

## 复合丝材制备技术进展

陈亚, 戴华, 赖文发, 杨丽娟, 牛海东, 万吉高, 刘毅, 武海军\*

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

**摘要:** 在复合丝材的制备过程中, 界面附近原子互扩散形成具有一定宽度的扩散层, 扩散层由金属间化合物和固溶体组成, 金属间化合物的种类和数量由热处理温度和时间决定。适当的互扩散对提高复合丝材界面结合强度是有利的, 但过多金属间化合物会导致复合丝电导率、延伸率下降, 甚至引起超细复合丝覆层脱落, 严重影响复合丝材的可加工性。因此, 界面问题是复合丝材制备过程中的关键问题。系统介绍了复合线材的种类、成型方法及研究现状, 重点论述了扩散层界面物相及其对复合线材性能的影响, 对开发新型复合线材的成型工艺及性能研究提供参考。

**关键词:** 复合线材; 界面扩散; 金属间化合物; 多道次拉拔

**中图分类号:** TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)02-0075-07

### Progress in Preparation Technology of Clad Wire

CHEN Ya, DAI Hua, LAI Wen-fa, YANG Li-juan, NIU Hai-dong, WAN Ji-gao, LIU Yi, WU Hai-jun \*

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advance Technologies for

Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

**Abstract:** In the preparation process of clad wire, the atoms near the interface inter-diffused to form a diffusion layer with a certain width. The diffusion layer consists of intermetallic compounds and solid solution, and the types and quantities of intermetallic compounds are determined by heat treatment temperature and time. Appropriate interdiffusion is beneficial to improve the bonding strength of clad wires, but too many intermetallic compounds will lead to a decrease in the conductivity and elongation of the clad, and even cause the coating peeling off of the superfine clad wire, which seriously affects the machinability of the clad wire. The types, forming methods and research status of clad wires are systematically introduced, and the interfacial phase of diffusion layer and its influence on the properties of clad wires are emphatically discussed, providing a reference for the development of forming technology and performance research of a novel clad wire.

**Key words:** clad wire; interface diffusion; intermetallic compound; multi-pass drawing

金属复合丝是由芯材和覆层组成, 其制备工艺是在芯材表面包覆或镀覆一定厚度的覆层材料, 经挤压、多道次拉拔、热处理等成型工艺制备出一定尺寸的丝状材料。与纯金属丝材相比, 复合丝具有更优越的性能。例如, 复合线材可以综合利用芯材的高强度或低密度和包覆层良好的导电性、导热性

及抗腐蚀性, 还可以减少贵金属的用量, 达到减轻单位线材重量、降低生产成本和扩大应用范围的目的<sup>[1]</sup>。另外, 导体在传输交变电流时存在的“集肤效应”现象也是人们研发复合线材的一大动力。因此, 复合丝在微电子封装、信号传输、微传感器等行业中得到广泛应用, 在航空航天领域作为飞行器控制

收稿日期: 2019-07-16

基金项目: 云南省重大科技项目(202002AB080001-1), 两机专项重大项目(2017-V-0003-0053)

第一作者: 陈亚, 女, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属复合材料。E-mail: 1799195206@qq.com

\*通讯作者: 武海军, 正高级工程师, 研究方向: 贵金属精密合金材料。E-mail: whj@ipm.com.cn

系统中重要的组成部分使用量相对较大。

目前复合丝材的应用实例主要是在铝等轻质材料表面覆上一层金、银、铂、钯及其合金等抗氧化性能及综合性能较好的稀贵金属材料。大多数复合丝是纯金属包覆纯金属。事实上为了优化复合丝材的性能,复合丝材还可以设计为合金包覆纯金属、合金包覆合金、甚至多层材料包覆,充分体现了复合材料的可设计性,然而在实际的生产过程中,由界面结合问题导致的超细丝包覆层脱落一直困扰着人们。因此要想制备出综合性能良好的复合丝材,界面控制是制备工艺中的关键问题。本文综述介绍了各种复合丝材的性能、界面问题、成型方法及研究现状。

## 1 复合线材的成型方法

金属复合丝材的制备方法主要分为两步,第一步是制备复合棒材,目前复合棒材的制备方法主要有电镀法、热浸镀法、喷涂法、静液挤压、连续挤压包覆技术、填芯连铸、套管包覆等,除了这些传统的复合方法以外,还有激光熔覆、气相沉积、喷涂等方法。第二步是多道次拉拔和退火处理,制备复合线材的目的是获得包覆层均匀且界面具有高结合强度的复合线材,保证复合线材拉拔至较小直径以及使用过程中覆层材料不脱落。因此不仅需要一定的加工率使试样达到特定尺寸,还需热处理工艺使界面处的原子发生相互扩散,进一步提高界面的结合强度,同时还要避免生成过多金属间化合物,因为过多的金属间化合物对复合丝材的性能有不利的影响。

