DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.4040

定向凝固 Cu–50%Sn 包晶合金显微组织演变

彭　鹏[1,2],刘　林[2],喻杨新[1],甘　露[1],杨文超[2],徐远丽[1]
(1. 兰州大学 材料与能源学院,甘肃 兰州 730000; 2. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072)

摘　要:随着科学技术的进步,越来越多的包晶合金因其优良性能广泛应用于工业生产领域,比如 Fe-Cr-Ni、Ti-Al、Nd-Fe-B 合金以及应用于电子封装领域的 Cu-Sn 合金等。随着电子信息产业向微型化和多功能化方向发展,对集成电路的机械、电子和热性能提出了更高的要求。本文以 Cu-50%Sn(原子分数)包晶合金($L+Cu_3Sn\rightarrow Cu_6Sn_5$)作为研究对象,通过布里奇曼定向凝固法,在显微镜下对组织进行观察和测量,研究淬火固液界面的凝固组织随凝固条件改变而产生的变化。生长距离、温度梯度一定时,随着生长速度的增大,初生相 Cu_3Sn 经历了胞状→胞/枝状→枝晶状组织转变,Cu_3Sn 相的尺寸与间距均随生长速度的增大而减小;生长速度、生长距离一定时,随着温度梯度的增大,初生相 Cu_3Sn 相由块状与枝晶状转变为胞状组织;生长速度、温度梯度一定时,随着生长距离的增大,初生相 Cu_3Sn 由块状与胞/枝状转变为胞状组织,且 Cu_3Sn 相尺寸发生小幅细化。基于上述实验结果,绘制了关于生长速度、温度梯度及生长距离条件下的显微组织选择图,进一步阐明了凝固条件的改变对 Cu-50%Sn(原子分数)包晶合金显微组织的影响。

关键词:定向凝固;包晶合金;凝固组织;金属间化合物
中图分类号: TG111.4　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)06-0532-11

Microstructure Evolution of Directionally Solidified Cu–50%Sn Peritectic Alloy

PENG Peng[1,2], LIU Lin[2], YU Yangxin[1], GAN Lu[1], YANG Wenchao[2], XU Yuanli[1]
(1. School of Materials & Energy, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: With the progress of science and technology, an increasing number of peritectic alloys, such as Fe-Cr-Ni, Ti-Al, and Nd-Fe-B alloys and Cu-Sn alloys for eletronic packaging, are being widely used in industrial production fields because of their excellent properties. With the development of the electronic information industry towards miniaturization and multifunctionality, higher requirements are put forward for the mechanical, electronic and thermal properties of integrated circuits. In this paper, Cu-50 at. %Sn peritectic alloy ($L+Cu_3Sn\rightarrow Cu_6Sn_5$) was used as the research object. The Bridgman directional solidification method was used to observe and measure the microstructure under a microscope. When the growth distance and temperature gradient are constant, with increasing growth rate, the primary phase Cu_3Sn undergoes a transformation from a cellular → cellular/dendritic → dendritic structure, and the size and spacing of the Cu_3Sn phase decrease. When the growth rate and growth distance are constant, the primary phase Cu_3Sn changes from a block and dendrite to a cellular structure with increasing temperature gradient. When the growth rate and temperature gradient are constant, with increasing growth distance, the primary phase Cu_3Sn changes from block and cell/dendritic to cellular structure, and the size of the Cu_3Sn phase is slightly refined. Based on the above experimental results, a diagram of the microstructure under different growth rates, temperature gradients and growth distances was drawn, and the influence of the solidification conditions on the microstructure of the Cu-50 at. %Sn peritectic alloy are further clarified.

Key words: directional solidification; peritectic alloy; solidification microstructure; intermetallic compound

定向凝固技术是一种用于制备具有特定取向柱状晶或单晶金属材料的凝固技术,通过在特定方向上施加温度梯度来实现[1]。定向凝固技术能够实现对生长速度、温度梯度及生长距离的控制[2],其作为

收稿日期:2024-03-02
基金项目:甘肃省科技重大专项(22ZD6GB019);凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202204)
作者简介:彭　鹏,1985 年生,博士,教授. 主要从事凝固科学与技术研究方面的工作. Email: pengp@lzu.edu.cn
通讯作者:刘　林,1956 年生,博士,教授. 主要从事高温合金等先进金属结构材料研究方面的工作. Email: linliu@nwpu.edu.cn
引用格式:彭鹏,刘林,喻杨新,甘露,杨文超,徐远丽. 定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金显微组织演变[J]. 铸造技术,2024, 45(6): 532-542.
PENG P, LIU L, YU Y X, GAN L, YANG W C, XU Y L. Microstructure evolution of directionally solidified Cu-50%Sn peritectic alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(6): 532-542.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

一种重要的加工技术,广泛应用于航空发动机涡轮叶片的生产[3-4],定向凝固技术还可以定量控制凝固参数,以便提高对合金凝固过程中的微观组织演变以及凝固理论进行系统研究[5]。

包晶反应是指在一定温度和压力条件下,初生相与液相发生反应生成新固相的过程,新固相即为包晶相[6-8]。而包晶合金则是一种凝固过程中能够发生包晶反应的合金,该合金中包晶相在初生相的表面形核生长[9-11]。许多发生包晶反应的包晶体系[12-14]:液相+初生相 α→包晶相 β,都已经被证实。随着对包晶反应过程的不断研究,人们对包晶反应机理的认识也愈加深入[15]。

在包晶合金定向凝固过程中,生长速度、温度梯度及生长距离是影响凝固组织演变的重要凝固条件,根据凝固条件的不同从而可以形成不同的显微组织。例如在常用的定向凝固过程中[16-18],具有一定凝固区间的合金会形成固、液两相同时存在的糊状区[19-20],在糊状区中则可能会形成雀斑等缺陷从而对显微组织产生影响[21],对于确定成分的合金进行定向凝固时,不仅需要准确控制凝固条件,更需要探究各条件与凝固组织之间的相互关联。只有深入了解各凝固条件与凝固组织之间的关系,才能够通过准确的凝固条件控制来达到最终凝固组织的调控目的。

Cu-Sn 包晶合金以其经济、清洁、可靠等优点应用于电子封装行业,被认为是最有前景的无铅焊料之一。钎焊过程中,Sn 基焊料与 Cu 焊盘回流后发生界面反应生成 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 两种界面化合物,由此形成焊点。研究发现,焊接凝固过程中金属间化合物的形成是影响焊接性能的重要因素。因此,针对 Cu-Sn 包晶合金及其金属间化合物展开深入研究,在探索新材料和开发新应用方面具有重要意义。近年来,学者们对包晶合金的凝固进行了大量研究,但主要聚焦于包晶相为高固溶度固溶体相的包晶合金体系,而对于含有低固溶度或无固溶度金属间化合物相的包晶合金体系的研究还比较匮乏。本文借助定向凝固技术,研究了具有较低固溶度金属间化合物相 Cu_3Sn 与 Cu_6Sn_5 的 Cu-50%Sn(原子分数,下同)包晶合金在不同生长速度、温度梯度及生长距离下的组织演化规律,并建立凝固条件与凝固组织之间的关系。

1　实验材料与方法

实验采用真空感应熔炼炉制备 Cu-50%Sn(原子分数)包晶合金,熔炼所用的原材料为 Cu和 Sn,并且纯度均达到 99.9%。铸锭熔炼 4 次以保证合金成分均匀,铸锭直径为 120 mm,高为 140 mm。采用线切割机从铸锭中切取直径为 7 mm,高 140 mm 的试样进行实验。通过 Bridgman 定向凝固炉进行定向凝固实验,该装置由炉体、抽拉系统、加热系统、冷却系统以及真空系统组成,其示意图如图 1 所示。

