

银包铜复合丝材的组织 and 力学性能研究

杜 静¹, 庄滇湘², 孙绍霞², 胡洁琼², 谢 明², 张吉明², 杨有才², 王塞北²

(1. 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 采用固/液浇注法制备了银包铜复合锭坯, 经拉拔加工后, 通过退火进行性能调控, 制备出力学性能较好的银包铜复合细丝。研究了银包铜复合材料拉拔及退火工艺, 以及工艺参数对组织和力学性能的影响规律。结果表明, 随着变形量增加, Ag/Cu 复合细丝极限抗拉强度是呈增加的趋势, 而伸长率是随变形量增大而减小。退火后材料加工中产生的较大加工硬化得以消除, 使其塑性提升, 主要表现为强度下降、延伸率增大。

关键词: 复合材料; 银包铜复合丝材; 固/液浇注法; 力学性能; 退火工艺

中图分类号: TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0020-07

Study on the Microstructure and Mechanical Properties of Silver Covered Copper Composite Wire

DU Jing¹, ZHUANG Dianxiang², SUN Shaoxia², HU Jieqiong²,
XIE Ming², ZHANG Jiming², YANG Youcai², WANG Saibei²

1. Shenyang Liming Aero-engine(Group) Co. LTD., Shenyang 110043, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The silver covered copper composite ingot prepared by the solid/liquid casting method, and after drawing processing, through the annealing to adjustment the performance, prepared the silver covered copper composite fine wire with good mechanical properties. Study the influence law of drawing and annealing process and the technological parameters on the microstructure and mechanical properties of silver covered copper composite. The results show that with the increase of the deformation, the ultimate tensile strength of Ag/Cu composite fine wire is increasing, while the elongation decreases with increasing the deformation. After annealing the most of work hardening in material is eliminating, the plastic improved, the strength declined and elongation increased.

Key words: composite materials; silver covered copper composite wire; solid/liquid casting method; mechanical properties; annealing process

金属丝材在各种精密仪器、微型电控仪表、无线电电子等方面具有广泛的用途^[1]。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^[2-4]。但是直接用银丝材作为导电材料成本高, 不利于其大规模应用, 而且对于航空航天等对密度要求比较

严格的领域, 纯银导线由于密度较高, 难以达到使用要求。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^[5-6]。双金属复合导线是在 20 世纪 30 年代由德国发明的, 随后在美、英、法等先进国家推广, 并广泛应用于高频信号传

收稿日期: 2015-08-26

基金项目: 云南省院所技术开发专项(2011CF012), 国家自然科学基金(NSFC-云南联合基金)资助项目(U1302272), 稀贵金属先进材料协同创新中心协同创新基金项目(2014XT02)

第一作者: 杜 静, 女, 高级工程师, 研究方向: 航空发动机新材料、新结构零件的舒焊工艺研究。E-mail: joanr8210@163.com

输电缆、电力电缆、控制电缆、电磁线和特殊漆包线等领域^[7-9]。目前双金属复合导线主要有银包铜线, 金包铜线, 铜包铝线、铜包钢线等, 其中银包铜线和铜包铝线是线缆行业中应用最广泛的双金属复合线材。双金属复合线材是集两种性能不同的金属于一体而制成的新型线材。银包铜线同时具备铜的密度小(和银相比)和银的导电性好的特点^[10-11]。银包铜是以纯铜为芯体, 外层包覆纯银的复合材料, 属于(接合型)复合材料。该双金属复合线材的表层都为银导体, 因此是具有“趋肤效应”的高频信号良好的载体^[12]。由于强度高, 银包铜线还可应用于双芯电话线、电话用户线、电子元件引出线、电子元件插件线、电气化铁路多股绞线及电缆编织屏蔽线等^[13-14]。

银包铜复合材料主要有以下几个方面优点: ① 节省银资源。银是最好的金属导体, 由于银包铜复合材料的银所占的体积比很小, 一般小于 40%, 因而可以大量节约稀缺的银资源; ② 降低成本。在相同载流量要求下, 银包铜复合导线要比纯银导线截面略大, 然而由于铜的原材料成本与银相比要小得多, 银包铜复合导线的成本比纯银导线低^[15-19]。

