

银铜锡钎料箔材的多层复合制备及性能研究

王春琴, 许 昆*, 刘 毅, 武海军, 罗锡明, 张健康, 张文林

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用多层复合法经后续热处理工艺制备了银铜锡中温钎料箔材, 并对箔材的金相组织、熔化特性、力学性能、物相组成和钎焊性能进行分析表征。结果表明, 采用多层复合法制备的银铜锡钎料箔材较铸态合金脆性明显改善, 能够在室温下冷冲裁加工成特定尺寸的钎焊片; 层状结构方式对多层复合银铜锡箔材的层状组织连续性影响较大, 大变形轧制复合过程中会出现合金化、产生中间化合物, 并伴随晶粒拉长。所得银铜锡钎料在铜、镍基材上润湿性和铺展性良好, 钎焊铜、镍接头力学性能较好。

关键词: 金属材料; 中温钎料; 银铜锡; 多层复合; 性能

中图分类号: TG425 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0051-08

Preparation and Properties of Multi-layer Composite Foils of Silver-copper-tin Brazing Filler

WANG Chunqin, XU Kun*, LIU Yi, WU Haijun, LUO Ximing, ZHANG Jiangkang, ZHANG Wenlin

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

Abstract: The multilayering method and subsequent heat treatment process were used to prepare multi-layer composite foils of silver-copper-tin medium temperature brazing filler. The microstructures, melting characteristics, mechanical properties, phase composition and brazing properties of the prepared foils were tested. The results showed that the brittleness of the foils was obviously improved, as illustrated by the fact that they could be blanked into a shape of certain thickness and specific size at room temperature. The continuity of the lamellar structure was obviously influenced by the layered arrangement, and the metals were alloyed during the composite process of large deformation rolling, producing intermediate compounds, which is accompanied by the elongation of the grains. Consequently, the multi-layer silver-copper-tin brazing filler metal displayed excellent a wetting and spreading ability on copper and nickel substrates, endowing the resulting brazed copper and nickel joints with preferable mechanical properties.

Key words: metal materials; medium temperature brazing filler; silver-copper-tin; multi-layer; properties

随着现代科学技术的发展, 由金、银、铂、钯等贵金属及其合金制备而成的熔化温度在 400~600℃的贵金属中温钎料凭借优良的钎焊性能, 在各研究和生产领域广泛应用^[1]。这类钎料主要包括金基、金银基和银基钎料。其中金基钎料性能优异但成本较高。银基钎料导电性能、耐腐蚀性能和钎焊

性能良好且价格适中, 作为金基和金银基钎料的替代产品, 能够显著降低钎焊连接成本, 具有广阔的研究前景^[2-3]。常用银基钎料包括银铜二元合金钎料、银铜锡和银铜钼三元合金钎料、银铜钼锡四元合金钎料, 以及添加锌、镍、锆、钛等元素组成的多元合金钎料^[4]。在银基钎料中添加较高浓度的锡

收稿日期: 2017-12-25

第一作者: 王春琴, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属合金材料。E-mail: wcq@ipm.com.cn

*通讯作者: 许 昆, 男, 教授, 研究方向: 钎焊材料和工艺。E-mail: xukun@ipm.com.cn

或铜能够显著降低钎料熔点,但也会导致大量脆性中间相的产生,使钎料塑性变差,难以采用传统轧制、拉拔等方法加工^[5-8]。含锡量 20%(质量分数,下同)及以上的银铜锡合金钎料性能良好、成本适中但质地较脆,通常采用快速凝固方式加工制备^[9],或制作成焊膏或粘带钎料使用^[10]。现有研究表明,当银铜锡三元合金中锡含量大于 10%时合金无法拉制成丝,当锡含量大于 12%时合金加工困难,而当锡含量大于 15%时合金基本不具备加工性能^[11-12]。

本文采用多层复合法制备铜、锡含量均为 20%的银铜锡复合钎料箔材,研究该钎料的制备工艺和各项性能,探索含脆性相的贵金属中温钎料制备的新方法和新工艺。

1 实验

1.1 样品制备

采用纯度(质量分数)为 99.90%的轧制态纯银、纯铜、纯锡制备样品。将特定尺寸的银、铜和锡片材按一定排列方式叠层,通过轧制复合及扩散合金热处理制备银铜锡复合钎料箔材。因复合层数较多,轧制复合前应对 3 种金属片材进行表面清洁处理,并对银片和铜片进行 550℃/0.5 h 真空退火处理,制备过程中应保证复合界面清洁。由于纯银和纯铜^[13]的硬度、抗拉强度、屈服强度、延伸率较高,纯锡^[14]的硬度和拉伸性能较纯银和纯铜差异较大,且纯银的应变行为与速率有关系,在轧制复合时适宜采用较低轧制速率。

