文章编号: 1004-0609(2007)09-1521-06

急冷条件下 Cu-Sn 合金的快速枝晶生长

杨 扬,徐锦锋,翟秋亚

(西安理工大学 材料科学与工程学院, 西安 710048)

摘 要: 研究快速凝固 Cu-xSn(x=7%, 13.5%, 质量分数)合金的相结构、组织形态和枝晶生长特性,将金属熔体热 传导方程与 Navier-Stokes 方程相耦合,从理论上计算液态合金的冷却速率。结果表明:在急冷快速凝固条件下, Cu-7%Sn 合金形成过饱和的单相 α -Cu 固溶体组织; Cu-13.5%Sn 合金形成以亚稳的 Cu_{13.7}Sn 相为主相、 α -Cu 为第 二相的快速凝固组织;随着冷却速率的增大,溶质截留效应增强,合金相结构由复相向单相转变;沿垂直于辊面 方向上合金的组织形态依次为近辊面细小等轴晶、中部柱状晶及自由面粗大等轴晶;增大冷却速率,晶体形态由 柱状晶向等轴晶转变;在急冷快速凝固过程中, α -Cu 和 Cu_{13 7}Sn 相均以枝晶方式生长;随温度梯度的增大,晶体 生长速率呈线性增大。

关键词: Cu-Sn 合金; 单辊法; 急冷快速凝固; 晶体生长 中图分类号: TG 164.1; TG 113.12 文献标识码: A

Rapid dendritic growth in melt-spun Cu-Sn alloys

YANG Yang, XU Jin-feng, ZHAI Qiu-ya

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

Abstract: The phase structure and microstructural characteristics of rapidly solidified Cu-xSn(x=7%, 13.5%, mass fraction) alloys were investigated. The cooling rate was calculated theoretically by coupling the heat conduct equation and Navier-Stokes equation. The results show that under rapid solidification condition, the single phase α -Cu solid solution is formed in Cu-7%Sn alloy. The microstructure of Cu-13.5%Sn alloy consists of main phase Cu_{13.7}Sn and a few of α -Cu phase. With increasing cooling rate, the effect of solute trapping is enhanced, and the phase structure changes from multiphase to single-phase. The microstructures of the alloy along the direction vertical to wheel surface are characterized by fine equiaxed, columnar and coarse equiaxed grain, respectively. Both α -Cu and Cu_{13.7}Sn phase grow in the manner of dendritic growth. With increasing temperature gradient, the growth rate of columnar crystals increases linearly.

Key words: Cu-Sn alloy; melt-spun method; rapid solidification; crystal growth

Cu-Sn 合金具有优良的导电性及焊接性,被广泛 应用于电机、继电器、波导管等电气装置零部件的连 接中[1-6]。由于 Sn 在晶界处偏析严重,传统工艺制备 的 Cu-Sn 合金材料在压应力作用下容易发生动态脆 化^[7]。为此,通常采用添加合金元素的方法促进形核, 细化晶粒,从而达到减小偏析、消除动态脆化引起的

合金表面的热裂倾向[8]。急冷快速凝固可使合金熔体 获得 106 K/s 以上的冷却速率,实现合金熔体的快速 形核与生长,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, 甚至获得与平衡 凝固组织不同的亚稳相结构[9]。例如,在快速凝固条 件下, Cu-20%Sn 形成以亚稳的 Cu_{5.6}Sn 为主相的快速

基金项目: 陕西省自然科学基金资助项目(2006E₁34, 2006E₁20); 陕西省教育厅科学研究计划资助项目(06JK220)

收稿日期: 2006-10-30; 修订日期: 2007-06-05

凝固组织^[10]。可见快速凝固技术为改善 Cu-Sn 亚包晶合金的组织与性能提供了新途径^[11]。但有关 Cu-Sn 合金快速凝固的研究报道尚不多见。本文作者选取 Cu-7%Sn和 Cu-13.5%Sn 两种成分的合金为研究对象,在急冷快速凝固条件下研究了两种合金的相选择、组织演变规律及晶体生长特征,为 Cu-Sn 合金的制备提供理论依据。

