

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2020.11.004

多道次拉拔对 Cu-1Ag 合金微细丝线组织及性能研究

冯江¹, 宋克兴^{1,2,3}, 何季麟⁴, 程楚^{1,2,3}, 张朝民^{1,2,3}, 周延军^{1,2,3}, 曹军⁵,
皇涛^{1,2,3}, 张学宾^{1,2,3}

(1.河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023; 2.有色金属新材料与先进加工技术省部共建协同创新中心, 河南 洛阳 471023; 3.河南省有色金属材料科学与工程重点实验室, 河南 洛阳 471023; 4.郑州大学材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 5.河南理工大学机械与动力工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要:采用三室真空熔炼气体保护冷型竖引连铸制备 Cu-1Ag 合金铸杆, 通过多道次拉拔制备 Cu-1Ag 合金微细线。研究了应变对 Cu-1Ag 合金微细线的力学性能和导电性能变化规律。结果表明: $\phi 7.8$ mm 铸杆具有连续纵向柱状晶组织, 经多道次拉拔变为纤维状组织。Cu-1Ag 合金的抗拉强度随着应变的增大而增大。当应变为 11.93 时, 抗拉强度和电导率分别为 963 MPa 和 92.8% IACS。其强度比纯 Cu 的抗拉强度提高了 37.6%, 而保持与纯 Cu 相近或相当的伸长率为 2%。Cu-1Ag 合金电导率随着应变的增大呈先减小后稳定的趋势, 并建立了合金导电率与应变之间的关系。

关键词:竖引连铸; Cu-1Ag 合金; 微细丝线; 性能; 多道次拉拔

中图分类号: TG249

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2020)11-1020-05

Study on Microstructure and Properties of Cu-1Ag Alloy Microwire in Multi-pass Drawing

FENG Jiang¹, SONG Kexing^{1,2,3}, HE Jilin⁴, CHENG Chu^{1,2,3}, ZHANG Chaomin^{1,2,3}, ZHOU Yanjun^{1,2,3},
CAO Jun⁵, HUANG Tao^{1,2,3}, ZHANG Xuebin^{1,2,3}

(1. School of Material Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023; 2. Provincial and Ministerial Co-construction Collaborative Innovation Center of Nonferrous New Materials and Advanced Processing Technology, Luoyang 471023, China; 3. Henan Key Laboratory of Nonferrous Materials Science and Processing Technology, Luoyang 471023, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 5. School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: Cu-1Ag alloy casting rods were prepared by three chamber vacuum smelting gas shielded cold vertical continuous casting and Cu-1Ag alloy micro-wires were prepared by multi-pass drawing. The variation of mechanical and electrical properties of micro-wires of Cu-1Ag alloy with strain were studied. The results show that the $\phi 7.8$ mm with continuous casting rod longitudinal columnar crystal structure, which becomes a fibrous structure in multi-pass drawing. The tensile strength of Cu-1Ag alloy increases with increasing strain. When the strain is 11.93, the tensile strength and conductivity are 963 MPa and 92.8% IACS, respectively. Its tensile strength is 37.6% higher than that of pure Cu, while its elongation is 2%, which is similar or equivalent to that of pure Cu. The conductivity of Cu-1Ag alloy decreased first and then stabilized with the increase of strain, and the relationship between the conductivity and strain is established.

Key words: vertical continuous casting; Cu-1Ag alloy; microwire; properties; multi-pass drawing

铜及铜合金微细导线广泛应用于集成电路封装、微特电机、电声器材和电磁阀等元器件中^[1-3]。随着电子器件的高度集成化和微型化, 信号传输密度

和安全性要求越来越高, 对铜合金微细线材的综合性能提出更高要求: 线径更细 (<0.05 mm), 强度更高, 高电导率。

收稿日期: 2020-07-17

基金项目: 河南省创新引领专项 (191110210400); 河南省杰出人才创新基金 (182101510003); 河南省高等学校重点科研项目 (19A430012); 洛阳市科技重大专项 (1901006A); 国家重点研发计划 (2016YFB0301400)

