

[文章编号] 1004-0609(2001)06-0982-06

轧制及扩散温度对 Ag/Cu 层状复合材料结合性能的影响^①

孟 亮¹, 周世平², 杨富陶², 沈其洁², 刘茂森¹

(1. 浙江大学 金属材料研究所, 杭州 310027; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650221)

[摘 要] 在不同温度进行轧制复合及扩散处理制备了 Ag/Cu 层状复合材料, 研究了反复弯曲载荷条件下材料结合性能与复层基体硬度及界面区域微观组织的关系。温度合适的复合及扩散可使材料基体具有充分的再结晶组织、较低的硬度、致密的界面结合形态, 因而能使材料具有较优良的结合性能。温度过高的复合及扩散处理可导致界面上存在较厚的氧化层及较多的空洞, 基体内也会形成粗大晶粒, 这些均会明显损害结合性能。

[关键词] 复合材料; 轧制; 扩散; 界面

[中图分类号] TG 111.6; TG 113.1; TG 156.21

[文献标识码] A

随着电子工业的迅速发展, 以 Cu 为基体覆以贵金属层的复合材料应用前景已日趋广阔, 因而对此类材料加工技术及复合状态的研究则进一步为人们所关注。

制备金属/金属层状复合材料的主要方法之一是轧制复合^[1~3]。为改善材料的结合状态, 轧制复合后可通过适当的扩散或烧结处理使结合面由机械结合状态过渡到冶金结合状态, 进而提高界面的结合强度^[4]。文献[4~6]研究了 Cu/Al 或 Cu/Ti 层状复合板加工工艺对结合强度及断裂行为的影响, 分析了界面相转变及界面扩散的作用, 虽然所研究的复层不是贵金属, 但所得结果可为贵金属复层的研究所借鉴。文献[6~8]用特定方法制备了便于研究用的 Ag/Cu 或 Ag/Au 界面, 测定了在一定扩散条件下界面区的成分与结构, 并观察了扩散处理后界面区的组织形态。一些研究^[9, 10]则致力于 Ag/Cu 复合界面或相界理论模型的建立及原子扩散行为的分析, 并对界面上的原子分布进行了计算机模拟。文献[11]通过对冷轧复合的 Ag/Cu 双金属板进行扩散处理, 研究了结合面区域的微观组织和元素分布。

作者采用不同轧制温度复合了 Ag/Cu 双金属片试样, 并对其进行了不同温度的扩散处理, 研究了轧制及扩散温度对 Ag/Cu 层状复合材料结合性能的影响, 根据不同条件下材料的组织、性能变化, 分析了材料结合性能随轧制及扩散温度变化的原因。

1 实验

厚度为 1.5 mm 的纯 Ag 板材及厚度为 3.5 mm 的纯 Cu 板材经表面清洁处理后分别在室温(20℃)至 600℃范围内不同温度进行轧制复合, 总变形量约为 70%。对经室温, 350 及 600℃轧制复合的试样在真空度为 0.05 Pa 的真空炉中分别进行不同温度的扩散处理, 时间均为 0.5 h。

由于此类复合材料往往经冲压或弯制变形制成具有一定几何形状的部件来使用, 因而要求材料必须具备良好的金属界面结合性能, 以保证进行几何变形时结合面不产生开裂。为测定在弯曲条件的应力作用下材料界面抵抗分离的能力, 对不同复合温度或不同扩散温度下制备的材料沿垂直于轧制方向切取 20 mm × 10 mm 的条状试样进行 0~90°之间的反复弯曲试验, 弯角曲率半径小于 13 mm, 记录至试样结合面分离或局部开裂时的反复弯曲次数, 以其表征试样结合性能。测定了不同轧制温度及不同扩散温度条件下试样的金属层基体维氏硬度(HV), 载荷为 49 N, 加载时间为 10 s。用金相显微镜观察了结合面区域的微观组织。

2 结果

2.1 界面结合性能

轧制复合温度对试样弯曲次数的影响如图 1 所示。轧制温度从室温升高至 350℃时, 弯曲次数升

① [基金项目] 云南省省校科技合作资助项目(98YZ-002)