### 1.1 复合棒材的制备方法

1) 电镀法。利用电解原理在芯材表面镀上一层覆层材料。之前人们采用铝线镀铜法生产铜包铝复合棒材,该工艺一个重要难题在于如何解决铝氧化膜对铜和铝结合的阻碍问题<sup>[2]</sup>。由于在锌表面镀铜比在铝表面镀铜容易得多,因此在铝线镀铜的工艺中会先预镀锌层以增强界面间的结合力。电镀法与其他工艺相比,具有工艺简单且稳定、生产成本低、产品成材率高、生产效率高、能源消耗低、操作方便等优点<sup>[3]</sup>。但存在镀层性能较差,镀层较薄且不均匀等不足,在后续的拉拔过程中容易导致表层裂纹的产生或者变形不均匀,造成最后产品同心度较差。此外,电镀产生的废液会对环境造成一定的污染,因此这种生产复合棒材的方法现在很少使用。

2) 热浸镀法。将预镀件通过覆层材料的熔融液形成金属合金镀层,相比电镀工艺和化学镀工艺,热浸镀可以获得较厚的覆层,热浸镀工艺是在覆层材料的熔融态下实现的,因此热浸镀只适用于覆层材料熔点比芯材熔点低的复合线材的生产。常见的主要有热浸镀铝技术和热浸镀锌技术。在热浸镀工艺中,镀层厚度主要取决于提拉速度、浸镀温度和浸镀时间<sup>[4]</sup>。为增强热浸镀件的界面结合力,一般需要对基体材料进行清洗和助镀处理。

3) 喷涂技术:冷喷涂和热喷涂。热喷涂是利用特定热源将喷涂材料加热至融化或软化,然后借助其自身动力或外加气流将熔滴加速至一定速度,进而喷射到表面已经过净化或粗化的工件上形成附着牢固的表面层的一种成型方法<sup>[5]</sup>。冷喷涂工艺的成型温度介于-100℃~100℃之间,远低于喷涂材料的熔点。粉末粒子在与基体碰撞前处于固体状态,对基体热影响较小。在整个喷涂过程中,材料发生氧化、相变、晶粒长大的程度低,喷涂材料的组织结构与性能能够保留在涂层中<sup>[6]</sup>。在冷喷过程中,一个关键因素就是临界速度,临界速度是指能让单个给定的粉末粒子与基体碰撞后附着(沉积)在基体上而必须达到的速度<sup>[7]</sup>。

4) 连续挤压包覆工艺。是在连续挤压技术上发展起来的一种复合丝材的包覆工艺。其工作原理为:通过压实轮将两根坯料压入挤压轮的轮槽,由挤压轮的旋转将坯料送至挡料块处,两根坯料在挡料块的作用下沿垂直方向进入模腔,在模腔内的高温高压环境下及摩擦力作用下达到塑性流动极限时,覆层材料与从模腔中穿过的芯线形成冶金结合<sup>[8]</sup>。连续挤压包覆适用于铜包钢线、铝包钢线的生产与制备。连续挤压包覆具有产品质量好,材料利用率高、生产效率高等优点。

5) 静液挤压。相对于普通的挤压工艺来说,其特点在于坯料在挤压时周围充满介质,在挤压过程中,坯料几乎不与模具接触,材料在挤压过程中受力状态为三向压应力,而材料的塑性是随着压应力的增加而提高的<sup>[9]</sup>,因此静液挤压适用于难变形金属的成型。使用静液挤压的成型方法制备铜包镍、铜包铝复合线材,挤压过程中摩擦阻力小、变形均匀,可以实现较大的挤压比。

6) 填芯连铸。基本原理为:采用连续铸造方式形成外层金属管状坯壳,然后将芯部金属液充填至管状坯壳中,使两种金属通过相互扩散或中间反应结合为一体,形成复合线胚<sup>[10]</sup>,填芯连铸工艺不用

进行预处理，而且能实现界面的无氧化结合。界面质量稳定。

7) 套管工艺。将芯材与管状的覆层材料套合在一起，工艺简单，常温下加工不易产生金属间化合物，但是由于芯材和覆层材料结合不紧密，因此在多道次拉拔之前还需进行挤压和旋锻工艺。使用套管工艺制备的复合丝材包覆层均匀，但是难以实现界面的无氧化结合。

