

凝固速度和时效处理对高强高导 Cu-3.2Ni-0.7Si 合金组织与性能的影响

耿桂宏¹, 秦 春¹, 张蔚冉¹, 张 磊¹, 闫志杰^{1,2}

(1. 北方民族大学, 宁夏 银川 750021)

(2. 中北大学, 山西 太原 030051)

摘 要: 通过单辊旋淬快速凝固技术制备 Cu-3.2Ni-0.7Si (质量分数, %) 合金薄带。研究了不同旋淬速度 (凝固速度) 和时效处理对合金微观组织、导电率和力学性能的影响。结果表明, 随着凝固速度的增大, 铸态合金的晶粒明显细化, 导电率降低, 显微硬度和抗拉伸强度升高。铸态合金在同一温度进行时效处理, 随着时效时间的增加, 合金的导电率呈升高趋势, 而合金的显微硬度和抗拉伸强度先升高后降低。铸态合金的导电率随凝固速度的增大而降低是基体晶格畸变程度增大所致; 合金时效处理后导电率升高是由于第二相析出明显消除晶格畸变的结果。铸态合金显微硬度和抗拉伸强度随凝固速度增大而升高是细晶强化的结果; 时效处理后, 合金的显微硬度和抗拉强度明显提高是第二相强化的结果, 而过度时效导致显微硬度和抗拉伸强度降低的主要原因是第二相的粗化团聚所致。

关键词: Cu-Ni-Si 合金; 凝固速度; 微观组织; 导电率; 力学性能

中图分类号: TG146.1⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3867-05

随着信息时代的迅速发展, 集成电路向高度集中化、小型化、轻量化的方向发展^[1]。未来集成电路的端子数将达到 1000~2000 个, 这种高密度的封装要求引线框架材料的引线间距减小, 同时对引线框架材料厚度要求达到 0.1 mm, 甚至更薄^[2-4], 这就对合金材料的导电性和强度提出了更高的要求。通过传统的合金化及“固溶+时效+轧制”的方法来制备合金已不能满足超大规模集成电路对材料高强度和高导电率的要求。时效处理是提高铜合金性能的有效手段^[5]。快速凝固技术为通过时效处理制备高强合金提供了一个途径^[6,7]。前期的研究表明, 通过快速凝固制备铜合金不仅能够细化合金晶粒, 而且能够大幅度提高合金元素在 Cu 基体中的固溶度。经适当的时效处理后, 过饱和的固溶元素从 Cu 基体中析出形成第二相, 能够提高铜合金强度的同时明显改善其导电性^[8]。

与 Cu-Fe 系、Cu-Fe-P 系及 Cu-Zr 系合金相比, Cu-Ni-Si 系合金没有磁性而成为超大规模集成电路的理想引线框架材料^[9-11]。Cu-Ni-Si 系合金是典型的时效强化合金, 时效处理过程中析出的细小弥散的第二相能明显强化铜合金^[2]。通过快速凝固技术制备的 Cu-Ni-Si 系合金的铸态组织及时效处理后的微观组织

变化对合金导电率和力学性能的影响尚需进一步系统研究。本工作在不同的凝固速度下制备出铸态组织不同的 Cu-3.2Ni-0.7Si 合金, 研究了不同凝固组织、时效温度和时间对合金导电率和力学性能的影响, 对 Cu-Ni-Si 系合金的工程应用具有一定的应用价值。

1 实 验

Cu-3.2Ni-0.7Si (质量分数, %) 母合金铸锭在非自耗真空电弧熔炼炉内用纯度不小于 99.9% 的纯 Cu、Ni 和 Si 按比例混合于水冷铜坩埚内熔炼得到。为保证合金成分均匀, 反复熔炼 4~5 次, 并配合使用电磁搅拌。制备的合金铸锭经单辊旋淬凝固技术制备成合金薄带, 铜辊的转速控制在 2100、2400、2700 和 3000 r/min, 得到的快淬合金分别标识为 A1、A2、A3 和 A4。

合金的时效处理在真空管式炉中进行。在合金液相线温度 (约 1370 K^[12]) 以下的 673、723、773 和 823 K 的温度下保温 0.5、1、2、3、5 和 7 h, 温度误差为 ±5 K。合金的微观组织经扫描电镜 (SS-550X) 观测分析。长度约 80 mm、宽度约 3 mm 的合金薄带的电阻在 YEW MODEL 2501A 上进行测量, 测量误差

