

C19400铜合金带材缺陷分析

魏迎辉^{1,2}, 梁晖洁^{1,2}, 刘 伟^{1,2}, 柴胜利^{1,2}, 吕俊栋^{1,2}, 杨景召^{1,2}

(1. 铜基新材料山西省重点实验室, 山西 运城 044000; 2. 山西北铜新材料科技有限公司, 山西 运城 044000)

摘要: C19400铜铁磷合金的表面缺陷会显著影响其导电率与力学性能, 这已成为制约该材料在高端半导体封装及电子元器件中应用的关键因素。本研究系统分析了C19400铜带材中成分缺陷的成因与微观形貌。采用Miedema模型对Cu-Fe-P体系进行热力学计算, 预测铜基体中元素的分布行为; 结合电火花直读光谱仪ARL8860、扫描电镜JSM-IT510及能谱仪(C-Nano)等分析手段, 对缺陷试样进行微观组织与成分表征。结果表明, C19400铜合金带材存在多种夹杂物缺陷及析出相。具体表现为氧化物呈不规则薄片状分布, 碳化物以深色小颗粒形态在局部区域聚集, 磷化物分布于坑洞内部, 硬质点则以不规则颗粒形式嵌于坑洞中, 而析出相沿轧制方向呈长条状有序排列。追溯缺陷来源发现, 熔铸工序中引入的成分缺陷随工艺流程传递至带材阶段, 后续的轧制与退火工艺进一步改变了夹杂物的尺寸与分布形态。本研究明确了缺陷的演化路径与微观特征, 为优化C19400制备工艺、提升其在高端电子领域应用的可靠性提供了理论依据与实验支持。

关键词: C19400铜合金带材; 成分缺陷; 微观组织; 夹杂物; 性能分析

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.01.002

中图分类号: TG146.1⁺¹ 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2026)01-0019-11

引线框架作为集成电路的核心支撑结构, 同时具有电信号传输、热量管理和机械固定等关键功能, 其性能表现直接依赖于所用铜合金材料的导电特性与力学强度^[1-2]。C19400是Cu-Fe-P系铜合金的典型代表, 具有高强度、优异导电性、良好成形能力和耐腐蚀性能等综合优势, 已成为引线框架制造的主流材料之一^[3-6]。然而, 该合金在制备及后续加工过程中容易产生成分分布不均、微观裂纹和组织差异等缺陷^[7-9]。这些问题会显著降低材料的导电性能和机械承载能力, 导致集成电路出现信号失真、局部高温和连接失效等可靠性问题, 最终影响终端电子产品的使用寿命和工作稳定性。

缺陷的有效控制是确保C19400合金在集成电路中可靠应用的重要前提^[10-13]。研究表明, 铸造工艺中形成的网状疏松缺陷是引发后续带材表面起泡与界面分层的主要原因, 采用双水冷环铸造技术能够显著细化晶粒并有效控制缺陷尺寸^[10]。热处理过程中, 350℃退火处理会促进 α -Fe相的析出, 并引起材料力学性能的显著变化^[13]。不恰当的退火工艺还可能引起Fe相的溶解与再分布, 导致材料导电性能下降。在塑性加工阶段, 带材的几何尺寸与弯曲

参数共同影响表面微裂纹的形成^[14], 而第二相粒子的分布特征则直接决定材料在半蚀刻处理后的表面质量。在服役性能方面, 热电耦载荷作用下界面区域Fe元素的定向迁移与局部富集形成连续脆性过渡层, 这已成为裂纹形核与扩展的重要诱因^[11]。此外, 合金在150~250℃下氧化生成的疏松氧化膜结构也会削弱其与封装材料之间的界面结合强度^[15]。这些研究成果为多尺度视角优化C19400合金带材产品性能提供了理论支撑^[16-18]。虽然现有文献对C19400合金在特定加工环节(如铸造或热处理)中的缺陷特征已有一定研究, 但对于缺陷在整个制造流程(从铸锭到成品带材)中的演变规律及系统性控制方法仍缺乏深入认识。

在实际工业化生产中, C19400合金带材的缺陷形成涉及多个制造工序的复杂交互。铸锭中初始存在的夹杂物、气孔及成分偏析等原始缺陷^[19-21], 在后续的轧制变形、表面处理和热处理过程中会进一步演变和扩展, 最终形成包括表面裂纹、微观孔洞和组织不均匀在内的多种缺陷形式^[22-24]。这些缺陷不仅破坏了材料微观结构的完整性, 还会显著降低其关键性能指标, 具体表现为强度、硬度和导电率等

收稿日期: 2025-06-03; 修订日期: 2026-01-13

基金项目: 运城市2024年科技计划项目(YCKJ-2024014)资助

作者简介: 魏迎辉(1973—), 男, 河北辛集人, 硕士, 正高级工程师, 研究方向: 铜及铜合金生产技术, E-mail: wyh2000zf@126.com;

通信作者: 刘伟, 工程师, E-mail: weilysd@yeah.net

性能参数下降, 从而对引线框架产品的合格率和使用寿命产生严重影响^[10, 25]。

基于此, 本文系统分析了 C19400 合金在全流程制备过程中的缺陷演化行为, 重点探索了工艺参数、缺陷特征与材料性能之间的内在联系。结合 Miedema 模型热力学计算、化学成分分析和微观结构表征, 揭示了关键缺陷的形成机制及其对性能的影响规律, 并据此提出针对性的工艺优化方案。本研究将为实现 C19400 合金产品的性能精准调控、良率提升以及在集成电路中长期可靠应用提供重要的理论依据和实践指导。

1 实 验

1.1 实验样品

本实验所采用的 C19400 铜合金铸锭及带材样品均由山西省某铜加工企业提供。图 1 为 C19400 合金生产带材的工艺流程图。首先对铸锭进行二辊热轧处理, 随后铣面; 接着进入四辊粗轧工序粗轧, 完成后将其置入钟罩炉中退火; 退火结束后进行清洗, 最终通过二十辊精轧, 制得厚度为 0.1 mm 的铜带。根据美标 ASTM B465—2016, C19400 铜合金

铸锭与带材的化学成分标准为: Cu 质量分数 $\geq 97\%$, Fe 质量分数 2.1%~2.6%, Pb 质量分数 $\leq 0.03\%$, Zn 质量分数 0.05%~0.2%, P 质量分数 0.015%~0.15%。C19400 带材样品的化学成分见表 1, 符合 C19400 铜合金的成分要求。此外, 该带材样品中还含有 Si, Al, Mn 和 Mg 等杂质元素, 但含量极低, 不会对产品性能产生显著影响。

