

学校编码: 10384
学号: 19320051301956

分类号: _____ 密级: _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

**Cu-(Co, Cr) 基三元合金相平衡的
实验研究及热力学计算**

**Experimental Investigation and Thermodynamic
Calculation of Phase Equilibria in the Cu-(Co, Cr) Based
Ternary Alloys**

蒋智鹏

指导教师姓名: 刘兴军 教授
专业名称: 材 料 学
论文提交日期: 2008 年 12 月
论文答辩时间: 2008 年 月
学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2008 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论.....	1
1.1 Cu 和 Cu 合金的性能特点及其应用.....	1
1.1.1 Cu 的性能特点.....	1
1.1.2 Cu 和 Cu 合金的应用.....	3
1.2 Cu-Co 基合金的性能特点及其应用.....	6
1.3 Cu-Cr 基合金的性能特点及其应用.....	7
1.4 相图与新材料开发.....	7
1.4.1 相图及其测定方法.....	7
1.4.2 相图计算方法.....	9
1.4.2.1 相图计算的原理.....	9
1.4.2.2 相图计算的步骤.....	11
1.4.2.3 相图计算的优点.....	12
1.4.3 相图与材料设计.....	13
1.5 本论文的研究目的和内容.....	14
第二章 Cu-Co-X (X: Cr, Mo, Nb, Si, V, W) 三元系相平衡的实验研究.....	18
2.1 实验方法.....	18
2.1.1 合金样品的制备.....	18
2.1.2 热处理方法.....	18
2.1.3 显微组织观察.....	19
2.1.4 成分分析.....	19
2.1.5 X-ray 结构分析.....	19
2.2 Cu-Co-Cr 三元系相平衡的实验研究.....	22
2.2.1 Cu-Co-Cr 三元系相平衡的研究现状.....	22
2.2.1.1 基础二元系.....	22
2.2.1.2 Cu-Co-Cr 三元系.....	22

2.2.2 Cu-Co-Cr 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	22
2.3 Cu-Co-Mo 三元系相平衡的实验研究.....	29
2.3.1 Cu-Co-Mo 三元系相平衡的研究现状.....	29
2.3.1.1 基础二元系.....	29
2.3.1.2 Cu-Co-Mo 三元系.....	29
2.3.2 Cu-Co-Mo 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	29
2.4 Cu-Co-Nb 三元系相平衡的实验研究.....	37
2.4.1 Cu-Co-Nb 三元系相平衡的研究现状.....	37
2.4.1.1 基础二元系.....	37
2.4.1.2 Cu-Co-Nb 三元系.....	37
2.4.2 Cu-Co-Nb 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	37
2.5 Cu-Co-Si 三元系相平衡的实验研究.....	45
2.5.1 Cu-Co-Si 三元系相平衡的研究现状.....	45
2.5.1.1 基础二元系.....	45
2.5.1.2 Cu-Co-Si 三元系.....	45
2.5.2 Cu-Co-Si 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	45
2.6 Cu-Co-V 三元系相平衡的实验研究.....	53
2.6.1 Cu-Co-V 三元系相平衡的研究现状.....	53
2.6.1.1 基础二元系.....	53
2.6.1.2 Cu-Co-V 三元系.....	53
2.6.2 Cu-Co-V 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	53
2.7 Cu-Co-W 三元系相平衡的实验研究.....	61
2.7.1 Cu-Co-W 三元系相平衡的研究现状.....	61
2.7.1.1 基础二元系.....	61
2.7.1.2 Cu-Co-W 三元系.....	61
2.7.2 Cu-Co-W 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	61
2.8 小结.....	62
第三章 Cu-Cr-X (X: Nb, Si, Ta, V) 三元系相平衡的实验研究.....	69

