Total 186	铜业工程	总第186期
No.2 2024	COPPER ENGINEERING	2024年第2期

银铜侧向复合材料界面结合机理分析

宁德魁^{1,2},谢明^{1,2},陈永泰^{1,2},段云昭²,刘国化²,马洪伟² (1. 昆明贵金属研究所,云南昆明 650106; 2. 云南贵金属实验室有限公司,云南昆明 650106)

摘要:本文采用"包覆锭坯+扩散烧结+冷轧复合"联合工艺制备了银铜侧向复合带材,利用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)观察分析银铜复合界面结构和元素分布,并分析其银铜复合界面的结合机理。结果表明,银铜复合界面形成过程为:1)银铜接触界面处凹凸不平的表面在轧制力的作用下相互咬合,形成机械结合界面;2)接触面在轧制力的作用下,银铜表面氧化膜破裂,新鲜表面质点间在轧制变形热的作用下产生原子结合;3)在扩散烧结过程中,银铜界面处的原子在高温作用下被激活,银铜原子相互扩散,在界面处发生银铜 共晶反应形成液相金属层,随着烧结时间的延长,其共晶反应液相层厚度逐渐增加,随后冷凝结晶,使银铜实现侧向冶金结合。4)在后续中 间退火过程中,共晶层与两侧的铜、银基体相互扩散,铜、银原子向更深的方向逐渐扩散,在靠近共晶层铜侧和银侧逐步形成固溶体层,使 银与铜的结合强度进一步提高。银铜侧向复合界面结合机理包含机械咬合结合、接触共晶反应自钎焊结合和原子扩散结合3种,复合界面 结合强度较好,剪切强度达220 MPa。

关键词:包覆锭坯;银铜复合材料;界面结合机理;共晶接触反应钎焊;微观组织 doi:10.3969/j.issn.1009-3842.2024.02.009 中图分类号:TG146.3 文献标识码:A 文章编号:1009-3842(2024)02-0061-05

银铜侧向复合带材为纯银带材的替代材料, 在低压电器和熔断器中得到广泛应用。它既保持 了原来银带材的快速熔断性,又节约了材料成本, 是目前替代纯银熔断的一种理想材料[14]。银铜复 合材料在实际加工应用中最大问题之一通常是界 面结合的强度问题[5-8]。品质差的银铜复合材料, 其界面处可能夹杂着裂纹和裂缝,界面结合处可 能产生错边、未融合、夹杂等缺陷,降低材料的强 度,在实际应用过程中,会受到诸如环境、材料服 役状态、安装过程等因素的影响,导致产品出现断 裂的情况^[9-14]。目前市场上的银铜复合材料大致分 为两种类型:界面封闭的银铜复合材料和界面开 放的银铜复合材料。界面封闭的银铜复合材料主 要是银铜包覆类产品。界面开放的银铜复合材料 主要有上下层状复合材料、侧向复合材料等。层 状复合材料的制备以冷轧复合为主,通过后续的 热处理使两种金属发生作用,产生冶金结合,优化 其复合强度[15-22]。而侧向复合材料的机理不同于层 状复合,目前相关研究也较少。

本文采用"包覆锭坯+扩散烧结+冷轧复合"联

合工艺制备了银铜侧向复合带材,利用金相显微 镜(OM)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)观察测 试银铜复合界面结构和元素分布,分析了银铜复 合界面的结构及其结合机理,期望对银铜侧向复 合材料的制备与开发提供一定的理论参考。

1 试 验

1.1 复合样品制备

通过在电解铜和纯银中添加微量元素^[16],调 控复合组元性能,采用真空感应炉熔炼铸锭,经 轧制、机加工制得带多条深凹槽的铜排及银条, 在铜排凹槽表面及银条表面涂覆有机助剂后组装 为银铜复合坯料。复合坯料先经两辊轧机初轧, 管式炉保护气氛(氨分解气、氢气或氩气)烧结, 烧结温度为700~800℃;再经精密四棍轧机中轧, 管式炉保护气氛中间退火;然后进行精密六棍轧 机轧制。由于轧制力方向与侧向复合界面垂直, 轧制力对复合界面为剪切作用,过大的变形量会 对复合界面产出剪切撕裂,因此轧制采用小变形 量多道次轧制,总变形量控制在80%以下,道次