采用双辊轧机进行轧制复合。层状结构排列方式包括 AgSnAgCuAg、AgSnCuSnAg、AgSnCu 共 3 种。复合层数为 5~30 层,预复合压力为 40 MPa。首道次变形量为 35%~40%,总变形量为 95%~97%,轧制道次为 10~30。轧制复合后箔材厚度为 0.05~1 mm,轧制箔材经低温段和高温段扩散合金化热处理。采用 AgSnCuSnAg 层状结构方式制备 21 层银铜锡箔材的制备参数详见表 1。

表 1 多层复合制备银铜锡箔材参数

Tab.1 Preparative parameters of multi-layer silver-copper-tin brazing filler

成分	用量/g	质量分数/%	箔材厚度/mm	复合层数
Ag	19.09	59.53	0.20	6
Cu	6.39	19.93	0.10	5
Sn	6.59	20.55	0.05	10

为便于与多层复合银铜锡钎料箔材开展性能对比,采用电阻炉进行相同化学成分银铜锡合金铸锭,并将所得铸锭采用机械法进行破碎,制备熔铸法银铜锡合金钎料。

1.2 表征

观察箔材的外观,用化学法测定材料化学成分。

用 FIRM400 型全自动镶样机进行热镶嵌,研磨抛光后用银腐蚀液对表面进行腐蚀处理,去离子水清洗后使用洗耳球吹干。用 Olympus BX51M 型金相显微镜观察箔材横截面的金相显微组织。用日立 SPM-S3400N 型扫描电镜观察材料的显微组织,并使用设备附带的能谱仪分析微区成分。

用 Netzsch STA409 PG/PC 型差示扫描量热仪(DSC)分析钎料的熔化特性,样品质量为 20 mg,氩气气氛保护,参照物为 Al₂O₃,熔化温度范围为室温至 700℃,升温速率为 10 K/min。

用 Shimadzu XRD-6000 型 X 射线衍射仪(XRD)对材料进行物相分析。实验加速电压为 40 kV,电流为 30 mA,使用 Cu 靶 K_α 射线,扫描速率为 5°/min,扫描范围为 20°~90°。

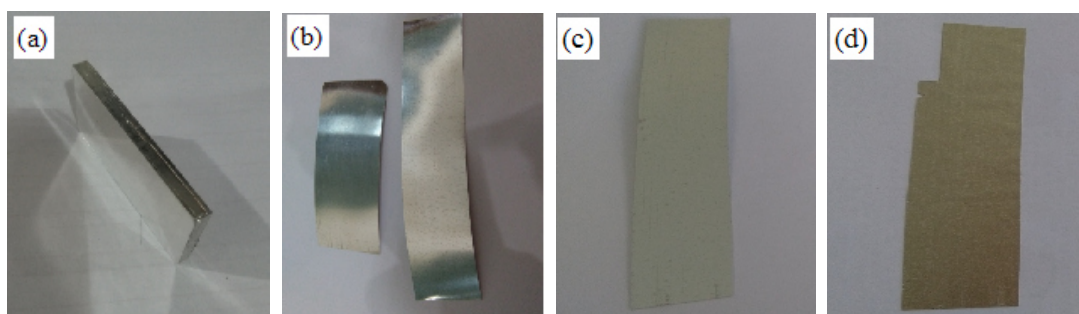
用 Shimadzu HMV-FA2 型全自动显微硬度计测试试样的维氏硬度。参照《GB/T228.1-2010 金属材料室温拉伸试验方法》制备样品,用 AG-X100KN 型万能力学试验机测试材料的抗拉强度。

用 QHL-550 型高真空钎焊炉进行钎焊搭接实验和润湿实验,升温速率 20℃/min,保温时间 3 min,钎焊温度 585℃。

2 结果与讨论

2.1 外观特性

图 1 为多层复合银铜锡钎料箔材外观特性图。由图 1(b)可知,轧制复合后的箔材表面光滑平整,具有金属光泽,无明显裂纹、凹坑、空洞等缺陷。采用多层复合法制备银铜锡箔材,轧制复合后箔材层间结合较好,韧塑性也较好,弯折成卷而不发生脆断和开裂。由图 1(c)和 1(d)可以看出,轧制箔材经扩散合金化热处理后表面仍然平整,韧塑性较好,能够实现室温下的手工剪切和冷冲裁加工,满足钎料箔材的加工要求。



(a). 多层坯料(Multi-layer ingot); (b). 轧制箔材(Cold rolled foil);

(c). 低温退火箔材(Low temperature annealed foil); (d). 高温退火箔材(High temperature annealed foil)

图 1 多层复合制备银铜锡箔材的外观 Fig.1 Appearance of the silver-copper-tin foils prepared by the multi-layering method

