-无序转变, 对该三元系的相平衡进行热力学评估是非常必要的。

本文作者采用 CALPHAD 方法(相图计算), 选择和建立合理的热力学模型, 在已有的实验数据基础上, 对 Cu-Ni-Sn 体系进行热力学优化, 完成 Cu-Ni-Sn 三元系的相平衡的热力学计算。

1 相平衡和热力学的实验信息

Cu-Ni-Sn 三元系的实验相平衡信息主要集中在富 Cu 侧的实验结果。一些研究者^[6-8]采用热分析和 Magnetothermal 方法测定了液相面。Bastow 等^[8]测定了富 Cu 侧的固相线和等温断面相图^[7-9]。目前, 文献[6, 7, 8, 10]报道的纵截面相图主要是等 Ni 成分面上的 fcc 相和液相的相平衡的实验结果。文献[2, 9, 11, 12]报道称该体系中存在 bcc 相的规则相 DO₃ 相, 但有关 DO₃ 相的相平衡实验结果还没有研究报道。另外, Cu-Ni-Sn 三元系中可能存在着几种三元化合物相, Chang^[13]、Gupta^[14]和 Villars 等^[15]在编辑的相图中给出了这些化合物相大致存在的范围。然而, 各编辑者对三元化合物相的数量和组成成分的认识不一致, 有关这些化合物相存在的成分和温度范围还没有详细的研究报道, 目前, 正确地评估这些化合物的相平衡还是比较困难的。此外, Pool 等^[16, 17]测定了 Cu-Ni-Sn 三元系在 1580 K 液相的混合焓。

2 热力学模型

2.1 液相和 fcc 相

液相和 fcc 相的吉布斯自由能采用亚正规溶体模型, 其自由能的表达式为

$$G_m^\phi = {}^0G_{Cu}^\phi(x_{Cu}) + {}^0G_{Ni}^\phi(x_{Ni}) + {}^0G_{Sn}^\phi(x_{Sn}) + RT(x_{Cu} \ln x_{Cu} + x_{Ni} \ln x_{Ni} + x_{Sn} \ln x_{Sn}) + L_{CuNi}^\phi(x_{Cu})x_{Ni} + L_{CuSn}^\phi(x_{Cu})x_{Sn} + L_{NiSn}^\phi(x_{Ni})x_{Sn} + L_{CuNiSn}^\phi(x_{Cu})x_{Ni}x_{Sn} + G_{mag}^\phi \quad (1)$$

其中 ${}^0G_i^\phi$ 为纯组元 i 在 ϕ 相中的自由能, 取自纯组元数据库 (scientific group thermo-data europe, SGTE)^[18]。 x_i 表示组元 i 在 ϕ 相中的摩尔分数; L_{ij}^ϕ 为 ϕ 相中组元 i, j 间的相互作用参数; L_{ijk}^ϕ 为三组元 i, j, k 在 ϕ 相中的相互作用参数; L_{ij}^ϕ 和 L_{ijk}^ϕ 的值与温度和浓度有关, 用 Redlich-Kister 多项式表示:

$$L_{ij}^\phi = {}^0L_{ij}^\phi + {}^1L_{ij}^\phi(x_i - x_j) + {}^2L_{ij}^\phi(x_i - x_j)^2 + {}^3L_{ij}^\phi(x_i - x_j)^3 + \dots = \sum_{n=0}^m {}^nL_{ij}^\phi(x_i - x_j)^n \quad (2)$$

$${}^nL_{ij}^\phi = {}^nA + {}^nBT + {}^nCT \ln T \quad (3)$$

$$L_{CuNiSn}^\phi = {}^0L_{CuNiSn}^\phi(x_{Cu}) + {}^1L_{CuNiSn}^\phi(x_{Ni}) + {}^2L_{CuNiSn}^\phi(x_{Sn}) \quad (4)$$

$${}^nL_{CuNiSn}^\phi = A' + B'T \quad (5)$$

式中 A, B, C 为待优化的热力学参数。

G_{mag}^ϕ 是磁性对吉布斯自由能的贡献, 计算公式如下^[19]:

$$G_{mag}^\phi = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (6)$$

式中 $f(\tau)$ 是归一化温度 $\tau (\tau = T/T_c^\phi)$ 的函数, 其中 T_c^ϕ 是磁有序的临界温度, β 是与总磁熵有关的量, 在大多数情况下, 设它等于每摩尔原子的玻尔 (bohr) 磁矩。