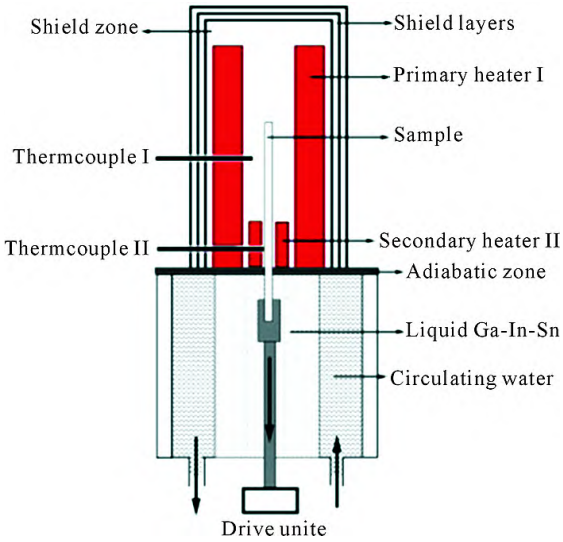

图 1　Bridgman 定向凝固炉示意图

Fig.1　Diagram of the Bridgman directional solidification furnace

定向凝固开始前对试样表面进行打磨以去除表面氧化皮及杂质,之后使用酒精对试样进行超声清洗。将试样置于氧化铝坩埚中,使其下部没入 Ga-In-Sn 冷却液表面 10 mm。为确保样品全部熔化和溶质场均匀,将炉体升温至不同实验所需的预设温度并保温 30 min。为了分析不同凝固条件下 Cu-Sn 包晶合金显微组织的变化规律,将生长速度、生长距离和温度梯度作为单一条件变量进行定向凝固实验,观察定向凝固后样品的微观组织,具体参数分别示于表 1~3。在达到预设生长距离后快速淬火,以获得不同凝固条件下的固液界面。

表1　不同生长速度下的定向凝固实验制度

Tab.1 Directional solidification experimental system at different growth rates

Growth rate, V/(μm·s^{-1})	Growth distance, L/mm	Temperature gradient, G/(℃·mm^{-1})	Holding temperature/℃
1	30	26	1 000
5	30	26	1 000
10	30	26	1 000
20	30	26	1 000
40	30	26	1 000
100	30	26	1 000
200	30	26	1 000

将经过打磨、抛光后的样品放入配备能谱分析仪(EDS)的 Apreo-s 热场发射扫描电子显微镜(SEM)

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表 2 不同生长距离下的定向凝固实验制度
Tab.2 Directional solidification experimental system under different growth distances

Growth rate /(μm·s^{-1})	Growth distance /mm	Temperature gradient/(℃·mm^{-1})	Holding temperature/℃
1	20	26	1 000
1	28	26	1 000
1	35	26	1 000
1	40	26	1 000
5	20	42	1 300
5	30	42	1 300
5	40	42	1 300
5	60	42	1 300

表 3 不同温度梯度下的定向凝固实验制度
Tab.3 Directional solidification experimental system under different temperature gradients

Growth rate /(μm·s^{-1})	Growth distance/mm	Temperature gradient/(℃·mm^{-1})	Holding temperature/℃
1	20	26.0	1 000
1	20	33.0	1 100
1	20	37.8	1 200
1	20	42.0	1 300
5	40	26.0	1 000
5	40	33.0	1 100
5	40	37.8	1 200
5	40	42.0	1 300

中进行分析，以观察合金的微观组织。在测量时，选择二次电子模式(SE)，并设置电压为 25 kV，电流为 0.4 nA。相成分通过 EDS 进行测量，每一个相内至少选取五个点测量以避免误差的产生。

使用 Rigaku D/MAX-2400X 射线衍射仪(XRD)对铸态试样、定向凝固试样和静置热稳定试样进行测试，并将测试结果与 EDS 分析结果相比对。X 射线源为加速电压 40 kV 的铜(Kα)辐射(λ=0.154 056 nm)，扫描范围为 20°~90°，扫描速率为 4 (°)/min。使用 jade6.5 对 XRD 测试结果进行分析和标定，以识别 XRD 物相。

采用差示扫描量热仪(DSC, TGA/SDTA851)分析 Cu-50%Sn 包晶合金的凝固路径。样品直径为 2 mm，高为 1.5 mm。用砂纸去除样品表面氧化皮后，对样品进行超声清洗并吹干。将样品装入 Al_2O_3 坩埚内后在氩气保护下，升温速率为 5 ℃/min，加热温度设置为 1 000 ℃的条件下进行实验。

2 实验结果及讨论

2.1 铸态 Cu–50%Sn 包晶合金显微组织与相组成

Cu-50%Sn 包晶合金在冷却过程中，温度降至 625 ℃以下时，初生相 ε-Cu_3Sn 从液相中析出，随着冷却的继续，Cu_3Sn 相数量逐渐增多。当温度降至包晶反应温度 415 ℃时，初生相 Cu_3Sn 与液相发生包晶反应生成包晶相 Cu_6Sn_5，伴随着包晶转变和直接从液相中析出的过程。随着凝固的进行，温度降低至共晶温度 227 ℃时，将发生共晶反应，形成共晶体。Cu-50%Sn 包晶合金的 DSC 加热曲线展示于图 2，可以看到三个明显的吸热峰，分别对应于上述共晶反应、包晶反应及匀晶反应。通过研究平衡凝固条件下的 Cu-50%Sn 包晶合金发现在温度降至室温时会形成初生相 Cu_3Sn、包晶相 Cu_6Sn_5 和共晶体的结构组织。

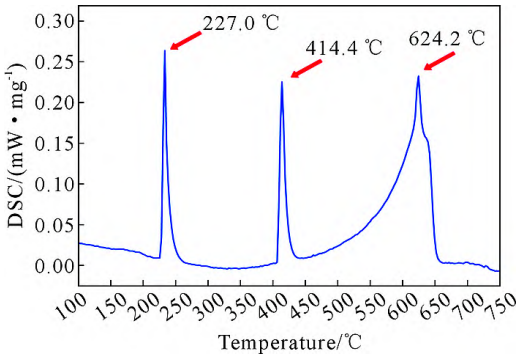

图 2 Cu-50%Sn 包晶合金 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of Cu-50 at. %Sn peritectic alloy

图 3a 为 Cu-50%Sn 包晶合金的铸态组织图，其中黄色虚线区域的放大图示于图 3b 中。图 4 为图 3b 中 A、B、C 点的 EDS 成分分析结果。其中，A 点成分为 23.73%Sn，B 点成分为 43.47%Sn，C 点成分为 98.83%Sn。根据原子比判断，A 点为初生相 Cu_3Sn，B 点为包晶相 Cu_6Sn_5，C 点为共晶体。从图 3 中可以看到，Cu_6Sn_5 相包覆着 Cu_3Sn 相，存在明显的

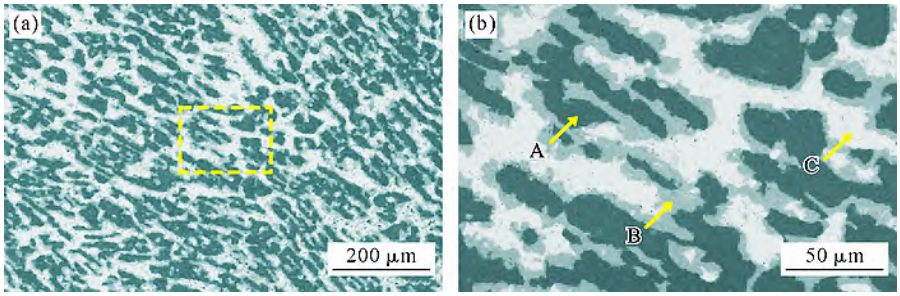

图 3 Cu-50%Sn 包晶合金显微组织图：(a) 铸态试样；(b) (a)图中放大区
Fig.3 The microstructure of the Cu-50 at. %Sn peritectic alloy: (a) as-cast sample; (b) the enlarged region in (a)

