

Cu-Ni-Si-P-Cr 合金高温热变形行为及动态再结晶

张 毅¹, 刘 平², 田保红¹, 陈小红², 刘 勇²

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2. 上海理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘 要: 在 Gleeble-1500D 热模拟试验机上, 采用高温等温压缩试验对 Cu-Ni-Si-P-Cr 合金在应变速率为 $0.01\sim 5\text{ s}^{-1}$ 、变形温度为 $600\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的流变应力行为进行研究, 利用光学显微镜分析合金在热压缩过程中的组织演变及动态再结晶机制。结果表明: Cu-Ni-Si-P-Cr 合金在热变形过程中发生了动态再结晶, 且根据变形温度的不同, 真应力—真应变曲线的特征有所不同。流变应力随变形温度升高而降低, 随应变速率提高而增大。从流变应力、应变速率和温度的相关性得出该合金热压缩变形时的热变形激活能 Q 和本构方程。

关键词: Cu-Ni-Si-P-Cr 合金; 热压缩变形; 流变应力; 动态再结晶

中图分类号: TG146.1; TG113.2

文献标志码: A

Hot deformation behaviors and dynamic recrystallization of Cu-Ni-Si-P-Cr alloy at elevated temperatures

ZHANG Yi¹, LIU Ping², TIAN Bao-hong¹, CHEN Xiao-hong², LIU Yong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. College of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology,

Shanghai 200093, China)

Abstract: The flow stress behavior of Cu-Ni-Si-P-Cr alloy during hot compression deformation was studied by isothermal compression test at Gleeble-1500D thermal-mechanical simulator under condition of the temperature from $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the strain rate from 0.01 s^{-1} to 5 s^{-1} . The microstructure evolution and dynamic recrystallization nucleation mechanisms of Cu-Ni-Si-P-Cr alloy were analyzed. The results show that the dynamic recrystallization occurs during hot compression deformation. The characteristics of the true stress—true strain curve are different when the deformation temperature is different. The flow stress decreases with the increase of deforming temperature, while increases with the increase of strain rate. Both the hot deformation activation energy Q and constitutive equation are derived from the correlativity of flow stress, strain rate and temperature.

Key words: Cu-Ni-Si-P-Cr alloy; hot compression deformation; flow stress; dynamic recrystallization

自 20 世纪 60 年代世界上第一块集成电路问世以来, 半导体集成电路封装材料(引线框架材料、引线材料、焊料)得到很大发展, 用量愈来愈大, 新材料不断

出现。目前已开发出的铜基引线框架材料主要有 CuNiSi、CuFe、CuFeP、CuCrZr、CuAg 系等, 使用较多的主要有 CuFeP、CuNiSi 及 CuCrZr 系等。国际

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51101052); 国家高新技术研究发展计划资助项目(2006AA03Z528); 河南省教育厅自然科学研究计划资助项目(2011B430013); 河南省有色金属重点实验室基金资助项目(2011YSKF12); 河南科技大学人才科研基金资助项目(09001414); 河南科技大学青年科学基金资助项目(2011QN48)

收稿日期: 2011-12-08; **修订日期:** 2012-07-06

通信作者: 张 毅, 副教授, 博士; 电话: 0379-64229405; E-mail: zhshgu436@163.com

上生产铜基引线框架材料以欧美、日、韩等国家为代表,其中以日本产量最大,日本和德国是世界上最大的引线框架铜带的出口国。日本的神户、三菱、住友、玉川、美国的奥林、德国的德马克、法国的里赛等著名企业均有自己的铜合金框架合金牌号,其框架材料生产均已高度自动化,产品已名副其实成为高精尖产品,如日本三菱伸铜的TAMAC系列,神户制钢的KLF系列,古河电气公司的EFTEC系列等。而我国在该类合金的研制方面起步较晚,特别是在该类合金的热加工性能研究方面还有待提高。目前,国内中南大学、湖南大学的一些研究学者对Cu-8.0Ni-1.8Si-0.15Mg、Cu-Fe-P引线框架用合金的热压缩性能进行了较为细致的研究,特别是对该类合金的流变应力分析、本构方程的建立以及该类合金的显微组织变化取得了一定的研究成果,但关于该类引线框架合金热加工性能的研究还较少^[1-3],随着电子产业的发展,我国对该类框架材料的需求量愈来愈大,研制我国自己的Cu-Ni-Si系列引线框架材料以替代进口材料,已成为当前铜合金加工企业所面临的一项紧迫任务^[4-8]。

