

摘要

随着电力系统对自动化水平及灵敏度要求的提高，以及电子工业产品的现代化，对电触头提出了愈来愈高的要求。采用贵金属及其合金材料，利用多层复合技术加工而成的复合电接触材料由于具有多功能、高性能、并节约贵金属等特点而得到人们的重视。本文采用轧制的方法制备了 Ag/Cu 层状复合材料并对其进行了扩散退火处理，测定了复合材料的界面结合性能，并重点探讨了轧制复合温度、退火温度、退火时间对复合板界面显微组织、力学性能及成分分布的影响。另外，本文也研究了滚焊复合工艺制备的 Au/Ag/Cu 三层复合材料经扩散退火后的界面显微组织及界面成分分布。

对不同温度轧制的 Ag/Cu 复合材料进行的研究表明：Ag/Cu 层状复合材料的界面性能取决于界面结合力与基体力学性能。复合后界面结合力越强，基体硬度越低，复层间硬度差别越小，材料的弯曲性能越好。350℃复合的试样具有较高的结合强度，复合温度过高易形成过厚的氧化层，严重损害结合性能。

轧制复合的试样经不同温度 0.5h 扩散处理后，对其界面结合性能进行了测试。结果显示：室温复合后经 400℃扩散处理及 350℃复合经 250℃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。扩散处理温度过高易使晶粒过度粗化，并且界面会因 Kirkendall 效应而形成空洞，使得界面结合性能大幅下降。即使将扩散温度提高为 800℃，进行反应扩散处理，也不能明显改善结合性能。

冷轧 Ag/Cu 复合板经 700℃短时退火后，界面区会因原子的不等量扩散而产生空洞，导致结合性能的大幅降低，延长退火时间也不能有效改善这种状况。

对两种 Au/Ag/Cu 三层复合试样进行了扩散退火处理。研究表明：元素 Au 在高温下短时退火便迅速扩散，并且高温退火会使复合板结合性能削弱。因此，退火工艺应选择较低的退火温度。

【关键词】 贵金属，层叠复合材料，层状复合，结合性能，弯曲性能，剥离强度，扩散退火，加工技术，显微组织

ABSTRACT

The rapid development of electrical industry need more and more requirements on electrical contactors. Composite electrical contacting materials, which are made from precious metals and alloys by multi-layer composite processing techniques, have attracted considerable research interest of material scientists due to their diversified functions, high properties and saving on precious metals. In this thesis, Ag/Cu layered composite materials are prepared by roll cladding, then diffusion annealing treated. The interface bonding level of the composite materials has been tested, and the effects of rolling temperature, sintering temperature, sintering time on the microstructure, mechanical properties and solute distribution of the composite interfaces have been investigated. Moreover, the microstructure and solute distribution in the interfacial regions of the roll welding laminated Au/Ag/Cu alloy composite materials have also been studied in this thesis.

Ag/Cu laminates prepared by roll bonding at different temperatures are studied. The results show that the interfacial properties of Ag/Cu laminates are decided by the interface bonding strength and the matrix mechanical properties. Higher interface bonding strength, lower matrix hardness and less disparity of the matrix hardness can do good to the bending level of the composites. The specimens bonded at 350°C have better interface bonding level. Higher rolling temperature will bring about thicker oxide layer that will impair the interface bonding level.

The as-rolled Ag/Cu specimens are diffusion annealing treated at different temperature, then the interface bonding level are tested. The results indicate that the Ag/Cu layered composite materials processed both by rolling at room temperature then diffusion annealing at 400°C and rolling at 350°C then diffusion annealing at 250°C have excellent bending properties. Rather high diffusion annealing temperature can make the grains excessively coarsened, and voids will form in the

interface region due to Kirkendall effect, which dramatically weaken the bond strength of the laminates. The bending lever can not be improved obviously, even though the diffusion annealing temperature are raised to 800°C to conduct reaction diffusion treatment, .

Ag/Cu bimetallic strips fabricated by room temperature are sintered at 750°C for short periods. It is observed that voids have formed in the interfacial regions due to the atomic unbalanced diffusion. This results in the obvious reduction of the interface bond strength. Moreover, prolonging the sintering time can hardly improve the bond strength.

Two kind of layered materials for the Au/Ag/Cu alloy composites are treated by diffusion annealing and the solute distribution in interfacial regions are tested. The results indicate that Au atoms diffuse rapidly under high sintering temperature for short periods, and sintering at high temperature can weaken the bond strength of composite strips. For this reason, it should be considered that the composites are sintered with a lower annealing temperature.

【keywords】 precious metal, contactor material, layered composite material, laminate, bonding level, bending level, peel strength, diffusion annealing, processing technique, microstructure

第一章 层叠金属复合材料研究与发展现状

1.1 概述

层叠金属复合材料是利用复合技术使两种或两种以上物理、化学、力学性能不同的金属在界面上实现牢固的冶金结合而制备的一种新型材料。尽管各层金属仍然保持各自原有特性，但其物理、化学、力学性能比单一金属要优越得多。精心地选择不同的金属层及适当的复合工艺，能极大地改善材料的断裂韧性、冲击韧性、抗磨损、抗腐蚀以及热、电等许多性能，对某些脆性材料还能通过与塑性材料的复合来克服其变形能力差的缺点^[1]。

使用层叠金属复合材料的推动力是由于它们可以降低成本、改善性能以及节约贵重金属。工业和国防技术的迅速发展以及对全球污染控制日益增长的需要，都要求为保存贵重金属的资源而更加广泛的使用层叠金属复合材料。例如研制金属包层催化剂使控制汽车污染工作大见成效，大大降低了对铂、钯、金等其它贵金属的需要，减少了汽车废气的污染。因此，由异种金属以层状结合而成的新型复合材料近年来受到世界各国的普遍重视。

层叠金属复合材料的一个重要应用是层状复合电触点材料。电触点材料又称电接触材料，复合电接触材料由于具有多功能、高性能、并节约贵金属等特点而得到很快的发展。早期的研究主要集中于重负荷和中等负荷范围用的微粒强化型材料及弥散强化材料。五十年代中期，室温固相轧制复合工艺研究成功，层状复合材料在开关电器中得到大量使用。随着工业生产的发展，工业发达国家银的消耗量激增，原生银不能满足生产的需要。因此，除了贵金属的回收、再生外，各种型式的层状复合电接触材料如接点双金属或三金属、嵌镶复合电接触材料、用连续滚焊法生产的有突出贵金属条的电接触材料、局部电镀贵金属的复合材料等都相继投入使用。这些材料仅在电接点工作部位复有贵金属，大大节省了贵金属的消耗，降低了成本，而且由于基体材料具有一定的机械性能，使电接触材料能满足开关电器的综合性能的要求，因此具有广阔的发展前景^[2]。

早在七十年代中期,我国就已用爆炸焊接法研制出多种银合金和铜合金的双金属触点,应用于电话自动交换台的继电器上。后来,又用同一方法制造了 Ag/Cu 触点,批量地用在家用电器上。为了提高银基双金属触点地抗硫化性能和改善触点工作过程中的接触稳定性,后来又研制成功了 Au/Ag-Au-Ni/Cu 的三层异型触点材料^[3]。金基微异型复合线材在电子通讯、仪器仪表等许多尖端技术领域有着广泛应用。在我国目前已引进许多电子计算机集成线路生产线,电话自动交换机生产线,接触开关用的触点材料大都是 Au/Ag/Cu 或 AuNi5/Ni/CuNi44 等复合材料^[4-6]。

1.2 金属层叠复合材料的加工技术

金属层叠复合材料的加工方法有多种,包括爆炸复合、压力加工复合、电磁复合等力学复合方法;滚焊、电镀、扩散焊接、钎焊、铸造、SHS(自蔓延高温合成)、喷射沉积、粉末冶金等方法,以及胶粘、表面涂层等化学方法。

制造复合电触头的复合方法以线材冷锻生产铆钉电触头和固相连续轧制工艺最为成熟,应用也最为广泛。另外,爆炸复合与滚焊复合也是常用的制造复合电触头的方法。

1.2.1 轧制复合工艺

对于金属层状复合材料的工业生产来说,主要是以力学方法为主。轧制复合法是压力加工法中研究得最多也应用得最广泛的一种。

轧制复合分为冷轧复合和热轧复合,其基本原理是:在轧机的强大压力作用下,有时伴以热作用,使组元层表面层破裂,并在整个金属截面内产生塑性变形,在破碎后露出的新鲜金属表面处形成组元层间的原子键合和榫扣嵌合。一般热(温)轧复合适用于小批量、多品种、块式法生产;冷轧复合适用于大批量、成卷连续化生产^[7]。

热轧复合出现于 20 世纪 40 年代。第一次世界大战后,由于稀贵金属的短缺,英、美、苏、日等国相继开始研究用热轧复合法生产铜/钢、不锈钢/钢等双金属复合板,用以取代贵重的铜和不锈钢。热轧复合是将复层和基层金属

事先装配在一起，周边预先焊接以防止在加热过程中界面氧化。为了防止两种金属变形的差别而引起轧件弯曲，采用对称式组合。加热后的组合坯经轧机大压下量轧制使复层和基层牢固地结合在一起。对于有些金属组合，为防止界面上有害相的生成，常采用中间夹层复合法^[8]。有些难于直接复合的金属对，通过加入低熔点中间金属箔，利用瞬间液相过度法可以得到满意的界面结合。文献[2]采用热轧复合制成用于嵌壁开关的 Ag/Cu 电触头材料，两层材料之间结合紧密，界面无缺陷、平直，银层厚度均匀

热轧复合的工艺相对比较成熟，并早已工业化生产，但在一些专门技术问题上，如真空处理技术，复合变形总量以及异温轧制技术等方面尚有大量工作可做。组元坯经真空处理后，复合界面清洁程度得到大幅度提高，大大降低了复合轧制的变形量。

20 世纪 50 年代初美国率先开展冷轧复合技术的研究并获得成功。他们提出了“表面处理—轧制复合—退火强化”为主要的三步法生产工艺，开创了冷轧复合的新纪元。冷轧复合可以实现多种组元的组合，并且可以生产复合卷带，尺寸精确，效率高。因此，冷轧复合是当今世界应用最广泛的金属层状复合技术之一^[9,10]。文献[11]用热轧-冷轧复合，并经 $630^{\circ}\text{C}\times 80$ 分钟扩散退火制备了 Ag/H62 复合材料，这种工艺可在高温高压下使原子发生扩散而形成固溶体间的冶金结合，在界面层两侧的固溶体中均没有第二相，而且界面层的显微硬度高于复层和基层。

冷轧复合凭借大压下量冷轧重叠的两层或多层金属，使它们产生原子结合或榫扣结合，并通过随后的扩散退火，使之强化。冷轧复合一般分为三个步骤，即表面处理、冷轧复合、扩散退火。以前对固态结合金属的研究表明，在经过轧制与短时间退火后，金属层叠材料间的反应包括三个阶段：1) 物理接触的发展；2) 接触表面的激活；3) 接触材料间的相互作用。可以认为经过轧制的初步结合后，随后的扩散退火使层叠材料的结合强度进一步强化。冷轧复合时金属界面初结合作用机制主要是裂口作用机制，这一点许多学者有过系统的研究。该机制认为，金属表面在钢刷清理过程中会形成一层硬化层，在金属塑性变形中，比基体塑性差的硬化层将破裂，并导致底层新鲜金属暴露，界面

两侧的新鲜金属在正压力的作用下,通过硬化层的裂缝挤出并互相接触形成牢固的冶金结合。然而,金属层叠材料经过轧制及退火后,其复杂的界面结合机制还有待进一步研究。

怎样降低冷轧复合的一次性投资和简化目前的生产工艺是冷轧复合技术的发展方向之一。美国工程技术人员用多道次小压下量加工技术成功将两种材料复合起来,这种工艺若能推广的话,将大大节省投资。国内有些厂家正在进行冷轧复合贵金属复合材料的努力。

异温轧制技术是人们在处理两个熔点、性能相差较远的组元层复合时采取的一种技术,轧制时一个组元处于热轧状态,而另一个组元处于冷轧状态,它可以部分解决轧制后的软化问题,东北大学的研究人员对钢/铝的异温轧制进行了研究^[12],研究表明:异温轧制条件下,钢和铝实现初结合的临界变形率可减少到 15%左右,初结合强度提高;当变形率超过 30%时,则可得到较高的结合强度。这说明异温轧制显著改善了复合过程,该技术为宽幅薄板的生产开辟了一条新路。

粉末轧制技术也是一种较新的轧制复合工艺,对它的研究也不太多,虽然在生产类似 Al-Pb 轴瓦类复合板带材方面有无可比拟的优越性,但由于用此法生产的带材其结合强度差,疲劳强度也较低,因此应用范围不广。文献[13]采用粉末烧结-冷轧复合工艺制取了 Ag/Cu 双金属片材。这种工艺充分利用了粉末烧结组织均匀、晶粒细小及界面结合力强等优点,但同时又用冷轧法弥补了力学性能的不足,是一种值得进一步研究的复合方法。

1.2.2 轧制复合机理

与爆炸复合相比,轧制复合能量较低,结合表面没有自清洁作用,界面情况更为复杂。到目前为止,主要有下列几种比较典型的轧制复合机制模型^[14,15],

(1) 再结晶理论

1953 年, Parks 根据金属在变形量较大时再结晶温度会显著下降的事实提出了金属结合的再结晶理论,他认为结合金属的变形和变形引起的冷作硬

化，在扩散温度作用下会使结合金属界面的晶格原子重新排列，形成属于两种金属的共同晶粒理论，使相互接触的金属结合在一起。再结晶理论所论证的问题是表面已经产生结合以后的组织变化过程，而没有对结合过程本身进行论证，而且它不能解释在低温（150℃）下也可以对某些金属进行结合的现象。

（2）金属键理论

1954年，Burton提出了金属键理论，他认为实现结合的要求是使两种金属的原子足够接近，以达到原子间相互吸引力发挥作用的程度。金属键理论没有考虑到材料的性能以及塑性变形时原子的能量状态等因素。实验已证明，两种结合金属的和结晶方向对相互结合都有较大的影响。

（3）能量理论

1958年由西米奥洛夫提出。认为结合面接近到晶格尺寸参数的数量级时，只有原子所含能量达到一定水平（这一能量水平称为该种金属结合的最低能量水平）才能结合。该理论运用了激活状态的概念，从能量角度来解释结合过程，但不能解释导致晶格能量增加的冷作硬化反而使结合能力削弱的事实。

（4）扩散理论

扩散理论有卡扎柯夫于70年代提出，该理论认为，结合金属在扩散温度作用下，在结合区域存在一层很薄的扩散区，由于扩散区的存在而形成牢固的结合。根据扩散理论推断，如果增加扩散区的厚度，应能提高结合强度，但事实并非如此。扩散过程是在结合已经形成才发生的，因此，扩散理论也没有对结合过程本身进行论证。

（5）N.Bay机理

上述理论各具有优缺点，也由于实验手段的限制，它们并不能准确完整地揭示轧制结合过程的本质。进入80年代，丹麦学者N.Bay运用电镜技术对轧制结合表面进行剥离观察，发现面上存在大量氧化膜碎片。此后在众多实验研究的基础上，针对表面氧化膜被去除后，金属一旦与空气接触，仍然会不同程度地被氧化这一客观事实，提出了自己的机理。他认为轧制复合主要由以下

四部分组成：

- a.在一定压力下，覆膜破裂；
- b.表面扩展导致纯净基材显露；
- c.法向压力将基材挤压入覆膜裂缝中；
- d.两种金属的活性面在间隙中汇合并形成真实结合。

由于轧制复合的影响因素很多，复合材料的性能千差万别，因而对不同的材料，其复合机理并不相同。随着对轧制复合材料研究的进一步发展，材料研究人员进一步提出了一些新的复合机制。

于九明^[12]在对钢和铝进行异温轧制时发现，钢和铝的复合存在两种复合机制。第一种是基于 N.Bay 机理的裂口结合机制。该机制认为，在钢刷清理过的金属表面会形成一层严重的加工硬化层。轧制复合时，因塑性很差的硬化表层不能与基体一道同步变形而发生破裂。在压力的作用下，内部“新鲜”的金属分别从界面两侧各自裂口中挤出，相互接触而形成牢固的结合点。第二种结合机制可称之为热作用结合机制。它是以复合界面剥离后，铝侧大面积粘结铁而且发生在非裂口区为特征的。由于轧制复合前铝层被加热，以及在轧制过程中金属变形热和两种金属变形不均引起界面错动而产生的摩擦热，在热和变形的相互作用下，使界面局部温度超过共晶温度。在这种情况下，相界面上原子的自由能较高，铁和铝得以充分地接触、吸附，从而使铁向液相铝中迅速溶解、扩散，伴随着铝的动态再结晶，形成固溶体过度层。由于上述过程是在轧制瞬间完成的， $FeAl_3$ 金属间化合物来不及生长、增厚，因此，在界面的非裂口区，钢和铝借助固溶体薄膜得以实现大面积地结合。尽管热作用结合机制与裂口结合机制相比，前者的结合强度低，但由于非裂口区占的面积大，特别是在小变形的条件下，热作用结合机制对提高轧制复合初结合强度更具有重要的作用。热作用结合机制具有不取决于变形而对温度特别敏感的特性，所以促进热作用结合机制生长发育，对降低轧制复合变形程度，改善固相复合过程，提高复合板可成形性，均具有诱人的发展前景。

在冷轧复合中，根据复合组元的物理性能（主要是强度、塑性）的差别可以认为轧制复合存在两种复合机制^[10]。对于钢-铝，其复合是由于金属表面

硬化层破裂，新鲜金属通过裂口挤出而形成粘和点，即前面所述的裂口结合机制。而铜-钢则是由于表面氧化层和污染层在轧制过程中延伸变薄而被擦破，从而形成金属粘合点。

1.2.3 轧制复合材料的结合强度测试方法

(1) 抗拉强度

将两根金属棒焊接或用强力胶粘接在复合材料的两面，然后再在拉伸试验机上对金属棒施加轴向载荷至基体与复层分离，即可测得界面抗拉强度。由于复合材料较薄，在复层上焊接测试用金属棒时会使材料温度升高，可能对界面结合力产生一定影响，而使实际界面结合力与测试结果之间产生偏差。在室温下粘接不会影响到界面结合力，测试数据比较准确，但粘接强度不如焊接的高。因而在结合力较高的复合界面测试中，应用此方法将受到限制。

(2) 剪切强度

典型剪切强度的测试方法如图 1-1 所示。在复合材料的基层和复层上分别加工出隔断槽，两槽之间的间距 A 可以根据复层所能承受的强度来设定^[2, 16]。在拉伸机上测出结合面分离时剪切力，再除以 A 段所在区域的面积，即得界面的剪切强度。

$$\sigma_{\text{剪}} = F/BA \quad (1-1)$$

式中 F 为剪切力， B 为剪切区的宽度， A 为剪切区的长度。

若金属复层较薄，拉伸时很容易在复层处断裂而不能准确的测出实际剪切强度，但能给出界面剪切强度的下限值。有时可以考虑在复层上焊接或粘接一加固金属片来增加复层强度，用以保证复层不被拉断。

该法以界面剪切强度来表示结合强度，可以反映结合质量的优劣。但因该法中受剪切部分尺寸不易准确测量，同时，在测试过程中，拉伸力会由于试样的变形而不平行于剪切面，故可能造成较大的误差。

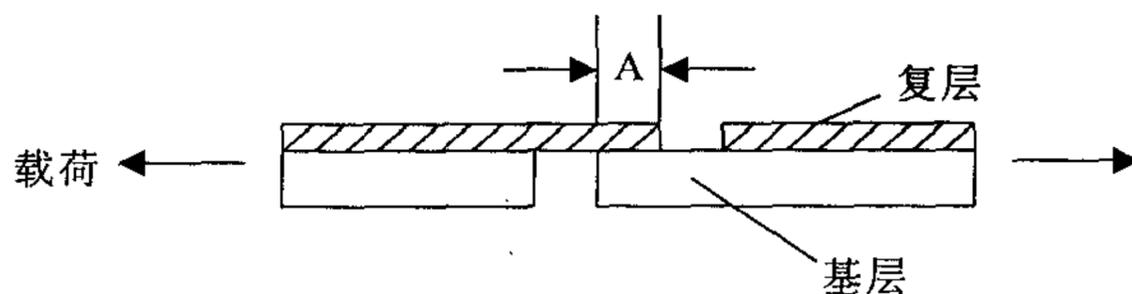


图 1-1 剪切强度试样示意图

(3) 剥离强度

剥离强度是表征层状复合材料界面结合性能的一个重要指标。一般的方法是预先将复层和基体局部剥离，再在一定的剥离力的作用下将复层从基体上全部剥离，用单位长度上双金属间的剥离力来表示剥离强度。为测试准确和方便，剥离力可以用电阻应变法来测量^[17]。

(4) 弯曲和扭转

若对复合材料进行往复的 360° 扭转或 90° 的弯曲试验，则用试样结合面分离前的扭转和弯曲次数可以大致反映界面的结合强度。这种方法和其它方法相比设备简单，操作方便，但由于所测得的数据与复合材料基体的状态与尺寸有关，也只能粗略地反映复合材料界面的结合强度。

1.2.4 影响轧制复合强度的因素

影响结合强度的因素很多，除了与材料本身的性能有关外，主要因素有：复合前组元的状态、结合表面状况、复合轧制率、轧后热处理制度以及轧制工艺等。

1.2.4.1 组元状态

根据“金属粘结”能量理论，金属原子间要达到相互键合，必须克服一定能垒^[18]方可实现。当软-硬或硬-硬组合时，由于复合组元弹性恢复能力大，对界面复合起到阻碍或破坏作用，键合点少，最终复合强度小；反之，以软-软状态组合时，除了能较好地克服上述问题外，由于组元强度相差不是很大，可防止变形能过量消耗在软组元基体的塑性变形上，而较多地集中到结合界面上，以使更多接触点压接到键力作用范围，而呈现较多结合点，反映出较好的

复合效果。因此,在进行轧制复合前,可先将复合金属板退火处理,使之软化后,再进行表面预处理。

1.2.4.2 结合表面状况

轧制复合前的结合表面状况是结合成败与否的关键因素。这通过电镜观察得到了验证。覆膜若在压力下不破裂,则不能真实结合。故结合表面状况主要是通过覆膜的性质来影响结合强度^[14]。