[收稿日期] 2000-11-27; [修订日期] 2001-04-04

[作者简介] 孟 亮(1953-), 男, 教授, 博士。

高并达到最高值。轧制温度再继续升高反而会使弯曲次数下降。尤其当轧制温度升高到 600 °C 时, 结合性能已严重恶化, 仅弯曲一次即造成界面分离。

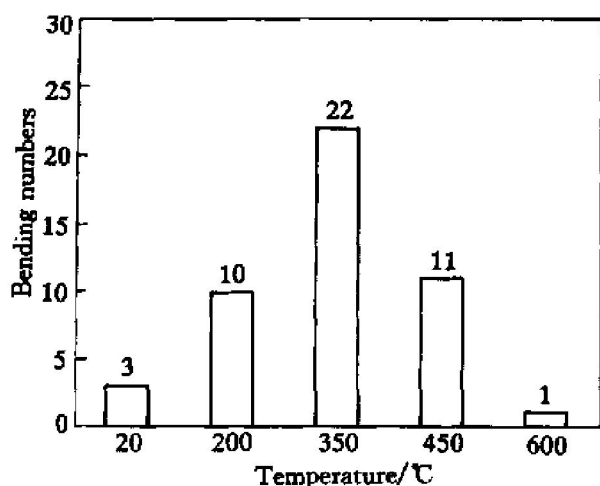


图 1 不同温度轧制复合的 Ag/Cu 双金属试样反复弯曲次数

Fig. 1 Numbers of bending repeatedly between 0 and 90° for Ag/Cu bimetallic specimens roll-bonded at different temperatures

在室温, 350 及 600 °C 轧制复合分别在不同温度扩散处理后的试样弯曲次数见图 2。对于在室温及 350 °C 复合的试样, 扩散温度对界面结合性能的影响规律相似: 经一定温度扩散处理后, 结合性能均有所改善。尤其是在室温复合的试样扩散处理效果更为明显, 经 400 °C 扩散处理的弯曲次数是未经扩散处理的 6 倍左右。对于在 350 °C 轧制复合的试样, 虽轧制后的结合性能已处于较高水平, 但经

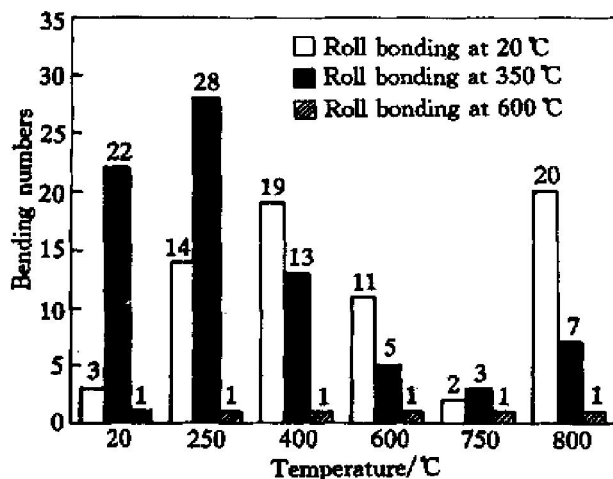


图 2 在 0.05 Pa 真空条件和不同温度扩散 0.5 h 后的 Ag/Cu 双金属试样反复弯曲次数

Fig. 2 Numbers of bending repeatedly between 0 and 90° for Ag/Cu bimetallic specimens treated by diffusion for 0.5 h at 0.05 Pa and different temperature

250 °C 扩散处理后, 结合性能仍能得到一定程度的改善。然而, 当试样经扩散处理达到最高结合性能后, 进一步提高扩散温度反而会使结合性能下降, 尤其对于在 350 °C 轧制复合的试样, 当扩散温度超过 250 °C 后, 界面结合性能下降非常明显, 甚至已明显低于未经扩散处理的水平。在 750 °C 扩散处理后, 无论是室温还是 350 °C 复合的试样, 其结合性能均已降至最低水平。

值得注意的是, 当扩散温度继续升高至 800 °C 时, 室温及 350 °C 复合的试样的结合性能又有提高, 尤其对于前者, 提高更为明显, 甚至已超过在 400 °C 扩散处理的水平。