针对目前的研究现状,本文作者对Cu-Ni-Si-P-Cr引线框架合金在Gleeble-1500D热模拟试验机上,在变形温度为600~800℃,应变速率为0.01~5 s⁻¹和变形量为60%的条件下,进行了圆柱体高温单道次轴对称压缩实验,通过对合金热压缩变形流变应力与变形程度、应变速率以及变形温度之间的关系,计算出该合金的热变形激活能 Q ,并确定了其本构方程,该方法为实际生产提供理论依据。

1 实验

实验用Cu-Ni-Si-P-Cr合金,在10 kg中频感应熔炼炉中熔炼而成,材料质量分数为 $w(\text{Ni})=2.0\%$ 、 $w(\text{Si})=0.5\%$ 、 $w(\text{P})=0.03\%$ 、 $w(\text{Cr})=0.3\%$,余量为铜。浇铸温度为1300~1350℃。合金的固溶处理在RJX-2.5-10型箱式电阻炉中进行,工艺为(900℃,1 h),随后水淬。压缩实验采用固溶后的合金,在Gleeble-1500D热模拟机上进行,压缩试样尺寸为 $d\ 10\text{ mm}\times 15\text{ mm}$,实验温度范围为600~800℃,应变速率为0.01~5 s⁻¹,总压缩应变约0.8(真应变)。热模拟实验的升温速率为10℃/s,保温时间为5 min。为减少试样与压头间的摩擦对应力状态的影响,压缩时在试样两端涂上石墨钼片作为润滑剂。金相组织在OLYMPUS PMG3型显微镜上进行。

2 结果与分析

2.1 Cu-Ni-Si-P-Cr合金流变应力分析

图1所示为Cu-Ni-Si-P-Cr合金热压缩变形真应力—真应变曲线。从图1中可以看出,在高温条件下,当真应变 ε 超过一定值后,真应力 σ 并不随应变量的继续增大而发生明显变化,即合金高温压缩变形时出现稳态流变特征。而在低温条件下,如在温度为600和650℃下,当真应变 ε 超过一定值后,真应力 σ 仍然随应变量的继续增大而减小,趋于稳态变形。合金在同样的变形温度下,随应变速率的增加,材料的真应力值升高,如合金在800℃变形时,应变速率由0.01 s⁻¹提高到5 s⁻¹时,峰值应力值由59.34 MPa提高到120.39 MPa。这说明该合金是正应变速率敏感材料。同时还可以看出,在相等的应变速率条件下,合金的真应力值随温度的升高而降低。

2.2 Cu-Ni-Si-P-Cr合金高温变形过程中的组织演变

图2所示为Cu-Ni-Si-P-Cr合金在变形温度为650℃、变形速率分别为0.01、0.1、1和5 s⁻¹时的金相组织。由于所取温度较低,故晶体内只有部分的再结晶晶粒。

动态再结晶是一个速度控制的过程,变形速度对新生晶粒的尺寸有很大的影响,及动态再结晶形核及长大需要一定的孕育期,除与畸变能大小和温度高低有关外,还受原子扩散速率的影响。当应变速率增大时,变形过程中产生的位错来不及抵消,位错增多,再结晶形核增加,导致晶粒细化。当应变速率为0.01和0.1 s⁻¹时沿晶界有细小的动态再结晶晶粒(见图2(a)和(b)),但数量较少,并且这两者的显微组织很相近,即在较低应变速率的条件下变形时,应变速率对组织的影响不是很明显。当应变速率达到1 s⁻¹时,组织内部出现了较多的再结晶晶粒(见图2(c))。当应变速率达到5 s⁻¹时,由于应变速率较大,尽管有利于畸变能增加,但形变时间缩短,原子扩散不充分,阻碍了再结晶晶粒的长大,同时晶粒度会略有细化(见图2(d))。

图3所示为Cu-Ni-Si-P-Cr合金在变形速率为 $\dot{\varepsilon}=5\text{ s}^{-1}$ 时不同温度下进行热压缩后的光学显微组织(垂直方向为压缩方向)。从图3中可以看出,当温度较低时,晶粒沿垂直于压缩方向上被拉长,随着温度升高,晶粒进一步变形,晶界变得不明显,形成了纤维状条纹。