(1) 表面准备的分类

a. 化学清理

一般用有机溶剂或酸洗,可除去多种油脂类杂质,但会留下液体或气体组成的吸附层。

b. 机械清理

最主要的方法是旋转钢刷法,被认为是一种简便、有效的方法。在研究旋转钢刷法成功的奥秘时发现,其成功并不是因为清理了表面,而是通过加工硬化在接触面上制造了一层脆性覆膜。加工过程中,覆膜破裂,产生无污染的高真空间隙,从而保证了接触面的活性,保证了结合的牢固。其缺点在于:因表面粗糙,结合强度不稳定;轧制必须在表面处理后短时间内进行;产生大量细微金属颗粒,对环境和人的健康有害。

c. 建立覆膜

上两种方法都以获得纯净的表面为目的,这在普通加工条件下只是一种理想。对旋转钢刷法的机理的揭示表明,钢刷处理后形成的脆性覆膜才是产生牢固结合的根本原因,这是从消极避免到积极创造的飞跃。

(2) 覆膜材料的选择

一般而言,硬而脆的覆膜在变形中易碎,利于结合强度的改善,韧而软的覆膜则因延展性好而减少了真实结合的面积,损害强度。故选择脆性覆膜材料是一般原则。但韧脆性并不仅仅涉及覆膜,相同膜材在匹配不同的基材时会表现出不同的韧性,有时相差很大。覆膜碎片的形状、尺寸对结合强度也有很大影响。覆膜的破裂机制与基材膜材的性能及具体的受力情况关系密切,须具体、周全的分析。

(3) 其它因素

覆膜的厚度对轧制结合强度也有影响, 太大或太小都不好, 当膜厚小于 $1\mu\text{m}$ 时, 结合强度下降较大。因为一般加工条件下各种污染构成的杂质层不可避免, 它韧而软。覆膜厚时, 其影响小到可以忽略, 覆膜薄时, 其不良影响便暴露无遗。

另一个重要因素是时间, 即从表面处理到轧制加工的时间间隔。一般间隔时间越长, 污染越严重, 结合效果越差。这对于旋转钢刷法较为明显, 对于建立覆膜法则影响不大。

单一的处理方法往往得不到最好的复合效果, 由于旋转钢刷法较之建立覆膜法具有成本低、简便易行的特点, 因而化学处理与旋转钢刷法相结合成为轧制表面预处理的常用方法^[2, 19, 10]。

1.2.4.3 复合轧制率

一般认为轧制率的大小近似地等于新鲜金属表面的暴露率。当 $\varepsilon < \varepsilon_{\text{临}}$ 时, 金属表面的破裂程度小, 新鲜表面产生也少, 使结合点的键合力不足以抵消表面膜的阻碍作用和复合组元间的弹性恢复作用而不能被复合; 反之, 当 $\varepsilon > \varepsilon_{\text{临}}$ 时, 则情况相反; 轧制率越大时, 能进行键合的新生表面部分就越大, 所以表现出较大的复合强度^[19]。

对钛-铝^[20]、铝-不锈钢^[21]、铝-钢轧制双金属板研究表明: 双金属板最终结合性能的好坏取决于界面结合的完美程度, 轧制时形成的初始结合看作是热处理时原子扩散形成全面结合的必要条件。轧制变形量提高, 使得轧制复合时金属板的初始部位增多, 且未结合区域接触紧密, 从而降低了原子扩散结合时所需克服的能垒, 使结合界面在较低的温度下即形成了完美的结合。

轧制复合板的塑性变形程度也可以用表面扩张率来反映, 它定义为变形前后结合面面积差与初始面积或最终面积之比。表面扩张率达到一定的门槛值才能结合, 一般地, 表面扩张率和法向应力越大, 越有利于结合强度的提高。同时, 已有的研究表明, 双金属结合面因不均匀塑性变形而引起的相对滑动有利于氧化膜的破裂, 有利于结合强度的改善。表面扩张率、法向压应力以及结合面的相对滑动与具体的工艺因素密切相关^[14, 15]。

1.2.4.4 轧制温度

冷轧复合已经成为当今双金属复合板的主要生产方法，按照冷轧复合的常规工艺方法，多层金属轧制复合需要 50%以上变形才能实现界面间良好初结合。这样大的一次变形量往往超过一般轧机的承受能力，板面越宽，轧制负荷越大，冷轧固相复合越困难。因此，千方百计降低轧制变形量是国内外研究者追求的目标。

对铝-铝、铁-铁、钢-铝轧制复合板的研究^[2,22,23]表明：同种金属复合时，随轧制温度的升高，临界变形率明显降低；异种金属复合时，合适的轧制温度不仅可以降低临界变形率程度，而且能显著提高界面结合强度。

同种金属复合时，轧制温度使界面结合的临界变形率明显降低有两方面的原因，一是温度对裂口作用机制的影响。因为在较高的温度下金属变形抗力降低，新鲜金属更容易从覆盖层的裂缝中挤出而实现相互结合。二是温度引发了再结晶机制。因为较高的温度增加了原子的能量，有利于界面上新晶核的生长和再结晶的进行，从而使界面两侧本来不一致的结晶取向得以重新排列，形成共晶面而结合在一起。因此，上述两方面的作用是提高轧制温度导致临界变形率减小，结合强度增加的主要原因。

异种金属复合时，与同种金属复合相比，由于异种金属间能形成更为复杂的界面反应，因此轧制温度对结合强度的影响因轧制组元对的不同而具有不同的表现形式。对钢-铝的异温轧制复合研究表明，提高轧制温度可以降低铝的变形抗力，增强裂口结合机制的作用，同时温度和变形又能启动和发展热作用机制，导致临界变形率减小，初结合强度明显提高。而轧制温度对铜-铝轧制复合的影响^[21,30]却具有不同的规律：双金属材料的结合强度开始时随轧前加热温度的提高而提高，但当温度达到某一定值时随着温度的进一步提高，双金属的结合强度反而下降。这是因为铜板的表面会因温度的上升而形成 CuO，温度越高，生成的 CuO 层越厚，铝铜层的结合强度削弱得越厉害。因此，轧制温度对结合强度的影响要根据不同的材料具体地加以分析。

1.2.4.5 轧制复合工艺

轧制复合工艺对复合界面的组织结构及结合状态有着重要的影响，不同的复合工艺加工出的材料必然具有不同的结合强度。文献[19]中对 Cu/Al 轧制复合的三种不同复合工艺对结合强度的影响进行了研究。这三种复合工艺为：冷轧复合-等温扩散退火处理，轧制复合-加热-热轧(二次轧制法)及加热-热轧。本研究表明：与冷轧法相比，二次轧制复合工艺除可防止界面氧化外，在加热过程中 Cu-Al 界面间的强烈扩散，一方面使界面消失，另一方面也会形成硬脆的化合物层，但其厚度较薄，而且在热轧过程中不会随基体同步变形，而被破碎分离，使组元表面裸露大量新鲜金属，并在高温高压作用下形成冶金结合，且随轧制率的增大，结合效果有所加强。而在热轧过程中，由于复合坯料加热时不可避免地产生严重氧化污染，所以不管热轧温度高低与热轧轧制率大小，所获得的复合强度值均很小，复合效果很差，在实际生产中没有实际意义。

1.2.4.6 热处理制度

对于不同性能材料组成的双金属组合，会因变形不均匀产生较严重的残余应力，对制品的性能影响较大，必须通过热处理消除。另外，轧制在室温下进行，界面上无扩散。在一定温度和保温时间下，金属可相互扩散以形成细晶粒组织的扩散层，从而在一定程度上改善了结合强度。但同时也会在界面产生硬而脆的金属间化合物，一般 $10\mu\text{m}$ 以上厚度会使强度下降。因此，合理的热处理制度对固相结合是一项重要的技术环节。

金属轧制复合时，在复合界面上往往只形成部分金属结合，为了提高复合材料的结合强度并改善其力学性能，需要对其进行扩散退火处理。复合材料的扩散退火比金属或合金的退火要复杂得多。在扩散退火过程中，复合界面上原子相互扩散，这有利于提高复合材料的结合强度；但在一定温度范围内，随着温度的变化，复合界面上的水蒸汽、空气和污染物的膨胀与迁移，以及应力松弛等因素又可能破坏符合界面上已有的结合点（区）。

(a) 热处理温度

文献^[14]研究了热处理温度对结合性能的影响。对 TA1/LY12 轧制双金属板经 300°C ， 400°C ， 450°C ， $490^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ 处理，证明热处理可显著提高双金属板的结合性能。 $300^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ 处理，其剥离强度为轧制态的 4 倍，随温度升高，剥

离强度增加，到一定温度达峰值，超过峰值温度后，剥离强度降低。

文献[10]研究等温扩散温度对复合强度的影响中得出，在所实验的温度中，在 300℃退火 1 小时可获得最高的复合强度值，且随温度提高复合强度逐渐减小，即存在一个最佳温度值。

文献[17]对铜/铝双金属复合材料的扩散退火研究表明：复合板材的剥离强度开始随着退火温度的提高而增加，但退火温度达到某一值时，剥离强度随退火温度的提高反而下降。这可能与扩散机制氧化物的生成有关，随着温度的上升，原子间的扩散作用增强，该作用加速了原子的重新排列，进而增加了晶格中的缺陷，从而使得剥离强度增加。温度继续上升时，扩散作用的进一步增强，界面开始形成金属间化合物，当这些化合物层还未达到一定值时（约 3~5 μm）扩散层具有细化的晶粒组织，从而提高了扩散层的显微硬度，剥离强度曲线随温度的上升呈现上升趋势。但随着温度的进一步提高，化合物层厚度增加，结合强度急剧下降。

文献[24]对冷轧铝/铝复合材料的扩散退火行为进行了研究。开始退火时，随着温度的上升复合板材的结合强度迅速上升，到 200℃时达到峰值，这个阶段属于低温回复阶段，这时主要是点缺陷（空位）的运动过程，它们迁移至晶界、复合界面以及位错处而消失，而位错缠结不但没有消失，反而形成更加稳定的位错网。因此，低温退火是在没有破坏原有结合区的情况下进行的。中温（300~550℃）退火时，由于再结晶消除了位错缠结，加之应力松弛及界面上气体膨胀破坏了部分结合区和机械咬和区，导致复合材料结合强度快速下降，尽管这个阶段也发生有利于结合强度提高的原子相互扩散过程，但不足以抵消上述破坏力。在 600℃左右退火时，复合界面上原子扩散速度加快，界面上的污染物（如氧化物、化学清洗残余物、水蒸汽）向基体中扩散，最后使复合界面基本消失，结合强度趋于基体强度。

上述研究表明，在一般情况下，随着扩散温度的不同，界面区的各种物理和化学因素相互制约，界面区的结合强度随之变化。即存在一个扩散结合温度，在此温度下，结合面具有最高的结合强度。

(b) 热处理时间

文献[20]研究了热处理时间对结合性能的影响中给出 TA1/LY12 轧制双金属板经 400℃, 450℃, 490℃保温 0.5, 1, 3, 6, 10h 处理后剥离强度。保温时间继续延长, 400℃处理, 其剥离强度保持稳定; 450℃处理 3h 后, 其剥离强度保持稳定; 450℃处理 3h 后, 其剥离强度缓慢降低; 490℃处理, 1h 时曲线达最高点, 之后, 保温时间延长, 剥离强度下降明显, 10h 时接近轧制态水平。

文献[10]对锌/铝轧制复合研究中得到的退火时间与剥离力的关系强度可见, 退火后剥离强度显著上升, 但随时间延长, 剥离强度值下降并最终趋于平缓。

由上述研究可见, 对轧制复合后的扩散退火, 并非扩散时间越长越好, 在不同的扩散温度下存在一个最佳扩散时间, 即在此扩散条件下, 复合板具有最大结合强度。

1.2.5 其它复合工艺方法及特点

1.2.5.1 爆炸焊接

爆炸焊接是世界各国广泛采用的一种生产层状金属复合材料的方法。它是利用炸药作能源, 在炸药的高速引爆和冲击作用下 (7~8km/s) 将两种或两种以上的金属大面积焊接在一起。爆炸焊综合了压力焊、熔化焊和扩散焊的特点, 在一瞬间可将任意的金属组合层简单、迅速的焊接在一起, 所形成的结合界面呈波纹状, 具有很高的结合强度^[25, 26]。由于加载压力和界面高温持续时间极短, 阻碍了复合金属间的化学反应, 焊合区的厚度常在几十微米以内, 因此适用于大部分金属之间的焊接。爆炸复合的优点是复合界面上看不到明显的扩散层, 不会生成脆性的金属间化合物, 产品性能稳定^[27]。用爆炸焊接复合的 Ag-Ni5/Ni/Cu-Ni44^[28,29]、Au/Ag-Au-Ni/Cu-Ni^[30]、Pd-Ag50/Cu-Ni25^[31]、Ag/Cu^[32]和 Ag/Cu-Ni^[33]等电触头材料都具有很高的界面结合强度, 而且各层成分均匀。目前采用爆炸复合法可以实现 300 多种金属的复合。

1.2.5.2 扩散焊接

扩散焊接是在复层材料和基层材料上施加一定压力、并在真空或特殊的气氛中加热，使两种金属在复合界面处相互扩散而得到良好界面结合的复合材料制备方法。这种方法的主要优点是可以复合可焊接性差别很大的异种金属，复合工艺性能不以被焊金属的厚度而变，而且焊接复合在真空中进行，使焊接表面的吸附气体和氧化膜能被很好的去除，进而可以获得良好的界面结合质量。

在文献[30]中经真空扩散焊接制取的 Au/Ag-Au-Ni/Cu-Ni 异形复合丝的层间结合强度大于 150MPa，能经受压延、剪切、点焊等考验，抗硫化性能好，在 10^7 次寿命实验过程中接触电阻低而稳定，可做为小负荷和干电路试验继电器的好电触头材料。

1.2.5.3 超声焊接技术

利用超声焊接技术可通过对叠合在一起的材料待连接区施以静态压合力与高频震动而使材料结合起来。超声焊接时通过震动产生局部发热，使其温度升高但低于熔点，因而没有熔化现象发生。超声震动与静态压合力相结合使待连接工件之间产生动态剪应力，当这些剪应力足够大时在界面处就会产生塑性变形，两材料接触表面的氧化膜及有机物膜在震动能作用下粉碎并分散开来，产生干净的接触面，从而获得纯基体材料间紧密的原子接触，形成固态冶金结合。

超声焊技术最初用于各种金属材料间的连接，随着技术的不断发展，工艺也不断完善，国外已有人对超声焊加工金属/金属、陶瓷/金属连接件作了系统的研究^[34, 35, 36]。

超声焊接技术用于加工层叠复合材料，具有加工范围广、耗能少、速度快、效率高、等诸多优点，是一种具有广阔应用前景的新型加工技术。

1.2.5.4 熔合

熔合是指将低熔点合金加热至熔融状态，使其熔焊在高熔点合金上的一种复合方法。此方法用于两组元层熔点相差悬殊而一般轧制法又难以复合的材料，该方法生产的板胚可通过轧制而进一步加工成形。国内的不锈钢/铝固液轧制生产复合板材^[37]即是一种将熔合与铸轧相结合的技术，用该方法加入助焊剂后生产的复合板材获得了高的结合强度。

1.2.5.5 滚焊技术

滚焊技术属于连续加工电阻焊技术，适用于导电性好，塑性好的金属片材的复合，目前广泛应用于贵金属电子材料的生产。

滚焊过程中，两组元金属层叠合在一起连续地通过两电极轮，在两电极轮之间通以强电流，由于表面粗糙，两金属不能完全互相接触，两金属片的接触区域具有很高的电阻，当大的电流通过接触区域时，界面就会产生足够大的热量使得界面区熔化，在较低的温度下冷却凝固后，两金属片便可结合在一起 [38]。

滚焊技术用于金属材料的复合具有很多优点，滚焊加工后的材料基体不发生变形，结合界面熔化均匀，结合紧密，具有加工速度快、效率高的特点，适合于自动化生产，具有很高的工业应用价值。

滚焊加工技术在实际应用中还存在一些具体问题，如加工微异型复合丝时存在边界效应^[15]、复层合金层的精确定位以及焊接过程中因复层与基体材料机械性能的差异而导致的金属堆积等。这些问题还有待于进一步解决。

1.2.5.6 电磁成形复合

电磁成形复合是 60 年代国内外兴起的一种新型金属塑性加工技术，它是靠瞬间的强脉冲磁场提供的能量，使异种材料产生高速碰撞来实现结合的。主要用于金属与金属，金属与陶瓷或金属与高聚物的连接^[39]。

电磁复合的机制一般认为同爆炸复合的机制相近，与爆炸复合相比，电磁复合还具有以下特点：①不需要一系列复杂的安全设备，噪音小，不污损金属表面或破坏其光洁度。故可以不加缓冲层，节约大量能量。②金属可以在高温下进行复合③可以把金属复合到非金属上而不损坏非金属。④能量控制精确，重复性好，易于实现机械化、自动化。

1.3 金属层状复合材料的性能

任何层状金属复合板，只有当它和单一材料结构相比成本显得更低，某些性能或综合性能有所改进时才是有利的。选用金属层压板时需要考虑的性能包括弹性、强度、延展性和断裂韧性等机械性能，或密度、导电性、导热性、

化学反应性或抗腐蚀性等物化性能。

用于制作电触头的层状金属复合材料由于特殊的用途而具有其自身的特点，电触头一般用在各种开关、连接器、继电器、电位器、调谐器和接插件等电子器件中^[40]。为了保证电触头有良好的工作状态，理想的电触头材料应具备低的电阻率和电阻温度系数，高的熔点，良好的导热性，合适的硬度、弹性和耐磨性，优良的焊接、铆接及冲压等工艺性能，并不易被氧化、腐蚀和难以生成有害表面膜等特点。

贵金属与其它材料相比具有良好的导电和导热性能，熔点较高，同时也有很好的化学稳定性，所以早期的电触头材料以贵金属及其合金为主。随着工业生产的发展，金、银、铂等贵金属的消耗量显著增加，价格也不断上长，人们开始研究各种办法来节约贵金属。在这些方法中，以多种层状复合电触头材料的制造工艺较为典型。层状复合的电触头材料一般由两层或三层金属复合而成，型材有线材、板材和铆钉等种类。这些材料仅在电触头工作部位复有贵金属或贵金属合金，在充分利用贵金属电学、热学和化学稳定性好等优点的同时，也有效地节约了贵金属材料，降低了成本。银的电导率和热导率较高而价格又相对便宜，因此银和银合金是使用最为广泛的电触头材料。金具有最高的化学稳定性，多用于 50mA 以下的小电流高可靠性精密电触头。铂族金属具有耐腐蚀、抗氧化等特点，常用于 50mA~20A 耐电蚀较强的高可靠性精密电触头。对于层状复合材料，其基体层一般为铜及铜合金材料。较为先进的层状复合材料一般以三层复合比较常见，其中间层的作用是阻止不同复合层金属原子的相互扩散，以防改变原来复层材料的结构和性能，使电触头材料的接触特性变坏，还可以避免生成导致合金变脆的有序相。目前，层状复合电触头材料主要有 Ag/Cu、Au/Ag/Cu、Ag-Ni/Cu、Ag-Ni/Ni/Cu-Ni 和 Au/Ag-Au-Ni/Cu-Ni 等^[41]。

1.4 金属层状复合材料的界面特征

界面是复合材料特有的而且是极其重要的组成部分，金属层状复合材料的性能与界面性质密切相关。由于界面的原子结构、化学成分和原子键合不同于界面两侧的基体，界面的性质与界面两侧有很大的区别，而且在界面上更容易

发生化学反应，所以界面对层状复合材料的性能起着极其重要的作用^[42]。因此，只有深入了解界面的几何特征、化学键合、界面结构、界面的化学缺陷与结构缺陷、界面稳定性与界面反应极其影响因素，才能在更深的层次上理解界面与材料性能之间的关系，进一步达到利用界面工程发展新型高性能复合材料的目。

1.4.1 层状复合材料的界面开裂

界面的开裂行为受许多因素的影响，包括 CTE（热膨胀系数）以及弹性与塑性应变的不匹配^[43]。裂纹沿界面的传播的难易程度决定了界面强度，为了对界面强度进行测定，人们使用了拉、压、剥离、弯曲、扭转等多种方法。对界面开裂的理论分析是基于 Griffith 能量平衡方法，该理论将表面能定义为热力学结合功，即将单位面积的结合界面分离所需作的功，认为机械能与弹性能的输入与表面能的增长成正比。由实验得到的值往往比所预期的热力学值要大得多，所以实验值被描述为界面断裂能，即实际分离单位面积的结合界面所作的功。

层状复合材料的抗裂纹穿透能力受到三个因素的影响^[44]，即界面结合能 R 、模量错配 E_2/E_1 与弹性残余应变 $\varepsilon_2/\varepsilon_1$ 。在高界面结合强度的情况下，裂纹能够穿透界面，但是如果模量错配大时，界面穿透会变得困难起来。同样的，界面位错的存在也会影响裂纹偏转标准。

1.4.2 元素的扩散与界面区域的相组成与成分变化

金属元素的扩散是层状金属复合材料界面研究的重要内容，随着界面层各元素在一定温度与时间下的扩散，界面将发生一系列的物理与化学变化，从而对复合材料的性质产生重大影响，对复合后材料性能与结合寿命产生重大作用的界面层的组织结构已成为研究的热点^[45, 46, 47]。

文献^[55]的研究认为在扩散退火的过程中能够生成哪些化合物极其生成的先后顺序问题是比较复杂的，应该从热力学和动力学的角度来考虑。系统中生成的化合物极其先后顺序与其生成焓有关，生成焓较低的化合物更易生成。界

面上的浓度与浓度梯度也是一个重要因素，浓度梯度是原子扩散的实际驱动力，也是影响原子扩散深度的主要因素之一，浓度决定了金属间化合物的成分。在 TB2/Cu/TB2 扩散焊的界面反应中生成的 Cu_3Ti_2 、 CuTi 、 CuTi_3 皆为硬而脆的相，微裂纹可在 CuTi_3 处形核长大，严重恶化了界面性能，是延长扩散时间后界面剪切强度下降的主要原因。

