

高压处理对 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金组织 与电阻率的影响*

谌岩¹⁾²⁾ 刘琳³⁾ 刘建华²⁾ 张瑞军^{2)†}

1) (燕山大学环境与化学工程学院, 秦皇岛 066004)

2) (燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

3) (唐山职业技术学院, 唐山 063000)

(2011年11月30日收到; 2012年1月25日收到修改稿)

本文借助金相显微镜, XRD, SEM 和 DSC 等手段对 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金经 1—5 GPa 压力, 750 °C 保温 15 min 处理前后的组织结构进行了分析, 并用电阻率测试仪对合金的电阻率进行测试, 以此探讨了高压处理对 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金组织与电阻率的影响. 结果表明: 高压处理能细化 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的组织, 增大合金的电阻率, 当压力为 3 GPa 时, 该合金获得的组织最细小, 电阻率最大.

关键词: $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金, 高压处理, 组织, 电阻率

PACS: 61.66.DK, 62.50.-p

1 引言

铜合金具有强度高、导电导热性好以及易加工成形等优点, 是制备焊机的电极、触头及电气工程开关等器件的理想材料^[1,2]. 随着现代工业的迅速发展, 对铜合金的性能提出了更高的要求, 尤其是强度和导电性能. 国内外材料研究者也在努力提高铜合金的使用性能^[3,4], 其中用细化铜合金的组织来提高其性能引起人们的重视, 但这些研究主要集中在金属凝固微观组织的形成机理与控制方面^[5-7]. 通常高压具有促进形核、减小原子扩散系数及抑制晶粒长大^[8-10], 甚至引起晶体结构或电子相的变化, 由此可获得许多异常的物理、化学性能^[11]. 因此采用高压处理来细化合金的组织及改善其性能成为材料研究领域的一个热点. 近几年的研究表明^[12-14], 铜合金经高压处理后可获得晶粒较细的组织结构, 使其强度得到提高, 但有关铜合金经高压处理后导电性的研究尚未见报道. 由于一

些用铜合金制作的各类焊机的电极和触头, 工作温度高, 要求电极材料具有一定的耐高温强度和导电性. 另外, Cu-Al 合金具有较高的强度和良好的导电性. 为此, 本文探讨了高压处理对 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金组织及电阻率的影响, 所得结果为高压在铜合金领域中的应用提供一定的依据.

2 实验材料与方法

实验材料为退火态 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金 (原子分数%). 将 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金试样密封在石墨套管内, 用叶蜡石为传压介质, 在 CS-IB 型六面顶压机上进行高压实验. 压力分别为 1 GPa, 3 GPa, 5 GPa, 加热 750 °C, 保温 15 min 后断电保压冷却至室温 (约 25 °C). 将经高压处理前后的样品加工成尺寸为 $\Phi 2.8 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 试样, 经 1200# 砂纸磨光后, 用 ZEM-3 电阻率测试仪测试经不同压力处理后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金在 25—600 °C 范围内的电阻率, 并测试上述各样品的

* 河北省留学回国人员科研启动基金资助的课题.

† E-mail: Zhangrj@ysu.edu.cn

密度值. 为考察 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金在加热过程中的相变, 用 STA449C 热分析仪对实验样品进行热分析 (DSC), 其加热温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 升降温速率均为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 借助 Axiovert200MAT 光学显微镜、KYKY-2800 型扫描电镜 (配带能谱 EDS) 和 D/max-rB 型 X 射线衍射仪 (带石墨单色器, $\text{CuK}\alpha$ 辐射) 对 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的组织、微区成分及组成相进行分析.