对于 600 °C 复合的试样, 结合性能很低, 即使经扩散处理也不能改变其结合性能。

2.2 复层基体硬度

轧制复合温度对 Ag/Cu 双金属试样结合面两侧基体硬度的影响如图 3 所示。相对于室温及 200 °C 复合试样, 350 °C 复合试样的 Cu 侧基体硬度明显下降。再继续提高复合温度时, Cu 基体的硬度仍略有下降, 但趋势已变得平缓。Ag 侧基体硬度随复合温度升高也呈下降趋势, 但变化不如 Cu 侧的明显。另外, 在试验温度范围内, Ag 侧基体硬度均低于 Cu 侧基体。

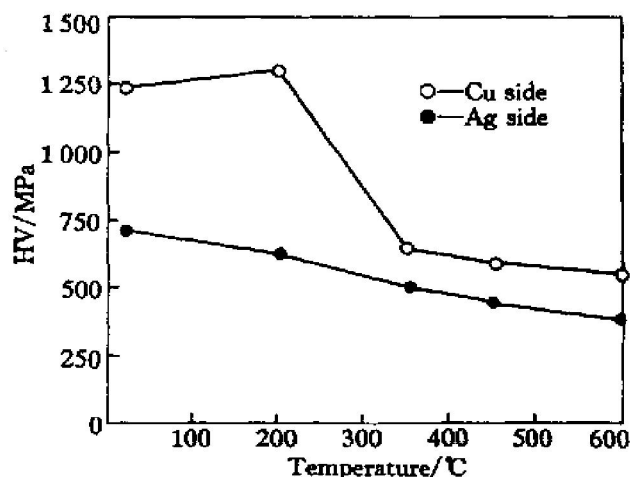


图 3 不同温度轧制复合的 Ag/Cu 双金属试样的维氏硬度

Fig. 3 Vickers hardness of strip matrixes of Ag/Cu bimetallic specimens roll-bonded at different temperatures

结合面两侧基体硬度随扩散处理温度的变化如图 4 所示。随扩散温度升高到 400 °C, 在室温复合试样的 Cu 侧基体硬度显著下降。扩散温度在 400 ~ 750 °C 范围内时, 硬度下降变得不明显。对于 Ag 侧基体, 硬度也随扩散温度升高而平缓下降。对于

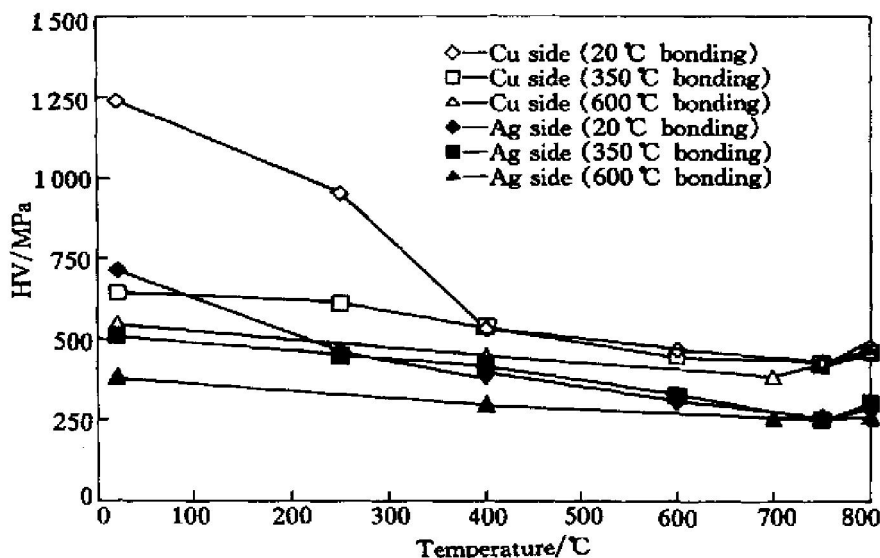


图 4 在 0.05 Pa 真空条件下不同温度扩散 0.5 h 的 Ag/Cu 双金属试样的维氏硬度

Fig. 4 Vickers hardness of strip matrixes of Ag/Cu bimetallic specimens treated by diffusion at 0.05 Pa and different temperatures for 0.5 h

350 °C 及 600 °C 复合试样, 两侧基体硬度虽然也随扩散温度升高而大致呈下降趋势, 但变化不如室温复合的试样明显。

需要指出的是, 当在 700 °C 或 750 °C 以上温度进行扩散处理时, 两侧基体硬度不但下降, 反而略有上升。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。在较低温度扩散时, 扩散不充分, 对基体硬度贡献不明显。而在 700 °C 以上扩散时, 扩散使界面区域溶质固溶程度增加, 导致基体硬度略有升高。