2.2 化学成分

表 2 为多层复合银铜锡钎料箔材的化学成分。根据表 2 测定结果,采用多层复合法制备的银铜锡钎料箔材化学成分符合设计要求。进一步的分析表明杂质含量也符合产品质量要求。

表 2 多层复合银铜锡钎料的化学成分

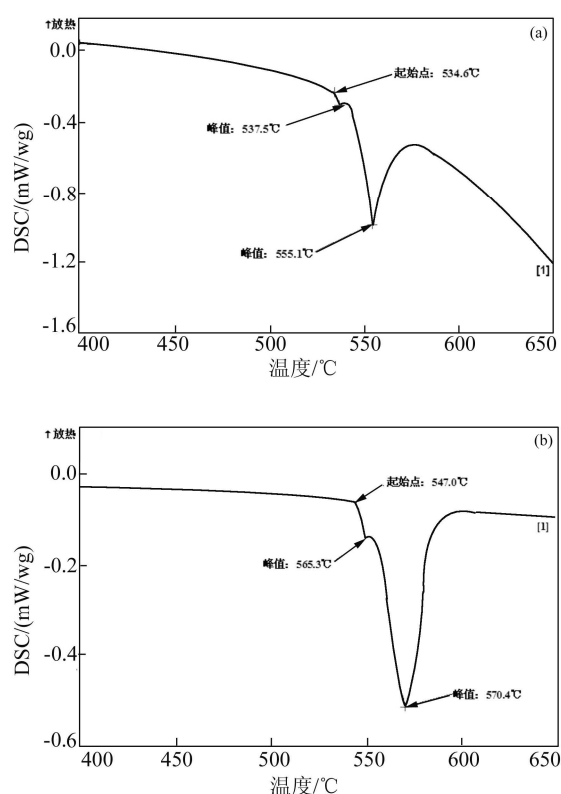
Tab.2 Chemical composition of the multi-layer silver-copper-tin

brazing filler	/%		
样品	$\omega(\text{Ag})$	$\omega(\text{Cu})$	$\omega(\text{Sn})$
多层坯料	59.53	19.93	20.55
轧制箔材	61.42	18.98	19.14
退火箔材	60.78	19.18	19.24

多层坯料的化学成分为设计成分,考虑到锡质地软、延性好,在大变形量轧制过程中受轧机轧制力作用容易被挤出,成分设计和配料时适当增加锡片的厚度,其中锡的含量偏高。经过轧制复合后,钎料箔材中锡含量明显降低,说明轧制过程中锡被挤出。此外,扩散合金化热处理后,退火箔材中银含量有所降低,铜和锡的含量有所升高。这是由于银的蒸汽压比铜和锡的高,经过长时间高真空扩散合金化热处理,银出现少量蒸发^[15-16]。

2.3 熔化特性

图 2 为银铜锡钎料箔材的 DSC 曲线。由图 2(a)可知,采用多层复合工艺制备的钎料箔材 DSC 曲线起始点温度为 534.6℃,存在 2 个明显的吸热峰(537.5℃和 555.1℃),表明箔材在 534.6℃发生液相转变,并在 537.5℃和 555.1℃存在物相转变,即箔材熔点为 534.6℃,熔程为 20.5℃。图 2(b)表明,熔铸法制备的银铜锡钎料合金的 DSC 曲线起始点温度为 547℃,也存在 2 个明显的吸热峰(565.3℃和



(a). 多层复合箔材(Multi-layer foil); (b). 熔铸法钎料合金(As cast ingot)

图 2 银铜锡钎料的 DSC 曲线

Fig.2 The DSC curve of the silver-copper-tin brazing filler

570.4℃),可知合金熔点为 547℃,熔程为 23.4℃^[17]。与熔铸法相比,多层复合方法制备的钎料箔材熔化温度降低 12.4℃,熔程缩短 2.9℃,表明采用多层复合法制备的钎料箔材熔点降低、熔程缩短。

2.4 力学性能

表 3 为银、铜、锡及多层复合银铜锡箔材的维氏硬度和抗拉强度。

表 3 银、铜、锡及箔材维氏硬度(HV)和抗拉强度(σ_b)

Tab.3 Vickers hardness and tensile strength of silver, copper, tin and the multi-layer silver-copper-tin foil

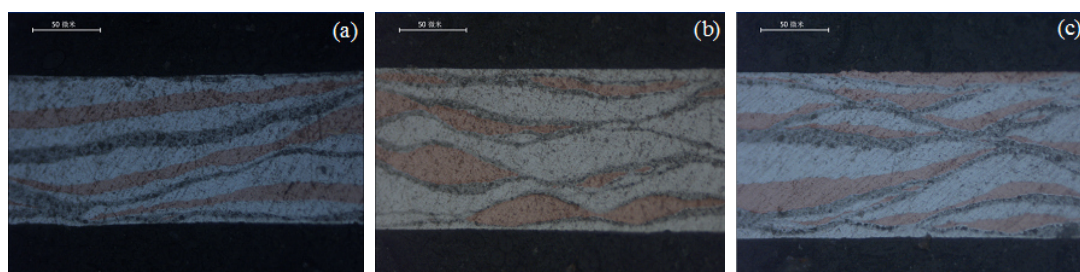
样品	$HV_{0.05}$	σ_b/MPa
Ag	68.6	182.2
Cu	150.3	240.8
Sn	18.2	12.5
SnAg3.5	15.1	9.4
轧制箔材	28.3	62.4
扩散处理箔材	45.9	146.1

