

文章编号: 1004 - 0609(2003) 03 - 0717 - 05

Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金时效过程的动力学分析^①

张凌峰, 刘 平, 康布熙, 赵冬梅, 田保红, 董企铭

(洛阳工学院 材料科学与工程系, 洛阳 471039)

摘 要: 通过研究时效过程中电阻率的变化规律, 分析了 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金的时效析出特性及其动力学过程。结果表明: 低温时效时扩散作用是合金析出过程的主要控制因素, 时效早期通过调幅分解形成溶质原子的富集区, 然后在溶质富集区发生失稳有序化, 最后生成 δ -Ni₂Si 相; 高温时效时相变驱动力成为主要控制因素, 由于生成 δ -Ni₂Si 相的驱动力较大, 所以直接析出 δ -Ni₂Si 相。结合透射电镜研究了合金时效过程中显微组织的变化, 并得出了合金的时间-温度-转变曲线(即 TTT 曲线)。

关键词: 铜合金; 时效; 动力学; 电阻率; 调幅分解

中图分类号: TG 146.11

文献标识码: A

集成电路的发展已进入特大规模阶段, 随着集成度的不断提高, 引线框架的线宽逐渐减小, 对其封装材料的要求也越来越高^[1, 2]。Cu-Ni-Si 系列合金作为一种性能优异的引线框架材料引起了人们的极大关注^[3, 4], 国外已经开发出了较多的系列产品, 其中日本神户制钢所在 KLF-1 的基础上研制开发了 KLFA85 合金, 其抗拉强度达到 800 MPa 以上、电导率达到 45% IACS, 让人们充分认识到了 Cu-Ni-Si 系列合金的优异性能^[5]。我国目前对该合金的研究不多, 且还停留在对工艺的调整上, 而对其时效析出过程中的理论分析还很不够。

本文作者通过研究 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金在时效过程中电阻率的变化规律, 分析了该合金的时效析出过程, 并结合时效过程中的显微组织变化, 绘制了时间-温度-转变曲线, 最后通过其时效过程中自由能的变化, 探讨了 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金在时效析出过程中的主要控制因素及析出特性。

1 实验

实验用 Cu-Ni-Si 合金是由中频感应炉炼制且经过轧制后的板材, 其成分(质量分数, %)为 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn。

合金的固溶处理在 RIX-2.5-10 型箱式电阻炉中进行, 工艺为在 900 °C 保温 1 h, 然后水淬, 固

溶处理后 Ni、Si 元素基本可以溶入 Cu 基体中^[6]; 在 SRJK-3-12 型管式电阻炉中进行时效处理, 控温精度 ± 1 °C; 电阻在 ZY9987 型数字式微欧仪上测量, 试样长度 90 mm, 宽 2 mm, 厚 0.4 mm; 显微组织观察在 XJL-03 型光学显微镜及 H-800 型透射电镜上进行, 电镜试样经双喷减薄, 电解液配比为 $V(H_3PO_4): V(H_2O) = 7: 3$ 。

2 结果与分析

图 1 所示为 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 固溶合金在低温下(250~450 °C)时效时电阻率随时间变化的曲线。由图 1 可见: 随着时效温度的升高、时效时间的延长, 电阻率不断下降, 但在下降的过程中, 电阻率在某一时间阶段会出现短暂的上升。如图 1 所示, 这种变化的开始时间在 250 °C 时效时为 600 s, 在 300 °C 时效时为 300 s, 在 400 °C 时效时为 60 s, 在 450 °C 时效时为 120 s。过饱和固溶体时效早期出现的这种现象是由于溶质原子在基体上某一区域内偏聚造成的, 这个过程是由调幅分解形成的^[7]。

在调幅分解过程中, 基体与溶质富集区始终保持共格关系, 由于溶剂原子与溶质原子半径的差异, 为降低弹性能, 溶质原子总是沿着变形抗力小的晶向富集, 这就形成了格子布一样的调幅组织。图 2(a) 所示是 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金在 450

① 基金项目: 河南省重大科技攻关项目(0122021300)