3 分析与讨论

本试验条件下用弯曲次数表征的界面结合性能应主要取决于两个因素: 一是界面的实际结合强度, 结合强度越高, 界面能承受的弯曲应变能力越强, 则试样的弯曲次数越多; 二是弯曲载荷施加于界面并能够促使界面分离的应力分量, 此应力分量越大, 则试样的弯曲次数越少。因而, 必须根据不同复合条件下试样中这两个因素的变化, 来分析轧制及扩散温度对界面结合性能的影响, 而结合面在不同轧制及扩散处理条件下的组织、结构变化, 是引起这两个因素变化的主要原因。

3.1 复合温度的影响

在室温复合后, 材料结合面接触点产生塑性流

变形成了一定面积的机械结合面, 具有一定结合强度。由于复合温度较低, Cu 侧基体微观组织为较典型的纤维状晶粒(图 5(a)), 材料处于变形硬化状态, 故有较高的硬度(图 4), 必须对试样施加较大的载荷才能进行反复弯曲试验, 相应地作用在结合面上的有效载荷应力分量也因之较高。另外, 在 Ag 侧基体, 部分组织已通过轧制过程中生成的变形热而发生了一定程度的动态再结晶, 形成了微小并不易清晰分辨的等轴晶粒, 显微组织已非典型的冷变形态, 其硬度远较 Cu 侧基体为低。由于两侧基体的硬度差别很大, 在弯曲试验时, 界面两侧塑性变形能力差别便比较明显(Ag 侧应有较大的形变量), 必然会在结合面上产生较大的剪切应力。因此, 在这种情况下, 由于结合面同时要承受较高的外载分量及剪切应力, 结合面易分离, 故而表现出了较低的结合性能。

随着复合温度的升高, 动态再结晶倾向增大, 结合面接触点在轧制压力作用下能够产生更充分的塑性流变而使界面的机械结合更完善或更紧密。尤其在 350 °C 复合时, 两侧基体中的动态再结晶已较为充分, 组织基本已由具有一定尺寸的近似等轴状晶粒构成(图 5(b)), 导致基体硬度显著下降, 弯曲试验时所施加的载荷减小。同时由于 Ag, Cu 基体之间硬度差别也减小(图 3), 弯曲应变时界面两侧应变接近而不至于产生过高的剪切应力。上述几方面因素均有利于结合面承受较多次数的弯曲变形, 因而使结合性能得到改善。