1.2 实验过程

C19400 铜锭试样规格为 540 mm $\times$ 240 mm $\times$ 100 mm(长 $\times$ 宽 $\times$ 高)。为保障元素及夹杂物分布均匀, 使用锯切机从铸锭中部切取试样, 用于微观形貌观察与成分分析, 所取试样规格为 34 mm $\times$ 20 mm $\times$ 10 mm(长 $\times$ 宽 $\times$ 高)。C19400 铜合金带材规格为 610 mm $\times$ 0.18 mm(宽 $\times$ 厚)。使用美工刀垂直于带材的轧制方向切取 30 mm $\times$ 610 mm $\times$ 0.18 mm(长 $\times$ 宽 $\times$ 厚)的长条。随后, 从该长条中选取不同部位取样。所有样品均采用机械磨抛处理。先依次用 800#, 1200#, 2000# 砂纸精细打磨, 上一道磨痕均匀后更换下一道砂纸; 再用丝绒布配金刚石抛光剂抛光至镜面。处理后的样品用于微观组织分析。

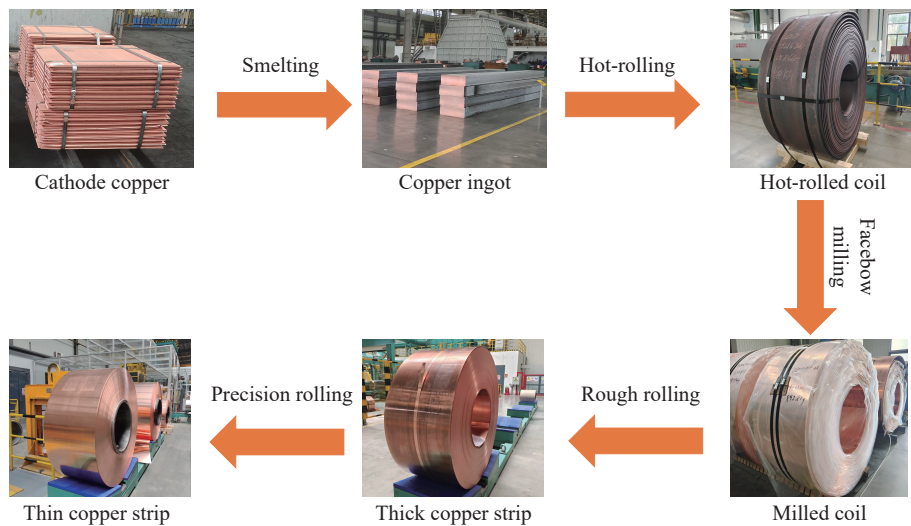


图 1 C19400 铜带材生产工艺流程
Fig. 1 Production process of C19400 copper strip

表 1 C19400 铜合金带材样品的化学成分

Table 1 Chemical composition of C19400 copper strip sample (%)

Element	Cu	Fe	P	Pb	Zn	Others
Mass fraction	97.363	2.420	0.021	0.022	0.141	0.033

1.3 检测方法

利用光电直读光谱仪(ARL8860)检测样品的化学成分,通过扫描电子显微镜(JSM-IT510, SEM)观察样品表面微观形貌,采用能谱仪(C-Nano+, EDS)检测样品元素分布情况。此外,使用显微硬度仪(HMAS-D1000SMZ)测试样品的维氏硬度,使用万能拉伸机(AGS-X20KND)测试样品的抗拉强度和延伸率,使用单双臂电桥(QJ-36)检测铜带材的导电率,使用涡流导电仪(Sigma2008A)检测铸锭的导电率。检测时,对样品的硬度、抗拉强度、延伸率和导电率等进行5次测量,选取平均值为最终实验数值。

2 结果与讨论

2.1 元素分布热力学计算

理论上掌握元素的分布形式可以在实验中判断元素赋存。运用Miedema模型计算Cu-Fe-P体系的二元合金热力学参数,预测元素Fe和P在铜基体中的分布形式。混合焓是衡量物质混合时能量变化的重要指标。混合焓为正,表明混合过程需要吸收能量,原子间存在较大的排斥力;混合焓为负,说明混合过程释放能量,原子间存在较强的吸引力。过剩吉布斯自由能是判断化学反应能否自发进行以及反应进行方向的关键参数。过剩吉布斯自由能为正,反应不可自发进行,无法形成稳定化合物;过剩吉布斯自由能为负,反应可自发进行,可形成稳定化合物^[26-27]。

表2 Cu-Fe-P体系的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Cu-Fe-P system

Element	Φ/V	$n_{ws}^{1/3}/(\text{d.u.})^{1/3}$	$V^{2/3}/\text{cm}^2$	r/p	μ	T_m/K	T/K
Cu	4.55	1.47	3.7	0.3	0.04	1356.55	
Fe	4.93	1.77	3.7	1	0.04	1811	1473.15
P	5.55	1.65	4.2	2.3	0.04	863.15	

图2为Cu-Fe-P体系两两元素的热力学计算结果。由图可知Cu-Fe二元合金体系的混合焓和过剩吉布斯自由能等均为正值,说明Cu-Fe原子排斥力较强,在熔融过程中难混溶,不易形成金属间化合物。Cu-P二元合金体系混合焓和过剩吉布斯自由能均为负值,Cu-P原子间吸引力较强,在熔融过程

以M-N二元合金体系为例,合金形成过程的混合焓计算公式如下:

$$\Delta H_{MN} = f_{MN} \cdot \frac{x_M \left[1 + \mu_M x_N (\Phi_M - \Phi_N) \right] \cdot x_N \left[1 + \mu_N x_M (\Phi_N - \Phi_M) \right]}{x_M V_M^{2/3} \left[1 + \mu_M x_N (\Phi_M - \Phi_N) \right] + x_N V_N^{2/3} \left[1 + \mu_N x_M (\Phi_N - \Phi_M) \right]} \quad \text{式(1)}$$

$$f_{MN} = 2pV_M^{2/3}V_N^{2/3} \left[(q/p) \left(n_{ws,M}^{1/3} - n_{ws,N}^{1/3} \right)^2 - \left(\Phi_N - \Phi_M \right)^2 - b(r/p) \right] / (n_{ws,M}^{-1/3} + n_{ws,N}^{-1/3}) \quad \text{式(2)}$$

式中: x_M 和 x_N 分别为组分M和N的摩尔分数; V_M 和 V_N 分别为元素M和N的摩尔体积; $n_{ws,M}$ 和 $n_{ws,N}$ 分别是M和N的电子密度; Φ_M 和 Φ_N 分别是M和N的电负性; p , q , μ_M , μ_N , r/p 和 b 均为常数。

Cu-Fe-P体系过剩吉布斯自由能的计算公式如下:

$$\Delta G_{MN}^E = \Delta H_{MN} - T\Delta S_{MN} \quad \text{式(3)}$$

式中: ΔG_{MN}^E 和 ΔS_{MN} 分别是M-N二元合金体系的过剩吉布斯自由能和混合熵, T 是M-N二元合金体系的绝对温度。Cu-Fe-P体系采用的绝对温度为1473.15 K。

混合焓和混合熵的关系如下:

$$\Delta S_{MN} = 0.1\Delta H_{MN} \left(1/T_{m,M} + 1/T_{m,N} \right) \quad \text{式(4)}$$