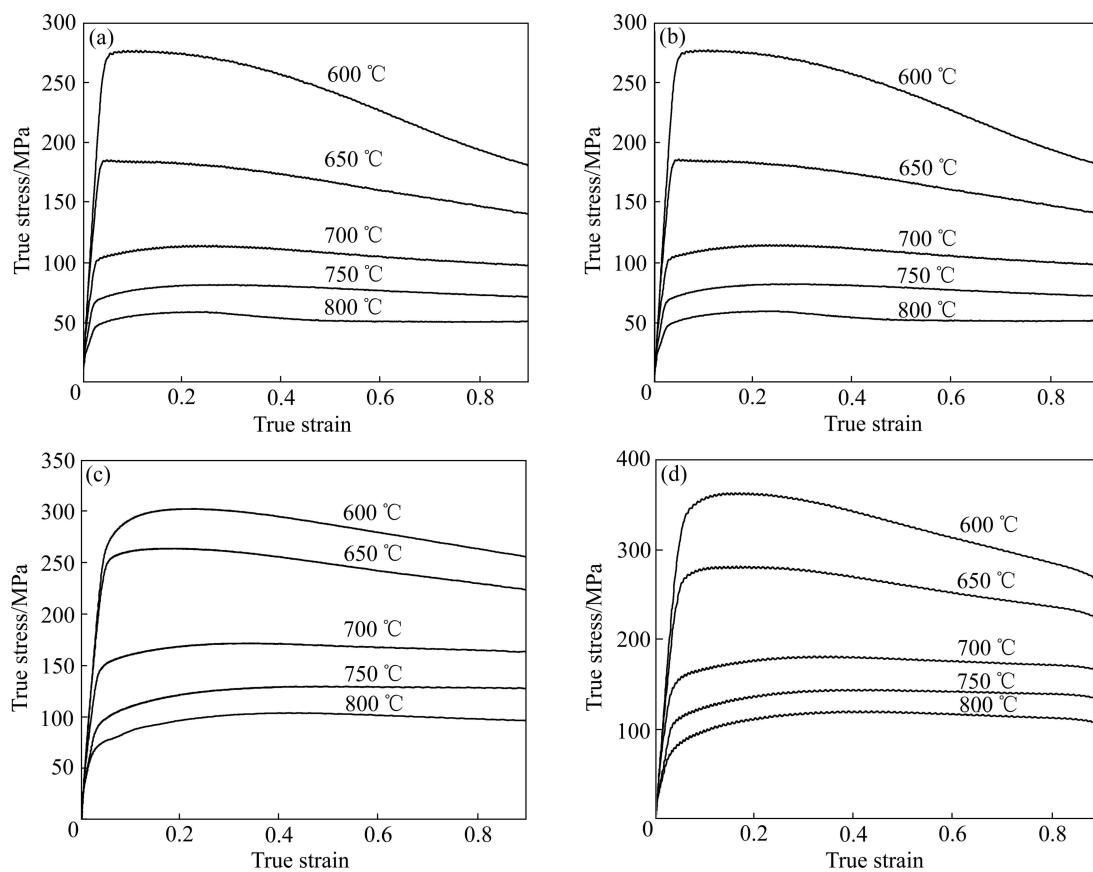


图 1 Cu-Ni-Si-P-Cr 合金热压缩变形真应力—真应变曲线

Fig. 1 True stress—true strain curves of Cu-Ni-Si-P-Cr alloy at different hot compression temperatures and strain rates: (a) $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$; (c) $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$; (d) $\dot{\epsilon} = 5 \text{ s}^{-1}$