收稿日期: 2017-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51561001); 宁夏高等学校科研项目 (NGY20140132)

作者简介: 耿桂宏, 男, 1964 年生, 博士, 教授, 北方民族大学材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021, E-mail: gengguihong@163.com

为 $\pm 0.0002 \Omega$ 。显微硬度测量在 ARTCAM-130SSI-BW 显微硬度仪上进行, 载荷为 0.98 N, 每个样品测量点不少于 10 次, 测量误差为 $\pm 5\%$ 。长度约 80 mm、宽度约 3 mm 的薄带试样的力学性能在 UTM4000 万能试验机上进行, 拉伸速度为 0.5 mm/min。

2 结果与分析

2.1 凝固速度对铸态组织和性能的影响

不同凝固速度下快淬得到的合金 A1、A2、A3 和 A4 的微观组织(与辊面相接触的一侧)如图 1 所示。可以看出, 晶粒尺寸随着凝固速度的提高明显减小, 合金 A1、A2、A3 和 A4 的晶粒直径分别约为 16、10、7 和 5 μm 。在不同凝固速度下, 合金显微组织均匀, 晶粒内没有第二相析出, 表明合金元素在快淬过程中都固溶于 Cu 基体。

图 2a 为不同凝固速度下得到的合金薄带的导电率, 随着凝固速度的增大, 导电率不断降低。当转速由 2100 r/min 增大到 3000 r/min 时, 导电率由 25.59% IACS 降低到 19.39% IACS, 下降幅度达 24.23%。随着凝固速度的增大, Ni、Si 等原子过饱和地固溶于基体, 同时晶粒明显细化, 这些都加剧了基体晶格的畸变, 出现了高密度的点阵畸变, 这些高密度的点阵畸变对电子的散射作用是导电率明显下降的原因^[2]。

图 2b 和 2c 给出了不同凝固速度下快淬合金的显微硬度和抗拉伸强度的变化。可以看出, 与导电率的变化(图 2a)相反, 随着凝固速度的提高, 合金的显

微硬度与抗拉伸强度明显提高。当淬速度从 2100 r/min 提高到 3000 r/min, 显微硬度(HV)从 985 MPa 增大到 1068 MPa, 抗拉伸强度从 260 MPa 提高到 371 MPa。结果表明, 凝固速度的提高对合金的强化效果明显。随着凝固速度的提高, Ni 和 Si 原子在 Cu 基体中的固溶度增加, 基体得到强化; 同时晶粒进一步细化, 起到了细晶强化的效果。

2.2 时效处理对合金组织和性能的影响

图 3 所示为快淬合金 A3 在不同时效温度和保温时间下的微观组织。图 3a 和图 3b 分别为合金 A3 在 823 K 下保温 30 min 和 673 K 下保温 120 min 的显微组织。可以看出, 尽管在不同温度和不同时间下时效处理, 但晶粒大小近乎一致, 表明在时效温度较低(673 K)时, 延长时效时间能促使晶粒长大, 达到高温(823 K)短时间时效的效果。时效处理后, 在 Cu 基体上析出弥散分布的第二相。图 3b 中析出相较图 3a 中较多, 表明低温下长时间的时效处理比高温下短时间的时效处理更有利于第二相的析出。另外, 在同一温度下, 随着时效时间的增长, 析出的第二相明显增多(图 3c)。图 4a 为快淬 A3 合金在 550 $^{\circ}\text{C}$ 保温 60 min 时效处理后的 TEM 暗场照片, 进一步清楚地表明有大量的第二相析出。图 4b 为析出第二相的选区电子衍射斑点, 经标定确定为体心立方的 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 。由此可以得出结论, 快淬 Cu-3.2Ni-0.7Si 合金经时效处理后, $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 作为第二相弥散析出于合金基体。

