

文章编号: 1004-0609(2003)05-1061-06

Cu-1.5Ni-0.27Si 合金形变热处理^①

程建奕¹, 汪明朴¹, 李 周^{1, 2}, 徐根应², 王艳辉¹, 洪 斌¹, 肖从文¹

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 利用力学性能、电学性能测试, 金相、电镜观察及电子衍射分析研究了不同形变热处理条件下 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金性能与显微组织的关系。结果表明: 该合金经 850 °C 快速热轧淬火后表现为明显的变形组织, 无动态再结晶现象, 只有极少量的第二相析出。450 °C 时效 4 h 处理后, 其显微硬度达到峰值 (HV158), 相对电导率达 44% (IACS)。δ-Ni₂Si 析出相粒子的平均尺寸约为 15 nm, 间距约为 10~30 nm, 与铜基体存在确定的位向关系: (110)_m // (211)_{ppt}, [110]_m // [324]_{ppt}。合金经 80% 的冷轧变形后, σ_b、σ_{0.2}、显微硬度、延伸率和相对电导率 (IACS) 分别达 578 MPa、573 MPa、HV 173、3% 和 41.5%。合金的强化机制为 Orowan 位错绕过机制。

关键词: Cu-1.5Ni-0.27Si; 性能; 显微组织; 形变热处理

中图分类号:

文献标识码: A

Cu-Ni-Si 合金属于高强中导、时效强化型铜合金, 是超大规模集成电路用引线框架的关键材料之一^[1~4], 而引线框架材料是半导体器件和集成电路封装件的主要材料, 其装配工艺及材料成本约占全部集成电路成本的 25%。形变热处理对这类合金的组织 and 性能的影响很大, 一直是这类合金研究的重点^[5~8]。在国内外的研究报道中, Cu-Ni-Si 合金带材的制备加工多采用热轧→固溶淬火→冷轧→高温时效→冷轧→低温时效→冷轧的工艺, 但该工艺较为复杂, 成本较高。另外对 Cu-Ni-Si 合金中析出物相及其与基体的位向关系也争议颇多: Teplitskiy 等^[9]认为该位向关系是 (100)_{cu} // (100)_{ppt}, [031]_{cu} // [310]_{ppt}; 而 Lockyer 等^[10]则认为二者的位向关系为 (100)_{cu} // (100)_{ppt}, [011]_{cu} // [010]_{ppt}。

本文作者报道了快速热轧淬火→时效→冷轧的简化新工艺, 研究了该工艺下制备的 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的显微组织与性能, 分析了析出物及其与基体的位向关系, 并对其强化机制进行了探讨。

1 实验

实验合金 Cu-1.5Ni-0.27Si (质量分数, %) 在中频感应电炉中进行真空熔炼, 铸造制成锭坯。铸锭经铣面后在 850 °C 固溶处理 1 h, 经多道次轧制后于 650 °C 终轧 (变形量为 90%), 淬水。从出炉到

淬水约 3 min。然后在 450 °C 下分别时效不同时间, 空冷后用 10% 硫酸溶液清洗, 再进行不同变形量的冷轧。

板带材力学性能测试在 CSS-2200 型电子万能试验机上进行, 拉伸速度为 2mm/min。显微硬度测试在 HMV-2 硬度计上进行。导电性能测试在 QJ19 型单双臂两用电桥上进行。金相分析样品用 FeCl₃+HCl 溶液浸蚀, 在 Neophot-21 显微镜上进行观察。金属薄膜样品的显微组织观察在 H-800 透射电镜上进行, 操作电压为 200 kV。

2 结果与讨论

2.1 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的性能

2.1.1 时效态 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的性能

Cu-1.5Ni-0.27Si 合金经 850 °C 热轧淬水处理, 再经 450 °C 时效后其显微硬度和电导率随时间的变化曲线分别如图 1(a) 和 1(b) 所示。从图 1 可以看出: 时效初期 (< 1 h) 合金的显微硬度和电导率明显升高; 时效 1 h 以后显微硬度和电导率的增幅明显减缓; 当时效时间延长为 4 h 时, 硬度达到峰值 (HV158), 而对应的电导率为 44% (IACS); 随后便进入过时效阶段, 显微硬度随着时效时间的延长呈明显下降趋势, 而电导率增幅则趋缓; 但时效 8 h 后, 显微硬度仍达 HV126, 对应的电导率为 45%