式中: $T_{m,M}$ 和 $T_{m,N}$ 分别是金属组分M和N的熔点。表2为Cu-Fe-P体系的热力学计算参数。

中易混溶并形成金属间化合物。Fe-P二元合金体系混合焓和过剩吉布斯自由能为负值,Fe-P原子间吸引力较强,熔融过程中易混溶,形成金属间化合物。其中,Cu-P的过剩吉布斯自由能负值更大,表明P优先固溶于铜基体中,多出的P可与Fe形成稳定化合物。

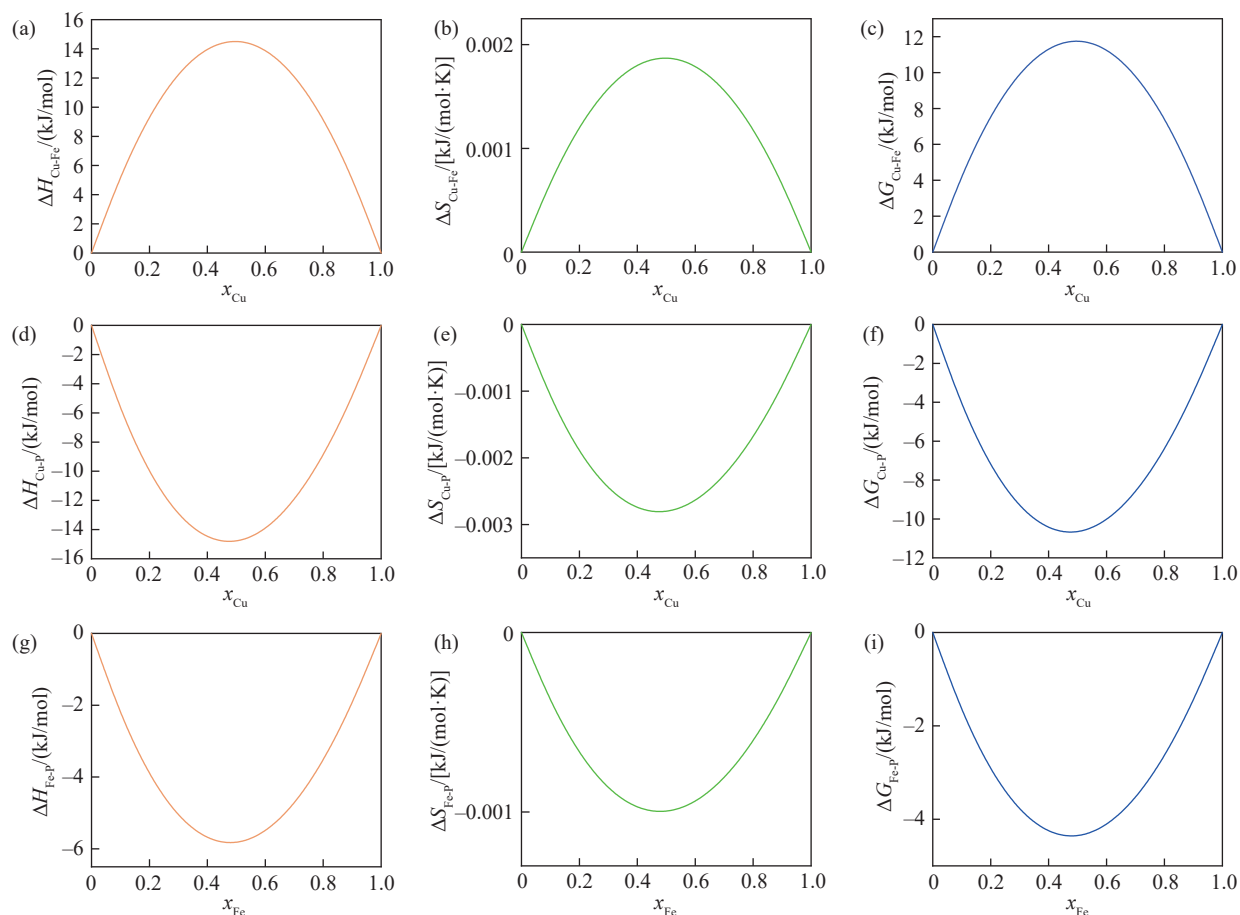
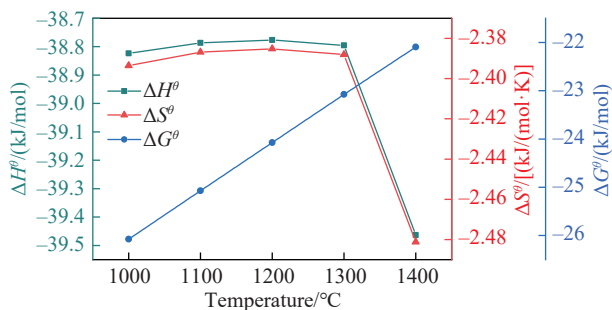


图2 Cu-Fe-P体系的热力学计算结果

Fig. 2 Thermodynamic calculations for Cu-Fe-P system: (a~c) Cu-Fe; (d~f) Cu-P; (g~i) Fe-P

C19400合金铸锭在生产过程中, P元素以磷铜(Cu_3P)形式加入, 其反应式见式(5), 通过查阅热力学手册得到各物质的热力学参数并进行相关计算。图3为式(5)在 1.01×10^5 Pa和1000~1400 °C时的焓变、熵变和吉布斯自由能变值, 在温度为1000~1400 °C时, Fe和P的反应焓变、熵变和吉布斯自由能变均为负值。焓变为负表明该反应是放热反应, 反应易自发进行。熵变为负不利于反应的自发进行, 它表示反应朝着熵减小的方向进行, 系统的无序度降低, 但吉布斯自由能变是判断反应自发进行的直接依据。在这一温度区间内, 吉布斯自由能变为负值, 这意味着Fe和 Cu_3P 可以反应生成稳定的化合物 Fe_3P 。因此, P元素的引入有利于优化C19400合金中Fe元素的分布。上述热力学计算结果为Cu-Fe-P合金中元素分布提供理论依据, 可为实验中检测元素的赋存状态提供依据。

图3 Fe和 Cu_3P 反应的热力学计算结果Fig. 3 Thermodynamic calculations for the reaction between Fe and Cu_3P

2.2 带材表面缺陷表征

对生产中出现缺陷的铜带材样品展开实验分析, 图4为典型缺陷区域的SEM图像。由图可知, 在样品表面部分区域存在缺陷, 其形态多种多样。图4(a)深灰色基体上分布着若干尺寸较大、形状不规则的浅灰色块状夹杂物。这些块状物的边缘轮廓清晰但不规则, 呈现典型的“镶嵌”在基体中的形