2.2 bcc 相

为了描述 bcc 相的有序-无序转变, 采用双亚点阵模型^[20]为 $(Cu, Ni, Sn)_{0.5}(Cu, Ni, Sn)_{0.5}$, 其吉布斯自由能表示为

$$G_m = \sum_{\substack{i, j = Cu, Ni, Sn \\ s, t = I, II}} y_i^s y_j^t {}^0G_{i:j} + 0.5RT \sum_{\substack{s, t = I, II \\ i, j = Cu, Ni, Sn}} y_i^s \ln y_i^s + {}^{ex}G_m \quad (7)$$

$${}^{ex}G_m = \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \sum_k y_i^I y_j^I y_k^{II} L_{i:j:k} + \sum_i \sum_{j(i \neq j)} \sum_k y_i^{II} y_j^{II} y_k^I L_{k:i,j} \quad (8)$$

$$L_{i:j,k} = L_{k:i,j} = \sum_{n=0}^m {}^nL_{i,j,k}(y_i - y_j)^n \quad (9)$$

(i, j, k 分别表示 Cu, Ni 和 Sn)

式中 y_i^s 表示元素 i 在亚点阵 s 中所占的摩尔分数; ${}^0G_{i:j}$ 表示 i 与 j 形成严格化学计量比化合物时

的自由能; ${}^nL_{i,j;k}$ 是当一个亚点阵由 k 原子占据时, 另一个亚点阵中 i 和 j 原子间的相互作用能, 它是温度与成分的函数, 为本研究中待优化的相互作用参数。

3 结果与讨论

Cu-Ni-Sn 三元系的三个组成二元系 Cu-Ni^[21], Ni-Sn^[22], Cu-Sn^[5] 的热力学解析结果被本研究采用。Cu-Sn 二元系相图及 A2-B2 的转变温度 T_c 的计算结果如图 1 所示。由图 1 可看出, 在 bcc 相区内存在一个二级相变, 而不是一级相变。基于实验结果评估了该三元系各相的热力学参数, 如表 1 所列。

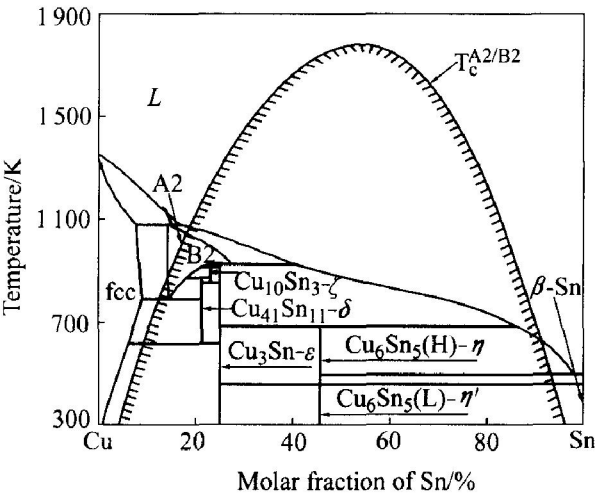


图 1 Cu-Sn 二元系的计算相图^[5]

Fig. 1 Calculated phase diagram of Cu-Sn binary system including A2/B2 order-disorder transition^[5]

图 2 所示为 Cu-Ni-Sn 三元系中液相在 1 580 K 时的混合焓的计算结果。由图 2 可看出, 计算结果与热力学性质的实验值吻合较好。图 3 所示为 3.2% Ni 和 15% Ni 的垂直断面相图的计算结果。由图 3 可看出, 液相与 fcc 相计算结果与实验值吻合较好。在 Cu-Ni-Sn 三元系中没有 A2-B2 有序-无序转变的实验信息, 因此, 不能准确评估该转变的热力学参数。