## 1.2 后续加工工艺

在制备出复合棒材后，还需要多道次拉拔工艺制备出合适尺寸的复合线材。拉拔是一种金属大塑性变形过程，其机制就是不断地将材料通过一系列不同直径的圆锥形的模具从而减小材料的横截面积。拉拔引起的变形主要取决于几个关键的因素，例如：材料的拉拔性能、单道次变形率、模具的几何尺寸、拉拔速度和材料与模具表面的摩擦力<sup>[11]</sup>。在拉拔的过程中为了消除加工硬化，同时增加界面原子间的相互扩散，还需对拉拔试样进行热处理。

## 2 成型工艺对界面的影响

### 2.1 界面反应机理及影响因素

在成型初期，复合线材中只包含芯材和包覆层材料，在加工过程中产生的变形热、热处理过程中的高温环境均能引起界面反应，界面反应的本质是界面原子的互扩散，影响扩散的因素有外在因素和内在因素，其中外在因素包括温度、时间、第三组元、应力等，内在因素包括扩散物质性质和扩散介质结构。界面反应的结果就是产生具有一定宽度的扩散层。作为芯材和覆层材料的连接枢纽，扩散层对复合线材的性能具有重要的影响。适当的扩散会增加芯材和覆层材料在界面结合处的结合强度，但由于扩散生成的金属间化合物和固溶体相对于基体具有更高的硬度，在多道次拉拔过程中易产生裂纹，复合丝材直径较小时容易导致覆层脱落，严重影响复合线材的加工和使用。

### 2.2 成型工艺的选择

上述复合棒材的成型工艺各有优缺点，从复合的方式可以将其分为两大类：固-固复合和固-液复合(本质上即高温复合与低温复合)，其中，填芯连铸和热浸镀属于典型的固-液复合，其特点在于复合棒材的成型过程中芯材或覆层材料为液态。一般来说，在固-液复合法制备复合棒材时，在液态金属的高温环境下，界面处原子大量扩散会产生相对较厚

的金属间化合物层，对后续加工及复合棒材的性能造成不利的影 响。固-固复合没有液相的参与，原子的扩散由大变形产生的变形热及热处理决定，因此其金属间化合物的生成是一个相对可控的过程。但是固-固复合过程中存在难以获得芯材与覆层材料无氧化界面结合的难题。例如使用套管工艺制备的银包铝复合棒材，由于铝棒表面存在氧化层，在后续拉拔及退火过程中，界面处原子的互扩散受阻，无法形成良好的结合。因此复合棒材成型工艺的选择需要考虑至少两个问题：一是金属间化合物的生成数量，二是原始复合棒材界面结合强度。当然上述两个问题还需要结合复合丝材的使用尺寸来考虑才有实际意义，换言之，若复合丝材使用尺寸足够大到可以忽略扩散层的影响，则在制备复合棒材时可不用过多考虑金属间化合物的生成数量，此外若复合丝材最终尺寸设计为包覆比较大，也不存在覆层脱落问题，因此也不用考虑界面金属间化合物的生成数量。若复合丝材的使用尺寸达微米级且包覆比较小，则在每一个制备环节中都要严格控制金属间化合物的生成量。

## 3 复合丝的种类及其研究现状

### 3.1 金包铜复合丝材

金包铜复合丝材不仅能利用覆层金的抗氧化性能、抗腐蚀性能和良好的焊接性能，还可以利用芯材铜优良的导电性和力学性能，同时也可降低生产成本，提高经济效益。

姜雁斌等<sup>[12]</sup>率先采用旋锻-拉拔-扩散退火-拉拔的方法制备了直径为 60  $\mu\text{m}$  的金包铜复合微丝。并分析了复合丝材显微组织、力学性能和电学性能在拉拔的过程中随着变形量的增加的变化情况，同时也分析了退火工艺对复合丝材组织和性能的影响。他们在拉拔前进行扩散退火使得金和铜的界面产生了良好的冶金结合，发现后续的加工过程中金层的包覆比变化较小，这说明良好的界面结合是提高两种材料协同变形程度的关键。这些研究结果对以后金包铜复合线材的工艺选择和结构设计提供了重要的参考依据。其研究内容对界面结构少有涉及，然而研究复合丝材，界面问题是绕不开的话题。

在过去的几十年里，Cu-Au 二元系一直是研究有序、无序固相转变的典型材料，Kim 等<sup>[13]</sup>研究了铜丝键合在金基上在经过不同热处理工艺下的金属间化合物的微观结构评估，由金和铜的二元相图可

