

快速凝固 Cu-Sn 亚包晶合金的电阻率及力学性能^{*}

翟秋亚[†] 杨 扬 徐锦锋 郭学锋

(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

(2007 年 1 月 23 日收到, 2007 年 4 月 28 日收到修改稿)

定量表征了快速凝固 Cu- x wt% Sn ($x = 7, 13.5, 20$) 亚包晶合金的电阻率和力学性能. 理论分析了冷却速率与合金性能之间的关系. 研究表明, 在急冷快速凝固条件下, 随着冷却速率的增大, 合金组织显著细化、晶界增多, 对自由电子的散射作用增强, Cu-Sn 亚包晶合金的电阻率升高. 当晶界散射系数取 $r = 0.992$ 时, 可用 M-S 模型分析其电阻率. 同时, 细晶强化作用增强, 合金的显微硬度和抗拉强度呈线性增大, 并且细晶区显微硬度略大于粗晶区显微硬度. 冷却速率的增大使合金的伸长率减小, 其值在 1.0%—4.6% 范围.

关键词: Cu-Sn 亚包晶合金, 快速凝固, 电阻率, 力学性能

PACC: 8140R, 8170

1. 引 言

Cu-Sn 包晶合金具有优良的导电性能, 广泛应用于电机、继电器、波导管等电气装置零部件的连接^[1-5]. 然而, 用常规凝固技术制备的 Cu-Sn 合金材料已很难满足高导电性、高强度及耐磨性的要求. 急冷快速凝固技术可使液态金属获得 10^6 K/s 以上的冷却速率, 实现合金的快速形核与长大, 获得偏析程度小、合金相固溶度高、成分均匀和组织细小的快速凝固组织, 甚至形成与平衡凝固组织不同的亚稳相结构^[6]. 显著细化的组织和亚稳的相结构对合金的物理性能具有显著的影响^[7,8]. 因此, 深入系统地研究快速凝固合金的结构特征与性能特点具有一定的理论意义. 本文采用急冷实验方法, 对快速凝固 Cu-Sn 亚包晶合金的电学和力学性能进行了定量表征. 理论分析了冷却速率和组织形态与合金性能之间的相关规律.

2. 实验方法

Cu- x wt% Sn ($x = 7, 13.5, 20$) 母合金用高纯 Cu (99.99%) 和 Sn (99.999%) 在超高真空电弧炉中熔炼配制而成. 样品质量约为 1.2 g. 采用单辊法实现

快速凝固, 实验过程中辊面线速度控制在 5—23 m/s 范围. 获得的合金薄带尺寸为: 厚 15—50 μ m, 宽 4mm, 长 1—2 m.

合金薄带经树脂镶嵌、抛光之后, 选用“5g FeCl₃ + 15ml HCl + 100 ml C₂H₅OH”溶液进行侵蚀. 采用 ARMRAY-1000B 型扫描电子显微镜 (SEM) 分析合金的组织形态, 用 SZ-82 型数字式四探针测试仪测定合金的电阻率, 用 HXD-1000TMC 型显微硬度仪测试合金的显微硬度, 并用 SH500 型数显式推拉力计测试合金的抗拉强度及伸长率.

3. 结果与讨论

在快速凝固条件下, 冷却速率对合金组织及性能有着显著的影响. 为了揭示冷却速率与合金性能之间的相关规律, 将热传导方程、Navier-Stokes 方程和连续方程相耦合, 对液态合金的温度场和冷却速率 \dot{T} ($\dot{T} = -dT/dt$) 进行了理论计算. 动量传输和能量传输主控方程表达如下^[9]:

Navier-Stokes 方程为

$$\frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial y} + V \frac{\partial V}{\partial x} = \alpha(T) \nabla^2 V, \quad (1)$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial y} + V \frac{\partial U}{\partial x} = g + \alpha(T) \nabla^2 U, \quad (2)$$

其中 V, U 分别为水平和垂直方向的速度, g 为重力

^{*} 陕西省自然科学基金 (批准号 2006E134) 和陕西省教育厅科学研究计划 (批准号 J6JK220) 资助的课题.

[†] E-mail: qiuqiyazhai@xaut.edu.cn

加速度 $\nu(T) = \nu_0 \exp(-E/RT)$ 为随熔体温度变化的动力学粘度系数, ν_0 为与合金有关的常数, E 为粘流活化能, R 为气体常数.