1 实验

Cu-7%(质量分数)Sn 和 Cu-13.5%Sn 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 20~40 μm,宽 5 mm,长约 2 m。

合金薄带经树脂镶嵌、抛光之后,选用 5 g FeCl₃+ 15 mL HCl+100 mL C₂H₅OH 混合溶液进行浸蚀。使用 XJG-05 型光学显微镜分析合金的组织形态,用 D/MAX-1200 型 X 射线衍射仪(XRD)分析合金的相结构。

2 结果与讨论

Cu-Sn 合金二元平衡相图^[12]的左侧部分见图 1, 实验用合金成分用箭头标于图中。在平衡凝固条件下, 当合金温度降至液相线时,首先从过冷熔体中析出具 有面心立方结构的初生α-Cu 相,直至凝固完毕。其中

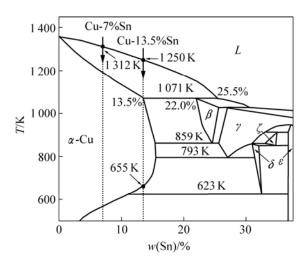


图 1 Cu-Sn 合金二元平衡相图

Fig.1 Phase diagram of Cu-Sn binary alloy

Cu-13.5%Sn 合金的成分点位于包晶线的左端,根据杠杆定律,合金在 1 071 K 下形成的 β 包晶相含量近乎为 0。因此,两种成分的合金其高温凝固组织均由单相 α -Cu 组成。随着温度的进一步下降,两种合金中的 α -Cu 相将发生脱溶转变,分别析出少量的 ε 相和 δ 相。由于 Cu、Sn 原子半径差异较大,Sn 在 Cu 中的扩散速度较慢, 623 K 下的共析转变往往难以进行,故室温下 Cu-7%Sn 合金的平衡凝固组织由 α -Cu 和少量的 ε 相组成,Cu-13.5%Sn 合金则由 α -Cu 和少量的 δ 相组成。

在快速凝固条件下,冷却速率对合金组织的形成有着显著的影响。为了揭示冷却速率与组织形态之间的相关规律,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 $\dot{r}(\dot{r})$ = -dT/dt)进行了理论计算。动量传输和能量传输主控方程如下^[13]:

Navier-Stokes 方程为

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

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

连续方程为

$$\frac{\partial U}{\partial v} + \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \tag{3}$$

熔体和固体能量方程分别为

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

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

式中 V、U分别为水平和垂直方向的速度; g 为重力加速度; $v(T) = v_0 \exp[E/(RT)]$ 为随熔体温度变化的动力学粘度系数^[14]; T 为温度; v_0 为常数, E 为粘流活化能; R 为摩尔气体常数; 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^[15]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 $\lambda(\partial T/\partial y)|_{y=0}=h_i(T_+-T_-)$,其中, λ 为热导率, 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^[14]拟合而成。理论计算所用物性参数如表 1 所