知, 金和铜在固态下可完全互溶形成面心立方结构的固溶体, 在金-铜的界面扩散中, 由于铜的扩散速度比金的扩散速度快, 因此在铜侧可以观察到柯肯达尔空洞, 金铜 IMCS 的生成顺序为(Au,Cu),  $\text{Cu}_3\text{Au}$  和(Cu,Au)在扩散过程中生成的有序相会通过溶质原子的周期性排列, 导致电子波的相干散射提高电导率, 同时保持了良好的键合性能。

温馨等<sup>[14]</sup>研究发现, 高度有序的金铜阵列合金可以增强拉曼散射, 且不同的电解液浓度比对散射结果有明显影响, 当氯金酸与氯化铜比例为 1.5:1 时, 散射结果最强, 尽管文中没有提及有序相的种类, 但不同的电解液浓度比例可能导致形成中间相种类不同, 所以对散射结果有明显的影响。想要制备超细 Au 包 Cu 复合丝, 了解界面结构是有必要的。因此, 期待相关研究帮助我们更加了解 Au 包 Cu 复合丝材。

### 3.2 金包银复合丝材

从 Au-Ag 二元相图中可以看出, 金银是可以无限互溶的。银是所有单质金属中最好的电、热导体, 因此银丝在键合材料中也有广泛的应用, 但是银在潮湿的环境下容易被腐蚀, 银线焊接必须在具有保护气体环境下进行, 在很大程度上增加了生产成本, 因此纯银丝的应用仍然具有很多挑战<sup>[15]</sup>。金包银复合丝的研究结合了金和银的优点, 覆层金给银提供了保护层, 增加了材料的抗腐蚀性和抗氧化性, 而且降低了材料的成本, 减少了单位体积上的质量。

Tseng 等<sup>[16]</sup>在金包银复合丝中发现, 在温度为 25℃ 时, 纯银丝和金包银复合丝的熔断电流几乎是相同的, 这说明金层对丝材的电导率是没有影响的, 而且金包银在高温下也有较好的电导率, 而纯银线在高温下电导率有所下降。他们在电位拉伸实验中发现, 金包银复合丝的拉伸性能优于 Ag 丝, 这表明涂层能提高纯 Ag 线的机械性能, 这是因为原子互扩散生成固溶体, 增加了 Au-Ag 银界面的结合强度, 从而增加了材料的抗拉强度。

康菲菲等<sup>[17]</sup>采用固相复合和多道次拉拔技术制备出直径为 0.020 mm 的金包银复合线材, 通过对比纯金丝和纯银丝的力学性能测试结果发现, 在相同的温度下, 金包银复合丝具有较高的抗拉强度, 这与 Tseng 等的研究结果相同。但是对于电导率的研究结果表明, 金包银复合丝的电导率三者中是最低的, 此外金包银复合丝具有较好的键合性能。

### 3.3 金包铝复合丝材

金包铝复合丝材在某些领域已经有了应用且其

使用尺寸达微米级, 然其成型工艺和性能研究却鲜有报道。不过人们对金-铝键合界面的演变行为进行了广泛的研究。从 Au-Al 二元相图中可知, 金-铝扩散系可能存在的金属间化合物有  $\text{AuAl}_2$ 、 $\text{AuAl}$ 、 $\text{Au}_2\text{Al}$ 、 $\text{Au}_8\text{Al}_3$  和  $\text{Au}_4\text{Al}$ 。键合系统中的金属间化合物主要是焊接键合过程中产生的, 其生成会使界面电阻急剧上升, 键合强度下降, 且键合寿命受温度影响较大<sup>[18]</sup>。此外, 在键合过程中产生的部分液相在凝固过程中由于体积收缩会产生“空洞线”<sup>[19]</sup>。

Xu 等<sup>[20]</sup>研究了采用热超声焊的金-铝焊合界面在不同热处理条件下界面的演变情况。发现最初形成的金属间化合物是  $\text{Au}_4\text{Al}$  和  $\text{AuAl}_2$ , 随着退火时间的增加, 发生如下转变:



最终金属间化合物为富金相  $\text{Au}_4\text{Al}$  占主导。在 Xu 等<sup>[21]</sup>的另一篇文献中也提及在金属间化合物形成时, 靠近金侧为  $\text{Au}_4\text{Al}$ , 靠近铝侧是  $\text{AuAl}_2$ 。