双金属复合导线对国民经济发展有重要作用, 国内外都很重视对其制备方法、工艺技术和材料性能等相关方面的研究。我国由于产业化起步较晚, 大量的相关研究也主要集中在 20 世纪 90 年代以后, 研究的重点是制备方法和工艺技术, 而双金属结合理论及材料组织和性能的研究关注相对较少, 究其原因制备方法和工艺技术与生产实际直接关联。但是各种加工制备的双金属结合机理及其材料组织和性能的研究, 亦关乎制备方法和工艺技术的正确应用, 并直接与产品性能的提高和推广应用紧密相连。因此, 进一步深入研究和理论探讨不仅有着重要的理论价值, 而且对指导生产实际和提高产品质量有重要的实际意义^[20-21]。

1 实验

本实验采用纯银($w_{Ag} \geq 99.9\%$)和电解铜($w_{Cu} \geq 99.9\%$)各 200 g 为原材料。用电子秤称取纯银和电解铜后, 用蒸馏水和超声波清洗仪清洗, 反复 3 次后, 用干燥箱进行烘干预处理后, 放入中频炉中, 中频炉加热后用木炭反复擦拭其表面达到清洗的目的, 熔炼温度为 1000℃(银的熔点为 961.8℃), 用红外测温仪进行测温, 待银锭化成溶液后迅速浇注在

水冷铜模中进行凝固冷却。银锭冷却至室温后取出银铸锭后, 在车床上进行打孔, 打孔直径为 $\Phi 16$ mm, 然后用钢刷清除银管内壁的杂质并且再次用超声波反复清洗数次, 取出并烘干。将打孔后银锭放置在铸型水冷铜模中, 保持银锭有空腔供铜液注入填充, 再次使用中频炉进行熔炼, 待铜熔化成铜液迅速浇注到银空腔内, 浇铸完成后试样在铸型内冷却、取出, 制备出外径为 $\Phi 20$ mm 内径为 $\Phi 16$ mm 的银包铜复合锭坯, 然后进行拉伸实验和退火处理。

2 结果与讨论

2.1 不同变形量对抗拉强度和延伸率的影响

材料在加工受力后要发生变形, 外力较小时发生弹性变形, 继续加载外力则会发生塑性变形, 而当外力超过一定程度后材料就会发生断裂。因此研究 Ag/Cu 材料的应力-应变曲线有助于了解该材料的性能。图 1 为不同直径 Ag/Cu 复合细丝应力应变曲线。

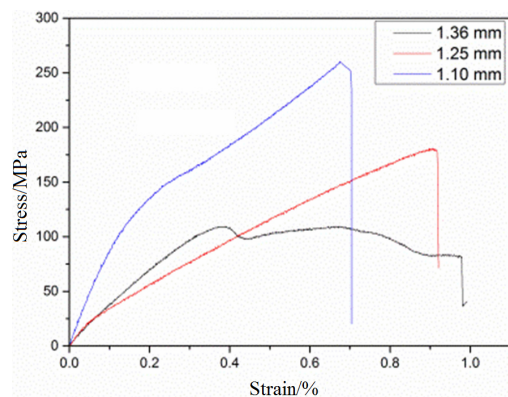


图 1 不同直径 Ag/Cu 复合细丝应力应变曲线

Fig.1 Different diameters of Ag/Cu composite wires stress-strain curve

由图 1 可以看到, 在万能试验机拉伸前后测得材料的 Stress-Strain 曲线, 不同变形量 Ag/Cu 复合细丝的强度有明显的区别, 随着变形量的加大, Ag/Cu 复合细丝极限抗拉强度是呈增加的趋势, 同时伸长率随加工率增大而减小。变形量 45% 的性能最好可以达到约 260 MPa。后续实验中 Ag/Cu 变形量低于 90% 以下几乎没有发生断丝现象, 但当累计变形量再加大时断丝现象就偶有发生, 主要是由于丝材已经充分加工硬化。塑性变形时位错密度增加和钉扎作用是加工硬化的决定性因素。Ag/Cu 复合