3 实验结果与分析

3.1 显微组织

图 1 为不同条件下 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的金相组织. 可以看出, 高压处理前后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的组织均由白色区和黑色区组成. EDS 分析结果表明, 白色区和黑色区的主要成分是 Cu 和 Al 元素, 高压处理前白色区中的 Cu 元素含量 ($86.23\%—87.17\%$, 原子分数) 较黑色区域中的 Cu 元素含量 ($71.93\%—74.15\%$, 原子分数) 多, 高压处理后白色区和黑色区中的成分变化不大. 由图 2 的 XRD

分析结果可以看出, 高压处理前 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的组织由 α 固溶体和 γ_2 (Al_4Cu_9) 相组成, 高压处理后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的组织由 α 固溶体、 γ_2 (Al_4Cu_9) 和 β' (Cu_3Al) 相组成, 且高压处理使 α 和 γ_2 相的衍射峰强度和位向发生变化. 综合上述结果可断定 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的组织中白色区为 α 相, γ_2 和 β' 相主要存在黑色区. 由图 1 还发现, 高压处理后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金组织中粗大不规则的白色条状 α 相消失, 组织中出现细小的白色粒状 α 相, 且粒状 α 相尺寸随压力的增大先减小后增大, 当压力为 3 GPa 时, α 相尺寸最小, 约为 $3—8\text{ }\mu\text{m}$ 的, 白色粒状 α 平均尺寸与压力的关系见图 3. 这说明高压处理能细化 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金组织, 其细化效果随压力的增加先增强后减弱, 当压力为 3 GPa 时, 细化效果最明显. 图 4 为 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金恒速升降温 DSC 曲线. 可以看出, 两种状态的样品在 DSC 曲线上均有一个峰值. 根据文献 [15] Cu-Al 合金的相图可知, 升温 DSC 曲线上的吸热峰是由 Cu-Al 合金组织中发生 $\alpha + \gamma_2 \rightarrow \beta$ 相变所致, 降温 DSC 曲线上的放热峰是由 Cu-Al 合金组织中发生 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 相变所致, 仅是高压处