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

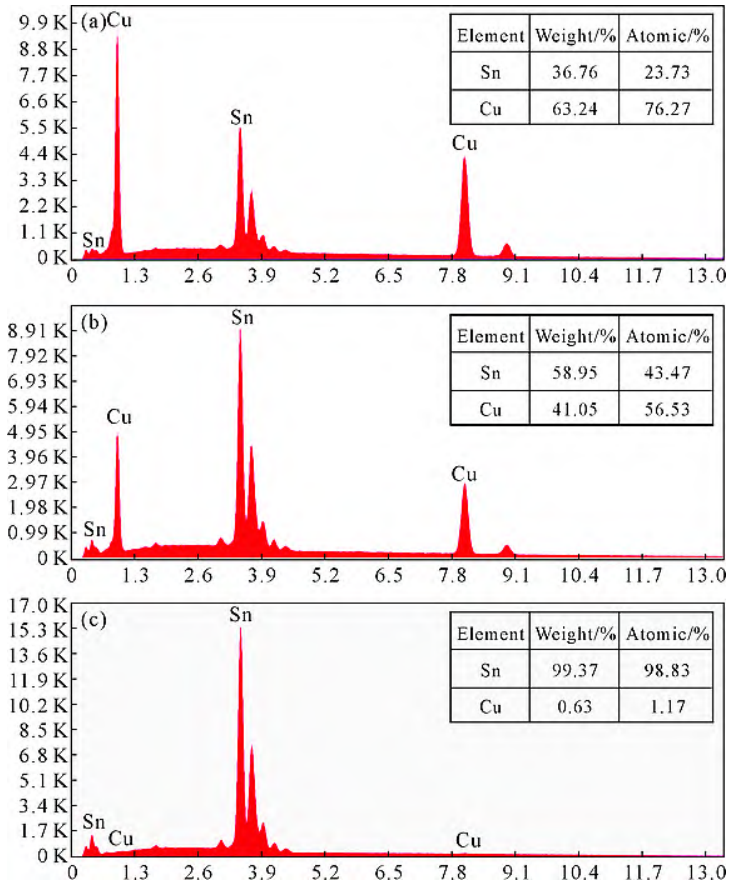

图 4　图 3(b)中不同位置 EDS 成分分析结果：(a) 点 A；(b) 点 B；(c) 点 C

Fig.4　EDS analysis results at different positions in Fig.3(b): (a) point A; (b) point B; (c) point C

包晶反应特征。

随后利用 XRD 对 Cu-50%Sn 包晶合金的相组成进行测量。测量结果如图 5 所示，与标准 PDF 卡片进行对比后确定铸态组织包括：初生相 Cu_3Sn、包晶相 Cu_6Sn_5 和液相 Sn。XRD 测试结果与 EDS 分析结果相一致。

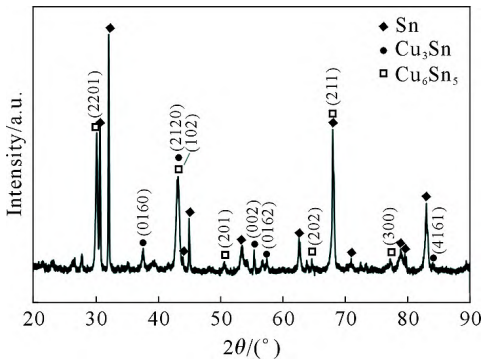

图 5　铸态 Cu-50%Sn 包晶合金 XRD 测试图谱

Fig.5　XRD patterns of the as-cast Cu-50 at. %Sn peritectic alloy

2.2　*G* 与 *L* 不变时 *V* 对定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金显微组织影响

2.2.1　定向凝固样品不同位置处的显微组织

图 6 为定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金在生长速度 10 μm/s，温度梯度 26 ℃/mm，生长距离 30 mm 下的凝固组织。其中，图 6a 和 b 为定向凝固样品宏观组织，图 6c~i 分别代表宏观组织中自上至下不同位置处的显微组织，为图 6a 和 b 中区域的放大图。图中 T_L 是固液界面处的温度，蓝色虚线处为固液界面，ISI(initial solidification interface)为起始凝固界面，由红色虚线标出，T_P 为包晶相反应温度，黄色虚线处为包晶反应界面。在图 6 中可以看到浅灰色相包覆着深灰色相生长，经 EDS 确认此浅灰色相为包晶相 Cu_6Sn_5，深灰色相为初生相 Cu_3Sn。在样品的最顶端，如图 6c 所示，为样品的淬火固液界面，该界面以下为样品的定向凝固生长区。图 6d 和 e 分别为定向凝固生长区不同位置处的显微组织。图 6d 中仅存在独立生长的初生相 Cu_3Sn，图 6e 中包晶相 Cu_6Sn_5 包覆着初生相 Cu_3Sn 生长，初生相 Cu_3Sn 呈不规则棒状组织，且沿热流方向定向排列。图 6f 中界面为定向凝固生长的起始界面，是在静置热稳定过程中形成的，该界面以下为初生相静态糊状区，以上则为定向凝固生长区。

初生相静态糊状区示于图 6g 中，此区域内温度高于包晶反应温度，定向凝固开始时，温度降至包晶反应温度以下后会发生包晶反应，导致包晶相 Cu_6Sn_5 形成。样品温度在包晶反应温度附近时，存在一个界面，如图 6h 所示。界面上方存在大量初生相

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

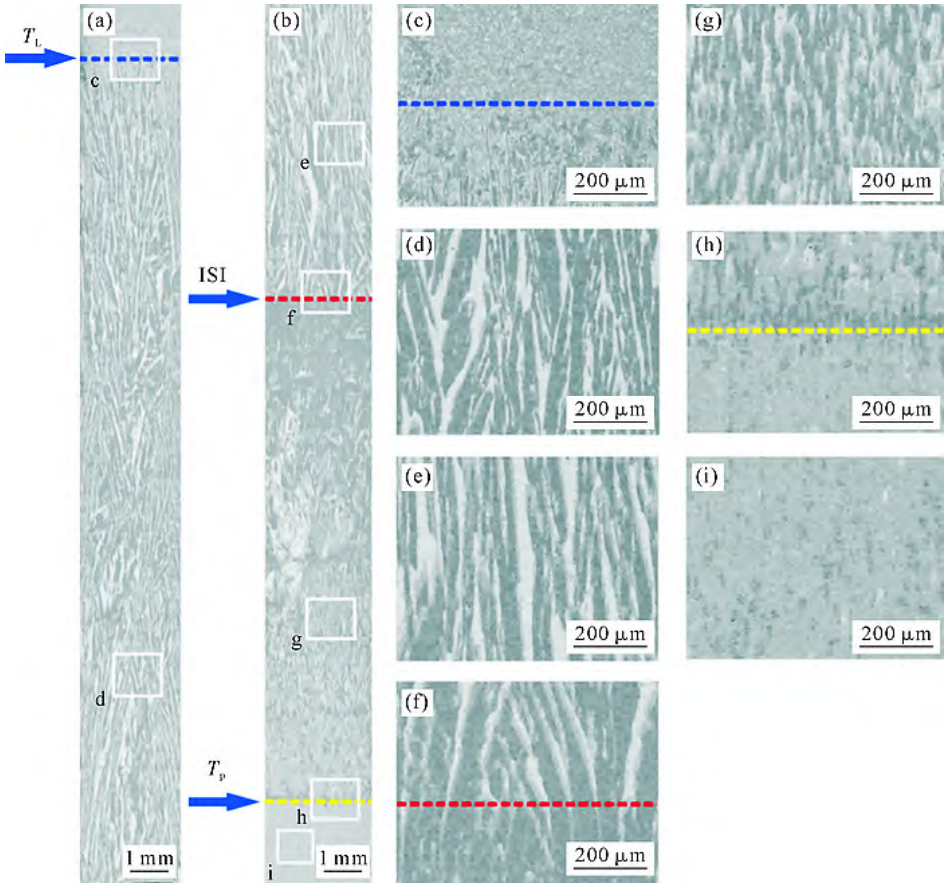

图 6 定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金不同位置处的凝固组织(V=10 μm/s, G=26 ℃/mm, L=30 mm):(a) 宏观组织上半部分;(b) 宏观组织下半部分,(c) 淬火固液界面,(d, e) 定向凝固生长区不同位置处;(f) 起始凝固界面;(g) 初生相静态糊状区;(h) 包晶反应界面;(i) 包晶相静态糊状区