列。计算获得的冷却速率与辊速的关系如图 2 所示。 从计算结果可知,随着辊速的增大,冷却速率增大。

表 1 理论计算所用物性参数

Table 1 Physical parameters used in calculation

Parameter	Cu-7%Sn	Cu-13.5%Sn
Thermal conductivity of melt, $\lambda_L/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	160.51	155.46
Thermal conductivity of solid, $\lambda_s/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	235.85	227.78
Specific heat of melt, $c_L/(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$	485.13	475.36
Specific heat of solid, $c_{\rm S}/({\rm J\cdot kg}^{-1}\cdot{\rm K}^{-1})$	463.99	455.07
Density of melt, $\rho_L/(kg \cdot m^{-3})$	7 896.53	7 882.22
Density of solid, $\rho_{\rm S}/({\rm kg\cdot m}^{-3})$	8 895.26	8 831.17
Heat of fusion, $\Delta H/(J \cdot kg^{-1})$	1.34×10^{5}	1.28×10 ⁵
Heat transfer coefficient, $h_i/(W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1})$	1.0×10 ⁶	1.0×10 ⁶
Height of puddle, H/m	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Radius of roller, r/m	6×10^{-2}	6×10^{-2}
Width of puddle, L/m	1.6×10^{-3}	1.6×10^{-3}
Width of nozzle, l/m	8×10^{-4}	8×10^{-4}
Thermal conductivity of wheel, $\lambda_w/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	397	397
Density of wheel, $\rho_{\rm w}/({\rm kg}\cdot{\rm m}^{-3})$	8.96×10^{3}	8.96×10^{3}
Specific heat of wheel, $c_{\rm w}/({\rm J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}})$	390	390
Rotation rate of wheel, $\omega/(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	333-871	333-871
Gas constant, $R/(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	8.314 4	8.314 4
Acceleration of gravity, $g/(m \cdot s^{-2})$	9.8	9.8

2.1 快速凝固过程的相选择

快速凝固合金的 XRD 谱如图 3 所示。由图可见,在急冷快速凝固条件下,溶质截留效应显著增强,Cu-7%Sn 合金形成了具有面心立方结构的α-Cu 固溶体的单相凝固组织。

快速凝固 Cu-13.5%Sn 合金的 XRD 谱如图 4 所示。由图可知,在快速凝固条件下,合金中形成了具有面心立方结构的 $Cu_{13.7}Sn$ 相和 α -Cu 固溶体相。大的冷

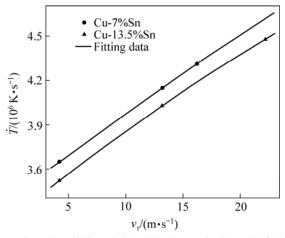


图 2 快速凝固条件下液态合金的冷却速率随辊速的变化 Fig.2 Variations of cooling rate with wheel velocity for

rapidly solidified alloys

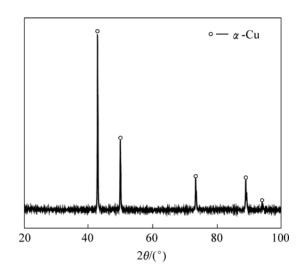


图 3 快速凝固 Cu-7%Sn 合金的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of rapidly solidified Cu-7%Sn alloy

却速率使亚稳的 $Cu_{13.7}$ Sn 和过饱和的 α -Cu 相存留下来。冷速较低时($\dot{r}=3.52\times10^6$ K/s),凝固组织以 $Cu_{13.7}$ Sn 为主相,并存在一定量的 α -Cu 相。冷速升高后($\dot{r}=4.03\times10^6$ K/s), $Cu_{13.7}$ Sn 相含量增多, α -Cu 相含量相应的减少。冷速达到 $\dot{r}=4.48\times10^6$ K/s 时, $Cu_{13.7}$ Sn 相含量显著增多, α -Cu 相含量几乎为 0,凝固组织由单相 $Cu_{13.7}$ Sn 组成。

综上所述,在急冷快速凝固条件下,Cu-7%Sn 合金形成α-Cu 单相凝固组织。Cu-13.5%Sn 合金形成以Cu_{13.7}Sn 为主相的快速凝固组织,随着冷却速率的增大,溶质截留效应增强,合金相结构由复相向单相转变。

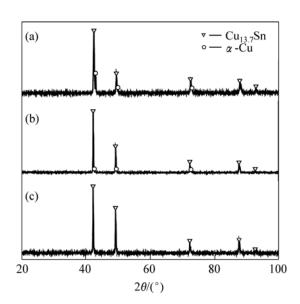


图 4 快速凝固 Cu-13.5%Sn 合金的 XRD 谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of rapidly solidified Cu-13.5%Sn alloys: (a) $\dot{T} = 3.52 \times 10^6$ K/s; (b) $\dot{T} = 4.03 \times 10^6$ K/s; (c) $\dot{T} = 4.48 \times 10^6$ K/s