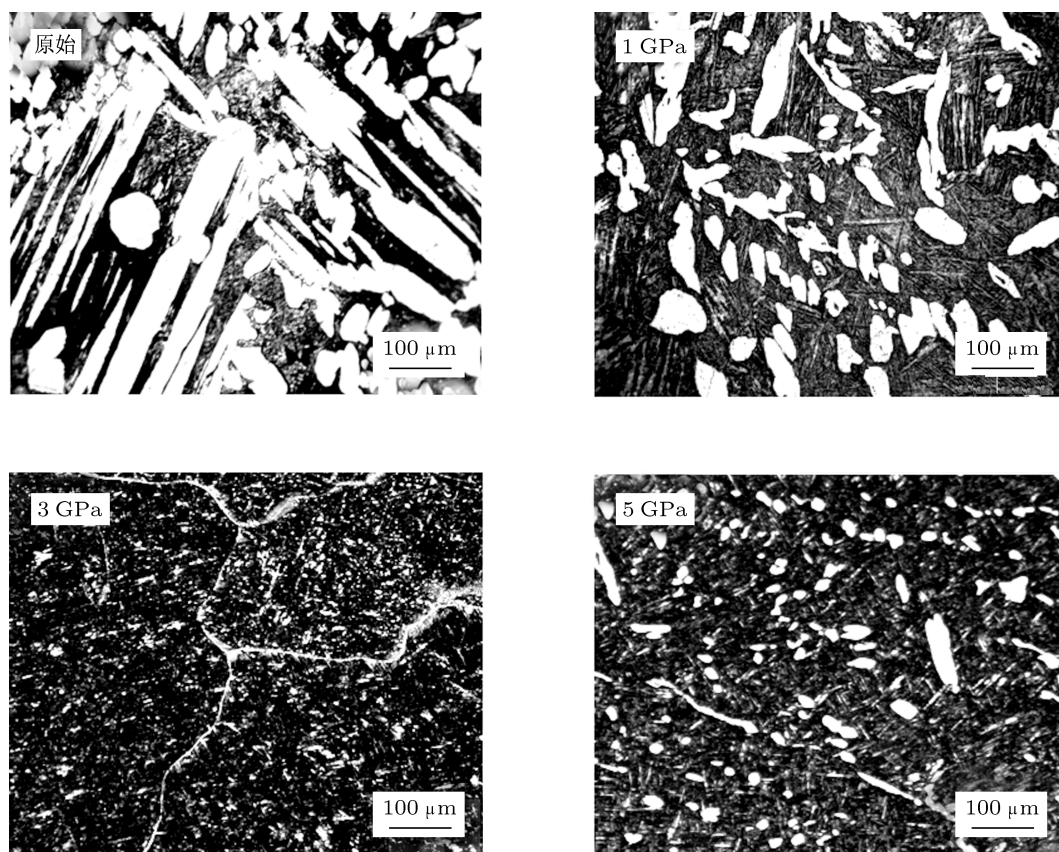


图 1 试样金相组织

理后 DSC 曲线上的峰或谷所包围的面积不同而已. 由于 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 转变速度很慢^[16], 由此可推断 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金经高压处理后组织中出现 β' 相, 可能是由于高压处理过程中的冷却速度过快, 抑制了 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma_2$ 转变, 使部分 β 相来不及分解而形成亚稳定的 β' 相.

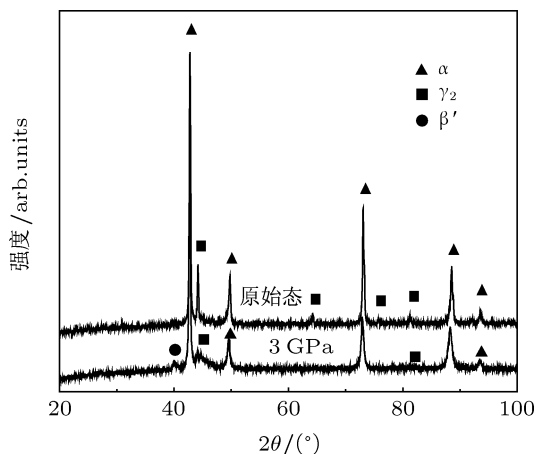


图2 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的 XRD 图谱

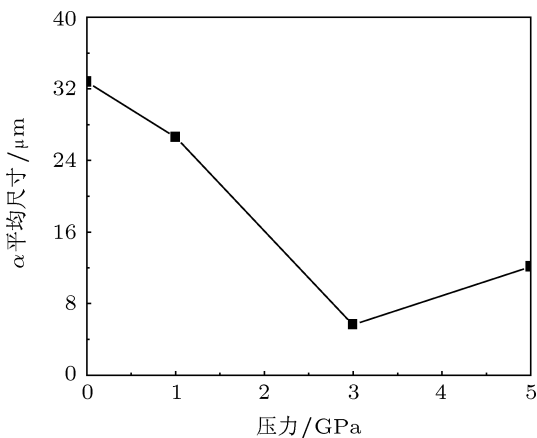


图3 压力与 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金组织中白色粒状 α 平均尺寸的关系

由 Cu-Al 合金的相图还可以看出 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的熔化温度约 1040°C , 而本实验的加热温度仅为 750°C . 由加热温度 750°C 结合经高压热处理后样品的表面形貌及由表至里的微观组织特征, 可认为 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金在本实验压力作用下并未发生了熔化凝固, 仅发生了 $\alpha + \gamma_2 \leftrightarrow \beta$ 固体相变.