由表 3 可知,金属材料中铜的硬度远高于银和锡的硬度,3 种材料硬度值差异较大,且对金属材料

料的退火会显著影响其硬度^[18]。抗拉强度方面,铜的抗拉强度最好,其次是银,而锡较前 2 种材料其物理性能差异最大^[19]。此外,轧制复合后箔材的硬度值和抗拉强度值急剧降低,这是因为大变形量的轧制加工导致晶粒沿轧制方向拉长呈纤维状,以及金属复层中出现轧制织构^[20]。采用扩散合金化热处理后银铜锡钎料箔材的硬度值和抗拉强度值均有所升高,说明通过长时间扩散合金化热处理,箔材中发生扩散和相关物相转变,其组织均匀性更好。

2.5 金相显微组织

图 3 为采用前述 3 种层状结构排列方式制备的多层复合银铜锡轧制箔材的金相显微组织(轧制复合后箔材厚度均为 0.1 mm)。



(a). AgSnAgCuAg; (b). AgSnCuSnAg; (c). AgSnCu

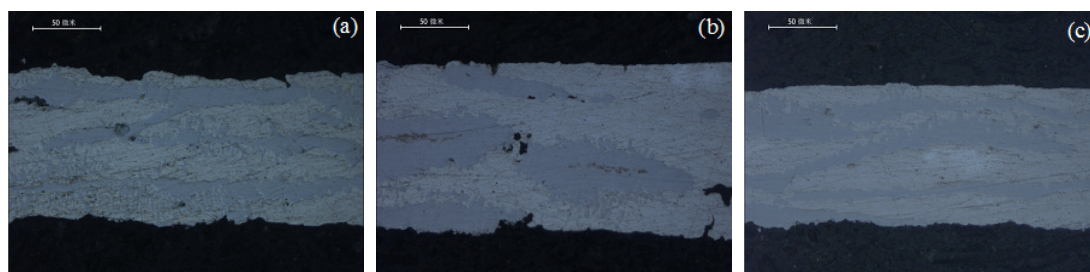
图 3 采用不同排列方式制备的多层复合银铜锡轧制箔材的金相显微组织

Fig.3 Metallographic microstructure of the multi-layer silver-copper-tin rolled foils prepared by using different arrangement ways

由图 3 可以看出,采用 AgSnAgCuAg 层状结构方式制备的轧制箔材层状结构较为完整,层状组织连续性较好。说明 3 种纯金属箔材在轧制复合过程中协同变形情况较好。采用其他 3 种层状结构制备的银铜锡轧制箔材均存在银、铜堆积的现象,只有锡层较为连续。这是因为轧制复合会导致纯银和纯

铜受力产生硬度和强度升高,对轧制复合造成不利影响^[21]。

图 4 为采用不同复层结构方式制备的多层复合银铜锡轧制箔材经 500℃扩散合金化处理 24 h 后的显微组织。



(a). AgSnAgCuAg; (b). AgSnCuSnAg; (c). AgSnCu

图 4 不同复层结构方式制备的多层复合银铜锡箔材扩散合金化显微组织

Fig.4 Microstructure of the multi-layer silver-copper-tin annealed foils prepared by using arrangement ways

