

熱加工及時效製程對 Cu-Ni-Si(Ni/Si=4.0)-Cr 之粉末冶金銅合金在微組織、機械性質及熱物性質影響之研究

Effects of heat treatment processes on the microstructures and properties of powder metallurgy produced Cu-Ni-Si-Cr alloy

*王惠森¹、陳厚光¹、辜振旺¹、吳俊毅¹、謝昀哲¹、徐正恩²、吳崇勇²

Huei-Sen Wang, Hou-Guang Chen, Jhen-Wang Gu, Jun-Yi Wu, Yun-Che Hsieh, Cheng-En Hsu, Chung-Yung Wu

¹ 義守大學材料科學與工程學系

² 中國鋼鐵股份有限公司鋼鐵研發處

為了更進一步提高粉末冶金(P/M)Cu-Ni-Si-Cr 之機械以及熱物性質，本研究針對先前研究(Cu-7.4Ni-1.3Si-1.2Cr (Ni wt.%/Si wt.%=5.7))進行兩個主要的改善方法，第一，製備銅合金(Cu-7.0Ni-1.75Si-0.5Cr)Ni/Si 比為 4.0 以提供適當的機械以及熱物性質；第二，將熱壓以及燒結之粉末冶金銅合金，給予額外的熱鍛製程來消除原始顆粒邊界(Prior Particle Boundary, PPB)的缺陷及合金錠內的殘餘孔隙。

在後續適當的熱處理之後，此銅合金會有良好的平均次晶粒大小、機械性質以及平均熱傳導。與先前的研究比較，本研究製備粉末冶金銅合金增加約 6.3%的拉伸強度、12.1%的降伏強度、13.3%的硬度值以及 27%的熱傳導性質，使得此合金會更適合成為模具材料。

關鍵字:粉末冶金、

To further enhance their mechanical and thermal properties of a powder metallurgy (P/M) produced Cu-Ni-Si-Cr alloy, two major improved approaches of the previous work (Cu-7.4Ni-1.3Si-1.2Cr (Ni wt.%/Si wt.%=5.7)) were conducted. Firstly, a copper alloy (Cu-7.0Ni-1.75Si-0.5Cr) consisting a 4.0 of Ni/Si ratio was produced to provide the proper mechanical and thermal properties; secondly, after consolidation of powder by being hot presses and sintered, a extra hot forging, was conducted to tackle the defect of the Prior Particle Boundary (PPB) and to remove the residual porosity in the ingot.

After proper heat treatment, the P/M produced Cu alloy has an good combination of an average sub-grain size, mechanical properties and an average thermal conductivity. When compare to the previous work, the hot forged P/M copper alloy produced in this study provides an approximately 6.3% increases in tensile strength , 12.1% increases in yield strength, 13.3% increase in hardness, and 27% increases in thermal conductivity which makes it even more suitable for application in mold tooling.

Key words: Powder metallurgy

1. 前言

銅合金因其良好的機械性質、高傳導性(電、熱)與易於製造的特性⁽¹⁻²⁾在工業上有相當廣泛的應用，特別是在模具材料的應用上，由於製造模具需要高強度及高熱傳導係數之材料，因此過去擁有高強度(UTS>1000Mpa)、高熱傳導係數 (>110W/mK)⁽¹⁸⁾之鈹銅(Be-Cu)

合金，最為受到重視。然而，由於 Be 元素對人體與環境造成危害之問題，且使用後不易回收利用的特性⁽³⁾，在應用上還是受到諸多的限制。近年來，Cu-Ni-Sn、Cu-Ti 與 Cu-Ni-Si 系統等合金被研究與開發⁽⁴⁻¹⁰⁾，可望成為取代具毒性的 Be-Cu 合金(e.g. C17200)。

特別是 Cu-Ni-Si 合金^(2, 11-13)由於擁有較接近 Be-Cu 合金之高拉伸強度、高電傳導、熱傳導係數，因此在近來的研究中備受矚目，為了得到較佳的機械及熱物性質，在此合金添加了第四元素 Cr，而這些合金主要是由 6-8wt% 的 Ni、1-2wt% 的 Si 以及 0.3-2.0wt% 的 Cr 所組成⁽¹⁴⁻¹⁶⁾。

一般而言，Cu-Ni-Si-Cr 合金是藉由傳統的鑄造方法所得，因鑄造會產生粗大基質顆粒⁽⁷⁾，造成較大尺寸的析出相和合金元素的大量偏析，這種結構可能會對抗熱疲勞性或耐磨性及機械性質有不良的影響⁽¹⁾。因此，為了解決這一問題本研究採用粉末冶金技術來生產 Cu-Ni-Si-Cr 合金錠，它可使生產出來的 Cu-Ni-Si-Cr 合金錠具有細小而均勻的主要相，且析出物散布更均勻。

對於一個粉末冶金之 Cu-Ni-Si-Cr 合金來說，有許多種不同的製程方法可以用來製備細晶粒的粉末冶金錠⁽¹⁷⁾。本研究在先期的研究當中⁽¹⁸⁾，根據前述之建議設計 Cu-7.4Ni-1.3Si-1.2Cr (Ni wt.%/Si wt.%=5.7)成分之銅合金，經過真空熔煉、噴粉、熱壓及燒結形成一個合金錠。再經最佳的熱處理過程後(970°C 8 小時的固溶熱處理接著再進行 450°C 6 小時的時效熱處理)，得到的平均次晶粒大小(<30µm)，平均拉伸強度(高達 820Mpa)以及平均熱傳導(110W/Mk)良好的組成之粉末冶金製程之銅合金。

