

无模拉拔工艺参数对 Ag-28Cu-8Sn 合金组织及性能的影响

方继恒, 谢 明*, 陈永泰, 胡洁琼, 杨有才, 张吉明, 王 松, 马宏伟
(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: 采用连续铸造技术制备 Ag-28Cu-8Sn 合金棒材, 通过无模拉拔工艺将合金棒材拉拔至目标丝径, 分别探究加热温度和拉拔速度两种工艺参数对 Ag-28Cu-8Sn 合金组织、导电率、硬度、强度和延伸率性能的影响。结果表明, 在相同拉拔速度和断面收缩率下, “吞并长大”现象导致横纵截面黑白两相的平均尺寸随着温度的增加而逐渐变大, 同时导电率和延伸率随之增加, 而强度和硬度减小; 相同加热温度下, 横纵截面合金相尺寸随着拉拔速度的升高而逐渐减小, 硬度和强度随之增加, 而延伸率和导电率随之减小。

关键词: 金属材料; 难加工; 无模拉拔; 组织形貌; 性能

中图分类号: TB311, TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0001-07

Effect of Process Parameters for Dieless Drawing on Microstructure and Properties of Ag-28Cu-8Sn Alloy

FANG Jiheng, XIE Ming*, CHEN Yongtai, HU Jieqiong,

YANG Youcai, ZHANG Jiming, WANG Song, MA Hongwei

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metal,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Ag-28Cu-8Sn alloy is a widely used brittle silver-based brazing filler metal. The wire of brazing filler metal prepared by continuous casting process and dieless drawing technology. The effects of two kinds of dieless drawing process parameters, heating temperature and drawing speed, on the microstructure, electrical conductivity, hardness, strength and elongation properties of Ag-28Cu-8Sn alloy were investigated. The results show that under the same drawing speed and reduction of the section, the phenomenon of “swallowing and growing up” causes the average size of the black and white phases of the horizontal and vertical sections to gradually increase with the increase of temperature, as well as the electrical conductivity and elongation accordingly, but the strength and hardness are reduced. Furthermore, based on the same heating temperature, the alloy phase size of the transverse and longitudinal sections gradually decreases with the increase of the drawing speed, and the hardness and strength increase, while the elongation and electrical conductivity decrease.

Key words: metal materials; difficult processing; dieless drawing; microstructure; properties

Ag-28Cu-8Sn 合金(质量百分数, 下同)作为一种新型硬钎料, 具有蒸气压低、熔点适中、焊接接头强度高优异性能^[1-2], 对铜、镍、钢及可伐合金均具有优良的润湿性, 广泛应用于电真空器件、真

收稿日期: 2018-10-10

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305700)、国家自然科学基金项目(U1602275, U1602271, 51707087); 云南省重大科技专项(2018ZE011, 2018ZE012, 2018ZE022, 2018ZE026)、云南省应用基础研究计划项目(2018FB088, 2017FB144)。

第一作者: 方继恒, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 稀贵金属合金材料。E-mail: fangjiheng@ipm.com.cn

*通讯作者: 谢 明, 男, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属材料。E-mail: gqq@ipm.com.cn

空腔体、钛与不锈钢零构件钎焊中^[3-4]。锡的熔点为 231.9℃,添加至 Ag-28Cu 合金中能降低固液相线温度、改善钎料润湿性及填缝能力,锡的质量分数 ≤5% 时可以细化合金组织,提高钎焊接头强度,过量易生成脆性中间化合物,加工性能恶化^[5-7], Ag-28Cu-8Sn 为典型的中温银基脆性钎料,其加工性能差且极易氧化。传统的冷拉拔制备丝材钎料时,其工艺过程复杂繁琐,冷变形加工硬化严重、生产效率低、材料浪费严重、成材率低,存在着由于拉拔变形率低导致拉拔道次多、模具寿命短、断丝频率高和能耗大等诸多问题^[8-9]。