收稿日期: 2002-07-20; 修订日期: 2002-11-25

作者简介: 张凌峰(1974-), 男, 硕士研究生。

通讯联系人: 刘 平, 教授; 电话: 0379-3219449; E-mail: liuping@mail.haust.edu.cn

℃时效 15 min 的调幅组织, 其衍射斑点如图 2(b) 所示, 表现为典型调幅组织的卫星斑点^[8, 9]。

图3(a)所示是450 ℃时效 2 h 的微观组织: 图 3 (b)所示是 450 ℃时效 4 h 的微观组织。

在调幅分解的过程中, 成分按正弦曲线周期变化, 随着时间的延长, 正弦曲线波长增大, 溶质富化区与贫化区的浓度梯度增加, 这时可明显觉察到

组织的粗化, 表现为格子布越来越粗^[10], 如图 3(a) 所示。在调幅分解以后, 存在着电阻率下降趋势突然加快的某一时间阶段, 如在 250、300、400 和 450 ℃时效时, 其起始时间分别为 7 200、3 600、900 和 300 s, 如图 1 所示。出现这种现象的原因在于当时时效时间延长时, 在溶质富集区发生失稳有序化, 继续时效, 将在有序区内形成近似于正交晶格的 δ

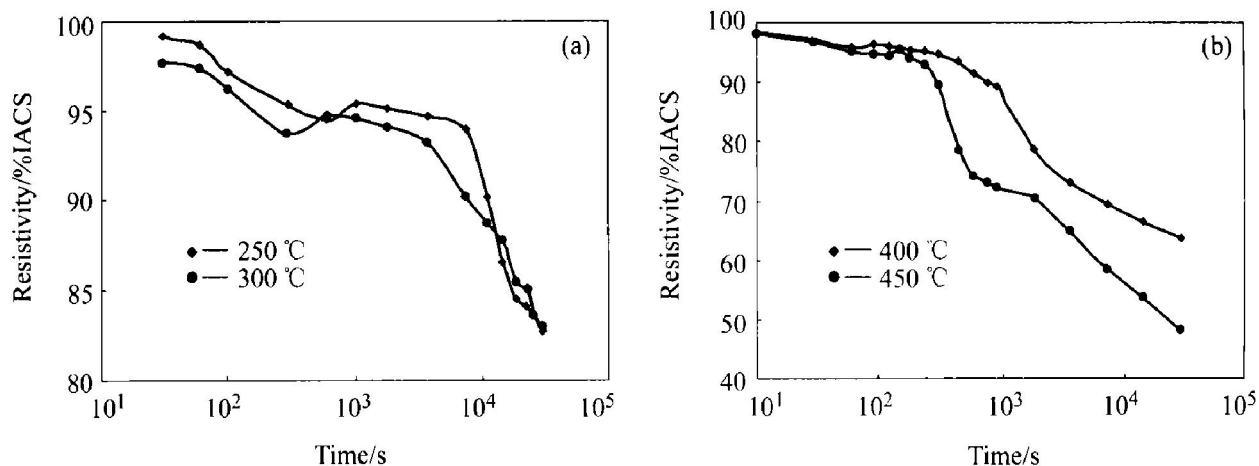


图 1 合金低温时效时电阻率随时间变化的曲线

Fig. 1 Curves of resistivity vs aging time at low temperature

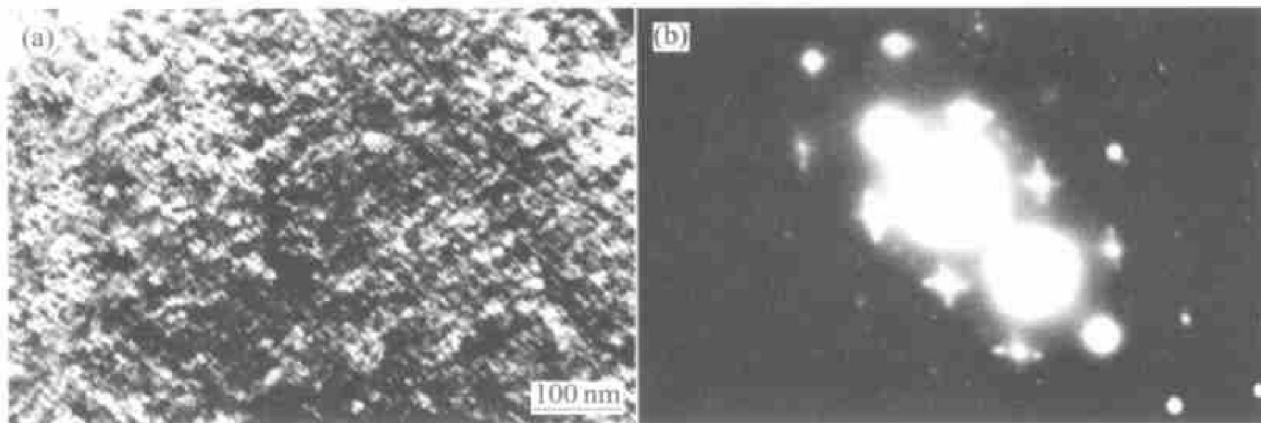


图 2 合金在 450 ℃时效 15 min 的调幅组织(a) 与衍射斑点(b)