作者简介: 冯江 (1986-), 河南周口人, 博士研究生, 研究方向: 高性能铜基材料方向的研究。电话: 17191197072, E-mail: fhap256@163.com

通讯作者: 宋克兴 (1967-), 河南新乡人, 教授, 研究方向: 有色金属新材料设计、有色金属先进制备加工技术。E-mail: kxsong@haust.edu.cn

铜合金的强度与电导率是一对基本矛盾,因此在设计制备铜合金微细丝材时尽量少降低电导率,大幅提高强度。在纯 Cu 中添加任何合金元素都会降低电导率,但与含 Fe、Ni、Cr、Nb、Ta 等原位加工铜合金比较,Ag 元素对电导率的影响最小^[4]。研究表明铜中的点缺陷(空位及间隙原子)和位错对电导率的影响较小,采用形变强化可以大幅提高铜合金的强度^[5-8]。形变强化是制备高强高导 Cu-Ag 合金微细线材的最佳方法。封存利等人^[9]研究表明,应变量增大可以显著提 Cu-Ag 的抗拉强度,并保持较高的电导率。Sakai 等报道低 Ag 含量时合金的抗拉强度增加明显^[10,11],且合金的电导率较高。刘嘉斌等^[12]认为随着 Ag 含量增高,共晶纤维束增多并呈连续网状分布时,高 Ag 含量对电导率的损害程度高于对强度的贡献。张雷等^[13]报道了在应变 $\varepsilon < 7.5$ 时,Ag 含量为 6% 和 12% 时,合金的电导率和强度相当。因此,低 Ag 含量可以降低制备成本和优化组织提高性能,会成为 Cu-Ag 合金成为研究的重点。另外 Cu-Ag 合金拉拔存在以下问题^[1]:一方面是中间去应力退火不当,造成表面氧化在后续拉拔过程中断线,若采用有真空或气氛保护退火,成本升高、降低生产效率。另一方面普通连铸法制备的 Cu-Ag 合金晶粒较多及纯度低,在拉拔过程中引起的晶间断裂,造成断线。

采用三室真空熔炼气体保护冷型竖引连铸制备 Cu-1Ag 合金铸杆,其具有沿轴向定向排列的连续柱状晶,可有效减少中间去应力退火次数。另一方面真空熔炼气体保护冷型竖引连铸,大幅降低了贵金属元素烧损,保障了杆坯连续生产过程中成分一致性。在此基础上,研究真空熔炼气体保护冷型竖引连铸制备 Cu-1Ag 合金,然后通过多道次连续拉拔制备了微细线,并研究应变量对其组织、力学性能和导电性的影响。

1 试验材料及方法

采用三室真空熔炼气体保护冷型竖引连铸炉(图 1)^[14],分别制备了纯 Cu 和 Cu-1Ag 合金杆坯,并按图 2 中的拉拔工艺拉拔成微细丝线。原材料采用 1 号电解铜(99.95%)以及高纯银颗粒(99.99%),连铸速度为 100 mm/min,坯料直径约为 $\phi 7.8$ mm;然后通过大拉、中拉、细拉和微拉,直接拉拔获得 0.02 mm 微细丝线。由于拉拔道次较多,选取原始铸态合金杆以及各道次拉拔后线材进行研究: $\phi 7.812$ 、 $\phi 5.34$ 、 $\phi 2.948$ 、 $\phi 2.125$ 、 $\phi 0.998$ 、 $\phi 0.665$ 、 $\phi 0.449$ 、 $\phi 0.309$ 、 $\phi 0.204$ 、 $\phi 0.133$ 、 $\phi 0.088$ 、 $\phi 0.058$ 、