连续方程为

$$\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0. \quad (3)$$

熔体和固体能量方程分别为

$$\frac{\partial T}{\partial t} + U \frac{\partial T}{\partial y} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right), \quad (4)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + V \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right). \quad (5)$$

其中, T 为温度, α 为热扩散系数.

Navier-Stokes 方程和热传导方程的初始条件和边界条件采用了惠希东等人^[10]的处理方法, 辊轮与熔体接触表面的传热按照牛顿方式进行, 即

$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right) \Big|_{y=0} = h_i (T_+ - T_-),$$

其中, λ 为合金的热导率, T_+ 和 T_- 分别为熔体与辊轮接触面熔体和辊轮一侧的温度, h_i 为界面换热系数. 合金的物性参数由纯 Cu 和 Sn 的物性参数^[11]拟合而成. 理论计算所用物性参数见表 1. 计算结果表明, 随着辊速的增大, 冷却速率增大. 计算获得的冷却速率在 3.26×10^6 — 4.60×10^6 K/s 范围.

表 1 理论计算所用物性参数

参数	取值		
	Cu-7% Sn	Cu-13.5% Sn	Cu-20% Sn
熔体热导率 $\lambda_l/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	160.51	155.46	150.09
固体热导率 $\lambda_s/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	235.85	227.78	219.18
熔体比热 $C_{Ll}/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	485.13	475.36	464.95
固体比热 $C_{Ss}/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	463.99	455.07	445.56
熔体密度 $\rho_l/kg \cdot m^{-3}$	7896.53	7882.22	7881.09
固体密度 $\rho_s/kg \cdot m^{-3}$	8895.26	8831.17	8762.84
结晶潜热 $\Delta H/J \cdot kg^{-1}$	1.34×10^5	1.28×10^5	1.23×10^5
界面换热系数 $h_i/W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	1.0×10^6	1.0×10^6	1.0×10^6
熔池高度 H/m	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}
辊轮半径 r_w/m	6×10^{-2}	6×10^{-2}	6×10^{-2}
液柱宽度 L/m	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-3}
喷嘴宽度 l/m	8×10^{-4}	8×10^{-4}	8×10^{-4}
辊轮热导率 $\lambda_w/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	397	397	397
辊轮密度 $\rho_w/kg \cdot m^{-3}$	8.96×10^3	8.96×10^3	8.96×10^3
辊轮比热 $C_w/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	390	390	390
辊轮角速度 $\omega/rad \cdot s^{-1}$	333—871	333—871	333—871
粘流活化能 $E/kJ \cdot mol^{-1}$	29.52	28.55	20.71
气体常数 $R/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	8.3144	8.3144	8.3144
重力加速度 $g/m \cdot s^{-2}$	9.8	9.8	9.8

3.1. 快速凝固合金的电阻率

图 1 为合金电阻率随冷却速率的变化情况. 可

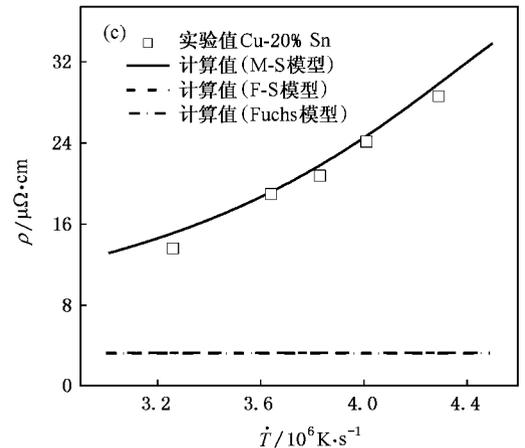
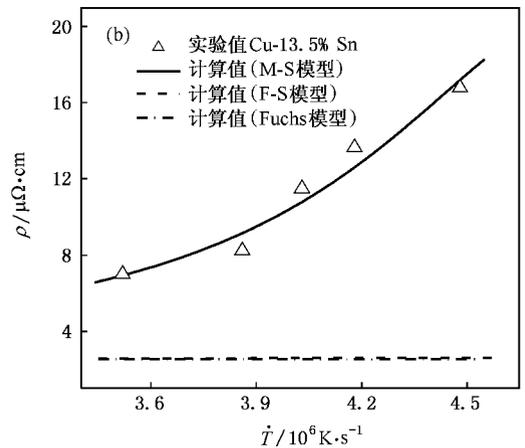
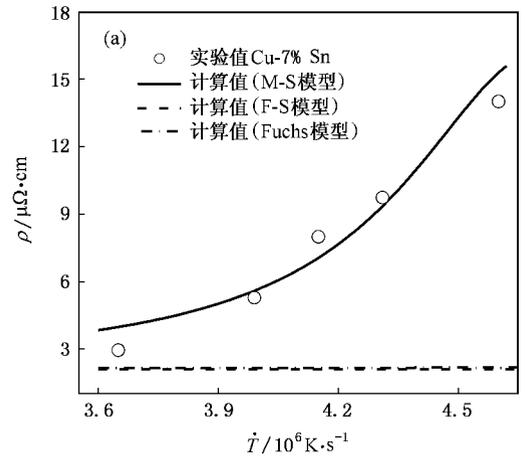