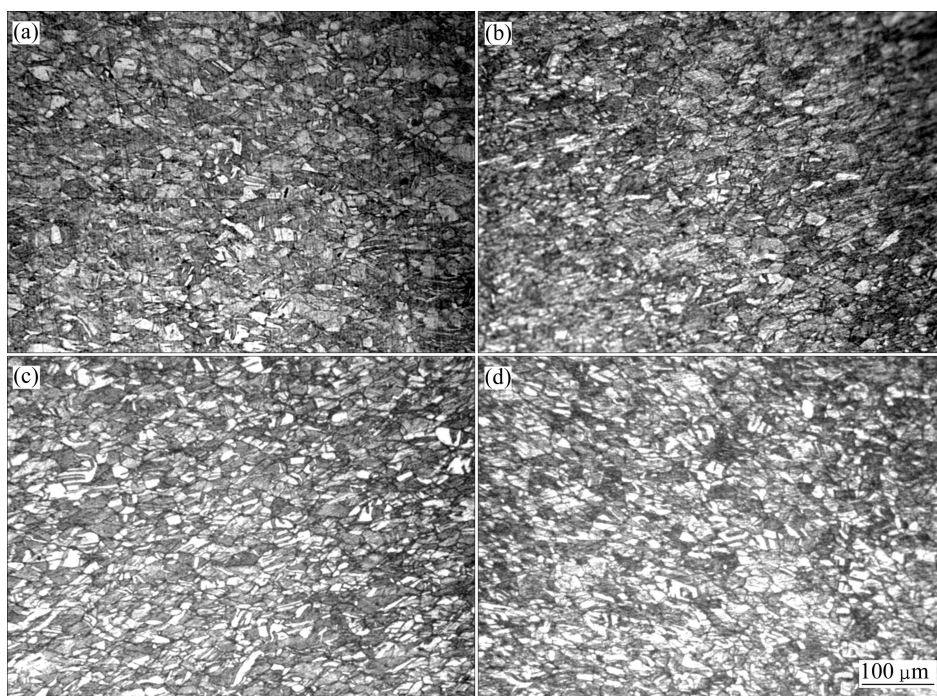


图 2 Cu-Ni-Si-P-Cr 合金在不同的变形速率下热压缩时的光学显微组织

Fig. 2 Optical microstructures of Cu-Ni-Si-P-Cr alloy hot compressed at different strain rates ($t = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$, axial compression): (a) $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$; (c) $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$; (d) $\dot{\epsilon} = 5 \text{ s}^{-1}$