Fig.6 Directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloys with different solidification structures at different locations (V=10 μm/s, G=26 ℃/mm, and L=30 mm): (a) upper part of the macrostructure; (b) lower part of the macrostructure; (c) quenched solid-liquid interface; (d, e) different locations of the directional solidification zone; (f) initial solidification interface; (g) primary phase static mushy zone; (h) peritectic reaction interface; (i) peritectic phase static mushy zone

Cu_3Sn 和少量包晶相 Cu_6Sn_5，界面下方存在大量包晶相 Cu_6Sn_5 和少量初生相 Cu_3Sn,该界面为包晶反应界面,界面下方为示于图 6i 中的包晶相静态糊状区。

2.2.2 G=26 ℃/mm 与 L=30 mm 下定向凝固样品固液界面组织

在定向凝固过程中,固/液界面组织演化尤为重要,因其决定了最终凝固显微组织,并反映了界面前沿成分过冷程度和偏离平衡状态的程度。为了更清晰地观察不同界面处的显微组织形貌,图 7 中给出了温度梯度为 26 ℃/mm，生长距离为 30 mm,生长速度分别为 1、5、10、20、40、100 及 200 μm/s 下 Cu-50%Sn 包晶合金中固液界面的显微组织图。图中 T_L 是固液界面的温度,T 为热流方向，在不同生长速度下所有定向凝固试样的固液界面处只有深灰色相,根据界面 EDS 结果,可以确定这种深灰色相为初生相 Cu_3Sn,而其余亮白色部分为液相。对比不同生长速度下的固液界面显微组织,生长速度较小只有 1 μm/s 时,Cu_3Sn 相呈细长的胞状组织,均匀分布于液相中；当生长速度为 5 μm/s 时,Cu_3Sn 相转变为粗大的枝晶状组织和少量胞状组织;生长速度为 10 μm/s 时,Cu_3Sn 相由胞状组织与晶粒尺寸明显减小的枝晶状组织组成;生长速度增大到 20 μm/s 时,Cu_3Sn 相仅以细长枝晶状组织存在于固液界面;生长速度逐渐增大至 40、100、200 μm/s 时,只存在花瓣状 Cu_3Sn 相,Cu_3Sn 相的尺寸也随生长速度的增大而显著减小,同时固液界面也逐渐模糊。

由图 7 可知，随着生长速度从 1 μm/s 增至 200 μm/s,界面组织经历了胞状→胞/枝状→枝晶状系列转变。凝固界面生长形态主要受界面前沿成分过冷影响,基于成分过冷判据[22]:

$$\frac{G}{V} \geqslant \frac{m_L C_0(1-k_0)}{D_L k_0} \tag{1}$$

式中,G 为温度梯度;V 为生长速度;m_L 为 Cu-Sn 合金相图中的液相线斜率;C_0 为合金初始成分;k_0 为平衡状态下的溶质分配系数;D_L 为溶质在液相中的扩散系数。随着晶体生长速度的增加,G/V 值减小,导致固液界面前沿的液相成分过冷，从而使平界面脱离稳态,促进了界面前沿局部凸起的出现。当生长

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

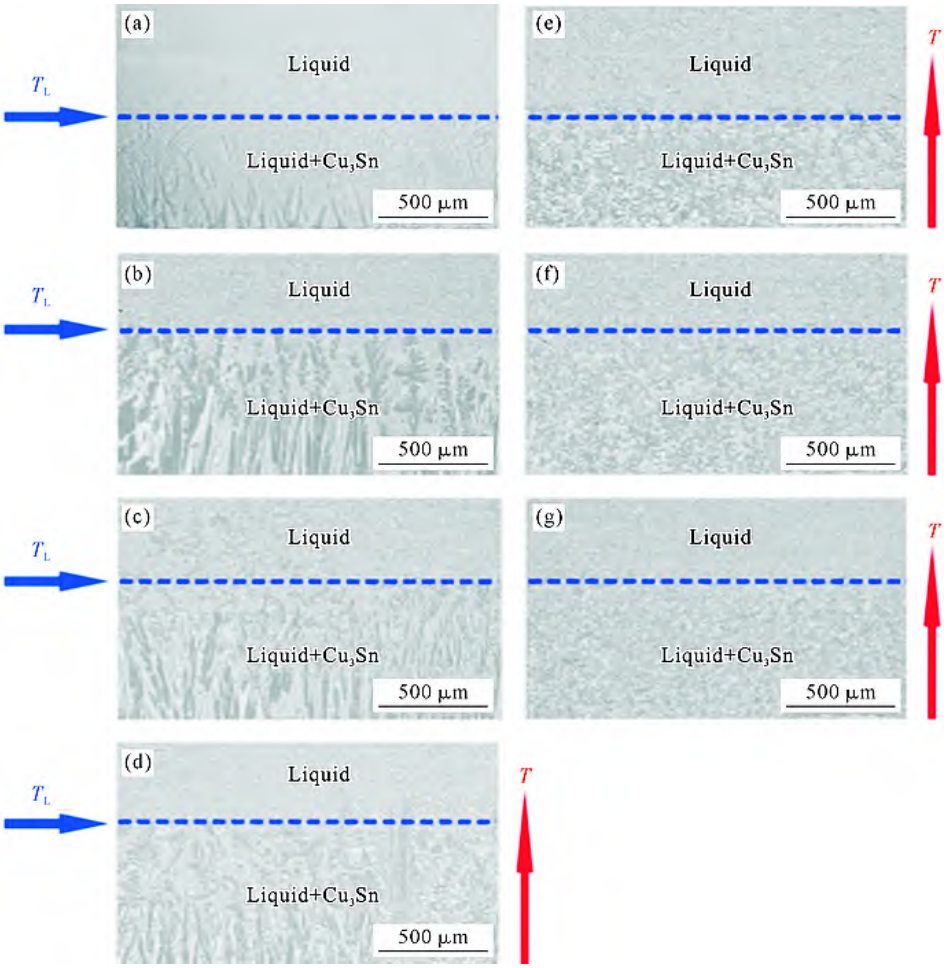

图 7　定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金不同生长速度下固液界面处微观组织(G=26 ℃/mm, L=30 mm)：(a) 1 μm/s; (b) 5 μm/s; (c) 10 μm/s; (d) 20 μm/s; (e) 40 μm/s; (f) 100 μm/s; (g) 200 μm/s

Fig.7　Microstructure at the solid-liquid interface of directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloy at different growth rates (G=26 ℃/mm, L=30 mm): (a) 1 μm/s; (b) 5 μm/s; (c) 10 μm/s; (d) 20 μm/s; (e) 40 μm/s; (f) 100 μm/s; (g) 200 μm/s