国内外学者对电子工业用难加工中低温银基钎料制备工艺进行了大量理论与实验研究。赵明等^[10]采用叠轧复合-扩散合金化工艺对 Ag-22.4Cu-20Sn 脆性钎料的成型问题进行了深入的研究,通过实验制得 0.8~0.15 mm 系列厚度的合金箔带材,结果表明合金箔带材各方面性能基本达到甚至超过同成分熔铸法制备钎料的性能要求。张慧等^[11]对 Ag-Cu-In-Sn 钎料合金采用强制大变形热挤压工艺和快速凝固工艺均可以制得 0.1 mm 以下的薄带,与挤压开坯法相比,快速凝固法制备的合金钎料物相组成相对简单,氧化物含量少,加工性能好,合金成材率更高,而且工艺相对简单,更有利于批量生产。瑞士联邦材料科学与技术实验室^[12]采用磁控溅射方法制备了一种银基纳米多层膜,钎料层是厚度为 2~20 nm 的 Ag-40Cu 共晶,用碳作为扩散阻隔层,该钎料真空钎焊温度降低,并能在钢基体上实现良好润湿,但是填缝性能不好,有待进一步优化。

相较常规拉拔而言,无模拉拔具有一些显著的优点^[13-14]:热加工、无摩擦,能用于高强度及高摩擦材料成形;加工时拉拔力小;单一道次断面收缩

率大;发生动态回复和动态再结晶提高拉拔极限;设备规模小,灵活性高,易实现自动控制等。而连续铸锭与通常的铸锭工艺相比,具有提高铸坯质量、增加金属实收率、便于实现机械自动化等优点^[16-18]。

本文作者此前的研究工作重点分析对比了冷拉拔和无模拉拔制备工艺下合金钎料的微观组织及性能^[15],所以本工作重点探究无模拉拔工艺参数对合金组织和性能的影响。致力于探索一种脆性银基钎料先进制备工艺,解决传统拉拔过程中难以克服的缺陷。

1 实验

采用连续铸造工艺制备出 $\Phi 8$ mm 的 Ag-28Cu-8Sn 合金棒材,进行 $400^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 真空退火处理,消除连铸制备时的残余内应力和加工硬化,将合金棒材在无模拉拔设备上拉拔,改变加热区温度 ($300\sim 500^{\circ}\text{C}$) 和拉拔速度 ($0.7\sim 0.9\text{ mm/s}$) 来探究无模拉拔工艺参数对组织和性能的影响。目标丝径为 $\Phi 2$ mm,中间不进行退火处理,并保持每次拉拔的方向不变。根据真应变公式^[19]:

$$\eta = \ln(A_0/A_1) \quad (1)$$

其中 A_0 , A_1 分别为变形前后的横截面积,则 $\Phi 2$ mm 截面尺寸对应真应变: $\eta = 2.77$ 。

无模拉拔设备为北京科技大学研制的智能化连续式无模拉拔成形原理型实验设备^[20],工作原理如图 1 所示,实验参数为:加热区温度 300、400 和 500°C ,进料速度 0.5 mm/s,拉拔速度 0.7、0.8 和 0.9 mm/s,冷热源距离 15 mm,加热宽度 5 mm,冷却水流量 64 L/h。