2.2 快速凝固组织特征

快速凝固 Cu-7%Sn 合金的组织形态如图 5 所示。 图 5(a)、(b)分别为较低冷却速率 $(\dot{T}=3.65\times10^6 \text{ K/s})$ 和 较高冷却速率(扩=4.15×106 K/s)条件下的凝固组织形 貌。可以看出,在条带厚度方向上大致可分为3个晶 区, 依次为: 靠近辊面的激冷等轴晶区、中间的柱状 晶区以及靠近自由面的粗大等轴晶区。激冷等轴晶区 离辊面最近, 受辊面的激冷作用最强烈, 形核率最大, 因而形成了细小均匀的等轴晶。两种冷却速率下所形 成的激冷等轴晶区的厚度分别为 11 µm 和 4 µm。中部 的柱状晶区离辊面稍远, 所受激冷作用减弱, 在垂直 辊面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。由于受辊面的剪切作用的影响,柱 状晶与辊面约成 75°夹角。两种冷却速率下所形成的 柱状晶区厚度分别约为 18 μm 和 13 μm。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 率和温度梯度的降低,从而导致柱状晶生长驱动力减 弱,进而导致粗大等轴晶的形成。两种冷却速率下所 形成的粗大等轴晶区厚度分别约为 15 μm 和 7 μm。随 着冷却速率的增大,柱状晶区厚度趋于减小,凝固组 织显著细化。

快速凝固 Cu-13.5%Sn 合金的组织形态如图 6 所示。图 6(a)所示为低冷却速率 $(\dot{T}=3.52\times10^6~{\rm K/s})$ 条件下的凝固组织。可以看到,在灰白色的主相 Cu_{13.7}Sn

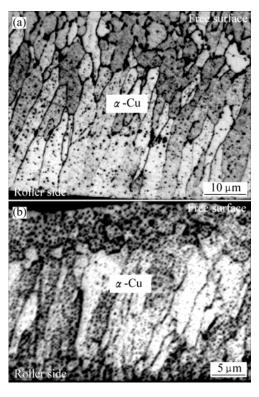


图 5 Cu-7%Sn 合金快速凝固显微组织

Fig.5 Rapid solidification microstructure of Cu-7%Sn alloy at different cooling rates: (a) $\dot{T} = 3.65 \times 10^6$ K/s; (b) $\dot{T} = 4.15 \times 10^6$ K/s

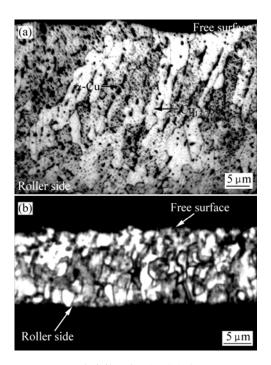


图 6 Cu-13.5%Sn 合金快速凝固显微组织

Fig.6 Rapid solidification microstructure of Cu-13.5%Sn alloy at different cooling rates: (a) $\dot{T} = 3.52 \times 10^6$ K/s; (b) $\dot{T} = 4.48 \times 10^6$ K/s

周围分布着大量黑色点状的第二相 α -Cu 相。其快速凝固组织沿垂直辊面方向也依次为细小等轴晶区、柱状晶区以及粗大等轴晶区。图 6(b)所示为较高冷却速率 (\dot{T} =4.48×10⁶ K/s)条件下的组织形貌。由于冷却速率 的增大,溶质截留效应增强,其凝固组织为单相 Cu_{13.7}Sn 等轴晶。而且,随着冷却速率的增大,辊面的激冷作用增强,凝固组织显著细化,晶体形态由柱 状晶转变为等轴晶。

2.3 柱状晶的快速生长

在快速凝固条件下,由于在液池底部垂直于辊面方向上存在较大的温度梯度,柱状生长成为单相合金快速凝固的主要特征之一。对于 Cu-7%Sn 合金而言,理论计算获得的温度梯度(G_T =dT/dy)随液池高度 y 的变化如图 7 所示。由图可知,当 y \leq 90 μ m 时,温度梯度随液池高度的增加急剧减小;而当 y \geq 90 μ m 时,温度梯度的变化趋于平稳。计算得出的温度梯度值在(2.5~3.0)×10⁶ K/m 范围,高的温度梯度容易导致柱状晶的形成。