由图 4 可知,经 500℃扩散合金化处理 24 h 后,多层复合银铜锡箔材均由 3 种衬度的区域组成,

EDS 能谱分析结果显示这 3 种衬度区域对应的物相分别为(Ag)、(Ag₅Sn)和(Cu₃Sn)^[22]。与多层复合

Au-20Sn 扩散合金化箔材显微组织对比可知, 多层复合 Ag-20Cu-20Sn 扩散合金化箔材复层结构连续性较差, 存在明显的物相聚集区域。

2.6 物相分析

图 5 为采用多层复合法制备的银铜锡箔材的 XRD 图谱。

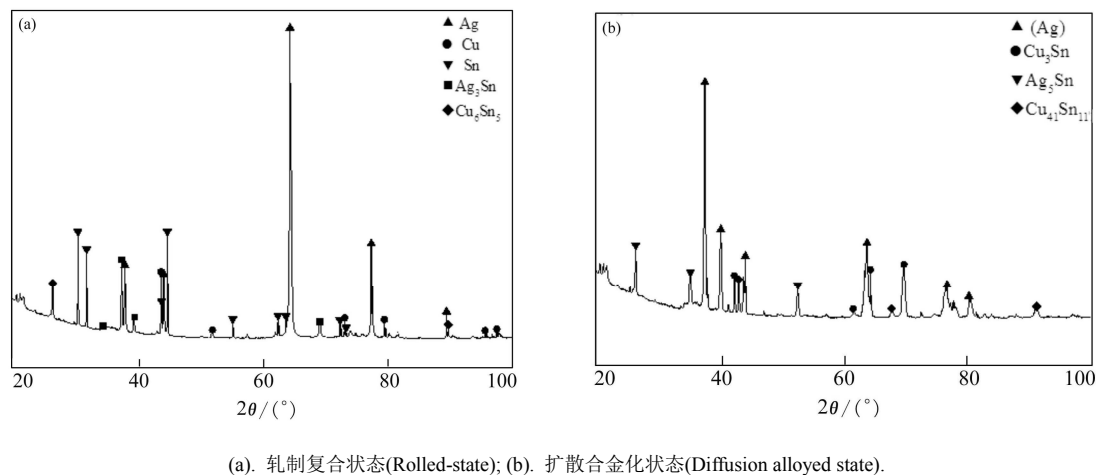


图 5 多层复合银铜锡箔材的 XRD 图谱 Fig.5 X-ray diffraction pattern of the multi-layer silver-copper-tin foil

图 5(a)表明, 轧制复合后的箔材主要由纯金属层组成, 轧制时由于变形很大, 导致纯金属层有所扩散, 因此图谱中显示存在 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 合金相^[23-24]。由图 5(b)可知, 箔材经扩散合金化热处理后, 纯金属层发生扩散、消失, 形成由(Ag)相、 Cu_3Sn 相、 Ag_5Sn 相、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相构成的钎料箔材, 这些合金相的存在导致钎料箔材呈现一定的脆性。此外, 轧制复合箔材和扩散合金化箔材的 XRD 图谱中均出现有规律的峰偏移, 说明轧制复合过程中导致晶

粒拉长和晶格常数发生改变。根据银铜锡三元相图, 轧制复合箔材中存在 Cu_6Sn_5 相, 扩散合金化热处理后的箔材中存在 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 相, 均为中间化合物相, 是导致多层复合制备的箔材仍有一定脆性的主要原因^[25]。

2.7 组织形貌和微区成分

图 6 为多层复合银铜锡扩散合金化箔材的显微组织形貌。

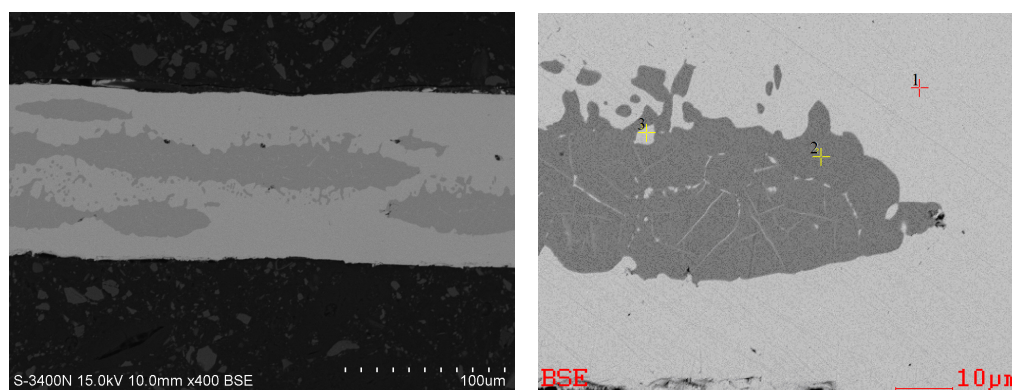


图 6 多层复合银铜锡钎料箔材的显微组织形貌

Fig.6 Metallographic microstructure of the multi-layer silver-copper-tin foils in the annealed state

由图 6 可以看出, 多层复合银铜锡扩散合金化箔材层状结构不明显, 微观形貌由深色和浅色两相衬度区域构成。用 EDS 能谱对相关区域进行微区成

分分析, 表明轧制态箔材中的纯金属层扩散、消失, 箔材经过扩散合金化处理后出现明显的扩散纹理。

采用 EDS 能谱对多层复合银铜锡扩散合金化

箔材不同衬度区域分析, 结果列于表 4。

表 4 多层复合银铜锡扩散合金化箔材显微组织对应 EDS 能谱分析结果

Tab.4 EDS results corresponding to the multi-layer silver-copper-tin annealed-state foils