速度继续加快时，固液界面前沿的成分过冷也进一步增大，界面形貌由胞状组织转变成为枝晶状。

此外，由图 8 可知初生相 Cu_3Sn 的晶粒尺寸随着生长速度的增大而显著减小。生长速度的增加会使合金凝固时的过冷度增加，晶体形核率增大。因此，生长速度的增加会导致生长界面处存在更多的晶粒形核并生长。图 8 为温度梯度、生长距离一定，生长速度不断增大过程中，测量所得初生相 Cu_3Sn 的晶粒尺寸，通过非线性拟合得到了晶粒尺寸 τ 和生长速度 V 之间的函数关系式：

$$\tau=219.39\,V^{-0.74}+11.54 \qquad (2)$$

2.3　V 与 L 不变时 G 对定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金显微组织影响

为了研究定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金凝固组织与温度梯度的关系，对合金进行了不同温度梯度下的定向凝固实验。在 2.2 小节所述的定向凝固实验中，发现生长速度为 1 和 5 μm/s 时，固液界面形貌典型，即 1 μm/s 下的初生相 Cu_3Sn 为完全的胞状组织，5 μm/s 下 Cu_3Sn 相为粗大的枝晶。因此在生长速度为 1 和 5 μm/s，生长距离分别为 20 和 40 mm 下，开展了一系列不同温度梯度的定向凝固实验，来分析温度梯度对凝固组织的影响。

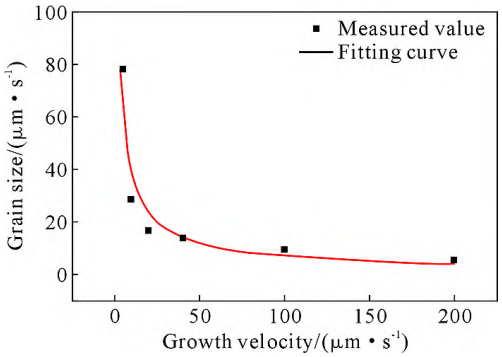

图 8　定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金不同生长速度下晶粒尺寸与生长速度关系(G=26 ℃/mm, L=30 mm)

Fig.8　The relationship between the grain size and growth rate of directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloy at different growth rates (G=26 ℃/mm, L=30 mm)

2.3.1　V=1 μm/s 与 L=20 mm 下定向凝固样品固液界面组织

Cu-50%Sn 包晶合金在生长速度 1 μm/s，生长距离 20 mm，温度梯度分别为 26、33、37.8 和 42 ℃/mm

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

定向凝固后的固液界面组织如图 9 所示。由 EDS 结果分析可知，深灰色相为初生相 Cu_3Sn，亮白色部分为液相。当温度梯度为 26 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相呈不规则块状组织；温度梯度为 33 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相转变为胞状，组织界面前沿平齐；温度梯度增大到 37.8 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相仍然呈胞状，且部分胞晶尖端半径变大；直到温度梯度增大到 42 ℃/mm 时，胞状 Cu_3Sn 相尖端半径减小且分布均匀。与 2.2 小节所述现象相同，在不同温度梯度的定向凝固试验下，初生相 Cu_3Sn 仍在生长过程中占据有利地位。

2.3.2 *V*=5 μm/s 与 *L*=40 mm 下定向凝固样品固液界面组织

图 10 为 Cu-50%Sn 包晶合金在生长速度 5 μm/s，生长距离 40 mm，温度梯度分别为 26、33、37.8 和

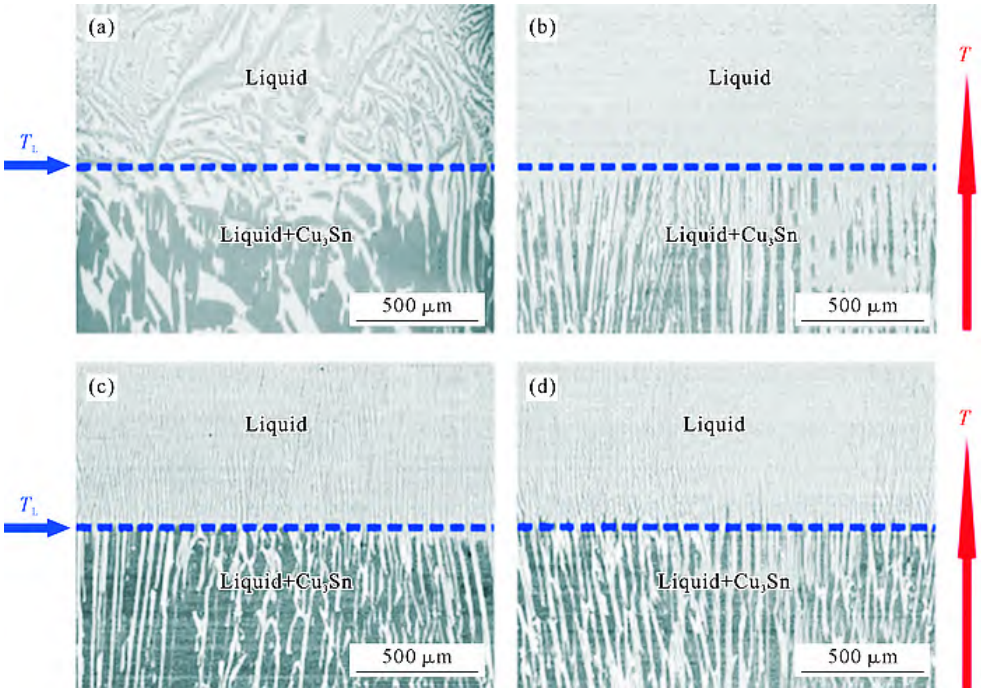

图 9 定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金不同温度梯度下固液界面处微观组织(*V*=1 μm/s, *L*=20 mm)：(a) 26 ℃/mm; (b) 33 ℃/mm; (c) 37.8 ℃/mm; (d) 42 ℃/mm

Fig.9 Microstructure at the solid-liquid interface of directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloy under different temperature gradients (*V*=1 μm/s, *L*=20 mm): (a) 26 ℃/mm; (b) 33 ℃/mm; (c) 37.8 ℃/mm; (d) 42 ℃/mm

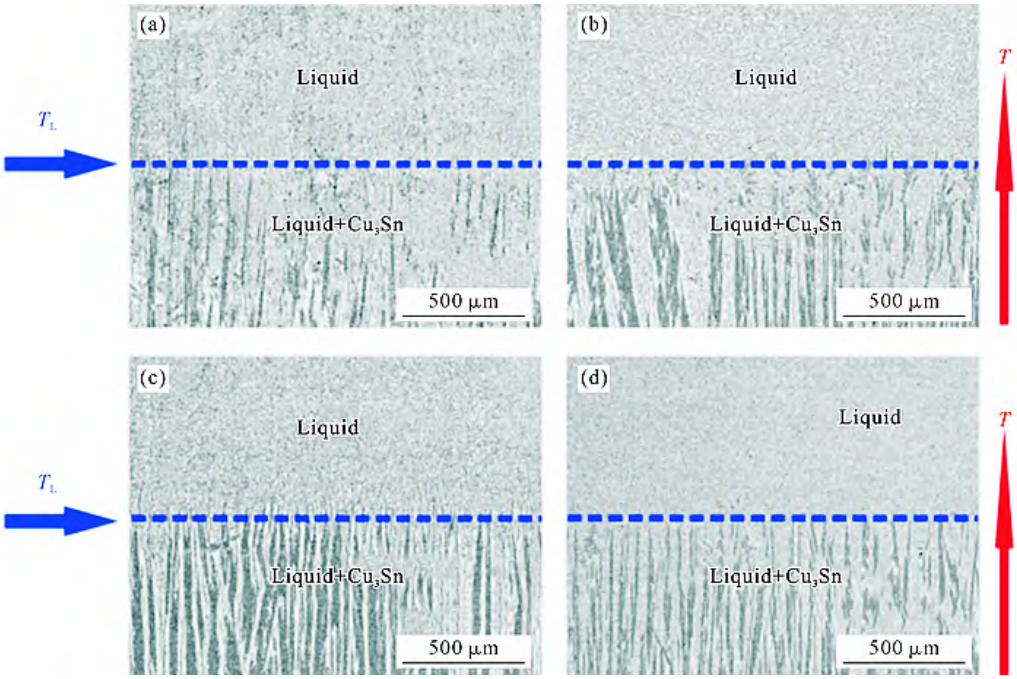

图 10 定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金固液界面处微观组织(*V*=5 μm/s, *L*=40 mm)：(a) 26 ℃/mm; (b) 33 ℃/mm; (c) 37.8 ℃/mm; (d) 42 ℃/mm