Fig. 2 Spinodal decomposition of alloy aging at 450 °C for 15 min(a) and its diffraction spot(b)

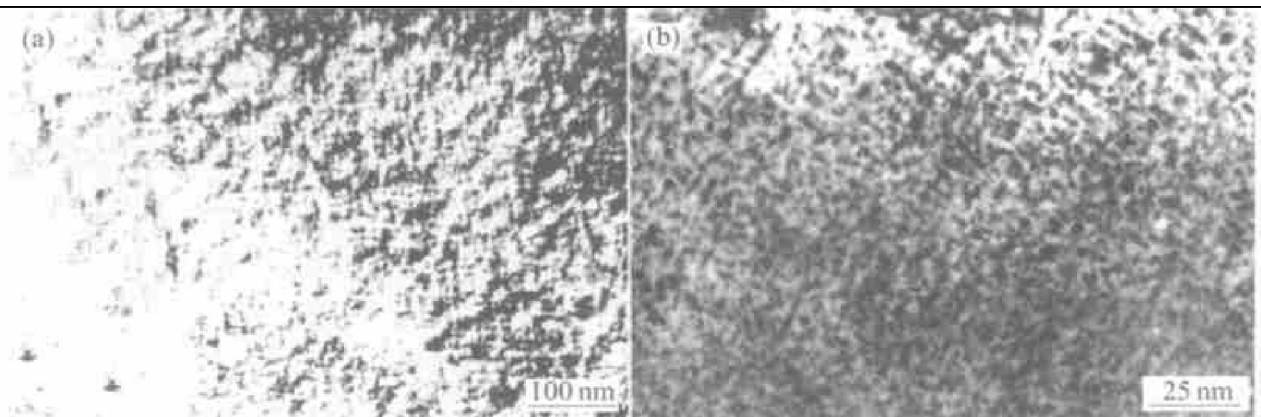


图 3 合金在 450 ℃时效 2 h(a) 和时效 4 h(b) 的微观组织

Fig. 3 Microstructures of alloy aged at 450 °C for 2 h(a) and 4 h(b)

Ni₂Si相, 如图3(b)所示。

为分析合金高温时的析出过程, 分别在 500、550、600 和 650 °C 温度下进行时效, 测出合金的电阻率随时效时间变化的曲线, 如图 4 所示。由图 4 可见: 与低温相比, 高温时效不出现电阻率上升的情况, 即不发生调幅分解过程。与各时效温度对应的曲线分别在 14 400、150、10 和 30 s 处出现电阻率急剧下降的现象, 此后均趋于平稳。这种情况出现是由于温度较高时合金相应具有较高的相变能, 所以合金可以不经过调幅分解而直接以形核长大的方式析出 δ -Ni₂Si 相, 这说明在上述各时间处即有 δ -Ni₂Si 相的析出。

影响铜合金导电性能的主要因素是溶质原子对电子的散射作用, 基体中固溶元素含量越多, 对电子的散射作用就越强^[11]。随时效时间的延长, 基体中固溶元素不断以 δ -Ni₂Si 相析出, 电阻率持续下降, 但随着 δ -Ni₂Si 相的不断析出, 基体中固溶元素含量减少, 析出动力减小, 析出速度相应减慢, 故电阻率下降的趋势变缓。如图 4 所示, 在出现析出相 δ -Ni₂Si 以后, 各曲线均即表现出下降趋势变缓的特征。