一般而言，粉末冶金所生產的合金錠會有原始顆粒邊界(Prior Particle Boundary, PPB)的產生。而 PPB 的產生會使顆粒邊界析出脆性氧化物或碳化物，在材料受外力變形時，邊界上的 PPB 析出物會產生應力集中的作用，容易形成裂紋起始源，當開始形成斷裂時，顆粒邊界的結合力也較弱，裂紋也有較大的機率沿著顆粒邊界開始產生斷裂，使材料的塑性較差，雖然熱處理可以局部改善 PPB，但若在熱處理前能夠進行熱加工(例如：熱鍛)，將有助於進一步改善 PPB 的負面影響。除此近期的研究亦發現⁽¹⁵⁾，在過去的文獻中也指出 Ni/Si 比例維持在精確的範圍內才會具有較佳的機械及熱物性質，而較佳的範圍為 3.8-4.2 之間。

因此，為了進一步強化其機械及熱物性質，還有更進一步降低 PPB 所造成的問題，在本研究中進行了兩種主要改善方法。第一，粉末冶金銅合金之組成成分 Ni/Si 比例維持在 4.0 (wt.)，Cu-7.0Ni-1.75Si-0.5Cr。第二，經過熱壓和燒結過後的粉末，再進行額外的熱機械處理(熱鍛)，來改善 PPB 的問題，且更進一步改善在合金錠中的殘餘孔隙。在經過熱鍛後，本研究對銅合金設計一系列固溶及時效熱處理程序，並在熱處理後，透過微結構、拉伸及熱傳導等測試了解上述改善方案對本研究之銅合金之機械及熱物性質之影響。

2. 實驗方法

本研究以粉末冶金製程進行 Cu-7.0Ni-1.75Si-0.5Cr 銅合金錠製備，首先以真空感應熔煉(Vacuum induction melting & atomization, VIGA)將金屬合金於真空環境下進行熔煉後，接著以噴霧形成合金粉末，之後結合熱壓及燒結(溫度為 1000 度)來組成直徑 20cm、厚度 1.7cm 的合金錠，接著此合金再進行 850 度熱鍛(鍛壓比為 75%)形成 1.575cm 厚之合金錠。從合金錠切割下來的試片，透過線切割形成 2cm(長)x1.5cm(寬)x1.575cm(厚)的塊材來進行熱處理。

而熱處理參數設計的部分，在經過去文獻發現^(2, 9)Cu-Ni-Si-Cr 系列鑄造合金固溶熱處理溫度約為 945-995 度之間，時間則為 1-10 小時；時效熱處理溫度則為 400-495 度之間，時間則為 1-6 小時。因此設計出一系列熱處理參數如下所示：將試片進行固溶熱處理，溫度為 970 度持溫 8 小時，再將其進行 1-6 小時 450°C 時效熱處理。

試片經固溶熱處理後經過水淬快速冷卻後進行時效熱處理，之後以砂紙研磨至 4000 號，並以 0.3 μm 氧化鋁粉拋光，使用之蝕刻液為 25ml NH_4OH +1ml H_2O_2 ，蝕刻後之試片以光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)、掃描式電子顯微鏡(Scanning electron microscopy, SEM)觀察其顯微組織，並以能量散射光譜分析儀(Energy dispersive spectroscopy, EDS; Hitachi S-4700)做半定量成分分析。穿透式電子顯微鏡 (Transmission electron microscopy ,TEM , FEI ;Tecnai G² 20 S-Twin)試片製備方式以電解拋光方法以 20 vol% HNO_3 and 80 vol% CH_3OH 之電解質並在-30 度以下進行製備薄片來鑑定銅合金內奈米級尺寸強化相。熱物及機械性質量測以 Hot Disk TPS2500 熱傳導分析儀量測熱傳導係數，硬度量測則使用微小維氏硬度機。

而拉伸測試是根據 ASTM E8/E8M 把寬 10mm 標準長度為 25mm 的拉伸試片放置於正向應變率為 $6.67 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ ，型號為 MTS-810 100kN 的設備上進行量測。

3.結果與討論

3.1 粉末冶金製程 Cu-Ni-Si-Cr 合金錠之微組織結構

藉由使用 SEM 來觀察熱鍛 Cu-Ni-Si-Cr 粉末冶金合金錠之微組織結構，如 Fig.1 所示。在熱鍛 Cu-Ni-Si-Cr 合金之粉末燒結中只有發現到部分的原始顆粒邊界(PPB)，這代表著 PPB 所造成的負面影響在熱鍛製程中就獲得些許的改善；再者，可以發現到許多析出物沿著晶界分佈或佈滿晶粒內部，藉由 EDX 分析可以發現析出物的主要成分為 Ni/Si 相及 Cr/Si 相，Ni/Si 及 Cr/Si 析出物主要以晶粒大小來區分，從中可觀察到 Ni/Si 析出物通常比 Cr/Si 析出物還要大。

