

快速凝固 Cu-Pb 过偏晶合金的性能表征^{*}

徐锦锋[†] 范于芳 陈 妮 翟秋亚

(西安理工大学材料科学与工程学院, 西安 710048)

(2008 年 7 月 17 日收到, 2008 年 8 月 28 日收到修改稿)

研究了 Cu-Pb 过偏晶合金的急冷快速凝固组织特征, 定量表征了快速凝固 Cu-Pb 过偏晶合金的电阻率和力学性能, 理论分析了冷却速率和组织形态对合金性能的影响规律. 研究表明, 在急冷快速凝固条件下, Cu-Pb 过偏晶合金中的 (Cu) 相和 (Pb) 相均以枝晶方式生长, 晶体形态以均匀细小的等轴晶为特征. 随着冷却速率增大, 一方面, 凝固组织显著细化, 晶界增多, 对自由电子的散射作用增强, 合金电阻率显著增大; 另一方面, 细晶强化作用增强, 合金的抗拉强度呈线性升高, 同时, 伴随着晶体缺陷数量的增多, 合金的伸长率降低.

关键词: Cu-Pb 过偏晶合金, 快速凝固, 电阻率, 力学性能

PACC: 8140, 7520E, 7210F, 6000

1. 引 言

Cu-Pb 合金是性能优异的超导、栅极、触点、电化学和自润滑材料, 广泛应用于航空航天、微电子和汽车等工业领域^[1-7]. 然而, 由于各组元间密度差异较大, 常规凝固技术所获得的过偏晶合金往往存在严重的比重偏析, 甚至会因组元间的分层而使合金难以具备任何使用价值. 急冷凝固技术可使合金熔体获得较大的冷却速率, 实现合金的瞬间形核与快速生长, 从而有效地抑制液相分离现象的发生, 最大限度地扩展合金相的固溶度并获得与平衡凝固组织不同的亚稳相结构. 显著细化的组织和特异的相结构必然引起合金物理化学和力学性能的变化, 而且急冷合金的晶体取向、缺陷、晶界及表面状态对合金的性能也有显著的影响^[8-10]. 因此, 深入系统地研究快速凝固合金的组织特征与性能特点具有一定的理论意义. 本文采用单辊实验技术实现了 Cu-Pb 过偏晶合金的急冷快速凝固, 定量表征了快速凝固 Cu-Pb 过偏晶合金的电学和力学性能, 理论分析了冷却速率和组织形态与合金性能之间的相关性.

2. 实验方法

选取 Cu-75wt% Pb 和 Cu-86wt% Pb 过偏晶合金

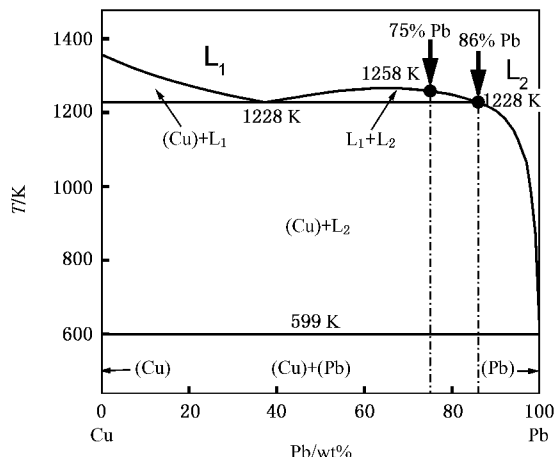


图 1 合金成分在 Cu-Pb 相图中的位置

为研究对象. 合金成分在 Cu-Pb 二元相图^[11]中的位置如图 1 中箭头所示. 母合金用高纯金属 Cu (99.99%) 和 Pb (99.99%) 通过高频感应加热设备熔配而成, 合金样品质量约 1.2 g. 采用单辊法实现合金的快速凝固. 实验过程中辊面线速度控制在 20—40 m/s 范围, 制备出厚 60—100 μm , 宽 4 mm, 长约 40—100 mm 的快速凝固合金条带. 合金条带经镶嵌和抛光之后, 选用 5 g $\text{FeCl}_3 + 100 \text{ mL HCl} + 100 \text{ mL H}_2\text{O}$ 溶液进行浸蚀. 用 TS 5136XM 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察和分析合金的组织形态, 用 SZ-82 型数

^{*} 陕西省自然科学基金 (批准号 2006E134, 2006E120) 和陕西省教育厅科学研究计划 (批准号 D6JK220) 资助的课题.