由图 3 可看出, 基于本研究评估的热力学参数可以预测 A2-B2 有序-无序转变温度及 Cu-Sn 侧其他相的相平衡。虽然 Cu-Ni-Sn 三元系中低温时出现的 fcc 相的溶解度间隙已有报道, 但由于温度低, 基于实验测定很难准确地确定其相边界。

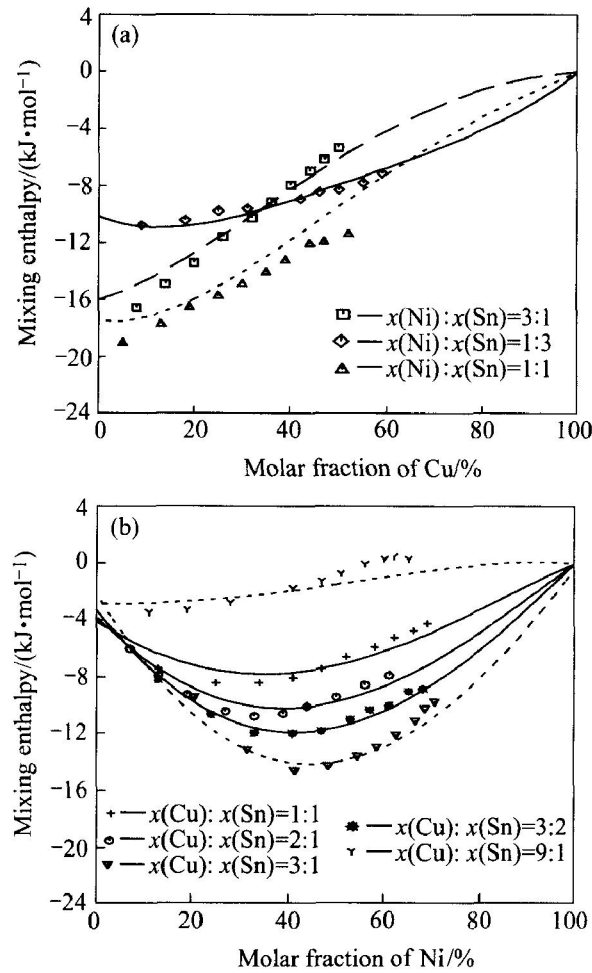


图 2 Cu-Ni-Sn 合金液相在 1 580 K 时混合焓的计算结果^[16, 17]

Fig. 2 Calculated mixing enthalpy of Cu-Ni-Sn alloy liquid phase at 1 580 K

表 1 Cu-Ni-Sn 三元系的热力学相互作用参数

Table 1 Evaluated thermodynamic parameters in Cu-Ni-Sn System

Phase	Evaluated thermodynamic parameters/(J · mol ⁻¹)
Liquid	${}^0L_{\text{CuNiSn}}^L = -120\,000 + 75T$
	${}^1L_{\text{CuNiSn}}^L = -180\,000 + 85T$
	${}^2L_{\text{CuNiSn}}^L = -180\,000 + 85T$
fcc	${}^0L_{\text{CuNiSn}}^{\text{fcc}} = -35\,000$
	${}^1L_{\text{CuNiSn}}^{\text{fcc}} = -10\,000$
	${}^2L_{\text{CuNiSn}}^{\text{fcc}} = 30\,000$
bcc	${}^0L_{\text{Cu, Ni: Sn}}^{\text{bcc}} = {}^0L_{\text{Sn: Cu, Ni}}^{\text{bcc}} = 10\,000$
	${}^0L_{\text{Cu, Sn: Ni}}^{\text{bcc}} = {}^0L_{\text{Ni: Cu, Sn}}^{\text{bcc}} = -7\,000 + 0.5T$
	${}^0L_{\text{Ni, Sn: Cu}}^{\text{bcc}} = {}^0L_{\text{Cu: Ni, Sn}}^{\text{bcc}} = 5\,000 + 2T$