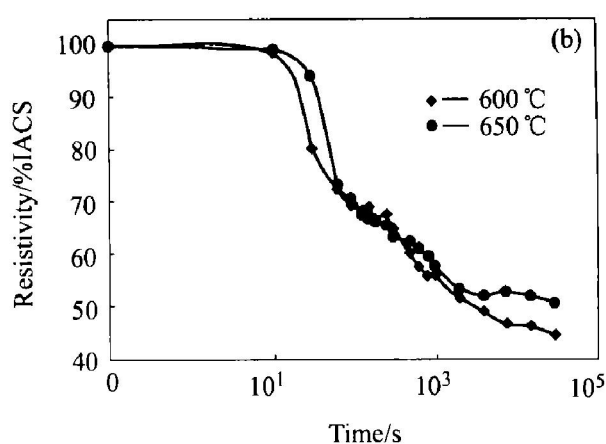
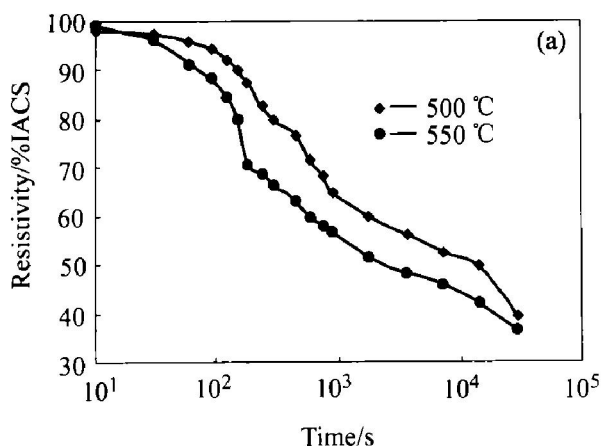


图 4 合金高温时效时电阻率随时间变化的曲线

Fig. 4 Curves of resistivity vs aging time at high temperature

随着析出过程的不断进行, 第二相开始聚集长大。图 5(a) 所示为 500 °C 时效 8 h 的微观组织, 图 5(b) 所示为 550 °C 时效 2 h 的微观组织。从图 5 可见到已长大的析出相。图 5(b) 所示是由晶界偏析形成的第二相, 这也从另一个方面说明了高温时是不经过调幅分解, 而是直接以形核长大的方式析出 δ -Ni₂Si 相的。

根据上述分析, 低温时效时(见图 1), 电阻率出现上升的点即为调幅分解的开始点, 而其后电阻率突然下降的点则为有序化的发生点^[12]; 高温时效时(见图 4), 电阻率出现急剧下降的点为 δ -Ni₂Si 相的析出开始时间, 由以上结果并结合合金的组织结构得到 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金的时间—温度—转变曲线如图 6 所示。由图 6 可知过饱和 Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn 合金时效时组织转变可分为两个区域: 在低温时通过连续相变, 即调幅分解和有序化完成溶质原子的富集, 而后最终生成 δ -Ni₂Si 相; 在高温转变区, δ -Ni₂Si 相直接以形核长大方式析出。

时效转变具有以上特征, 可由图 7 所示的自由

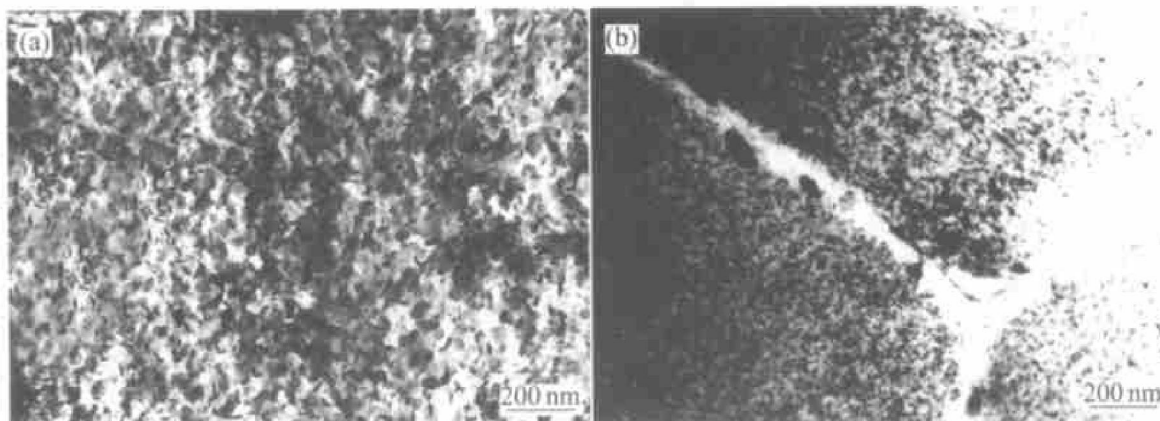


图 5 合金在 500 °C 时效 8 h(a) 和 550 °C 时效 2 h(b) 的微观组织

Fig. 5 Microstructures of alloy aged at 500 °C for 8 h(a) and 550 °C for 2 h(b)