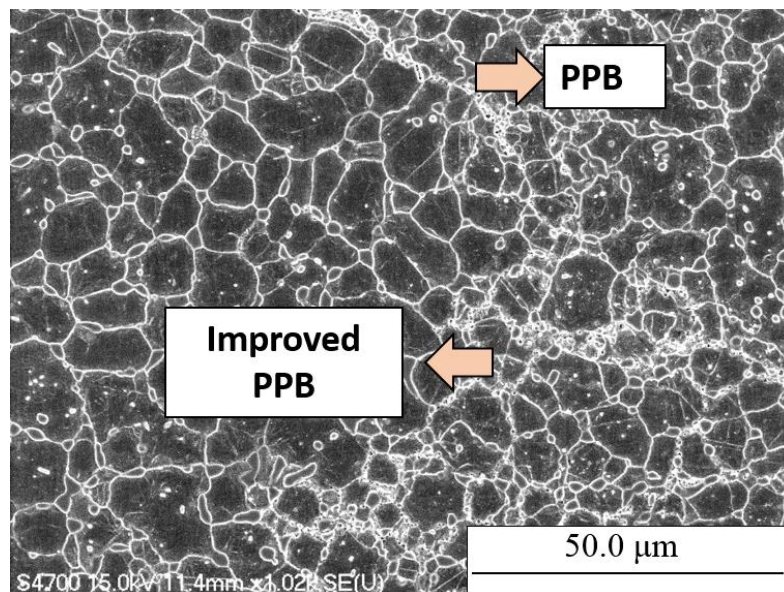


Fig.1、熱鍛燒結後母材基地相 SEM 圖。

Fig.2(a)-(d)為熱鍛試片經過不同熱處理之SEM顯微圖。當分別比較僅熱鍛完成熱鍛的基材(Fig.2 a)及經過固溶熱處理之次晶粒大小(Fig.2 b)，可以明顯發現到在缺乏晶界析出物的阻擋下，固溶後的次晶粒大小確實有增加的趨勢，其晶粒尺寸最大為30 μm (平均次晶粒大小 < 20 μm)，而沿著晶界或佈滿晶粒內部之微米級析出物在經過固溶熱處理後有明顯的減少，對次晶粒強度有效降低，使次晶粒成長為較大的grain，此外，本研究也可發現到微小尺寸的析出物有些微增加。

經過固溶熱處理後再分別進行最短及最長之時效參數如Fig.2c及Fig.2d，並觀察其微組

織。在經過時效後，次晶粒可以很清楚的觀察到，而平均次晶粒大小依舊維持在 $30\mu\text{m}$ 以下，和未時效的試片之次晶粒尺寸類似。此外，時效後沿著晶界或散佈在基材晶粒之微米級析出物的量並沒有明顯的變化(仍為 $\leq 3\mu\text{m}$)，EDX成份分析顯示析出物的成份為Ni/Si及Cr/Si化合物。為了要辨別試片的析出相，分別對固溶(無時效)及不同時效熱處理之試片，進行X光繞射分析，如Fig.3所示，從圖中發現無論是固溶熱處理或者是時效後的試片(無時效)在XRD圖譜中只發現到銅基材的峰值出現，對Ni/Si及Cr/Si之峰值並不明顯，相較於無時效的試片，不同Ni/Si相(像是 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ and Ni_2Si)以及Cr/Si相(Cr_3Si)皆可在相對應的時效試片之XRD圖譜中被鑑定出來。XRD分析出的結果和SEM觀察及EDS分析結果一致。

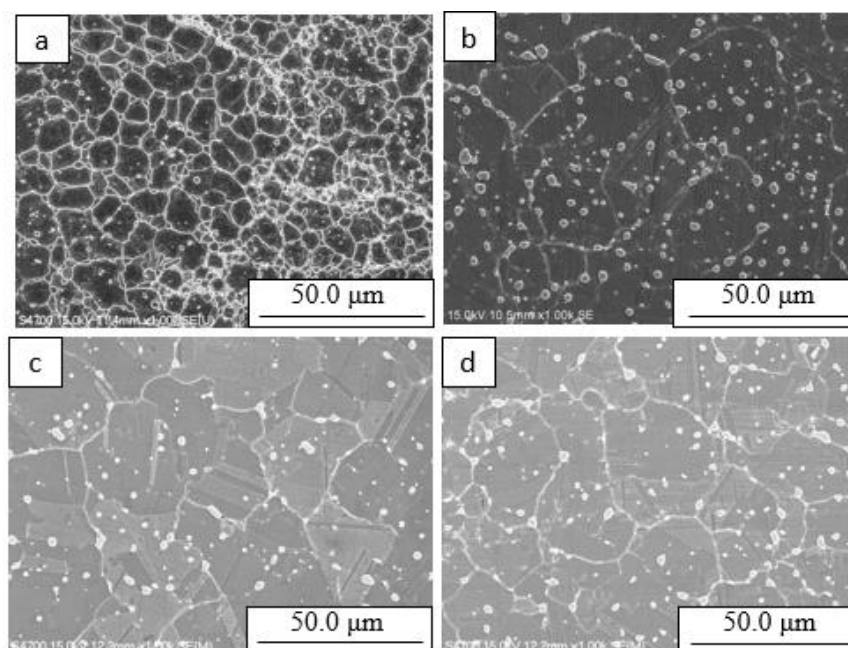


Fig.2、(a)為熱鍛粉末冶金銅合金(基材)(b)為熱鍛粉末冶金銅合金(固溶熱處理)(c)為熱鍛粉末冶金銅合金(固溶後時效 1hr)(d)為熱鍛粉末冶金銅合金(固溶後時效 6hr)之SEM顯微圖。