Fig.10 Microstructure at the solid-liquid interface of directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloy under different temperature gradients (*V*=5 μm/s, *L*=40 mm): (a) 26 ℃/mm; (b) 33 ℃/mm; (c) 37.8 ℃/mm; (d) 42 ℃/mm

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

42 ℃/mm 定向凝固后的固液界面组织。当温度梯度为 26 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相为胞状和少量不规则块状组织；温度梯度为 33 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相由胞状和枝晶状组织组成；温度梯度为 37.8 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相均为胞状组织，胞晶尺寸发生小幅增大；温度梯度为 42 ℃/mm 时，胞状组织变得均匀、细小，且胞间间距略微增大。

可见，温度梯度对 Cu-50%Sn 包晶合金的凝固组织有显著影响。随着温度梯度增大，在生长速度为 1 和 5 μm/s 下的样品中均出现了由其他组织转变为胞状组织的现象。根据式 1 所示的成分过冷判据，G 的增大导致 G/V 增大，致使初生相 Cu_3Sn 经历了由块状或枝晶状组织向胞状生长的转变。此外，在 1 和 5 μm/s 下的样品中，温度梯度为 37.8 ℃/mm时，胞状组织排列紧密，且晶粒尺寸均发生小幅增大，如图 9c 和图 10c 所示。当温度梯度增大至 42 ℃/mm 时，胞晶表面积减小，胞晶边界总长度增大，晶粒数目增多且更细小，使得更多的溶质原子排向溶质边界层中，进而导致溶质边界层变厚。因此，原本排列紧密的胞晶变得更稀疏，如图 9d 和图 10d 所示。

2.4 *G/V* 固定时 *L* 对定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金显微组织影响

在包晶合金定向凝固中，除生长速度、温度梯度以外，生长距离也显著影响着凝固组织的演化，因此对 Cu-50%Sn 包晶合金进行了生长速度为 1 和 5 μm/s，温度梯度分别为 26 和 42 ℃/mm 下，不同生长距离的定向凝固实验来研究生长距离对于 Cu-50%Sn 包晶合金凝固组织演化规律的影响。

2.4.1 *V*=1 μm/s 与 *G*=26 ℃/mm 下定向凝固样品固液界面组织

生长速度 1 μm/s，温度梯度 26 ℃/mm，生长距离分别为 20、28、35 和 40 mm 的 Cu-50%Sn 包晶合金定向凝固样品固液界面显微组织示于图 11 中。由 EDS 结果分析可知，浅灰色相为初生相 Cu_3Sn，亮白色部分为液相。在 1 μm/s 生长速度下，当生长距离为 20 mm 时，Cu_3Sn 相呈不规则块状组织；生长距离为 28 mm 时，Cu_3Sn 相由胞状与不规则块状组织组成；生长距离增大为 35 mm 时，Cu_3Sn 相全部呈胞状组织；生长距离进一步增大到 40 mm 时，Cu_3Sn 相变为更细且排列更紧密的胞状组织。此外，观察不同生长距离下定向凝固样品的宏观组织发现，与不同速度及温度梯度下的凝固组织存在同样的现象，在生长过程中初生相 Cu_3Sn 始终作为领先相占据有利地位生长。

2.4.2 *V*=5 μm/s 与 *G*=42 ℃/mm 下定向凝固样品固液界面组织

生长速度增至 5 μm/s 时，温度梯度为 42 ℃/mm，生长距离分别为 20、30、40 和 60 mm 的定向凝固样品固液界面显微组织示于图 12 中。EDS 结果可以得知，浅灰色相是初生相 Cu_3Sn，而亮白色部分是液相。在生长速度为 5 μm/s、温度梯度为 26 ℃/mm、生长距离为 20 mm 的条件下，观察到 Cu_3Sn 相由胞状

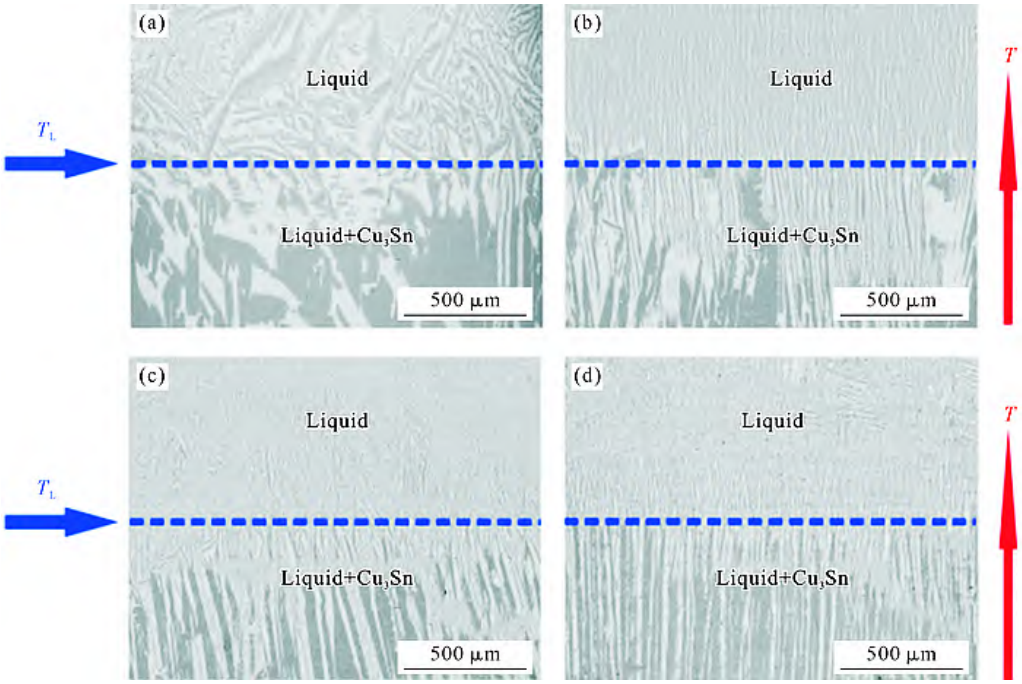

图 11 定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金不同生长距离下固液界面处微观组织（*V*=1 μm/s, *G*=26 ℃/mm）：(a) 20 mm; (b) 28 mm; (c) 35 mm; (d) 40 mm

Fig.11 Microstructure at the solid-liquid interface of directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloy at different growth distances (*V*=1 μm/s, *G*=26 ℃/mm): (a) 20 mm; (b) 28 mm; (c) 35 mm; (d) 40 mm