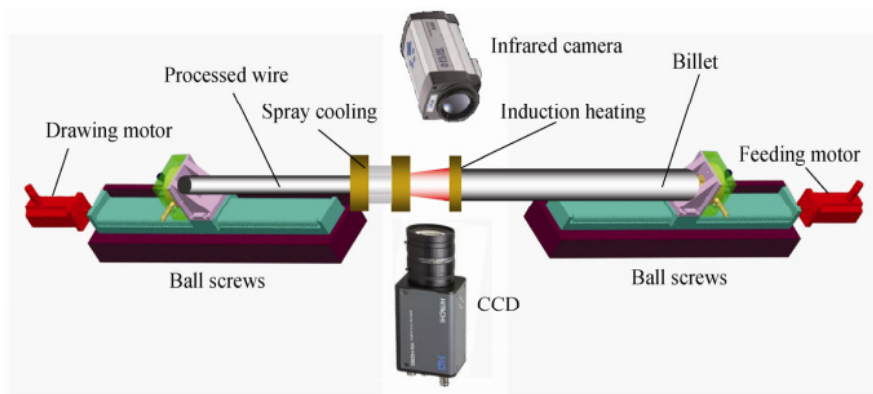


图 1 无模拉拔的工作原理图

Fig.1 Schematic diagram of continuous dieless drawing process^[20]

合金物相用 D/max-RC 型 X 射线衍射仪(XRD)获得。用 S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM)观察合金组织形貌, 金相腐蚀液为 15 mL 双氧水+50 mL 氨水。试样经砂纸打磨、抛光后在 HXS-1000A 型显微维氏硬度仪上测定硬度。拉拔丝材加工成标距为 100 mm 拉伸标准样, 在 AG-X100kN 型万能电子试验机上测定抗拉强度和延伸率。采用 ZY9987 型数字微欧计测量电阻, 根据下式计算导电率^[21]:

$$\sigma = 17.24 L / (S \times R) \quad (2)$$

其中, σ 为导电率, %IACS; L 为被测试样的有效长度, mm; R 为被测试样的电阻值, $\mu\Omega$; S 为被测试样的平均横截面积, mm^2 。

2 结果与讨论

2.1 Ag-28Cu-8Sn 合金的物相

根据 Ag-Cu 二元合金相图可知, Ag-Cu 相图为典型的共晶相图, 存在以银为溶剂的固溶体(富银 α 相)和以铜为溶剂的固溶体(富铜 β 相), 同时还有共晶(Ag+Cu)结构($\alpha+\beta$ 相)。Ag-Cu-Sn 三元合金相图如图 2 所示。

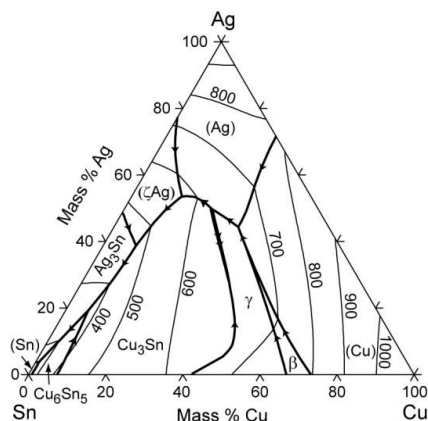


图 2 Ag-Cu-Sn 三元合金相图

Fig.2 The phase diagram of the Ag-Cu-Sn ternary system

由图 2 可见少量的锡存在于固态银和固态铜中, 且锡在银和铜中主要以中间化合物的形式存在。通过 XRD 进一步分析 Ag-28Cu-8Sn 合金中物相存在形式所得 XRD 衍射图谱如图 3 所示。

图 3 中衍射峰和物相较多, 经 XRD 衍射分析软件 X'pert High Score Plus 2.0 物相检索得: Ag-28Cu-8Sn 合金主要由面心立方结构的富银 α -相和复杂结构的富铜 β -相构成, 此外按物相存在的可能性大小排列, 合金中还含有 $\text{Ag}_{6.7}\text{Sn}$ 、 $\text{Cu}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 、