细丝塑性变形实际上是多晶体的塑形变形，外力作用的时候由于晶体的各向异性，每个晶体所受外力大小不同，所以它变形时是通过各个晶粒多系滑移来保证变形的协调，Ag 和 Cu 的滑移面和滑移方向相同，为(1 1 1)和<1 1 0>，因此该复合材料加工时协调变形能力较好，故展现出了较好的韧塑性，但 Ag 的临界分切应力为 0.47 小于铜的 0.98^[22]，因此 Ag 先于 Cu 开始变形。室温拉拔丝材组织既有晶界延长又有晶粒内部位错密度的增加，拉拔后形成丝

织构，各个晶粒的某一向平行于拉拔方向。多道次拉拔加工后，由金相显微组织可知，变形量增大使材料产生了细小晶粒，不仅可以使 Ag/Cu 具有较高的强度和硬度，还能使其具有很好的塑形和韧性，即具有不错的综合力学性能。

2.2 不同变形量的断口分析

图 2 依次为 $\Phi 1.36$ 、 $\Phi 1.25$ 、 $\Phi 1.1$ 、 $\Phi 0.95$ mm 银包铜复合细丝的断口宏观整体视图。

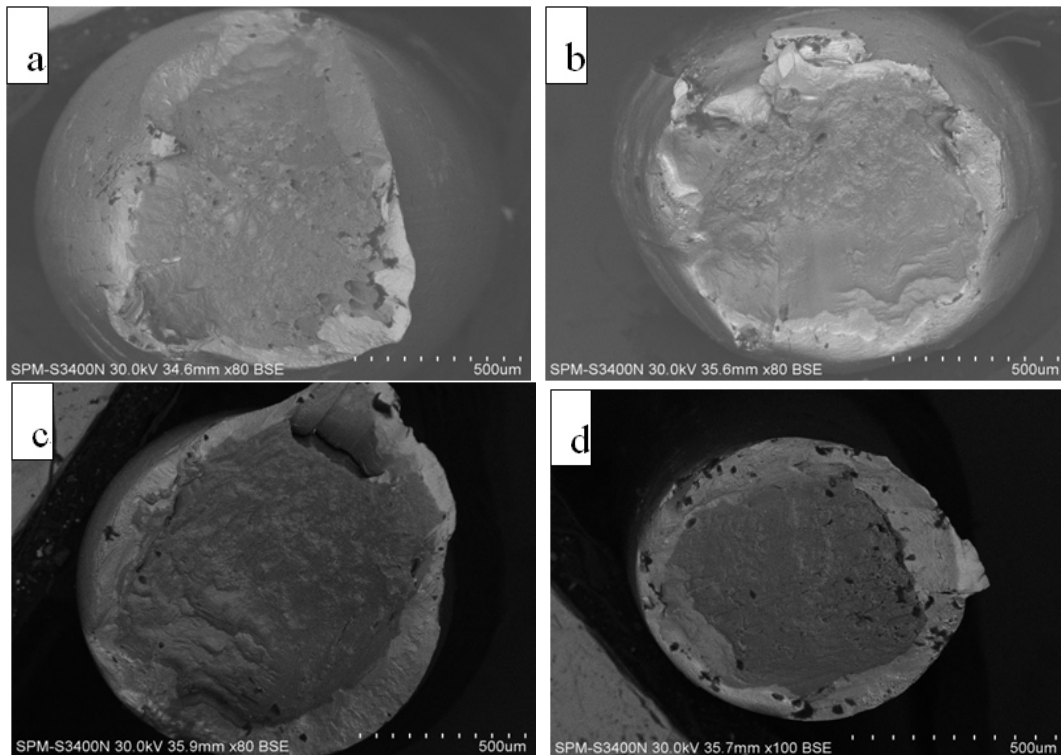


图 2 不同直径银包铜复合细丝断口宏观视图

Fig.2 The fracture surfaces of Ag clad Cu wire in different diameters

[(a). $\Phi 1.36$ mm; (b). $\Phi 1.25$ mm; (c). $\Phi 1.1$ mm; (d). $\Phi 0.95$ mm]