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

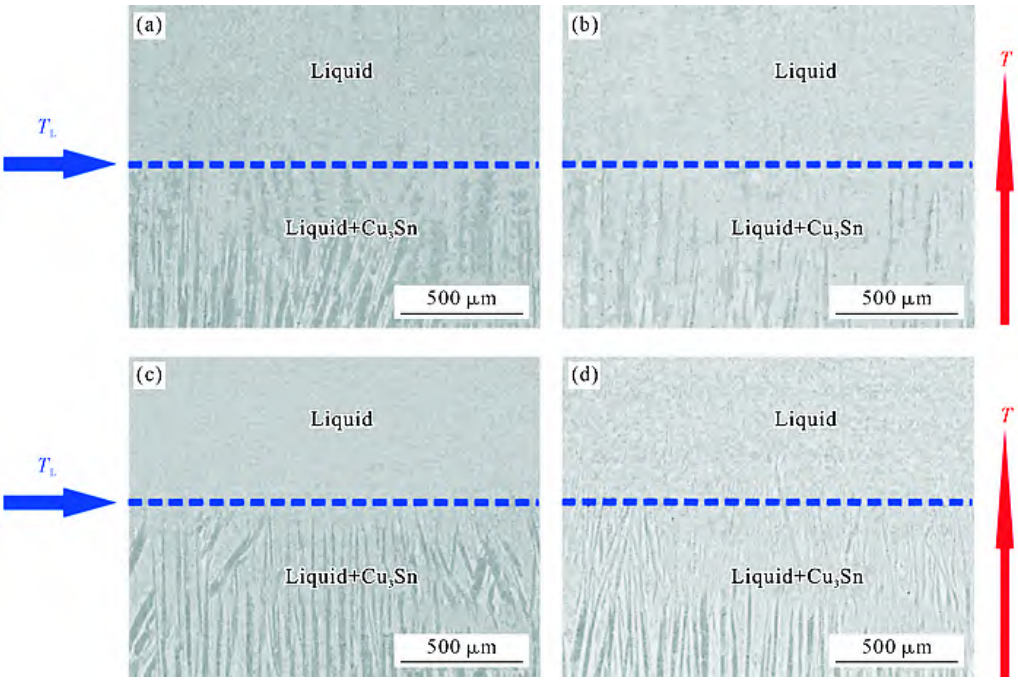

图 12 定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金不同生长距离下固液界面处微观组织(V=5 μm/s, G=42 ℃/mm):(a) 20 mm; (b) 30 mm; (c) 40 mm; (d) 60 mm

Fig.12 Microstructure at the solid-liquid interface of directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloy at different growth distances (V=5 μm/s, G=42 ℃/mm): (a) 20 mm; (b) 30 mm; (c) 40 mm; (d) 60 mm

和枝晶状组成；生长距离变为 30 mm 时，Cu_3Sn 相主要呈胞状，胞间存在少量枝晶状组织；随着生长距离进一步增大为 40 mm，Cu_3Sn 相完全转变为胞状；当生长距离增大至 60 mm 时，Cu_3Sn 相仍呈胞状组织，晶粒发生细化，且生长方向与热流方向近乎平行。

如图 11 和 12 所示，生长速度、温度梯度一定时，随着生长距离的增大，Cu_3Sn 相均转变为胞状组织，晶粒数目也逐渐增多，曲率半径随着生长距离增大而减小。此外，在较大的生长距离下，胞状排列方向更为有序。生长距离不断变大，使得热扩散和溶质扩散场越来越大且更加均匀，并且由于足够长的生长距离，溶质具有了充分的扩散时间，使得胞状组织变得细长且定向生长更为明显。

2.5 Cu–50%Sn 包晶合金定向凝固组织选择

在 2.2~2.4 小节中，系统地研究了不同生长速度、温度梯度及生长距离下 Cu-50%Sn 包晶合金的定向凝固组织演化规律，所述实验结果示于表 4。根据此结果建立了定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金的显微组织选择图，如图 13 所示。在不同凝固条件下的 Cu-50%Sn 包晶合金中发现初生相 Cu_3Sn 具有多种显微组织，如不规则块状组织、胞状组织、枝晶状组织以及类似于独立枝晶的花瓣状组织。此外，观察定向凝固样品的宏观组织可知 Cu_3Sn 相始终领先包晶相 Cu_6Sn_5 生长，且呈平面状。因此显微组织图的建立与分析主要针对于 Cu_3Sn 相。

表 4 不同凝固条件下 Cu–50%Sn 包晶合金显微组织形貌

Tab.4 The microstructure and morphology of the Cu–50 at. %Sn peritectic alloy under different solidification conditions

V/(μm·s^{-1})	L/mm	G/(℃·mm^{-1})	Microstructure and morphology	
1	30	26	ε:C	η:P
5	30	26	ε:C+D	η:P
10	30	26	ε:C+D	η:P
20	30	26	ε:D	η:P
40	30	26	ε:D	η:P
100	30	26	ε:D	η:P
200	30	26	ε:D	η:P
1	20	26	ε:N	η:P
1	20	33	ε:C	η:P
1	20	37.8	ε:C	η:P
1	20	42	ε:C	η:P
5	40	26	ε:C+D	η:P
5	40	33	ε:C+D	η:P
5	40	37.8	ε:C	η:P
5	40	42	ε:C	η:P
1	20	26	ε:N	η:P
1	28	26	ε:C+N	η:P
1	35	26	ε:C	η:P
1	40	26	ε:C	η:P
5	20	42	ε:C+D	η:P
5	30	42	ε:C+D	η:P
5	40	42	ε:C	η:P
5	60	42	ε:C	η:P

Note: C: cell, D: dendrite, P: planar interface, N: noplanar interface

表 4 完整展示了不同凝固条件下初生相 Cu_3Sn

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

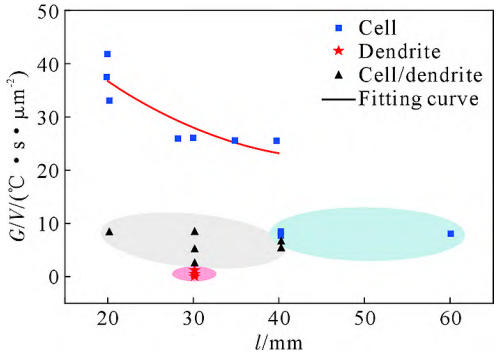

图 13　定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金显微组织选择
Fig.13　Microstructure selection diagram of directionally solidified Cu-50 at. %Sn peritectic alloy

显微组织的演化规律。当生长距离、温度梯度一定时，随着生长速度增大，Cu_3Sn 相由胞状组织转变为胞/枝状，再全部转变为枝晶状组织；当生长速度、生长距离一定时，随着温度梯度增大，Cu_3Sn 相均由其他组织，譬如不规则块状组织(归为非平面状)、胞/枝状转变为完全的胞状组织；当生长速度、温度梯度一定时，随着生长距离增大，Cu_3Sn 相同样也全部转变为胞状组织。根据表 4 中数据绘制 Cu-50%Sn 包晶合金关于生长速度、温度梯度及生长距离下的显微组织选择图，如图 13 所示。显微组织的变化通常基于成分过冷理论进行研究分析，所以将生长速度 V 与温度梯度 G 表示为成分过冷判据 G/V 来作为图 13 中的纵坐标，而横坐标则是生长距离 L，以此来直观的分析不同凝固条件下的显微组织。

图 13 中生长距离相同，G/V 值较大并处于 26~42 (℃·s)/μm² 时，Cu_3Sn 相主要呈胞状组织，红色曲线为通过非线性拟合所得胞状 Cu_3Sn 相 G/V 值与生长距离 l 的函数关系式：

$$G/V=282.6L^{-0.68} \tag{3}$$

当 G/V 值处于较小范围 0.13~7.56 (℃·s)/μm² 内，由于不同生长条件下显微组织的不同，存在两个不同的临界条件。一是生长距离为 40 mm，且 G/V值处于 2.6~7.56 (℃·s)/μm² 范围内。此条件下 Cu_3Sn 相呈胞状和胞/枝状组织。当 G/V 值范围不变，生长距离超过 40 mm 时，Cu_3Sn 相呈胞状组织，低于 40 mm时，Cu_3Sn 相呈胞/枝状组织；二是生长距离为 30 mm，G/V 值为 2 (℃·s)/μm²。当生长距离不变，G/V 值高于 2 (℃·s)/μm² 时，Cu_3Sn 相呈胞/枝状组织，低于 2 (℃·s)/μm² 时，Cu_3Sn 相呈枝晶状组织。