① 收稿日期: 2002-08-03; 修订日期: 2002-09-27

作者简介: 程建奕 (1967-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 汪明朴, 教授; 电话: 0731-8830264; E-mail: Wangmp@mail.csu.edu.cn

(IACS)。

2.1.2 冷轧态 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的性能

Cu-1.5Ni-0.27Si 合金在 450 °C 时效 4 h 后, 再施以不同变形量的冷轧, 变形量对合金性能的影响示于图 2 中。从图 2(a) 和 (b) 中可以看出: 随着变形量的增加, 合金的 σ_b , $\sigma_{0.2}$ 和 HV 随之提高, 相对时效态(即冷轧变形量为 0%) 的而言, 变形量为

30% 时合金的 σ_b , $\sigma_{0.2}$ 和 HV 增幅最大, 进一步加大变形量到 50%, 增幅变小; 当变形量达 80% 时, 其值分别达 578 MPa, 573 MPa 和 HV 173。电导率随变形量的变化不明显(图 2(c)), 变形量为 80% 时, 电导率仅下降 2.5%。延伸率基本呈现线性下降的规律(图 2(d))。

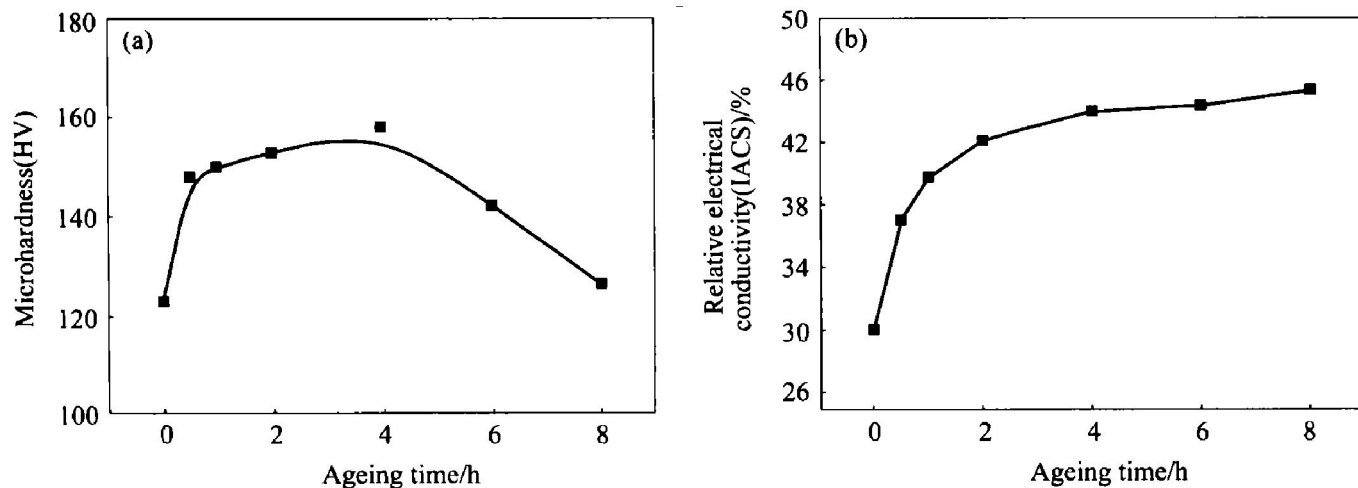


图 1 时效时间(450 °C)对 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金硬度(a) 和电导率(b) 的影响

Fig. 1 Effect of ageing time at 450 °C on microhardness (a) and relative electrical conductivity (b) of Cu-1.5Ni-0.27Si alloy