由XRD及SEM的觀察及參考過去的文獻^(9, 14, 19, 20)，在晶界或晶粒內部微米級的主要析出物為 Cr_3Si 以及 Ni_2Si ，另外，早期的研究也指出Cr/Si析出物在較高溫度下會比Ni/Si析出物要來的穩定，可以防止晶粒在固溶熱處理的時候成長。比較早期的成果，粉末冶金銅合金會添加較低含量的Cr元素(大約為0.5wt%)；然而，在這項研究當中，在進行完時效製程後，Cr/Si析出物細化且均勻的散佈，使得平均次晶粒依舊維持在 $30\mu\text{m}$ 以下，和早期的成果相似(Cr大約為1.2wt%)。雖然在Cu-Ni-Si合金內之Cr/Si析出物組成或許可以防止晶粒在高溫固溶中成長，但是基材或者晶界太多的Cr/Si析出物也會導致粉末冶金銅合金出現脆化的現象，這意味著在這項研究當中，0.5wt%的Cr含量可能更適合用來設計Cu-Ni-Si合金。

從前述的來看不同時效對於微米及析出物的量吋並沒有太大的變化，從先前的工作可以了解其強化機構應該與奈米及析出物有極大的關係，為了要深入了解時效Cu-Ni-Si-Cr合金之強化結構，使用TEM來觀測，Fig.4a為Cu-Ni-Si-Cr合金在時效溫度為 450°C 持溫6小時之TEM明視野，可以在銅合金基材發現大量的奈米級析出物。根據其相應的擇區繞射(Fig.4b)，可以辨別出兩種Ni-Si的金屬化合物，由黑色星號指出，其一為 $\beta\text{-Ni}_3\text{Si}$ ($a=3.51\text{nm}$, space group: $\text{Pm}3\text{m}$)，為Cubic結構，其二則是 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ ($a=0.703\text{nm}$, $b=0.499\text{nm}$, $c=0.372\text{nm}$)，其為orthorhombic之結構，上述之兩種析出物在過往Cu-Ni-Si合金系統相關文獻研究中已被廣泛的研究^(9, 21-22)。此外，在擇區繞射圖中可以觀察到 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 在銅合金晶格中會相互垂直匹配，如Fig.4(b)的白色箭頭所示，兩種不同方向的 $\delta\text{-Ni}_2\text{Si}$ 在(010)平面上會和銅的(110)

平面相互平行。Fig.4c 為在 Fig.4b 白圈上之繞射點對其做暗視野圖，可觀測到相互垂直排列的 δ -Ni₂Si 析出物在銅基地中，放大的圖像(Fig.3c)顯示奈米級尺寸析出物有圓盤狀的形態且平行銅基材<110>之方向，奈米級尺寸大小的 δ -Ni₂Si 析出物，量測其短邊為 4-5nm，長邊為 10-20nm。

考量 Cu(110)(0.2556nm)以及 δ -Ni₂Si(010)(0.499nm)的晶格間距，其半連續介面可以和一個 δ -Ni₂Si(010)平面以及兩個 Cu(110)平面達到相互符合。相對應的晶格錯位預估約 -2.39%，Fig.4(d)描述了兩個在 Cu 基材內相互垂直的 δ -Ni₂Si 析出物示意圖，根據 TEM 觀察，這些奈米級的 Ni-Si 析出物，像是 δ -Ni₂Si 以及 β -Ni₃Si 都被視為提升 Cu-7.0Ni-1.75Si-0.5Cr 時效合金之強度及硬度之析出相^(9, 21-22)，此結果與前期所採用的未熱鍛銅合金 Cu-7.4Ni-1.3Si-1.2Cr(Ni/Si=5.7)雖無相同的成分比例但兩者強化機制一致。