### 3.4 银包铝复合丝材

从 Ag-Al 二元合金相图中可知, 银、铝原子互扩散产生的金属间化合物主要有  $\text{Ag}_2\text{Al}$  和  $\text{Ag}_3\text{Al}$ 。Fu 等<sup>[22]</sup>研究发现, 在 200℃ 下长时间保温后银和铝界面处生成的金属间化合物是  $\text{Ag}_2\text{Al}$  和  $\text{Ag}_3\text{Al}$ , 并通过纳米压痕研究这两种金属间化合物的变形和裂纹的生成, 发现  $\text{Ag}_3\text{Al}$  在 300 g 和 500 g 负荷作用下压痕周围出现明显裂纹, 相比之下,  $\text{Ag}_2\text{Al}$  在 1000 g 负荷作用下压痕周围没有出现裂纹, 而是出现明显的滑移带。该结果表明  $\text{Ag}_3\text{Al}$  较  $\text{Ag}_2\text{Al}$  表现出更高的硬度和更低的断裂韧性,  $\text{Ag}_3\text{Al}$  属于脆性材料, 是银铝键合中比较脆弱的环节, 银铝键合的失效是由于  $\text{Ag}_3\text{Al}$  层被化学腐蚀后产生裂纹引起的。

为了减少甚至消除银铝键合中  $\text{Ag}_3\text{Al}$  的形成, Wu 等<sup>[23]</sup>在银中添加铟抑制银和铝界面处  $\text{Ag}_3\text{Al}$  的形成。在该研究中发现, 当银中铟的含量达到 12% 时, Al/Ag-12In 在退火过程中几乎没有  $\text{Ag}_3\text{Al}$  的形成。这是因为铝原子和银原子的尺寸相近, 界面处原子间的相互扩散主要依靠空位机制进行, Ag-12In 一侧, 由于铟原子尺寸比银原子要大 16%, 因此铟原子附近畸变严重, 应力状态较高, 对周围的空位有一定的捕获作用, 因此可供铝原子扩散的空位大大减少, 导致无法形成  $\text{Ag}_3\text{Al}$ 。但是这个机制并不能解释为什么随着铟浓度增加。银往铝中的扩散速率减小。

Cheng 等<sup>[24]</sup>的研究中验证了 Ag-Au-Pd 作为键合丝键合在铝基上的可靠性,主要归结于金和钯抗氧化性可以保证键合系统良好的导电性和机械附着力;其次,多种金属间化合物的共存可以抑制界面腐蚀,且钯的存在可降低金属间化合物的生成速率。

在 Liu 等<sup>[25]</sup>的研究中,从铝侧到银侧之间,金属间化合物的分布依次为  $\text{Ag}_2\text{Al}$  和  $\text{Ag}_3\text{Al}$ 。但是在一些实验中发现,当对银铝复合丝材进行高温长时间退火时,扩散层的成分发生了明显的变化,整个扩散层的银原子和铝原子比接近 1:1,原来的银原子和铝原子比为 2:1 和 3:1 的区域消失了,这可能是由于某些金属间化合物在高温下不稳定,继续转变成更稳定的结构所致。

### 3.5 铜包铝复合丝材

铜铝复合材料是近年来在电力和电器行业中发展起来的一种新型层状复合材料,是一种高性能的复合导体,铜包铝复合丝材具有密度低、弹性模量低、比热容大、成本低以及导电性好等优点,主要应用于高频信号传输、电力传输及其他领域导体材料中。人们广泛研究了热处理对 Cu-Al 界面演变行为的影响,根据铜铝二元相图,在  $300^\circ\text{C}$  下,存在 5 种金属间化合物即  $\text{CuAl}_2$ 、 $\text{CuAl}$ 、 $\text{Cu}_4\text{Al}_3$ 、 $\text{Cu}_3\text{Al}_2$ 、 $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ 。然而在实际情况中存在同质多晶现象,最终产物是由热处理条件和反应物的数量决定的,例如在 Xu 等<sup>[26]</sup>的研究中,最初生成的金属间化合物为  $\text{CuAl}_2$  和  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,在铝基被消耗完之前, $\text{CuAl}_2$  的生长占主导地位,铝基被消耗完以后,随着扩散的进行, $\text{CuAl}_2$  向  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  转变,因此  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  为最终产物。

杨振<sup>[27]</sup>在其研究中发现, $250^\circ\text{C}$  退火时,界面只生成一种金属间化合物为  $\text{Al}_2\text{Cu}$  相;在  $300\sim 450^\circ\text{C}$  退火时,界面上生成的 3 种金属间化合物分别为  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ 、 $\text{AlCu}$ 、 $\text{Al}_2\text{Cu}$ ;而在  $500^\circ\text{C}$  退火时,界面上生成 4 种金属间化合物,分别为  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ 、 $\text{AlCu}$ 、 $\text{Al}_2\text{Cu}$  和  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$  相。