扩散处理的热处理工艺参数对界面结合的形态与结构有着重要影响，文献^[46]对 Ni/NiAl 在扩散退火过程中的原子扩散及中间相 γ' 的发展进行了研究，研究表明在较高的温度下， γ' 增长由体扩散控制， γ' 相与其它相的界面平直；而在较低的温度下， γ' 增长由晶界扩散控制， γ' 相与其它相的界面为曲线。

金属层叠复合材料中的组元层可以有金属或合金构成，在不同的扩散域中原子的扩散是极其复杂的。文献^[49]研究了 Cu/Ag-Al 合金扩散域中，随着 Al 的浓度的增加 Cu 的扩散行为，研究表明随着 Al 含量在合金中含量的增加，尽管扩散激活能 Q 与指前因子 D_0 下降，但是总的来说扩散系数是增加的。当 Al 加到 Ag 中后，Al 和 Cu 的反应主要在 (Ag-Al)-Cu 界面与 Cu 的晶界上生成 Al_2Cu ，因此在 Ag-Al 合金与这些位置附近产生浓度梯度。同时浓度梯度也会产生应力梯度，这种应力梯度通过位错的增殖而得到释放，这实际上为扩散提供了额外的路径，使得 Cu 的扩散系数增加。文献^[50]测定了含 Ce2090 合金—纯 Al 扩散域中 Cu 原子的浓度分布曲线，结果表明：微量 Ce 可使 Cu 扩散系数下降，Cu 的扩散系数与其在扩散域中浓度分布及浓度梯度有关。

在轧制复合后，人们希望用扩散退火的方法来增加界面的结合强度，然而，由于原子扩散产生的 Kirkendall 效应，在界面上会产生 Kirkendall 空洞而使界面结合强度降低^[51]。典型的情况是原子由低熔点的组元层向高熔点的组元层迁移。相应地，产生流向低熔点金属的净的空位流，当空位的浓度超过一定值时就会形核长大而形成 Kirkendall 空洞^[52]。

1.4.3 界面的精细结构

界面的性质对层状金属复合材料的性能起着十分重要的作用，因界面的物

理化学特征及结构受界面上或界面附近几纳米或几十纳米区域的控制，所以对材料界面精细结构的研究具有十分重要的意义，国内外已经开展了一些对金属复合材料的界面精细结构的研究^[40, 53]。

高分辨电子显微术用于界面研究可以提供原子尺度的细节信息，其研究目标是在分子、原子尺度揭示材料界面的原子种类及排布规律。高分辨率结构相对样品的制备要求很高，加上界面组成复杂多变，界面结合也并非处处均匀完整，因而对界面结构的高分辨观察十分困难。近年来，随着仪器水平及试样制备水平的提高^[54]。国内外已开展了一些对某些层状金属复合材料界面的高分辨观察工作^[55, 56]。与此同时，界面结构的计算机原子模拟研究也正在逐步展开^[57]。这些工作必将深化人们对界面的认识，并有助于控制和改善复合材料的性能。

利用高分辨象可得到界面的直观图象，与成分分析的信息配合，可进一步阐明界面的原子结构、化学键合、缺陷结构，阐明界面几何结构与界面能量的关系；阐明界面的原子结构物理化学特性与材料性能之间的关系等，并为新材料的研究发展改善材料性能及使用寿命提供理论依据。

1.5 金属层状复合材料的复合机理

从本世纪处到现在的近百年来，金属层状复合技术得到了长足的发展，各种新的复合技术层出不穷。按照金属复合界面的结合机制的不同特点，其复合技术主要可分成三种类型：压力复合，扩散结合和熔铸复合。

爆炸复合、轧制复合、挤压复合等都属于固相压力复合。研究者认为，爆炸复合界面是通过直接粘着区和交替存在的金属熔化薄层（4~5 μm 厚）快速连接起来的。轧制复合、挤压复合主要是借助金属的塑性变形破坏表面膜，使界面新鲜金属暴露并相互有效接触实现界面良好的结合。

扩散复合是使清洁金属表面在压力作用下有效接触，在一定温度下使界面原子相互扩散形成一层很薄的过度扩散层，实现界面的良好结合。与压力复合不同，扩散复合没有金属的宏观塑性变形。

熔铸复合是采用铸造的方法使两种熔点不同的液态金属先后熔铸在一起或

一种液态金属与一种固态金属凝铸在一起。早期的熔铸复合是在近平衡凝固条件下进行的，常导致界面元素的过分扩散，有害相的生成甚至发生固体的过分溶解，致使复合材质量不好。现代液、固相复合技术是以液态金属快速非平衡凝固和半凝固态直接塑性成形为特征，因此可以克服熔铸复合的一些弊病。初步研究表明，现代液、固相复合常常存在多种复合机制，包括热反应机制、扩散机制和压合机制^[59]。由于液态金属的快速凝固、结晶以及半凝固塑性变形的作用，可以有效控制异种金属复杂界面反应（润湿、结晶、扩散、溶解、新相的生成和成长）的方向和限度，从而可以保证复合界面良好结合复合材的高质量和复合工艺的高效率。

1.6 金属层状复合材料研究展望

金属层状复合材料的研究尽管已经取得了重大的进展，但是仍然有许多问题还有待解决，如生产工艺的进一步完善，对材料的使用性能研究以及材料的再生问题等。对各种加工技术复合机理的进一步探讨和完善、复合界面的惊喜结构的观测与分析、结合强度的分析和理论预测、结合界面残余应力以及界面断裂行为和疲劳极限分析等均是目前研究的前沿课题^[14, 15]。

随着计算机科学与材料科学的日益结合，计算机数值分析与模拟已成为层状金属复合材料研究的有效手段^[59,60]，目前的发展方向如下^[39]：

①材料设计方面：应用与开发相关模拟软件，开展性能（力学性能、导电性和电气性能等）与材料组元、结构、加工工艺关系的数值模拟。

②层状复合材料加工研究方面：应用有限元法的数值模拟技术，对材料的加工过程进行仿真，以获得复合过程的应力场、应变场、温度场与残余应力场，以便对加工工艺参数进行优化。

③微观组织与结构研究方面：应用基于材料热力学动力学理论的计算相图（Calculation of Phase Diagram）技术，通过计算得出的数据库进行优化评估，预测复合材料界面附近新相生成的条件、形貌及生成比例等，以及对于界面结合的影响。

④材料的各向异性研究方面：利用取向分布函数（ODF）分析方法，预

测复合材料的各向异性特性等。

⑤在扩散热处理的研究方面：根据扩散原理，建立金属扩散动力学的数学模型，利用计算机分析预测扩散层厚度和结合强度。

随着仪器仪表、电子技术和通讯事业的迅速发展，对电触头的功能和寿命要求越来越高，导致了近年来电触头材料的迅速发展。我国在七十年代中期已用爆炸焊接研制出多种银合金和铜合金复合的双金属电触头，已成功地应用于电话自动交换台继电器。后来，又用同一方法研制了 Ag/Cu 电触头，也批量地用于家用电器。与发达国家相比，我国电触头材料的研究水平还比较落后，主要表现在产业化规模小，自动化生产设备大多需要依靠进口。由于我国高新科技产业的迅速发展，对电触头材料的需求日益增加，因而急需发展自己的生产工艺和设备，以加速我国电触头材料的产业化进程，满足科研及生产的需要。

在国外，电触头材料的复合技术已经发展到了很高水平，日本等国家已经采用自动复合铆钉机等先进设备和方法来生产电触头材料。我国对电触头材料的复合工艺及性能研究尚不完善，导致了我国电触头材料生产工艺和技术仍处于落后状态。为缩短与国际先进水平的差距，有关单位已引进了国外的先进设备来加强电触头材料的研究与生产，无疑对我国电触头材料的发展有积极的促进作用。随着国民经济的发展，我国对电触头材料的需求将日益增长，仅靠引进技术和设备不符合我国发展的长远利益，必须研究开发具有中国特色的材料、工艺和设备，才是解决问题的根本途径。

第二章 材料制备与实验方案

2.1 实验总体方案

根据所要研究材料的特点，制定实验方案如图 2-1 所示：

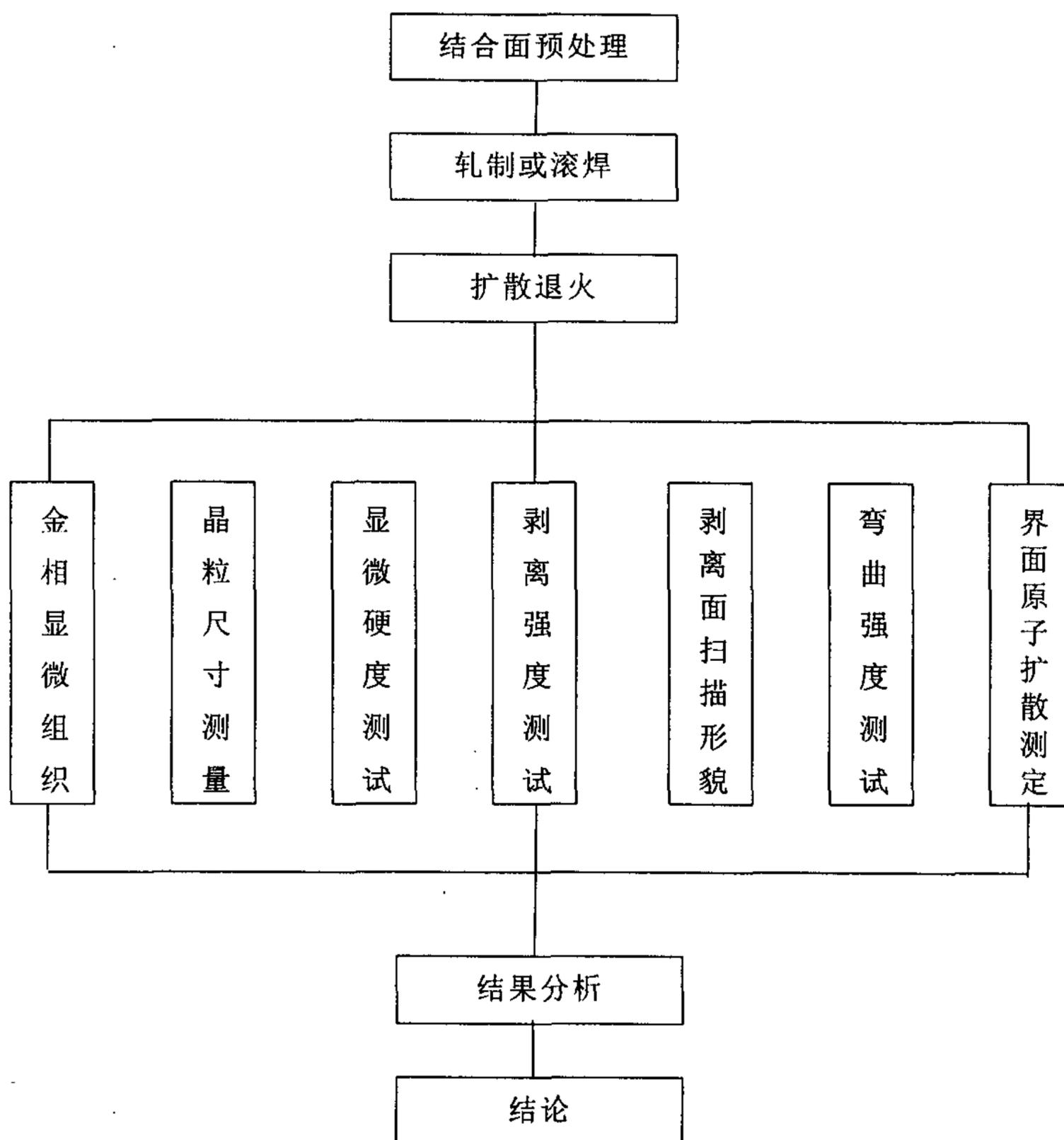


图 2-1 实验总体方案

2.2 材料制备

2.2.1 表面预处理

为使结合面保持清洁，将待复合的材料表面先用有机溶剂和酸液进行清洗，以去除有机类杂质和表面氧化物，然后用旋转钢刷法对需轧制复合的 Cu 板和 Ag 板用旋转钢刷处理，这样做一方面可以进一步清洁结合面，更重要的是可以通过加工硬化在材料表面形成一层脆性薄膜，有利于提高轧制后的结合强度。

用于滚焊复合的 Au 板、Ag 合金板、Cu 合金板表面先用有机溶剂和酸液进行清洗，去除表面杂质，以利于下一步滚焊处理。

2.2.2 复合加工

将原始厚度为 3.5mm 的纯 Cu 板材与 1.5mm 的纯 Ag 板材经表面预处理后在室温下固相轧制复合，将同样尺寸的 Cu 板与 Ag 板加热到不同温度并保温 30 分钟后进行热轧，总变形量约为 70%，如表 2-1 所示。

表 2-1 Ag/Cu 界面原始试样加工工艺

试样编号	复合界面	复合方式
1#	Ag/Cu	RT 固相复合
2#	Ag/Cu	200℃/30min 轧制复合
3#	Ag/Cu	350℃/30min 轧制复合
4#	Ag/Cu	450℃/30min 轧制复合
5#	Ag/Cu	600℃/30min 轧制复合

对 Au、Ag 合金、Cu 合金板材表面处理后进行滚焊复合，合金成分及复合工艺见下表：

表 2-2 Au/Ag/Cu 界面原始试样成分与加工工艺

试样编号	成分	复合工艺
11#	Au/(Ag-10%Cu)/(Cu-20%Ni-15%Zn)	先滚焊 Au/(Ag-10%Cu)再将其与基体滚焊成 2.3×2.3mm 条，再拉成 Φ2.1mm 丝
12#	Au/(Ag-10%Cu)/T2	两次滚焊成 203×2.3mm 再拉成 Φ1.5mm 丝后进行 350℃真空退火，再拉丝。

2.2.3 扩散退火

对经室温 20℃、350℃及 600℃轧制复合的 Ag/Cu 复合板进行了不同温度的扩散处理, 退火温度分别为 250℃、400℃、600℃、700℃、750℃及 800℃, 退火时间均为 0.5h。为防止在高温下退火时复合界面发生氧化, 影响界面的组织成分, 采用真空退火炉进行退火处理, 保温前先抽真空, 使真空度保持在 $(2\sim 5) \times 10^{-2}\text{Pa}$ 。

在真空退火炉中对 Ag/Cu 室温轧制复合试样进行扩散处理, 退火温度分别为 400℃及 750℃, 退火时间在 0.5~4.5h 范围内变化。

对 Au/(Ag-10%Cu)/(Cu-20%Ni-15%Zn) 及 Au/(Ag-10%Cu)/Cu 界面试样进行真空热处理, 真空度为 $2\sim 5 \times 10^{-2}\text{Pa}$, 在拟定温度下保温 0.5h, 试验温度分别为: 200℃、400℃、600℃、750℃及 800℃。

分别在 400 及 750℃温度条件下, 对 Au/(Ag-10%Cu)/(Cu-20%Ni-15%Zn) 及 Au/(Ag-10%Cu)/Cu 界面试样进行 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 及 4.5h 的真空扩散处理。

2.3 性能测试

2.3.1 弯曲性能

层状复合电触点材料在使用过程中往往需要经过冲压或弯曲变形, 因而要求材料具备良好的界面结合性能, 以保证进行几何变形时界面不开裂。为测定在弯曲条件的应力作用下材料界面抗分离的能力, 对轧制及扩散处理后的试样进行 0~90° 之间反复弯曲实验, 试样沿垂直于轧制方向截取, 尺寸为 50×10mm, 弯曲角的曲率半径小于 13mm, 记录试样结合面分离或局部开裂时的反复弯曲次数, 以表征试样界面的结合性能。

2.3.2 剥离强度

相对弯曲强度而言, 剥离强度可以直接对复合界面的结合强度进行表征。对轧制及不同扩散条件下的试样用自制的专用夹具对其剥离强度进行测定, 测量设备为 WDS-100 电子万能材料试验机, 试样尺寸为 60×6mm, 剥离速度为

5mm/min。测量前先将复合面预先将复层和基体局部剥离，再在一定的剥离力的作用下将复层从基体上全部剥离，用单位长度上双金属间的剥离力来表示剥离强度,计算公式为：

$$\sigma_p = F_p / B \quad (2-1)$$

式中 σ_p 为剥离强度 (N/mm)， F_p 为剥离力 (N)， B 为试样宽度 (mm)。

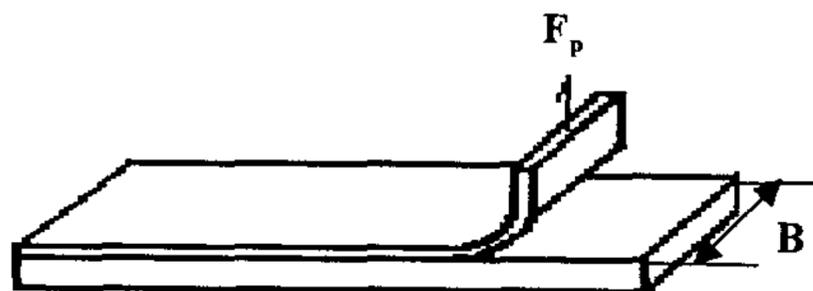


图 2-2 剥离强度测试示意图

2.3.3 显微硬度测试

对 Ag/Cu 复合试样的 Ag 侧基体与 Cu 侧基体进行维氏硬度测试，测试载荷为 5kg，加载时间为 10 秒。

2.4 界面显微组织结构

2.4.1 金相观察

磨制不同界面金相试样，在光学显微镜下观察试样经热处理后界面组织形貌和晶粒变化规律，了解不同温度不同时间的热处理制度对界面显微组织结构的影响。

将用环氧树脂镶嵌，再磨制、抛光后的试样进行化学浸蚀，对 Ag/Cu 复合试样，浸蚀剂为 6%双氧水：25%氨水=1：1，浸蚀时间为 25 秒，可同时浸蚀 Ag 层和 Cu 层；对 Au/Ag/Cu 三层复合试样，由于有三种金属同时存在，因此要选用浸蚀剂将三种金属同时腐蚀难度较大，故采用三氯化铁+盐酸水溶液进行浸蚀，浸蚀时间为 10 秒，经腐蚀后 Cu 侧晶粒比较明显。

对浸蚀好的试样在光学显微镜下观察，选取界面处有代表性的区域进行

拍照，拍照用的金相照相机为 LeicaDML 系列，放大倍数为 200 和 500 倍。

2.4.2 晶粒尺寸测量

在光学显微镜下采用截线法测量了结合面两侧各 $100\ \mu\text{m}$ 范围内的晶粒尺寸，对每一个试样选取至少 7 个不同的视域测量 7 次，计算出每组数据的最大值和平均值。

2.4.3 扫描电镜观察

先用 HITACHI-S 570 电镜观察试样结合界面形貌，然后用 X 射线能谱仪 (EDAX) 进行微区成分测定，测量距结合面两侧不同距离处各元素的浓度，每 $5\ \mu\text{m}$ 测量一个点，从而得到各元素的浓度扩散曲线。

在电镜下对剥离强度测量后的试样进行剥离面撕裂形貌观察，并对扫描形貌拍照，以了解不同复合工艺及热处理制度对界面结合状态的影响。

第三章 軋制溫度對 Ag/Cu 複合界面結合性能的影響.