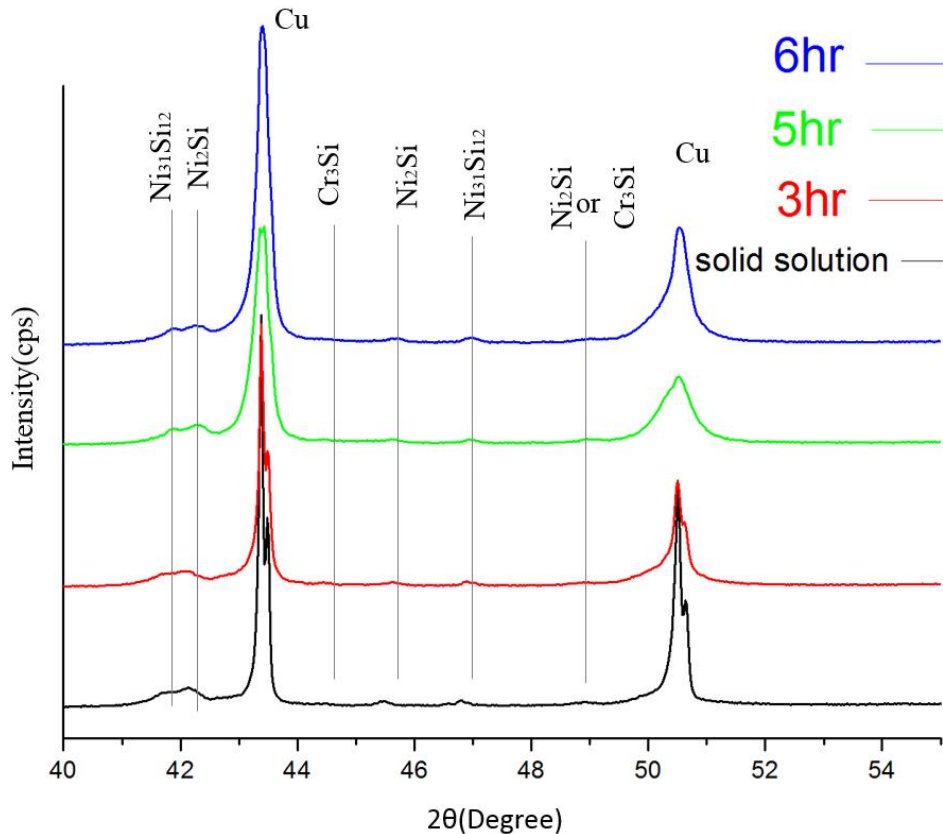


Fig.3、固溶 8 小時(無時效)及不同時效之 XRD 曲線。

3.2 機械性質

在燒結及熱鍛狀態下的粉末冶金銅合金之微硬度值在進行完固溶熱處理及在 450°C 分別進行不同時間的時效熱處理，如 Fig.5 所示，此粉末冶金合金錠在進行熱鍛後有最低微硬度值，而在固溶熱處理後，其硬度值有增加的趨勢。接著進行完時效後，微硬度有更進一步的提升，在 1~6 小時的時效處理，微硬度值會隨著時效的時間增加而增加，如果時效的時間超過 6 小時(7 或 8 小時)，微硬度會隨著時效時間的增加而些微下降，表 1 為時效 1、3、5、6 小時試片之拉伸性質，此表格也包含了固溶試片的拉伸性質，試片的降伏及拉伸強度會隨著時效時間的增加而增加，6 小時時效製程後的拉伸強度最大值為 875MPa，而降伏強度最大值為 813MPa。然而，伸長率會隨著時效時間的增加而下降，為了要鑑定粉末冶金銅合金的破斷機制，破斷面的型態須藉由 SEM 來觀察，而固溶破斷面及時效 6 小時破斷面分別為 Fig.6(a)~(d)SEM 圖所示，然而，從這些 SEM 圖可以在時效試片之 dimple 底部發現大量的析出物顆粒 (可能為 Ni/Si or Cr/Si)。

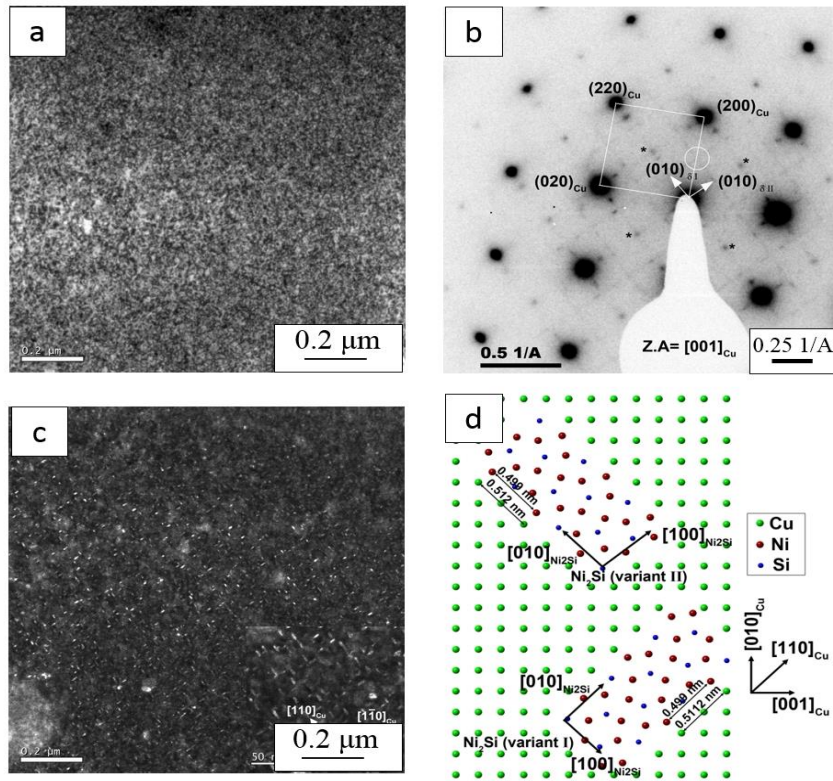


Fig.4、(a)為 Cu-Ni-Si-Cr 銅合金在 450°C 進行時效 6 小時之 TEM 明視野顯微圖。(b)為對應的擇區繞射圖沿著銅合金基材[001]方向。(c) 為 δ -Ni₂Si 析出物的暗視野在(b)使用圓圈的繞射點來標記。插入(c)表現出對應放大暗視野。(d)為兩個相互對齊垂直銅合金基材內 δ -Ni₂Si 析出物的示意圖。

一般而言，Cu-Ni-Si-Cr 合金若減少 Ni 含量可能會造成機械性質的降低，但若與早期的研究 Ni wt%=7.4，Ni/Si=5.7⁽¹⁸⁾做比較，本研究(Ni wt%=7.0，Ni/Si=4.0)發展的銅合金雖然 Ni 含量較低，但其拉伸強度增加約 6.3%，降伏強度增加約 12.1%，硬度增加 13.3%；造成此現象主要是本研究採用粉末冶金製作銅合金，除了使用高溫燒結外，又進行額外的熱鍛製程來解決 PPB 的缺陷以消除合金錠內的殘餘孔隙，因此，粉末冶金銅合金的機械性質即獲得了改善。