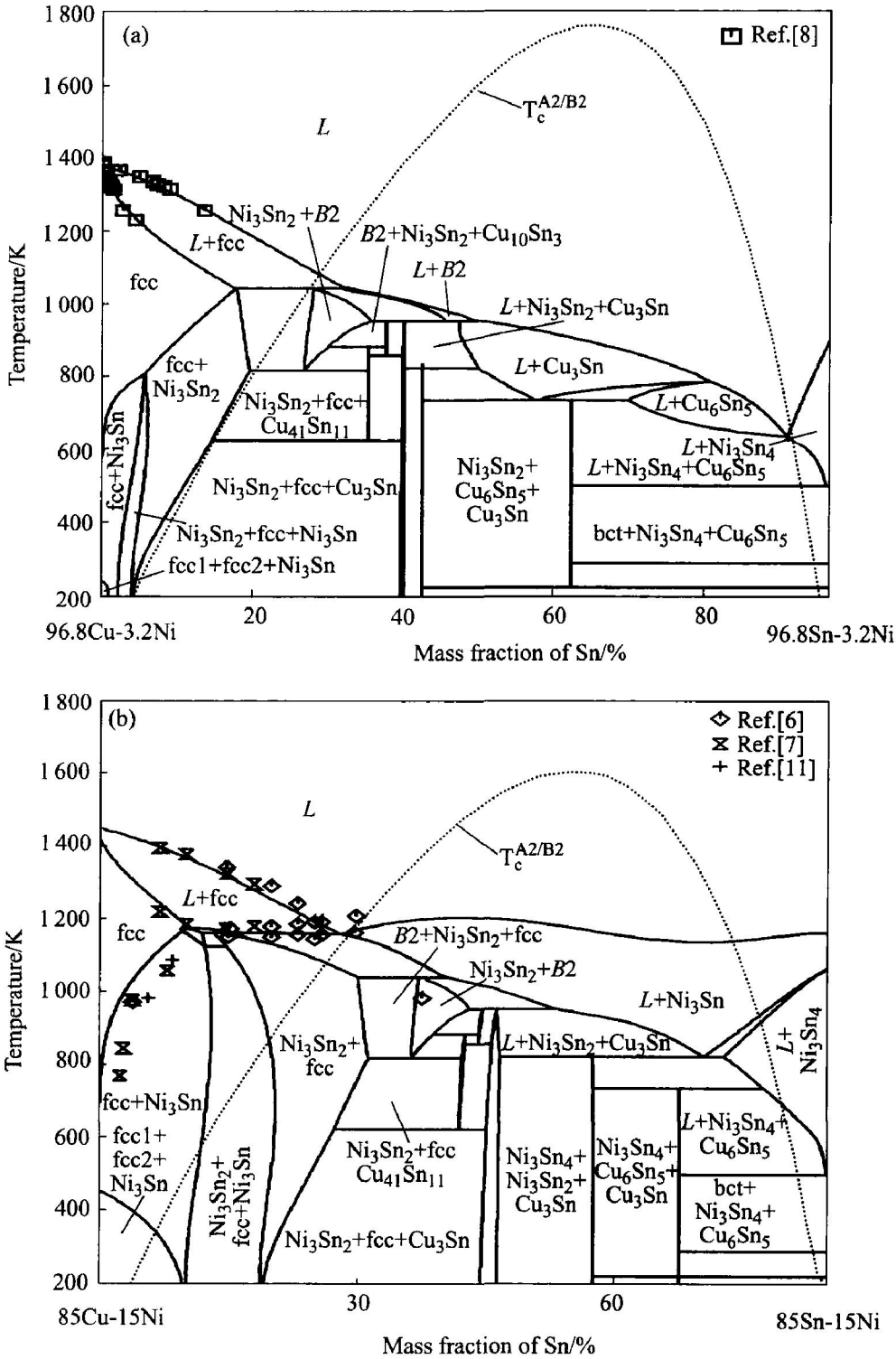


图 3 Cu-Ni-Sn 三元系垂直断面的相图

Fig. 3 Phase diagrams of vertical section for Cu-Ni-Sn ternary system including A2/B2 order-disorder transition
(a) -3.2% Ni; (b) -15% Ni

