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加工技术重点实验室,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-lAg 合金铸杆,通过多道次拉拔制备 Cu-lAg 合金微细 线。研究了应变对 Cu-lAg 合金微细线的力学性能和导电性能变化规律。结果表明: ϕ 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-lAg 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-lAg 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;微丝细线;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 ϕ 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^[13]。随着电子器件的高度集成化和微型化,信号传输密度

和安全可靠性要求越来越高,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.

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线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元素对导电率的影响最小^[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19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 的导电率。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 ε<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 φ7.8 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: φ7.812、φ5.34、φ2.948、φ2.125、φ0.998、φ0.665、 φ0.449、φ0.309、φ0.204、φ0.133、φ0.088、φ0.058、





 $\phi 0.0435, \phi 0.0357, \phi 0.028, \phi 0.0223, \phi 0.02 mm。本$ $文中所涉及到的应变用 <math>\varepsilon$ 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。

导电率采用 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。



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,有利于后续的连续拉拔。 由图 2(b~d)可知,随着应量的增大,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 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,应变量小于2时,两种材料的抗拉强度急剧上 升,而伸长率急剧下降;当应变量大于2时,抗拉强 度缓慢上升,而伸长率基本保持不变。φ0.02 mm (*ε*=11.94)的 Cu-1Ag 合金的抗位强度达到最大值 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。在随着后的塑性 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 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 低导电率,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 合金导电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 合金的导电率。根据 结果表明,应变小于 5 时,Cu-1Ag 合金的应量增大 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 φ7.8 mm 的 Cu-1Ag 合金铸杆,通过多道 次连续拉拔成形的方法生产 φ0.02 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 合金导电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: σ=4.874 · e^(-s2.093)+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
 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 tempera-

(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 Engi-

(上接第1023页)

技术资料邮购

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.

ture alloys[P]. US Patent: 3519503, 1970-07-07.

- [8] 王超渊,东赟鹏,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.

neering 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.
- [12] 刘嘉斌,张雷,孟亮. Ag 含量对纤维相强化 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.

《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