收稿日期: 2023-11-17;修订日期: 2023-12-24

基金项目: 云南贵金属实验室科技计划项目(YPML-2022050229)资助

作者简介: 宁德魁(1970—),男,云南宣威人,硕士,高级工程师,研究方向:贵金属材料; E-mail: 2531408367@qq.com;通信作者: 陈永泰,正高级工程师, E-mail: cyt@ipm.com.cn

变形量控制在5%~10%,最终得到厚度为0.1 mm 复合带材样品。

1.2 试验方法

对轧制成品厚度约为0.1 mm银铜侧向复合带 材沿复合带材纵向和横向分别取样,采用金相镶 样机将试样镶样,再用金相砂纸粗磨、精磨至 3000[#]、抛光至表面光滑无划痕,使用FeCl₃+HCl混 合溶液(3gFeCl₃+15 mLHCl+12 mLH₂O)作为腐蚀 剂对试样进行腐蚀。采用蔡康光学 caikon DMM-480C型OM、JSM-5610LV型SEM进行复合界面组 织分析,采用Horiba 7021-H型EDS进行具体成分 分析。使用日本SHIMADZU(岛津)AG-1250KN型 精密万能试验机进行银铜侧向复合带材室温拉伸 试验,拉伸速度为1 mm/min,试验温度为25 ℃。 各组试验结果为3个平行试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 银铜侧向复合带材复合界面组织结构

图 1 为 Ag/Cu 侧向复合带材样品横截面和纵向 OM 图像。可以看出, Ag/Cu 侧向复合带材截面形 成了犬牙交错的机械咬合结构, 在 Ag/Cu 结合处形 成了宽度为 30~50 μm 的复合界面层, 结合处无明 显的孔洞、裂纹及夹杂等缺陷, 界面结合较好。





图2为Ag/Cu侧向复合带材样品复合界面SEM 图像,图3为Ag/Cu侧向复合带材样品复合界面线 扫描、面扫描元素分布图。由图2可以看出,银铜 结合面形成了明显的界面层,界面层厚度为30~50 µm。由图3可以看出,银铜两种元素含量在界面 层内呈现急剧的起伏波动和此消彼长的现象。图4 为银铜复合带材界面层EDS分析,可以看出,界面 层 由 Ag 和 Cu 组 成,含量分别为72.07%和 27.93%,结合Ag-Cu二元相图可知,界面层成分与 银铜共晶成分基本一致,说明银铜结合处在助复 剂及烧结温度下界面发生了合金化反应,生成了 AgCu28共晶合金,形成了共晶界面层,产生了冶 金结合,界面结合牢固。

2.2 银铜侧向复合带材复合界面结合强度

62

图 5 为 Ag/Cu 侧向复合带材拉伸试验断口宏观 形貌。可以看出, 拉伸断口位于铜侧或银侧, 均未 出现在结合界面处, 说明结合界面处的抗拉强度





高于铜侧和银侧,复合界面结合牢固可靠。

表1为银铜侧向复合带材样品拉伸试验抗拉 强度和延伸率的检测结果。可以看出,银铜侧向 复合带材样品抗拉强度大于218 MPa,断后延伸率 大于2.6%,界面结合强度较高。



图3 复合界面线扫描、面扫描元素分布图:(a)线扫描位置;(b)线扫描;(c)面扫描

Fig.3 Distribution of composite interface line scanning and surface scanning elements: (a) Line scan position; (b) Line scanning;

(c) Face scanning



图4 银铜复合带材界面层(a)DES选区图及(b)EDS图谱

Fig.4 (a) DES constituency map and (b) EDS spectra at interface layer of silver copper composite strip



图 5 拉伸试验断口宏观形貌:(a)铜侧断口;(b)银侧断口 Fig.5 Macroscopic morphology of fracture in tensile test:(a) Copper side fracture;(b) Silverside fracture

表1 银铜侧向复合带材样品拉伸试验结果

Table 1	Tensile test results of silver-copper lateral com-		
posite strip samples			
样品编号	抗拉强度/MPa	延伸率/%	