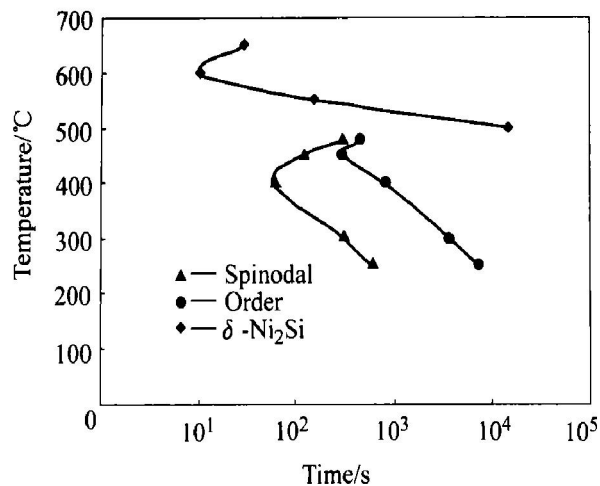


图6 合金的时间—温度—转变曲线(TTT曲线)

Fig. 6 Curves of time-temperature-transformation

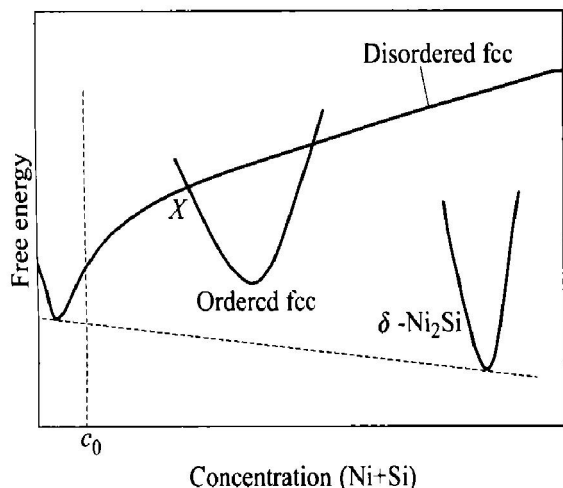


图7 自由能与浓度曲线

Fig. 7 Curves of free energy vs. concentration

能与浓度曲线予以说明。在低温时效条件下, 溶质原子的浓度差较大, 析出动力较大, 但Ni、Si原子的活动能力小, 溶质原子通过调幅分解形成溶质富集区, 随着时效时间的延长, 溶质浓度到达X点, 有序化可以使自由能降低, 因此出现有序化过程。此过程中溶质原子的浓度将进一步富集, 当富集程度可以为 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 的生成提供足够多的Ni、Si原子时, 便析出 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相。在高温条件下, 溶质原子的过饱和度虽然减小, 析出动力不足, 但生成 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相的自由能差较大, 此时Ni、Si原子的提供不再是主要控制因素, 而相变能量的大小便成为主要控制因素。

在研究了动力学过程的基础上, 我们还对该合金的冷变形及热处理工艺进行了研究。在合适的工艺处理后, Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn合金可以达到极高的硬度和较高的电导率, 作为一种引线框架材料有着优异的使用性能, 再加上价格低廉等优点, 该

合金将会引起大家越来越多的关注。

3 结论

1) Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn合金过饱和固溶体的时效分解过程中, 在低温条件下, 扩散因素是析出过程的主要控制因素; 高温时, 相变驱动力是主要控制因素。

2) 低温下合金在时效早期通过调幅分解形成溶质原子的富集区, 然后发生失稳有序化, 最后生成 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相。

3) 高温时效时由于生成 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相的驱动力较大, 所以直接析出 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 相。