根据经典的晶体成核理论^[17], 晶体成核率 I 可表示为

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{G}{RT}\right), \quad (1)$$

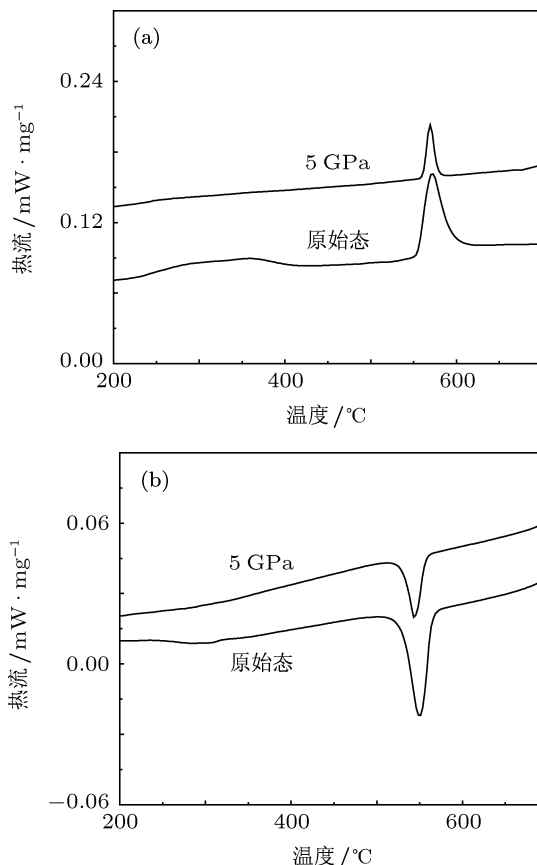


图4 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的 DSC 曲线 (a) 加热; (b) 冷却

G 为形核激活能,

$$G = \Delta G + \Delta E, \quad (2)$$

ΔE 为扩散激活能, ΔG 是形成晶核所需的临界自由能, $\Delta G = 16\pi\sigma^3/3\Delta G_V^2$. 如果考虑到压力对晶体成核的影响, 由 (2) 式可得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -\frac{32\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^3} \cdot \Delta V + \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial p}\right)_T, \quad (3)$$

式中 σ 为两相间的界面能, ΔG_V 是每单位体积新生相与原相的 Gibbs 自由能差, ΔV 是每单位体积新生相与原相的体积差. 根据热力函数关系, ΔG_V 和 ΔV 符号相同, 所以方程 (3) 中的第一项为负值, 第二项为正值. 由于 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的固体相变过程是新相形核与长大过程, 是通过原子的扩散来完成的. 由方程 (3) 可知, 压力对新相的成核具有二方面的作用. 一方面, 压力的增加能使形成晶核所需的临界自由能 ΔG 减小^[18], 有利于新相的成核; 另一方面, 压力的增加能使原子扩散变得更加困难, 致使原子扩散激活能 ΔE 增大, 抑制新相的成核. 仅有当方程 (3) 中第一项数值大于第二项数值时, 即 $(\partial G/\partial P)_T < 0$, 压力能增加新相的

成核率, 反之, 压力能降低新相的成核率. 因此, 在较高压力和较低压力条件下, 新生相的成核率都将减小, 只有在合适的压力条件下, 成核率具有最大值, 所形成的晶粒尺寸最小. 在本实验条件下, 当压力为 3 GPa 时, $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金获得的组织最细小.

3.2 电阻率

图 5 为 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率与压力的关系曲线. 可以看出, 高压处理能增大 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率, 且电阻率随着压力的升高先增大后减小, 当压力为 3 GPa 时, 电阻率最大, 其值为 $10.22 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, 较未经高压处理的 ($5.897 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) 提高了 73.22%. 由 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率与温度的关系曲线图 6 还发现, 高压处理前后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率均随着温度的升高而增大, 温度越高, 两种状态合金的电阻率值相差越大, 如在 25 °C 和 580 °C 时, 经 3 GPa 处理后与未经高压处理合金电阻率的差值分别约为 $4.31 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ 和 $8.45 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. 从 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金电阻率随温度的变化趋势来看, 经 3 种高压处理后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率变化趋势相同, 且在 400—500 °C 范围内, 电阻率增加幅度较大, 而未经高压处理的电阻率在 25—580 °C 范围内增加幅度较平稳.

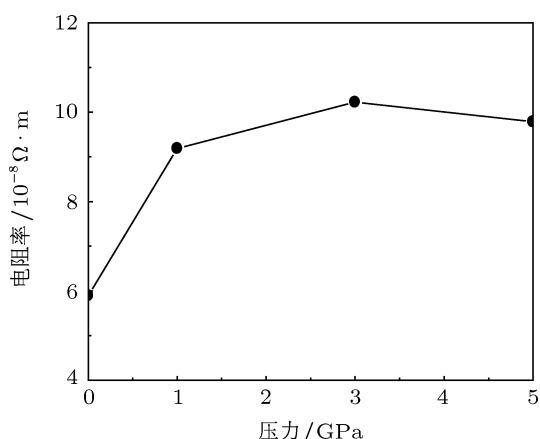


图 5 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率与压力的关系

铜合金电阻率的变化是第二相分布、晶界及空位、畸变、位错等结构缺陷对电子的散射作用的综合效应所致^[19,20]. 通常第二相的间距越小, 晶界及空位、畸变、位错等结构缺陷密度越高, 对电子的散射作用越大, 合金电阻率越高, 反之则

越低.