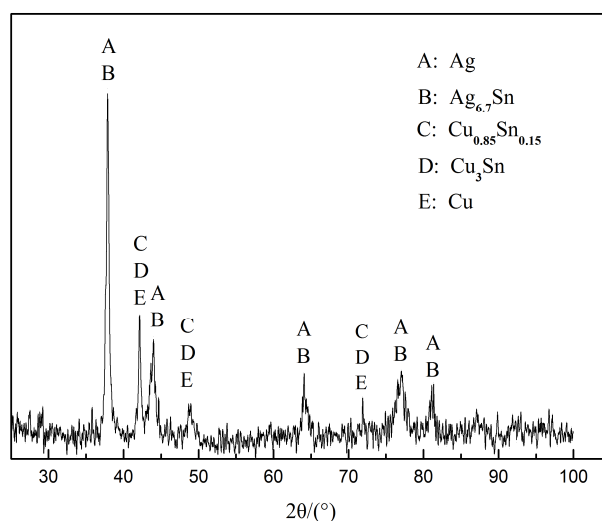


图 3 Ag-28Cu-8Sn 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Ag-28Cu-8Sn alloy

Cu_3Sn 以及其他中间化合物。其中, 富银 α -相为塑性相, 而富铜 β -相、 $\text{Ag}_{6.7}\text{Sn}$ 、 $\text{Cu}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 、 Cu_3Sn 以及其他中间化合物等为脆性相。元素锡的含量对富铜 β -相和其他中间化合物的数量有直接影响, 当合金中锡的质量分数低于 5% 时, 元素锡有利于细化合金结构并且提高焊点焊接强度, 但是过量的锡使中间化合物的数量大量增加, 这些脆性相恶化了合金的加工性能。传统冷拉拔在加工这些脆性材料时常出现断丝、裂纹和需反复退火等加工缺陷, 因此此次工作引入无模拉拔技术来克服脆性材料在冷拉拔工艺所面临的加工缺陷。

为了进一步探究锡在 Ag-28Cu-8Sn 中的存在形式, 对样品成分偏析部分(图 4)进行能谱(EDS)分析(标注 1 和 2 的点))结果如表 1 所列, 元素面分布扫描如图 5 所示。

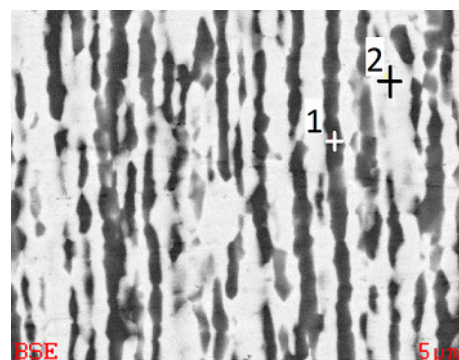
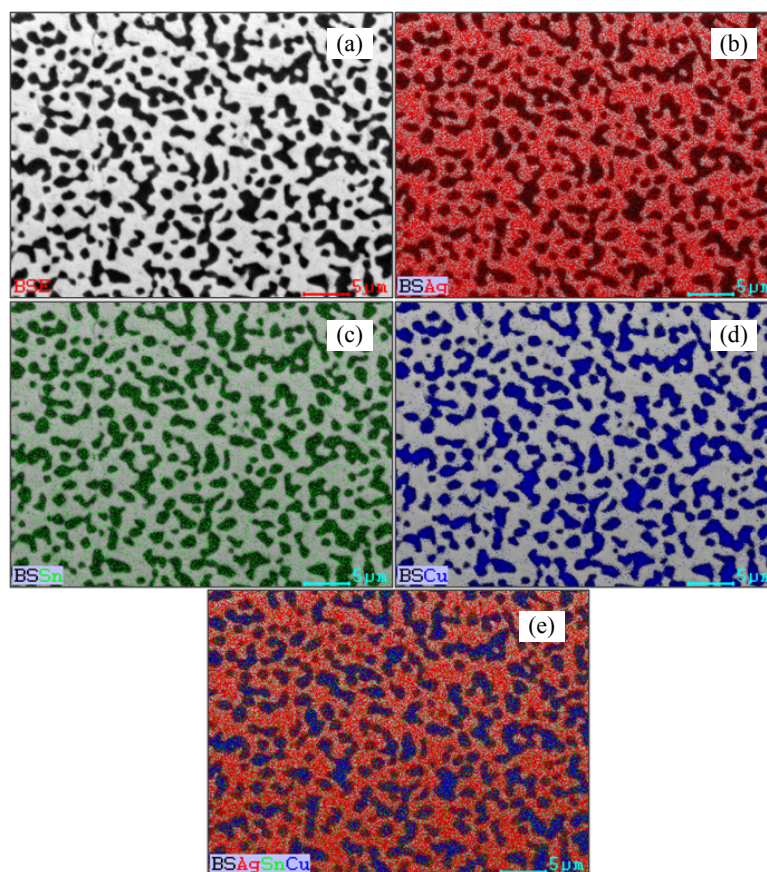