图 1 电阻率随冷却速率的变化 (a) Cu-7% Sn 合金; (b) Cu-13.5% Sn 合金; (c) Cu-20% Sn 合金

以看到, 在成分一定的情况下, 合金的电阻率随冷却速率的升高而增大. 一方面, 冷却速率升高, 晶粒细化, 晶界增多, 根据二流体模型^[12], 运动中的电子在晶界上将遭到散射, 这将导致参与导电的有效电荷密度降低; 另一方面, 冷却速率升高, 合金相的固溶度将随之增大, 导致晶格畸变增大, 晶格势场的周

期性被破坏,从而增加了电子散射的概率,这些都会使合金的电阻率增大.

对于低维薄膜材料,一般只考虑表面散射对合金电阻率的影响,可采用著名的 Fuchs 尺寸效应理论(F-S 模型)^[13]进行分析,电阻率表达式为

$$\rho_g = \rho_0 \left[1 - (3/2k_0)(1-p) \times \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-k_0 t}}{1 - p e^{-k_0 t}} dt \right]^{-1}, \quad (6)$$

其中

$$k_0 = a/l_0. \quad (7)$$

当考虑晶界散射及表面散射时,Fuchs 模型的表达式为

$$\rho_r = \left\{ \frac{1}{\rho_g} - \frac{6}{\pi k_0 \rho_0} (1-p) \int_0^{\pi/2} d\theta \int_1^\infty dt \frac{\cos^2 \theta}{Q^2(t, \theta)} \times \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-k_0 r Q(t, \theta)}}{1 - p e^{-k_0 r Q(t, \theta)}} \right\}^{-1}, \quad (8)$$

$$Q(t, \theta) = 1 + \beta / \cos \theta (1 - 1/t^2)^{1/2}, \quad (9)$$

$$\beta = l_0 r / d (1 - r), \quad (10)$$

其中 ρ_0 和 ρ_g 分别为合金固有电阻率和晶界电阻率,不同成分合金的 ρ_0 值用纯 Cu(1.694 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)和纯 Sn(12.6 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)固有电阻率^[11]拟合而成,分别为 $\rho_{(7\% \text{Sn})} = 2.12 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{(13.5\% \text{Sn})} = 2.54 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{(20\% \text{Sn})} = 3.29 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. 对(8)式取 $\rho_g = \rho_0$,膜表面镜面反射系数 p 取值 0—1. r 为晶界散射系数,通常取值在 0—1 范围; l_0 为电子平均自由程,取 45 nm^[13]; a 为合金薄带厚度; d 为合金晶粒平均尺寸.晶粒尺寸 d 的定义为^[14]:对柱状晶为一次轴间距,对等轴晶为晶粒直径.合金薄带厚度 a 随 \dot{T} 的变化关系为

$$a_{7\% \text{Sn}} = 247.38 - 69.55\dot{T} + 3.79\dot{T}^2, \quad (11)$$

$$a_{13.5\% \text{Sn}} = 160.29 - 33.43\dot{T} + 0.27\dot{T}^2, \quad (12)$$

$$a_{20\% \text{Sn}} = 1033.12 - 480.35\dot{T} + 56.82\dot{T}^2. \quad (13)$$

实验测定的晶粒尺寸 d 随 \dot{T} 的变化关系为

$$d_{7\% \text{Sn}} = 152.87 - 64.60\dot{T} + 6.88\dot{T}^2, \quad (14)$$

$$d_{13.5\% \text{Sn}} = 47.19 - 19.02\dot{T} + 1.96\dot{T}^2, \quad (15)$$

$$d_{20\% \text{Sn}} = 11.99 - 4.49\dot{T} + 0.45\dot{T}^2. \quad (16)$$

联合(6)–(16)式,理论计算得到的合金电阻率如图 1 中虚线所示.可知,理论值与实测值相差较大,无论如何对 p 进行取值(0—1),对合金电阻率影响都很小,这说明 Fuchs 理论并不适合快速凝固合金电阻率的分析.这是由于,Fuchs 理论是基于薄膜