3.1 軋制溫度對 Ag/Cu 複合板彎曲性能的影響

軋制複合溫度對試樣彎曲次數的影響如圖 3-1 所示。軋制溫度從室溫升高至 350℃時，彎曲性能升高並達到最高值。溫度再繼續升高反而會使彎曲性能下降。尤其是當軋制溫度升高到 600℃時，彎曲性能已降至最低值，僅彎曲一次即造成界面分離。

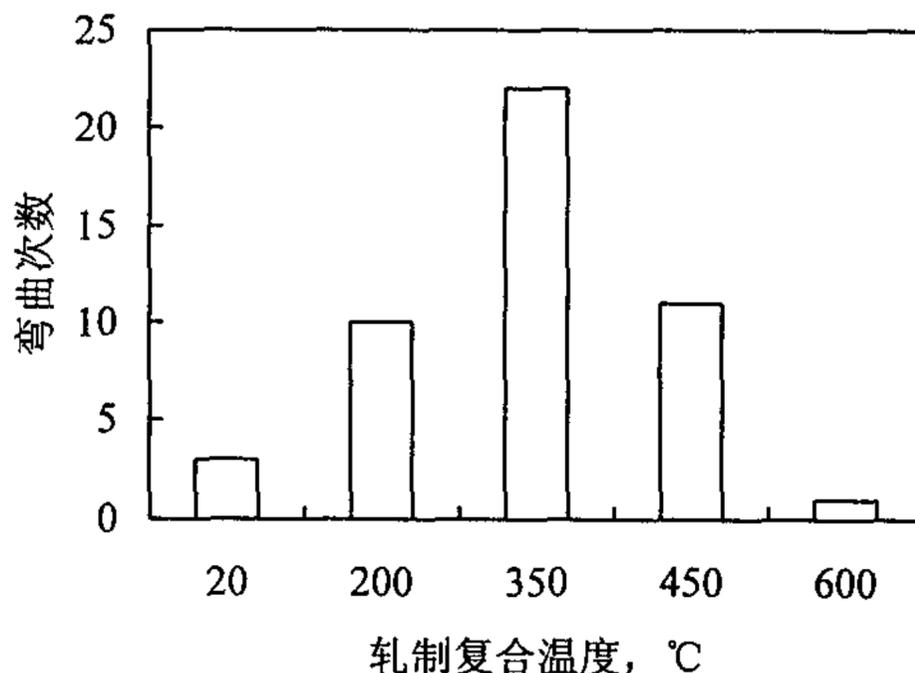


圖3-1 不同溫度軋制複合的Ag/Cu雙金屬試樣反復彎曲次數

3.2 軋制溫度對 Ag/Cu 複合板剝離強度的影響

對經不同溫度軋制後的 Ag/Cu 複合板進行剝離強度測試，結果如圖 3-2 所示。室溫軋制後的複合板已經具有較高的剝離強度，其剝離面顯示了機械壓合表面撕離形態（圖 3-3a）。因軋制變形時晶內與晶界流變方式及變形量的區別，表面結合時的粘結程度不同，剝離後的表面顯示了軋制變形遺留的拉長組織形態。250℃軋制後的試樣剝離強度大幅下降，其剝離面形貌也顯示出較少的接觸面積（圖 3-3b）。350℃軋制複合的試樣與 250℃複合的試樣相比較，剝離強度大大提高，已高於室溫軋制複合的試樣，剝離面顯示的拉長組織形態趨於消失，代之以波紋狀撕裂稜，顯示出較好的複合狀態（圖 3-3c）。在 600℃軋制複合時，剝離表面基本表現為脆性開裂台階，幾乎不存在延性粘結撕裂痕

迹（图 3-3d）。

一般认为，金属的冷轧复合存在裂口作用机制，即金属表面在钢刷清理过程中会形成一层硬化层，在金属塑性变形中，比基体塑性差的硬化层将破裂，并导致底层新鲜金属暴露，界面两侧的新鲜金属在正压力的作用下，通过硬化层的裂缝挤出并互相接触形成牢固的冶金结合。在 Ag 与 Cu 复合时，较硬的 Cu 面在轧机的强大压力作用下产生开裂，较软的 Ag 层挤入 Cu 层裂口而使复合板紧密结合。在 250℃轧制复合时，由于 Ag 板与 Cu 板经加热后基体硬度已比较接近，Cu 板产生裂口而与 Ag 板结合的趋势下降。同时，在此温度下，复合板的结合也会因界面氧化作用而削弱，Ag/Cu 界面的扩散因程度小而对界面结合的促进作用也有限，总体表现为剥离强度的大幅下降。在 350℃复合时，尽管界面氧化对结合的削弱作用加强，但界面复合的扩散机制占主导地位，剥离面形貌表现为复合状况较好的波纹状复合形态。当复合板在 600℃复合时，由于复合温度高，复合面氧化层较厚，在轧制过程中，氧化层难以破裂而使金属间形成复合点，因而复合强度极低。

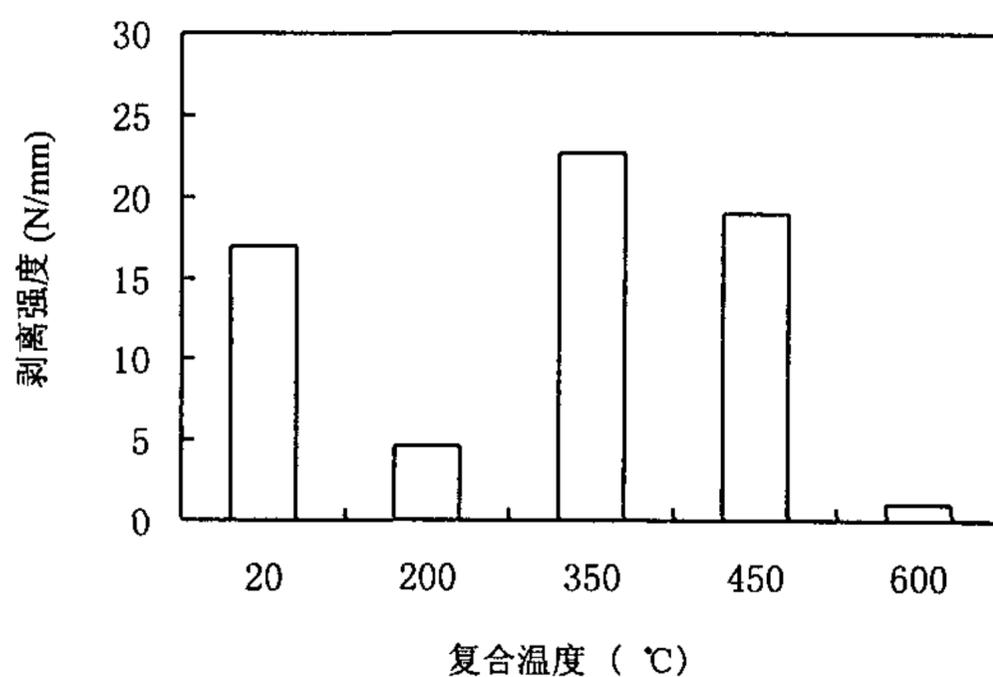


图3-2 不同温度轧制后Ag/Cu复合板的剥离强度

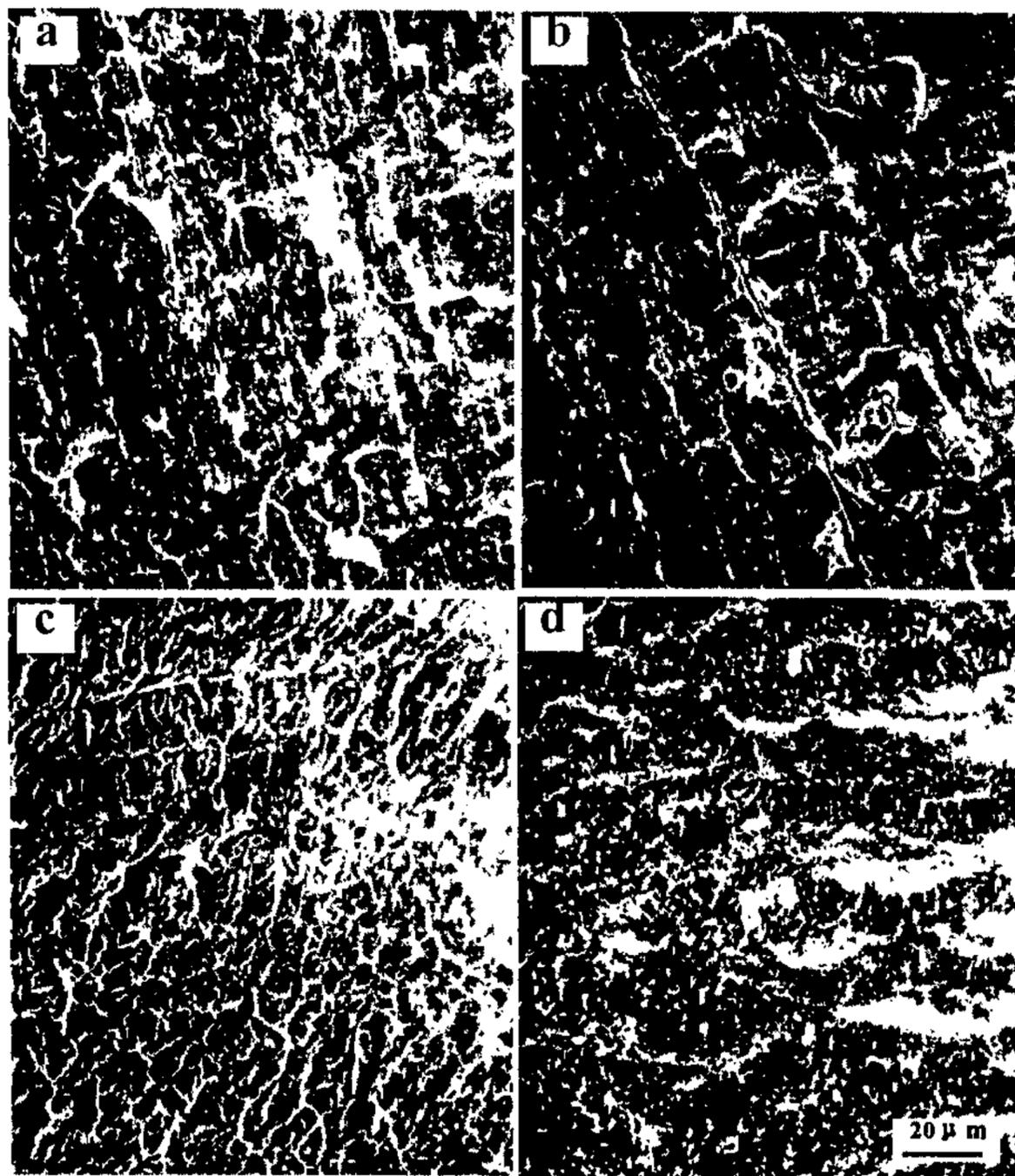


图 3-3 不同温度轧制后 Ag/Cu 复合板 Cu 侧剥离面形貌

a. 室温 b. 200°C c. 350°C d. 600°C

3.3 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 3-4 所示。相对于 20°C 及 200°C，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 侧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，在实验温度范围内，Ag 侧基体硬度均低于 Cu 侧基体。

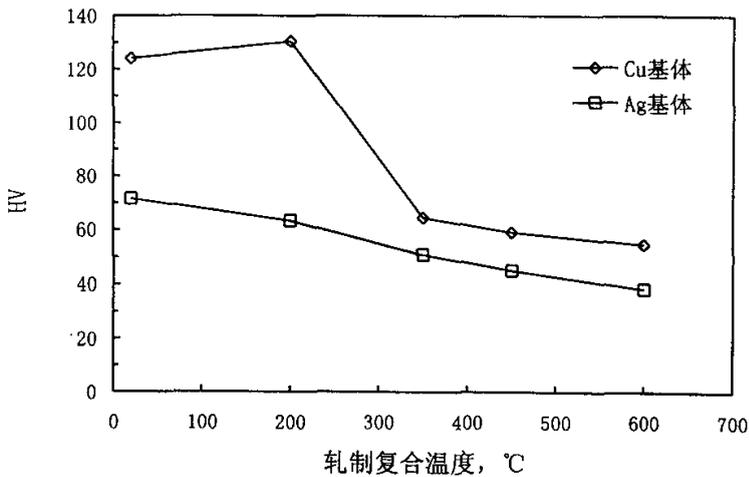


图3-4 不同温度轧制复合的Ag/Cu双金属试样维氏硬度

本实验条件下用弯曲次数表征的界面结合强度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，则实验的弯曲次数越多；二是弯曲载荷施加于界面并能促使界面分离的应力分量，此应力分量越大，则实验的弯曲次数越少。因而，必须根据不同的复合条件下试样中这两个因素的变化来分析轧制温度对界面结合强度的影响。

3.4 分析与讨论

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，具有一定的结合强度。由于复合温度较低 Cu 侧基体微观组织为典型的纤维状晶粒（图 3-5a），材料处于变形硬化状态，故有较高的硬度（图 3-4），必须对试样施加较大的载荷才能进行反复弯曲实验，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、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，在弯曲实验时，界面两侧塑性变形能力差别便比较明显（Ag 侧有较大的变形量），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，因而表现出较低的结合性能。

随复合温度的升高，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紧密。尤其在 350℃ 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 3-5b），导致基体硬度显著下降，弯曲实验时所施加的载荷也减小，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。上述几方面的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。

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 3-5c），已

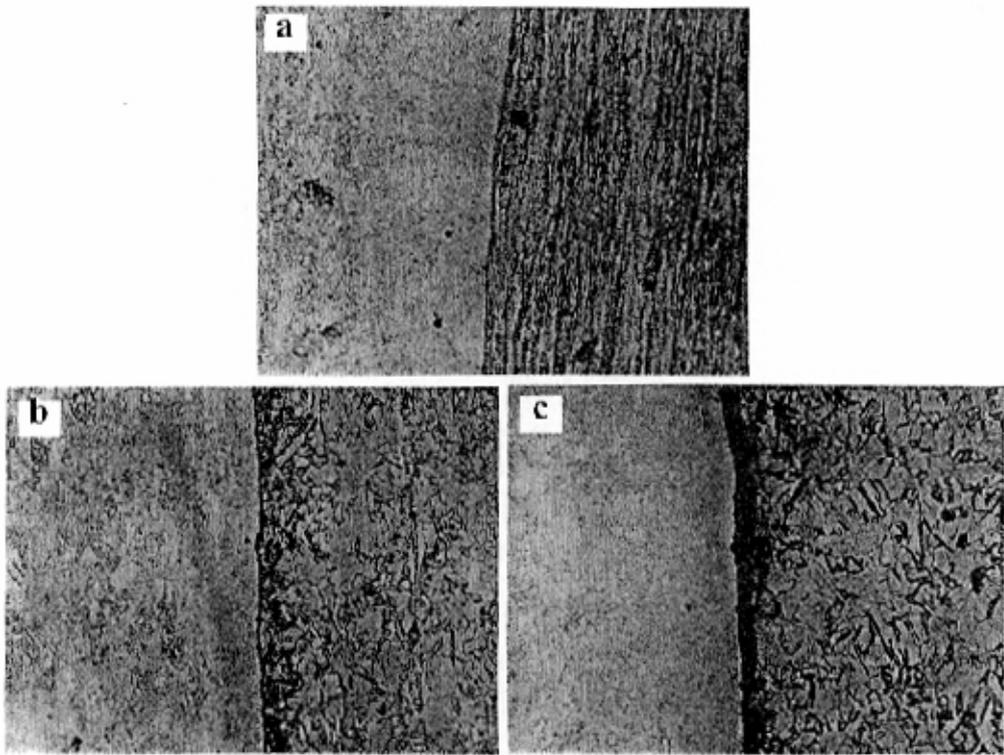


图 3-5 不同复合温度制备的 Ag/Cu 双金属试样显微组织
左 Ag 右 Cu, a. 20℃ 复合; b. 350℃ 复合; c. 600℃ 复合

不能继续明显的软化基体（图 3-4），界面两侧基体硬度差别也未进一步降低。因此，有利于结合的因素并未因复合温度的升高而得到加强。相反，由于复合温度的升高，再复合前结合面上的氧化层却明显增厚，在一定程度上减少了结合面两侧金属的直接结合面积，使结合强度下降。在 350℃以下复合时，氧化层较薄，尚未体现出对结合性能有明显损害。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到充分体现，导致结合性能下降。如在 600℃复合时，结合面上的氧化层厚度已达到 10~15 μm（图 3-5c），已完全隔离了 Ag、Cu 之间的结合，因而结合强度降至最低值。

3.5 本章小结

- 在反复弯曲实验条件下，Ag/Cu 层状复合材料的界面结合性能取决于界面结合力及基体力学性能。若复合过程使得界面结合力越强基体硬度越低复层间的硬度差别越小，材料表现出的结合性能越好。
- 350℃复合试样具有较高的剥离强度与弯曲性能，复合温度过高易在界面形成过厚的氧化层，将会严重损坏界面结合性能。

第四章 不同温度扩散退火对 Ag/Cu 界面结合性能的影响

4.1 退火温度对弯曲性能的影响

Ag/Cu 复合板在 20、350 及 600℃ 轧制复合后分别在不同温度下扩散处理后的弯曲试样弯曲次数如图 4-1 所示。对于在 20℃ 及 350℃ 复合的试样，扩散温度对界面结合性能的影响规律相似：经一定温度处理后，弯曲性能均有所改善。尤其是在 20℃ 复合的试样扩散处理的效果更加明显，经 400℃ 扩散处理后的弯曲次数是未经扩散处理的 6 倍左右。对于在 350℃ 轧制复合的试样，虽轧制后的弯曲性能已处于较高的水平，但经 250℃ 扩散处理后，弯曲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弯曲性能后，进一步提高扩散温度反而会使弯曲性能下降，尤其对于在 350℃ 轧制复合的试样，当扩散温度超过 250℃ 后，界面弯曲性能下降非常明显，甚至低于未经扩散处理的水平。在 750℃ 扩散处理后，无论是 20℃ 复合还是 350℃ 复合的试样，其弯曲性能均已降至最低水平。在 800℃ 扩散处理后，无论是 20℃ 复合还是 350℃ 复合的试样，其弯曲性能均已降至最低水平。

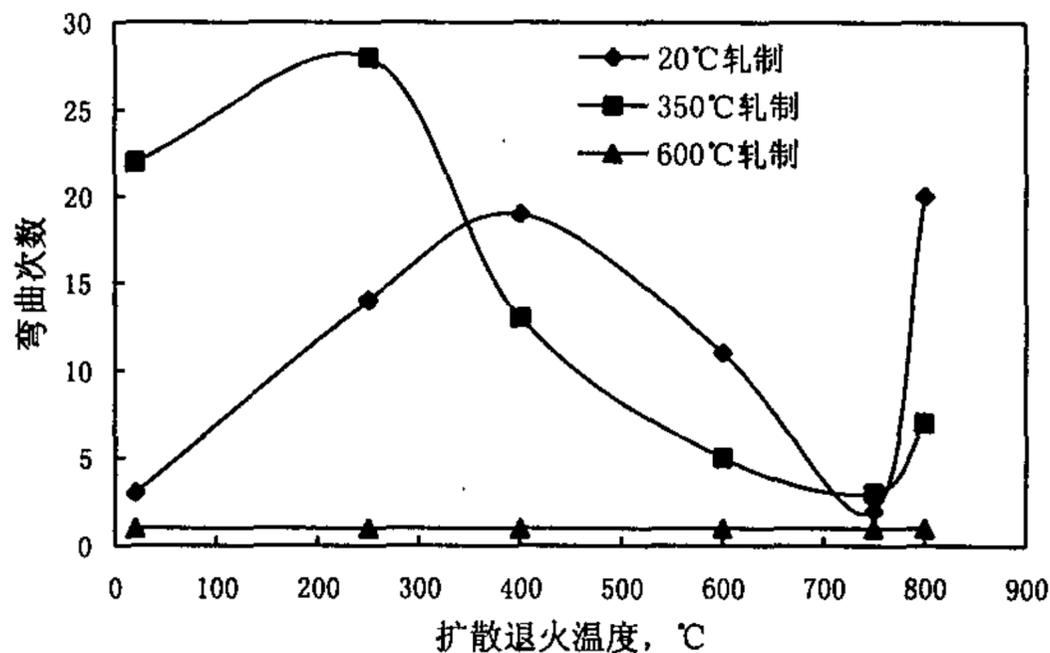


图 4-1 不同温度扩散处理后 Ag/Cu 双金属试样反复弯曲次数

值得注意的是，当扩散温度继续升高至 800℃ 时，20℃ 及 350℃ 复合的试样弯曲性能又重新提高，尤其对于前者，提高更为明显，甚至已超过在 400℃

扩散处理时的水平。

600℃复合的试样，弯曲性能很低，并且经任何温度的扩散处理均不能得到提高。

4.2 退火温度对室温轧制试样剥离强度的影响

退火温度对 Ag/Cu 复合界面剥离强度的影响如图 4-2 所示。室温轧制的复合板材的剥离强度为 17N/mm，经扩散退火后，随着退火温度的提高，剥离强度逐渐增加，到 400℃左右时达到最大，此时界面结合是如此之大，以至于在试样剥离时 Ag 基体先于界面断裂，所测得的剥离力按 Ag 基体断裂时的拉伸力来计算，强度值为 44.2N/mm。其后，随着退火温度的增加，剥离强度逐渐减小，至 750℃时降为 1.7N/mm，说明此时复合界面强度已遭到严重削弱。当退火温度上升到 800℃后剥离强度稍有回升。

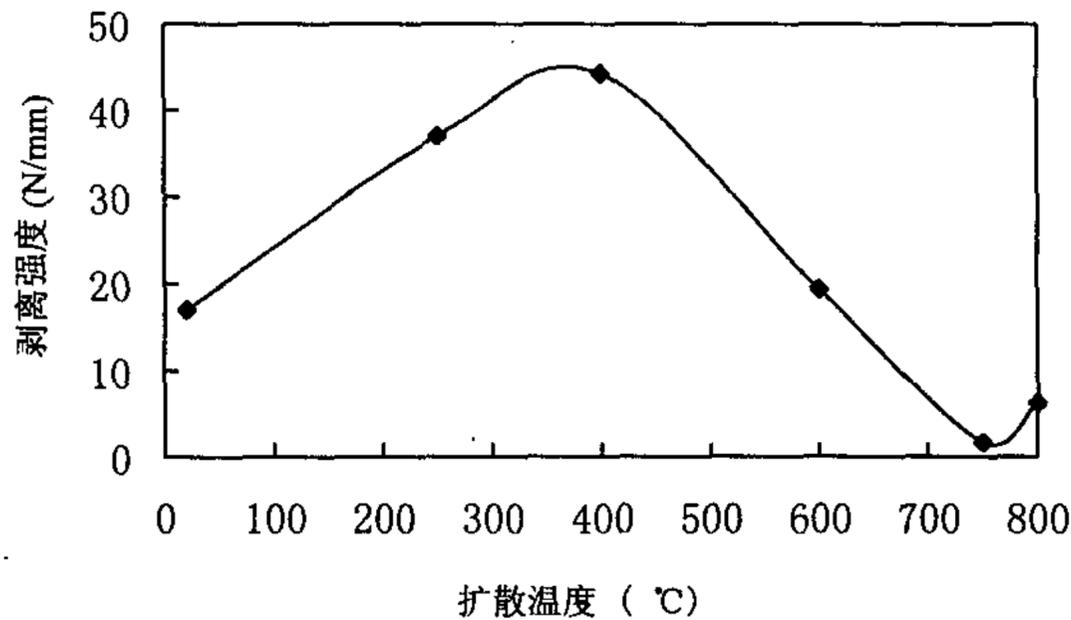


图4-2 不同温度退火0.5h后Ag/Cu复合板的剥离强度

4.3 复合板剥离面形貌

室温轧制后的试样不同温度扩散退火后，在扫描电镜上对其剥离面形貌进行了观察，400℃退火试样由于结合强度极高而无法剥离，因此无法观察其剥离面形貌。各试样剥离形貌如图 4-3 和图 4-4 所示。从图中可以发现复合板的剥离面形貌是与界面剥离强度紧密相关的。对于室温轧制复合，剥离面显示

了机械压合表面撕裂形态。Cu 侧剥离面 EDAX 测试表明，Cu 表面的撕裂棱的成分为 Ag，这表明 Ag-Cu 的轧制复合符合 N. Bay 机理，在轧制过程中，Cu 表面在表面预处理时由于加工硬化形成的脆性薄膜破裂，较软的 Ag 挤入 Cu 层的裂缝中而形成机械结合，剥离后的表面显示了轧制变形遗留的拉长组织形态。

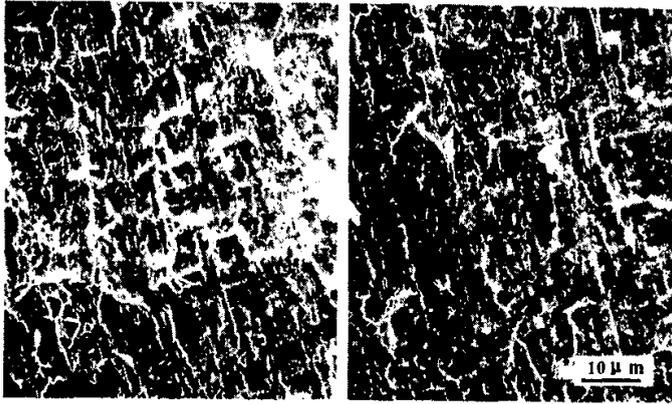


图 4-3 室温轧制复合试样剥离面 SEM 形貌 (左图为 Ag, 右图为 Cu)