[†] E-mail: jinfengxu@xaut.edu.cn

字式四探针测试仪测试合金的电阻率,并用 SH-500 数显示推拉力计测定合金的抗拉强度及伸长率。

3. 实验结果与讨论

在 Cu-Pb 合金平衡相图中,偏晶点为 37.4% Pb,发生偏晶转变的成分范围为 0—86% Pb,偏晶反应温度为 1228 K。在平衡凝固条件下,当 Cu-75% Pb 过偏晶合金温度降至约 1258 K 时,合金熔体将发生液相分离过程 $L \rightarrow L_1(\text{Cu}) + L_2(\text{Pb})$,生成富 Cu 液相 $L_1(\text{Cu})$ 和富 Pb 液相 $L_2(\text{Pb})$ 。 L_1 液相含量相对较少,以液滴形式存在于连续的 L_2 液相之中。随着温度的降低,两种液相的化学成分、微观形态和体积分数均随之变化。当熔体温度接近偏晶温度时, L_1 和 L_2 液相的质量分数分别达到 22.6% 和 77.4%。当温度降至偏晶转变温度 1228 K 时, L_1 液滴将发生偏晶转变 $L_1 \rightarrow (\text{Cu}) + L_2$,生成 (Cu) 固溶体和 L_2 液相。 (Cu) 在母液中快速形核,以枝晶方式生长。偏晶转变完毕时 (Cu) 和 L_2 相的质量分数分别为 12.8% 和 87.2%。随着温度的继续降低,从 L_2 相中将析出少量过饱和的 (Cu) 固溶体,使合金中 (Cu) 相的数量有所增多。当温度降至共晶温度 599 K 时 (Cu) 和 L_2 相的质量分数分别达到 25% 和 75%。剩余 L_2 液相会在先析 (Cu) 相之间发生共晶转变 $L_2 \rightarrow (\text{Cu}) + (\text{Pb})$,生成 $(\text{Cu}) + (\text{Pb})$ 共晶组织。Cu-86% Pb 合金成分处于偏晶相图的极限位置,除了不发生液相分离之外,其在偏晶温度以下所经历的相变过程与 Cu-75% Pb 合金完全相同。由于 Cu 和 Pb 之间固溶度极小,而密度差又较大,Cu-Pb 合金的凝固区间很宽,在常规凝固条件下很容易产生宏观偏析。然而,

在急冷快速凝固条件下,极易发生晶体的瞬间形核和快速竞争生长,Cu-Pb 过偏晶合金的凝固将与平衡过程出现较大的偏离,从而形成与平衡凝固不同的微观组织结构。

3.1. 快速凝固合金的组织特征

Cu-75% Pb 过偏晶合金快速凝固组织如图 2 所示。图中亮白色区域为富 Pb 相,黑色区域为富 Cu 相。图 2(a) 为辊速 $V_r = 20 \text{ m/s}$ 时的快速凝固组织。从图中可以看出,组织细小均匀,晶体形态以等轴晶为特征,一定数量的块状 (Cu) 均匀分布于 (Pb) 的基体中,晶粒尺寸在 1—3 μm 范围,未发生明显的宏观偏析。图 2(b) 为 $V_r = 28 \text{ m/s}$ 时的快速凝固组织。可知,冷却速率的增大使 (Cu) 的形核率增大 (Cu) 枝晶析出数量增多,均匀弥散地分布于 (Pb) 基体之中。当辊速进一步增至 $V_r = 36 \text{ m/s}$ 时,条带中部区域和急冷面组织进一步细化,均匀性提高。但在近自由面区域,形成了相对粗大的富 Pb 相组织,如图 2(c) 所示。这主要与高辊速下合金熔体与辊面接触时间极其短暂,熔点较低的 L_2 液相在最后凝固的近自由面区发生了急冷凝固有关。