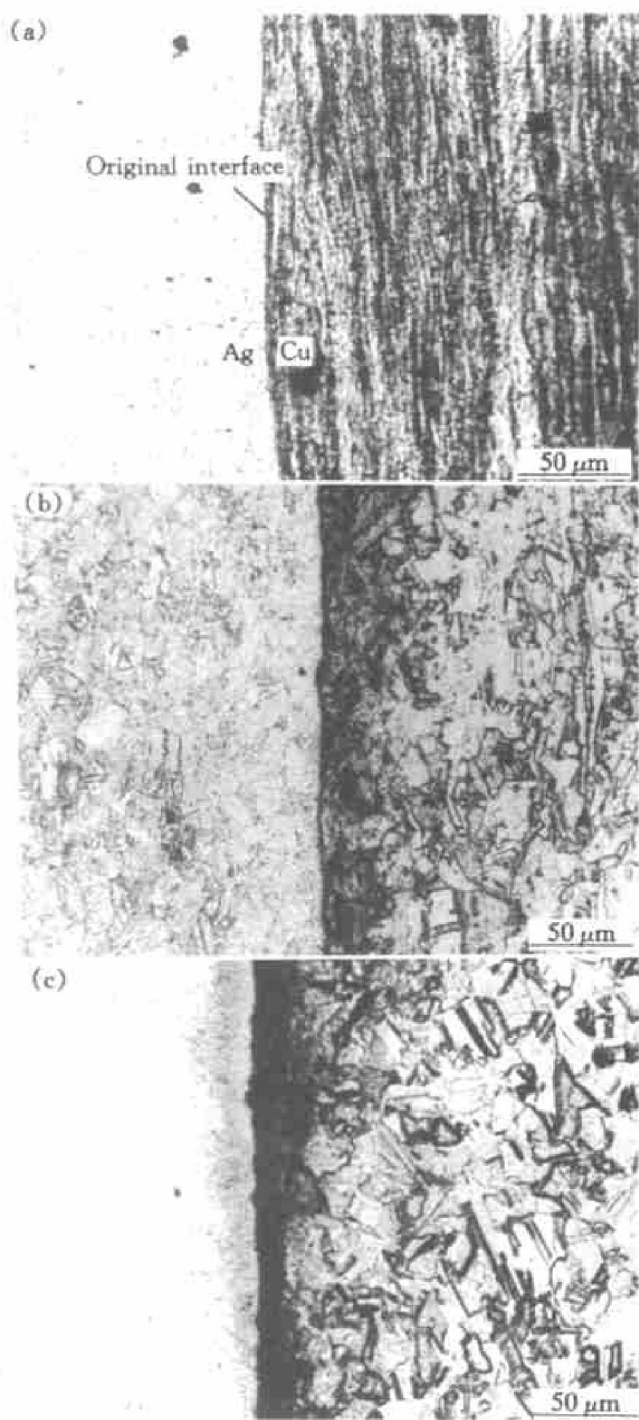


图 5 不同温度轧制复合的 Ag/Cu 双金属试样显微组织

Fig. 5 Microstructures of Ag/Cu bimetallic specimens roll-bonded at different temperatures

(a) $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) $-350\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) $-600\text{ }^{\circ}\text{C}$

复合温度再继续升高时, 动态再结晶使得晶粒进一步粗化(图 5(c)), 已不能继续明显地软化基体(图 3), 界面两侧基体硬度差别也未进一步降低。因此, 并不利于结合性能的提高。相反, 由于复合温度的升高, 在复合前结合面上的氧化层明显增厚并更趋于连续覆盖表面, 在一定程度上减少了轧制复合时金属直接接触面积。如在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 复合时, 结合面上的氧化层厚度已达到约 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ (图 5

(c)), 在轧制复合时已不易被破坏, 可较大幅度地隔离 Ag, Cu 金属之间的结合。因此, 当复合温度升高使氧化层厚度增加到一定程度后, 其破坏界面结合性能的作用便得以充分显示, 导致结合性能下降。在 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下复合时, 由于氧化层较薄或不连续, 在轧制复合时易被破坏, 结合面仍有较大面积 of 金属接触, 因而未造成结合性能下降。

3.2 扩散处理温度的影响

轧制复合后的试样在扩散处理过程中, 若变形晶粒发生再结晶使基体软化, 则可使弯曲试验作用在结合面上的载荷分量下降。另外, 扩散时原子通过结合面的相对迁移可使界面由轧制后的机械结合方式向冶金结合方式过渡。这些均是有利于增加结合性能的因素。然而, 在扩散处理时, Cu 原子向 Ag 基体的迁移速率要大于 Ag 原子的反向迁移速率^[9], 这种界面上不等量扩散的 Kirkendall 效应容易在原始界面上产生空洞而降低结合性能。

在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散时, 室温复合试样的 Cu 侧基体发生部分再结晶所造成硬度的明显下降(图 4)以及原子通过界面扩散所造成的冶金结合, 导致了结合性能的明显改善。 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 复合的试样因在复合过程中组织已发生动态再结晶, 再在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散对组织形态的影响已不明显, 但因原子扩散产生的冶金结合效应仍使结合性能有所改善。由于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散温度较低, 界面空洞形成有限, 不足以对结合产生影响。扩散温度升高到 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后, 虽原子的更充分扩散可使冶金结合程度加强, 但界面形成空洞的可能性增加会削弱这种冶金结合的有利作用。对于室温复合的试样, 因再结晶在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散时更为充分(图 6(a)), 基体硬度明显下降和冶金结合作用的增强等对结合的有利作用大于界面空洞的有害作用, 仍可使结合性能得以提高。而对于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 复合的试样, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散对基体的软化作用有限, 界面空洞的危害表现为主要作用, 反而造成结合性能的下降。超过 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 扩散后, 室温复合的试样也会因类似的原因同样地使结合性能下降。直至扩散温度达到 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在原始界面上已形成较多的并清晰可辨的空洞(图 6(b)), 严重降低了界面的有效结合面积。另外, 材料基体晶粒已十分粗大, 位错滑移距离的增加会使弯曲应变时原始界面(与粗晶边界重合)上位错塞积应力增加。以上两个不利因素的共同作用造成了材料结合性能的明显恶化。