随着扩散温度的上升，剥离面的撕裂棱变宽，这与剥离强度的上升趋势相一致。但是当扩散温度上升到 600℃后，剥离面断裂棱变成细密的网状，其中出现了许多界面孔洞，剥离强度也随之下降。750℃扩散后，撕裂棱基本上消失，剥离面的结合形式以岛状区域结合为主，岛状区域内部也存在大量孔洞，经 EDAX 测定，这些岛状区域主要是由剥离脱落在 Cu 侧表面的 Ag 基体金属形成。粘结区外侧为在扩散过程中形成的空洞连接区，范围较大，在此区中仍存在因扩散形成的冶金结合点的开裂，由于结合面积的大量减少，使得结合强度大幅下降。800℃退火后的剥离面结合面积与 750℃时相比大大增加，有的撕裂棱较宽，呈小面结合，说明发生了局部熔合。

4.4 退火温度对复合板基体硬度的影响

结合面两侧基体硬度随扩散处理温度的变化如图 4-5 所示。随扩散温度升高到 400℃，在 20℃复合试样的 Cu 侧基体硬度显著下降。扩散温度在 400~

700℃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 350℃及 600℃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 200℃复合的试样明显。

需要指出的是，当在 700℃或 750℃以上温度处理时，两侧基体硬度不但不继续下降，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层内硬度升高。在较低温度扩散时，扩散层较薄，对基体硬度贡献不明显。而在 700℃以上扩散时，扩散层可达到相当厚度，则导致基体硬度略有升高。

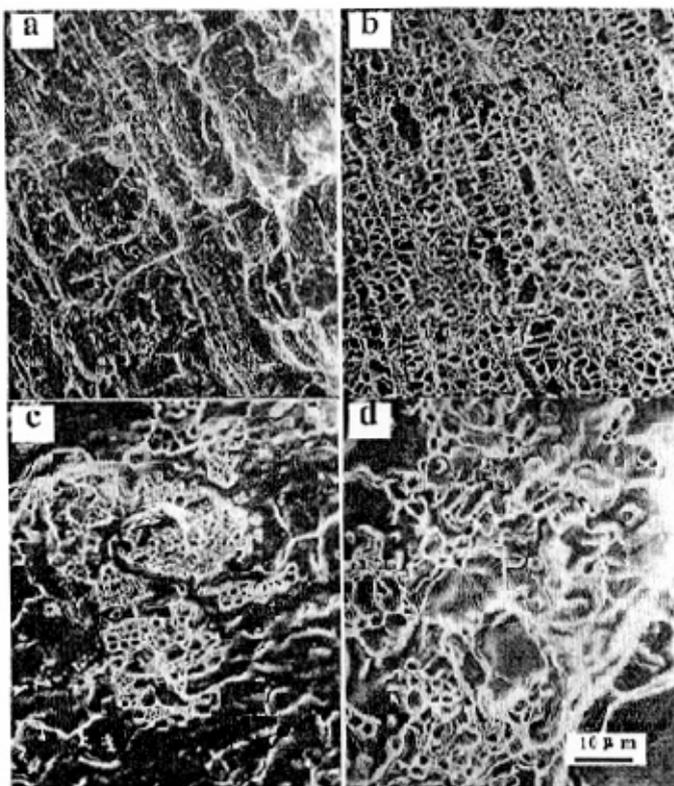


图 4-4 不同温度下扩散退火 0.5h 后剥离面 Ag 侧 SEM 形貌

a. 250℃ b. 600℃ c. 750℃ d. 800℃

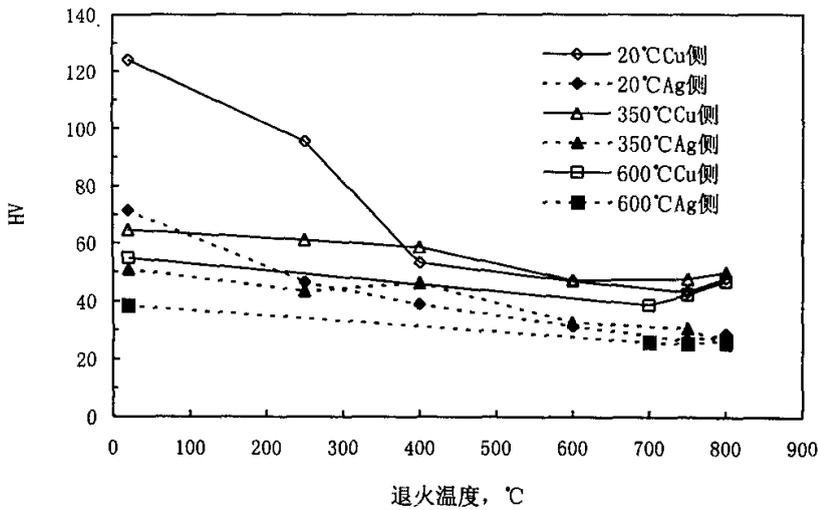


图4-5 不同温度扩散处理的Ag/Cu双金属试样维氏硬度

4.5 结合界面的金相组织

结合面区域的光学金相组织如图 4-6 所示。室温轧制的 Cu 侧基体为拉长的纤维状晶粒。由于 Ag 的再结晶温度低于 Cu 的再结晶温度，则在轧制变形时 Ag 侧便已发生一定程度的动态再结晶，故其纤维状形态已不明显，并可观察到组织中已出现一些较小尺寸的等轴晶粒（图 4-6a），250°C 退火后，Cu 侧基体开始出现再结晶（图 4-6b）。至 400°C 退火时，组织中的再结晶形态更为明显（图 4-6c）。退火温度继续升高到 600°C 后，两侧晶粒急剧长大，Ag 晶粒中出现明显的退火孪晶，特别是靠近结合面约 40 μm 的范围内，出现形态明显的带状细晶区域（图 4-6d）。可能是由于两方面的原因造成了带状细晶区域的形成：一方面，由于紧邻结合面的晶粒有部分晶界与界面重合而不能自由迁移，即结合面本身存在的对晶粒长大的机械阻碍作用使结合面附近的晶粒较细；另一方面，由于 Cu 原子有着较高的扩散速率，因此结合面上的扩散物质流主要是 Cu 原子向 Ag 基体的运动，导致结合面 Ag 侧一定范围内优先形成富 Ag 的固溶体，而固溶体晶界受溶质原子的拖拽，其迁移速率一般要低于纯组元晶粒的迁移速率。

当退火温度继续升高时，Ag 侧细晶区晶粒也随之长大，基体中的退火孪

晶更为粗大（图 4-6e, f）。需要指出的是，在 800℃退火后，原轧制复合形成的结合面已不连续，发生了局部熔合现象（图 4-6f），这显然是由于该温度已超过 Ag-Cu 的共晶温度而使界面发生反应扩散的结果。

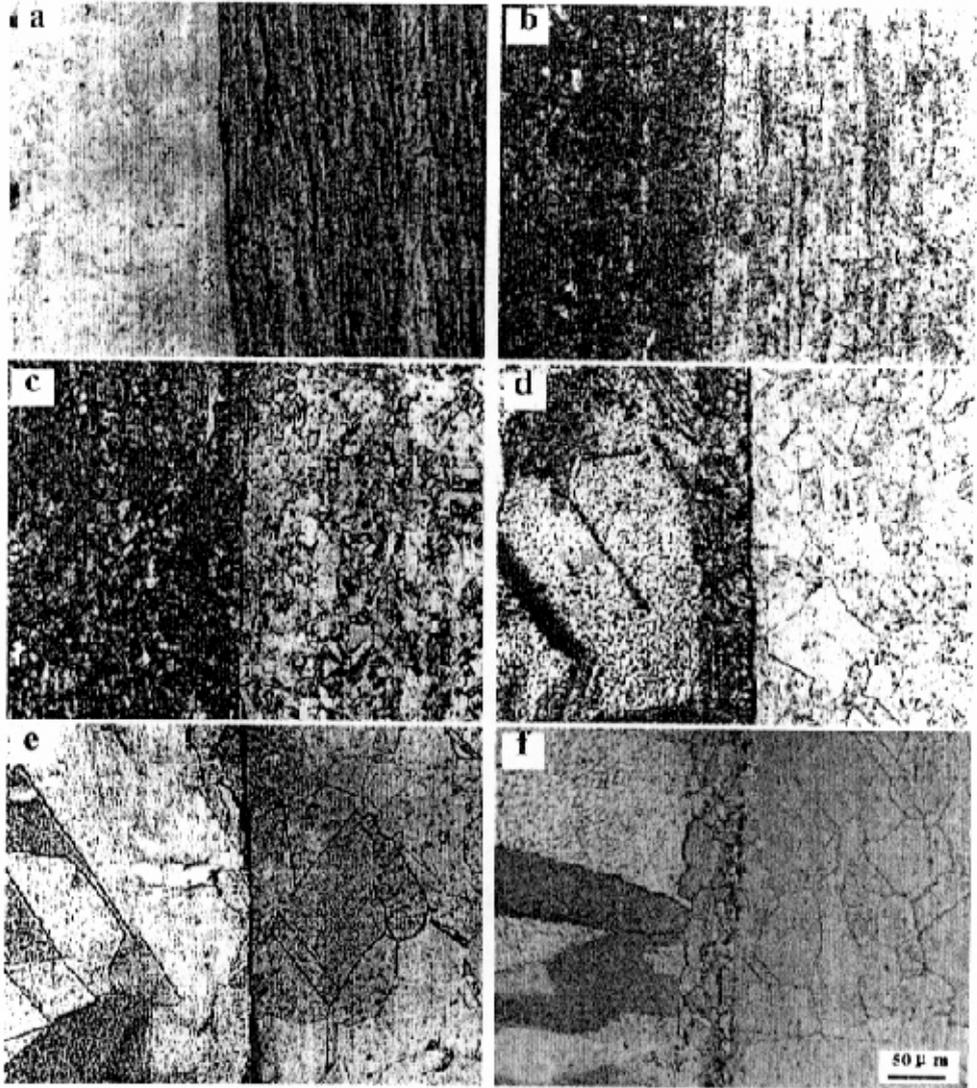


图 4-6 不同温度扩散处理后结合面区域（左侧为 Ag，右侧为 Cu）显微组织
(a) 未经退火 (b) 250℃ (c) 400℃ (d) 600℃ (e) 750℃ (f) 800℃

4.6 退火温度对结合面两侧晶粒尺寸的影响

退火温度对室温轧制 Ag/cu 界面两侧晶粒尺寸的影响如图 4-7 所示。在 400℃ 以下退火时，晶粒尺寸变化不大，仅在 400℃ 时因有再结晶晶粒生成而造成晶粒尺寸略有增加。温度超过 400℃ 后，Cu 基体晶粒平均尺寸平缓增大，而 Ag 侧基体晶粒尺寸却迅速增大。相对于晶粒平均尺寸，Cu 侧基体的晶粒最大尺寸在 400℃ 以后退火条件下增大更为迅速，反映出 Cu 基体再结晶组织的均匀性较差。在整个扩散处理温度范围内，Ag 侧基体的晶粒均大于 Cu 侧基体的晶粒。

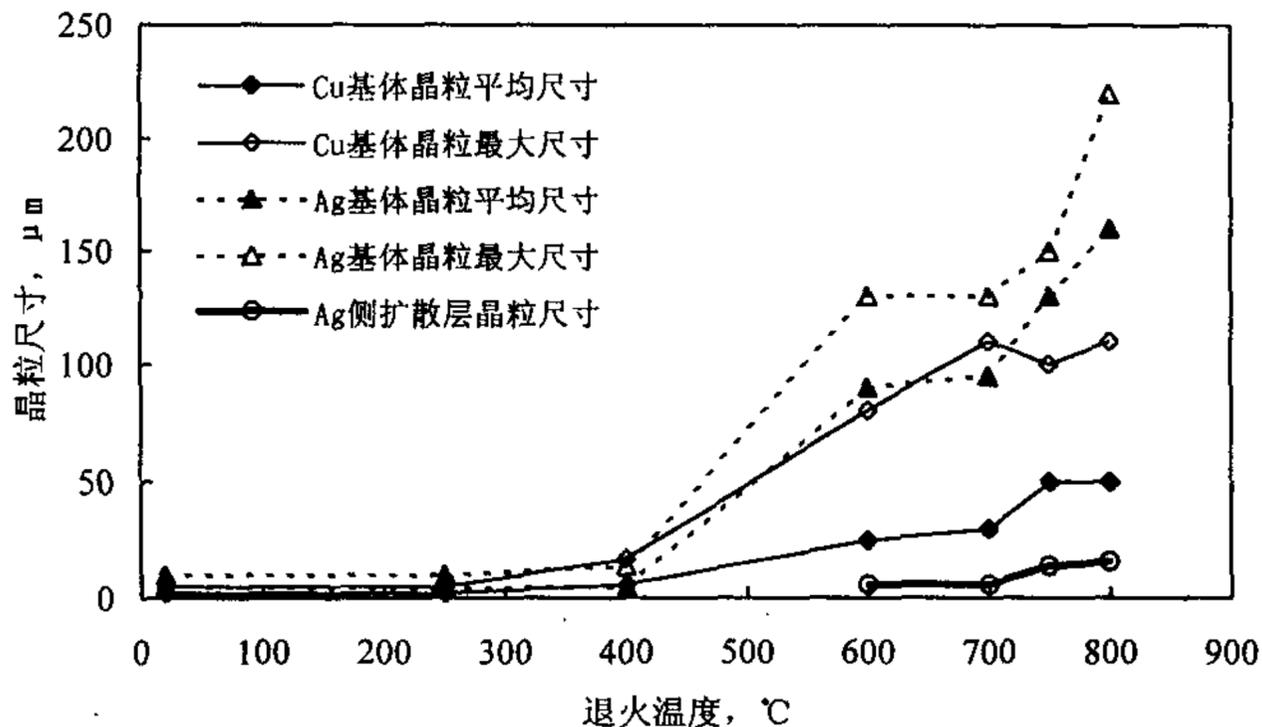


图4-7 退火温度对Ag/Cu界面两侧晶粒尺寸的影响

4.7 结合区域成分分布

室温轧制 Ag/Cu 复合板，经 400℃、600℃、800℃ 退火后，对其界面成分进行了测定，实验结果如图 4-8 所示。原子浓度分布曲线表明，不同温度扩散退火后，复合界面附近两侧的元素分布出现了明显的浓度梯度，并随处理温度而异，这说明复合材料经过热处理后促进了元素间的相互扩散，从而对复合界面的强度提高有利。随着扩散温度的提高，Ag 浓度分布曲线向左移动，即元素等量分界的 Matano 界面向 Ag 侧移动。同时，由 Ag 浓度分布曲线反映出 Cu

在 Ag 中的扩散的距离较 Ag 在 Cu 中的扩散距离要远。上述两方面说明 Cu 原子向 Ag 侧的扩散速率大于 Ag 的反向扩散速率，这个结果与文献[60]的研究是一致的。

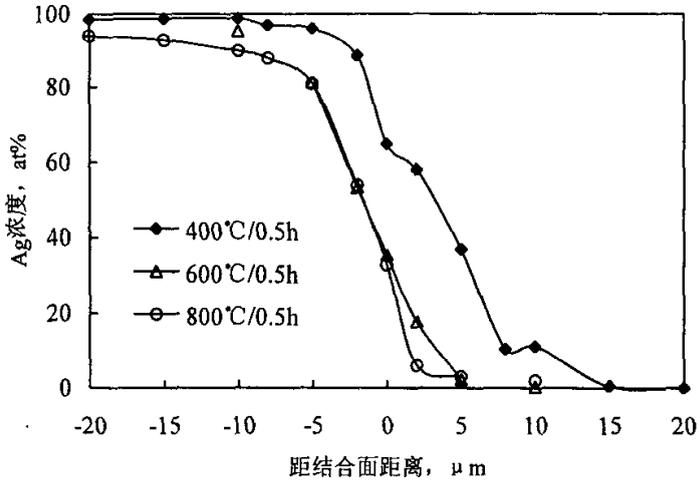


图4-8 不同温度退火后Ag/Cu复合界面成分分布

4.8 分析与讨论

轧制复合后的试样在扩散处理过程中，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，使界面的结合增强。另外，扩散退火会使变形晶粒发生再结晶而使基体软化，可使弯曲实验作用在结合面上的载荷分量下降。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^[60]，这种界面上的不等量扩散的 Kirkendall 效应容易在原始界面上产生空洞而降低结合性能。

室温复合的试样在 250°C 退火时，经冷变形的 Cu 侧基体发生回复与部分再结晶，残余应力得到了释放，基体硬度明显下降（图 4-5），从而在反复弯曲变形过程中可使结合面承受的有效应力下降。同时，原子通过界面扩散所形成的冶金结合使的界面结合更加紧密，而此时由于扩散温度较低，不足以形成界面空洞而危害结合性能，结果表现为剥离强度的提高及弯曲性能的上升。在

400℃退火时，Cu 侧基体开始出现细小的再结晶晶粒，基体硬度进一步明显下降，结合面在承受弯曲变形时，基体能够承担较大的应变而不致造成结合面上出现过高的应力集中而导致界面分离，其结果表现为结合面可承受较多次数弯曲变形的结合特性。同时，由于原子的扩散而形成界面冶金结合，提高了界面的结合强度，而此时界面空洞造成的危害有限，结合性能得以继续改善，使得在 400℃时复合板具有很高的剥离强度。

在 400℃~750℃退火期间，结合面两侧基体晶粒尺寸明显增大（尤其是最大晶粒尺寸增大更为明显），则弯曲变形时可动位错的自由滑移程随之变长，造成与结合面边界重合的晶界区产生较高的位错塞积应力，导致了结合面发生早期开裂而表现为结合强度的下降。然而，在此温度范围扩散处理时，结合面 Ag 侧可出现带状细晶区，此区将结合面与基体粗晶区分隔开来，并在弯曲变形时承受一定的应变，部分缓解了粗晶粒内位错塞积形成的晶界附近强局部应变对结合面的破坏作用，因而使得在 400~600℃退火范围内复合板的弯曲性能下降并不十分显著。而在 750℃退火时，除结合面两侧基体内的晶粒粗化更为迅速外（见图 4-6），Ag 侧细晶区内晶粒也同样会较快地长大，大大减弱了对基体粗晶区消极作用的隔离效果。而且，在细晶区内还会出现由二次再结晶形成的异常粗化的晶粒（见图 4-9），这种异常粗化晶粒边界上所产生的较强的位错塞积应力必然会直接作用在结合面上。因此，在上述两方面的作用下导致了复合板弯曲性能的急剧下降。

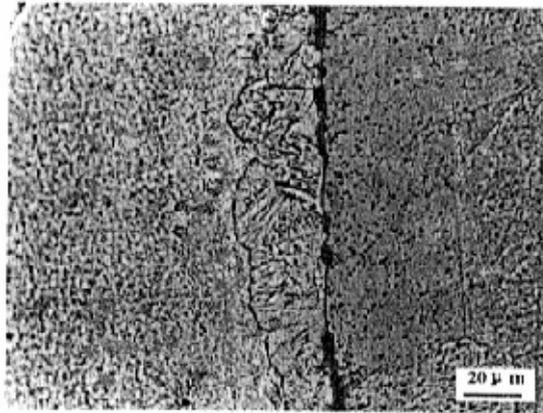


图 4-9 750℃退火后结合面 Ag 侧细晶层中异常粗化

另一方面, 在 $400^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ 之间退火时, 随着温度的上升, 原子扩散加快, Ag 侧细晶层厚度增加, 但晶粒逐渐粗化, 使得结合区硬度呈下降趋势, 界面结合强度也被削弱。同时, 当温度上升到 600°C 以上时, 由于界面 Ag 原子与 Cu 原子扩散速率的差异, 导致界面产生空洞, 并逐渐连续化, 这成为界面剥离强度大幅下降的主要原因。

退火温度升高到 800°C 后, 虽然 Ag 基体晶粒仍在粗化, 但 Cu 基体晶粒已不再粗化, Ag 侧细晶区中晶粒继续粗化的趋势也已不十分明显。相对而言, 晶粒继续粗化危害弯曲性能的因素增加程度变缓, 而此时却因反应扩散机制的出现已使部分物理界面熔合, 故又导致复合板弯曲性能的显著回升。同时, 界面的熔合也使得复合板剥离强度上升, 但由于熔合并未完全消除因 Kirkendall 效应产生的孔洞对结合强度的削弱作用, 因而上升的幅度有限。

350°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°C 扩散处理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°C 扩散温度较低, 界面空洞形成有限, 不足以对结合性能构成明显危害。扩散温度升高到 400°C 后, 虽然原子原子的更充分扩散可使冶金结合程度加强, 但界面形成空洞可能性的增加会削弱这种冶金结合。此时, 扩散对基体的软化作用及界面冶金结合作用有限, 使得界面空洞的危害表现为主要作用, 反而造成了结合性能的下降。当扩散温度上升至 800°C 时, 原始界面可通过反应扩散发生局部熔合, 使界面部分消失, 这种界面的局部熔合又会使结合性能再度提高。 350°C 复合的试样在这一阶段表现出与室温复合的试样具有类似的规律。

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, 故进行任何温度的扩散处理均不能改善其结合性能。

4.9 本章小结

- 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。

- 室温复合的 Ag/Cu 复合板随退火温度的升高，结合面两侧基体硬度下降。Cu 侧基体比 Ag 侧基体硬度下降更为明显。
- 在 400℃退火时，复合板出现明显的再结晶。随退火温度升高，再结晶晶粒粗化。当在 400℃以上退火时，结合面与 Ag 基体中间可形成细晶区。
- 600℃以上扩散处理会使界面细晶区晶粒粗化，并且界面会因 Kirkendall 效应而产生空洞，使得结合强度大幅下降。
- Ag/Cu 轧制复合试样在共晶温度以上进行扩散处理时，虽然可使界面通过反应扩散而部分熔合，有助于提高结合性能。但由于界面区 Kirkendall 空洞对界面结合的严重破坏，结合性能仍不能得到明显改善。