Table1、為固溶熱處理及時效 1、3、5、6 小時試片之拉伸性質

經過熱鍛之銅合金	抗拉強度 (N/mm ²)	降伏強度 (0.2% offset N/mm ²)	伸長率%
固溶	549.84	336.16	12.56
時效 1Hr	860.49	795.88	3.32
時效 3Hr	809.29	795.18	2.24
時效 5Hr	843.62	818.82	2.84
時效 6Hr	875.09	813.08	2.32

3.3 熱傳導

除了需要良好的機械性質之外，對於模具材料而言，其必須要有高的熱傳係數，所以熱傳導特性須備受考慮。Fig.7 為粉末冶金合金未經過熱處理、固溶熱處理及 450°C 在不同時間時效的熱傳導，為了相互作比較，圖中也包含了一般的冷軋及時效 C17200 Be-Cu 合金的熱傳導係數⁽²³⁾。從 Fig.7 的實驗結果得知，對於 Cu-Ni-Si-Cr 粉末冶金合金而言，其熱傳導係數會隨著熱加工及熱處理製程而改變，熱鍛合金的熱傳導係數約 68.5W/mK。而進行固溶熱處理過後，其熱傳導數值減少到約 54.2W/mk，表示基材在此階段為合金元素過飽和狀態；再者，從這張圖來看，在較早的時效製程階段(最初一小時)，熱傳導明顯有快速增加的趨勢，熱傳導最大值在時效第二小時，回復到約為 86%，隨後，在時效六小時其熱傳導性質有慢慢增加，在時效六小時過後，試片的熱傳導性質達到 140.0W/mK。

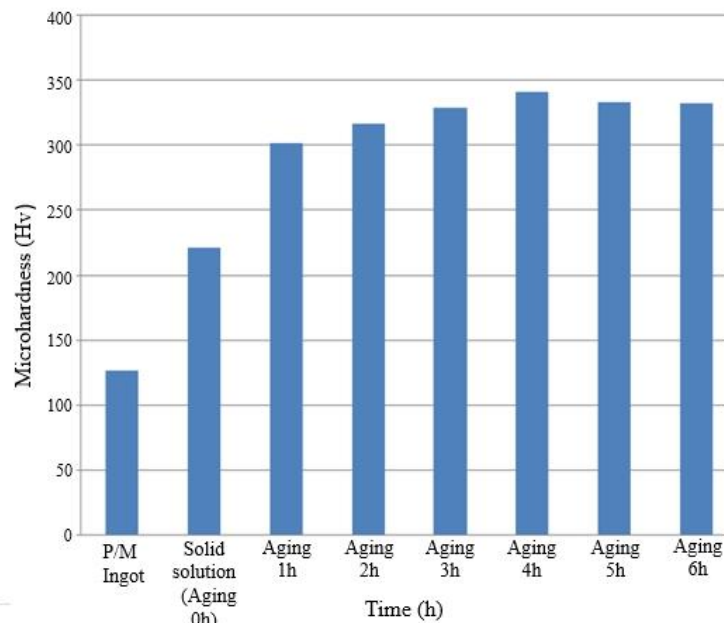


Fig.5、為粉末冶金銅合金母材、固溶及不同時間時效熱處理之微硬度值。

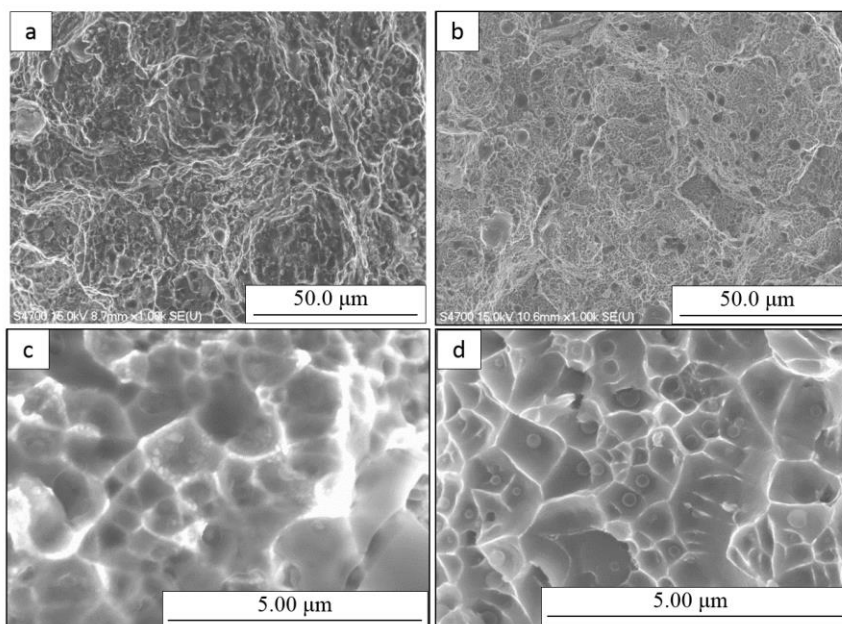


Fig.6、破斷面 SEM (a. Solid Solution 1000X、b. Aging 6h 1000X、c. Solid Solution 10000X、d. Aging 6h 10000X)

