

退火温度对银包铜丝材界面和力学性能的影响

杜文佳^{1,2}, 谢明^{1,2}, 溥存继^{1,2}, 杨云峰^{1,2}, 刘洪江^{1,2}, 张吉明^{1,2}, 陈永泰^{1,2},
刘满门^{1,2}, 胡洁琼^{1,2}, 王塞北^{1,2}

(1. 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

(2. 昆明贵金属研究所 云南省贵金属材料重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要: 采用固液浇注和拉拔制备了银包铜复合细丝, 研究了不同退火温度对界面及力学性能的影响、反复弯曲载荷条件下材料结合性能与材料硬度及界面区域微观组织的变化规律。利用光学显微镜、扫描电镜和 X 射线能量色散谱, 研究了界面区域的微观形貌、元素分布与界面结合性能的关系。结果表明: 两侧沿界面扩散区域其宽度随退火温度升高而增加。在 400~500 °C, 保温 60 min 真空热处理, 界面具有良好的结合性能。

关键词: 银包铜; 退火温度; 界面; 力学性能; 扩散

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)02-0452-05

金属丝材在各种精密仪器、微型电控仪表、集成电路和印刷版电路、半导体器件等方面得到了广泛的应用。银作为导电率最高的金属, 在微电子技术中有着广泛的应用。

但是, 由于我国银资源的缺乏, 直接用银丝材作为导电材料成本高, 与相同长度铜线相比银导线质量也越大, 使用铜作为芯材可以降低贵金属的损耗。复合线材有着单一材料无法达到的优越性能, 在各个行业中应用越来越广泛^[1-8]。复合线坯的制备方法主要有轧制压接法、包覆焊接法、连续挤压包覆法、热浸镀法和反向凝固法等。轧制压接法和包覆焊接法生产效率较高, 适合较大规模生产, 两者各有其优缺点。现有的银包铜丝多采用铜线镀银法制备, 然而镀层法存在镀层厚度有限、厚度不均匀、镀层与芯材之间结合强度较低等缺点^[9-16]。本实验尝试了固液浇注法制备复合线坯, 并且制备出直径为 $\Phi 1$ cm的复合细丝, 研究热处理工艺对复合线结合强度的影响。

1 实验

实验采用纯度为99.9%的纯银和99.9%的电解铜为原材料。其过程为: 用蒸馏水和超声波清洗银锭, 进行烘干预处理后, 把银锭放入中频炉中, 熔炼温度为1000 °C (银的熔点为961.8 °C) 并且浇注在水冷铜模中。取出银铸锭后打孔直径为 $\Phi 10$ mm, 然后用钢刷清除银管内壁的杂质并且再次用超声波清洗取出并烘

干。将打孔后银锭放置在铸型水冷铜模中, 保持银锭有10 mm空腔供铜液填充, 将铜的溶炼温度设置为1150 °C (铜的熔点为1083 °C), 浇注完成后试样在铸型内冷却、取出, 制备出外径为20 mm, 内径为10 mm的银包铜母合金。

采用轧制和拉拔设备制备直径为 $\Phi 1$ mm的银包铜细丝。从试样上截取若干段进行退火实验, 如表1所示, 退火温度在300~750 °C之间, 退火保温时间为60 min, 退火炉真空度为 5×10^{-2} Pa。

然后再把试样镶样处理制成界面分析样品。对样品的横截面进行粗磨、细磨、抛光后, 用5 mL H_2O_2 、5 mL NH_4OH 和50 mL H_2O 对样品表面进行腐蚀, 腐蚀时间为15~20 s。用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)和X射线能量色散谱(EDS)对材料的微观组织和成分进行分析。并对样品进行了显微硬度测试。研究热处理工艺对界面厚度、界面微观形貌、界面的组成、元素的分布以及力学性能的影响。

研究退火温度对界面结合强度的影响, 对银包铜双金属复合细丝为 $\Phi 1$ mm \times 5 cm进行弯曲90°实验, 如图1。反复弯曲直到复合丝材疲劳断裂。样品断裂的平均弯曲次数随着退火温度参数不同而不同, 如表2, 然后用扫描电镜对断口形貌观察分析。

2 结果分析

2.1 退火温度对扩散层厚度的影响

收稿日期: 2014-02-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51164015); 云南省院所专项课题 (2011CF012); 云南省创新团队 (2012FC027); 昆明市科技创新团队 (2012-01-01-A-R-07-0005)

作者简介: 杜文佳, 男, 1987年生, 硕士, 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68328801, E-mail: dwjcesc@gmail.com