结合图 2 与图 1 的拉伸曲线分析，可以看到 $\Phi 1.1$ mm 强度最高，也与之之前研究吻合，Ag 和 Cu 协调变形能力非常好。多晶体断裂是因为材料含有各种缺陷如相界、晶界、杂质和不连续沉淀等。在恒定速度设定一个单轴应力，细丝在经历最初的弹性行为后，细丝发生加工硬化，为了维持形变就需要不断增加载荷，在试样的局部就会形成小的空穴，当加工硬化率不足以阻止变形集中于一个局部区域，由于塑性不稳定就会形成颈缩。颈缩发生后，材料就沿颈缩变形直到产生裂纹。颈缩是一个非常特别的现象，它最直接原因就是形变的局部化，如图 3 所示。图 3 中 Ag/Cu 复合细丝，拉断后材料的外表面的裂纹非常明显。

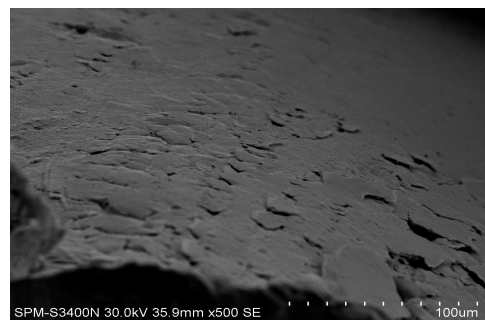


图 3 复合细丝断裂后银包覆层形貌

Fig.3 Silver fracture morphology of the composite wire

图 4 为 $\Phi 1.25$ mm 的断口形貌, 它是典型的韧性断裂, 因为可以看到铜芯有很明显的 3 个区域, 包括纤维区和放射区、剪切唇。

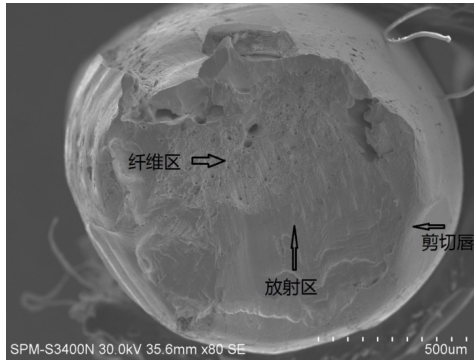


图 4 Ag/Cu $\Phi 1.25$ mm 断口形貌

Fig.4 Fracture morphology of Ag/Cu $\Phi 1.25$ mm

图 4 中纤维状有许多小峰组成, 各个峰斜面与拉伸轴呈 45° , 这种杯锥状断口是由无数小杯锥组成, 说明塑性变形是由裂纹不断扩展和相互连接造成; 紧接着纤维区是放射区, 它们交界的标志是裂纹由缓慢扩展变为快速不稳定的扩展。每根放射花样称为放射元, 放射方向与裂纹扩展方向平行, 并垂直于裂纹前沿的轮廓线。剪切唇表面较为光滑, 与拉伸应力 45° , 可以根据它的大小以及所占位置来判断裂纹在放射区快速扩散, 塑性变形限制在裂纹前端很小区域内, 这样剪切唇较小。当断裂过程相对于试样断口对称时, 剪切唇只存在于试样一侧(呈杯状), 另一侧则为锥状; 而当不对称时, 剪切唇很有可能存在于试样两端。