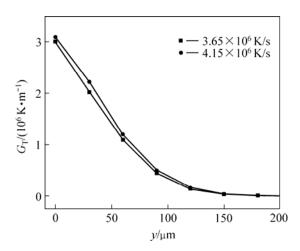


图 7 Cu-7%Sn 合金的温度梯度随液池高度的变化

Fig.7 Variations of temperature gradient with height of puddle for Cu-7%Sn alloy

在忽略液相过热的条件下,凝固速率(v_d)取决于固相中的温度梯度 G_s ^[9]:

$$v_{\rm d} = \frac{\lambda_{\rm s} G_{\rm s}}{\rho_{\rm s} \Delta H} \tag{6}$$

式中 λ_s 为固相热导率; G_s 为温度梯度,此处做 $G_s = G_T$ 近似处理; ρ_s 为固相密度; ΔH 为熔化潜热,具体参数 见表 1。计算得到的 α -Cu 和 $Cu_{13.7}$ Sn 相柱状晶生长速率 v_d 随温度梯度的变化关系如图 8 所示。由图可知,随温度梯度的增大,柱状晶生长速率呈线性增大。实

验值与理论计算值相符合。

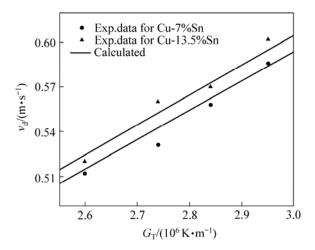


图 8 枝晶生长速率随温度梯度的变化

Fig.8 Variations of velocity of dendritic growth with temperature gradient

实验测定的柱状晶生长速度随冷速的变化如图 9 所示。随着冷却速率的增大,枝晶生长速率也呈线性增大,最大达到 60 cm/s。Cu-7%Sn、Cu-13.5%Sn 合金枝晶生长速率(v_d)与冷却速率之间的函数关系分别为

$$v_{\rm d,7\%Sn} = -0.05 + 0.15\dot{T} \tag{7}$$

$$v_{\rm d,13.5\%Sn} = -0.06 + 0.16\dot{T} \tag{8}$$

随着冷却速率的增大,柱状晶生长速率呈线性增大,结晶潜热的释放更加集中,固液界面前沿温度梯度波动增强,进而打破柱状晶生长的连续性,导致组织形态由柱状晶向等轴晶转变。

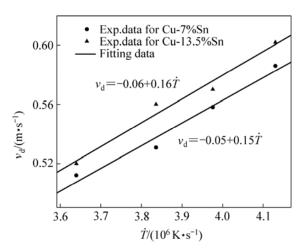


图 9 枝晶生长速率随冷却速率的变化

Fig.9 Variations of velocity of dendritic growth with cooling rate

3 结论

- 1) 在快速凝固条件下, Cu-7%Sn 合金形成过饱和的单相α-Cu 固溶体组织。Cu-13.5%Sn 合金形成以亚稳的 Cu_{13.7}Sn 为主相的快速凝固组织,随着冷却速率的增大,溶质截留效应增强,合金相结构由复相向单相转变。
- 2) Cu-7%Sn 和 Cu-13.5%Sn 合金的快速凝固组织 沿垂直于辊面方向依次为细小等轴晶区、柱状晶区以 及粗大等轴晶区。随着冷速的增大,柱状晶区厚度变 小,晶体形态由柱状晶向等轴晶转变。
- 3) 在急冷快速凝固过程中, α-Cu 和 Cu_{13.7}Sn 相 均以柱状晶方式生长。随着温度梯度和冷却速率的增大,柱状晶生长速率呈线性增大。