第五章 扩散退火时间对 Ag/Cu 界面结合性能的影响

5.1 退火时间对 Ag/Cu 结合面区域晶粒尺寸的影响

扩散时间分别为 400℃ 及 750℃ 时, 试样结合面区域晶粒尺寸的变化见图 5-1、图 5-2。对于未退火的冷变形组织, 晶粒为拉长形态, 以晶粒宽度作为晶粒尺寸的测量值。在 400℃ 退火时, 由于有再结晶发生, 则随退火时间延长, 两侧晶粒尺寸(再结晶晶粒以其直径作为晶粒尺寸)均持续增加。在退火 1.5h 期间内, Cu 侧晶粒尺寸的增幅略大于 Ag 侧晶粒尺寸增幅; 超过 1.5h 退火后 Cu 侧晶粒尺寸超过了 Ag 侧晶粒尺寸。随退火时间延长, Cu 侧晶粒平均尺寸与最大尺寸之间的差距变大, 说明晶粒长大不够均匀。750℃ 退火时, 两侧晶粒经 0.5h 短时扩散即可迅速长大并已明显超过 400℃ 长时扩散的晶粒尺度。随时间的延长, 晶粒虽仍在继续长大, 但趋势却已变缓。另外, 750℃ 扩散条件下晶粒长大的最终结果是 Ag 侧晶粒比 Cu 侧晶粒略显粗大, 并且组织均匀性也稍差, 与 400℃ 扩散时的情况相反。

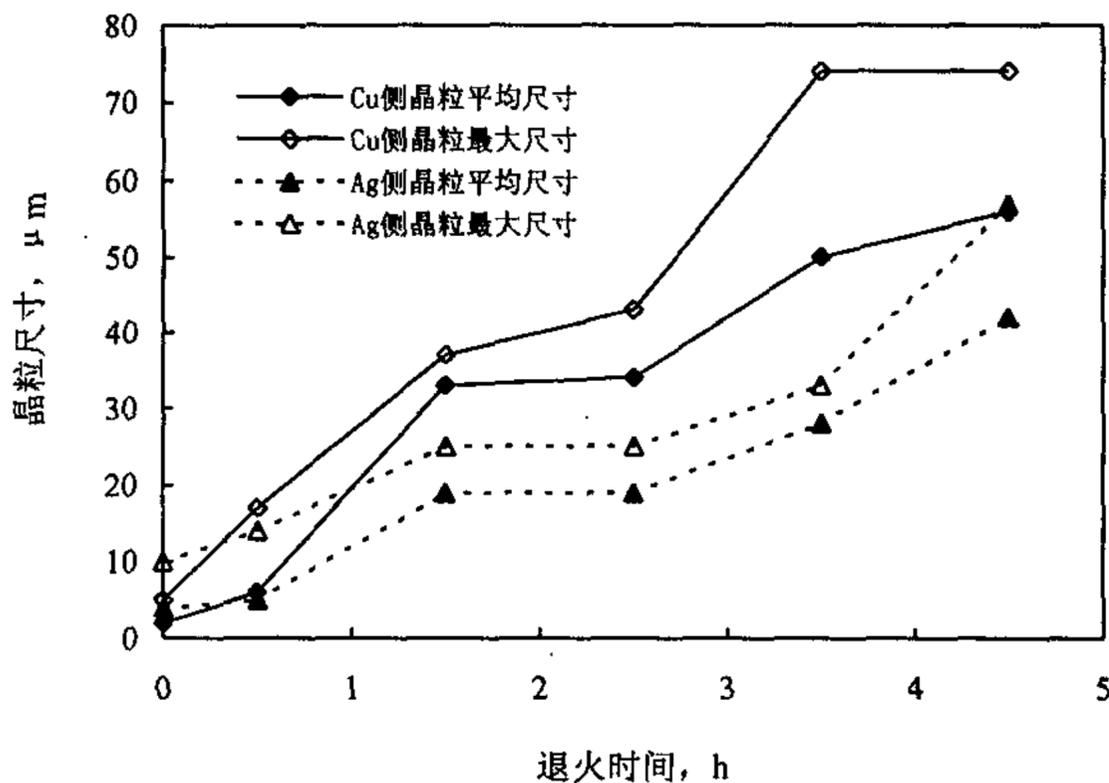


图5-1 400℃不同时间退火对Ag/Cu结合面区域晶粒尺寸的影响

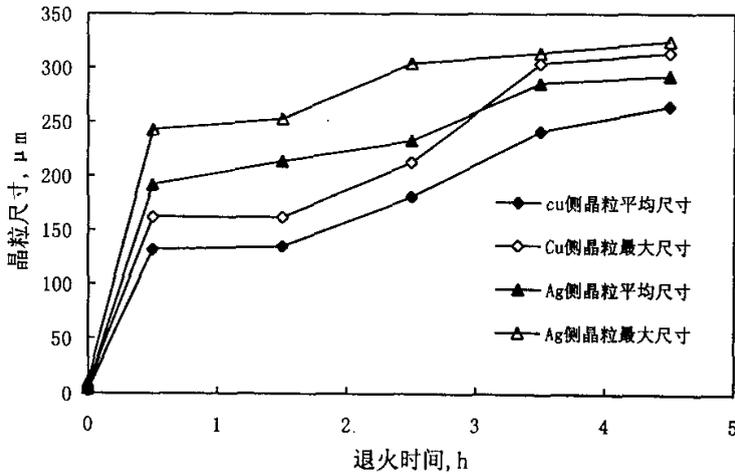


图 5-2 750°C不同时间退火对Ag/Cu结合面区域晶粒尺寸的影响

5.2 不同时间退火对结合面微观组织的影响

图 5-3 为 400°C退火试样的结合面区域微观组织形态。扩散 0.5h 后，在冷变形组织中即产生部分等轴再结晶晶粒（图 5-3a），此时的再结晶晶粒较小，直径基本与变形态晶粒宽度相当，又由于发生的是部分再结晶，故再结晶使组织中的晶粒尺寸增加并不明显；扩散 1.5h 后，绝大部分区域再结晶已完成，但形态尚不十分清晰（图 5-3b）；虽时间延长至 3.5h，Ag 侧晶粒虽已显示出完全再结晶组织，但因晶界不连续而晶粒形态不够清晰，仅能辨认出基本为等轴形态。而 Cu 侧的再结晶晶粒已变得比较清晰，由于扩散温度及时间所限，再结晶形成的大角度晶界还不能进行更充分的迁移，局部运动仍受变形后原始晶列的限制，因而部分再结晶晶粒仍有一定的长宽比，显示出一定程度的“原位”再结晶形态（图 5-3c），但其晶粒宽度已远大于原变形态晶粒宽度；当进一步延长扩散时间至 4.5h 后，Ag 侧再结晶晶粒形态清晰程度略有增加，Cu 侧晶粒也进一步等轴化，“原位”再结晶形态已基本消失，并伴随有退火孪晶出现（图 5-3d）。

750°C退火条件下结合面区域微观组织形态如图 5-4 所示。与 400°C退火

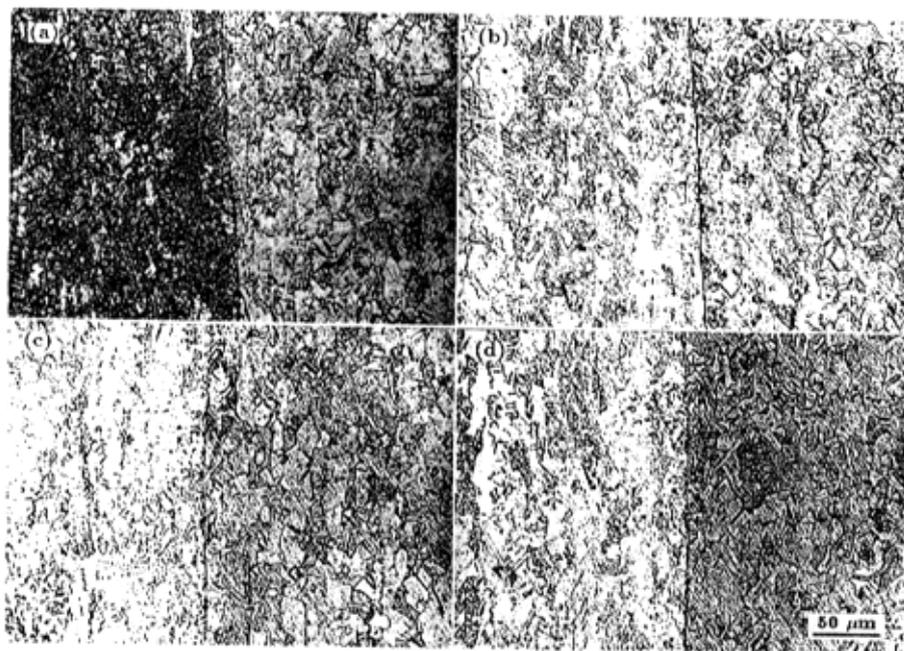


图 5-3 400℃不同时间退火的结合面区域组织形态

(a)0.5h (b)2.5h (c)3.5h (d)4.5h

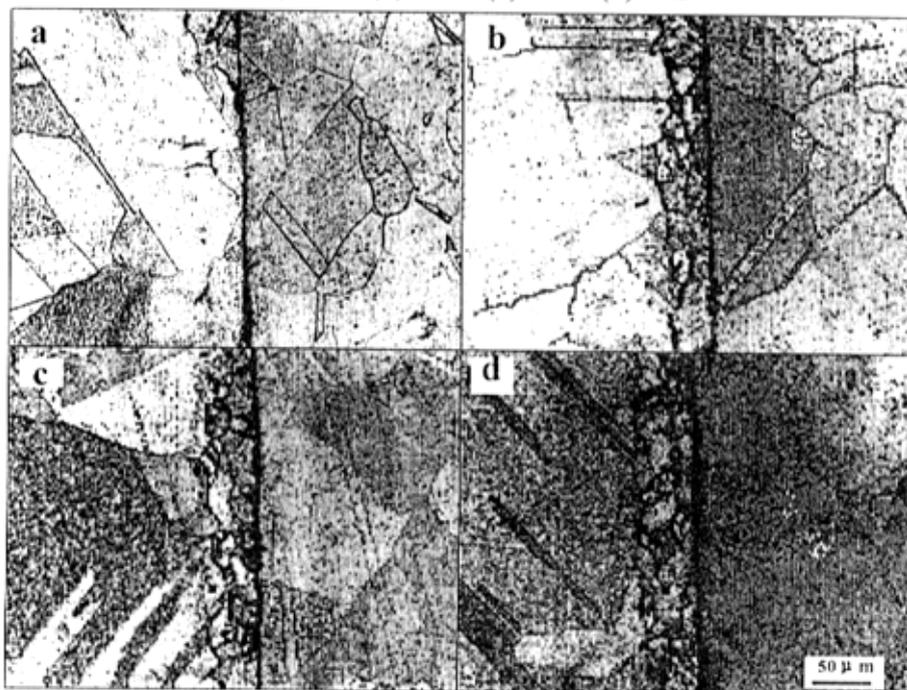


图 5-4 750℃不同时间退火结合面区域组织形态

(a) 0.5h (b)2.5h (c)3.5h (d)4.5h

相比，750℃退火的再结晶晶粒相当粗大，局部有二次再结晶现象，两侧基体中均有明显的退火孪晶出现（图 5-4d）。

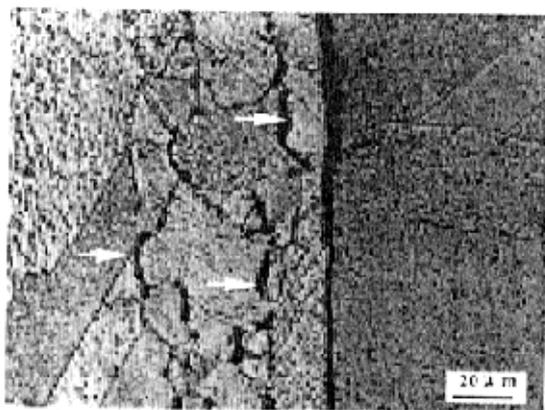


图 5-5 750℃退火 0.5h 后界面附近 Ag 侧细晶区中的次生相

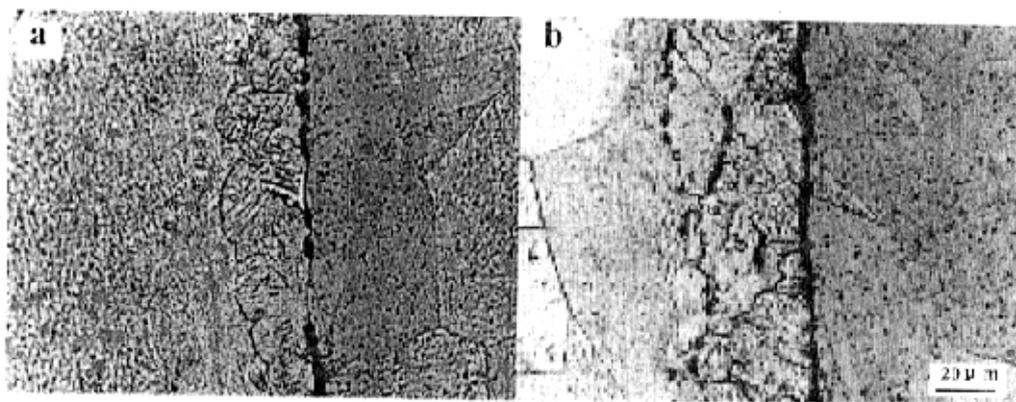


图 5-6 750℃退火后沿界面形成的空洞形态

(a)0.5h (b)3.5h

值得注意的是，在 750℃退火条件下，沿结合面 Ag 侧形成了一定宽度的细晶区，并有第二相颗粒析出（图 5-5 中白色箭头所示）。这些第二相主要分布于细晶粒边界，EDAX 测定其含有原子分数约为 90% 的 Cu。由于退火温度低于共晶温度（779℃），并根据第二相的形态、数量和成分，可以认为它们应该是

富 Cu 的次生相（由于 Ag 基体对 EDAX 测试分散度的作用，因此所测次生相 Cu 的含量低于理论浓度）。0.5h 扩散试样的细晶区刚刚开始形成，仅有少量次生相，呈孤立的颗粒状（图 5-4a）。随扩散时间延长，次生相数量增多（图 5-4b—d）。当扩散时间延长至 4.5h 后，次生相已在细晶区中的某些晶界上呈连续分布形态（图 5-5）。

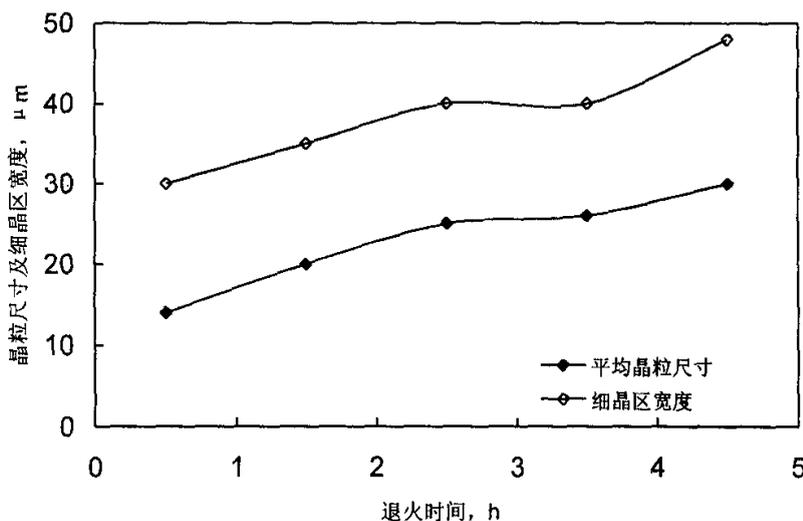


图5-7 750°C退火时间对Ag/Cu复合板结合面Ag侧细晶区宽度和晶粒尺寸的影响

在结合面 Ag 侧区域形成细晶区及析出次生相的原因应主要来自两方面：一方面，高温状态下 Ag 溶解 Cu 原子高于 Cu 溶解 Ag 原子的能力（在 Ag—Cu 共晶温度下，Ag 中可溶解原子分数为 14.1% 的 Cu，Cu 中可溶解原子分数为 4.9% 的 Ag^[8]；而在室温条件下，两者几乎互不溶解。另一方面，高温条件下 Cu 原子的扩散速率高于 Ag 原子的扩散速率^[61]。因此，在 750°C 扩散时，通过结合面的物流流主要是 Cu 原子向 Ag 侧的扩散，结果导致在结合面附近 Ag 侧形成含 Cu 较多的固溶体区，固溶体的晶界因受溶质的牵制而不易运动，进而延缓了固溶体区域内的晶粒长大过程。同时，在退火冷却过程中又因固溶体的溶解度下降而导致次生相的析出。

750℃退火时间对细晶区晶粒尺寸及细晶区宽度的影响见图 5-7。从图中可见，两者均随退火时间的延长而增加。

5.3 不同时间退火后结合面区域成分分布

结合面区域 Cu 元素分布随退火时间的变化见图 5-8。在 400℃时随扩散时间的延长，Cu 浓度分布曲线左移，同时，由成分分布曲线反映出的扩散层在 Ag 侧的厚度也大于在 Cu 侧的厚度。上述两个现象说明，Cu 原子向 Ag 侧的扩散速率大于 Ag 原子的反向扩散速率，与已有的研究结果相符。由于 400℃温度相对较低，Ag 侧的 Cu 原子基本不能产生如在 750℃扩散时对晶界迁移的牵制作用，加之扩散层又薄，故无细晶区出现，也不易析出明显的富 Cu 次生相。

750℃扩散使 Cu 浓度分布曲线左移更为明显，说明在 Ag 侧扩散层中溶入了更多的 Cu 原子且扩散层更厚，因而在 Ag 侧的扩散层中有充分条件在退火冷却时析出次生相，并形成细晶区。随扩散层厚度增加，细晶区宽度增加，与图 5-4 和图 5-7 相对应。由于 Ag 的扩散速率以及在 Cu 中的溶解度均较低，因而在 Cu 侧溶入的 Ag 原子较少，扩散层也很薄，不易析出可被明显观察到的次生相。

由于 Cu 原子与 Ag 原子扩散速率上的差别，两种原子在界面上的对流达到一定差别后，在界面 Cu 侧产生的较多空位会连接成空洞。如在较高的温度（750℃）以及短时扩散条件下，界面即形成明显空洞（图 5-6a）；长时扩散以后，空洞已在界面呈连续分布（图 5-6b）。这些连续分布的空洞趋于使界面分离，将会严重地降低界面的结合强度。

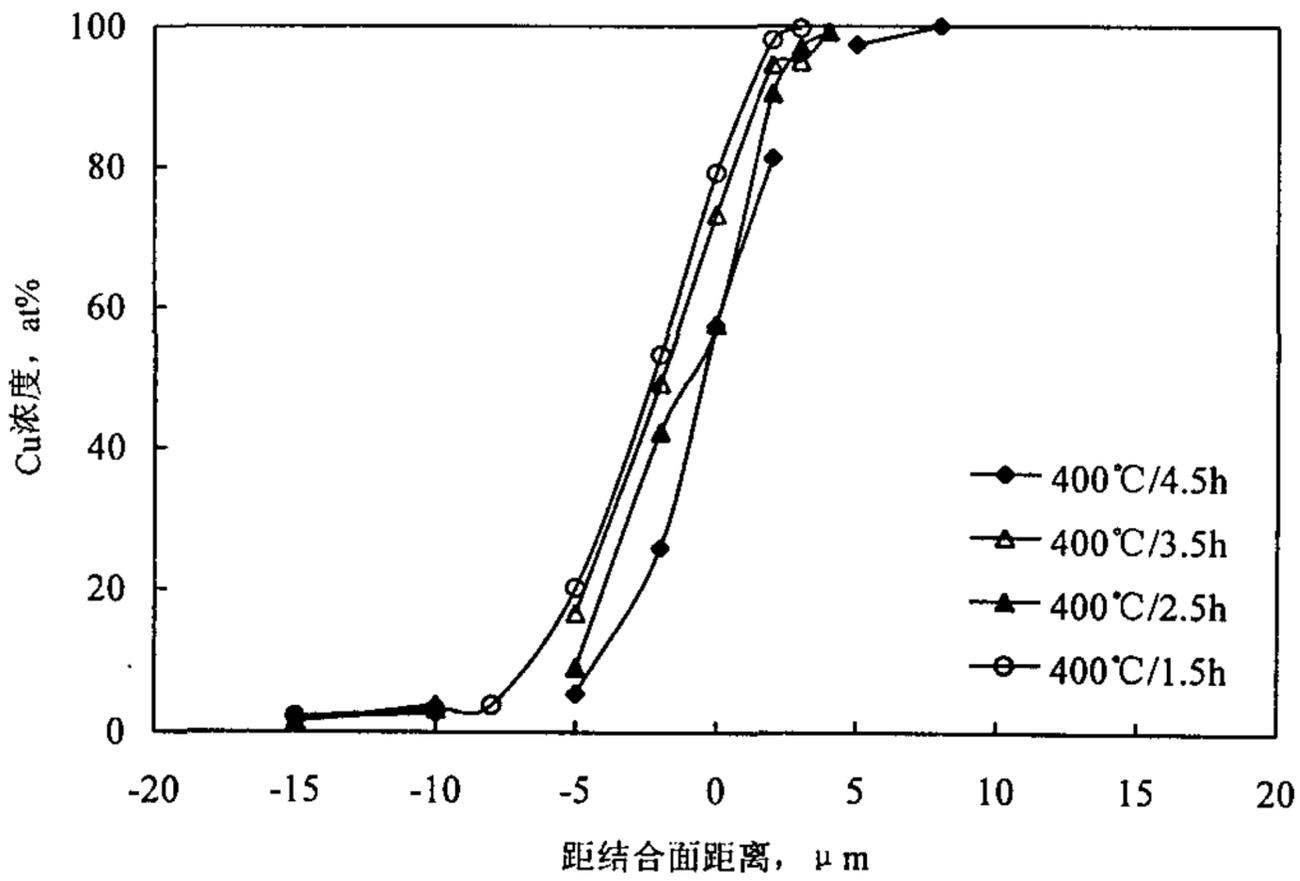


图5-8 400°C退火后结合面区域Cu元素的浓度分布
(x<0为Ag侧; x>0为Cu侧)