快淬 A3 合金在 673、723、773 和 823 K 温度时

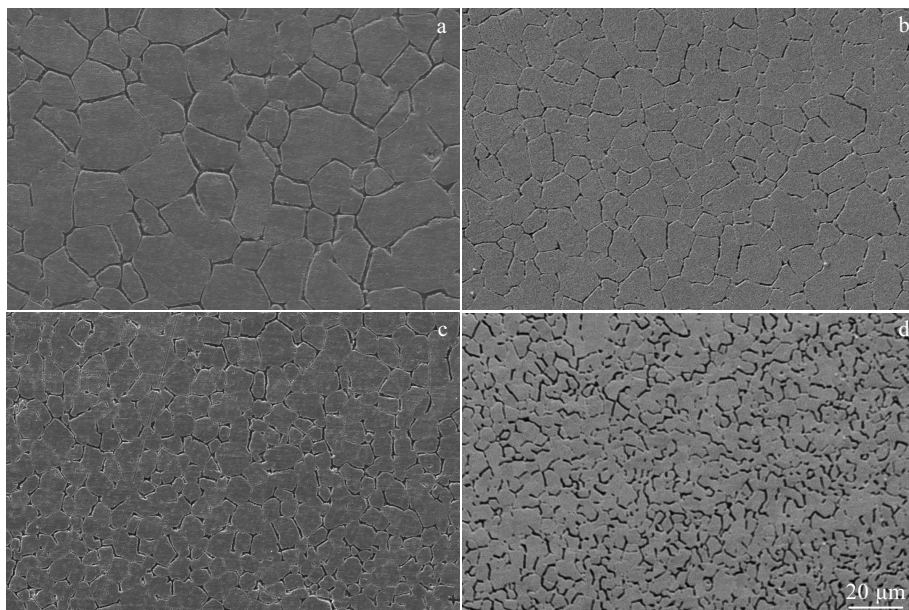


图 1 快淬 Cu-3.2Ni-0.7Si 合金 A1、A2、A3 和 A4 的微观组织

Fig.1 Microstructures of as-quenched Cu-3.2Ni-0.7Si alloys of A1 (a), A2 (b), A3 (c), and A4 (d)

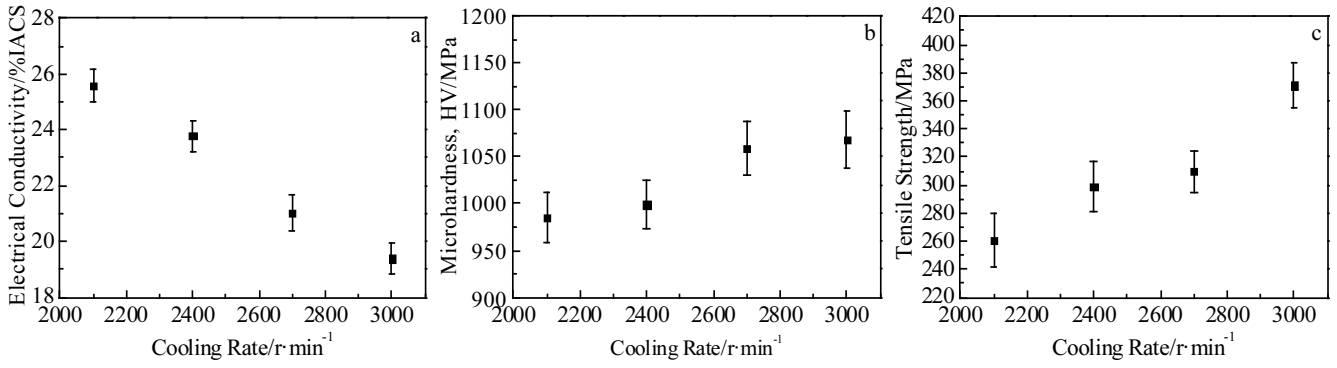


图 2 导电率、显微硬度和抗拉伸强度随凝固速度的变化

Fig.2 Variations of the electronic conductivity (a), microhardness (b) and tensile strength (c) with the cooling rate