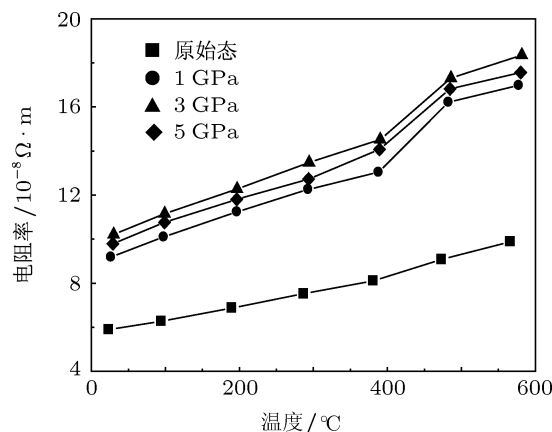


图 6 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率与温度的关系

表 1 高压处理前后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的密度

样品	原始	1 GPa	3 GPa	5 GPa
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	7.668	7.674	7.675	7.675

表 1 为高压处理前后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的密度值. 可以看出, 高压能增大 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的致密性. 高压处理用在固体压缩时是非静水压处理, 一方面高压能增大合金的致密性, 使材料内部显微孔洞减少, 电阻率降低; 另一方面造成合金组织内部畸变、位错等缺陷数量增多, 引起电阻率升高. 上述两方面综合作用, 致使高压处理后 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率有所增大. 从表 1 还可以看出, 3 GPa 和 5 GPa 处理的合金密度是相同, 但 5 GPa 处理合金的电阻率却低于 3 GPa 处理的. 这意味着 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率还与其组织特征有关. 高压处理能细化 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金组织, 界面密度增大, 加大了对电子的散射作用, 造成合金的电阻率升高. 在本实验范围内, 3 GPa 处理的合金组织最细小, 界面密度最高, 对电子的散射作用最大, 所以 3 GPa 处理合金的电阻率最大. 至于随温度的升高, 高压处理合金的电阻率增加幅度较大. 经初步分析认为可能是高压使晶格畸变, 晶格结构缺陷增多, 使晶体中的原子偏离格点, 晶体点阵结构处于热力学不稳定状态, 原子的活性增大^[21]. 与未经高压处理的合金相比, 在随后的加热过程中, 高压处理合金中晶体缺陷造成的散射增强, 同时原子的扩散能力大, 致使电子间的碰撞次数增多, 电子的定向移动阻力增大, 故电阻率升高较快.

4 结论

1. $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金经 1—5 GPa 压力, 750 °C 保温 15 min 处理后的组织得到细化, 细化效果随压力的增加先增强后减弱, 当压力为 3 GPa 时, 合金组织细化效果最明显。

2. 高压处理能增大 $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ 合金的电阻率, 当压力为 3 GPa 时, 电阻率值最大, 较高压处理前提高了 73.22%, 且随温度的升高, 高压处理后合金电阻率的增加幅度较未经高压处理的电阻率增加幅度大。