表面散射建立起来的,因而对尺寸效应有较好的适应性.而快速凝固样品的厚度通常为几十 μm ,远大于电子的平均自由程,因此,合金薄带实际上并不存在明显的尺寸效应.

Mayadas 和 Shatzkes^[13]提出了晶界电阻率模型(M-S 模型),可以较好地描述包含体散射(声子和空位引起的散射)和晶界散射的多晶薄膜的电阻率,表达式为

$$\rho_0/\rho_g = 3 \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2}\beta + \beta^2 - \beta^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\beta} \right) \right]. \quad (17)$$

由(17)式计算得到的合金电阻率如图 1 中实线所示.对于 M-S 模型,电阻率对晶界散射系数十分敏感.当 $r = 0.992$ 时,理论计算值与实测值比较接近.通过对比理论值与实验值发现,为使理论值与实验值吻合良好, r 的取值接近于 1.这是由于 M-S 模型仅考虑了膜长度方向的晶界散射和体散射,而忽略了膜厚度方向的散射,更没有考虑晶体缺陷如位错、孪晶等对电阻率的影响.实际上,在快速凝固合金中存在着较大的剪应力,造成合金薄带中位错堆积、孪晶增多^[14].只有当 r 取值趋近于 1 时,才能够综合地反映晶界和晶体缺陷对合金电阻率的影响.

3.2. 快速凝固合金的力学性能

3.2.1. 显微硬度

图 2(a)(b)(c)分别为快速凝固 Cu-7%Sn, Cu-13.5%Sn, Cu-20%Sn 合金显微硬度随冷却速率的变化关系.可见,随着冷却速率的增大,合金显微硬度大体上呈线性增大.不同晶区的显微硬度差异较小,通过线性拟合可以看出,晶面柱状晶区的显微硬度略高于自由面粗晶区的显微硬度,薄带中部的显微硬度相对较低.这种变化反映了冷却速率对合金组织形态的影响.冷却速率增大,晶粒显著细化,细晶强化作用增强.在冷却速率不变的条件下,随着合金元素 Sn 含量增大,合金显微硬度显著提高.说明快速凝固合金除具细晶强化和析出强化之外,溶质截留所致的固溶强化效果亦非常明显.另外,熔体快淬和辊轮驱动的剪应力使合金的位错、孪晶等晶体缺陷增多^[9],也起到了一定的强化作用.