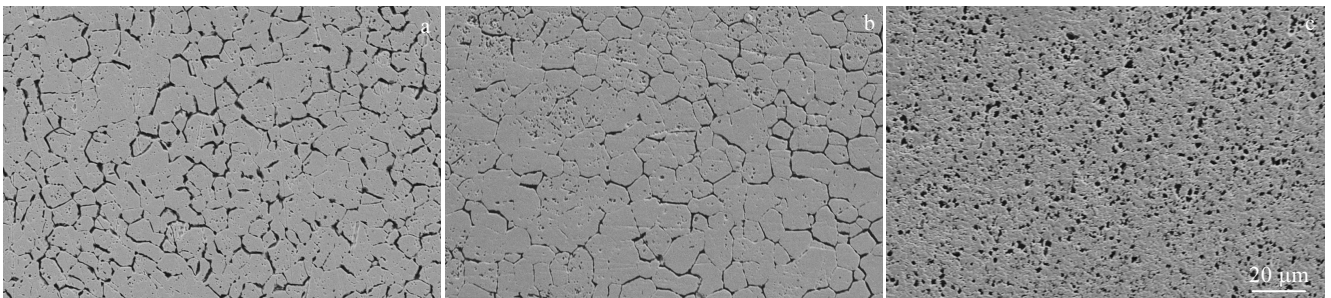


图 3 快淬 A3 合金在不同时效状态下的显微组织

Fig.3 Microstructures of alloy A3 after different aging processes: (a) 823 K/30 min, (b) 673 K/120 min, and (c) 823 K/120 min

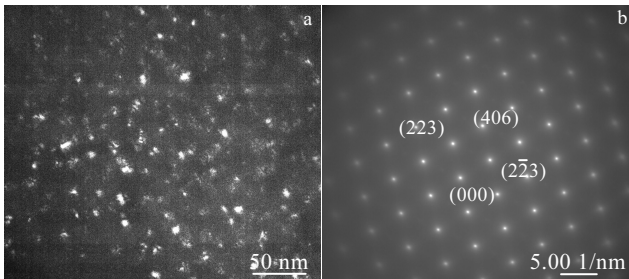


图 4 快淬 A3 合金在 823 K 保温 60 min 后 TEM 暗场照片和第二相的选区电子衍射斑点

Fig.4 TEM dark field image (a) and selected area electron diffraction pattern (b) of alloy A3 after aging at 823 K for 60 min

效后的导电率、显微硬度和抗拉伸强度的变化曲线如图 5 所示。可以看出，在 673、723、773 和 823 K 时效温度下，铜合金的导电率都是随着时效时间的延长而持续升高，尤其是在前 120 min 时间内，导电率随保温时间的延长上升趋势很明显；在保温时间超过 120 min 后，合金的导电率随着时间的延长也在升高，

但上升趋势很平缓。这是由于 Cu 基体固溶的 Ni 和 Si 原子呈现过饱和的状态，在时效处理的初期，第二相从基体中析出的动力较大，析出的速度较快。随着第二相从 Cu 基体中不断地析出，即 Cu 基体中固溶的原子不断析出，由于过饱和固溶原子导致的晶格畸变逐渐得到恢复，使电子在运动过程中的障碍减少，运动路径变得通畅，对电子散射作用大幅度降低，表现为导电率明显升高。随着固溶于 Cu 基体的 Ni 和 Si 原子不断地析出，第二相析出的驱动力减弱，析出相的析出速度和析出量随之明显降低，晶格畸变在前期基本完成恢复，导电率的上升速率也就大幅减缓。当合金元素的固溶度接近时效温度的平衡值，导电率趋于稳定。另外，由图 5 可以看出，对于同一凝固速度下的快淬合金，在同一时效时间内，合金的导电率随时效温度的增高而提高。这是由于温度越高，溶质原子在时效过程中运动驱动力就越大，在同一时间内第二相的析出量越多，基体的晶格畸变恢复得越快，导电率上升速度就越快^[13,14]。

由图 5 可以看出，经时效处理后，合金的显微硬度得到很大提升，A3 合金在 773 K 保温 1 h 时达到了 2059 MPa，比时效前的硬度提高了 92.3%。在时效初