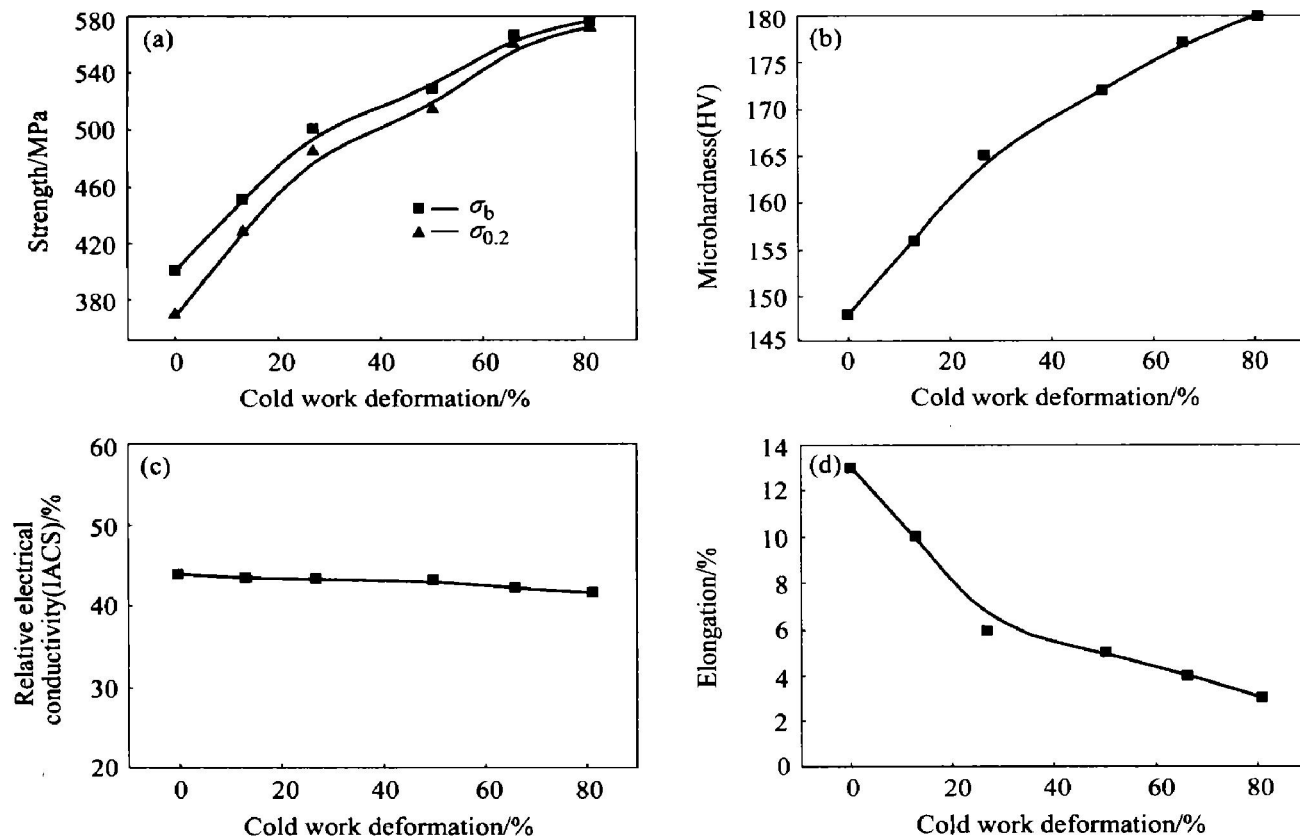


图 2 冷轧变形量对 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金(450 °C 时效 4 h) 强度(a)、显微硬度(b)、相对电导率(c) 和延伸率(d) 的影响

Fig. 2 Effect of cold work deformation on strength(a), microhardness(b), relative electrical conductivity(c) and elongation(d) of Cu-1.5Ni-0.27Si alloy (aged at 450 °C for 4h)