图 5 是 Ag/Cu 复合细丝微观断口形貌, 为典型的微孔聚集型断裂, 是韧性断裂^[23]。

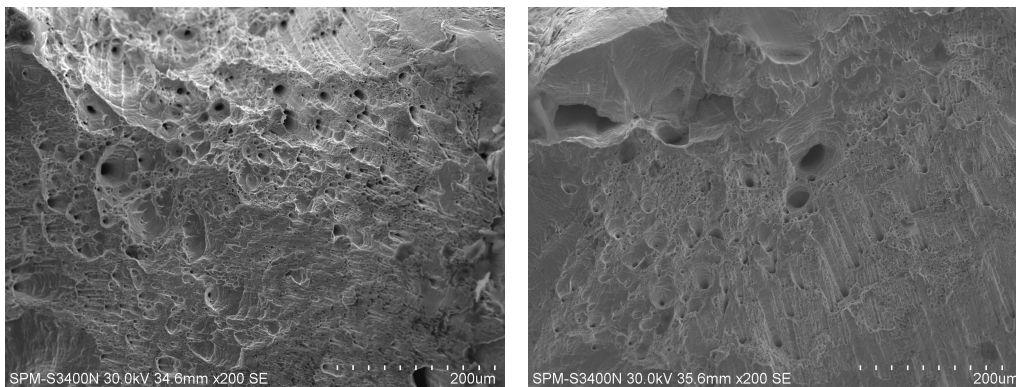


图 5 Ag/Cu 复合细丝加工态韧窝微观结构

Fig.5 Microstructure of dimple for Ag clad Cu wire after processing

图 5 中韧窝是 Ag/Cu 复合细丝在微区内塑性变形产生显微空洞, 经过形核、长大和聚集, 最后相互连接而导致断裂。由于材料使用 99% 以上的纯铜和纯银, 所以很难观察到韧窝底部留下夹杂物颗粒(相比于退火后的断口)。而韧窝的大小常常取决于第二相颗粒的大小和密度、材料塑性变形能力、温度以及外加应力的方式等。通常难以变形或者

称为变形硬化指数大的材料难以发生颈缩, 通过剪切变形而导致韧窝较浅。因此由图观察可知 Ag/Cu 双金属复合细丝有较好的塑性变形能力, 其韧窝深而且多。

2.3 不同变形量的显微硬度

图 6 分别为变形量 15%、30%、45%、60% 和 75% 的 Ag/Cu 复合细丝银侧和铜侧的显微硬度值。

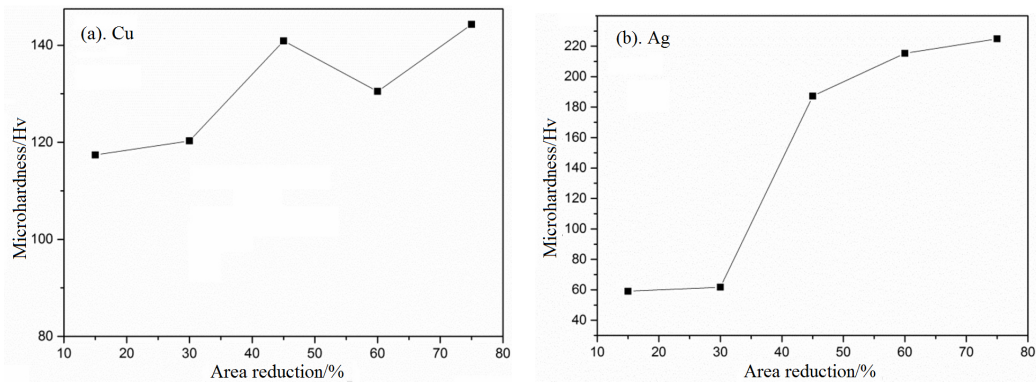


图 6 不同加工道次 Ag、Cu 复合细丝的硬度
Fig.6 Different area reduction of micro-hardness of Ag and Cu

图 6(a)为铜侧的硬度值，由图可以看出随着拉拔道次深入硬度值是呈增大的趋势，硬度由 118 增大到 148，硬度值增大说明可能产生了加工硬化。图(b)为银侧的硬度值，随着变形量增大银侧硬度值增加非常明显，跨度很大特别是由 30%到 45%这一道次硬度增大明显(硬度由 62 增至 190)，发生了很明显的塑性变形并产生了加工硬化现象，由两侧硬度值的变化可以推测银包覆层的塑形变形较为明显，而铜芯的变形较小并且主要是沿界面边界变形较大，内部中心变形较小。