3.1 实验方法	69
3.1.1 合金样品的制备.....	69
3.1.2 热处理方法.....	69
3.1.3 显微组织观察.....	69
3.1.4 成分分析.....	70
3.1.5 X-ray 结构分析.....	70
3.2 Cu-Cr-Nb 三元系相平衡的实验研究	73
3.2.1 Cu-Cr-Nb 三元系相平衡的研究现状.....	73
3.2.1.1 基础二元系.....	73
3.2.1.2 Cu-Cr-Nb 三元系.....	73
3.2.2 Cu-Cr-Nb 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	73
3.3 Cu-Cr-Si 三元系相平衡的实验研究	87
3.3.1 Cu-Cr-Si 三元系相平衡的研究现状.....	87
3.3.1.1 基础二元系.....	87
3.3.1.2 Cu-Cr-Si 三元系.....	87
3.3.2 Cu-Cr-Si 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	87
3.4 Cu-Cr-Ta 三元系相平衡的实验研究	95
3.4.1 Cu-Cr-Ta 三元系相平衡的研究现状.....	95
3.4.1.1 基础二元系.....	95
3.4.1.2 Cu-Cr-Ta 三元系.....	95
3.4.2 Cu-Cr-Ta 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	95
3.5 Cu-Cr-V 三元系相平衡的实验研究	102
3.5.1 Cu-Cr-V 三元系相平衡的研究现状.....	102
3.5.1.1 基础二元系.....	102
3.5.1.2 Cu-Cr-V 三元系.....	102
3.5.2 Cu-Cr-V 三元系相平衡的实验结果与讨论.....	102
3.6 小结	103
第四章 Cu-Co-Cr 和 Cu-Cr-Nb 三元系相平衡的热力学计算	109
4.1 本研究中采用的热力学模型	109
4.2 Cu-Co-Cr 三元系相平衡的热力学优化与计算	111

4.2.1 热力学优化与计算过程.....	111
4.2.2 计算结果与讨论.....	111
4.3 Cu-Cr-Nb 三元系相平衡的热力学优化与计算.....	124
4.3.1 热力学优化与计算过程.....	124
4.3.2 计算结果与讨论.....	124
4.4 小结.....	125
第五章 合金元素对 Cu-Co 基和 Cu-Cr 基合金中液相两相分离及凝固组织形态的影响.....	135
5.1 引言.....	135
5.2 实验方法.....	135
5.3 合金元素对 Cu-Co 基和 Cu-Cr 基合金凝固组织形态的影响.....	135
5.3.1 合金元素以及添加量对 Cu-Co 基合金凝固组织形态的影响.....	135
5.3.2 合金元素以及添加量对 Cu-Cr 基合金凝固组织形态的影响.....	136
5.4 添加元素以及添加量与液相两相分离的关系.....	136
5.5 小结.....	138
第六章 结论.....	149
参考文献.....	150
致谢.....	156
攻读硕士学位期间发表论文.....	157

CONTENTS

Abstract (Chinese)	I
Abstract	II
CHAPTER 1 Introduction	1
1.1 Characters and applications of Cu and Cu alloys	1
1.1.1 Characters of Cu property.....	1
1.1.2 Applications of Cu and Cu alloys.....	3
1.2 Characters and applications of Cu-Co based alloys	6
1.3 Characters and applications of Cu-Cr based alloys	7
1.4 Phase diagram and development of new materials	7
1.4.1 Phase diagram and its determination method.....	7
1.4.2 CALPHAD method.....	9
1.4.2.1 The principle of CALPHAD method.....	9
1.4.2.2 The process of CALPHAD method.....	11
1.4.2.3 The advantages of CALPHAD method.....	12
1.4.3 Phase diagram and material design.....	13
1.5 Major purpose and content of this work	14
CHAPTER 2 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Co-X (X: Cr, Mo, Nb, Si, V, W) ternary systems	18
2.1 Experimental method	18
2.1.1 The preparation of alloy samples.....	18
2.1.2 Heat treatment method.....	18
2.1.3 Observation of microstructures.....	19
2.1.4 Determination of alloy composition.....	19
2.1.5 Analyzation of structures by XRD.....	19
2.2 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Co-Cr ternary system	22

2.2.1 Research progress of phase equilibria.	22
2.2.1.1 Basic binary systems.	22
2.2.1.2 Cu-Co-Cr ternary system.	22
2.2.2 Experimental results and discussion.	22
2.3 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Co-Mo ternary system.	29
2.3.1 Research progress of phase equilibria.	29
2.3.1.1 Basic binary systems.	29
2.3.1.2 Cu-Co-Mo ternary system.	29
2.3.2 Experimental results and discussion.	29
2.4 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Co-Nb ternary system.	37
2.4.1 Research progress of phase equilibria.	37
2.4.1.1 Basic binary systems.	37
2.4.1.2 Cu-Co-Nb ternary system.	37
2.4.2 Experimental results and discussion.	37
2.5 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Co-Si ternary system.	45
2.5.1 Research progress of phase equilibria.	45
2.5.1.1 Basic binary systems.	45
2.5.1.2 Cu-Co-Si ternary system.	45
2.5.2 Experimental results and discussion.	45
2.6 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Co-V ternary system.	53
2.6.1 Research progress of phase equilibria.	53
2.6.1.1 Basic binary systems.	53
2.6.1.2 Cu-Co-V ternary system.	53
2.6.2 Experimental results and discussion.	53
2.7 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Co-W ternary system.	53