图 4 连铸 Ag-28Cu-8Sn 合金铸态显微组织

Fig.4 Microstructure of Ag-28Cu-8Sn alloy by continuous casting



(a). 背景图(BSE); (b). Ag; (c). Cu; (d). Sn; (e). Ag+Sn+Cu

图 5 连铸 Ag-28Cu-8Sn 合金铸态显微组织的元素面分布

Fig.5 Element distribution of cast structure of Ag-28Cu-8Sn alloy by continuous casting

表 1 EDS 测定的连续铸造 Ag-28Cu-8Sn 合金(图 4)各点的质量分数

Tab.1 Mass fraction of each point (in Fig.4) of continuous casting Ag-28Cu-8Sn alloy measured by EDS /%

Location	$\omega(\text{Ag})$	$\omega(\text{Cu})$	$\omega(\text{Sn})$
1	24.43	16.16	59.41
2	80.91	11.81	7.29

由上述图表结果可见,银元素分布于白色偏析相中,而铜元素分布于黑色偏析相中,所以可以确定白色偏析相为银相固溶体,黑色偏析相为铜相固溶体。锡在白色相和黑色相中均有分布,即验证了锡存在于固态银和固态铜中。

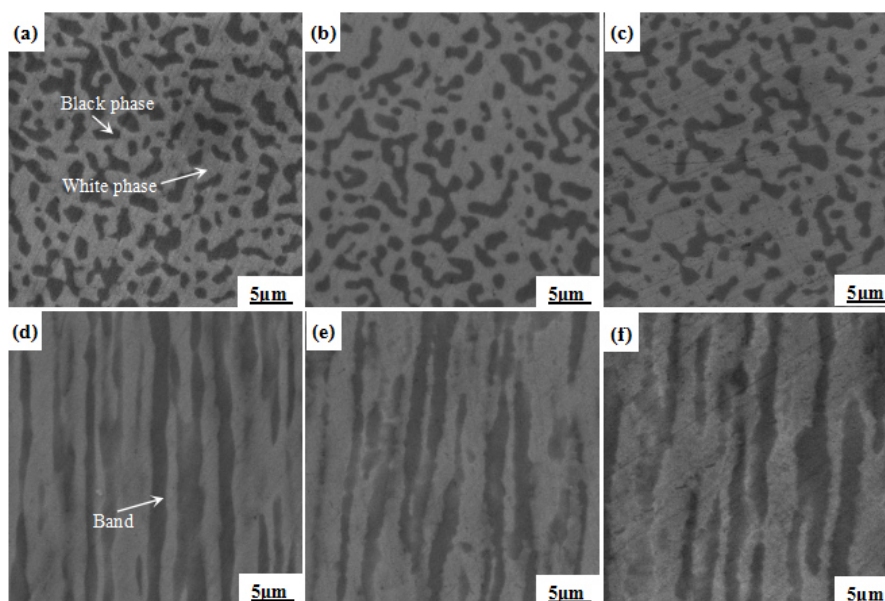
2.2 加热温度对 Ag-28Cu-8Sn 合金组织的影响

加热温度对 Ag-28Cu-8Sn 合金横纵截面组织的影响,其真应变 $\eta=2.77$ 时的横纵截面组织形貌如图 6 所示。

在拉拔速度及断面收缩率相同的条件下,当加热温度为 300℃时,银铜锡纵截面白色相带状组织