表 1 银包铜复合材料退火工艺

Table 1 Annealing processing of silver clad copper composites

| Sample No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Annealing temperature/°C | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 750 |
| Annealing time/min | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 |

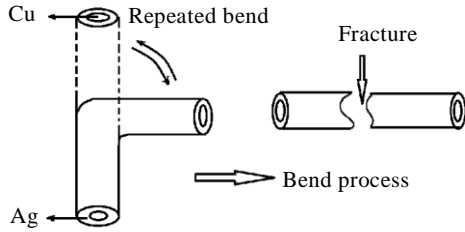


图 1 评价银包铜细丝界面结合强度的原理图

Fig.1 Schematic diagram of the test method used to evaluate the interface bonding level of the silver clad copper bimetallic wire

表 2 不同退火温度下银包铜双金属丝弯折次数(断裂)结果

Table 2 Reverse bend test until fracture results for Ag clad Cu bimetallic wires annealed at different temperatures

| Annealing temperature/°C | Ambient | 400 | 500 | 600 | 700 |
|--------------------------|---------|-----|-----|-----|-----|
| Number of reversed | 3 | 23 | 18 | 9 | 8 |
| Bends accumulated | 3 | 24 | 17 | 9 | 8 |
| Before failure | 3 | 24 | 18 | 8 | 8 |

如图2分别为300~750 °C保温60 min界面区域的微观结构。在保温时间相同的条件下，加热温度对扩散层厚度产生了明显影响。

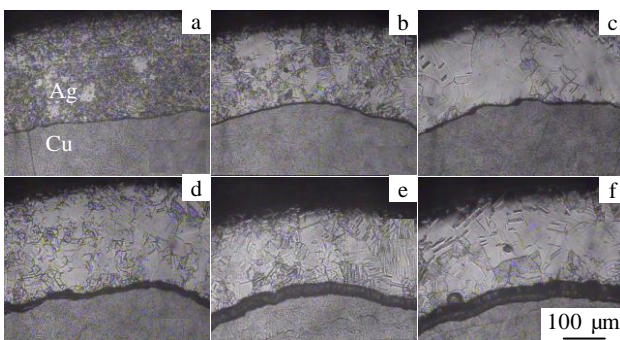


图 2 银包铜双金属细丝在不同退火温度下界面结合处微观结构
Fig.2 Microstructure in the interface areas different temperatures for the Ag clad Cu bimetallic specimens annealed at different temperatures: (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, (d) 600 °C, (e) 700 °C and (f) 750 °C

由图2b可知，在较低退火温度(400 °C)时银侧便开始了回复和再结晶，因为银的再结晶温度低于铜的再结晶温度，但是银侧晶粒排布都不规整，混合有伸长的晶粒和小部分等轴的再结晶晶粒，铜侧经过拉拔后有纤维状组织；图2c和图2d中温退火500和600 °C银侧晶粒长大非常明显，有少量退火孪晶的形成，铜侧晶粒也开始回复，再结晶晶粒不再成混乱的状态；图2e和图2f银侧再结晶形成伴随晶粒长大出现大量退火孪晶。并且由图2f可以看到在银的一侧界面的附近有一些细晶粒区域的生成，考虑到银铜在界面处的互扩散，铜原子在银中的扩散速度高于银原子在铜中的扩散速度，在界面处和富银一侧区域溶质铜原子在银侧形成固溶体，这些固溶体形成的晶界阻碍了正常扩散退火过程中形成的晶界的移动。由图2可以清晰看出银铜界面层随温度升高扩散层明显变厚说明退火温度对扩散层厚度有显著影响。在退火过程中温度是影响界面2种元素扩散最主要的因素，这是因为界面处主要是由2种金属熔化和互扩散形成，扩散过程取决于扩散动力学和扩散热力学，温度较低时，从热力学角度来看，不容易克服扩散激活能，即使增加退火时间，界面层厚度增加不是很明显。而当温度越高，扩散驱动力增加，原子热激活能越大，越易发生迁移，扩散系数也越大。

2.2 微观形貌

图3为样品2的扫描电镜下的微区形貌。可以看出2种材料间之间还存在一层明显的扩散层，而且界面附近和两侧接触的地方存在一些小的孔洞。这是由于在扩散处理时，2种金属扩散激活能大小主要取决于2种金属原子间结合力大小，而原子间结合力大小正比于其熔点，所以铜原子向银基体的迁移速率要大于银原子向铜基体迁移速率，这种界面上不等量扩散的 Kirkendall 效应容易在原始界面上产生空洞而降低结合性能^[17]。