system	61
2.7.1 Research progress of phase equilibria.....	61
2.7.1.1 Basic binary systems.....	61
2.7.1.2 Cu-Co-W ternary system.....	61
2.7.2 Experimental results and discussion.....	61
2.8 Conclusions	62
CHAPTER 3 Experimental investigation of phase equilibria in the	
Cu-Cr-X (X: Nb, Si, Ta, V) ternary systems	69
3.1 Experimental method	69
3.1.1 The preparation of alloy samples.....	69
3.1.2 Heat treatment method.....	69
3.1.3 Observation of microstructures.....	69
3.1.4 Determination of alloy composition.....	70
3.1.5 Analyzation of structures by XRD.....	70
3.2 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Cr-Nb ternary	
system	73
3.2.1 Research progress of phase equilibria.....	73
3.2.1.1 Basic binary systems.....	73
3.2.1.2 Cu-Cr-Nb ternary system.....	73
3.2.2 Experimental results and discussion.....	73
3.3 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Cr-Si ternary	
system	87
3.3.1 Research progress of phase equilibria.....	87
3.3.1.1 Basic binary systems.....	87
3.3.1.2 Cu-Cr-Si ternary system.....	87
3.3.2 Experimental results and discussion.....	87
3.4 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Cr-Ta ternary	
system	95
3.4.1 Research progress of phase equilibria.....	95

3.4.1.1 Basic binary systems.	95
3.4.1.2 Cu-Cr-Ta ternary system.	95
3.4.2 Experimental results and discussion.	95
3.5 Experimental investigation of phase equilibria in the Cu-Cr-V ternary system.	102
3.5.1 Research progress of phase equilibria.	102
3.5.1.1 Basic binary systems.	102
3.5.1.2 Cu-Cr-V ternary system.	102
3.5.2 Experimental results and discussion.	102
3.6 Conclusions.	103
CHAPTER 4 Thermodynamic calculation of the Cu-Co-Cr and Cu-Cr-Nb ternary systems.	109
4.1 Thermodynamic models used in this work.	109
4.2 Thermodynamic calculation of the Cu-Co-Cr ternary system.	111
4.2.1 Optimization procedure.	111
4.2.2 Results and discussion.	111
4.3 Thermodynamic calculation of the Cu-Cr-Nb ternary system.	124
4.3.1 Optimization procedure.	124
4.3.2 Results and discussion.	124
4.4 Conclusions.	125
CHAPTER 5 The effects of alloying elements and addition quantity on the miscibility gap of the liquid phase and solidified morphology in the Cu-Co and Cu-Cr based alloys.	135
5.1 Introduction.	135
5.2 Experimental method.	135
5.3 The effect of alloying elements on the solidified morphology in the Cu-Co and Cu-Cr based alloys.	135
5.3.1 The effect on the Cu-Co based alloys.	135

5.3.2 The effect on the Cu-Cr based alloys.	136
5.4 The relationship between the alloying elements and addition quantity and the miscibility gap of the liquid phase.	136
5.5 Conclusions.	138
CHAPTER 6 Conclusions.	149
References.	150
Acknowledgements.	156
Publications.	157

摘要

随着微电子工业的迅速发展，对高性能铜合金提出了越来越高的要求。Cu-Co 基和 Cu-Cr 基合金具有高强度高导电率，是潜在的高性能铜合金。为了更有效地改进合金性能和优化合金成分，有必要掌握 Cu-Co 基和 Cu-Cr 基合金相图等基础理论信息。

本论文通过实验测定和热力学计算两种途径研究了 Cu-Co-X (X: Cr, Mo, Nb, Si, V, W) 和 Cu-Cr-X (X: Nb, Si, Ta, V) 各三元系的相平衡。其主要研究工作如下：

(1) 实验测定了 Cu-Co-X (X: Cr, Mo, Nb, Si, V, W) 三元系 Cu-Co 侧在 800℃、900℃、1000℃、1100℃时的相平衡。

(2) 实验测定了 Cu-Cr-X (X: Nb, Si, Ta, V) 三元系 Cu-Cr 侧在 800℃、900℃、1000℃、1100℃时的相平衡，以及 Cu-Cr-Nb 三元系在 1100℃、1200℃、1300℃全成分范围内的相平衡。