在恆溫熱鍛過程當中，PPB 所造成的負面影響會透過較大變形過程來改善之。在恆溫熱鍛同時，會發生部分的固溶，在這個階段，根據 Matthissen-Fuliminge 定律⁽²⁴⁾，銅合金的傳導係數可能有部分會隨著基材內部溶質原子(像是 Ni, Si 或 Cr)所佔的比例增加而下降⁽²⁵⁾。當進行固溶處理時，銅合金基材內的溶質原子所佔的比例會更進一步增加，因此，此銅合金的傳導係數會更為下降。接著進行 450°C 時效處理，溶質原子會從過飽和固溶析出並形成析出相(像是 Ni/Si 相)，因而促使傳導係數再次的回昇。

若與先前的研究(Ni wt%=7.4, Ni/Si=5.7)⁽¹⁸⁾做比較，可發現到本研究的熱傳導性質增加大約 27%，而造成高傳導的主要原因可能有以下兩個：第一，Ni 較低的百分比以及合適的 Ni/Si 比來組成矽化物(Ni 或 Cr)，在合適的熱處理後，較少多餘的溶質原子留在基材內部；第二，恆溫熱鍛造成微觀缺陷的降低及改善此銅合金之 PPB 析出物造成的負面影響，進而提高熱傳導係數。

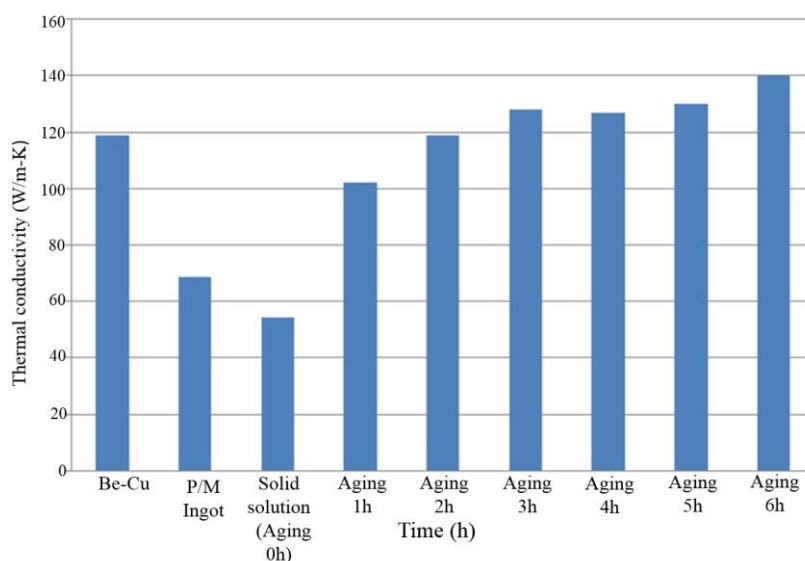


Fig.7、為粉末冶金銅合金基材、固溶熱處理及 450°C 在不同時間時效之熱傳導之曲線圖。

4. 結論

本研究對經熱鍛之粉末冶金(P/M)所生產的 Cu-7.0Ni-1.75Si-0.5Cr(Ni/Si=4.0)合金進行固溶及一系列時效熱處理。並於實驗後觀察其微結構熱傳導及機械性質之變化，除此，為了解本研究因合金設計及 PM 製程所造成的改善成效，本研究之結果亦與先前之 Cu-7.4Ni-1.3Si-1.2Cr(Ni/Si=5.7) 研究進行比較。其結果結論如下：

1. 與先前研究相比，在本研究中，較低含量的 Ni 及 Ni/Si 比(Ni wt%=7.0, Ni/Si =4.0)的成分設計及新增熱鍛製程可以提升約 6.3%的拉伸強度、12.1%的降伏強度及 13.3%的硬度。這可能是由於進行額外的熱鍛製程消除了 PPB 所造成的缺陷，也更進一步消除合金錠的殘餘孔隙。
2. 當比較過去的研究，發現到本研究提升約 27%的熱傳導係數。而造成熱傳導係數的提高是由於兩個主要因素所導致：第一，較低的 Ni 含量以及適當的 Ni/Si 比來形成矽化物(Ni-或 Cr-)，而不會有多餘的溶質原子在基材裡；第二，熱鍛製程減少 PPB 所產生的缺陷並改善其所造成的不良影響。
3. P/M 銅合金 Ni wt% /Si wt%=4.0(Cu-7.0Ni-1.75Si-0.5Cr)的合金設計，經過熱鍛和適當的固溶及時效熱處理，使平均次晶粒大小(<30μm)、平均拉伸強度(最高 875MPa)和平均熱傳導係數(140W/mK)，使此合金更適合應用在模具材料上。