3　结论

(1)生长距离、温度梯度一定时，随生长速度从 1 μm/s 逐渐增大到 200 μm/s，初生相 Cu_3Sn 经历了胞状→胞/枝状→枝晶状系列组织转变。Cu_3Sn 相尺寸与间距均随生长速度的增大而减小，拟合所得生长速度与 Cu_3Sn 相晶粒尺寸的函数关系式为 $\tau= 219.39V^{-0.74}+11.54$。

(2)生长速度、生长距离一定时，随温度梯度从 26 ℃/mm 逐渐增大至 42 ℃/mm，初生相 Cu_3Sn 相全部转变为胞状组织。在温度梯度为 37.8 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相胞状组织排列紧密，且 Cu_3Sn 相尺寸发生小幅增大；当温度梯度增大至 42 ℃/mm 时，Cu_3Sn 相胞状组织细化，原来排列紧密的胞晶变得稀疏。

(3)生长速度、温度梯度一定时，在生长速度 1 μm/s，温度梯度 26 ℃/mm 和生长速度 5 μm/s，温度梯度 42 ℃/mm 下生长距离分别从 20 mm 增至 40 mm 及增至 60 mm，初生相 Cu_3Sn 均由不规则块状组织、胞枝状转变为完全的胞状组织，且 Cu_3Sn 相尺寸发生小幅细化。

(4)绘制定向凝固 Cu-50%Sn 包晶合金关于生长速度、温度梯度及生长距离条件下的显微组织选择图。生长距离相同，G/V 值较大处于 26~42 (℃·s)/μm² 时，Cu_3Sn 相呈胞状组织；G/V 值较小处于 2.6~7.56 (℃·s)/μm² 且范围不变情况下，生长距离高于 40 mm 时，Cu_3Sn 相呈胞状组织，低于 40 mm 时，Cu_3Sn 相呈胞/枝状组织；生长距离为 30 mm，处于 2.6~7.56 (℃·s)/μm² 内的 G/V 值高于 2 (℃·s)/μm² 时，Cu_3Sn 相呈胞/枝状组织，低于 2 (℃·s)/μm² 时，Cu_3Sn 相呈枝晶状组织。

参考文献：

[1] SU Y Q, WANG S J, LUO L S, JIE J C, GUO J J, FU H Z. Morphological characteristics of triple junction region and process of the peritectic reaction during directional solidification of Cu-Ge alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 539: 44-49.

[2] ZHU X F, XIAO Z X, AN J H, JIANG H Y, JIANG Y B, LI Z. Microstructure and properties of Cu-Ag alloy prepared by continuously directional solidification[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160769.

[3] 梅自寒，强军锋，余竹焕，刘蓓蕾，费祯宝. 抽拉速率对定向凝固镍基高温合金组织和偏析的影响[J]. 铸造技术，2020, 41(4): 313-318.
MEI Z H, QIANG J F, YU Z H, LIU B L, FEI Z B. Effect of drawing rate on microstructure and segregation of directionally solidified nickel-based superalloys [J]. Foundry Technology, 2020, 41 (4): 313-318.

[4] 张小丽，冯丽，杨彦红，周亦胄，刘贵群. 二次枝晶取向对镍基高温合金晶粒竞争生长行为的影响[J]. 金属学报，2020, 56(7): 969-978.
ZHANG X L, FENG L, YANG Y H, ZHOU Y Z, LIU G Q. Effect of secondary dendrite orientation on grain competitive growth behavior of nickel-based superalloys[J]. Acta Metallurgica Sinica,

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

2020, 56(7): 969-978.

[5] 邓妮,闫育洁,梁航,魏晨,贺一轩. 定向凝固 AlCoCrCuFeNi 高熵合金的组织与力学性能[J]. 铸造技术,2022, 43(7): 525-530. DENG N, YAN Y J, LIANG H, WEI C, HE Y X. Microstructure and mechanical properties of directionally solidified AlCoCrCu-FeNi high-entropy alloy[J]. Foundry Technology, 2022, 43(7):525-530.

[6] PENG P, ZHANG A Q, YUE J M, LI S Y, ZHENG W C, LU L. Investigation on peritectic solidification in Sn-Ni peritectic alloys through in-situ observation [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2021, 90: 236-242.

[7] CAO K L, YANG W C, ZHANG J C, QU P F, LIU C, SU H J, ZHANG J, LIU L. Peritectic reaction during directional solidification in a Ru-containing nickel-based single crystal superalloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 870: 159419.

[8] LI G J, LIAO H C, XU A Q, TANG J F, ZHAO B J. Peritectic reaction between two primary Mn-rich phases during solidification of Al-Si-Cu-Mn heat-resistant alloy and the effect of cooling rate on it[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 239-246.

[9] PENG P, LI S Y, ZHENG W C, LU L, ZHOU S D. Macrosegregation and thermosolutal convection-related freckle formation in directionally solidified Sn-Ni peritectic alloy in crucibles with different diameters [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2021, 31(10): 3096-3104.

[10] SHA S, CHANG J, XU S S, WEI B. Metastable coupled growth kinetics between primary and peritectic intermetallic compounds within the liquid Mo-37 wt. % Co refractory alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 921: 166168.

[11] PENG P, LI S Y, ZHENG W C, LU L, ZHOU S D, WANG J T. Morphology evolution of abnormal tertiary dendrite by diffusion-controlled remelting/resolidification in directionally solidified Sn-Mn peritectic alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 278: 125637.

[12] PENG P, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. Microsegregation of peritectic systems in a temperature gradient: Analysis in directionally solidified Sn-36at.% Ni peritectic alloy [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 94: 488-497.

[13] PENG P, LI X Z, SU Y Q, GUO J J, FU H Z. The diffusion-controlled remelting/resolidification process in directionally solidified Sn-Mn peritectic alloy [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 131: 1129-1137.

[14] COSTA E C, LIMA A O, DOS SANTOS M N L, SOUZA R M, WENDHAUSEN P A P, XAVIER F A. On the mechanical behavior of the sintered Nd-Fe-B permanent magnet during diamond scratching [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2023, 94: 79-93.

[15] PENG P, CHEN W Q, XU Y L, PEI X, WANG J T. Clarification of peritectic reaction between diffusion and heat transfer mechanisms in Sn-Ni alloy through confocal laser scanning microscopy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2022, 53: 382-387.

[16] SHAN G B, CHEN Y Z, GONG M M, DONG H, LIU F. Modelling thermodynamics of nanocrystalline binary interstitial alloys [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(4): 613-619.

[17] DONG H, CHEN Y Z, WANG K, ZHANG Z R, HUANG K, LIU F. In situ observation of remelting induced anomalous eutectic structure formation in an undercooled Ni-18.7 at.% Sn eutectic alloy[J]. Scripta Materialia, 2020, 177: 123-127.

[18] ZHENG H T, CHEN R R, QIN G, LI X H, SU Y Q, DING H S, GUO J J, FU H Z. Microstructure evolution, Cu segregation and tensile properties of CoCrFeNiCu high entropy alloy during directional solidification [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 38: 19-27.

[19] YUAN L, LEE P D. A new mechanism for freckle initiation based on microstructural level simulation [J]. Acta Materialia, 2012, 60 (12): 4917-4926.

[20] KARAGADDE S, YUAN L, SHEVCHENKO N, ECKERT S, LEE P D. 3-D microstructural model of freckle formation validated using in situ experiments [J]. Acta Materialia, 2014, 79: 168-180.

[21] PENG P, ZHANG A Q, YUE J M, ZHANG X D, XU Y L. Macrosegregation and thermosolutal convection-induced freckle formation in dendritic mushy zone of directionally solidified Sn-Ni peritectic alloy [J]. Journal of Materials Science & Technology. 2021, 75: 21-26.

[22] FIORE A, ZHANG J T, SHAO P, YUN S H, SCARCELLI G. High-extinction virtually imaged phased array-based Brillouin spectroscopy of turbid biological media [J]. Applied Physics Letters, 2016, 108(20): 203701.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net