态,类似合金基体中混入或自身形成的硬脆相,与周围基体的界限分明。图4(b)中合金基体上均匀密布着大量颜色极深且细小的点状缺陷。这些深色小点凹坑尺寸微小形状接近圆形,在整个观察区域内分布较为均匀。该形貌与基体表面经腐蚀、剥落或冲蚀作用形成的密集凹坑及孔洞特征高度相似。图4(c)中可见大量弥散分布的短棒状或弯曲短线状特征。这些析出物呈现为条状,具有一定的长宽比,但长度较短,形态弯曲,类似“蠕虫”,其颜色深于基体。图4(d)显示出另一种弥散分布的析出物,其形态为笔直或略有弯曲的细长杆状。与图4(c)相比,这些杆状析出物的长度更长,方向性更为明显,虽然整体取向较随机,但单个析出物的形态更规则、更挺直。

图5为铜合金带材样品中块状夹杂物的SEM-EDS分析结果,该夹杂物无完整晶界,宽度约为20 μm ,所处位置为Cu和O元素的聚集区,且夹杂物内部有C元素的聚集点,这些暗色颗粒为碳化物,直

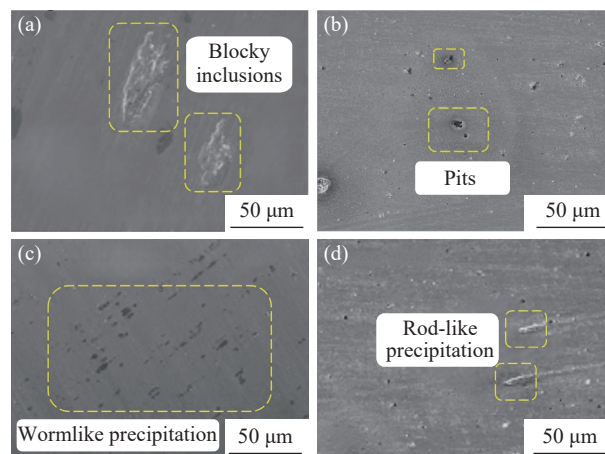


图4 C19400铜合金带材在缺陷区域SEM图像:(a)块状夹杂物;(b)凹坑残留夹杂物;(c)“蠕虫”状析出物;(d)棒状析出物

Fig. 4 SEM images of defect area in C19400 copper strip:
(a) Blocky inclusions; (b) Pits; (c) Wormlike precipitation;
(d) Rod-like precipitation

径约为0.8 μm 。该缺陷整体化学组成为 Cu_2O ,主要由铜的氧化物及分散其间的碳化物共同构成。图6为铜

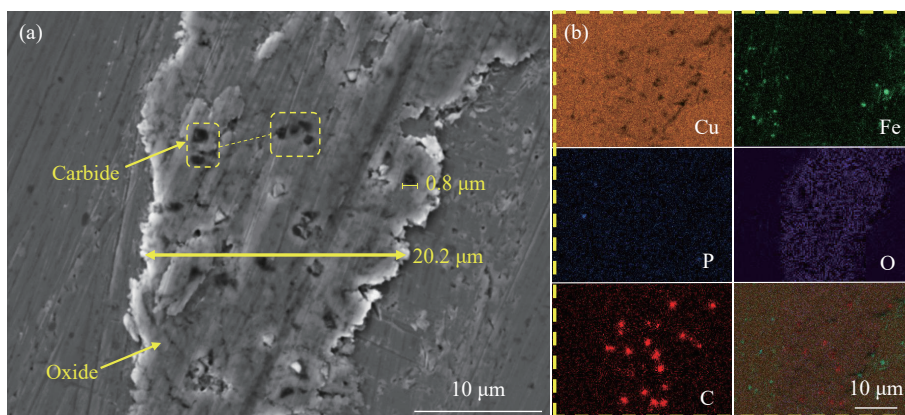


图5 铜合金带材块状夹杂物的SEM-EDS结果:(a)SEM图像;(b)元素分布图

Fig. 5 SEM-EDS results of blocky inclusions in copper strip: (a) SEM image; (b) Elemental distribution diagrams

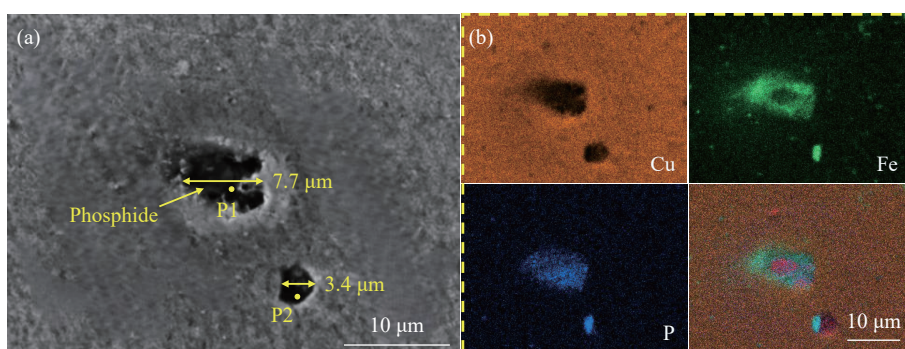


图6 铜合金带材表面凹坑内残留夹杂物的SEM-EDS结果:(a)SEM图像;(b)元素分布图

Fig. 6 SEM-EDS results of residual inclusions in pits on the surface of copper strip: (a) SEM image; (b) Elemental distribution diagrams

带材样品中夹杂物掉落凹坑处的SEM-EDS分析结果,该凹坑中的残留夹杂物的尺寸为3~8 μm。从元素分布来看,Fe和P元素聚集在一起,是铁的磷化物,表3为其化学成分。Fe:P元素摩尔比接近3:1,推断其化学分子式为Fe₃P。该结果与图3的计算结果吻合,Fe与P在高温熔炼时混溶形成了金属间化合物。

表3 凹坑内残留夹杂物的化学组成

Table 3 Chemical composition of residual inclusions in pits (%, mass fraction)			
Element	Fe	P	Cu
P1	79.9	16.2	3.9
P2	78.3	16.2	5.5

图7为铜带材表面“蠕虫”状析出相的SEM-EDS分析结果,Fe析出相以线状形态存在于铜基体中,呈现明显方向性。表4为不同位置图像区域内该析出相的化学成分,铜带材表面存在富Fe析出相。此结果与图2中热力学分析结果吻合,合金中元素Fe不易与Cu混溶,在基体上析出。图8为铜带材表面棒状夹杂物的SEM-EDS分析结果,该夹杂物在带材中呈现为凸起的暗色颗粒物,在部分区域呈不规则分布,尺寸约为16.7 μm。从元素分布来看,棒状夹杂物的位置与Si元素聚集点重合。表5为棒状夹杂物的化学成分,是元素Si,Cu,Fe和P的聚集。