样品编号	抗拉强度/MPa	延伸率/%
1#	222.915	2.67
2#	218.023	2.7
3#	219.872	2.6

2.3 银铜侧向复合界面结合机理分析

2.3.1 银铜侧向复合界面形成分析

银铜侧向复合界面层的形成可以分为以下过 程:1)银铜接触界面处凹凸不平的表面在轧制力 的作用下相互挤入对方,形成机械咬合结合界面; 2)接触面在轧制力的作用下,银铜表面氧化膜破 裂,新鲜表面质点间在轧制变形热的作用下产生 原子结合;3)在扩散烧结过程中,银铜界面处的原 子在高温作用下被激活,银铜原子相互扩散^[17],成 分逐渐达到共晶成分后,在界面处发生银铜共晶 反应形成液相金属层,随着烧结时间的延长,其共 晶反应液相层厚度逐渐增加,随后冷凝结晶,使银 铜实现侧向冶金结合^[18];4)在后续中间退火过程 中,共晶层与两侧的铜、银基体相互扩散,铜、银 原子向更深的方向逐渐扩散,在靠近共晶层铜侧 和银侧逐步形成固溶体层,使银与铜的结合强度 进一步提高。所以,银铜侧向复合界面的形成是 银和铜之间发生机械咬合结合、接触共晶反应自 钎焊和原子扩散结合共同作用的结果。

2.3.2 银铜侧向复合界面结合机理分析

包覆锭坯制备的银铜侧向复合带材,其复合 过程中存在多种结合机理,其复合主要经过三个 过程:银铜表面在轧制力作用下的物理接触阶段, 表面氧化膜破裂,银铜相互嵌入形成机械咬合结 构;扩散烧结阶段,银铜接触表面在助复剂和高温 的作用下,原子能量提高,形成金属接触点点结合 以及原子扩散,达到金属面复合,随着扩散时间的 延长,原子扩散深度和浓度不断增加,在结合处发 生共晶反应,逐步形成银铜共晶界面层;在后续中 间退火过程中,界面层原子被激活扩散,进一步向 银侧和铜侧扩散,在界面层两侧逐步形成了固溶 体区,进一步提高复合界面的结合质量,提高了界 面结合的可靠性。

综上所述,包覆锭坯制备的银铜侧向复合带 材的复合机理是:银铜侧向复合包覆锭坯在轧制 压力的作用下产生塑性变形,由于接触界面凹凸 不平,银铜相互嵌入,形成机械咬合结构;随后在 扩散烧结阶段,银铜接触表面界面处在助复剂和 高温的作用下,发生银铜共晶反应形成液相金属 层,从而使银铜实现侧向冶金结合;最后通过后续 中间热处理,在界面层两侧逐步形成固溶体区,进 一步强化和稳固了界面结合。

3 结 论

 1)银铜侧向复合界面的形成是银和铜之间发 生机械咬合结合、接触共晶反应自钎焊和原子扩 散结合共同作用的结果。

2)银铜侧向复合界面结合机理包含机械咬合

结合、接触共晶反应自钎焊结合和原子扩散结合3 种结合方式。

3)包覆锭坯烧结法制备的银铜侧向复合带材, 其复合界面结合强度较好,剪切强度达220 MPa。

参考文献:

- [1] 尹克江,章应,徐永红.用于熔断器熔体的带材及其制作方法:200810069388.5[P].2008-10-8.
- [2] 张宇星,张舟磊,吴新合,等.贯穿式银铜复合锭块 及带材的制备方法:CN1080804141B [P]. 2018-05-29.
- [3] 李仲才,章应,徐永红,等.贯穿复合银/铜熔体材料的工艺与性能研究[J].电工材料,2013(4):36-38.
- [4] 刘立强,姚培建,俎玉涛,等.一种熔断器用新型复 合熔体材料[J].电工材料,2019(4):16-18.
- [5] 姜斌. Ag-Cu复合材料的研究[J]. 仪表材料, 1984, 15(1): 7-13.
- [6] 田茂江,崔得锋,张晓辉.贵/廉金属层状复合材料的 发展现状及趋势[J].电工材料,2021(5):3-7.
- [7] 潘晓亮,高芝,谢世坤,等.金属层状复合材料的复合技术及其进展[J].有色金属加工,2008,37(1): 34-36.
- [8] 孙建波,周建溢,焦玉凤,等.Cu/Al复合材料界面组 织与性能的研究进展 [J].铜业工程,2023(5): 25-35.
- [9] 刘劲松,李旺,陈帅峰,等. 铜合金空洞缺陷形变演 化研究探讨[J]. 铜业工程, 2022(4): 1-8.
- [10] 刘平, 刘喜波, 贾淑国. 微量铈和铬对 Cu-0. 1Ag 合金 接触线的性能影响 [J]. 稀有金属, 2006, 30(1): 39-42.
- [11] 冉小杰,周露,黄福祥,等. Cu/Al界面研究进展 [J]. 材料导报, 2020, 34(s1): 366-369.
- [12] WU S P, CAI X L, ZHOU L, et al. Contribution of mechanical activation on the growth of intermetallic compound layers at the Cu/Al interface during vacuum hot pressing [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75(8): 2129-2137.
- [13] 檀晓轲,刘新华,解国良.纯铜包覆铝合金复合材料
 界面组织与性能研究[J].稀有金属,2022,46(7):
 862-872.
- [14] AKGUL B, ERDEN F, OZBAY S. Porous Cu/Al composites for cost-effective thermal management [J]. Powder Technology, 2021, 391: 11-19.
- [15] 陈永泰,谢明,杨有才,等.银包铜复合材料的界面