2.2 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的显微组织

2.2.1 热轧淬火态 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的显微组织

如图 3(a) 所示, 快速热轧淬火后合金的显微组织为明显的变形组织, 无动态再结晶。透射电镜观察仅发现有极少量第二相析出(图 3(b)), 且主要集中在亚晶界上或位错附近。作为对比研究, 热轧空冷态样品的透射电镜照片示于图 3(c), 从中则发

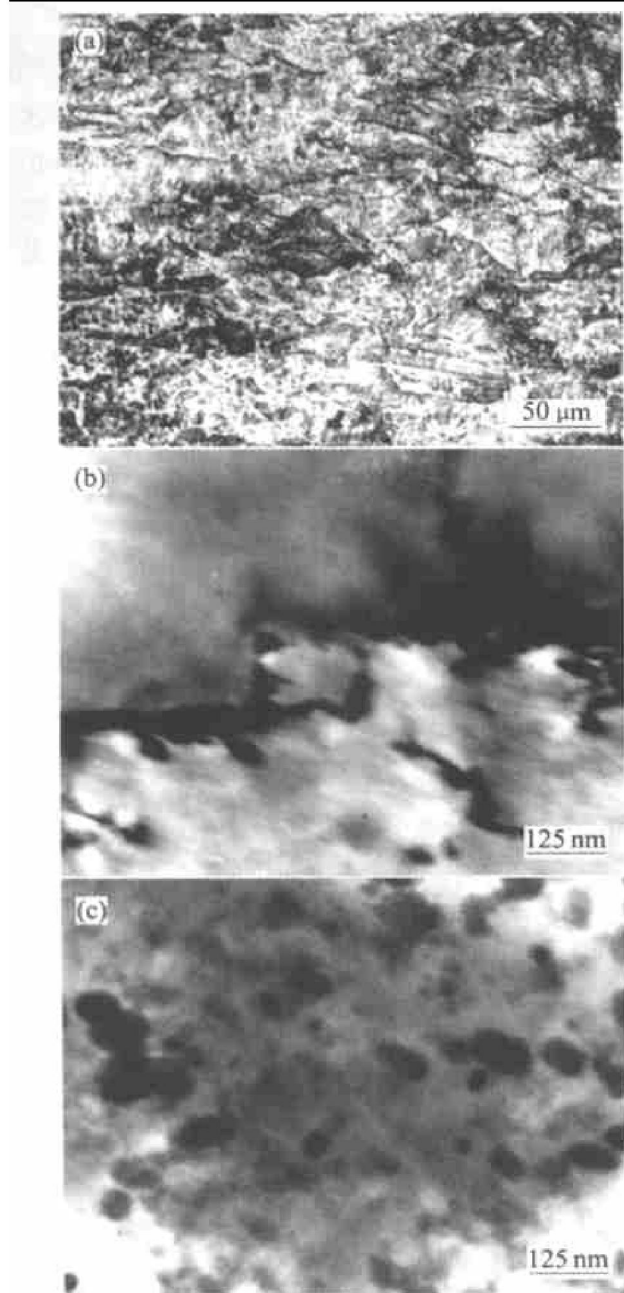


图 3 快速热轧淬火与热轧空冷态
Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的显微组织

Fig. 3 Microstructures of Cu-1.5Ni-0.27Si alloy after rapid hot-rolling, water quench or air-cooling

- (a) —Optical micrograph of as water-quenched sample;
(b) —TEM BF image of as water-quenched sample;
(c) —TEM BF image of as air-cooled sample

现有大量第二相析出物。显然, 第二相的过早析出不利于后续时效工艺的发挥, 因此, 热轧后的快速淬火是必要的, 它具有固溶淬火和保留加工强化的双重作用, 使热轧态合金具有较高的硬度和具有进一步时效强化的能力。

2.2.2 时效态 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的显微组织

从 450 °C 时效态样品的金相照片(图 4(a) 和 (b)) 可以看出, 时效时间对金相显微组织的影响不大。随着时效时间的延长, 再结晶现象并不明显, 这可能与第二相粒子的弥散析出有关。第二相粒子的析出使得再结晶的驱动力大大降低, 从而抑制了再结晶晶核的形成和长大。时效后的冷轧使晶粒拉长、变形和破碎, 形成了明显的加工纤维组织(图 4(c))。显然, 合金强度的提高与加工硬化有关。