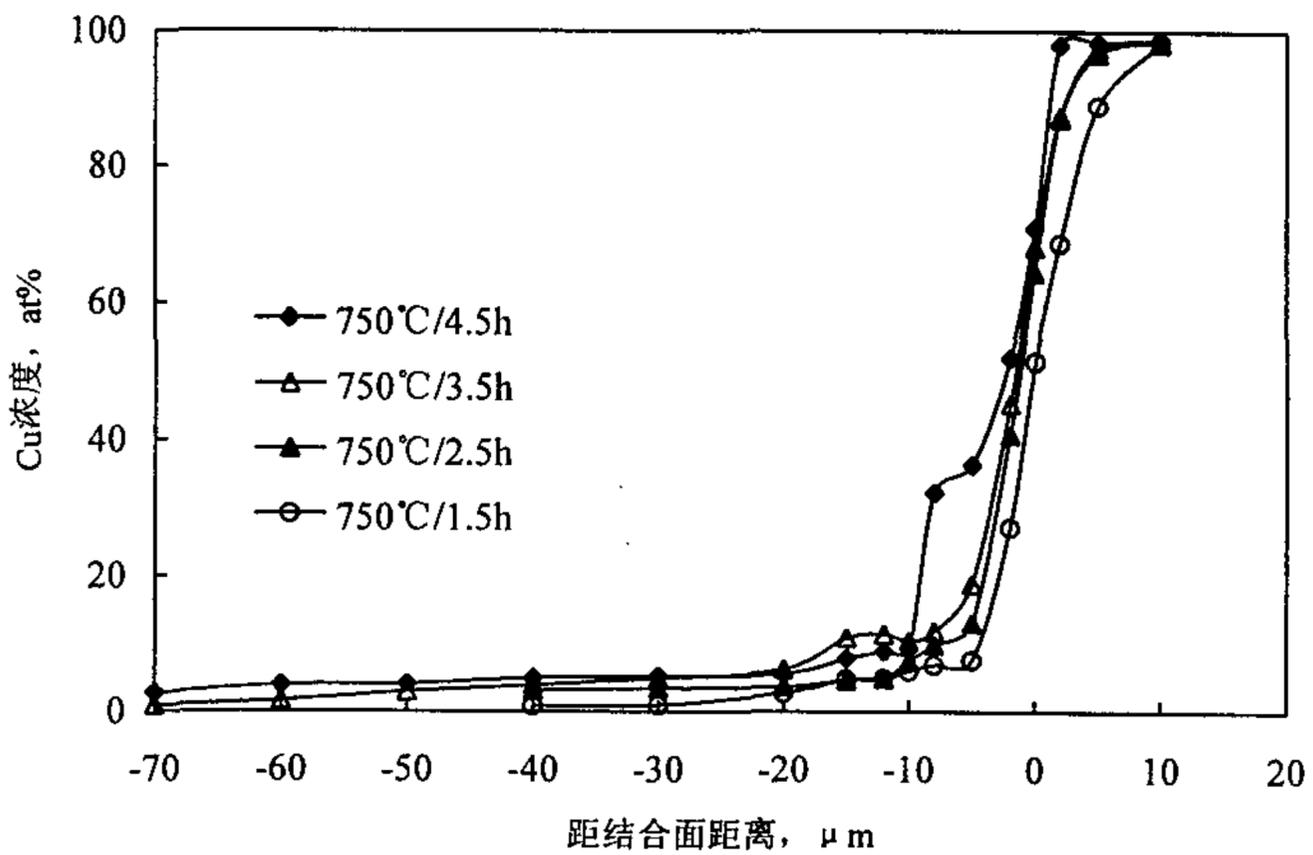


图5-9 750°C不同时间退火后结合面区域Cu元素的浓度分布
(x<0为Ag侧; x>0为Cu侧)

5.4 剥离强度及剥离面形貌

如图 5-11 所示, 对于室温轧制复合状态, 剥离面显示的机械压合表面撕离形态为拉长组织形态。750°C/0.5h 扩散后, 撕裂棱已基本消失, 代之以界面粘接后局部剥离的岛状区域, 经 EDAX 测定, 这些岛状区域主要是由剥离脱落在 Cu 侧表面的 Ag 基体金属形成。粘接区外则为在扩散过程中形成的空洞连接区, 范围较大, 在此区中仍存在因扩散形成的冶金结合点的开裂。另外, 在粘接区内也存在许多尺寸较小的空洞。

750°C 扩散时间延长至 2.5h 后, 粘接区面积变小, 但随之出现由因扩散形成冶金结合剥离形成的撕裂棱或撕裂脊。扩散时间延长至 4.5h 时, 撕裂棱反而变为短平形态, 尤其 Cu 侧剥离面, 撕裂形态已不明显, 剥离表面已较为平坦, 并出现点状接触区的分离形态。这也是由于在高温、长时扩散条件下, 由于 Cu 在 Ag 中的扩散速率大于 Ag 在 Cu 中的扩散速率, 界面产生明显空洞导致 Kirkendall 效应所致。

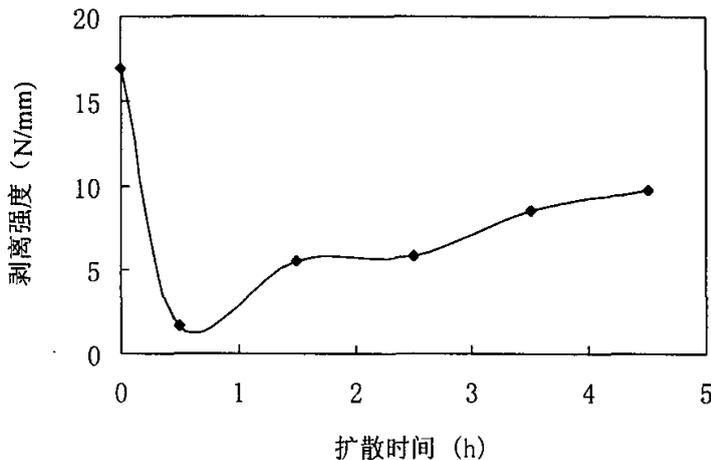


图5-10 750°C不同时间退火后Ag/Cu复合板的剥离强度

750°C不同时间退火后 Ag/Cu 复合板的剥离强度见图 5-10。750°C短时扩散处理后, 可导致剥离力显著下降。尽管经过短时退火会使界面区域元素发生扩散而产生金属间的冶金结合, 有利于提高复合板的结合强度, 但是在 750°C的

高温下会由于元素的迅速扩散产生的 Kirkendall 效应导致界面产生大量空洞，从而使得界面结合强度大大降低，故应特别注意要避免在此温度对材料进行热处理。延长扩散时间虽然可使界面剥离力略有回升，但仍明显低于轧制复合状态。并且，在高温下进行热处理还会带来表面过度氧化及扩散层过后而导致导电性能下降的弊病。

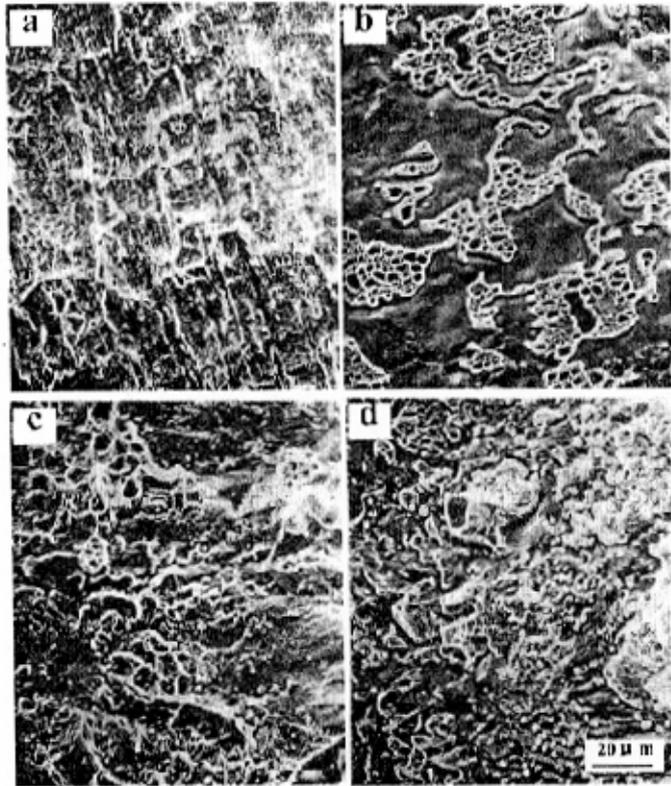


图 5-11 Ag/Cu 复合板 750℃不同时间退火后 Cu 侧剥离面扫描形貌
(a) 退火前 (b)0.5h (c)2.5h (d)4.5h

5.5 本章小结

- 400℃扩散处理可使冷轧复合的 Ag/Cu 双金属板发生再结晶，而 750℃扩散处理可使再结晶晶粒严重粗化。随扩散时间延长，晶粒尺寸增大。
- 750℃扩散处理可导致靠近结合面 Ag 侧形成细晶区，其中有次生相

(成分以 Cu 为主)析出。随扩散时间延长,细晶区宽度增加、晶粒尺寸增大及次生相数量增多。

- 结合面区域扩散层在 Ag 侧的厚度大于在 Cu 侧的厚度。随扩散温度升高及扩散时间的延长, Cu 浓度分布曲线向 Ag 侧内部推移,并导致结合面 Cu 侧空洞增多。
- 750℃短时退火会使 Ag/Cu 复合板界面产生 Kirkendall 空洞而使剥离强度大幅降低,延长退火时间也不能有效改变这种状况。

第六章 擴散退火對 Au/Ag/Cu 複合板結合面組織成分的作用

6.1 擴散退火對界面兩側基體晶粒尺寸的影響

11# 試樣（成分為 Au/（Ag-10%Cu）/（Cu-20%Ni-15%Zn））及 12# 試樣（成分為 Au/（Ag-10%Cu）/T），因試樣條件所限，僅能顯示 Cu 側基體的晶粒。如圖 6-1 所示，隨著擴散溫度升高，基體晶粒尺寸逐漸增大。11# 試樣在 600℃ 以下晶粒尺寸增加幅度不大，在 400~600℃ 之間出現一個平台，超過 600℃ 以後晶粒尺寸迅速增加。12# 試樣晶粒尺寸隨溫度升高一直快速增長，與 11# 試樣相比，12# 試樣基體晶粒尺寸要粗大得多，這應該是由於 11# 試樣的 Cu 基體是 Cu-20%Ni-15%Zn 合金，而 12# 試樣的 Cu 基體為紫 Cu，前者中有溶質組元，由於溶質對再結晶和晶粒長大的延緩作用，其晶粒長大傾向略小也是正常現象。

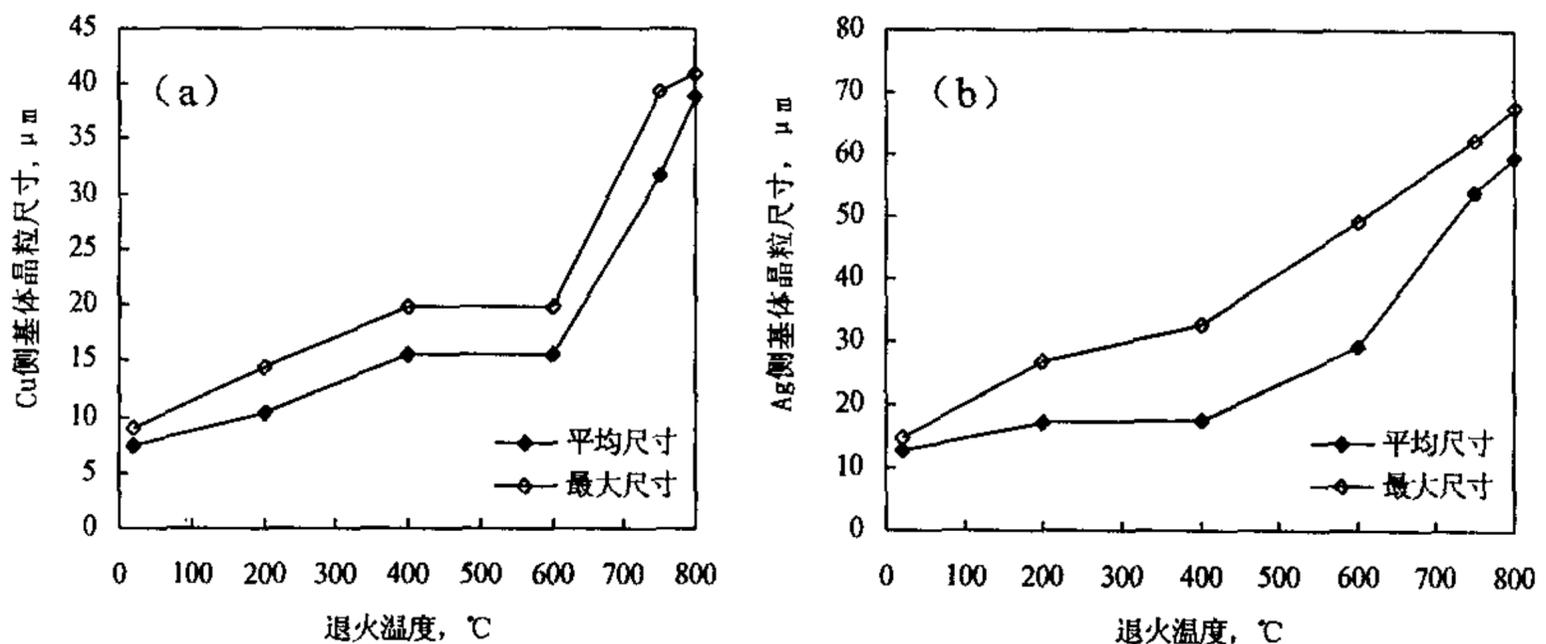


圖 6-1 退火溫度對 Cu 側晶粒尺寸的影響 (a) 11# 試樣 (b) 12# 試樣

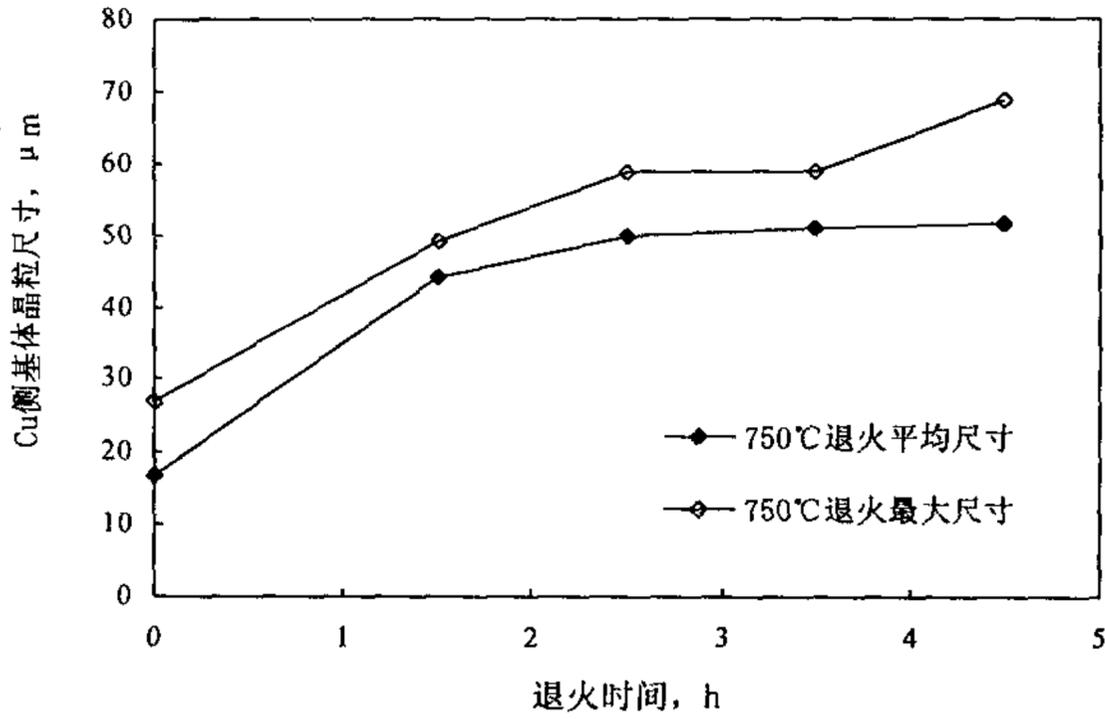


图6-3 退火时间对12[#]试样Cu侧晶粒尺寸的影响

退火时间对 Cu 侧基体晶粒尺寸的影响如图 6-3、6-4 所示。对于试样 Au/(Ag-10%Cu)/T2, 即 12[#]试样在 750°C 退火时, 随着保温时间的延长, 其 Cu

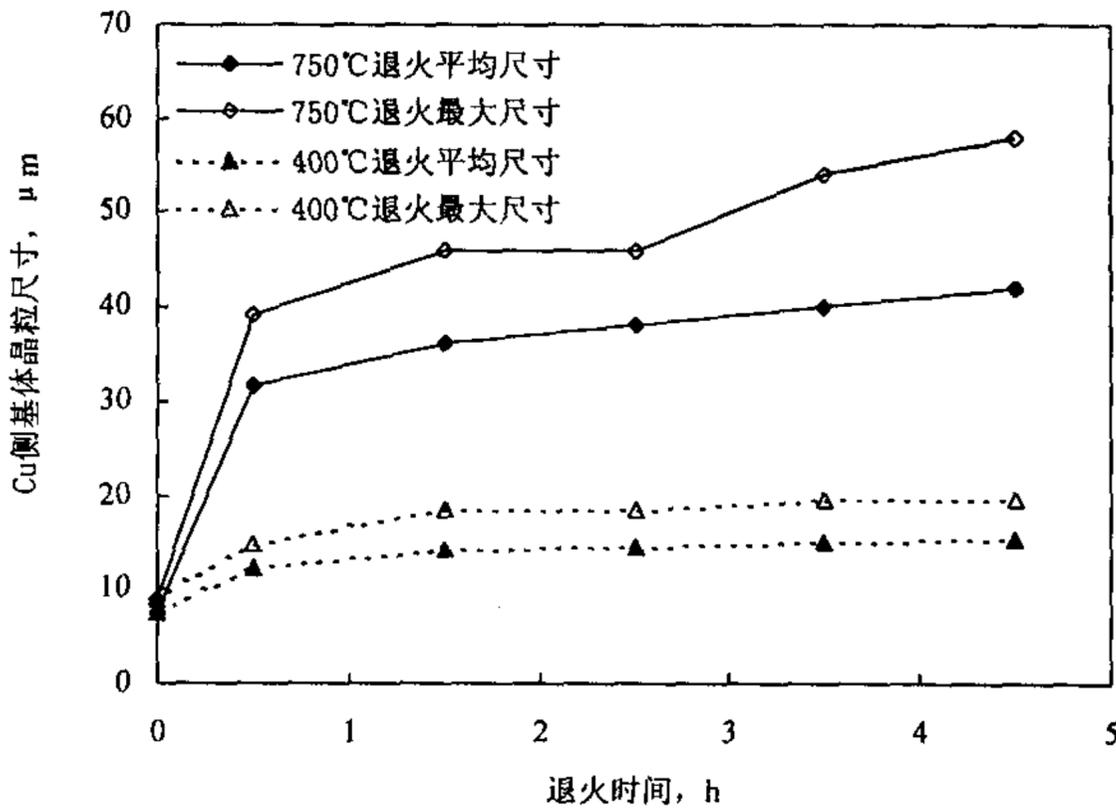


图6-4 退火时间对11[#]试样Cu侧晶粒尺寸的影响

侧晶粒尺寸持续增长, 其后出现一个平稳期, 超过 3.5h 后最大晶粒尺寸和平均尺寸之间的差距变大, 说明晶粒尺寸不均匀。而 11[#]试样 (成分为 Au/(Ag-10%Cu)/(Cu-20%Ni-15%Zn)), 在 400°C 与 750°C 不同时间退火时有着与 11[#]

不同的规律，在退火开始的 1.5h 内，Cu 侧晶粒尺寸急速增长。随后，随着保温时间的延长，晶粒尺寸平稳持续增长。

6.2 界面扩散区显微组织

对于滚焊复合的 Au/ (Ag-10%Cu) / (Cu-20%Ni-15%Zn) 材料界面 (11# 试样)，随扩散温度升高，界面表现出一定的扩散层形态，尤其在 Au/ (Ag-10%Cu) 界面更为明显。主要表现在界面区域内出现一定宽度的细颗粒晶区域，可能是由于 Au 的扩散溶入降低了 Ag 对 Cu 的溶解度而使富 Cu 颗粒析出而形成。当扩散温度升高到 800℃后，由于界面两侧元素扩散速率的不同，即通过界面 Au 原子向 (Ag-10%Cu) 基体的迁移量与 Ag、Cu 原子向 Au 层的迁移量不相等，形成 kirkendall 效应，进而在原始界面附近形成了一些空洞。由于 Au-Ag 为无限互溶，扩散处理结果能够造成原始结合面几乎消失，结合状态良好。

750℃扩散时间为 0.5h 时，Au/ (Ag-10%Cu) 界面即已出现明显扩散，随时间延长，更充分的扩散已使较薄的 Au 层消失，全部溶入 Ag-10%Cu 合金基体中，并在此基体中有更多的富 Cu 粒子出现。这说明在 Au 层较薄的情况下，宜采用较短时间的退火，时间过长会使 Au 层消失而降低材料的电接触性能及抗硫化性能。