Ag-Cu 为共晶系, 共晶温度为 $779\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[12]。因此, 当扩散温度上升至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 原始界面可通过

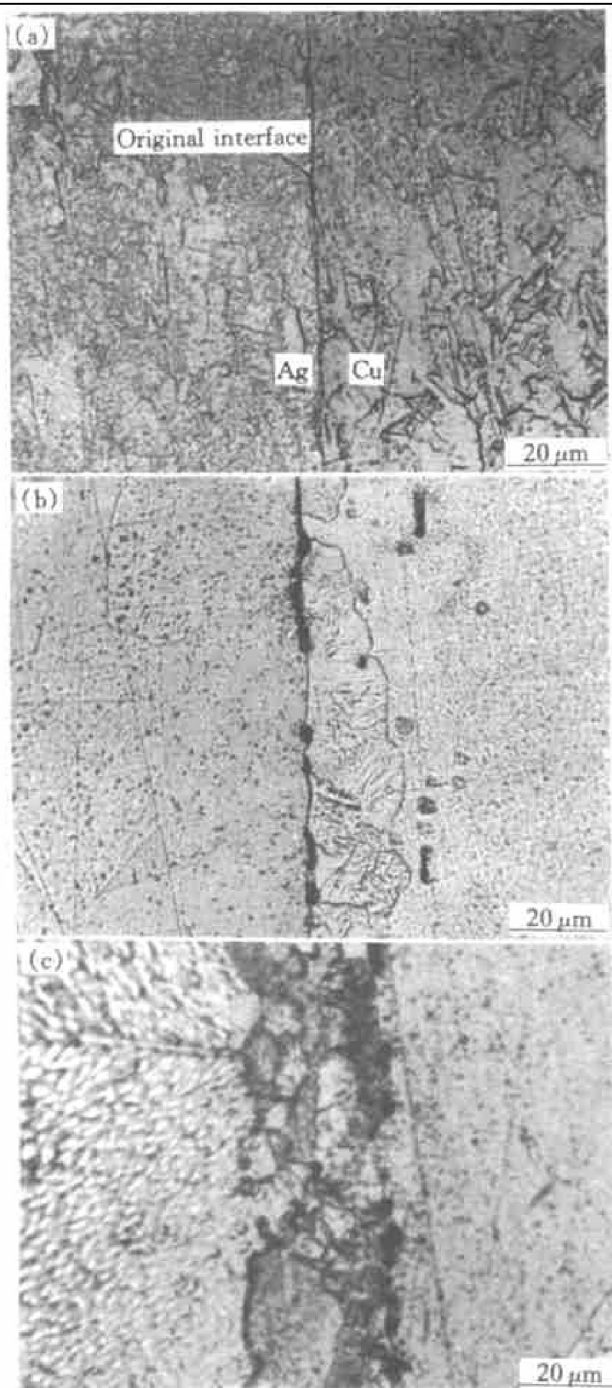


图 6 20 °C 轧制复合后在 0.05 Pa 真空条件下不同温度扩散 0.5 h 的 Ag/Cu 双金属试样显微组织

Fig. 6 Microstructures of Ag/Cu bimetallic specimens diffusion treated at (a) 400 °C, (b) 750 °C and (c) 800 °C for 0.5 h in 0.05 Pa atmosphere after roll bonded at 20 °C

反应扩散发生局部熔合,使界面部分消失,此时的原始界面由断续分布的空洞构成(图 6(c))。这种界面的局部熔合又会使结合性能再度提高。

对于 600 °C 复合的试样,两侧基体的扩散被具有相当厚度的氧化层所阻断,不能形成基体间的冶金结合,也不能进行反应扩散使界面熔合,同时基体硬度在扩散处理时变化也不明显,扩散处理已不