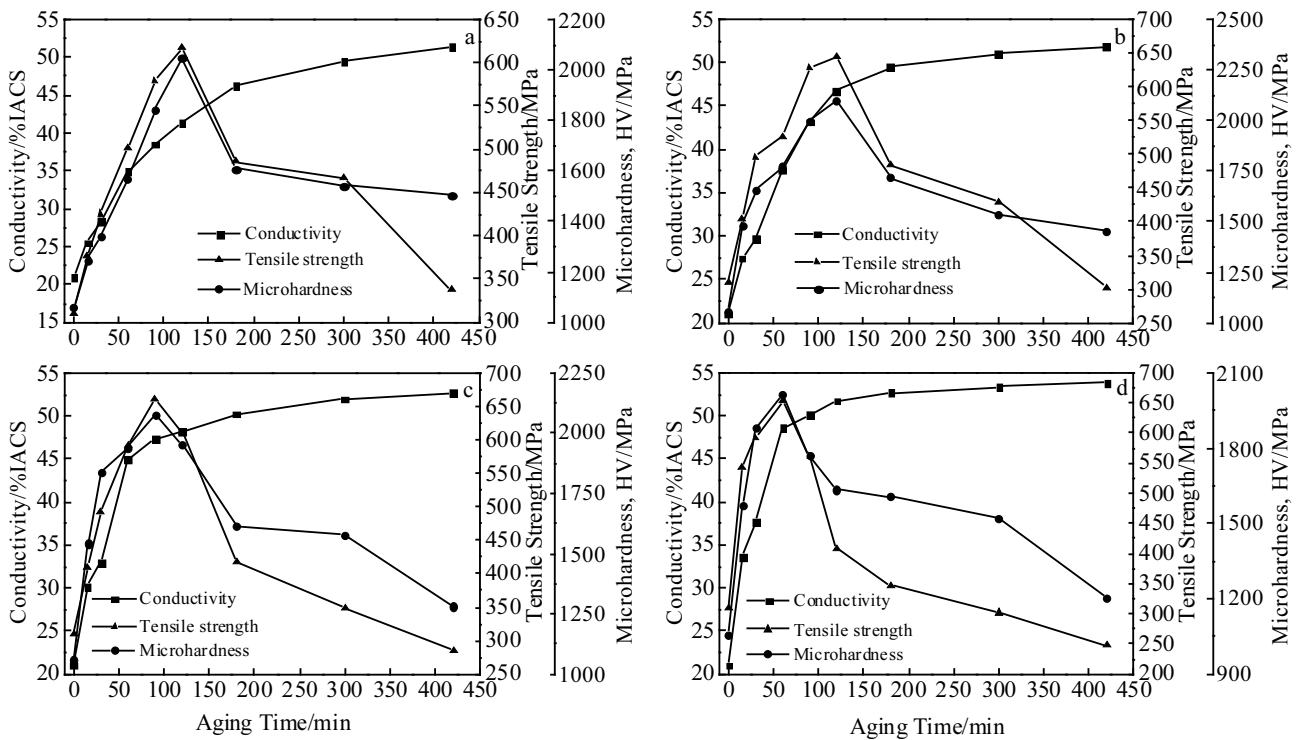


图 5 不同时效温度下 A3 合金薄带电导率、抗拉伸强度和显微硬度随时效时间的变化曲线

Fig.5 Variations of the electronic conductivity, tensile strength and microhardness of alloy A3 with the aging time at different aging temperatures: (a) 673 K, (b) 723 K, (c) 773 K, and (d) 823 K

期，显微硬度增大趋势显著，达到峰值后随着时效时间的延长，显微硬度呈减小的趋势。在时效的早期阶段，显微硬度和拉伸强度上升很快，这是由于在时效的早期阶段，Cu 基体的过饱和度较高，析出相析出的驱动力较大，析出速度和析出的量较大，而且快速凝固过程中在铜合金内部的晶格缺陷为析出相的析出过程提供了更多的通道和形核区域^[15]。另外，析出的第二相晶粒细小，在 Cu 基体上弥散分布（图 4a），显著地提高铜合金的抗拉伸强度和显微硬度^[3]。显微硬度和抗拉伸强度在出现峰值后快速下降，说明合金发生了过时效。峰值之后继续延长时效时间，析出的细小的第二相开始长大、聚集和粗化，使其与基体 Cu 的共格关系^[16]遭到一定程度的破坏，粗大的第二相不均匀的分布在晶界和 Cu 基体中（见图 5b），导致抗拉伸强度的降低。

3 结 论

1) 随着凝固速度的增大，Cu-3.2Ni-0.7Si 合金的晶粒明显细化。旋淬速度为 2100 r/min 时晶粒直径约为 16 μm，当旋淬速度增加到 3000 r/min 时合金晶粒直径减小到约 5 μm。