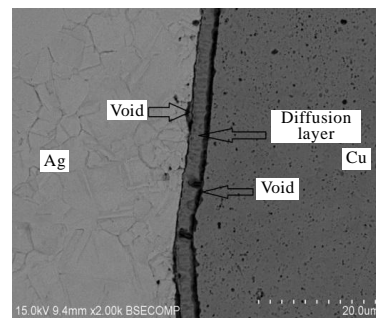


图 3 退火温度为400 °C保温60 min的样品微观结构
Fig.3 SEM microstructure of specimens annealed at 400 °C for 60 min

图 4 为样品 2、3 和 4 的 X 射线能量色散谱，银包覆层和铝芯之间存在一个银和铝元素逐渐变化距离较小的界面层，随着温度升高界面层厚度也逐渐增加。由图 4a 看出，此时由于退火温度较低，曲线下降比较平滑未出现明显平台和衍射峰，表明界面扩散和界面反应不明显；而图 4b 和图 4c 则随着退火温度的升高，扩散动力增加，扩散系数增大，表现出了平台和衍射峰。图 4c 的衍射峰较为明显并且宽度有所增加，说明出现了固溶结合、中强界面反应。图 4 也说明由于退火使界面形成了冶金结合，合理的退火温度有助于获得良好的界面结合。

2.3 退火温度对材料力学性能的影响

2.3.1 弯折测试

在相同退火温度下，每个温度下进行 3 次弯折试验，银包铜细丝反复弯曲 90° 疲劳断裂次数几乎不变。相对于常温未退火试样，样品 2 和 3 的退火后界面结合性能有明显提高，尤其是 400 °C 保温 60 min 特别明显。样品 4、5 也表现出一定的界面结合强度，但结合强度低于样品 2 和 3，可能是由于温度升高提高了扩散的激活能使界面两侧发生了扩散，界面层厚度明显增加并在界面附近析出了固溶体。扩散层增厚导致了材料结合强度下降。

2.3.2 断口分析

如图 5，对疲劳断裂的双金属材料样品 3、4、5 用扫描电镜进行了整个断口形貌观察，样品 3 断裂后银铜界面只有少部分剥离开，说明它的结合强度最高，和弯曲试样表现出来的实验结果相吻合。样品 4 和 5 均观察到芯部金属与包覆层分离，说明随退火温度升高界面的结合强度下降。说明材料在 500 °C，60 min 退火条件下性能最优。

断口的微区形貌如图 6，样品 3 和 5 的破坏机理都是微孔聚集断裂，典型特征为韧窝。从图看出样品 3 和 5 的韧窝形状大部分为呈椭圆拉长形韧窝，说明是由切应力所造成的。在切应力作用下，空洞经历一个形核、长大和聚集的过程并形成裂纹，当裂纹达到临界尺寸

时材料破坏就发生了^[18]。空洞的形核一般都是从夹杂物和第二相颗粒处开始，本实验过程中在浇注铜液的时候难以避免杂质的混入以及样品在较高温退火温度情况下可能形成第二相颗粒都是导致样品 5 材料加工和使用性能低于样品 3 的原因。由图 6b 可以清晰看出韧窝内有小颗粒，导致了样品 5 加工性能的下降。图 6a 的韧窝深度比图 6b 的深而且数量多，大的韧窝里面存在很多细小的韧窝，说明样品 3 比样品 5 具有较好的塑性。

2.3.3 硬度分析

如图 7，从银侧开始选取，采取错位打点的方式（可以避免压痕太近对其他压痕点造成的干扰），每个压痕间距是 20 μm 来反映过渡层的连续变化。双金属复合材料退火后界面的硬度显著升高，并且由银侧开始升高，在界面扩散层处达到顶峰，然后在铜侧下降，但是在相同退火温度和时间下铜侧硬度值高于银侧的硬度值。样品 2 退火后在整个界面及界面附近区域硬度值小于样品 1，说明材料进行加工后残余应力的存在使材料表现出加工硬化致使硬度上升，材料还未开始再结晶；样品 2、3、4 在界面两侧硬度均逐渐下降，但硬度却在界面处升高，这样造成两侧与界面硬度差增大也是导致界面结合性能下降的原因；样品 5、6 在界面两侧及界面处硬度值均随温度升高而增加，这可能是由于扩散处理时，界面两侧原子相对迁移进入对方基体形成扩散层，由于溶质的强化作用导致扩散层内硬度升高。在较低温度扩散时，扩散不充分，对基体硬度贡献不明显。而在 700 °C 以上扩散时，扩散使界面区域溶质固溶程度增加，导致基体硬度略有升高。退火温度升高导致形成了退火孪晶从而硬度上升塑性下降，它会使材料加工性能下降。当退火条件为 700 °C/60 min ~ 750 °C/60 min，两侧晶粒尺寸都增大尤其是银侧，在弯曲变形时可动位错自由滑移层变长，造成界面结合边界区域产生较高的位错塞积应力也是使界面结合强度下降的一个原因。硬度测试也从另一方面验