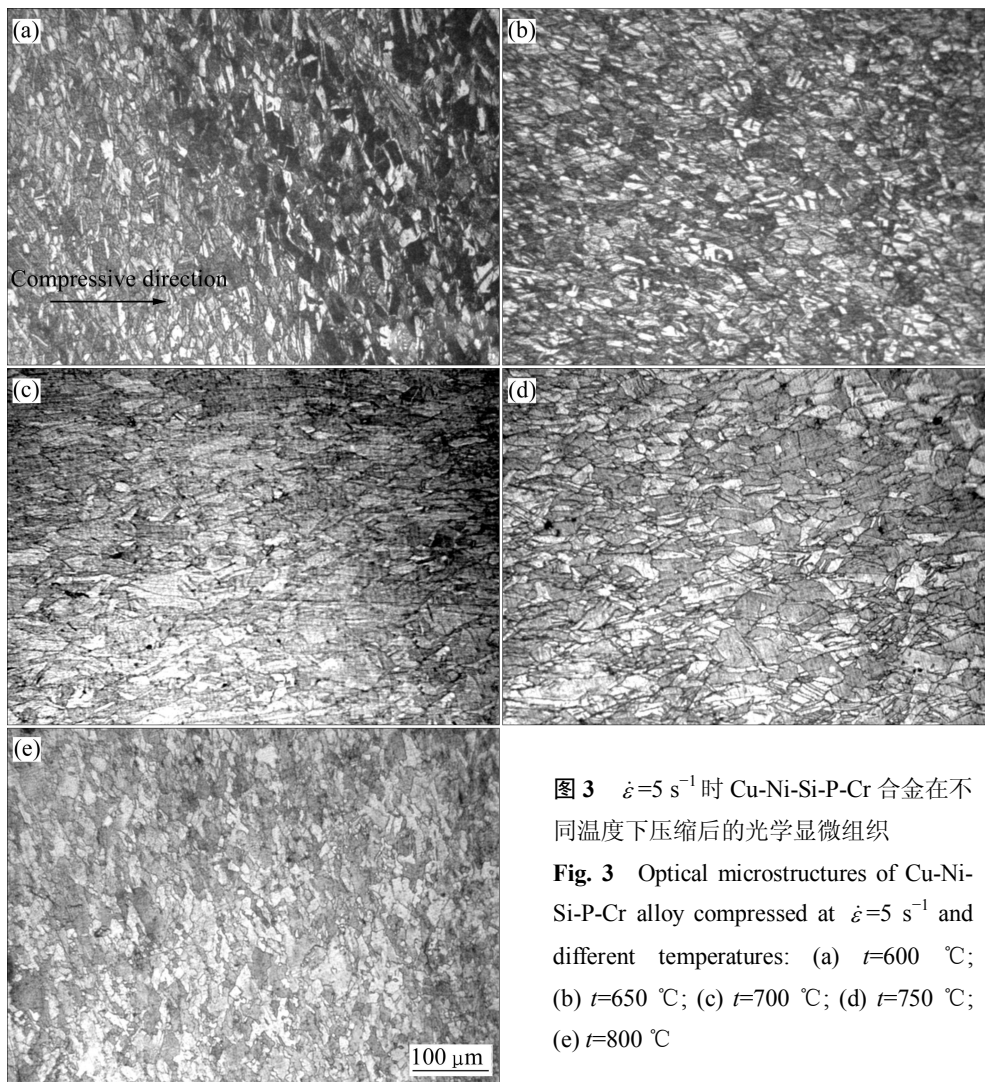


图 3 $\dot{\epsilon}=5 \text{ s}^{-1}$ 时 Cu-Ni-Si-P-Cr 合金在不同温度下压缩后的光学显微组织

Fig. 3 Optical microstructures of Cu-Ni-Si-P-Cr alloy compressed at $\dot{\epsilon}=5 \text{ s}^{-1}$ and different temperatures: (a) $t=600 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $t=650 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $t=700 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) $t=750 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (e) $t=800 \text{ }^{\circ}\text{C}$

当温度达到 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 可以看到原始晶界被大量的细小、等轴的动态再结晶晶粒所包围。随着温度的进一步升高, 再结晶晶粒大量增加, 在图 3(d) 中几乎全部为再结晶组织。当温度达到 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 已经发生完全的动态再结晶, 如图 3(e) 所示。

动态再结晶过程是通过形核和长大来完成的, 其机理是大角度晶界(或亚晶界)向高位错密度的区域迁移, 是一个热激活过程, 因此温度对其有重要影响。再结晶晶核的形成与长大都需要原子的扩散, 只有当变形温度高到足以激活原子, 使其能进行迁移时, 再结晶过程才能进行。由于相对较低的变形温度不利于晶界移动, 再结晶孕育期延长, 因此在光学显微镜下, 图 2(a) 和图 3(a) 中均未观察到动态再结晶行为。当温度升高到 $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 热激活作用增强, 原子扩散、位错交滑移及晶界迁移能力增强, 尽管此时的动态回复也会增强, 减少形变储存能, 但高温依然促进再结晶形核和晶粒长大。

2.3 Cu-Ni-Si-P-Cr 合金高温变形过程中热变形激活能以及流变应力方程的确定

热变形过程中, 材料在任何应变或稳态下的高温流变应力 σ 强烈地取决于变形温度 T 和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 。对不同热加工数据的研究表明, σ 和 $\dot{\epsilon}$ 的关系可以采用 Arrhenius 关系表示^[9-12]:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (1)$$

SELLARS 和 TEGART 提出可采用一个含应力的双曲正弦函数来修正 Arrhenius 关系, 从而更好地描述热激活行为^[13-16]:

$$\dot{\epsilon} = A [\sinh(\alpha\sigma)]^n \cdot \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: A 、 n 、 α 均为与温度无关的常数; A 为结构因子, s^{-1} ; n 为应力指数; α 为应力水平参数, MPa^{-1} ; Q 为热激活能, 它反映材料热变形的难易程度, 也是材料在热变形过程中重要的力学性能参数; T 为热力

学温度; R 为摩尔气体常数; $\dot{\epsilon}$ 为应变速率。

取流变应力为峰值应力, 分别以 $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $\ln \sigma$ 、 $\ln \dot{\epsilon}$ 和 σ 为坐标作图, 并线性回归, 如图 4(a)和(b)所示。从而可计算出 $\alpha=0.006\ 23$ 。

对式(2)两边取对数, 并假定变形激活能与温度无关, 可以得到

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A - Q/(RT) + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \quad (3)$$