Cu-86% Pb 合金的快速凝固组织与 Cu-75% Pb 过偏晶合金基本相同,只是富 Pb 相含量增多,富 Cu 相数量有所减少而已。

在急冷快速凝固条件下,Cu-Pb 合金中的 (Cu) 相和 (Pb) 相均以枝晶方式生长,晶体形态以均匀细小的等轴晶为特征,液相分离在很大程度上被抑制,凝固组织沿条带厚度方向分布十分均匀,未形成明显的分区结构。随着冷却速率的增大,凝固组织显著细化,均匀性提高。

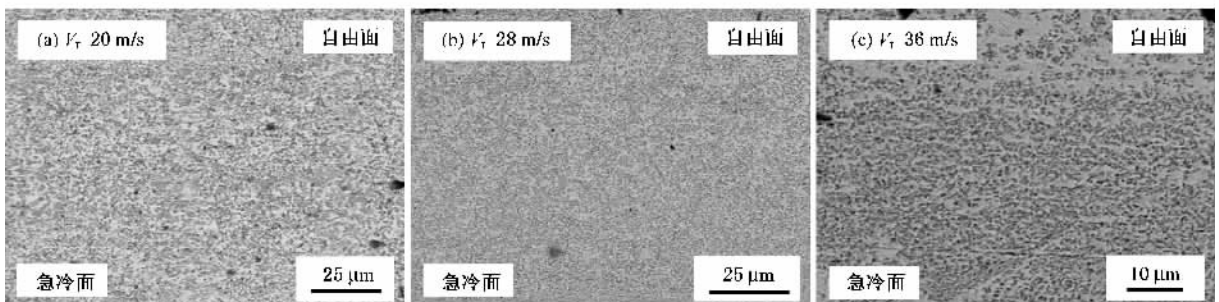


图 2 Cu-75% Pb 过偏晶合金的快速凝固组织

表 1 理论计算所用 Cu-Pb 合金物性参数

物理量	数值	
	75% Pb	86% Pb
熔体热导率 $\lambda_L/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	96.07	70.62
固体热导率 $\lambda_S/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	136.66	97.64
结晶潜热 $\Delta H_m/J \cdot kg^{-1}$	1.06×10^5	7.06×10^4
熔体比热 $C_L/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	330.70	270.99
固体比热 $C_S/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	319.24	263.36
界面换热系数 $\alpha_w/W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$	1.0×10^6	1.0×10^6
熔池高度 H/m	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
辊轮半径 r/m	6×10^{-2}	6×10^{-2}
液柱宽度 L/m	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-3}
喷嘴宽度 l/m	8×10^{-4}	8×10^{-4}
辊轮热导率 $\lambda_w/W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	397	397
辊轮密度 $\rho_w/kg \cdot m^{-3}$	8.96×10^3	8.96×10^3
辊轮比热 $C_w/J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	390	390
辊轮角速度 $\omega/rad \cdot s^{-1}$	333—871	333—871
气体常数 $R/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	8.3144	8.3144
重力加速度 $g/m \cdot s^{-2}$	9.8	9.8

3.2. 冷却速率的理论计算

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性,本文将热传导方程、Navier-Stokes 方程和连续方程相耦合对合金的冷却速率进行了理论计算,计算所用数学模型详见文献[12].合金的物性参数由纯 Cu 和纯 Pb 的物性参数^[13]拟合而成.理论计算所用物性参数列入表 1.理论计算获得的 Cu-Pb 过偏晶合金的冷却曲线如图 3 所示.从图中可以看出,由于 Cu 辊的快速吸热,Cu-Pb 过偏晶合金在快速凝固过程中,熔体温度先是急剧下降,继而因偏晶转变释放的结晶潜热,温度下降趋于平缓,随后进行缓慢冷却.急凝固过程持续的时间极短,仅 24 μs .理论计算获得的平均冷却速率在 $(0.5-1.3) \times 10^7$ K/s 范围,而且随着辊速的增大,冷却速率呈线性增大.