研究[J]. 贵金属, 2013, 34(s1): 52-55.

- [16] 刘雅洲,李庭樑,林天华,等.室温固相轧制直接复 合 Ag/Cu/Ag 材料[J].贵金属,1986,7(1):22-28.
- [17] 马小龙,王爱娟,游才印,等.银铜爆炸复合界面微观组织及熔融产物[J].材料热处理学报,2018,39
 (2):38-43.
- [18] 孟亮, 陈燕俊, 刘茂森, 等. 扩散处理对 Ag/Cu复合 板界面区组织与成分的影响 [J]. 金属学报, 2001, 37(1): 47-51.
- [19] 李文生,李亚明,杨效田,等.扩散处理对Ag/Cu复合电触头界面区域组织、成分及导电性的影响[J]. 兰州理工大学学报,2012,38(3):9-12.
- [20] 韩吉庆,周海龙,赵涛,等. Ag/Cu钎焊复合带材轧 制和退火研究[J].贵金属,2016,37(3):18-23.
- [21] 王鹏鹏, 郭宏, 张习敏, 等. 金刚石/铜复合材料的界面反应研究[J]. 稀有金属. 2015, 39(4): 308-313.
- [22] 王梓懿. 铝/铜熔钎焊工艺及其界面机理研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2018.

Analysis of Interface Bonding Mechanism of Silver-Copper Lateral Composite Prepared by Coated Ingot

NING Dekui^{1, 2}, XIE Ming^{1, 2}, CHEN Yongtai^{1, 2}, DUAN Yunzhao², LIU Guohua², MA Hongwei²

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China; 2. Yunnan Precious Metals Lab Co., LTD., Kunming 650106, China)

Abstract: In this paper, silver-copper lateral composite strip was prepared by the process of "coated ingot billet diffusion sintering and cold rolling composite". The interfacial bonding strength of silver-copper composite strip was tested by material tensile testing machine. The interfacial structure of silver-copper composite strip was observed by metallographic microscope, scanning electron microscope and energy spectrum, and the structure and bonding mechanism of silver-copper composite strip were analyzed. The results show that the forming process of silver-copper composite interface was as follows: 1) Silver and copper contacted each other under the action of rolling force; 2) The uneven surfaces at the silver-copper contact interface bit each other under the action of rolling force, forming a mechanical bonding interface; 3) Under the action of rolling force, the oxide film on the surface of silver-copper was broken, and atomic bonding occurs between fresh surface particles under the action of rolling deformation heat; 4) In the process of diffusion sintering, the atoms at the silver-copper and copper achieved metallurgical bonding at the connecting surface. The bonding mechanism of the silver-copper lateral composite interface included two kinds of bonding mechanisms: mechanical occlusion bonding and atomic diffusion bonding. The bonding strength of the composite interface was good, and the shear strength of the composite interface was 220 MPa.

Key words: coated ingot; silver copper composite material; interface bonding mechanism; eutectic contact reaction brazing; microstructure

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2024.02.009

引文格式: 宁德魁,谢明,陈永泰,段云昭,刘国化,马洪伟.银铜侧向复合材料界面结合机理分析[J]. 铜业工程,2024(2): 61-65. NING Dekui, XIE Ming, CHEN Yongtai, DUAN Yunzhao, LIU Guohua, MA Hongwei. Analysis of interface bonding mechanism of silver-copper lateral composite prepared by coated ingot [J]. Copper Engineering, 2024(2): 61-65.

投稿网址:www.tygc.net

微信公众号:jxtygc