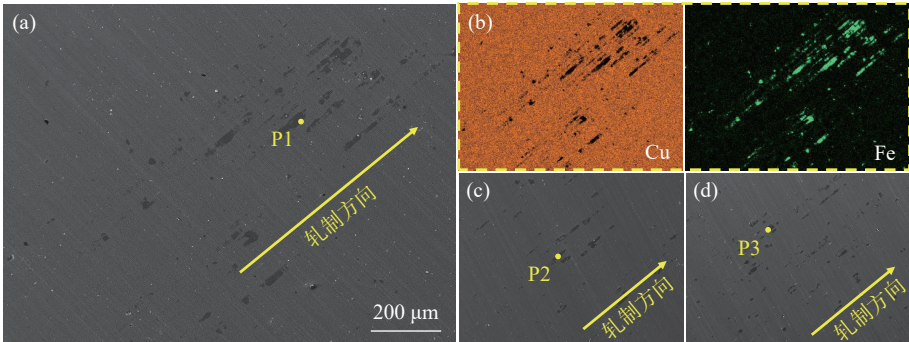


图7 铜合金带材表面“蠕虫”状析出相的SEM-EDS结果: (a, c, d)SEM图像; (b)元素分布图
Fig. 7 SEM-EDS results of wormlike precipitates on the surface of copper strip: (a, c, d) SEM images; (b) Element distribution

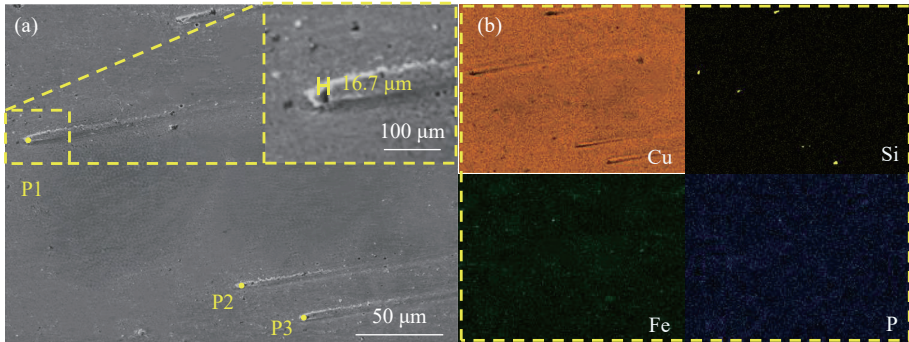


图8 铜合金带材表面棒状夹杂物的SEM-EDS结果: (a)SEM图像; (b)元素分布图
Fig. 8 SEM-EDS results of rod-like inclusions on the surface of copper strip: (a) SEM images; (b) Element distribution

表4 “蠕虫”状析出相的化学组成

Table 4 Chemical composition of wormlike precipitates (%, mass fraction)		
Element	Fe	Cu
P1	97.2	2.8
P2	96.3	3.7
P3	96.8	3.2

表5 棒状夹杂物的化学组成

Table 5 Chemical composition of rod-like inclusions (%, mass fraction)				
Element	Si	Cu	Fe	P
P1	67.1	30.7	2.1	0.1
P2	68.8	28.9	2.1	0.2
P3	68.3	29.3	2.2	0.2

综上所述,铜带材样品表面具有代表性的缺陷共有4类:块状夹杂物和凹坑残留夹杂物分别为碳化物、氧化物、磷化物等其中的一种或几种混合;蠕虫状析出相和棒状析出相分别为Fe的析出相和 Fe_3P 析出相。这4类均属于成分原因导致的表面缺陷。

2.3 缺陷产生原因分析

熔铸过程中产生的成分缺陷,特别是各类非金属夹杂物,在后续的加工环节难以消除,并严重影响材料的最终性能。为精准追溯这些夹杂物的来源,对上游铸锭样品及其生产过程中产生的熔炉渣展开综合分析。通过扫描电子显微镜对铸锭样品中的夹杂物进行观察分析,追溯缺陷根源,为优化工艺提供直接依据。

图9为铸锭样品中各类夹杂物的SEM图像。从图9(a)可以看出,碳化物夹杂以暗色大颗粒形式存在,最大粒径达 $28\text{ }\mu\text{m}$ 。覆盖于铜熔体表面的木炭未能充分与金属熔体分离,部分碳颗粒残存于铸锭内部。在后续加工过程中,这些碳化物夹杂无法被去除,最终出现在铜带材中。在轧制过程中,铸锭中夹杂的大颗粒碳化物在轧辊压力的作用下发生破碎,由初始的集中分布转变为较大范围的分散分布(图5)。据统计,碳化物夹杂的尺寸从铸锭中的较大颗粒($28\text{ }\mu\text{m}$)转变为铜带材中的小颗粒($0.8\text{ }\mu\text{m}$)。图9(b)是铸锭样品中氧化物夹杂的SEM图像,它们呈线状分布,在高倍率下,可观察到该夹杂为长条状,宽度约为 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 。当木炭不完全覆盖熔体或静置时间过长时,铜熔体易发生氧化反应,生成氧化物夹杂,在熔体冷却过程中留存在铸锭内部。随着铸锭进入后续加工流程,氧化物夹杂被传递至铜带材中。铸锭经过热轧和冷轧处理后,铜材受到较大的变形应力作用,整体变薄变宽,氧化物在铜基体中夹杂分布的面积增大。根据统计分析,氧化物的宽度从铸锭中的 $2.8\text{ }\mu\text{m}$ 增加至铜带材中的 $20.2\text{ }\mu\text{m}$ 。图9(c)为铸锭中磷化物夹杂的SEM图像,它们通常分布于铜基体的小坑洞内,其最大宽度为 $1.9\text{ }\mu\text{m}$ 。P元素在合金中易与Fe形成 Fe_3P ,大块 Fe_3P 团聚会导致夹杂物形成。铸锭生产过程中的熔炼温度、搅拌时间和静置时间等工艺参数若控制不当,易使P元素在熔体中分布不均。浇铸过程中,分布不均的P元素在部分区域团聚,形成磷化物夹杂。在后

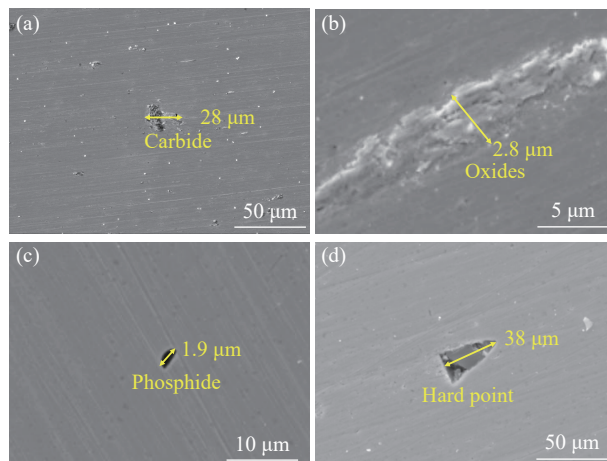


图9 铸锭中夹杂物的SEM图像:(a)碳化物;(b)氧化物;
(c)磷化物;(d)硬质点

Fig. 9 SEM images of inclusions in ingots: (a) Carbide;
(b) Oxides; (c) Phosphide; (d) Hard point