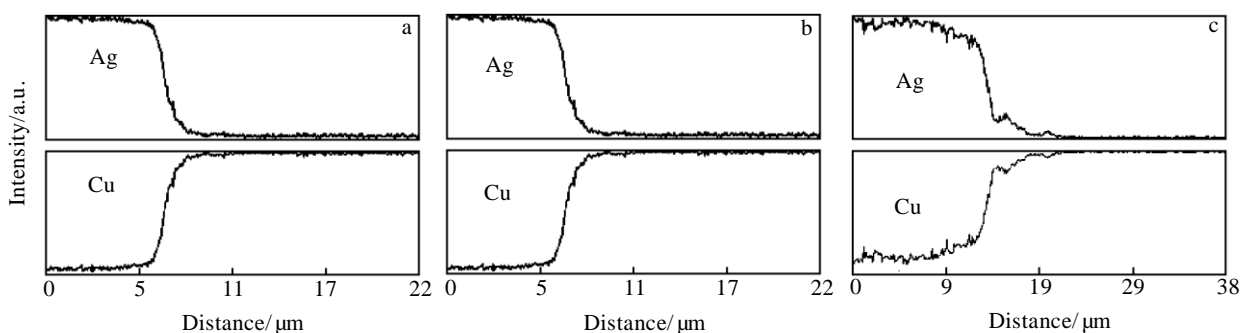


图4 不同退火温度下样品的EDS元素线扫描的结果

Fig.4 EDS line scan results of interface of samples annealed at different temperatures: (a) 400 °C, (b) 500 °C, and (c) 600 °C

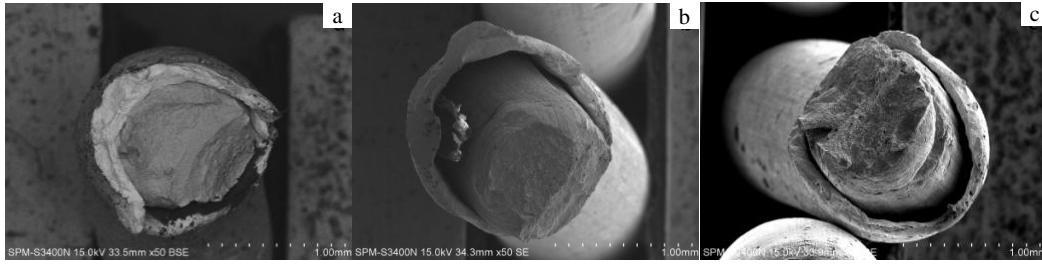


图 5 不同退火温度下的断口表面

Fig.5 Fracture surfaces of Ag clad Cu wire annealed at 500 °C (a), 600 °C (b), and 700 °C (c) for 60 min

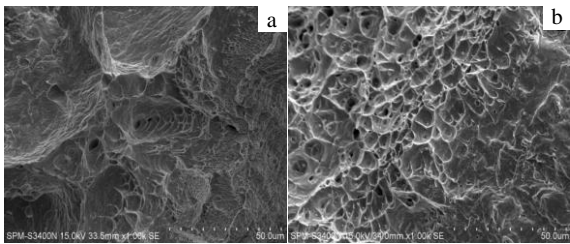


图 6 不同退火温度下样品韧窝微观结构

Fig.6 Microstructure of dimples for specimens at different annealing temperatures: (a) 500 °C and (b) 700 °C

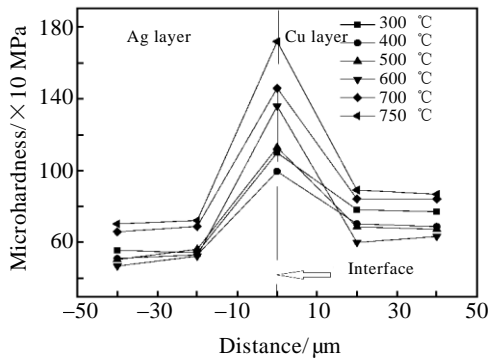


图 7 界面附近区域银和铜在不同退火温度下的硬度

Fig.7 Micro-hardness of Ag and Cu near interface of specimens vs annealing temperature