2.4 退火温度对力学性能的影响

2.4.1 退火温度对显微硬度的影响

图 7 为界面附近区域银和铜在不同退火温度下的硬度。

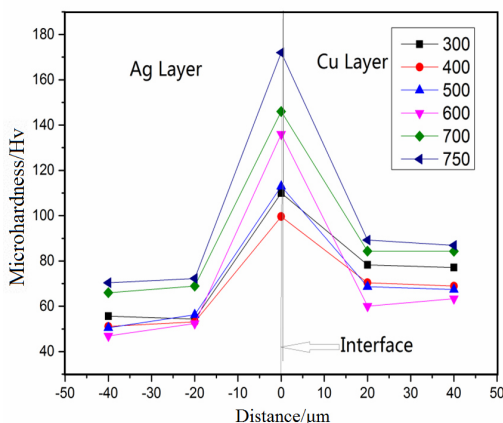


图 7 界面附近区域银和铜在不同退火温度下的硬度
Fig.7 Micro-hardness of Ag and Cu near interface of specimens vs annealed time

图 7 从银侧开始选取，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，材料还未开始回复与再结晶；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，可能是这是由于扩散处理时，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。

Ag/Cu 复合材料在较低温度退火时，扩散不充分，对界面硬度贡献不明显。而在 700 $^{\circ}\text{C}$ 以上扩散时，扩散使界面区域溶质固溶程度增加，导致界面硬度略有升高。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 700~750 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ，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。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。

2.4.2 退火温度对抗拉强度和延伸率的影响

图 8 为相同退火时间不同退火温度的 Ag/Cu 复合丝材力学性能曲线。从图 8 中可以看出，不同退火温度对材料的性能有较为明显的作用。退火温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 丝材的抗拉强度最大约为 380 MPa，而 600 $^{\circ}\text{C}$ 时抗拉强度最小约为 250 MPa。退火后材料的

抗拉强度介于 250~380 MPa 之间, 材料有较好的强度。退火后材料的延伸率增大的非常明显与之前未退火的丝材相比, 延伸率提升了近 20 倍左右, 不同退火温度延伸率介于 28%~52% 之间, 500℃ 时 Ag/Cu 的延伸率最大达到 52%。延伸率随着退火温度先升高后降低, 而抗拉强度随着退火温度增加展现出先减小后增大的趋势。

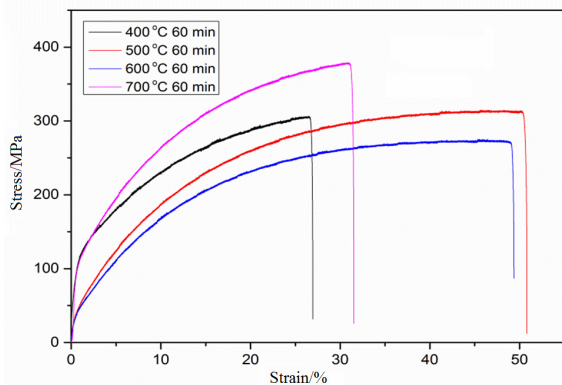


图 8 银包铜复合细丝拉伸曲线

Fig.8 Ag/Cu composite wires stress-strain curve

Ag/Cu 复合丝材退火过程, 影响其力学性能的因素很多。① 覆层与芯层退火软化后材料的组织发生了回复与再结晶现象, 材料加工中较大的加工硬化得以消除, 使其塑形提升, 主要表现为强度下降延伸率增大, 比较明显的是 500℃ 和 600℃ 情况; ② 界面的状态, 包括扩散层厚度的变化、界面的结合程度、界面的组成均有影响。Ag/Cu 界面不生成界面脆性相, 适当的界面厚度不但可以提高界面抗拉强度, 同时也可以增大延伸率, 如果界面过厚综合力学性能会降低; ③ 扩散作用的发生。由于扩散温度较高 700℃ 银包覆层和铜芯发生合金强化, 致使抗拉强度不断增大延伸率降低。不同退火条件起主要作用的机制不同。

3 结论

采用固/液浇注法制备了银包铜复合锭坯, 并经过拉拔加工后, 通过退火进行性能调控, 最后制备出力学性能较好的银包铜复合细丝, 分析了退火过程中力学性能的影响因素。拉伸实验结果表明: 随着变形量增加, Ag/Cu 复合细丝极限抗拉强度是呈增加的趋势, 而伸长率是随变形量增大而减小。多道次拉拔材料发生了加工硬化现象; SEM 断口分析