基于本研究评估的热力学参数, 可以很容易地计算出 fcc 相的溶解度间隙, 其计算结果如图 4 所示。由图 4 可看出, 随着 Sn 添加量的增加, fcc 相的溶解度间隙的温度表示出有明显的上升。

代表性实用合金 Cu-9Ni-2.3Sn(质量分数, %) 的相分数与温度的关系的计算结果如图 5 所示。由图 5 可看出, 随着温度的降低, Ni₃Sn 化合物相开始析出, 在更低的温度条件下, 将出现 fcc 相的溶

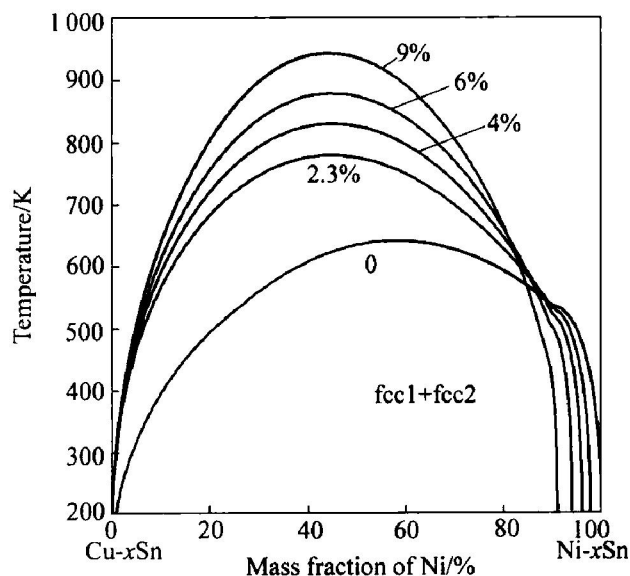


图 4 Cu-Ni-Sn 系中不同 Sn 含量 fcc 相溶解度间隙的计算结果

Fig. 4 Calculated results of miscibility gaps for fcc phase with different Sn contents in Cu-Ni-Sn system

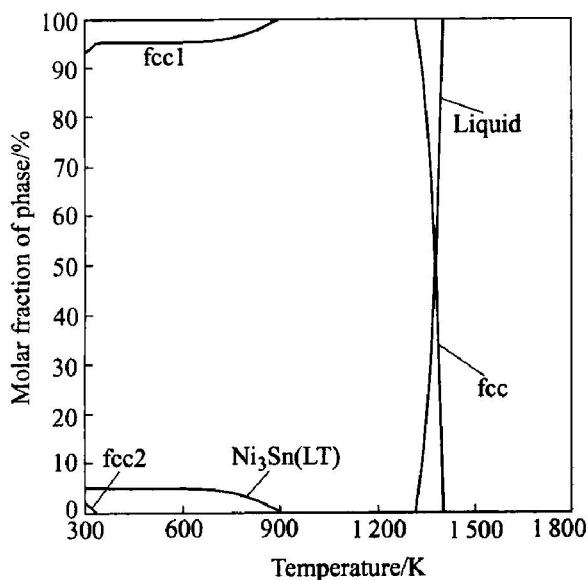


图 5 Cu-9Ni-2.3Sn 合金相分数的计算结果

Fig. 5 Calculated results of phase molar fraction for Cu-9Ni-2.3Sn alloy

解度间隙, 这些信息对析出强化型合金的组织设计有着重要的参考价值。

4 结论

基于 Cu-Ni-Sn 三元系相平衡和热力学的实验信息, 考虑了该体系中 bcc 相的 A2-B2 有序-无序

相变, 利用 CALPHAD 方法, 评估了 Cu-Ni-Sn 三元系各相热力学参数, 计算的富 Cu 侧的相图和热力学性质与实验数据较一致。通过该计算, 可以预测 Cu-Ni-Sn 三元系中存在的 A2-B2 有序-无序转变和 fcc 相的溶解度间隙, 这些计算相图信息为利用析出强化以及 Spinodal 分解开发高强度和高导电性的新型 Cu 基合金的组织设计提供了重要的理论依据。