致謝

感謝中國鋼鐵股份有限公司所提供之計劃研究經費，計劃編號 RE0040。本文作者亦感謝鑫科公司協助本研究所需之粉末冶金製程。

參考文獻

1. W.H. Sun, H.H. Xu, S.H. Liu, Y. Du, Z.H. Yuan, B.Y. Huang, "Phase equilibria of the Cu-Ni-Si system at 700 °C", *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 9776-9781.
2. A. Khereddine, F.H. Larbi, L. Djebala, H. Azzeddine, B. Alili, D. Bradai, "X-ray diffraction analysis of cold-worked Cu-Ni-Si and Cu-Ni-Si-Cr alloys by Rietveld method", *T Nonferr Metal Soc.* 21 (2011) 482-487.
3. J.A. Wright, A. Misara, "Beryllium-free high-strength copper alloys", U.S. Patent No. US 2010/0243112 A1, Sep 30, 2010.
4. B. Alili, D. Bradai, P. Zieba, On the discontinuous precipitation reaction and solute redistribution in a Cu-15% Ni-8% Sn alloy, *Mater. Charact.* 59 (2008) 1526-1530.
5. S. Semboshi, M. Ishikuro, S. Sato, K. Wagatsuma, T. Takasugi, "Extraction of precipitates from age-hardenable Cu-Ti alloys", *Mater. Charact.* 82 (2013) 23-31.
6. R.A. Mutschler, P.W. Robinson, D.E. Tyler, A. Kaufler, H.A. Kuhn, U. Hofmann, "Copper-nickel-silicon alloys", U.S. Patent No. US 2009/018803 A1, Jul 23, 2009.
7. S. Myojin, R.L. Bye, N.J. Decristofaro, J.S. Lin, D.W. Millure, J.G. Cox, Jr, D.R. Walls, G.B.A. Schuster, "Copper-nickel-silicon two phase quench substrate", U.S. Patent No. US 6764556 B2, July 20, 2004.
8. Z. Sun, C. Laitem, A. Vincent, "Dynamic embrittlement at intermediate temperature in a Cu-Ni-Si alloy", *Mater. Sci. Eng., A.* 477 (2008) 145-152.
9. Q. Lei, Z. Li, Z.Y. Pan, M.P. Wang, Z. Xiao, C. Chen, "Dynamics of phase transformation of Cu-Ni-Si alloy with super-high strength and high conductivity during aging", *T Nonferr Metal Soc.* 20 (2010) 1006-1011.
10. H. Fujiwara, T. Sato, A. Kamio, "Effect of alloy composition on precipitation behavior in Cu-Ni-Si alloys", *J. Jpn. Inst. Met.* 62 (1998) 301-309.
11. S. Suzuki, N. Shibutani, K. Mimura, M. Isshiki, Y. Waseda, "Improvement in strength and electrical conductivity of Cu-Ni-Si alloys by aging and cold rolling", *J. Alloys Compd.* 471 (2006) 116-120.
12. S.A. Lockyer, F.W. Noble, "Precipitate structure in a Cu-Ni-Si alloy", *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 218-226.
13. F.X. Huang, J.S. Ma, H.K. Ning, Y.W. Cao, Z.T. Geng, "Precipitation in Cu-Ni-Si-Zn alloy for lead frame", *Mater. Lett.* 57 (2003) 2135-2139.
14. Q. Lei, Z. Li, A. Zhu, W. Qiu, S. Liang, "The transformation behavior of Cu-8.0Ni-1.8Si-0.6Sn-0.15Mg alloy during isothermal heat treatment", *Mater. Charact.* 62 (2011) 904-911.

15. F.I. Quentin, "Copper-nickel-silicon-chromium alloy", U.S. Patent No. 5028391, July 2, 1991.
16. S. Myojin, R.L. Bye, N.J. Decristofaro, J.S. Lin, D.W. Millure, J.G. Cox. Jr, D.R. Walls, G.B.A. Schuster, "Copper-nickel-silicon two phase quench substrate", U.S. Patent No. US 6764556 B2, Jul 20, 2004.
17. K. Erhard, *Metals Handbook Volume 7: Powder Metallurgy*, ninth ed., ASM International, Ohio, 2011
18. H.S. Wang, H.G. Chen, J.W. Gu, C.E. Hsu, C.Y. Wu, Effects of heat treatment processes on the microstructures and properties of powder metallurgy produced Cu-Ni-Si-Cr alloy, *Mater. Sci. Eng., A* 619 (2014) 221-227.
19. X.H. Li, A.J. Sun, Y.Q. Chi, J.M. Sun, W. Wang, D.L. Chen, "Copper alloy material with high strength and conductivity and manufacturing method of copper alloy material", C.N. Patent No. CN 102676876, January 8, 2014.
20. V.C. Srivaastava, A. Schneider, V. Uhlenwinkel, S.N. Ojha, K. Bauckhage, Age-hardening characteristics of Cu-2.4Ni-0.6Si alloy produced by the spray forming process, *J. Mater. Process. Technol.* 147 (2004) 174-180.
21. Q. Lei, Z. Li, A. Zhu, W. Qiu, S. Liang, "The transformation behavior of Cu-8.0Ni-1.8Si-0.6Sn-0.15Mg alloy during isothermal heat treatment", *Mater. Charact.* 62 (2011) 904-911.
22. E. Lee, S. Han, K. Euh, S. Lim, S. Kim, "Effect of Ti addition on tensile properties of Cu-Ni-Si alloys", *Met. Mater. Int.* 17 (2011) 569-576.
23. J.R. Davis, *Specialty Handbook : Copper and copper alloys*, first ed., ASM International, Ohio, 1993.
24. S. Susuki, K. Hirabayashi, H. Shibata, K. Mimura, M. Isshiki, Y. Waseda, "Electrical and thermal conductivities in quenched and aged high-purity Cu-Ti alloys", *Scripta. Mater.* 48 (2003) 431-435.
25. J.G. Lei, P. Liu, X.T. Jing, D.M. Zhao, J.L. Huang, "Aging kinetics in a CuNiSiCr alloy", *J. Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 727-730.