Chen 等<sup>[28]</sup>研究退火对 Cu-Al 界面结构的影响发现,在热处理过程中界面处共有 4 种金属间化合物生成,分别是  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ 、 $\text{AlCu}$ 、 $\text{Al}_2\text{Cu}$  和  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$ 。在上述几种铜和铝的金属间化合物中,发现所有的金属间化合物的硬度都高于基体材料的硬度,而其中又属  $\text{AlCu}$  和  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  的硬度最高,在断裂形貌中也发现裂纹都是从硬度较高的区域开始扩展的。同样,在 Hug 等<sup>[29]</sup>的研究中也得到了类似的结论,从铝侧开始,界面处铝的含量随着距铝侧的距离增大

而减小,且形成的金属间化合物的种类依次是: $\text{Al}_2\text{Cu}$ 、 $\text{AlCu}+\text{Al}_3\text{Cu}_4$ 、 $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ ,其中硬度测试表明  $\text{AlCu}+\text{Al}_3\text{Cu}_4$  层具有最高的硬度。而先形成哪一种金属间化合物则取决于该物质的形成能的大小。之前的研究<sup>[30]</sup>表明  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  和  $\text{Al}_2\text{Cu}$  的形成能分别为 0.83 和 0.78 eV,在热处理过程中会先形成  $\text{Al}_2\text{Cu}$  然后再形成  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , $\text{AlCu}$  和  $\text{Al}_3\text{Cu}_4$  最后形成。

在铜铝界面处由于铜原子和铝原子的扩散速度不同,Cu 在 Al 中的扩散速率比 Al 在 Cu 基体的扩散速率大 2 个以上数量级,导致 Cu 扩散进 Al 中的通量远大于 Al 扩散进 Cu 中的通量,因此柯肯达尔空洞主要出现在铜侧<sup>[31]</sup>。

### 3.6 铜包镁复合线材

在铜包镁复合线材中,铜可以给镁提供保护层,通过用镁作为核心在外面包覆铜可以制造出质量轻、强度重量比高的导体材料。除此之外,铜可以提供抗腐蚀性能,制造铜包镁复合丝的一个挑战就是镁的加工性能不好,另一个挑战就是如何促进核心和套管的同步流动。Kyalo<sup>[32]</sup>通过套管-共挤-多道次拉拔的方法制备出直径为 0.4 mm 的铜包镁复合线材。在挤压过程中,作者期望将直径为 55 mm 的复合棒材直接挤压至 7 mm,但是没有成功,这是因为变形量太大会使铜与模具之间的摩擦力过高,使覆层材料沾在模具表面。因此如果要实现大的减小比,可以通过多次挤压实现。在他的研究中还发现一个比较重要的现象,铜覆层厚度的降低与总的胚料直径的降低是成比例的。这是因为在前面的挤压中的界面生了强烈的结合。这种结合力能促进流动的稳定性,而流动的稳定性在丝的拉拔中是很关键的。在对铜包镁复合丝的力学性能的研究中发现,拉拔过程会使丝产生加工硬化现象。而退火能缓解这种现象,在退火过程中发生了晶粒的细化和再结晶。而研究表明变形量对于复合丝材的电导率影响较小,退火处理可以使复合线材的电导率有所增加,电导率受覆层厚度的影响较大。

### 3.7 钯包铜复合丝材

由于作为键合材料的金丝价格不断上升,这就迫切需要选择一种低成本的替代材料。前文已经提到,将铜丝替代金丝作为键合材料具有诸如成本低、金属间化合物生长速率低、足够的强度阻止丝材晃动等优点<sup>[33]</sup>。但是铜键合线易氧化,且在潮湿和高温环境下,铜丝键合的边缘容易产生裂纹,裂纹向中心扩展进而引起失效,于是人们在铜丝的表面镀上钯作为纯铜线的替代品<sup>[34]</sup>。钯是一种不活泼金

属,具有较强的抗氧化性能,镀钯铜可以解决铜线的易氧化问题。且有望为那些需要成本效益(仍比黄金节省大量成本)和可靠的粘接性能(更接近黄金)的应用提供了一种有前途的解决方案<sup>[35]</sup>。钯包铜丝兼具芯材的高导电性和覆层材料良好的粘接性能。钯包铜复合丝材有望解决铜丝在键合领域面临的问题。Park等<sup>[33]</sup>在研究钯包铜丝、Au-Pd包铜丝和纯铜丝在铝板上的焊接可靠性时发现,在150℃下保温1000h,纯铜的焊接中出现了Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>和CuAl<sub>2</sub>的金属间化合物,并且在Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>和铜层之间发现了尺度比较小的裂纹,这些裂纹会向键球中心扩展,最终引起键合失效。而在钯包铜丝、Au-Pd包铜丝的键合中发现,虽然也有Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>生成,但是其生长速率相对于纯铜丝来说比较慢,由于Cu<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>金属间化合物层上有均匀的贵金属分布,没有检测到裂纹的存在。且贵金属和铜形成固溶体阻止了裂纹的扩展从而提高包覆丝材的键合可靠性。Cao等<sup>[36]</sup>在其关于钯的厚度对钯包铜复合线材焊接性能的影响的研究中发现,在高温高湿的条件下,钯的厚度越厚可以形成有效的保护层,提高键合线的粘接强度。