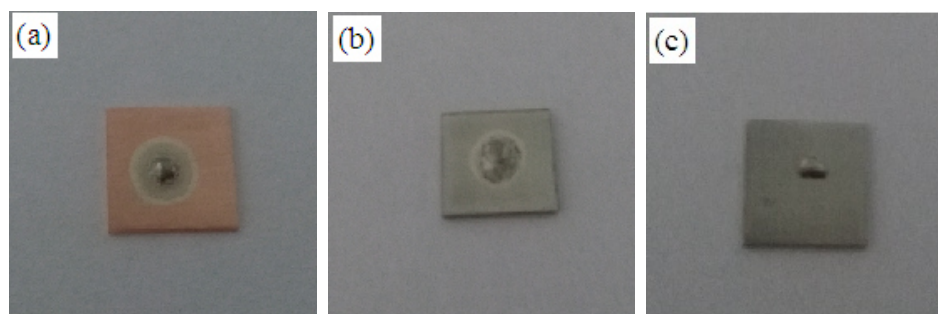
序号	原子百分比(x)/%			物相
	Ag	Cu	Sn	
1	84.87	9.15	5.98	(Ag)
2	2.55	73.48	23.97	(Cu ₃ Sn)
3	78.27	7.47	14.27	(Ag ₅ Sn)

由表 4 可知, 1 位置所示浅色区域为(Ag), 2 位置所示深色衬度区域为(Cu₃Sn), 3 位置所示浅色

衬度区域为(Ag₅Sn)。SEM 组织形貌和 EDS 能谱分析未发现(Cu₄₁Sn₁₁), 可能该物相含量较少的原因。EDS 能谱分析结果和显微组织形貌与 XRD 衍射图谱分析结果基本一致, 证实经扩散合金化处理后多层复合银铜锡箔材基本物相组成包括(Ag)、(Cu₃Sn)、(Ag₅Sn)。

2.8 钎焊性能

钎焊过程中, 要求熔融钎料在基材上具有良好的润湿性和铺展性, 以便获得性能良好的焊接接头, 因此针对该成分银铜锡钎料在铜、镍、高温合金基材上开展润湿性和铺展性, 结果如图 7 所示。从该图可以看出, 钎料在铜基材上润湿性和铺展性较好, 在镍基材上润湿性较好但铺展性稍差, 在高温合金基材上润湿性和铺展性均较差。



(a). 铜(Copper); (b). 镍(Nickel); (c). 高温合金(Superalloy)

图 7 银铜锡钎料在不同基材上的润湿铺展情况

Fig.7 The wetting and spreading ability of silver-copper-tin brazing filler on different substrates

采用 Cu-Cu、Ni-Ni、Cu-Ni 作为基材对多层复合钎料进行搭接实验, 并测试接头抗拉强度。表 5 为所得搭接接头抗拉强度值。由表 5 可以看出, Cu-Cu 钎焊接头抗拉强度值最高, 其次为 Ni-Ni 和 Cu-Ni 钎焊接头, 所得钎焊接头力学性能较好。

表 5 多层复合钎料钎焊搭接接头的抗拉强度

Tab.5 Tensile strength of brazing joints connected by the multi-layer silver-copper-tin brazing filler

样品	Cu-Cu	Ni-Ni	Cu-Ni
σ_b/MPa	837.24	497.80	287.79

3 结论

1) 采用多层复合法制备的银铜锡钎料箔材脆性明显改善, 能够在室温下冷冲裁加工成特定尺寸的钎焊片。轧制复合过程中, 层状结构排列方式对

轧制复合效果有决定性影响, 采用 AgSnAgCuAg 层状结构方式制备的轧制箔材层状结构完整, 层状组织连续性较好。

2) 银、铜、锡金属层在大变形轧制复合时会出现合金化现象, 并出现晶粒拉长现象, 表现为 XRD 图谱中峰的规律偏移。轧制箔材中存在(Cu₆Sn₅)相, 扩散合金化处理后的箔材中存在(Cu₄₁Sn₁₁)相, 表现为箔材能够满足室温冷冲裁加工要求但也存在一定脆性。

3) 通过扩散合金化处理能够得到组织均匀的钎料箔材, 熔化起始温度为 554.70℃, 熔程为 15.90℃, 在铜、镍基材上润湿性和铺展性良好, 钎焊铜、镍接头力学性能较好。

参考文献:

- [1] 胡昌义, 刘时杰. 贵金属新材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015: 298.