的平均宽度约为 2.1 μm (图 6(a)),当加热温度为 400℃时,白色带状组织的平均宽度约为 3.3 μm (图 6(b)),当加热温度为 300℃时,其平均宽度约为 4.2 μm (图 6(c))。同时,在横截面组织形貌中,黑白两相的平均尺寸也随着温度的增加而逐渐变大。这是由于拉伸伴随着无模拉拔的进行,线材的直径在外加张力的作用下不断减小,线材微观组织上的晶粒也逐渐变细变长,但无模拉拔在高温下拉伸,属于热加工,热处理与变形同时进行。晶粒在张力作用下变细长后的瞬间,在高温激活能效应和晶界扩散能增强的影响下,导致黑白相相互吞并长大的现象。加热温度越高,吞并现象越剧烈,同时,拉拔速率越小,吞并的时间就越长。当线材移动到冷却水循环装置处,线材受到激冷,变形抗力迅速增大,变形结束,晶粒大小固定。300℃时,加热温度相对较低,晶粒相互吞并长大的效应不明显,所以横截面上黑白相的尺寸较小,随着温度上升,晶粒相互吞并长大的程度加剧,所以 500℃时银铜锡合金结束变形后的晶粒尺寸变大。因此,在相同断面收缩

率和拉拔速度时，加热温度越高，无模拉拔变形后的 Ag-28Cu-8Sn 合金晶粒的平均尺寸越大。



纵截面(Longitudinal section): (a). 300°C; (b). 400°C; (c). 500°C; 横截面(Transverse section): (d). 300°C; (e). 400°C; (f). 500°C

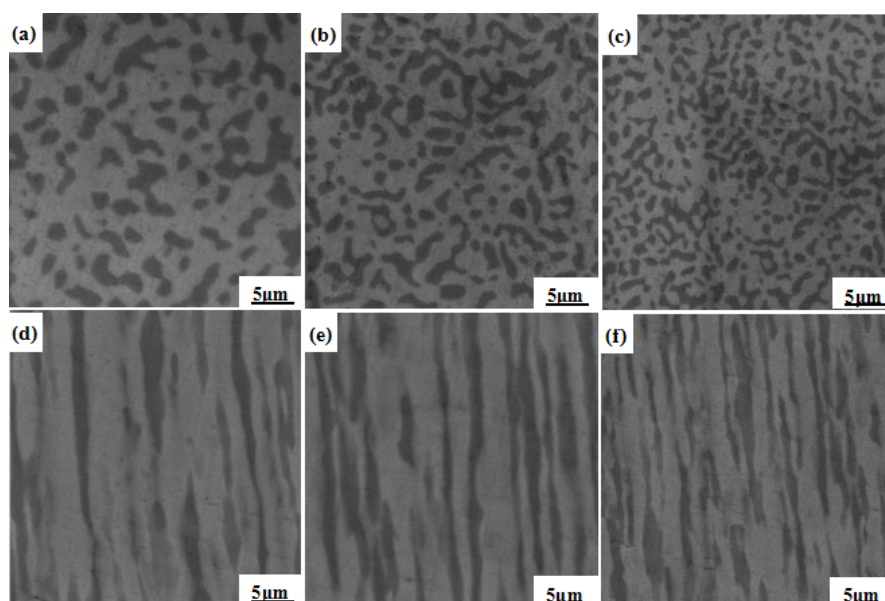
图 6 加热温度对连铸 Ag-28Cu-8Sn 合金组织形貌的影响

Fig.6 Effects of heating temperature on microstructure of continuous casting Ag-28Cu-8Sn alloy