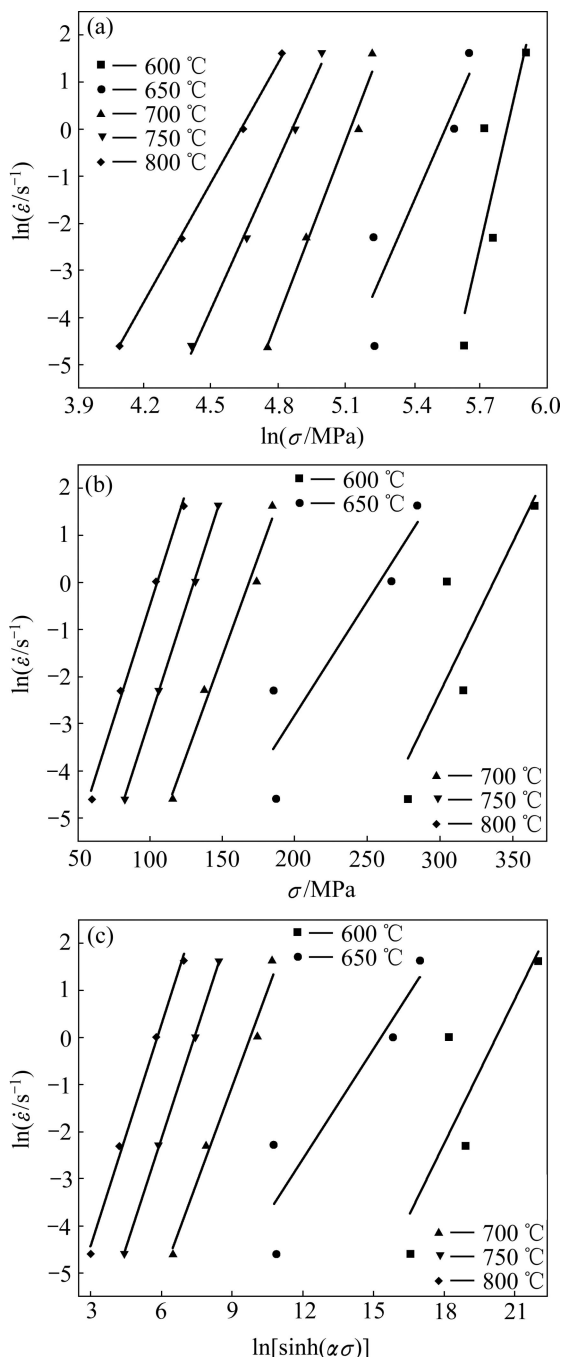


图4 不同温度时应变速率与峰值应力之间的关系

Fig. 4 Relationship between strain rate and peak stress at different temperatures: (a) $\ln \dot{\epsilon} - \ln \sigma$; (b) $\ln \dot{\epsilon} - \sigma$; (c) $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$

在一定的应变和应变速率下, 对式(3)中的 $1/T$ 求导得:

$$Q = R \frac{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]}{\partial (1/T)} \bigg|_{\dot{\epsilon}} \cdot \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln[\sinh(\alpha\sigma)]} \bigg|_T \quad (4)$$

将不同变形温度下 Cu-Ni-Si-P-Cr 合金变形时峰值流变应力和应变速率值代入式(4), 以 $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 为坐标作图, 如图 4(c)所示。式(3)中 n 值为 $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 图形中直线斜率的平均值。

在会属和合金的热加工变形过程中, 应变速率受到热激活的控制, 变形温度和应变速率对变形的影响由 Zener 和 Hollomon 通过引入参数 Z 来表示:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

式中: Z 为 Zener-Hollomon 参数, 其物理意义为温度补偿的应变速率因子。将 Z 参数代入式(2)可得如下关系:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) = A[\sinh(\alpha\sigma)]^n \quad (6)$$

对式(6)两边取自然对数可以得到:

$$\ln[\sinh(\alpha\sigma)] = A' + B' \times 10^3 T^{-1} \quad (7)$$

将不同变形条件下的峰值应力值代入上式, 以 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 10^3 T^{-1}$ 为坐标作图, 如图 5 所示。