2) 随着凝固速度的增大，Cu-3.2Ni-0.7Si 合金的

导电率不断减小，这是由于合金原子过度饱和固溶导致基体原子晶格畸变所致；经时效处理后，导电率随时效时间的增加呈上升趋势，这是由于第二相析出后，原来发生晶格畸变的基体原子晶格得到恢复所致。

3) 随着凝固速度的增大，Cu-3.2Ni-0.7Si 合金的显微硬度和抗拉伸强度都增大，这主要是细晶强化的结果；时效处理后，合金的显微硬度和抗拉强度明显提高，这是细小弥散第二相强化的结果。显微硬度和抗拉伸强度达到峰值后，随着时效时间的增加，显微硬度和抗拉伸强度明显降低，这是由于第二相粗化聚集所致。

参考文献 References

[1] Nishimura A, Kawai S, Murakami G. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*[J], 1989, 12(4): 639

[2] Altenberger I, Kuhn H A, Gholami M *et al. Metals*[J], 2015, 5(2): 763

[3] Altenberger I, Kuhn H-A, Müller H R. *Materials and Product Technology*[J], 2015, 50(2): 124

[4] Komitsky J F, Lasky R. *Advanced Packaging*[J], 2004: 13(4):

- [5] Liu Jia, Wang Xianhui, Guo Tingting *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(5): 1162
- [6] Ma Peng(马 鹏). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Technology, 2012
- [7] Feng Jing(冯 晶), Chen Jingchao(陈敬超), Yu Jie(于 杰) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(2): 281
- [8] Liu Shifeng(刘施峰). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Changsha: Central South University, 2005
- [9] Jia Lei(贾 磊), Xie Hui(谢 辉), Wang Xiao(王 晓) *et al.* *Foundry Technology(铸造技术)*[J], 2011, 32(11): 1553
- [10] Long Y Q, Liu P, Liu Y *et al.* *Materials Letters*[J], 2008, 62(17-18): 3039
- [11] Zhao D M, Dong Q M, Liu P *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 361(1-2): 93
- [12] Jiang Bingjin(江炳进). *Thesis for Master(硕士论文)*[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2016
- [13] Spitzig W A, Chumbley L S, Verhoeven J D *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1992, 27(8): 2005
- [14] Choi H I, Lee K Y, Kwun S I. *Journal of Materials Science Letters*[J], 1997, 16(19): 1600
- [15] Srivastava V C, Schneider A, Uhlenwinkel V *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2004, 147(2): 174
- [16] Liu Ping(刘 平), Kang Buxi(康布熙), Cao Xingguo(曹兴国) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 1999, 35(6): 561

Effects of Cooling Rate and Aging on the Microstructures and Properties of Cu-3.2Ni-0.7Si Alloy

Geng Guihong¹, Qin Chun¹, Zhang Weiran¹, Zhang Lei¹, Yan Zhijie^{1,2}

(1. North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

(2. North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Cu-3.2Ni-0.7Si (mass fraction, %) alloy ribbons were prepared by single roller melt-spinning at different rotating speeds. The influences of cooling rate and aging on the electronic conductivity and mechanical properties of Cu-3.2Ni-0.7Si alloy were investigated. Results show that the refinement of the solidified microstructures is distinctly observed with the increasing of the cooling rate, which is responsible for the decrease of the electronic conductivity and the increase of the microhardness and the tensile strength. During aging of the as-quenched alloy at a temperature, the electronic conductivity increases with the lengthening of the aging time. However, the tensile strength and the microhardness first increase with the lengthening of the aging time, and then decrease after reaching peak values. The considerable decrease of the electronic conductivity with the increasing of cooling rate is due to the severe lattice distortion. However, the electronic conductivity considerably increases due to aging, which is attributed to the recovery of the distorted lattices. The increases of the microhardness and the tensile strength of the as-quenched alloy are due to the strengthening effect of refinement. The increases of the microhardness and the tensile strength due to aging are attributed to the strengthening effect of the randomly distributed second phase in the matrix. However, the microhardness and the tensile strength tend to decrease after reaching peak values with the lengthening of the aging time, which is due to the growth and agglomeration of the precipitated second phase.

Key words: Cu-Ni-Si alloy; cooling rate; microstructure; electronic conductivity; mechanical property

Corresponding author: Yan Zhijie, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan 750021, P. R. China, E-mail: yanzhijie74@163.com