3.3. 快速凝固合金的电学性能

图 4 为快速凝固合金的电阻率随冷却速率的变化曲线.从图中可以看出,在成分一定的条件下,合金的电阻率随冷速的增大而增大.合金电阻率 ρ 与冷却速率 \dot{T} 之间的函数关系为

$$\rho_{75\%Pb} = 19.88 - 30.15\dot{T} + 34.38\dot{T}^2, \quad (1)$$

$$\rho_{85\%Pb} = 38.62 - 79.8\dot{T} + 82.5\dot{T}^2. \quad (2)$$

电阻率随冷速的变化本质上反映了组织形态对电阻率的影响.冷速增大使凝固组织显著细化,晶界数量增多.根据金属薄膜 F-S 理论和二流体模型^[14],运动的电子在薄膜表面和晶界上都会受到散射,这将导致参与导电的有效电荷密度降低;另外,随着冷速的增大,固溶度也随之扩展,而固溶度的增大导致晶体晶格发生扭曲畸变,破坏了晶格势场的周期性,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.

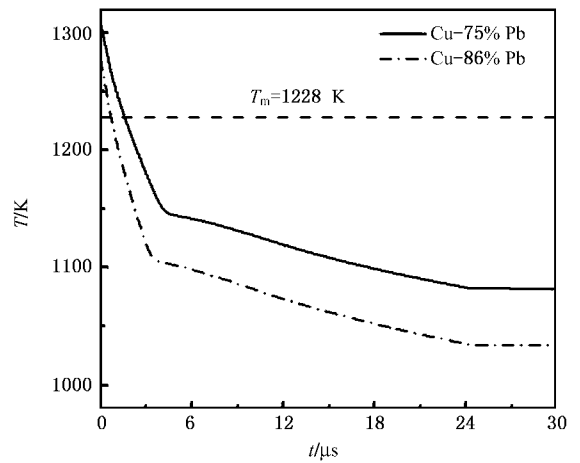
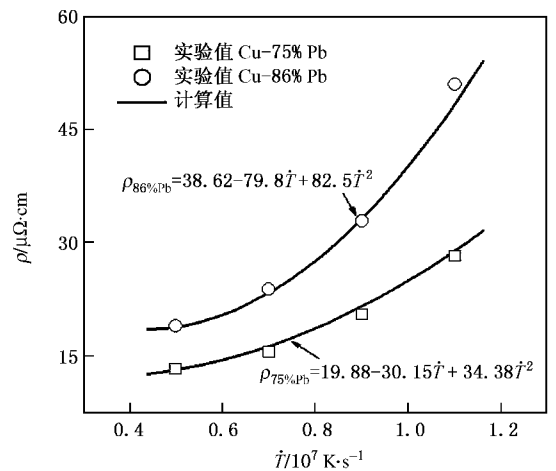
图 3 Cu-Pb 过偏晶合金的冷却曲线 ($V_r = 20$ m/s)

图 4 电阻率随冷却速率的变化

在急冷快速凝固条件下,液态合金在辊轮驱动的剪应力强烈冲击下发生快速凝固,晶体中位错线密度增大,熔体快淬又难以避免空位等点缺陷的形成.空穴、间隙原子以及它们的组合、位错等晶体缺

陷都会使合金电阻率增大. 因此,快速凝固合金的电阻率实际上是块体材料的电阻率与各种晶体缺陷引起的电阻率增值之和. 按照 Matthiessen 的假设,合金的电阻率是由声子 ρ_0 及杂质 ρ_i 、空位 ρ_v 、间隙原子 ρ_{ia} 、位错 ρ_d 和晶界 ρ_{gb} 共同决定的. 在室温下,合金的电阻率可表示为

$$\rho = \rho_0 + \Delta\rho_i + \Delta\rho_v + \Delta\rho_{ia} + \Delta\rho_d + \Delta\rho_{gb}. \quad (3)$$

在上述各影响因素中,点缺陷所引起的剩余电阻率变化远比线缺陷的影响大. 对于很薄的合金条带,晶界散射比表面散射对电阻率的贡献要大. 因此,空位、晶界和位错是影响 Cu-Pb 偏晶合金电阻率的显著性因素.