3.2.2. 抗拉强度

图 3 为快速凝固 Cu-Sn 合金抗拉强度随冷却速率的变化.可见,由于冷却速率的增大,合金组织显著细化,导致合金的抗拉强度增大.其抗拉强度远

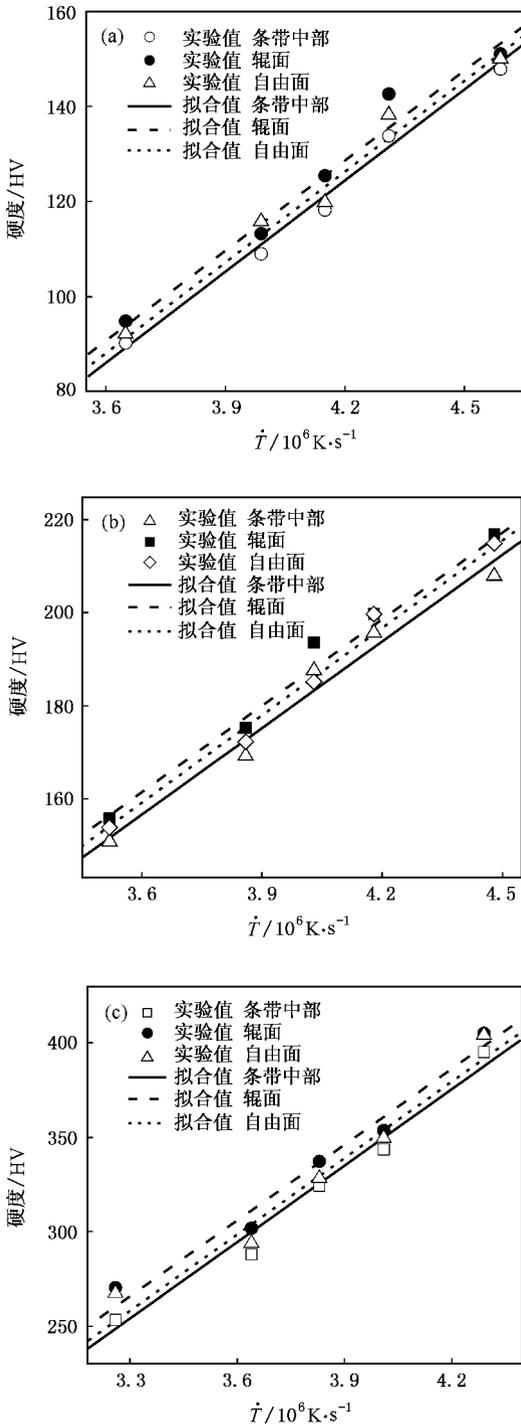


图2 显微硬度随冷却速率的变化 (a) Cu-7% Sn 合金;(b) Cu-13.5% Sn 合金;(c) Cu-20% Sn 合金

大于平衡凝固条件下锡青铜的抗拉强度(220—280 N/mm²)^[15]. 通常合金材料的抗拉强度 σ_b 和显微硬度 HV 之间的关系可用下式表示^[16]:

$$\sigma_b = 9.8cHV, \quad (18)$$

其中 c 为与材料有关的常数,对 Cu-7% Sn, Cu-

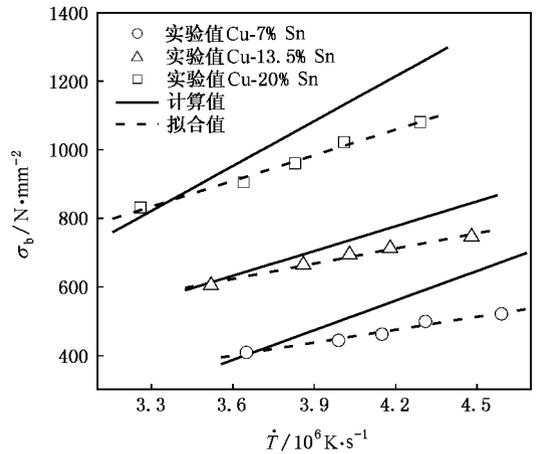


图3 抗拉强度随冷却速率的变化

13.5% Sn 和 Cu-20% Sn 合金 c 值分别取 0.46, 0.41 和 0.33, 系纯 Cu 和纯 Sn 的 c 值^[16] 拟合而成. HV 值为合金薄带急冷面、自由面和薄带中部显微硬度的平均值. 当冷却速率较低时, 抗拉强度的实验值与计算值比较吻合(如图3), 而当冷却速率较高时, 实验值逐渐小于理论计算值. 这主要与冷却速率升高, 合金的晶粒细化及合金薄带厚度减小有关. 因为, 不同冷却速率下所获得合金薄带的厚度存在较大的差异. 高冷却速率得到的薄带的厚度较薄, 在测试薄带的抗拉强度和伸长率时, 因存在一定的尺度效应, 使得实测值与理论计算值出现偏差. 冷却速率愈大, 合金薄带愈薄, 这种差异就愈大, 实测的力学性能值比理论计算值降低得就愈多.

3.2.3. 伸长率

图4为快速凝固 Cu-7% Sn, Cu-13.5% Sn, Cu-20% Sn 合金的伸长率随冷却速率的变化. 可见, 在急冷快速凝固条件下, 合金的伸长率随冷却速率的增大而减小. 快速凝固 Cu-Sn 合金的伸长率在 1.0%—4.6% 范围, 其值略小于平衡凝固条件下锡青铜的伸长率 2%—5%^[15]. 数学回归得到的伸长率随冷却速率的变化关系为

$$\delta_{7\% \text{ Sn}} = 51.04 - 19.74\dot{T} + 1.93\dot{T}^2, \quad (19)$$

$$\delta_{13.5\% \text{ Sn}} = 20.26 - 8.17\dot{T} + 0.86\dot{T}^2, \quad (20)$$

$$\delta_{20\% \text{ Sn}} = 14.73 - 5.75\dot{T} + 0.59\dot{T}^2. \quad (21)$$

合金伸长率随冷却速率的变化趋势除与组织细化和晶体缺陷增多相关外, 也与薄带厚度随冷却速率增大而减小所引起的尺寸效应有关.