续轧制过程中,随着铜材厚度的减小和表面积的增加,磷化物夹杂的尺寸也随之增大。统计分析表明,磷化物夹杂的尺寸从铸锭中的 $1.9\text{ }\mu\text{m}$ 增大至铜带材中的 $7.7\text{ }\mu\text{m}$ 。图9(d)为铸锭中硬质点的SEM图像,硬质点以颗粒的形态存在于坑洞中,其最大宽度为 $38\text{ }\mu\text{m}$ 。在熔炼阶段,若原材料清理不彻底,铜熔体表面的浮渣未及时打捞完全,就会有硬质点杂质融入铜液中,在熔融浇铸过程中逐渐富集,最终留存于铸锭内部。后续的轧制工艺无法去除硬质点,该夹杂物最终出现在铜带材中,因其硬度高于铜合金,在机械磨抛过程中,导致铜带材表面产生划痕。经过热轧和冷轧工艺,铸锭中的硬质点被破碎,成为更细小的颗粒。根据统计分析,硬质点尺寸从铸锭中的 $38\text{ }\mu\text{m}$ 减小为铜带材中的 $16.7\text{ }\mu\text{m}$ 。

图10为铸锭生产过程中炉渣的SEM-EDS分析结果,表6为炉渣的化学成分。由图表可知,炉渣主要由未完全反应的碳、耐火材料和硅酸盐等共同组成。其成分印证了铜带中碳化物、磷化物和氧化物等夹杂的EDS分析结果。铜带材中的成分缺陷主要来源于铸锭,由于炉渣对铸锭的成分产生了影响,进而导致铜带材出现C元素和Si元素。

铸锭中未观测到大面积富Fe相,表明P元素起到了优化Fe分布的作用,P元素的引入改善了Fe和Cu的高温难混溶性,很好地验证了图2中的热力学计算结果。但热轧过程中高温增强了Fe原子的扩散能力,导致局部区域发生Fe原子偏聚。随着轧制

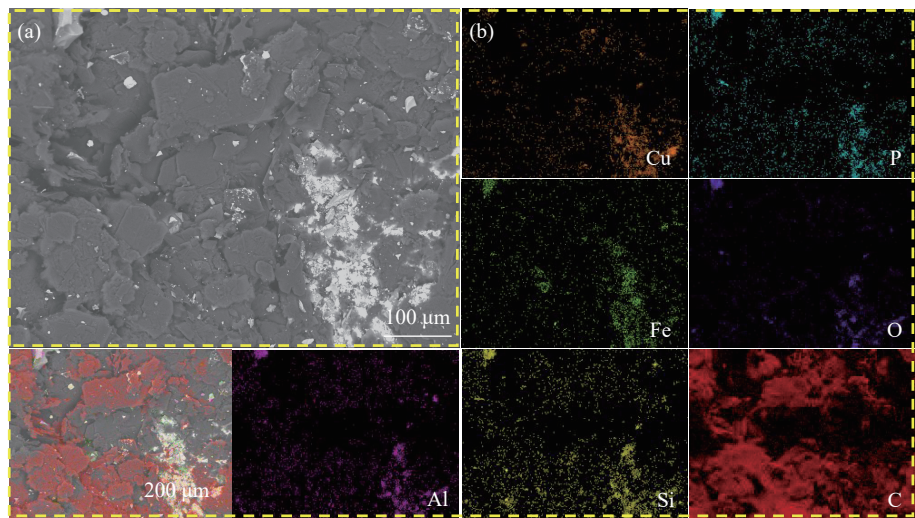


图 10 炉渣的SEM-EDS结果: (a)SEM图像; (b)元素分布图

Fig. 10 SEM-EDS results of slag: (a) SEM images; (b) Elemental distribution diagrams

表 6 炉渣的化学成分

Table 6 Chemical composition of slag (%)							
Element	C	Cu	O	Fe	Si	Al	P
Mass fraction	87.6	6.8	3.8	0.8	0.4	0.3	0.2

温度降低, Fe在铜基体内的固溶度下降, 局部区域内聚集的Fe元素大面积析出^[28]。同时, 在轧制时由于受到轧制力的影响, 导致析出的Fe相沿轧制方向分布(图7)。

轧制工艺导致碳化物和硬质点等夹杂物的尺寸减小, 氧化物和磷化物等夹杂物在此作用下分布面积增大。轧制工艺与退火工艺的共同作用导致了铜带材中Fe的析出。图11为铜带材中缺陷成因机理图。在合金熔炼和浇铸过程中, 炉渣、杂质、高氧含量和元素偏析等问题, 会导致铸锭内部特定区域形成碳化物、氧化物、磷化物和硬质点等夹杂物缺

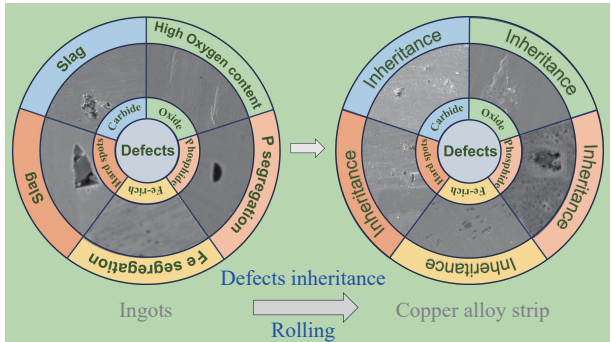


图 11 C19400 铜合金带材中缺陷成因机理图

Fig. 11 Mechanism diagram of defect formation in C19400 copper strip

陷。铸锭中的Fe均匀分布于铜基体中, 未发现Fe的析出相。但热轧过程中温度先升高后降低, 导致Fe在铜基体中的固溶度发生变化, 带材中Fe发生大面积析出。

2.4 产品性能测试

为研究铜带材中缺陷对性能的影响, 选取10个硬态带材样品进行硬度、导电率、延伸率以及抗拉强度测试。C19400合金牌号对应的中国牌号为TFe2.5, 二者对合金化学成分及性能要求相同。根据GB/T 20254.1—2015标准《引线框架用铜及铜合金带材 第1部分: 平带》, 对比硬态带材与标准要求的差距。表7为C19400硬态带材样品标准性能值, 图12为硬态带材样品的性能值。可见硬态带材样品的性能均达到国家标准, 但接近性能要求的临界值。

由于Fe和P元素以固溶原子形式进入铜基体

表 7 硬态带材样品性能

Table 7 Standard performance value of C19400 hard strip sample				
性能	硬度(HV)	导电率/ %IACS	延伸率/ %	抗拉强度/ MPa
C19400	125~145	≥60	≥5	410~490