然而,快速凝固合金条带的厚度通常在几到几十微米,远大于电子的平均自由程,因此,急冷合金条带实际上并不存在明显的电阻率尺寸效应. 对快速凝固合金而言,晶界散射便成为影响合金电阻率的主导性因素.

Mayadas 和 Shatzkes^[15]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

$$\rho_0/\rho_g = 3\left[\frac{1}{3} - \frac{1}{2}\beta + \beta^2 - \beta^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)\right], \quad (4)$$

$$\beta = l_0 r/d(1-r), \quad (5)$$

式中, r 为晶界散射系数,通常取值在 0—1 范围, ρ_0 为合金固有电阻率,不同成分合金的 ρ_0 值用纯 Cu (1.678 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)和纯 Pb (20.684 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$)固有电阻率^[13]拟合而成,分别为 $\rho_{(75\% \text{Pb})} = 10.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$, $\rho_{(86\% \text{Pb})} = 14.09 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. ρ_g 为晶界电阻率, l_0 为电子平均自由程,取 45 nm^[14,15], d 为合金条带的晶粒平均尺寸. 晶粒尺寸 d 的定义为:对柱状晶为一次轴间距,对等轴晶为晶粒直径. 实验测定晶粒尺寸随冷却速率的变化关系为

$$d_{75\% \text{Pb}} = 23.15 - 36\dot{T} + 15\dot{T}^2, \quad (6)$$

$$d_{86\% \text{Pb}} = 7.31 - 9.5\dot{T} + 3.75\dot{T}^2. \quad (7)$$

结合(4)–(7)式,可以得到合金电阻率的理论估算值如图 4 所示. 当 $r = 0.99$ 时理论计算值与实测值比较接近. 这说明在急冷快速凝固合金中,晶界散射对合金的电阻率影响十分显著. 通过对比理论与实验值发现,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,而未考虑膜厚度方向的散射,以及各种晶体缺陷如位错、层错和孪晶等

对电阻率的影响. 实际上,在合金快速凝固过程中,沿条带长度方向上存在着较大的剪应力,造成合金条带中位错堆积、孪晶增多. 只有当 r 取值趋近于 1 时,才能够综合反映晶界和晶体缺陷对合金电阻率的影响.

然而, r 的取值范围虽然很小,但对理论预测结果却十分敏感,体现了合金电阻率对微观结构的依赖性,而冷却速率是影响合金微观组织的本征物理参量. 为了获得合金电阻率 ρ 与冷却速率 \dot{T} 之间的函数关系,在实验的基础上,对 M-S 模型进行了修正,将(5)式代入(4)式并整理得到通式

$$\rho_g = [2\rho_0 d^3(1-r)^3] \left[6d(1-r)l_0^2 r^2 - 3d^2(1-r)^2 l_0 r + 2d^3(1-r)^3 - 6l_0^3 r^3 \ln \frac{d + l_0 r - dr}{l_0 r} \right]^{-1}. \quad (8)$$

对于 Cu-Pb 过偏晶合金,结合前述分析和相关研究报道^[15],取 $r = 0.99$, $l_0 = 45 \text{ nm}$ 代入(8)式,那么,Cu-Pb 过偏晶合金的电阻率可以表达为

$$\rho_g = \frac{\rho_0 d^3}{60d - 6.68d^2 + d^3 - 265 \ln(1 + 0.22d)} \quad (9)$$

$$d = a + b\dot{T} + c\dot{T}^2, \quad (10)$$

式中, a , b , c 为与合金成分有关的常数($7.31 \leq a \leq 23.15$, $-36 \leq b \leq -9.5$, $3.75 \leq c \leq 15$). (9)(10)式即为 Cu-Pb 过偏晶合金电阻率随冷却速率变化的函数关系式. 冷却速率是影响合金电阻率的重要物理参量.

另外,随着 Pb 含量的增加,以富 Pb 相为中心的散射源数量也相应增多,降低了有效导电电子的电荷量,从而导致合金电阻率增大,如图 4 所示.