- [1] Mu S G, Guo F A, Tang Y Q 2008 *Materials Science and Engineering A* **475** 235
- [2] Zhang R J, Ren Y J, He M 2008 *Journal of Materials Science and Engineering* **2** 31
- [3] Izadinia M, Dehghani K 2011 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* (English Edition) **21** 2037
- [4] Yu F X, Cheng J Y, Ao X W 2011 *Rare Metals* **30** 539
- [5] Wang M G, Zhao H Y, Ren J N, Mu Y Q, Wang W, Yang W M, Li A H, Ge H H, Hou H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 040507 (in Chinese) [王明光, 赵宇宏, 任娟娜, 穆彦青, 王伟, 杨伟明, 李爱红, 葛洪浩, 侯华 2011 物理学报 **60** 040507]
- [6] Xu J F, Fan Y F, Chen W, Zhai Q Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 0644 (in Chinese) [徐锦锋, 范于芳, 陈妮, 翟秋亚 2009 物理学报 **58** 0644]
- [7] Yan N, Wang W L, Dai F P, Wei B B 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036402 (in Chinese) [闫娜, 王伟丽, 代富平, 魏炳波 2011 物理学报 **60** 036402]
- [8] Chen D N, Fan C L, Hu J W, Tan H, Wang H R, Wu S X and Yu Y Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2612 (in Chinese) [陈大年, 范春雷, 胡金伟, 吴善幸, 王焕然, 谭华, 俞宇颖 2009 物理学报 **58** 2612]
- [9] Wang H Y, Liu R P, Ma M Z, Gao M, Yao Y S, Wang W K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 2378 (in Chinese) [王海燕, 刘日平, 马明臻, 高明, 姚玉书, 王文魁 2004 物理学报 **53** 2378]
- [10] Wang H Y, Liu J H, Peng G R, Wang W K 2010 *Chin. Phys. B* **19** 096203
- [11] Zhu R J, Xu W T, Yi L, Hao J S 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1088
- [12] Zhao J, Liu L, Yang J R 2008 *Rare Metals* **27** 541
- [13] Wang H Y, Chen Y, Liu Y W 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 106201
- [14] Chen Y, Liu L, Wang Y H, Liu J H 2011 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (English Edition) **21** 2205
- [15] Wang Z T 2005 *Copper Alloy and its Processing Handbook* (Changsha: Central South University press) p5 (in Chinese) [王祝堂 2005 铜合金及其加工手册 (长沙: 中南大学出版社) 第 5 页]
- [16] Cui K 1986 *Metallic and Nonferrous Metals Materials* (Beijing: Mechanical Industry Press) p425 (in Chinese) [崔崑 1986 钢铁材料及有色金属材料 (北京: 机械工业出版社) 第 425 页]
- [17] Porter D, Easterling K 1981 *Phase Transformation in Metals and Alloys* (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p263
- [18] Wang Z L, Wang H W, Wei Z J 2007 *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **17** 384 (in Chinese) [王振玲, 王宏伟, 魏尊杰 2007 中国有色金属学报 **17** 384]
- [19] Song W, Guo J, Liu J H 2007 *Journal of Materials Science and Engineering* **1** 55
- [20] Li Q R 2005 *Journal of rare earths* **23** 437
- [21] Li C 1996 *Principles of Metallography* (Harbin: Harbin Institute of Technology Press) p278 (in Chinese) [李超 1996 金属学原理 (哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社) 第 278 页]

Effect of high pressure treatment on microstructure and resistivity of $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ alloy*

Chen Yan¹⁾²⁾ Liu Lin³⁾ Liu Jian-Hua²⁾ Zhang Rui-Jun^{2)†}

1) (*College of Environmental and Chemical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

2) (*State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China*)

3) (*Tangshan Vocational Technology College, Tangshan 063000, China*)

(Received 30 November 2011; revised manuscript received 25 January 2012)

Abstract

The microstructures of $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ alloy before and after treatment at 1–5 GPa pressure and 750 °C for 15 min are analyzed by optical metallograph, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and differential scanning calorimeter, and its resistivity is also obtained through resistivity measuring instrument. According to the obtained results, the effects of high pressure treatment on the microstructure and resistivity are investigated. The results show that high pressure treatment can refine the microstructure, and increase the resistivity of the alloy. When the pressure is 3 GPa, the refinement is more remarkable and the resistivity reaches a maximal value.

Keywords: $\text{Cu}_{75.15}\text{Al}_{24.85}$ alloy, high pressure treatment, microstructure, resistivity

PACS: 61.66.DK, 62.50.-p

* Project supported by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars of Hebei Province.

† E-mail: Zhangrj@ysu.edu.cn