证说明了此前弯折测试的可靠性。硬度值大的弯折性能差，硬度适中丝材有较好的弯折性能。因此，如何控制好过渡层的厚度对提高铜包铝复合细丝的界面强度至关重要。芯材、包覆层材料的机械性能以及加工工艺是影响界面结合的主要因素。

3 结 论

1) 采用固-液浇注法以及拉拔法制备出了银包铜复合细丝，扩散退火能够显著提高界面结合强度。

2) 扩散温度过高易在界面形成空洞及使晶粒过度粗化，复合温度过高易在界面形成过厚及连续分布过渡层。这两种情况均会严重损害材料结合性能。

3) 退火温度升高界面扩散层厚度增加，银侧发生回复，再结晶及晶粒长大现象较为明显，并且产生退火孪晶。400~500 °C，60 min热处理界面厚度有较好的结合性能。700 °C扩散退火，界面结合强度下降。界面附近区域银一侧出现细晶区，富铜第二相原子形成该细晶区，第二相的析出现象在断口微观形貌也得较好的反应。

参考文献 References

[1] Olia H, Abbasi M, Razavi S H. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(2): 312

[2] Pelzer R, Nelhiebel M, Zink R *et al. Microelectronics Reliability*[J], 2012, 52(9-10): 1966

[3] Sharma I, Chakraborty S, Majumdar S *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2002, 336(1): 247

[4] Zhang L, Meng L, Zhou S P *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 371(1-2): 65

[5] Meng L, Zhou S, Yang F *et al. Materials Characterization* [J], 2001, 47(3): 269

[6] Sasaki T, Morris R, Thompson G *et al. Scripta Materialia* [J], 2010, 63(5): 488

[7] Lee S, Lee M-G, Lee S-P *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(s): 645

[8] Guo Yajie(郭亚杰), Liu Guiwu(刘桂武), Jin Haiyun(金海云) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(2): 281

[9] Peng J, Liu Z, Xia P *et al. Materials Letters*[J], 2012, 74: 89

- [10] Meng L, Zhou S, Yang F *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2001, 36(9): 1729
- [11] Xia C, Jin Z. *Materials Science and Engineering A*[J], 1996, 221(1): 173
- [12] Acarer M, Glen B, Findik F *et al.* *Materials & Design*[J], 2003, 24(8): 659
- [13] Akbari Mousavi S, Sartangi P F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 494(1): 329
- [14] Su Shun(苏 顺), Liu Xinghua(刘新华), Liu Xuefeng(刘雪峰) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2007, 17(12): 1960
- [15] Sheng L, Yang F, Xi T *et al.* *Composites Part B: Engineering*[J], 2011, 42(6): 1468
- [16] Wei Hairong(魏海荣), Wang Zhixing(王志兴), Liu Guolu(刘国录) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 1983, 12(1): 1
- [17] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡 珣). *Fundamental of Material Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2006
- [18] Zhong Qunpeng(钟群鹏), Zhao Zihua(赵子华), Zhang Zheng(张 峥) *et al.* *Journal of Mechanical Strength*(机械强度) [J], 2005, 27(3): 358

Effect of Annealing Temperature on Interface and Mechanical Properties of Silver Clad Copper Wires

Du Wenjia^{1,2}, Xie Ming^{1,2}, Pu Cunji^{1,2}, Yang Yunfeng^{1,2}, Liu Hongjiang^{1,2}, Zhang Jiming^{1,2}, Chen Yongtai^{1,2},
Liu Manmen^{1,2}, Hu Jieqiong^{1,2}, Wang Saibei^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metal Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(2. Key Laboratory of Precious Metal Materials of Yunnan Province, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Ag/Cu composite wires were prepared by a solid-liquid casting method and drawing. The influence of annealing temperature on interface and mechanical properties of the Ag/Cu bimetal composite wires was investigated. The Ag/Cu interface was analyzed by scanning electron microscope and optical microscope to investigate the microstructure, elements distribution and bonding level. The effect of annealing temperature on diffusion thickness was also analyzed by EDS and line scan. The results show that the width of the diffusion region along the interface in the both sides increases with higher annealing temperature. Good bonding properties of the interface could be obtained when the optimal annealing temperature is 400 °C ~ 500 °C and the holding time 60 min.

Key words: silver clad copper; annealing temperature; interface; mechanical properties; diffusion

Corresponding author: Xie Ming, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68328801, E-mail: powder@ipm.com.cn