3.4. 快速凝固合金的力学性能

3.4.1. 抗拉强度

图 5 为快速凝固 Cu-75% Pb,Cu-86% Pb 合金条带抗拉强度随冷却速率的变化. 由图可以看出,随着冷却速率和 Pb 含量的增大,合金的抗拉强度 σ 增大. 数学回归得到的抗拉强度随冷速的变化关系为

$$\sigma_{75\% \text{Pb}} = 82.87 - 103.31\dot{T} + 105.63\dot{T}^2, \quad (11)$$

$$\sigma_{86\% \text{Pb}} = 68.37 + 2.42\dot{T} + 61.94\dot{T}^2. \quad (12)$$

合金条带性能的变化与其组织密切相关. 随着冷却速率的增大,合金组织显著细化,晶粒尺寸明显减小. 合金的强度是与先塑性变形的晶粒转移到相邻晶粒密切相关的,而这种转移能否发生,主要取决于在已滑移晶界附近的位错塞集群所产生的应力集

中,能否激发相邻晶粒滑移系中的位错源开动.当晶粒细化时,晶界数量增多,位错运动的阻力增大,有利于提高合金条带的强度.由于在快速凝固条件下,得到的合金条带较薄,在测试条带的抗拉强度时,存在一定的尺寸效应,使得实测值与材料所具有的性能真实值之间出现一定的偏差.

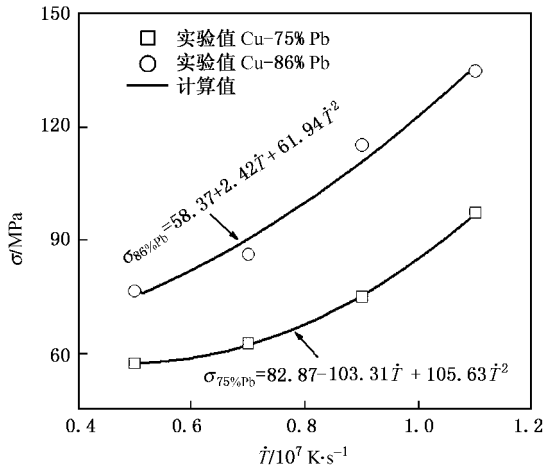


图5 抗拉强度随冷却速率的变化

3.4.2. 伸长率

图6为快速凝固 Cu-75% Pb, Cu-86% Pb 合金的伸长率随冷却速率的变化.可见,当冷却速率增大时,凝固组织细化,晶体缺陷和位错密度增加,晶体滑移能力恶化,从而导致伸长率减小.快速凝固 Cu-Pb 合金的伸长率在 1.6%—6.7% 范围.实验获得的伸长率随冷速的变化关系为

$$\delta_{75\%Pb} = 6.87 + 2.18\dot{T} - 5\dot{T}^2, \quad (13)$$

$$\delta_{86\%Pb} = 7.95 - 8.85\dot{T} + 2.75\dot{T}^2. \quad (14)$$

合金伸长率随冷速的变化趋势不仅与凝固组织和晶体缺陷有关外,还与条带厚度随冷速增大而减小所引起的尺寸效应有关.

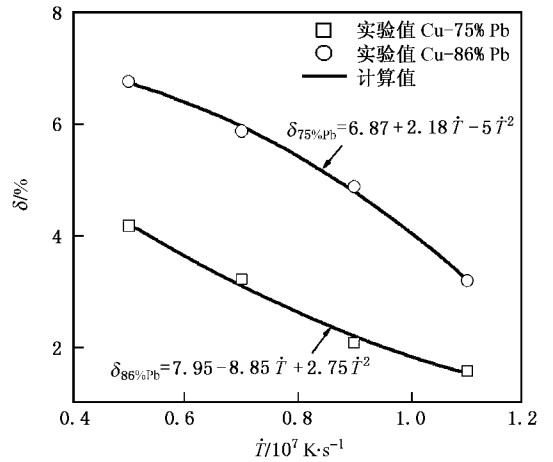


图6 伸长率随冷却速率的变化

综上所述,随着冷却速率的增大,一方面,Cu-Pb 合金凝固组织显著细化,晶界增多,溶质截留效应增强,对自由电子的散射作用增强,Cu-Pb 合金的电阻率增大;另一方面,晶粒尺寸明显减小,细晶强化作用增强,合金的抗拉强度呈线性增大.因此,合金微观结构的变化对合金的电阻率和力学性能均具有显著的影响.