#### 4 结语与展望

无论是从提高材料的综合性能还是从节约稀贵金属资源、降低生产成本等方面考虑,复合丝材的研发都是替代传统纯金属丝材的最佳选择。然而,由于芯材与覆层材料存在性质的差异,如何设计拉拔工艺、热处理工艺,提高两者的协同变形率、如何控制界面反应防止金属间化合物的生成引起材料性能下降,对于固-固结合制备复合棒材怎么获得无氧化界面仍然是目前复合丝的研发阶段存在的难题。但是相信在科研工作者的不懈努力下,这些问题都会得到解决。而且,有理由相信,复合丝材相对于单一丝材而言存在的各种优点将会使其在各个领域得到广泛的应用。

#### 参考文献:

- [1] 李明茂. 金属复合线材的生产使用现状与发展趋势[J]. 塑性工程学报, 2005, 12(3): 93-95.  
LI M M. Present condition and development of metallic composite wires' forming and application[J]. Journal of plasticity engineering, 2005, 12(3): 93-95.
- [2] 孙慎林. 浅谈电镀法铜包铝线和铜包钢线[J]. 广播与电视技术, 1997(5): 102-105.  
SUN S L. Discussion on copper clad aluminum wire and copper clad steel wire by electroplating[J]. Radio and television technology, 1997(5): 102-105.
- [3] 陈启武. 电镀铜包铝丝及铝镁合金丝工艺研究[J]. 金属制品, 2008, 34(4): 5-8.  
CHEN Q W. Study on electroplating process of copper-clad aluminum wire and aluminum-magnesium alloy wire[J]. Metal products, 2008, 34(4): 5-8.
- [4] 莫继华, 上官琪, 肖罡, 等. 热浸镀铝提拉速度与镀层厚度的关系[J]. 装备制造技术, 2018, 285(9): 112-116.  
MO J H, SHANG G Q, XIAO G, et al. The relationship between the drawing speed and coating thickness of hot dip aluminum plating[J]. Equipment manufacturing technology, 2018, 285(9): 112-116.
- [5] 钱苗根, 姚寿山, 张少宗. 现代表面技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999. 128-129.  
QIAN M G, YAO S S, ZHANG S Z. Contemporary surface technology[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1999: 128-129.
- [6] 吴增荣, 胡永俊, 代明江, 等. 气体温度对冷喷涂7075铝合金涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(1): 318-325.  
WU Z R, HU Y J, DAI M J, et al. Effect of gas temperature on the properties of 7075 aluminum alloy coating with cold spray[J]. Surface technology, 2020, 49(1): 318-325.
- [7] CHAMPAGNE V K. The cold spray materials deposition process: fundamentals and applications[M]. Boca Ration, FL: Elsevier, 2007.
- [8] 樊志新, 陈莉, 孙海洋. 连续挤压技术的发展与应用[J]. 中国材料进展, 2013(5): 276-282.  
FAN Z X, CHEN L, SUN H Y. Development and application of continuous extrusion technology[J]. Materials China, 2013(5): 276-282.
- [9] 胡俊, 吕彦, 任泽宁, 等. 静液挤压工艺的研究进展与应用[J]. 热加工工艺, 2014(15): 20-23.  
HU J, LU Y, REN Z N, et al. Research progress and application of hydrostatic extrusion technology[J]. Hot working technology, 2014(15): 20-23.
- [10] 谢建新, 吴春京, 周成, 等. 一种包覆材料一次铸造连续成形设备与工艺: CN 1373021A[P]. 2002-10-19.  
XIE J X, WU C J, ZHOU C, et al. The invention relates to a continuous forming equipment and process for a single casting of a coating material: CN 1373021A[P]. 2002-10-19.
- [11] GVK S S, TAN M J, LIU Z. Influence of drawing