中, 引起晶格畸变, 增加杂质散射引起的电阻率, 降低导电率; 而夹杂物作为合金中的杂质, 使电子在运输过程中与其发生碰撞, 从而改变运动方向, 增加散射概率, 进而提高电阻率, 降低导电率^[29-30]。

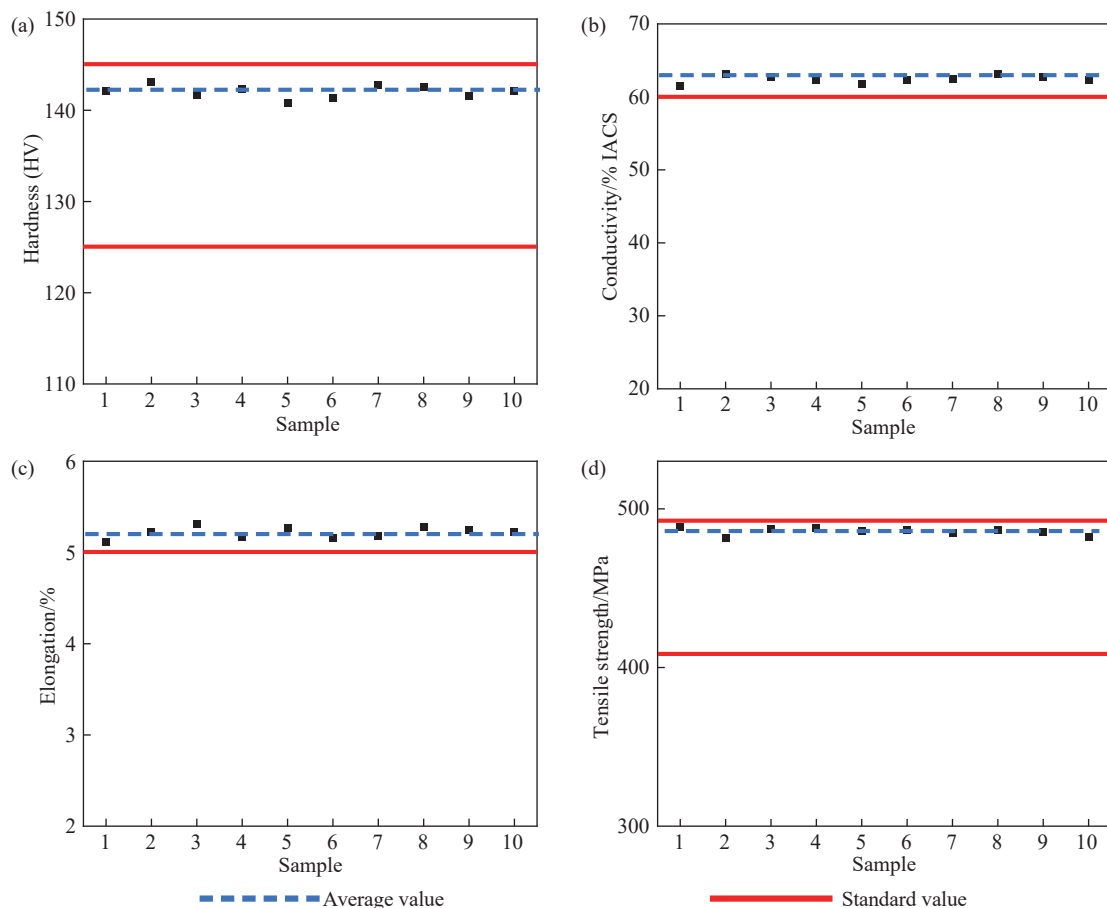


图 12 硬态带材样品性能: (a)硬度; (b)导电率; (c)延伸率; (d)抗拉强度

Fig. 12 Properties of hard strip sample: (a) Hardness; (b) Conductivity; (c) Elongation; (d) Tensile strength

为此,基于铜锭中未发现富Fe相,而铜带材样品中存在富Fe相析出,各性能指标处于临界值的铜带材可在加工过程中实现性能提升。具体方式为在现有时效工艺基础上,适当提高时效温度或延长保温时间。生产中将温度提升10~20℃,或时间延长15~30 min,可促使强化相(Fe_3P 等)更充分析出、粗化,从而在提升导电率的同时降低硬度和强度。

2.5 工业化建议

针对C19400铜合金带材中的碳化物、氧化物、磷化物、硬质点等夹杂物及Fe元素大面积析出现象,本文提出三点优化建议:

1)加强铸锭原材料预处理,尽可能从原料端避免夹杂物进入炉内。

2)熔炼过程中,熔炉渣需及时打捞,打捞操作需保证平稳、缓慢与全面,以确保熔体表面的炉渣被尽可能清理干净;严格控制熔炼温度和时间,确保减少偏析和夹杂物;保持合适木炭覆盖厚度,防

止熔体吸气和氧化。

3)轧制过程中,热轧时保持合适的初轧温度和终轧温度,冷轧时控制合理的变形量,退火时控制合理的温度和时间,共同促进Fe元素和夹杂物的均匀析出。

3 结 论

通过对C19400铜合金带材样品表面缺陷展开化学成分和微观组织分析,得到以下结论:

1)使用Miedema模型对Cu-Fe-P体系中的元素赋存状态进行热力学计算,发现Fe-P二元合金热力学参数均为负值,易混溶形成稳定的化合物 Fe_3P 。该计算为Cu-Fe-P合金中P元素调控富Fe相分布提供了理论依据。实验结果较好地验证了理论计算。

2)铜带材中存在4类典型的成分缺陷,即块状夹杂物、凹坑残留夹杂物、“蠕虫”状析出相和棒状析出相。夹杂物为氧化物、碳化物、磷化物等一种

或多种的混合,析出相为Fe或者 Fe_3P 。此类非金属夹杂物源于铸锭制备阶段,熔炼时浮渣清除不彻底、熔体发生氧化反应生成氧化物夹杂等造成。铜铸锭中未发现Fe相但带材中存在富Fe相的结果,表明Fe和 Fe_3P 相的析出源于轧制过程温度和时间控制不当。

3)针对本实验各批次样品性能指标不理想,导致下游产品性能要求处于临界点附近的问题,可通过改善其中Fe元素分布以提升性能指标。即在生产中将热处理温度提升 $10\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$,或时间延长 $15\sim 30\text{ min}$,促使强化相(Fe_3P 等)更充分析出、粗化,从而在提升导电率的同时,降低硬度和强度。

参考文献:

- [1] 刘晓彬,张延松,王若兰,等.引线框架用CuCrSnZnSi铜合金组织与性能[J].锻压技术,2024,49(8): 205-213.
- [2] 姜雁斌,黄承智,李周,等.集成电路引线框架用铜合金研究现状[J].铜业工程,2024(3): 131-144.
- [3] 代雪琴,贾淑果,范俊玲,等.高强高导铜合金的强化机理与研究热点[J].材料热处理学报,2021,42(10): 18-26.
- [4] 韦奕麒,韩芳,汤仲虬,等.铜及其合金研究进展[J].铜业工程,2024(5): 40-62.
- [5] 姜业欣,姜花芬,解浩峰,等.先进铜合金材料发展现状与展望[J].中国工程科学,2020,22(5): 84-92.
- [6] 李周,肖柱,姜雁斌,等.高强导电铜合金的成分设计、相变与制备[J].中国有色金属学报,2019,29(9): 2009-2049.
- [7] ZHANG Y M, HUANG B H, GAO H J, et al. Effect of annealing time on bending performance and microstructure of C19400 alloy strip[J]. Nanotechnology Reviews, 2024, 13: 20240075.
- [8] 宋宇,杨婧钊,周延军,等.不同处理状态下C19400铜合金组织、织构和性能演变[J].特种铸造及有色合金,2022,42(9): 1175-1181.
- [9] LI B M, ZHANG H T, CUI J Z. Effect of electromagnetic field on the solidification structure of C19400 copper alloy[C]//Proceedings of the 2016 International Conference on Innovative Material Science and Technology (IMST 2016). Shenzhen, China. Atlantis Press, 2016: 535-539.
- [10] 赵健,章丽艳,向朝建.铸造工艺对C19400铜合金带缺陷的影响[J].特种铸造及有色合金,2024,44(1): 84-88.
- [11] 高丽茵,李财富,曹丽华,等.热电耦合作用下功率器件引脚开裂的机理[J].科学通报,2020,65(20): 2169-2177.
- [12] 李翰冬,张振峰,刘志林,等.引线框架用C19210铜合金异形带连续挤压有限元模拟[J].塑性工程学报,2023,30(9): 17-26.
- [13] 吕官丽,周延军,苏娟华,等.C19400合金高温拉伸性能和断口形貌[J].材料热处理学报,2020,41(6): 77-83.
- [14] 高红姣,张彦敏,周菲,等.C19400铜合金带材折弯性能分析[J].河南科技大学学报(自然科学版),2022,43(4): 1-6.
- [15] 黄福祥,马莒生,宁洪龙,等.引线框架铜合金氧化特性的研究现状[J].功能材料,2002,33(1): 29-32.
- [16] SONG Y, YANG J Z, SONG K X, et al. Effect of tensile stress annealing on residual stress and strength of C19400 alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 25: 786-798.
- [17] MARTINS F, VARASQUIM F M F A, CRUZ E J Jr, et al. Effect of friction stir welding on microstructure and mechanical properties of uns C19400 alloy plates[J]. Materials Research, 2023, 26: e20230237.
- [18] YANG J Z, BU K, ZHOU Y J, et al. Influence of short-time annealing on the evolution of the microstructure, mechanical properties and residual stress of the C19400 alloy strips[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 941: 168705.
- [19] 张雷.多元合金形成焓的Miedema理论计算[D].南宁:广西大学,2012.
- [20] 成仁韬,马自在,王江慧,等.夹杂物诱发超薄引线框架铜合金带材表面微裂纹缺陷的研究[J].锻压技术,2024,49(3): 94-100.
- [21] 张斌,郭宇会,杨小平,等.辊径对Cu-Fe-P铜合金轧制带材表面微观缺陷及性能的影响[J].锻压技术,2024,49(9): 122-128.
- [22] 翟俊,郎炜昀,杨永杰.不锈钢典型夹杂物在轧制过程的衍变分析[J].中国冶金,2023,33(1): 123-130.
- [23] 杨振,赵烁,薛余强,等.铸坯轧制过程中夹杂物变形行为研究进展[J].钢铁研究学报,2024,36(6): 707-716.
- [24] 刘伟.废杂铜再生制备高品质黄铜合金基础研究[D].北京:北京科技大学,2023.

- [25] 方金洋. 晶粒组织和缺陷对铜合金蚀刻行为的影响 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2024.
- [26] CHEN Z W, MA C Y, CHEN P. Modifying agent selection for Al-7Si alloy by Miedema model [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2012, 19(2): 131-135.
- [27] 雷前. 超高强 Cu-Ni-Si 合金的相变特征及性能研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [28] DONG Q Y, SHEN L N, WANG M P, et al. Microstructure and properties of Cu-2.3Fe-0.03P alloy during thermomechanical treatments [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(5): 1551-1558.
- [29] 李鸿明, 董闯, 王清, 等. 电阻率与强度性能的关联及铜合金性能分区 [J]. 物理学报, 2019, 68(1): 197-209.
- [30] YANG J Z, BU K, SONG K X, et al. Influence of low-temperature annealing temperature on the evolution of the microstructure and mechanical properties of Cu-Cr-Ti-Si alloy strips [J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 798: 140120.

Defect Analysis of C19400 Copper Alloy Strip

WEI Yinghui^{1,2}, LIANG Huijie^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, CHAI Shengli^{1,2}, LÜ Jundong^{1,2}, YANG Jingzhao^{1,2}

(1. Shanxi Key Laboratory of Copper-Based New Materials, Yuncheng 044000, China; 2. Shanxi North Copper New Material Technology Co., Ltd., Yuncheng 044000, China)

Abstract: Surface defects in C19400 copper-iron alloys significantly degrade both electrical conductivity and mechanical properties, posing a key limitation on their application in high-end semiconductor packaging and electronic components. In this paper, origins and microscopic morphology of compositional defects in C19400 copper strips were systematically investigated. Distribution behavior of elements in the copper matrix was first predicted using Miedema model for thermodynamic calculations of Cu-Fe-P system. Subsequently, the defective samples were characterized in terms of microstructure and composition through methods including spark discharge optical emission spectrometry, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. Results revealed the presence of various inclusion defects and precipitation in C19400 copper strips. Specifically, oxide inclusions appeared as irregular flakes; carbides aggregated as dark fine particles in localized areas; phosphides were distributed inside pits; hard inclusions were embedded as irregular particles within the pits, and precipitates aligned in elongated forms along the rolling direction. Traceability analysis indicated that compositional defects introduced during the melting and casting stages remained through manufacturing process to strip stage. Subsequent rolling and annealing treatments further altered the size and distribution of these inclusions. This study clarified the evolution path and microstructural characteristics of these defects, providing a theoretical and experimental basis for optimizing processing of C19400 and enhancing reliability of this material in high-end electronic applications.

Key words: C19400 copper strip; composition defect; microstructure; inclusion; performance analysis

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2026.01.002

引文格式: 魏迎辉, 梁晖洁, 刘伟, 柴胜利, 吕俊栋, 杨景召. C19400 铜合金带材缺陷分析 [J]. 铜业工程, 2026(1): 19-29.

WEI Yinghui, LIANG Huijie, LIU Wei, CHAI Shengli, LÜ Jundong, YANG Jingzhao. Defect analysis of C19400 copper alloy strip [J]. Copper Engineering, 2026(1): 19-29.

投稿网址: www.tygc.net

微信公众号: jxytgc