- HU C Y, LIU S J. New materials of precious metals[M]. Changsha: Central South University Press, 2015: 298.
- [2] 陈登权, 李伟, 罗锡明, 等. 电子工业用金基和银基中温钎料的研究进展[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 65.
- CHEN D Q, LI W, LUO X M, et al. Research progress of Au-base and Ag-base medium temperature solder for electronic industry [J]. Precious metals, 2009, 30(3): 65.
- [3] 石磊, 周飞, 崔良, 等. 真空电子器件用新型银基钎料的研究[J]. 浙江冶金, 2017, 5(2): 19-21.
- SHI L, ZHOU F, CUI L, et al. Research on new type Ag-based filler metal for vacuum electronic devices[J]. Journal of Zhejiang metallurgy, 2017, 5(2): 19-21.
- [4] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008: 371-374.
- ZHANG Q Y, ZHUANG H S. Brazing and soldering manual [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2008: 371-374.
- [5] 刘泽光, 王文祥, 唐敏, 等. Ag-Cu-In-Sn 系低熔点钎料[J]. 贵金属, 1991, 12(3): 17-19.
- LIU Z G, WANG W X, TANG M, et al. Low melting point solder of Ag-Cu-In-Sn system [J]. Precious metals, 1991, 12(3): 17-19.
- [6] SCHAEFER R J, LEWIS D J. Directional solidification in a AgCuSn eutectic alloy[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2005, 36(10): 2775-2783.
- [7] 石磊, 崔良, 周飞, 等. Sn 对电真空 Ag-Cu 钎料组织和性能的影响[J]. 材料工程, 2016, 44(10): 54-59.
- SHI L, CUI L, ZHOU F, et al. Effect of Sn on microstructure and properties of electrical vacuum Ag-Cu solder[J]. Journal of materials engineering, 2016, 44(10): 54-59.
- [8] 蔡正旭, 齐岳峰, 张国清, 等. Sn 含量对 Ag-Cu-In 合金钎料加工及钎焊性能的影响[J]. 焊接, 2017(4): 29-32.
- CAI Z X, QI Y F, ZHANG G Q, et al. Effect of Sn content on the processing and brazing properties of Ag-Cu-In alloy brazing filler metal [J]. Welding & Joining, 2017(4): 29-32.
- [9] 张利广, 许昆, 刘毅, 等. 快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料薄带性能与钎焊界面特征[J]. 贵金属, 2016, 45(2): 421-425.
- ZHANG L G, XU K, LIU Y, et al. Properties of rapidly solidified Ag-Cu-Ge brazing strip and characteristics of brazing interface[J]. Precious metals, 2016, 45(2): 421-425.
- [10] 张海龙, 许昆, 王春琴, 等. 脆性 AgCuSn 带状钎料制备与性能研究[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 35-41.
- ZHANG H L, XU K, WANG C Q, et al. Study on the preparation and properties of brittle AgCuSn banded solder [J]. Precious metals, 2017, 38(2): 35-41.
- [11] 张利广, 许昆, 赵明, 等. 电子工业用贵金属中低温脆性钎料研究进展[J]. 贵金属, 2014, 35(3): 71-78.
- ZHANG L G, XU K, ZHAO M, et al. Research progress of low temperature brittle solder in precious metals for electronic industry[J]. Precious metals, 2014, 35(3): 71-78.
- [12] 柳砚, 徐锦锋, 翟秋亚, 等. 低蒸汽压中温钎料研究进展[J]. 铸造技术, 2011, 32(10): 1435-1437.
- LIU Y, XU J F, ZHAI Q Y, et al. Research progress of low vapor pressure medium temperature solder[J]. Foundry technology, 2011, 32(10): 1435-1437.
- [13] 张继东, 李才巨, 朱心昆, 等. 大塑性变形对纯铜力学性能的影响[J]. 云南冶金, 2007, 36(1): 56-58.
- ZHANG J D, LI C J, ZHU X K, et al. The effect of sever plastic deformation on mechanical properties of pure copper [J]. Journal of Yunnan metallurgy, 2007, 36(1): 56-58.
- [14] 王小京, 朱宇杰, 周慧玲, 等. 纯锡的速率相关性变形行为[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(12): 37-40.
- WANG X J, ZHU Y J, ZHOU H L, et al. Effect of large plastic deformation on mechanical properties of pure copper[J]. Electronic components & materials, 2014, 33(12): 37-40.
- [15] 邓忠民. 贵金属的蒸汽压[J]. 稀有金属材料与工程, 1985(3): 28-30.
- DENG Z M. Vapor pressure of precious metals[J]. Rare metal materials and engineering, 1985(3): 28-30.
- [16] 戴永年, 夏丹葵, 陈燕, 等. 金属在真空中的挥发性[J]. 昆明工学院学报, 1994, 19(6): 26-32.
- DAI Y N, XIA D K, CHEN Y, et al. The volatility of metal in a vacuum [J]. Journal of Kunming Institute of Technology, 1994, 19(6): 26-32.
- [17] KUMAR K C H, KUBASCHEWSKI O. Ag-Cu-Sn (Silver-Copper-Tin)[M]//EFFENBERG G, ILYENKO S. Non-ferrous metal systems: Part 3. Stuttgart, Germany: 10 Materials Science International Services GmbH, 2007: 47-62.
- [18] 马小龙, 赵涛, 余建军, 等. 加工率及退火温度对纯 Ag 硬度的影响[J]. 热加工工艺, 2015, 44(24): 204-207.
- MA X L, ZHAO T, YU J J, et al. Effect of processing rate and annealing temperature on the hardness of pure Ag[J].