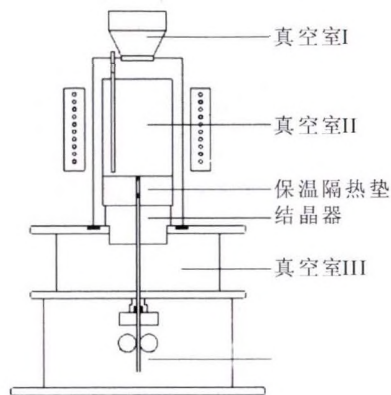


图 1 真空冷型竖引连铸装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of cold type vertical casting device

$\phi 0.043 5$ 、 $\phi 0.035 7$ 、 $\phi 0.028$ 、 $\phi 0.022 3$ 、 $\phi 0.02$ mm。本文中所涉及到的应变用 ε 表示, $\varepsilon = \ln(A_0/A_1)$ 。其中 A_0 为试样原始截面的面积, A_1 是拉拔后试样截面的面积。

电导率采用 TX300-A 智能金属导体电阻率仪测试, QJ57p 型直流电阻电桥, 测量上述各直径的微细丝线, 测试温度为室温, 单位选用国际退火铜标准 % IACS, 试样测试次数 5 次; 线径大于 1 mm 时, 采用拉伸实验在 AG1250kN 拉伸实验机上进行测试; 线径小于 1 mm 时, 采用电子拉力实验机上进行测试, 测试标准按《GB/T 10573-1989 有色金属细丝拉伸试验方法》和《GB/T 228.1-2010 金属材料拉伸试验 第 1 部分 室温试验方法》。宏观试样采用三氯化铁腐蚀液和硝酸铁腐蚀液混合溶液, 纵截面腐蚀液选用三氯化铁腐蚀液, 用 Zeiss AxioVert A1 金相显微镜进行微观组织观测。用扫描电观察拉伸试样断口形貌。

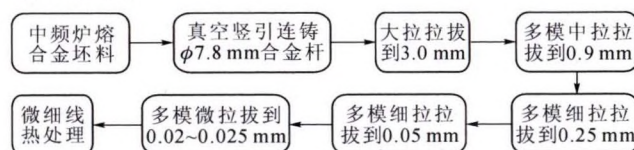


图 2 Cu-1Ag 拉拔工艺

Fig.2 Drawing process of Cu-1Ag

2 实验结果

2.1 显微组织

图 3 为 Cu-1Ag 的铸态和不同应变下的纵截面组织。从图 2(a)看出铸态 Cu-1Ag 合金铸杆中柱状晶平行于轴向, 且晶界较为平直, 避免拉拔过程中因横向晶界存在产生晶间断裂, 有利于后续连续拉拔。由图 2(b~d)可知, 随着应变量的增大, 纵截面组织形态由柱状晶被逐渐拉拔成了紧密排列的纤维组织, 且纤维间距随着应变量的增大而减小。