表明微孔聚集型断裂, 杯锥状断口有很多韧窝, 说明它是韧性断裂; 硬度的变化说明外层银塑性变形明显, 内层铜变形较弱。延伸率随着退火温度先升高后降低, 而抗拉强度随着退火温度增加展现出先减小后增大的趋势。

致谢: 王松、陈永泰、刘满门、李爱坤、朱刚、李再九、陈松等同事对本文亦有贡献。

参考文献:

- [1] 徐高磊, 张迎晖, 林木法, 邓江文. 铜铝复合材料的研究与应用[J]. 有色金属加工, 2008, 37(4): 6-8
- [2] Meng L, Zhou S, Yang F, et al. Microstructure and elemental distribution of multicrystal Ag/Cu interface in bimetallic strips with diffusion treatment [J]. Materials research bulletin, 2001, 36(9): 1729-1735.
- [3] Meng L, Zhou S, Yang F, et al. Diffusion annealing of copper - silver bimetallic strips at different temperatures [J]. Materials characterization, 2001, 47(3): 269-274.
- [4] Blucher J, Donranszky J, Narusarusawa U. Aluminium double composite structures reinforced with composite wires[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004(387): 867-872.
- [5] 戴雅康. 以铜包铝线为内导体的 CATV 同轴电缆的特性[J]. 广播与电视技术, 2000(3): 140-142.
- [6] 方晓英, 郭红. 热浸镀法生产的铜包铜线性能研究[J]. 热加工工艺, 2007, 35(22): 49-51.
- [7] 赵艳丽, 李安, 肖东娟, 等. 铜包铝母线生产设备的研究与设计[J]. 有色金属加工, 2008, 37(2): 50-51.
- [8] 沈黎. 铝-铜、钢-铝层状金属复合材料的界面反应研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002: 11-15.
- [9] Cave J. The mechanism of cold pressure welding by rolling [J]. J Inst Met, 1973, 101(7): 203-207.
- [10] Chaudhari G P, Acoff V. Cold roll bonding of multi-layered bi-metal laminate composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(10): 1667-1675.
- [11] Chen C Y, Hwang W S. Effect of annealing on the interfacial structure of aluminum-copper joints[J]. Materials Transactions, 2007, 48(7): 1938-1947.
- [12] Teare B, Webb J R. Skin effect in bimetallic conductors [J]. Electrical Engineering, 1943, 62(6): 297-302.
- [13] Sasaki T, Morris R, Thompson G, et al. Formation of ultra-fine copper grains in copper-clad aluminum wire[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(5): 488-491.

- [14] Sharma I, Chakraborty S, Majumdar S, et al. A study on preparation of copper-niobium composite by aluminothermic reduction of mixed oxides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2002, 336(1): 247-252.
- [15] Sheng L, Yang F, Xi T, et al. Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42(6): 1468-1473.
- [16] Steinlage G A, Bowman K J, Trumble K P. A comparison of three mechanical models for cold roll bonding metal laminates[J]. *Journal of adhesion science and technology*, 1996, 10(3): 199-229.
- [17] 谢建新. 材料加工技术的发展现状与展望[J]. *机械工程学报*, 2003, 39(9): 29-34.
- [18] 苏亚军, 刘新华, 吴永福, 等. 水平连铸直接复合成形铜包铝复合材料的组织与性能[J]. *特种铸造及有色合金*, 2011, 31(9): 785-790.
- [19] 吴云忠, 马永庆, 刘世永, 等. 包复焊接铜包铝线加工工艺与固相结合机理研究[J]. *焊接*, 2006(4): 40-42.
- [20] Acarer M, G Len B, Findik F. Investigation of explosive welding parameters and their effects on microhardness and shear strength[J]. *Materials & design*, 2003, 24(8): 659-664.
- [21] Akbari Mousavi S, Sartangi P F. Effect of post-weld heat treatment on the interface microstructure of explosively welded titanium - stainless steel composite[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 494(1): 329-336.
- [22] 赵世臣. 常用金属材料手册[M]. 冶金工业出版社, 1978: 45-47.
- [23] 钟群鹏, 赵子华, 张峥. 断口学的发展及微观断裂机理研究[J]. *机械强度*, 2005, 27(3): 358-370.