致谢

作者感谢西北工业大学应用物理系魏炳波教授和 空间材料科学与技术实验室提供的实验支持。

REFERENCES

- [1] Al-Ganainy G S, Fawzy A, Adb El-Salam F. Transient and steady-state creep characteristics of Cu-2wt%Sn alloy in the solid solution region[J]. Physica B, 2004, 344(1/4): 443–450.
- [2] Song J Y, Yu Jin and Lee T Y. Effects of reactive diffusion on stress evolution in Cu-Sn films[J]. Scripta Materialia, 2004, 51 (2): 167–170.
- [3] Debiemme-Chouvy C, Ammeloot F and Sutter E M M. X-ray photoemission investigation of the corrosion film formed on a polished Cu-13Sn alloy in aerated NaCl solution[J]. Applied Surface Science, 2001, 174(1/2): 55-61.
- [4] MA Xin, QIAN Yi-yu, Yoshida F. Effect of La on the Cu-Sn intermetallic compound (IMC) growth and solder joint reliability[J]. J Alloys and Compound, 2002, 334(1/2): 224–227.
- [5] Ammeloot F, Fiaud C, Sutter E M M. Characterization of the oxide layers on a Cu-13Sn alloy in a NaCl aqueous solution without and with 0.1 M benzotriazole Electrochemical and photoelectrochemical contributions[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(15): 2549–2558.

- [6] MA Xin, WANG Feng-jiang, QIAN Yi-yu, Yoshida Fusahito. Development of Cu-Sn intermetallic compound at Pb-free solder/Cu joint interface[J]. Materials Letters, 2003, 57(22/23): 3361–3365.
- [7] Barrera E V, Menyhard M, Bika D, Rothman B, McMahon C J. Quasi-static intergranular cracking in a Cu/1bSn alloy; an analog of stress relief cracking of steels[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 27(2): 205–210.
- [8] Liu X Y, Kane W, McMahon C J Jr. On the suppression of dynamic embrittlement in Cu-8wt%Sn by an addition of zirconium[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(5): 673–677.
- [9] 周尧和,胡壮麒,介万奇.凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社,1998.

 ZHOU Yao-he, HU Zhuang-qi, JIE Wan-qi. Solidification technology[M]. Beijing: China Machine Press, 1998.
- [10] 翟秋亚, 杨 扬, 徐锦锋, 郭学锋. 快速凝固 Cu-Sn 合金的组织形态及相结构[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(8): 1374-1379.

 ZHAI Qiu-ya, YANG Yang, XU Jin-gen, GUO Xue-feng.
 - Microstructual morphology and phase structure of rapidly solidified Cu-Sn alloy[J]. The China Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(8): 1374–1379.
- [11] XU Jin-feng, WANG Nan, WEI Bing-bo. Microstructural characteristics and electrical resistivity of rapidly solidified Co-Sn alloys[J]. Chinese Science Bulletin, 2004, 49(21): 2242–2246.
- [12] Massalski T B, Murray J L, Bennett L H. Binary alloy phase diagrams[M]. ASM International, 1986: 1481–1482.
- [13] 徐锦锋, 魏炳波. 急冷快速凝固过程中液相流动与组织形成的相关规律[J]. 物理学报, 2004, 53(6): 160-166.

 XU Jin-feng, WEI Bin-bo. Liquid phase flow and microstructure formation during rapid solidification[J]. Acta Physica Sinica, 2004, 53(6): 160-166.
- [14] Brandes E A. Smithells metals reference book[M]. 6th ed. London: Butterworth, 1983: 14.
- [15] 惠希东,杨院生,陈晓明,胡壮麒. 单辊法制备非晶合金中的 传热与熔体流动数值模拟[J]. 金属学报,1999,35(11): 1206-1210.
 - HUI Xi-dong, YANG Yuan-sheng, CHEN Xiao-ming, HU Zhuang-qi. Numerical simulation of heat transfer and fluid flow during preparing amorphous alloy by single roller spinning[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35(11): 1206–1210.

(编辑 龙怀中)