- practices on the mechanical, texture and work hardening characteristics of Co-Cr-Ni-Mo wires[J]. *Materials science and engineering*, 2018, 713(24): 94-104.
- [12] 姜雁斌, 郭诗锦, 谢建新. 金包铜复合微丝拉拔过程中组织与性能的演变[J]. *中国有色金属学报*, 2017(9): 1838-1847.
- JIANG Y B, GUO S J, XIE J X. Evolution of microstructure and properties of gold-clad copper composite microwires during the drawing process[J]. *Chinese journal of nonferrous metals*, 2017(9): 1838-1847.
- [13] KIM H G, KIM S M, LEE J Y, et al. Microstructural evaluation of interfacial intermetallic compounds in Cu wire bonding with Al and Au pads[J]. *Acta materialia*, 2014(64): 356-366.
- [14] 温馨, 王哲哲, 林林. 高度有序的金铜合金微阵列表面增强拉曼散射[J]. *功能材料*, 2018, 49(5): 5076-5080.
- WEN X, WANG Z Z, LIN L. Raman scattering is enhanced by highly ordered Au-Cu microarray surfaces[J]. *Function materials*, 2018, 49(5): 5076-5080.
- [15] CHO J S, MOON J T, SON S B, et al. Pd effect on reliability of Ag bonding wires in microelectronic devices in high-humidity environments[J]. *Metals & materials international*, 2012, 18(5): 881-885.
- [16] TSENG Y W, HUNG F Y, LUI T S. Microstructure, tensile and electrical properties of gold-coated silver bonding wire[J]. *Microelectronics reliability*, 2015, 55(3/4): 608-612.
- [17] 康菲菲, 周文艳, 吴永瑾, 等. 微电子封装金包银复合键合丝的微结构和性能[J]. *半导体技术*, 2018, 43(9): 702-707.
- KANG F F, ZHOU W Y, WU Y J, et al. Microstructure and properties of gold clad silver composite bonded wire in microelectronic package[J]. *Semiconductor technology*, 2018, 43(9): 702-707.
- [18] 刘建, 严钦云, 恩云飞, 等. 金铝键合寿命评价方法研究[J]. *电子产品可靠性与环境试验*, 2007(3): 8-10.
- LIU J, YAN Q Y, EN Y F, et al. Study on the life evaluation method of gold-aluminum bond[J]. *Reliability and environmental testing of electronic products*, 2007(3): 8-10.
- [19] KARPEL A, GUR G, ATZMON Z, et al. TEM microstructural analysis of as-bonded Al-Au wire-bonds[J]. *Journal of material science*, 2007, 42(7): 2334-2346.
- [20] XU H, LIU C, SILBERSCHMIDT V V, et al. Intermetallic phase transformations in Au-Al wire bonds [J]. *Intermetallics*, 2011, 19(12): 1808-1816.
- [21] XU H, LIU C, SILBERSCHMIDT V V, et al. A micro-mechanism study of thermosonic gold wire bonding on aluminum pad[J]. *Journal of applied physics*, 2010, 108(11): 113517.
- [22] FU S, LEE C. A study on intermetallic compound formation in Ag-Al system and evaluation of its mechanical properties by micro-indentation[J]. *Journal of materials science materials in electronics*, 2017, 29(5): 1-7.
- [23] WU J Q, HUO Y G, LEE C C. Complete elimination of Ag<sub>3</sub>Al in Ag wire bonds on Al by alloying In into Ag[J]. *Materialia*, 2018, 2: 82-97.
- [24] CHENG C H, HSIAO H L, CHU S I, et al. Low cost silver alloy wire bonding with excellent reliability performance[C]//2013 IEEE 63rd Electronic Components and Technology Conference, IEEE, 2013: 1569-1573.
- [25] LIU X H, LIU X F, XIE J X. Effects of annealing process on interface and mechanical properties of silver clad aluminum wires[J]. *Procedia engineering*, 2012, 27: 502-511.
- [26] XU H, LIU C, SILBERSCHMIDT V V, et al. Behavior of aluminum oxide, intermetallics and voids in Cu-Al wire bonds[J]. *Acta materialia*, 2011, 59(14): 5661-5673.
- [27] 杨振. 新型铜/铝复合导线的制备与应用基础研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2017.
- YANG Z. Basic research on preparation and application of new copper/aluminum composite conductor[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2017.
- [28] 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.
- [29] HUG E, BELLIDO N. Brittleness study of intermetallic (Cu,Al) layers in copper-clad Aluminum thin wires[J]. *Materials science and engineering A*, 2011, 528(22/23): 7103-7106.
- [30] JIANG H G, DAI J Y, TONG H Y, et al. Interfacial reactions on annealing Cu/Al multilayer thin films[J]. *Journal of applied physics*, 1993, 74(10): 6165-6169.
- [31] 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010: 140-141.
- HU G X, CAI X, RONG Y H. *Fundamentals of material science*[M]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2010: 140-141.