3.3. 合金组织形态与性能的相关性

快速凝固 Cu-Sn 合金所呈现出来的电学与力学

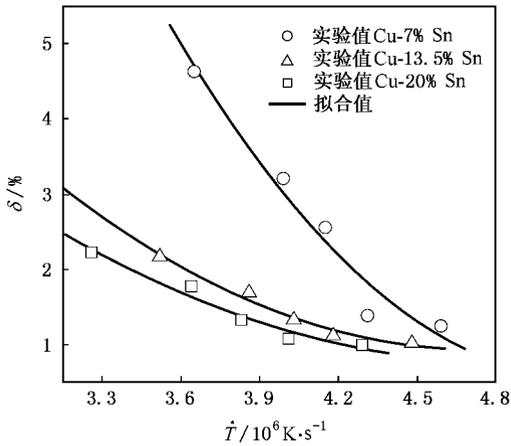


图4 伸长率随冷却速率的变化

性能,与合金的微观组织结构密切相关.在快速凝固条件下,大的冷却速率往往导致迥异于常态组织的形成.譬如,在较低冷却速率($\dot{T} = 3.65 \times 10^6 \text{ K/s}$)条件下,快速凝固 Cu-7% Sn 合金的组织形态如图 5(a)所示.从中可以看出,在薄带厚度方向上大致可分为二个晶区:近辊面柱状晶区和自由面粗大等轴晶区.柱状晶区离辊面最近,受 Cu 辊的激冷作用较强,在垂直辊面的方向上形成了较大的温度梯度,以定向凝固为主,形成柱状晶组织.当柱状晶生长延伸到一定厚度时,由于结晶潜热的释放和不断增厚的凝固层热阻的增大,必然造成柱状晶前方冷却速率的减小和温度梯度的降低,从而引起柱状晶生长驱动力减弱,进而导致粗大等轴晶的形成.

图 5(b)为 Cu-7% Sn 合金较高冷却速率($\dot{T} = 4.31 \times 10^6 \text{ K/s}$)条件下的组织形貌.由于冷却速率增大,铜辊对熔体的激冷作用显著增强,形核率明显增大,晶体形态以均匀细小的等轴晶为特征,因而形成全部的细小等轴晶组织.

可见,随着冷却速率的增大,Cu-Sn 合金的生长方式由柱状晶向等轴晶转变,并且晶粒明显细化、晶界增多、晶粒尺寸显著减小,这与平衡凝固所形成的粗大枝晶明显不同.这种组织结构的变化对合金的

电阻率和力学性能均产生了较大的影响.

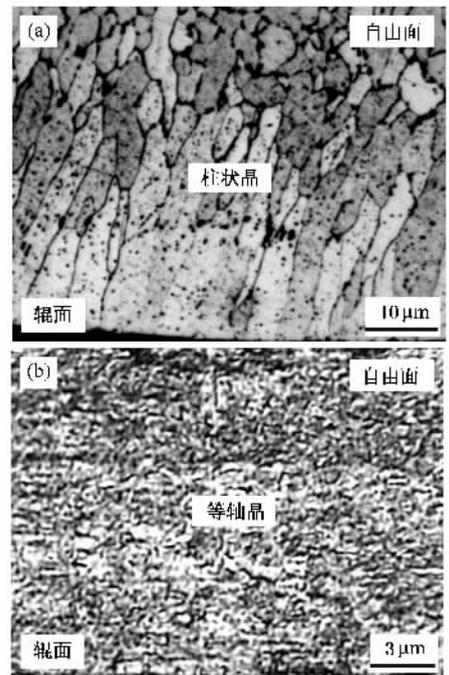


图5 Cu-7%Sn 合金快速凝固组织 (a) $\dot{T} = 3.65 \times 10^6 \text{ K/s}$; (b) $\dot{T} = 4.31 \times 10^6 \text{ K/s}$

4. 结 论

在急冷快速凝固条件下,随着冷却速率的增大,一方面,合金组织显著细化、晶界增多,溶质截留效应显著,对自由电子的散射作用增强,Cu-Sn 亚包晶合金的电阻率明显增大,当晶界散射系数取 $r = 0.992$ 时,可用 M-S 模型分析其电阻率;另一方面,细晶强化作用显著增强,合金的显微硬度和抗拉强度呈线性增大,并且辊面柱晶区的显微硬度略高于自由面粗晶区的显微硬度,与此同时,合金的伸长率也相应减小,其值在 1.0%—4.6% 范围.由于存在尺度效应,使得力学性能的实测值低于理论计算值.而且冷却速率愈大,合金薄带愈薄,差值愈大.