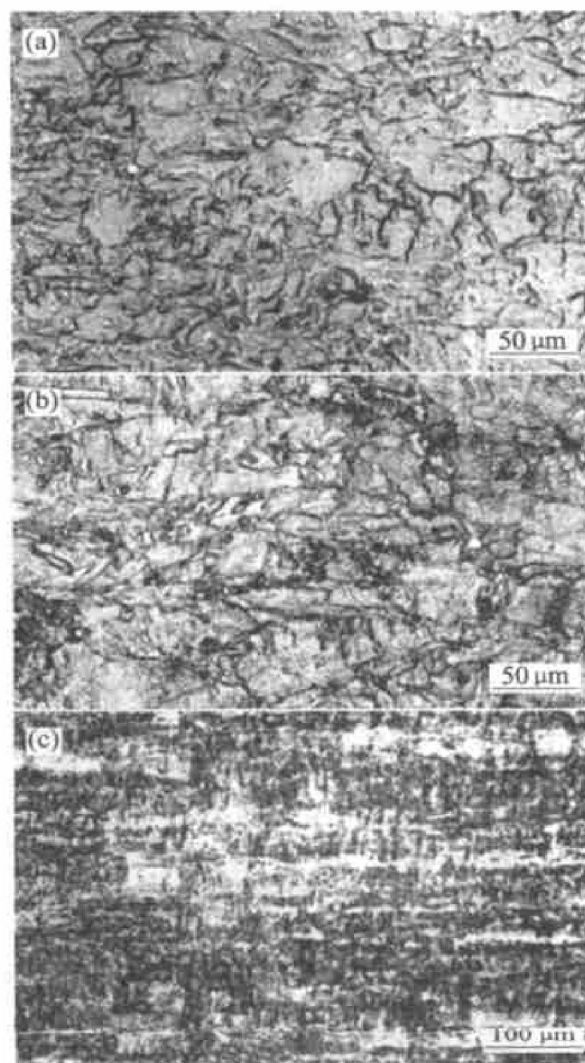


图 4 时效态 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的显微组织

Fig. 4 Optical micrographs of
Cu-1.5Ni-0.27Si alloy

- (a) —As-aged (450 °C, 4 h);
(b) —As-aged (450 °C, 8 h);
(c) —As cold-rolled

450 °C时效态样品的透射电镜观察表明,随着时效时间的延长,析出相数量逐渐增多。时效时间为 0.5 h 时,析出相数量已经很多,形态为盘片状,其周围存在应变场衬度(图 5(a));至 4 h 时达到高峰,此时析出相粒子的平均尺寸约为 15 nm,粒子的间距约为 10~30 nm(图 5(b)),析出物的衍衬像为带有中间无衬度亮线的蝶状,且在同一晶粒内这些无衬度线相互平行,此现象表明析出物与基体界面为共格或半共格关系;时效时间延长至 8 h 时,析出相粒子的平均尺寸为 25 nm,粒子的分布变得不均匀,粒子的间距增大,约为 20~50 nm(图 5(c)),析出物与基体界面的共格或半共格关系消失。

为确定析出物的物相和结构,对图 5(b)进行了选区电子衍射分析,具体标定结果见图 5(d)。电子束入射方向近似平行于基体 $\langle 110 \rangle_m$ (m 代表基体, ppt 代表析出物) 方向。利用已知 Ni、Si 化合物的晶体结构数据对析出物衍射花样进行标定,发现析出物具有与 Ni₃Si 合金相图中 δ -Ni₂Si 金属间化合物相似的正交晶格,由衍射花样标定结果可知,析出物与基体晶格间存在确定的位向关系:

$$(110)_m \parallel (211)_{ppt}, [1\bar{1}0]_m \parallel [\bar{3}24]_{ppt}$$

3 讨论

由图 5(d) 可知合金中析出物与基体晶面间存在如下近似平行关系:

$$\{111\}_m \parallel \{230\}_{ppt}, \{111\}_m \parallel \{212\}_{ppt}$$

当电子束平行于 $\langle 112 \rangle_m$ 入射时, δ -Ni₂Si 析出物与铜基体晶面间还存在如下近似平行关系^[11]:

$$\{111\}_m \parallel \{042\}_{ppt}$$

当合金进行塑性变形,基体中的 $(111)[\bar{1}10]$ 启动时,如果析出物与基体同时发生变形,则要求一簇析出物沿 $\{210\}_{ppt}$ 晶面发生滑移,另一簇析出物沿 $\{230\}_{ppt}$ 晶面发生滑移,而第三簇析出物沿 $\{212\}_{ppt}$ 晶面发生滑移。显然这种情况实际上是不大可能发生的^[10]。同时由于 δ -Ni₂Si 相硬度高^[12],位错难以切过粒子,因此析出物对位错的阻碍作用很可能遵循 Orowan 绕过机制,弥散质点的强化效果可近似表示为^[13]

$$\Delta\Gamma = 0.84 \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)^{0.5}\lambda} \ln\left(\frac{2r}{R}\right) \quad (1)$$

式中 $\Delta\Gamma$ 为材料的屈服强度增量; G 为铜的切变模量; b 为柏氏矢量; ν 为泊松比; λ 为弥散质

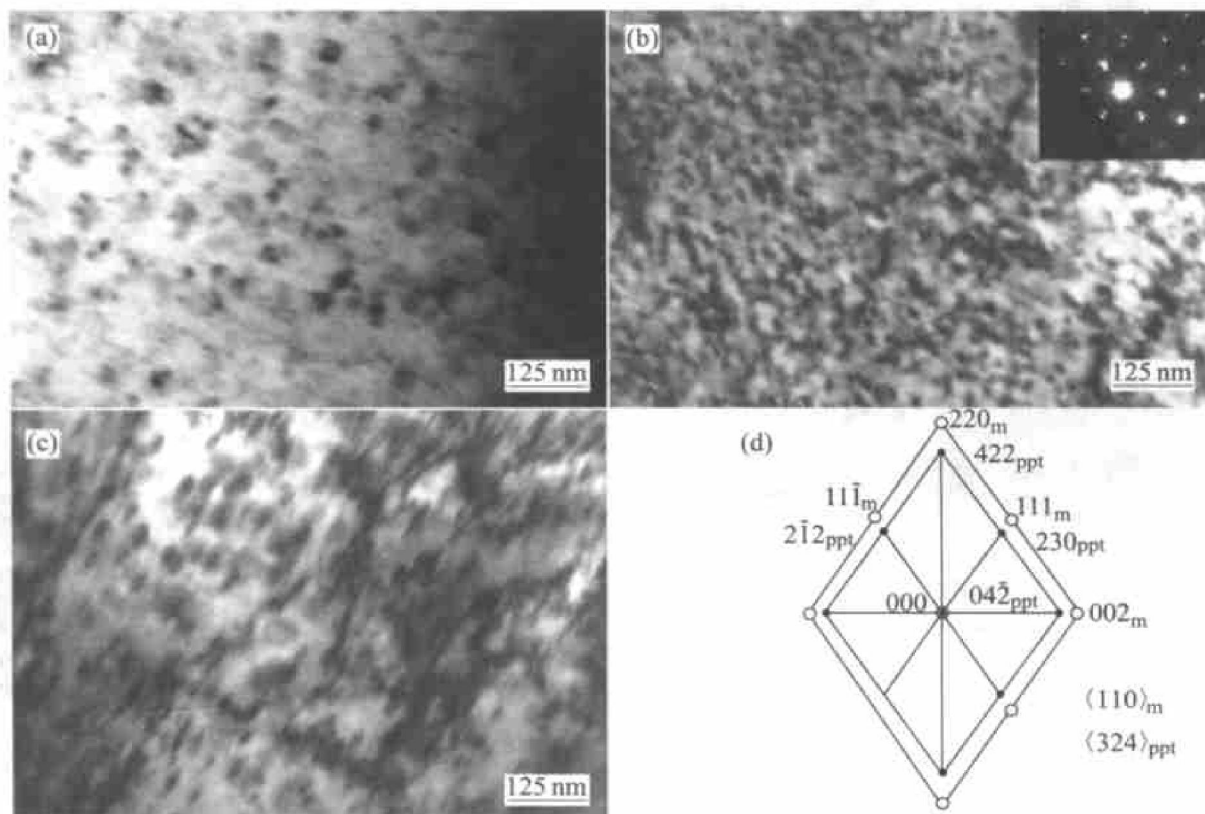


图 5 Cu-1.5Ni-0.27Si 合金的 TEM 照片及选区衍射花样标定

Fig. 5 TEM images of as-aged Cu-1.5Ni-0.27Si alloy and identification of diffraction pattern

(a) —As-aged (450 °C, 0.5 h); (b) —As-aged (450 °C, 4 h);
(c) —As-aged (450 °C, 8 h); (d) —Identification of diffraction pattern in (b)