(3) 利用实验测定的结果和文献报道的实验信息，结合文献已报道的 Cu-Co、Cu-Cr、Co-Cr、Cu-Nb 和 Cr-Nb 五个二元系相图的优化结果，对 Cu-Co-Cr 和 Cu-Cr-Nb 两个三元系的相平衡进行了热力学优化与计算。

(4) 研究合金元素对 Cu-Co 基和 Cu-Cr 基合金中液相两相分离及凝固组织形态的影响，并通过热力学计算对其机理进行解释。

本论文的研究结果为建立多元铜基合金的热力学数据库奠定了基础，为高性能铜基合金的材料设计提供了重要的理论指导。

关键词： Cu-Co 基合金； Cu-Cr 基合金； CALPHAD； 相图

Abstract

With the rapid development of the micro-electronics industry, the demand for the high performance copper alloy is much more exigent. Cu-Co and Cu-Cr based alloys with high intensity and conductivity are considered as the potential high performance copper alloy. In order to improve the alloy properties and optimize alloy compositions, it is necessary to obtain the phase diagrams and other basic theory information in the Cu-Co and Cu-Cr based alloys.

In this paper, experimental determination and thermodynamic assessments on the phase equilibria of the Cu-Co-X (X: Cr, Mo, Nb, Si, V, W) and Cu-Cr-X (X: Nb, Si, Ta, V) ternary systems were carried out. Major research contents are listed as follows:

(1) The phase equilibria on the Cu-Co side in the Cu-Co-X (X: Cr, Mo, Nb, Si, V, W) ternary systems at 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C have been experimentally determined.

(2) The phase equilibria on the Cu-Cr side in the Cu-Cr-X (X: Nb, Si, Ta, V) ternary systems at 800°C, 900°C, 1000°C and 1100°C have been experimentally determined, and the phase equilibria in the Cu-Cr-Nb ternary system at 1100°C, 1200°C and 1300°C have been experimentally determined.

(3) On the basis of experimental data obtained by this work and previous reports, the phase equilibria of the Cu-Co-Cr and Cu-Cr-Nb ternary systems have been calculated and optimized. The calculated results are in good agreements with the experimental data.

(4) The effects of alloying elements and addition quantity on the miscibility gap of the liquid phase and solidified morphology in the Cu-Co and Cu-Cr based alloys are investigated, and the reason for the difference of the solidified morphology is explained by thermodynamic calculation.

The obtained results of each system in this work can be applied to establish the thermodynamic database of Cu based alloys. In addition, the results in this work can provide important theoretical guidance on designing high performance Cu based

alloys.

Keywords: Cu-Co based alloys; Cu-Cr based alloys; CALPHAD; Phase diagram

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 Cu 和 Cu 合金的性能特点及其应用

1.1.1 Cu 的性能特点

(1) 铜的物理性质

金属铜 (Copper), 化学符号 Cu, 原子序数 29, 元素原子量为 63.54, 属周期表第 IB 族, 密度 8.96 g/cm^3 , 熔点 1084.88°C , 沸点 2567°C , 晶体结构为面心立方, 呈紫红色光泽的金属。铜具有许多可贵的物理特性。铜与金和银在元素周期表中同属一族, 因而具有与贵金属相似的优异物理性能, 铜的导电性和导热性除略逊于银外, 是所有金属中最好的。由于银比较昂贵, 因而铜是被广泛应用的最佳导电体和导热体。铜的主要物理性质如表 1.1 所示^[1]。

表 1.1 Cu 的主要物理性质

Table 1.1 Chief Physical Properties of Unalloyed Copper

名称	数值	名称	数值
原子序数	29	线膨胀系数 / $\mu\text{m} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	
原子量	63.54	293 K	16.7
原子半径 / nm	0.1275	600 K	18.9
最小原子间距 / nm	0.2551	1200 K	24.8
晶体结构	面心立方	热导率(27°C) / $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	398
晶格常数 / nm	0.361509	电导率 / %IACS	103.06
密度(20°C) / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	8.96	电阻率 / $\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$	0.017241
熔点 / $^\circ\text{C}$	1084.88	磁化率(18°C) / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	-1.08×10^{-6}
沸点 / $^\circ\text{C}$	2567	离子半径 / nm	0.096 (Cu^+)
熔化潜热 / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	204.9	共价半径 / nm	0.138
汽化潜热 / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	4800	元素负电性	2.43
比热容(25°C) / $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	0.3843	第一电离能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	745
黏度(1145°C) / $\text{Pa} \cdot \text{s}$	0.0341	第二电离能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1950

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库