2.2 应变抗拉强度和伸长率的影响

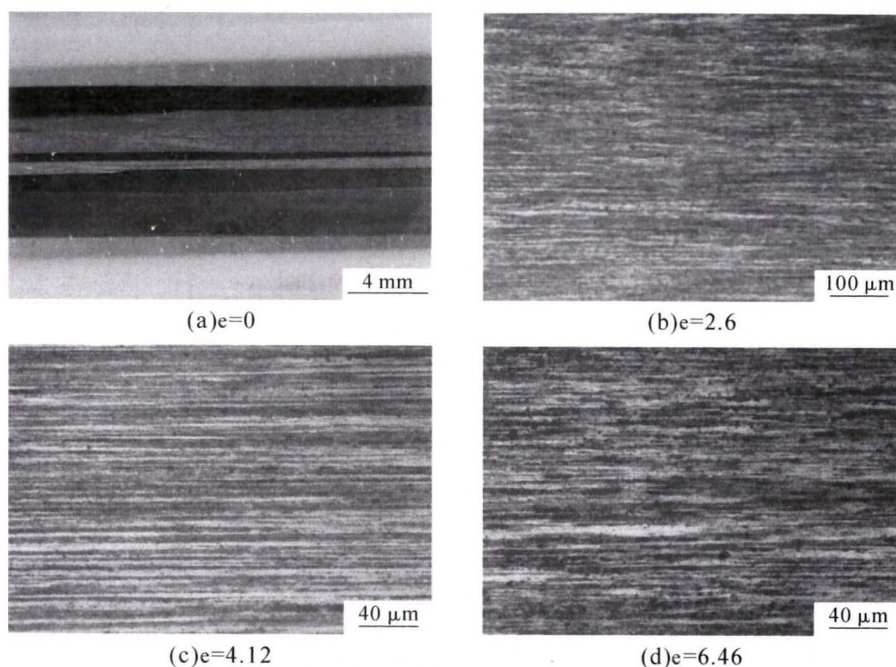


图3 Cu-1Ag合金不同应变下纵向截面的微观组织

Fig.3 Microstructure of longitudinal section of Cu-1Ag alloy under different strain

图4是纯Cu及Cu-1Ag合金的抗拉强度(4a)和伸长率(4b)随应变变化的关系曲线。从图中看出,应变小于2时,两种材料的抗拉强度急剧上升,而伸长率急剧下降;当应变大于2时,抗拉强度缓慢上升,而伸长率基本保持不变。 $\phi 0.02\text{ mm}$ ($\varepsilon=11.94$)的Cu-1Ag合金的抗拉强度达到最大值963 MPa,其强度比纯Cu的抗拉强度提高了37.6%,而保持与纯Cu相近或相当的伸长率为2%。当原始铸态杆坯几个柱状晶粒沿轴向排列,经塑性变形后,柱状晶破碎并变成纤维状组织,并伴随着位错增殖,阻碍位错运动提高了合金的强度,降低了塑性。随着应变量的增加,纤维间距减小,位错运动更加困难,使得强度进一步提高。纯Cu及Cu-1Ag合金的抗拉强度和伸长率随着应变变化的趋势基本一致,但Cu-1Ag合金的抗拉强度要大于纯Cu抗拉强度。根据Cu-Ag合金相图可知,室温下Ag在铜中的固溶度只有0.1%,因此Cu-1Ag合金中

大部分Ag弥散分布在铜基体中。在随后的塑性变形过程中,Ag被拉拔成沿轴向分布的Ag纤维,Ag纤维的存在,使得Cu-1Ag合金的抗拉强度高于纯Cu的抗拉强度。

图5为Cu-1Ag合金在不同应变下的拉伸断口形貌。当应变为1.95时,Cu-1Ag合金的宏观拉伸断口分为3个区分别为纤维区、放射区和边缘部分的剪切唇区断口,呈现典型的韧性断裂特征。拉伸断口表面以等轴韧窝为主,且大小不一,孔径大且深,绝大多数韧窝直径在20~40 μm ,在断裂过程中吸收更多的能量,表明Cu-1Ag合金塑性变形能力较好。当应变为4.12时,宏观断口断裂面与拉伸方向夹角成45°,为剪切断裂特征。微观断口形貌以抛物线韧窝(剪切韧窝)为主,孔径相对较小且浅,塑性降低。随着应变的增加,Cu-1Ag合金断裂形式由等轴韧窝转变为抛物线韧窝。