能改善其结合性能。

4 结论

1) 对于经不同温度轧制复合及扩散处理制备的 Ag/Cu 复合板材在施加反复弯曲载荷的试验条件下,若复合及扩散过程使得 Ag/Cu 层状复合材料的界面结合力越强、基体硬度越低、复层之间硬度差别越小,则材料表现出的结合性能越好。

2) 扩散温度过高易在界面形成空洞及使晶粒过度粗化,复合温度过高易在界面形成过厚及连续分布的氧化层。这两种情况均会严重损害结合性能。

3) 当在共晶温度以上进行扩散处理时,虽然可使界面通过部分熔合而提高结合性能,但界面上伴生的不连续分布空洞能够破坏界面的结合状态。

4) 室温复合后经 400 °C 扩散处理及 350 °C 复合后经 250 °C 扩散处理的加工工艺,可以使得 Ag/Cu 层状复合材料具有优良的结合性能。

[REFERENCES]

- [1] Pan D, Gao K, Yu J. Cold roll bonding of bimetallic sheets and strips [J]. Mater Sci Techn, 1989, 5(9): 934- 939.
- [2] YU Jiurming(于九明), XIAO Yurzhen(孝云祯), WANG Qurjiao(王群骄), et al. 金属层状复合技术及其新进展 [J]. Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2000, 14(1): 12- 16.
- [3] PENG Dāshu(彭大暑), LIU Lang-fei(刘浪飞), ZHU Xuxia(朱旭霞). 金属层状复合材料的研究状况与进展 [J]. Materials Review(材料导报), 2000, 14(4): 23 - 24.
- [4] Peng X K, Wuhrer R, Heness G, et al. On the interface development and fracture behaviour of roll bonded copper/aluminum metal laminates [J]. J Mater Sci, 1999, 34(9): 2029- 2038.
- [5] GU Wen'gui(顾文桂). 铜铝固相轧制复合的界面组成 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1996, 6(1): 79- 83.
- [6] ZHAO Ying-fu(赵应富), LI Weigeng(李维庚). 加热对铜钛复合板界面强度的影响 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1997, 7(2): 118- 121.
- [7] Fitzgerald A G, Watton H L L, Moir P A. Microbeam analysis studies of the copper-silver interface [J]. J Mater Sci, 1993, 28(7): 1819- 1823.
- [8] Yang F L, Greer A L, Somekh R E. Effect of short-

- range ordering on interdiffusion in Ag/ Au epitaxial multilayers [J]. Thin Solid Films, 1996, 275(1- 2): 258- 261.
- [9] Rogers III J P, Wynblatt P, Foiles S M, et al. Monte carlo simulation of the Cu Ag (001) semicoherent interphase boundary [J]. Acta Metall Mater, 1990, 38(2): 177- 184.
- [10] Sommer J, Muschik T, Herzig C, et al. Silver trace diffusion in oriented Ag/Cu interphase boundaries and correlation to the boundary structure [J]. Acta Mater, 1996, 44(1): 327- 334.
- [11] MENG Liang(孟 亮), CHEN Yan-jun(陈燕俊), LIU Mao-sen(刘茂森), et al. 扩散处理对 Ag-Cu 复合板界面区组织与成分的影响 [J]. Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 2001, 37(1): 47- 51.
- [12] Reed-Hill R E. Physical Metallurgy Principles, 2nd [M]. New York: D. Van Nostrand Company, 1973. 541- 542.

Effect of roll bonding and diffusion treatment temperature on bond properties of Ag/ Cu bimetallic laminates

MENG Liang¹, ZHOU Shi-ping², YANG Fu-tao², SHEN Qi-jie², LIU Mao-sen¹

(1. Institute of Metal Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

2. Institute of Precious Metals, Kunming 650221, P. R. China)

[Abstract] The Ag/ Cu bimetallic laminates were prepared by roll bonding and diffusion treatment at different temperatures. The dependence of the bond properties under the repeatedly bonding condition on the matrix hardness of strip components and the microstructure in interface region was investigated. The bonding and diffusing at optimum temperatures produce the high bond properties because the laminates show full recrystallization, low hardness and tightly bonding interface. Bonding and diffusing to excessively high temperature result in the thick oxide layer on the interface, more pores along the interface and coarse grains in the matrixes Ag and Cu. Consequently, the bond properties may be reduced significantly.

[Key words] laminate composite material; roll bonding; diffusion treatment; interface

(编辑 黄劲松)