REFERENCES

- [1] Plewes J T. High-strength Cu-Ni-Sn alloys by thermo-mechanical processing[J]. Metallurgical Transactions A, 1975, 6A: 537-544.
- [2] Zhao J C, Notis M R. Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in a Cu-15Ni-8Sn alloys[J]. Acta Mater, 1998, 46 (12): 4203-4218.
- [3] Miettinen J. Thermodynamic description of the Cu-Ni-Sn system at the Cu-Ni side[J]. Calphad, 2003, 27: 309-318.
- [4] Saunders N, Miodownik A P. Phase Diagram of Binary Copper Alloys[M]. Ohio, USA: ASM International, Materials Park, 1994. 412-418.
- [5] Liu X J, Wang C P, Ohnuma I, et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu-Sn and Cu-Sn-Mn systems[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2004, 35A: 1641-1654.
- [6] Veszelska J. Investigation of the equilibrium condition in further alloyed bronzes[J]. Mitt Berg U Hutt Abt K Ung Hochschule Berg U Forstwesen, Sopron, 1932, 4: 163-165.
- [7] Eash J T, Byonne N J, Upthegrove C. The copper-rich alloys of the copper-nickel-tin system[J]. Trans AIME, 1933, 104: 221-249.
- [8] Bastow B D, Kirkwood D H. Solid / liquid equilibrium in the copper-nickel-tin system determined by micro-probe analysis[J]. Journal of the Institute of Metals, London, 1971, 99: 277-283.
- [9] Watanabe Y, Murakami Y, Kachi S. Martensitic and massive transformations and phase diagram in $Ni_{3-x}M_xSn$ ($M = Cu, Mn$) alloys[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1981, 45: 551-558.
- [10] Wise E M. Alpha phase boundary of the copper nickel tin system[J]. Trans AIME, 1928, 78: 503-517.
- [11] Lee P J S, Mukherjee K, Inal O T, et al. Phase transformations in $(Ni, Cu)_3Sn$ alloys[J]. Mater Sci

- Eng A, 1989, A117: 167 - 173.
- [12] Miki M, Ogino Y. Effect of the addition of B and P on the cellular precipitation in Ni-Sn and Cu-Ni-Sn alloys[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1983, 47(1): 983 - 990.
- [13] Chang Y A. Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Ternary Copper-Metal System [M]. Wisconsin, USA: Int Copper Research Association, 1979. 604 - 609.
- [14] Gupta K P. The Cu-Ni-Sn System [M]. Phase Diagrams of Ternary Nickel Alloys, Indian Institute of Metals, Calcutta, India, 1990. 195 - 218.
- [15] Villars P, Prince A, Okamoto H. Handbook of ternary Alloy Phase Diagrams [M]. Ohio, USA: ASM International, Materials Park, 1995. 9818 - 9837.
- [16] Pool M J, Arpshoten I, Predel B, et al. Calculation and analysis of the mixing enthalpies in liquid Cu-Ni-Sn alloys using various models [J]. Z Metallkd, 1979, 70: 726 - 731.
- [17] Pool M J, Arpshoten I, Predel B, et al. Determination of mixing enthalpies of liquid alloys in the Cu-Ni-Sn ternary system using a SETARAM high temperature calorimeter [J]. Z Metallkd, 1979, 70: 656 - 659.
- [18] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements [J]. Calphad, 1991, 15: 317 - 425.
- [19] Hillert M, Staffansson L I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts [J]. Acta Chem Scand, 1970, 24: 3618 - 3626.
- [20] Hillert M, Jarl M. A model for alloying effects in ferromagnetic metals [J]. Calphad, 1978, 2: 227 - 238.
- [21] Mey S AN. Thermodynamic re-evaluation of the Cu-Ni system [J]. Calphad, 1992, 16: 255 - 260.
- [22] Ghosh G. Thermodynamic modeling of the nickel-lead-tin system [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, A30: 1481 - 1494.

(编辑 李艳红)