2.3 应变对导电性能的影响

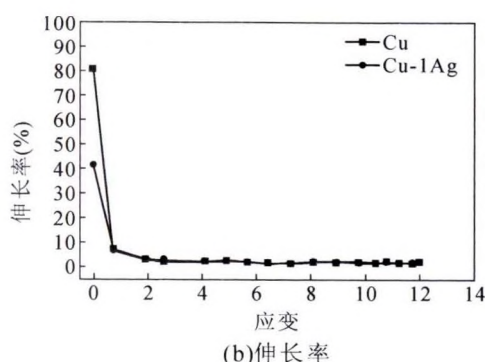
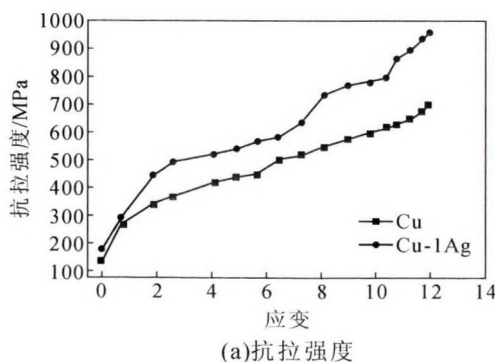


图4 纯Cu和Cu-1Ag合金的抗拉强度和伸长率随应变变化的关系曲线

Fig.4 Relationship curve of tensile strength and elongation with strain of pure Cu and Cu-1Ag alloy

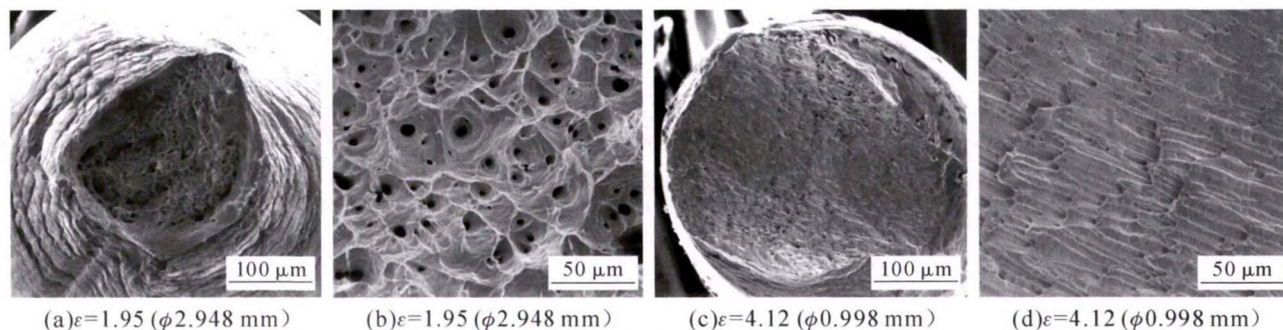


图5 Cu-1Ag 合金拉伸断口形貌

Fig.5 Tensile fracture morphology of Cu-1Ag alloy

图6为Cu-1Ag合金导电率随应变变化的曲线。原始铸杆导电率分别为97.20%IACS,导电性能良好;随着应变的增加,加工硬化现象导致材料的电导率降低,当应变大于4.9时,纯Cu和Cu-1Ag合金导电率波动幅度变大,波动幅度在3%IACS。Cu-1Ag合金经过拉拔发生了大塑性变形,使组织呈纤维化,造成了晶格严重畸变和位错增殖等晶体缺陷增加了电子的散射,降低了电导率。但Cu-1Ag合金导电率从铸态杆到最终状态,电导率仅降低4.53%,微细线仍具有良好的电导性。Cu-1Ag合金通过拉拔所形成的纤维状组织可以在尽量小的降低电导率,而显著提高合金的抗拉强度。

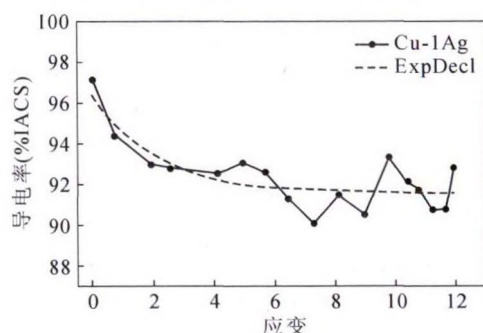


图6 Cu-1Ag合金电导率与应变的关系曲线及电导率与应变的拟合曲线

Fig.6 Relationship curve of electric conductivity and strain, and fitting curve of electric conductivity and strain of Cu-1Ag alloy