- Hot working technology, 2015, 44(24): 204-207.
- [19] 赵小艳, 赵麦群, 白艳霞, 等. Sn-Ag-Cu 系无铅焊锡的力学性能和实用性能[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(10): 30-32.
- ZHAO X Y, ZHAO M Q, BAI Y X, et al. Mechanical properties and practical properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder[J]. Electronic components & materials, 2006, 25(10): 30-32.
- [20] 王雷, 李凡, 蒋建清, 等. 冷轧纯铜微观组织及织构演变特征[J]. 理化检验-物理分册, 2008, 44(8): 406-407.
- WANG L, LI F, JIANG J Q, et al. Characteristics of microstructure and texture evolution of cold rolled pure copper[J]. Physical testing and chemical analysis part A: Physical testing, 2008, 44(8): 406-407.
- [21] 庄丽敏, 赵永好, 梁宁宁, 等. 累积叠轧制备超细晶纯铜多层板的组织和性能[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(5): 651-656.
- ZHANG L M, ZHAO Y H, LIANG N N, et al. Microstructure and properties of ultrafine crystal pure copper multi-laminates prepared by cumulative rolling[J]. Journal of materials science and engineering, 2015, 33(5): 651-656.
- [22] 赵明, 许昆, 张海龙, 等. D-KH 法制备 AgCuSn 合金钎料的性能研究[J]. 贵金属, 2016, 37(3): 12-13.
- ZHAO M, XU K, ZHANG H L, et al. Properties research of AgCuSn alloy solder prepared by D-KH method [J]. Precious metals, 2016, 37(3): 12-13.
- [23] LI J F, AGYAKWA P A, JOHNSON C M. Kinetics of Ag₃Sn growth in Ag-Sn-Ag system during transient liquid phase brazing filler soldering process[J]. Acta materialia, 2010, 58(9): 3429-3443.
- [24] TAKENAKA T, KANO S, KAJIHARA M, et al. Growth behavior of compound layers in Sn/Cu/Sn diffusion couples during annealing at 433-473 K[J]. Materials science and engineering: A, 2005, 396(1): 115-123.
- [25] 何纯孝, 李关芳. 贵金属合金相图及化合物结构参数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 269.
- HE C X, LI G F. Phase diagrams of precious metals and structural parameters of compounds[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010: 269.

【上接第 50 页】

- [4] 程永彪, 文书明, 吴文丽. 浸出渣银浮选工艺试验研究[J]. 云南冶金, 2010, 39(5):12-21.
- CHENG Y B, WEN S M, WU W L. Experimental study on silver flotation process of leaching residue[J]. Yunnan metallurgy, 2010, 39(5): 12-21.
- [5] 叶富兴, 宋宝旭, 胡真, 等. 硫化铅锌矿中共伴生银的强化综合回收技术研究现状和发展概况[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(S1): 15-18.
- YE F X, SONG B X, HU Z, et al. Research status and development of enhanced comprehensive recovery technology for silver associated with lead zinc sulfide ore[J]. Nonferrous metals (mineral processing section), 2013(S1): 15-18.
- [6] REYES M, PATIÑO F, ESCUDERO R, et al. Kinetics and hydrodynamics of silver ion flotation[J]. Journal of the Mexican Chemical Society, 2012, 56(4): 408-416.
- [7] 王成行, 叶富兴, 童雄, 等. 云南某富银硫化铅锌矿中伴生银的综合回收研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(4): 67-69.
- WANG C H, YE F X, TONG X, et al. Comprehensive recovery of associated silver from some silver-rich lead-zinc sulfide ore in Yunnan[J]. Mining & metallurgical engineering, 2013, 33(4): 67-69.
- [8] BRUCKARD W J, SPARROW G J, WOODCOCK J T. Gold and silver extraction from Hellyer lead-zinc flotation middlings using pressure oxidation and thiourea leaching[J]. Hydrometallurgy, 1993, 33(1/2): 17-41.
- [9] 邹坚坚, 胡真, 王晨亮. 选冶联合流程回收云南某硫精矿中铋和银[J]. 金属矿山, 2017(04): 72-76.
- ZOU J J, HU Z, WANG C L. Recovery of bismuth and silver from a sulphur concentrate in Yunnan province by mineral processing and metallurgy combination process[J]. Metal mine, 2017(04): 72-76.
- [10] SOSA-BLANCO C, HODOUIN D, BAZIN C, et al. Integrated simulation of grinding and flotation application to a lead-silver ore[J]. Minerals engineering, 1999, 12(8): 949-967.