REFERENCES

- [1] 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 等. 高强高导铜合金合金化机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(S2): 21-24.
ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, et al. Mechanism of alloying of copper alloy with high strength and high electrical conductivity[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S2): 21-24.
- [2] 刘平, 康布熙. 快速凝固Cu-Cr-Zr-Mg合金的析出与再结晶[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 241-246.
LIU Ping, KANG Bu-xi. The separation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 241-246.
- [3] 曹育文, 马莒生, 唐祥云, 等. 中国铜合金引线框架材料的现状与发展[J]. 功能材料, 1998, 10(增刊): 714-718.
CAO Yu-wen, MA Ju-seng, TANG Xiang-yun, et al. Present situation and development of copper alloy lead frame materials in China[J]. Functional Materials, 1998, 10(Suppl): 714-718.
- [4] 刘平, 顾海澄, 曹兴国. 铜基集成电路引线框架材料的发展概况[J]. 材料开发与应用, 1998, 13(3): 37-41.
LIU Ping, GU Hai-cheng, CAO Xing-guo. Current development in copper-based lead frame materials[J]. Development and Application of Materials, 1998, 13(3): 37-41.
- [5] Fujiwara H, Kamio A. Effect of alloy composition on precipitation behavior in Cu-Ni-Si alloy[J]. Japan Inst Metals, 1998, 62(4): 301-309.
- [6] 阳大云, 刘平, 康布熙, 等. 高强度Cu-Ni-Si合金时效特性研究[J]. 热加工工艺, 2002(1): 30-31.
YANG Da-yun, LIU Ping, KANG Bu-xi, et al. Study on aging characteristic of Cu-Ni-Si alloy with high strength[J]. Hot

- Working Technology, 2002(1): 30-31.
- [7] 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 等. 超高强度 Cu-Ni-Si 合金时效过程研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(2): 20-23.
- ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, et al. The study on aging process of superhigh strength Cu-Ni-Si alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2002, 23(2): 20-23.
- [8] 卫英慧, 胡兰青, 黄源, 等. 铜钛合金条幅分解之特征[J]. 金属热处理学报, 1997, 18(2): 9-13.
- WEI Ying-hui, HU Lan-qing, HUANG Yuan, et al. Characteristics of spinodal decomposition in Cu-Ti Alloy [J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 1997, 18(2): 9-13.
- [9] 王六定, 陈长乐, 卫英慧, 等. 面心立方合金调幅分解与有序化的 X 射线和透射电镜衍射研究[J]. 航空材料学报, 1999, 19(3): 13-18.
- WANG Liu-ding, CHEN Chang-le, WEI Ying-hui, et al. Investigation of X-ray and TEM diffraction of spinodal decomposition and ordering for Cu-4%Ti alloy [J]. Journal of Aeronautical Materials, 1999, 19(3): 13-18.
- [10] 冯端, 等. 金属物理学(第二卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 114-215.
- FENG Duan, et al. Metal Physics (Volume II) [M]. Beijing: Science Press, 1990. 114-215.
- [11] 刘平, 曹兴国, 康布熙, 等. 时效处理对快速凝固 Cu-Cr-Zr 合金组织和性能的影响[J]. 有色金属, 1999, 51(1): 70-73.
- LIU Ping, CAO Xing-guo, KANG Bu-xi, et al. The effect of aging treatment on the microstructure and properties of rapidly solidified Cu-Cr-Zr alloy [J]. The Nonferrous Metals, 1999, 51(1): 70-73.
- [12] Zhao J C, Notis M R. Spinodal decomposition, ordering transformation, and discontinuous precipitation in A Cu-15Ni-8Si alloy [J]. Elsevier Science Ltd, 1998, 46(12): 4203-4218.

Kinetics of aging process of Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn alloy

ZHANG Ling-feng, LIU Ping, KANG Bu-xi, ZHAO Dong-mei,
TIAN Bao-hong, DONG Qi-ming
(Department of Materials Science and Engineering,
Luoyang Institute of Technology, Luoyang 471039, China)

Abstract: By studying the change of the resistivity in aging process, the kinetics of the aging process of Cu-3.2Ni-0.75Si-0.30Zn alloy was analysed. The results show that the diffusion is the main factor in the deposition of alloy, so in the early stage the enriched area is formed through spinodal decomposition, then the process of ordering is happened in those fields, and finally the phase of δ -Ni₂Si is deposited. During aging at higher temperature the driving force of phase transformation becomes the main factor. For the driving force of δ -Ni₂Si is higher, it can be deposited directly. The transformation of microstructure was studied with TEM, the time-temperature transformation curve (T-T-T curve) was obtained.

Key words: copper alloy; aging; kinetics; resistivity; spinodal decomposition

(编辑 何学锋)