为了进一步研究应变与电导率之间的变化规律,采用ExpDecl函数对图3中的数据进行拟合,Cu-1Ag合金电导率与应变之间的关系为:

$$\sigma = 4.874 \cdot e^{(-\varepsilon/2.093)} + 91.56$$

拟合曲线见图5,相关系数为 $R=0.99978$,表明ExpDecl函数可以较好地反映电导率 σ 与应变 ε 之间的函数关系。采用ExpDecl函数可以对Cu-1Ag合金任一应变下预测Cu-1Ag合金的电导率。根据结果表明,应变小于5时,Cu-1Ag合金的电导率增大而降低,而当应变大于5时,Cu-1Ag合金的电导率基本不变。

3 结论

(1)采用三室真空熔炼气体保护冷型竖引连铸制备出 $\phi 7.8$ mm的Cu-1Ag合金铸杆,通过多道次连续拉拔成型的方法生产 $\phi 0.02$ mm的Cu-1Ag合金微细线。其抗拉强度为963 MPa,电导率为92.80% IACS。

(2)纯Cu和Cu-1Ag合金随着应变的增大而增大,这主要是由于晶粒被拉拔成纤维状。与纯铜相比,Cu-1Ag合金中Ag被拉拔成沿轴向分布的Ag纤维,故Cu-1Ag合金的抗拉强度高于纯Cu的抗拉强度。

(3)Cu-1Ag合金电导率随着应变的增大呈先减小后稳定的趋势。根据实验数据,建立了合金电导率与应变之间的关系为: $\sigma = 4.874 \cdot e^{(-\varepsilon/2.093)} + 91.56$ 。

参考文献:

- [1] 朱利媛,李雷,冀国良,等. Cu-4.0Ag合金微细线制备工艺及性能研究[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(12): 1357-1360.
- [2] 封存利,秦芳莉,介明山,等. 拉拔工艺对定向凝固Cu-Ag合金导线性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2015(8): 112-115.
- [3] Bao G, Xu Y, Huang L, et al, Strengthening Effect of Ag Precipitates in Cu-Ag Alloys: A Quantitative Approach [J]. Materials Research Letters, 2015, 4(1): 37-42.
- [4] 何钦生,邹兴政,李方,等. Cu-Ag合金原位纤维复合材料研究现状[J]. 材料导报, 2018, 32(15): 2684-2692, 2700.
- [5] 王润. 金属材料物理性能 (修订版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [6] W. Grü nberger, Heilmaier M, Schultz L. Development of high-strength and high-conductivity conductor materials for pulsed high-field magnets at Dresden[J]. Physica B Physics of Condensed Matter, 2001, 294(1): 643-647.
- [7] Rdzawski Z, Gluchowski W, Stobrawa J, et al. Microstructure and properties of nanofilament Cu-Nb and Cu-Ag composites [J]. Physics, 2014, 74(1): 689-702.
- [8] 王英民, 毛大立. 形变纤维增强高强度高电导率的Cu-Ag合金[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 295-298.
- [9] 封存利,秦芳莉,介明山,等. 拉拔工艺对定向凝固Cu-Ag合金

(下转第1029页)