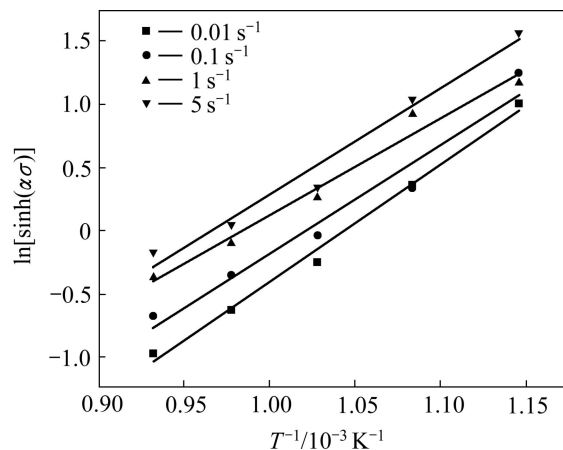


图5 峰值应力与温度之间的关系

Fig. 5 Relationship between peak stress and temperature

最后将 $\ln \dot{\epsilon} - \ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 图形中直线斜率的平均值和 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)] - 10^3 T^{-1}$ 图形中直线斜率的平均值代入式(4)得出 Cu-Ni-Si-P-Cr 合金的热变形激活能 $Q=747.9$ kJ/mol。

将得到的 Q 值代入式(5)得

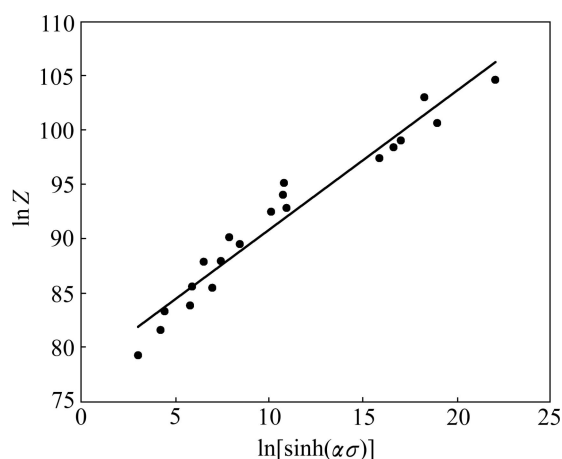


图6 峰值应力与Z参数的关系

Fig. 6 Relationship between peak stress and Zener-Hollomon parameter

$$Z = \dot{\epsilon} \exp[747.9 \times 10^3 / (RT)] \quad (8)$$

对式(6)两边求导得

$$\ln Z = \ln A + n \ln[\sinh(\alpha\sigma)] \quad (9)$$

以 $\ln Z$ 和 $\ln[\sinh(\alpha\sigma)]$ 作图, 如图6所示。由图6可得 $n=10.57$, $A=e^{78.02}$ 。

将求得的各材料参数值代入式(2), 得到Cu-Ni-Si-P-Cr合金热压缩时的流变应力方程为

$$\dot{\epsilon} = 7.642 \times 10^{33} [\sinh(0.00623\sigma)]^{10.57} \cdot \exp[-747.9/(RT)]$$

Cu-Ni-Si-P-Cr合金热压缩时的流变应力方程的获得能够为实际的热轧制生产工艺提供理论依据。

3 结论

1) Cu-Ni-Si-P-Cr合金在高温热压缩实验中, 合金的流变应力曲线表现出动态再结晶特征, 动态再结晶是热变形过程中的主要软化机制。流变应力峰值随温度的降低和应变速率的增大而升高。

2) Cu-Ni-Si-P-Cr合金在热压缩过程中当应变速率较小时, 沿晶界有细小的动态再结晶晶粒, 但在较低应变速率的条件下变形时, 应变速率对组织的影响不是很明显。当应变速率增大时, 由于形变时间缩短, 阻碍了再结晶晶粒的长大, 晶粒得到细化。

3) Cu-Ni-Si-P-Cr合金合金热压缩变形的流变应力可以用Zener-Hollomon参数的双曲函数形式进行描

述, 从而得出了该合金热压缩变形时的热变形激活能 $Q=747.9$ kJ/mol 和流变应力方程:

$$\dot{\epsilon} = 7.642 \times 10^{33} [\sinh(0.00623\sigma)]^{10.57} \cdot \exp[-747.9/(RT)]。$$