2.3 拉拔速度对 Ag-28Cu-8Sn 合金组织的影响

拉拔速度对 Ag-28Cu-8Sn 合金横纵截面组织的影响，其真应变 $\eta=2.77$ 时的横纵截面组织形貌如图 7 所示。银铜锡合金相尺寸随着拉拔速度的升高而逐渐减小。纵截面方向，晶粒平均尺寸由 $3.8 \mu\text{m}$ 减小到 $2.4 \mu\text{m}$ 。晶粒细化可归因于：相同真应变下，

拉拔速度越高，加工线材的断面收缩率越大，晶粒在大塑性变形下发生细化。此外，冷热源距离一定，当拉拔速度越大，热加工变形的时间越短，这意味着热变形后的晶粒在冷热源之间吞并长大的时间减少。所以，当无模拉拔热加工的温度一定，拉拔速度越高，Ag-28Cu-8Sn 合金的晶粒细化越严重。



纵截面(Longitudinal section): (a). 0.7 mm/s; (b). 0.8 mm/s; (c). 0.9 mm/s; 横截面(Transverse section): (d). 0.7 mm/s; (e). 0.8 mm/s; (f). 0.9 mm/s

图 7 拉拔速度对连铸 Ag-28Cu-8Sn 合金组织形貌的影响

Fig.7 Effects of drawing velocity on microstructure of continuous casting Ag-28Cu-8Sn alloy

2.4 加热温度和拉拔速度对 Ag-28Cu-8Sn 合金性能的影响

加热温度和拉拔速度各作为变量下的机械性能及物理性能变化分别如表 2 和表 3 所列。

拉拔速度和断面收缩率一定时,随着温度的升高,银铜锡合金中晶界扩散能力和位错运动能力提高,热加工过程中的晶粒相互吞并长大能力变强,晶粒平均尺寸逐渐增大,加工硬化及细晶强化效应削弱,所以合金抗拉强度和硬度随温度升高而降低,硬化作用减弱及热加工晶粒吞并长大的软化作用使合金延伸率增加,同时热加工过程中,晶格缺陷减少使导电率呈增加趋势。

加热温度和断面收缩率一定时,随着拉拔速度的升高,冷塑变形程度越大,晶粒细化加剧,晶界数量增加,变形抗力增大,位错密度及晶格缺陷程度增加,导电率因此而降低,加工硬化效应及细晶强化使抗拉强度随着拉拔速度增加而提高,同时,硬化作用加剧及软化作用消失使合金延伸率降低。

表 2 不同加热温度下连铸 Ag-28Cu-8Sn 合金的性能

Tab.2 The properties of Ag-28Cu-8Sn alloy by continuous casting under different heating temperatures

加热温度/ ℃	强度/ MPa	硬度 (HV)	导电率/ IACS	延伸率/ %
300	633	187	7.34	3.26
400	601	180	7.38	3.33
500	566	176	7.39	3.37

表 3 不同拉拔速度下连铸 Ag-28Cu-8Sn 合金的性能

Tab.3 The properties of Ag-28Cu-8Sn alloy by continuous casting under different drawing speed

拉拔速度/ (mm/s)	强度/ MPa	硬度 (HV)	导电率/ IACS	延伸率/ %
0.7	616	179	7.36	3.36
0.8	639	184	7.32	3.22
0.9	662	188	7.30	3.10

3 结论

1) Ag-28Cu-8Sn 合金由面心立方结构的富银的 α 相、复杂结构的富铜的 β 相以及 $\text{Ag}_{6.7}\text{Sn}$ 、 $\text{Cu}_{0.85}\text{Sn}_{0.15}$ 、 Cu_3Sn 等中间化合物构成,这些脆性中间化合物导致难加工问题,无模拉拔工艺能改善 Ag-28Cu-8Sn 合金的加工性能。

2) 相同拉拔速度和断面收缩率下,“吞并长大”

现象导致横纵截面黑白两相的平均尺寸随着温度的增加而逐渐变大,同时导电率和延伸率随之增加,而强度和硬度减小。

3) 相同加热温度下,横纵截面合金相尺寸随着拉拔速度的升高而逐渐减小,硬度和强度随之增加,而延伸率和导电率随之减小。

参考文献:

- [1] ROBERT J S, DANIEL J L. Directional solidification in a AgCuSn eutectic alloy[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2005, 36(10): 2775-2781.
- [2] DANIEL L, SARAH A, MICHAEL N, et al. Determination of the eutectic structure in the Ag-Cu-Sn system[J]. Journal of electronic materials, 2002, 31(2): 161-168.
- [3] LI H, ZHANG H F, WANG L B, et al. Interfacial morphologies between iron and Ag-Cu-Sn alloy[J]. Chinese science bulletin, 1999, 44(16): 1463-1466.
- [4] YANG J L, XUE S B, LIU H, et al. Effects of silicon on microstructures and properties of Al-40Zn-xSi filler metal[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(2): 333-338.
- [5] KOPYTO M, ONDERKA B, ZABDYR L A. Thermodynamic properties of the liquid Ag-Cu-Sn lead-free solder alloys[J]. Materials chemistry and physics, 2010, 122(2-3): 480-483.
- [6] 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): 62-67.
- [7] GIEERLOTKA W. Thermodynamic description of the quaternary Ag-Cu-In-Sn System[J]. Journal of electronic materials, 2012, 41(1): 86-107.
- [8] 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(03): 71-78.
- [9] 刘泽光, 陈登权, 许昆, 等. D-KH 法制备金锡合金的组织与结构[J]. 贵金属, 2005(03): 30-33.
- [10] 赵明, 许昆, 张海龙, 等. D-KH 法及其在贵金属钎料制备中的应用[J]. 贵金属, 2015, 36(04): 81-87.
- [11] 张惠. Ag-Cu-In-Sn 低温钎焊料制备技术的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- [12] RUSCH J, PIGOZZI G, LEHMERT B, et al. Deposition and utilization of nano-multilayered brazing filler systems designed for melting point depression[C]. Proceedings of the 5th international brazing and soldering conference, Las Vegas, USA, 2012: 162-167.

- [13] TWOHIG E, TIERNAN P, TOFAIL S A M. Experimental study on dieless drawing of Nickel-Titanium alloy[J]. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials, 2012, 8(2): 8-19.
- [14] LIU X F, WU Y H, XIE J X. Deformation behavior of Cu-12wt%Al alloy wires with continuous columnar crystals in dieless drawing process[J]. Science in China series E: Technological sciences, 2009, 52(8): 2232-2236.
- [15] FANG J H, XIE M*, ZHANG J M et al. Microstructure and properties of continuous casting Ag-28Cu-8Sn alloy fabricated by dieless drawing[J]. Rare metals DOI: 10.1007/S 12598-018-1175-y.
- [16] SUN T, YUE F, WU H J, et al. Solidification structure of continuous casting large round billets under mold electromagnetic stirring[J]. Journal of iron and steel research international, 2016, 23(4): 329-337.
- [17] LI G S, YU W, CAI Q W. Investigation of reduction pretreatment process for continuous casting[J]. Journal of materials processing technology, 2016, 227: 41-48.
- [18] WANG Y C, LI D Y, PENG Y H, et al. Computational modeling and control system of continuous casting process[J]. International journal of advanced manufacturing technology, 2007, 33(1/2): 1-6.
- [19] LIU K, JIANG Z, ZHOU H. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of deformation-processed Cu-7Cr in situ composites[J]. Journal of materials engineering and performance, 2015, 24(11): 4340-4345.
- [20] HE Y, LIU X F, XIE J X, et al. Processing limit maps for the stable deformation of dieless drawing[J]. International journal of minerals metallurgy and materials, 2011, 18(3): 330-337.
- [21] 王露娟, 宋克兴, 王青, 等. 拉拔变形对不同直径纯铜线材组织性能的影响[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2013, 34(3): 14-17.