- 究[J]. 材料工程, 2012, (7): 24-28.
- [3] 刘趁意, 王淑云, 东云鹏, 等. FGH96 合金挤压过程的数值模拟与试验研究[J]. 锻压装备与制造技术, 2010, 45(2): 103-107.
- [4] 江和甫. 对涡轮盘材料的需求及展望[J]. 燃气涡轮试验与研究, 2002, 15(4): 1-6.
- [5] Banik A, Green K A. The mechanical property response of turbine disks produced using advanced PM processing techniques [A]. 9th International Symposium on Superalloys [C]. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2000, 69-74.
- [6] Banik A, Lindsley B, Mourer D P, et al. Alternative processing for the production of powder metal superalloy billet [A]. Advanced Materials and Processes for Gas Turbines [C]. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society, 2003, 227-236.
- [7] Moore J B, Athey R L. Fabrication method for the high temperature alloys[P]. US Patent: 3519503, 1970-07-07.
- [8] 王超渊, 东赞鹏, 王淑云, 等. 挤压态镍基粉末高温合金热变形行为与组织研究[J]. 锻压技术, 2014, 39(4): 155-161.
- [9] Banik A. P/M extruded billet for the forging industry[A]. 1999 Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials [C]. Princeton: Metal Powder Industries Federation, 2000, 93-102.
- [10] 刘建涛, 张义文, 陶宇, 等. FGH96 合金动态再结晶行为的研究[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 46-50.
- [11] 刘趁意, 王淑云, 李付国. 粉末高温合金挤压变形组织及变形机理研究[J]. 锻压装备与制造技术, 2009, 44(1): 84-87.
- [12] 朱兴林, 刘东, 杨艳慧, 等. FGH96 合金包覆挤压过程数值模拟[J]. 航空材料研究学报, 2013, 33(1): 21-27.
- [13] 刘趁意, 王淑云, 李付国. 粉末高温合金挤压变形组织及变形机理研究[J]. 锻压装备与制造技术, 2009, 44(1): 84-87.

(上接第 1014 页)

- [J]. Acta Materialia, 2017, 129(Complete): 183-193.
- [6] Xiao Y K, Bian Z Y, Wu Y, et al. Effect of nano-TiB₂ particles on the anisotropy in an AlSi10Mg alloy processed by selective laser melting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 798: 644-655.
- [7] 廉清, 吴一, 王浩伟, 等. TiB₂ 增强 Al-Si 复合材料激光增材制造工艺及性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(22): 113-117.
- [8] Han G, Zhang W, Zhang G, et al. High-temperature mechanical properties and fracture mechanisms of Al-Si piston alloy reinforced with in situ TiB₂ particles [J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 633(may 1): 161-168.
- [9] Ram S C, Chattopadhyay K, Chakrabarty I. Microstructures and high temperature mechanical properties of A356-Mg₂Si functionally graded composites in as-cast and artificially aged (T6) conditions[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 805.
- [10] Alghamdi F, Song X, Hadadzadeh A, et al. Post heat treatment of additive manufactured AlSi10Mg: On silicon morphology, texture and small-scale properties [J]. Materials Science and Engineering A, 2020: 139296.

(上接第 1023 页)

- 导线性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2015(8): 112-115.
- [10] Sakai Y, H J Schneider-Muntau. Ultra-high strength, high conductivity Cu-Ag alloy wires [J]. Acta Materialia, 1997, 45 (3): 1017-1023.
- [11] Sakai Y, Inoue K, Maeda H. New high-strength, high-conductivity Cu-Ag alloy sheets [J]. Acta Metallurgica Et Materialia, 1995, 43 (4): 1517-1522.
- [12] 刘嘉斌, 张雷, 孟亮. Ag 含量对纤维强化 Cu-Ag 合金组织及性能的影响[J]. 金属学报, 2006(9): 937-941.
- [13] 张雷. 纤维相增强 Cu-Ag 合金的显微组织及力学和电学性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2005.
- [14] 曹军, 吕长春, 王福荣, 等. 一种竖引式真空熔炼惰性气体保护连续加料连铸机: CN201410530215.4[P]. 2014-10-10.

技术资料邮购

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

本书由西安理工大学魏兵教授编著。共8章: 1、铸铁件均衡凝固与有限补缩; 2、铸铁件冒口补缩设计及应用; 3、压边浇冒口系统; 4、浇注系统大孔出流理论与设计; 5、铸件均衡凝固工艺; 6、铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺; 7、浇注系统当冒口补缩设计方法; 8、铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书320页。

特快专递邮购价: 280元。

邮购咨询: 李巧凤

电话/传真: 029-83222071

技术咨询: 13609155628