点的间距; R 为位错芯的半径, 可取 $R = 2b$; $2r$ 为滑移面上弥散质点的平均直径。假设弥散质点近似按等距离分布, 则有

$$\lambda = r[(2\pi/3\varphi)^{0.5} - (7/3)^{0.5}] \quad (2)$$

式中 φ 为弥散质点的体积分数。

由以上两式可知, 第二相强化的效果是随着质点直径的减小和弥散度的增加而增强的。时效初期 (< 1 h) Cu-1.5Ni-0.27Si 合金中溶质 Ni, Si 的浓度相对较高, 第二相析出动力大, 析出物数量增多, 导致了合金显微硬度和电导率明显升高; 合金时效 4 h 时, 析出相粒子的数量最多而尺寸、粒子间距最小, 因此合金的强度在此时最高; 时效 4 h 以后, 析出物长大, 析出物与基体界面的共格或半共格关系消失, 晶格畸变突然下降, 粒子的分布变得不均匀, 粒子的间距增大, 硬度开始明显下降, 时效进入过时效期。而随着时效时间的延长, 固溶体中溶质 Ni, Si 逐渐贫乏, 电导率缓慢上升, 并维持在一个较高水平。

4 结论

1) Cu-1.5Ni-0.27Si 合金 850 °C 快速热轧淬火后具有明显的变形组织, 无动态再结晶, 只有极少量的第二相析出。它具有固溶淬火和保留加工强化的双重作用, 使热轧态合金具有较高的硬度和具有进一步时效强化的能力。

2) Cu-1.5Ni-0.27Si 合金经 850 °C 快速热轧淬火+ 450 °C 时效 4 h 处理后, 其显微硬度达到峰值 (HV158), 相对电导率达 44% (IACS)。此时 δ -Ni₂Si 析出相粒子的平均尺寸约为 15 nm, 间距约为 10~ 30 nm; 之后, 进入过时效阶段, 析出相逐渐长大, 粒子间距增大, 显微硬度逐渐下降, 而电导率则逐渐升高。

3) δ -Ni₂Si 析出物与铜基体晶格间存在确定位向关系: $(110)_m \parallel (211)_{ppt}$, $[\bar{1}\bar{1}0]_m \parallel [\bar{3}24]_{ppt}$ 。

4) Cu-1.5Ni-0.27Si 合金经变形量为 80% 的冷轧后, σ_b 、 $\sigma_{0.2}$ 、显微硬度、延伸率和相对电导率 (IACS) 分别达 578 MPa, 573 MPa, HV 173, 3% 和 41.5%。