REFERENCES

- [1] 刘平, 康布熙, 曹兴国, 黄金亮, 殷标, 顾海澄. 快速凝固Cu-Cr-Zr-Mg合金的时效析出与再结晶[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 241-246.
LIU Ping, KANG Bu-xi, CAO Xing-guo, HUANG Jin-liang, YIN Bao, GU Hai-cheng. Aging precipitation and recrystallization of rapidly solidified Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(2): 241-246
- [2] ZHANG L, LI Z, LEI Q, QIU W T, LUO H T. Hot deformation behavior of Cu-8.0Ni-1.8Si-0.15Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(3): 1641-1647
- [3] ZHANG Hui, ZHANG Hong-gang, LI Luo-xing. Hot deformation behavior of Cu-Fe-P alloys during compression at elevated temperatures[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(6): 2892-2896.
- [4] SU Juan-hua, DONG Qi-ming, LIU Ping, LI He-jun, KANG Bu-xi. Research on aging precipitation in a Cu-Cr-Zr-Mg alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 392(1/2): 422-426.
- [5] KOKORIN V V, KOZLOVA L E, TITENKO A N. Temperature hysteresis of martensite transformation in aging Cu-Mn-Al alloy[J]. Scripta Materialia, 2002, 47(8): 499-502.
- [6] 赵冬梅, 董企铭, 刘平, 康布熙, 黄金亮, 金志浩. Cu-3.2Ni-0.75Si合金时效早期相变规律及强化机理[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 1167-1171.
ZHAO Dong-mei, DONG Qi-ming, LIU Ping, KANG Bu-xi, HUANG Jin-liang, TIAN Bao-hong, JI Zhi-hao. Transformation and strengthening of early stage of aging in Cu-3.2Ni-0.75Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(6): 1167-1171.
- [7] WITUSIEWICZ V T, ARPSHOFEN I, SEIFERT H J, SOMMER F, ALDINGER F. Enthalpy of mixing of liquid and undercooled liquid ternary and quaternary Cu-Ni-Si-Zr alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 337(1/2): 155-167.
- [8] SUZUKI S, SHIBUTANI N, MIMURA K, ISSHIKI M, WASEDA Y. Improvement in strength and electrical conductivity of CuNiSi alloy by aging and cold rolling[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 417: 116-120.
- [9] PRASAD Y V R K, RAO K P. Processing maps for hot deformation of rolled AZ31 magnesium alloy late: Anisotropy of hot workability[J]. Materials Science and Engineer A, 2012,

- 487(1/2): 316–327.
- [10] ZENER C, HOLLOMON J H. Problems in non-elastic deformation of metals[J]. *J Appl Phys*, 1946, 17(2): 69–82.
- [11] 王宏伟, 易丹青, 王 斌, 蔡金伶, 钱 锋, 陈缙萦. Mg-6.3Zn-0.7Zr-0.9Y-0.3Nd 镁合金的高温塑性变形行为的热压缩模拟[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(3): 378–384.
- WANG Hong-wei, YI Dan-qing, WANG Bin, CAI Jin-ling, QIAN Feng, CHEN Ti-ying. Hot compressive deformation simulation of Mg-6.3Zn-0.7Zr-0.9Y-0.3Nd magnesium alloy at elevated temperatures[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(3): 378–384.
- [12] RAJAMUTHAMILSELVAN M, RAMANATHAN S. Hot deformation behaviour of 7075 alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509: 948–952.
- [13] LI Hui-zhong, LI Zhou, SONG Min, LIANG Xiao-peng, GUO Fei-fei. Hot deformation behavior and microstructural evolution of Ag-containing 2519 aluminum alloy[J]. *Materials and Design*, 2010, 31(4): 2171–2176.
- [14] MOMENI A, DEHGHANI K. Characterization of hot deformation behavior of 410 martensitic stainless steel using constitutive equations and processing maps[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(21/22): 5467–5473.
- [15] JIN Neng-ping, ZHANG Hui, HAN Yi. Hot deformation behavior of 7150 aluminum alloy during compression at elevated temperature[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60: 530–536.
- [16] DENG Ying, YIN Zhi-min, HUANG Ji-wu. Hot deformation behavior and microstructural evolution of homogenized 7050aluminum alloy during compression at elevated temperature[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528(3): 1780–1786.

(编辑 李艳红)