4. 结 论

在急冷快速凝固条件下,Cu-Pb 过偏晶合金中的(Cu)相和(Pb)相均以枝晶方式生长,晶体的组织形态以均匀细小的等轴晶为特征.随着冷却速率的增大,凝固组织显著细化,晶界增多,对自由电子的散射作用增强,Cu-Pb 过偏晶合金的电阻率显著增大.同时,细晶强化作用显著增强和合金条带晶体缺陷数量增多,从而导致合金的抗拉强度呈线性增大,而伸长率趋于减小.

[1] Wawro A 1993 *J. Phys. : Condens. Matter.* **5** 8391
 [2] Hoyt J J, Garvin W, Webb III E B 2003 *Mater. Sci. Eng.* **11** 287
 [3] Anderson M L, Bartelt N C, Feibelman P J, Swartzentruber B S, Kellogg G L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 6106
 [4] Michailov M, Beauvais C, Rouxel D, Mutaftschiev B 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5987
 [5] Yasuda H, Ohnaka I, Kawakami O, Ueno K, Kishio K 2003 *ISIJ International.* **43** 942
 [6] Liu X R, Wang N, Wei B B 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1671 (in Chinese) [刘向荣、王楠、魏炳波 2005 物理学报 **54** 1671]

[7] Lu X Y, Yin H Y 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4341 (in Chinese) [鲁晓宇、殷涵玉 2008 物理学报 **57** 4341]
 [8] Li T, Li W, Li X M, Pan W 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4395 (in Chinese) [李腾、李卫、李岫梅、潘伟 2005 物理学报 **54** 4395]
 [9] Zhou Y Q, Matsubara I, Shin W, Izu N, Murayama N 2004 *J. Appl. Phys.* **25** 956
 [10] 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]

- [11] Massalski T B , Murray J L , Bennett L H *et al* 1986 *Binary Alloy Phase Diagrams ASM International* **2** 1110
- [12] Xu J F , Dai F P , Wei B B 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3996 (in Chinese) [徐锦锋、代富平、魏炳波 2007 物理学报 **56** 3996]
- [13] Smithells C J 1984 *Smithells Metals Reference Book* **14** 6
- [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] Mayadas A F , Shatzkes M 1970 *Phys. Rev.* **1** 1382

Characterization of rapidly solidified Cu-Pb hypermonotectic alloys *

Xu Jin-Feng[†] Fan Yu-Fang Chen Wei Zhai Qiu-Ya

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

(Received 17 July 2008 ; revised manuscript received 28 August 2008)

Abstract

The microstructural characteristics of rapid solidified Cu-Pb hypermonotectic alloys were investigated by melt-spun method , the electrical resistivity and mechanical properties of the alloys were characterized , and the relationships between cooling rate and microstructural morphology as well as the properties of the alloys were analyzed theoretically. Results show that , under rapid solidification , (Cu) and (Pb) phases grow in the form of dendrite , which is characterized by uniform and fine equiaxed grain. With the rise of cooling rate , the equiaxed grain is refined remarkably , the amount of grain boundaries increase , the scattering of free electrons is intensified , leading to the increases of electrical resistivity. Meanwhile , the tensile strength of alloy foils increases linearly , but the elongation of alloys decreases.

Keywords : Cu-Pb hypermonotectic alloy , rapid solidification , electrical resistivity , mechanical properties

PACC : 8140 , 7520E , 7210F , 6000

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shaanxi Province (Grant Nos. 2006E134 , 2006E120) and Natural Science Foundation of Shaanxi Educational Committee (Grant Nos. 06JK220).

[†] E-mail : jinfengxu@xaut.edu.cn