- [1] Al-Ganainy G S, Fawzy A, Ei-Salam F A 2004 *Physica B* **334** 443
 [2] Lee K L, Hu C K 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 4428
 [3] Liu X Y, Kane W, McMahon Jr C J 2004 *Scripta Mater.* **50** 673
 [4] Kim H K, Tu K N 1995 *Appl. Phys. Lett.* **14** 2002
 [5] Liu C Y, Chen C, Tu K N 2006 *J. Appl. Phys.* **10** 5703

- [6] Xu J F, Wang N, Wei B B 2004 *Chin. Sci. Bull.* **49** 2242
 [7] Lu C W, Lu Z C, Sun K, Li D R, Zhou S X 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2553 (in Chinese) [陆曹卫、卢志超、孙克、李德仁、周少雄 2006 物理学报 **55** 2553]
 [8] Bao B H, Song X F, Ren N F, Li C S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55**

- 3698 (in Chinese) [鲍丙豪、宋雪丰、任乃飞、李长生 2006 物理学报 55 3698]
- [9] Xu J F, Wei B B 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1909 (in Chinese) [徐锦锋、魏炳波 2004 物理学报 53 1909]
- [10] Hui X D, Yang Y S, Chen X M, Hu Z L 1999 *Acta Metall. Sin.* **35** 1206 (in Chinese) [惠希东、杨院生、陈晓明、胡壮麟 1999 金属学报 35 1206]
- [11] Brandes E A 1983 *Smithells Metals Reference Book* **14** 6
- [12] Jacob U, Vancea J, Hoffmann H 1990 *Phys. Rev. B* **17** 11852
- [13] Mayadas A F, Shatzkes M 1970 *Phys. Rev.* **1** 1382
- [14] Xu J F, Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3444 (in Chinese) [徐锦锋、魏炳波 2005 物理学报 54 3444]
- [15] Editors committee of data handbook of mechanical engineering material 1995 *Data Handbook of Mechanical Engineering Material* (Beijing :Mechanical Industry Press)(in Chinese) [机械工程材料性能数据手册编委会 1995 机械工程材料性能数据手册(北京 机械工业出版社)]
- [16] Yao Q J 1985 *Data Handbook of Metal Mechanical Test* (Beijing : Mechanical Industry Press)(in Chinese) [姚启均 1985 金属机械性能试验常用数据手册(北京 机械工业出版社)]

Electrical resistivity and mechanical properties of rapidly solidified Cu-Sn hypoperitectic alloys *

Zhai Qiu-Ya[†] Yang Yang Xu Jin-Feng Guo Xue-Feng

(School of Materials Science and Engineering , Xi 'an University of Technology , Xi 'an 710048 , China)

(Received 23 January 2007 ; revised manuscript received 28 April 2007)

Abstract

The electrical resistivity , microhardness , tensile strength and elongation of rapidly solidified Cu- x wt. %Sn ($x = 7 , 13.5 , 20$) hypoperitectic alloys are investigated , and the relationships between cooling rate and properties of the alloys are further analyzed theoretically . It is found that , under rapid solidification , the microstructure is refined and the amount of grain boundary increases , and the scattering of free electrons is thus intensified , resulting in the rise of alloy resistivity . Provided that the value of grain boundary reflection coefficient r is about 0.992 , the electrical resistivity of the alloys can be theoretically analyzed by the M-S model . With the increase of cooling rate , the microhardness and tensile strength of alloy foils increase linearly , but the elongation decreases within the range of 1.0%—4.6% .

Keywords : Cu-Sn hypoperitectic alloy , rapid solidification , electrical resistivity , mechanical properties

PACC : 8140R , 8170

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province , China (Grant No. 2006E₁34) and the Natural Science Foundation of Shaanxi Educational Committee , China (Grant No. 06JK220) .

[†] E-mail : qiuayzhai@xaut.edu.cn