REFERENCES

- [1] Kim Y G, Ryu C. Designing an advanced copper-alloy leadframe material [J]. Semiconductor International, 1985, 4: 250 - 252.
- [2] 王世民, 李红, 王涛. 引线框架用 CuNiSi 合金形变热处理工艺研究[J]. 上海有色金属, 1999, 20(2): 66 - 69.
WANG Shi-ming, LI Hong, WANG Tao. Thermomechanic processing of CuNiSi alloy for lead frame [J]. Shanghai Nonferrous Metals, 1999, 20(2): 66 - 69.
- [3] 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. Study on the ageing process of a super high-strength Cu-Ni-Si alloy [J]. Transaction of Materials and Heat Treatment, 2002, 23(2): 20 - 23.
- [4] Kim Y G, Seong T Y, Han J H, et al. Effect of heat treatment on precipitation behavior in a Cu-Ni-Si-P alloy [J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(4): 1357 - 1362.
- [5] Hidemichi Fujiwara, Tatsuo Sato, Akihiko Kamio. Effect of alloy composition on precipitation behavior in Cu-Ni-Si alloy [J]. J Japan Inst Metals, 1998, 36(4): 301 - 309.
- [6] Dzawski Z R, Stobrawa J. Thermomechanical processing of Cu-Ni-Si-Cr-Mg alloy [J]. Materials Science and Technology, 1993, 9: 142 - 148. (in Japanese)
- [7] Spaic S, Krizman A, Marinkovic V. The metallographical structure and property of copper alloys ageing hardening by adding minor alloy element [J]. Metall of Western Germany, 1985, 39(1): 43 - 48.
- [8] Yamane S. The foundation of high-strength high-electroconductivity copper alloy designation [J]. Journal of Japan Copper and Brass Research Association, 1990, 29: 12.
- [9] Teplitskiy M D, Nikolayev A K, Revina N I, et al. The structure and properties of aging copper-nickel based alloys [J]. Fiz Metal Metalloved, 1975, 40: 1240.
- [10] Lockyer S A, Noble F W. Precipitate structure in a Cu-Ni-Si [J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(1): 218 - 226.
- [11] 曹育文. 引线框架用高强高导铜合金研究[D]. 北京: 清华大学, 1999.
CAO Yu-wen. A Study on Copper Alloys with High Strength and High Electrical Conductivity for Lead Frame [D]. Beijing: Tsinghua University, 1999.
- [12] Popa A, Constantinescu S, Groza J R, et al. New high-temperate copper alloys [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 1996, 5(6): 695 - 698.
- [13] Groza J R, Gibeling J C. Principles of particle selection for dispersion-strengthened copper [J]. Mater Sci Eng A, 1993, A171: 115 - 125.

[1] Kim Y G, Ryu C. Designing an advanced copper-alloy leadframe material [J]. Semiconductor International,

Thermomechanical treatment of Cu-1.5Ni-0.27Si alloy

CHENG Jian-yi¹, WANG Ming-pu¹, LI Zhou^{1, 2},
XU Gen-ying², WANG Yan-hui¹, HONG Bin¹, XIAO Cong-wen¹
(1. School of Materials Science and Engineering,
Central South University, Changsha 410083, China;
2. College of Materials Science and Engineering,
Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The microstructures and properties of Cu-1.5Ni-0.27Si alloy under different heat treatment conditions were examined by mechanical and electrical properties measurement, optical and transmission electron microscopes observation. The results show that the obvious deformation textures present in this alloy after rapid hot-rolling and water quenching without a marked dynamic recrystallization. And only few precipitate phases can be observed by using transmission electron microscope (TEM). The microhardness (HV) and relative electrical conductivity reach HV 158 (peak value) and 44% (IACS) respectively followed by aged at 450 °C for 4 h. There exists a clear orientation relationship between the precipitate δ -Ni₂Si and copper matrix as follows: $(110)_m \parallel (211)_{ppt}$, $[\bar{1}\bar{1}0]_m \parallel [\bar{3}24]_{ppt}$. After being cold rolled with 80% deformation, its σ_b , $\sigma_{0.2}$, HV, elongation and relative electrical conductivity (IACS) reach 578 MPa, 573 MPa, HV 173, 3% and 41.5%, respectively. The alloy is strengthened by the precipitate δ -Ni₂Si through Orowan looping mechanism.

Key words: Cu-1.5Ni-0.27Si alloy; property; microstructure; thermomechanical treatment

(编辑 杨 兵)