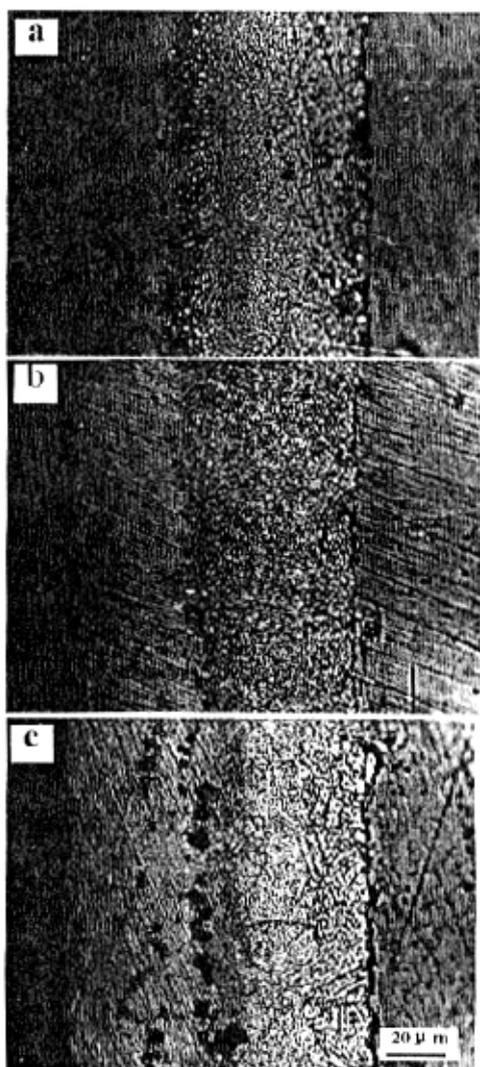


图 6-5 11#试样不同温度 0.5h 退火后界面显微组织(左为 Au 中为 Ag 右为 Cu, a. 200°C; b. 750°C; c. 800°C)

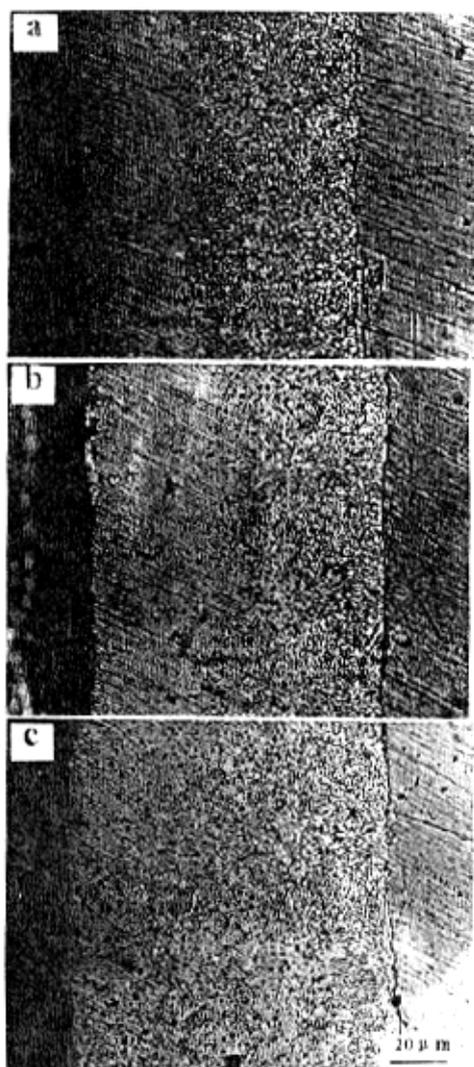


图 6-6 11#试样 750°C 不同时间退火后界面显微组织 (左为 Au 中为 Ag 右为 Cu, a. 0.5h; b. 1.5h; c. 4.5h)

在 (Ag-10%Cu) / (Cu-20%Ni-15%Zn) 界面上, 扩散的影响不明显。在 Au / (Ag-10%Cu) 和 (Ag-10%Cu) / (Cu-20%Ni-15%Zn) 两个界面未观察到明显的滚焊熔合组织。

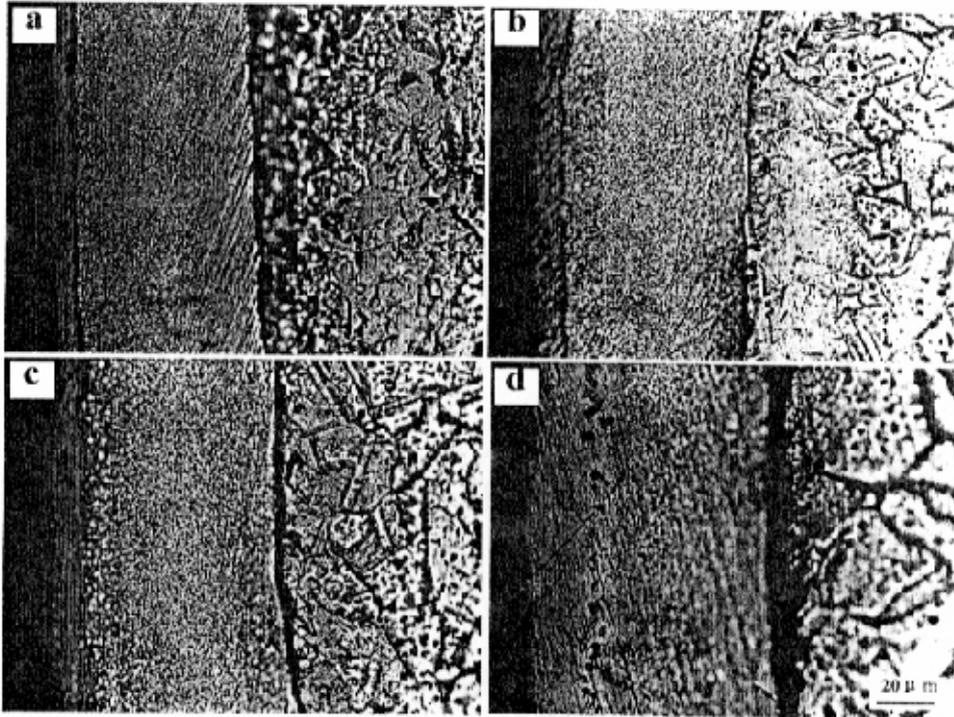


图 6-7 12#试样不同温度 0.5h 扩散处理后的界面显微组织
(左为 Au 中为 Ag 右为 Cu, a. 退火前; b. 400°C; c. 600°C; d. 800°C)

对于 Au / (Ag-10%Cu) / T2 材料界面 (12#试样), 400°C 以下温度扩散不足以使 Au / (Ag-10%Cu) 原始界面消失。在 600°C 以上扩散时, Au / (Ag-10%Cu) 界面消失, 并沿界面原区域析出二次相粒子 (如在 600°C 扩散条件下) 或形成空洞 (如在 800°C 扩散条件下)。

750°C 扩散时间延长使得 Au / (Ag-10%Cu) 界面处的空洞增多并粗化的同时, 更使 (Ag-10%Cu) / T2 界面空洞的连续化 (此界面在原始滚焊状态即结

合不良或有氧化现象，400℃扩散后界面便出现连续空洞）而导致界面分离程度加剧。这两个结果显然会使界面的结合状态严重恶化。在 12# 试样的界面中，同样未发现有明显的滚焊熔合微观组织形态。

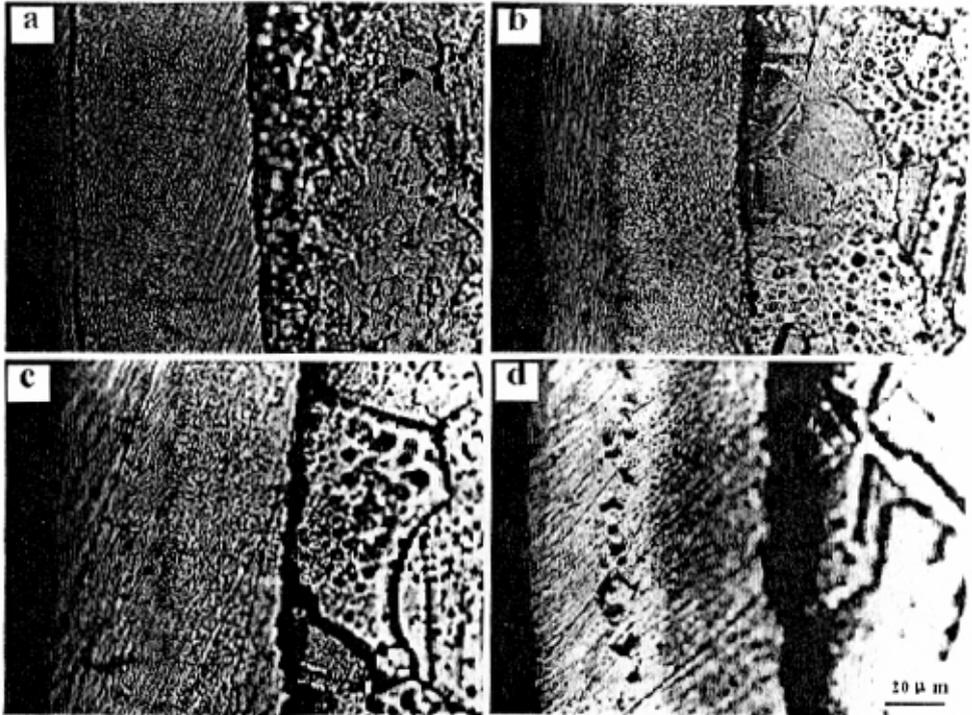


图 6-8 12# 试样 750℃ 不同时间退火后的界面显微组织

(左为 Au 中为 Ag 右为 Cu, a. 退火前; b. 0.5h; c. 2.5h; d. 4.5h)

6.3 扩散退火对界面扩散区成分分布的影响

对 11# 试样用 EDAX 对距界面不同距离的两侧区域进行了元素的扩散分布测定，如图 6-(9~13) 所示。

750℃ 条件下扩散 0.5h 及 400℃ 条件下扩散 0.5h 的试样对比可见，温度对 Ag、Cu 浓度曲线分布影响不明显，而对 Ni、Zn 的浓度分布影响更明显一些，在较高温度扩散条件下，Ni、Zn 的浓度梯度在界面上明显降低，尤其是后者，此种表现更为突出。

750°C 扩散条件下，随时间延长，Ag、Cu 浓度分布曲线右移。但其中扩散 4.5h 试样的元素浓度分布出现异常现象，这可能是因为出现滚焊的锯齿状界面太不平整，以致于使原始界面位置难于确定而造成的测试数据误差。对于 Ni、Zn 元素，随扩散时间延长，不但浓度分布曲线向左移动，而且浓度梯度也有所下降。

Au 浓度分布的现象较为特殊。与 400°C 相比，Au 元素在 750°C 扩散极为迅速。仅仅 0.5h 即可沿整个厚度几乎便扩散均匀。时间不同，已几乎扩散均匀的 Au 元素浓度不同，这主要是由于其它元素如 Ag、Cu、Ni 或 Zn 等由中间合金层扩散进入 Au 表层，使表层总的元素浓度发生变化（即复合材料表层在 750°C 扩散条件下已变为非纯 Au 层），而对由 EDAX 分析结果产生了影响所致。另外，表面 Au 层的厚度不够均匀，因而对不同的试样可导致扩散完成后的表层 Au 浓度有差别，这或许是更主要的原因。

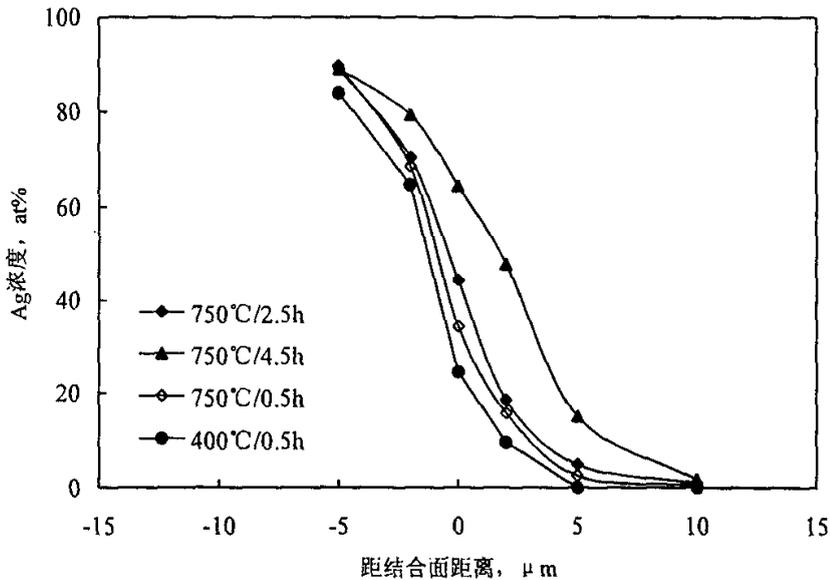


图6-9 扩散退火对Ag成分分布的影响

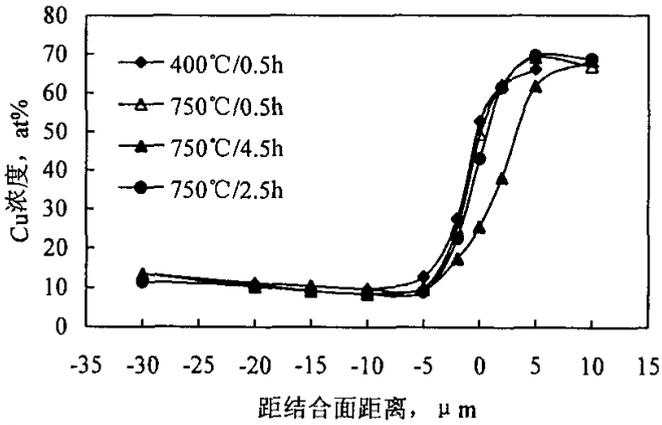


图6-10 扩散退火对Cu成分分布的影响

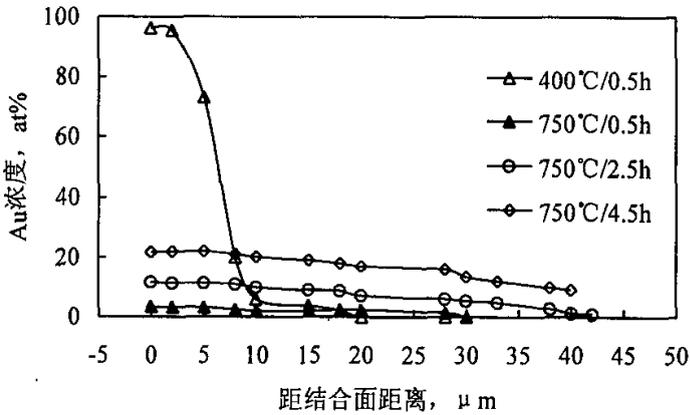


图6-11 扩散退火对Au成分分布的影响

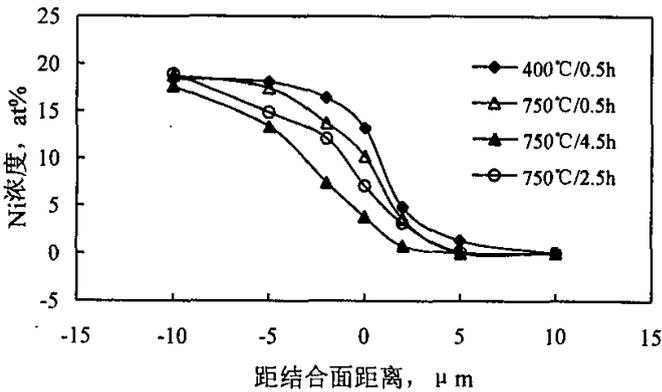


图6-12 扩散退火对Ni成分分布的影响

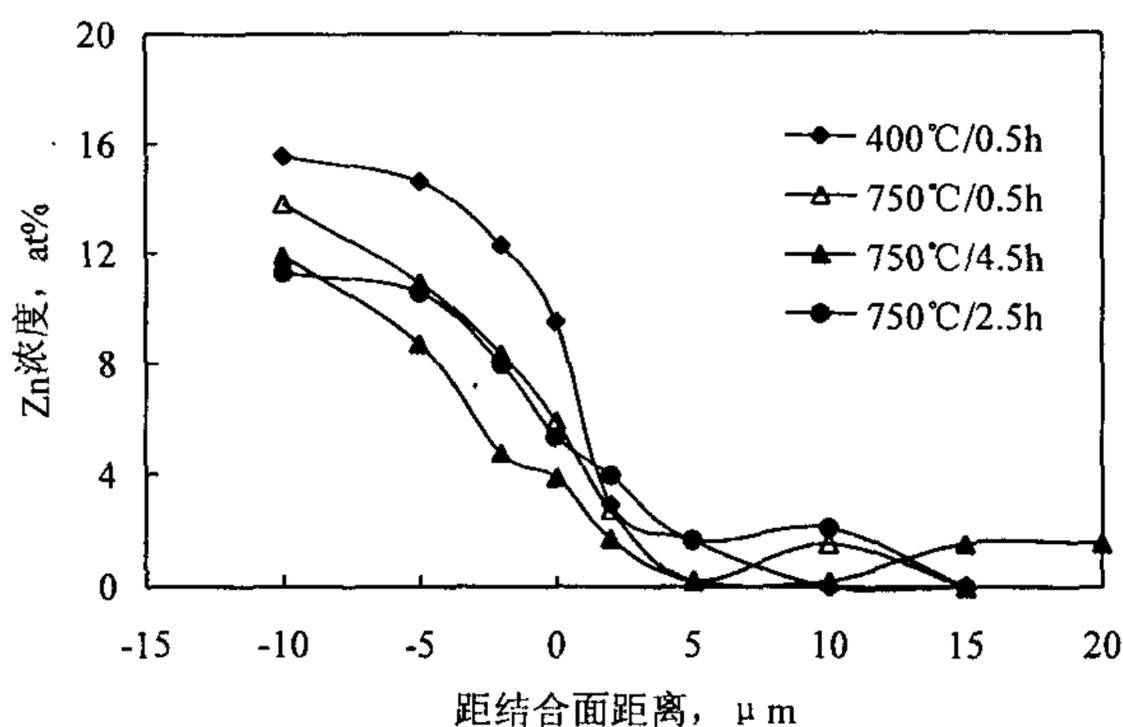


图6-13 扩散退火对Zn成分分布的影响

6.4 本章小结

- 三层复合的 Au/ (Ag-10%Cu) / (Cu-20%Ni-15%Zn) 及 Au/ (Ag-10%Cu) /T2 试样 Cu 基体晶粒尺寸随退火温度的增加而增大, 而试样 Au/ (Ag-10%Cu) /T2 的晶粒尺寸较 Au/ (Ag-10%Cu) / (Cu-20%Ni-15%Zn) 粗大, 这与两种试样 Cu 基体的成分差异有关。
- 三层复合的 Au/ (Ag-10%Cu) / (Cu-20%Ni-15%Zn) 及 Au/ (Ag-10%Cu) /T2 试样在 750°C退火时, Cu 基体晶粒尺寸随退火时间的延长而增大, 其中试样 Au/ (Ag-10%Cu) / (Cu-20%Ni-15%Zn) 经短时退火后会有一快速增长期。
- 800°C退火会在 Au/ (Ag-10%Cu) 界面产生孔洞, 从而削弱界面结合强度。750°C长时间退火会使界面的孔洞连续化 (12#试样) 或产生富铜粒子 (11#试样)。
- 元素 Au 在高温下短时间内便迅速扩散均匀, 因而对试样退火处理时不宜采用高温退火。

第七章 结论

本文对 Ag/Cu 轧制复合材料的制备工艺、退火工艺、力学性能、界面显微组织、界面原子扩散行为作了较为系统的研究。另外，也研究了滚焊复合的 Au/Ag/Cu 三层复合材料经扩散退火后的界面显微组织及界面成分分布。得到了如下主要结论。

1. 对不同温度轧制 Ag/Cu 复合材料的研究表明：Ag/Cu 层状复合材料的界面性能取决于界面结合力与基体力学性能。若复合后界面结合力越强，基体硬度越低，复层间硬度差别越小，材料的弯曲性能越好。
2. 350℃复合的 Ag/Cu 试样具有较好的结合性能。复合温度过高易形成过厚的氧化层，而严重损坏结合性能。
3. 室温复合的 Ag/cu 试样，随退火温度的升高，结合面两侧基体硬度下降，Cu 侧基体比 Ag 侧基体硬度下降更为明显。在 400℃退火时，复合板出现明显的再结晶，随退火温度升高，再结晶晶粒粗化。当在 400℃以上退火时，结合面与 Ag 基体间可形成细晶区。
4. 对 Ag/Cu 轧制复合试样的扩散处理温度过高易使晶粒过度粗化，并且界面会因 Kirkendall 效应而形成空洞，使得结合性能大幅下降。
5. Ag/Cu 轧制复合试样在共晶温度以上进行扩散处理时，虽然可使界面通过反应扩散而部分熔合，有助于提高结合性能。但由于界面区 Kirkendall 空洞对界面结合的严重破坏，结合性能仍不能得到明显改善。
6. 冷轧复合的 Ag/Cu 双金属板经 700℃扩散处理后可导致结合面 Ag 侧形成细晶区，其中有次生相（成分以 Cu 为主）析出。随扩散时间延长，细晶区宽度增加、晶粒尺寸增大及次生相数量增多。
7. 对冷轧复合 Ag/Cu 双金属板扩散处理后进行成分分布测定，结果表明：结合面区域扩散层在 Ag 侧的厚度大于在 Cu 侧的厚度。随扩散温度升高及扩散时间延长，Cu 浓度分布曲线向 Ag 侧推移，并导致结合面 Cu 侧空洞增多。

8. 750℃短时退火会使 Ag/Cu 复合板界面产生 Kirkendall 空洞，导致结合性能大幅降低，延长退火时间也不能改善这种状况。
9. 对两种 Au/Ag/Cu 三层复合试样的研究表明：800℃退火会在 Au/(Ag-10%Cu) 界面产生空洞，从而削弱界面结合强度。750℃长时间退火会使界面空洞连续化（12#试样）或产生富 Cu 粒子（11#试样）。
10. 对滚焊复合的 Au/(Ag-10%Cu)/(Cu-20%Ni-15%Zn) 试样的研究表明：元素 Au 在高温下短时间内便迅速扩散均匀，因而对试样退火处理时不宜采用高温退火。

参考文献

1. Lesuer D R et al., *Int.Mater.Rev.*,1996, 41(5):169
2. 张永俐, 仪表材料, 1984, 15(5):57
3. 郑远谋; 上海金属(有色分册), 1990, 11(6), 23
4. 夏坚平,薛运龙,段庆文,沈其峰,稀有金属材料与工程, 1999, 28(6): 398
5. 毛忠汉,稀有金属材料与工程, 1988, 3: 55
6. 阎景贤, 稀有金属材料与工程, 1983, 3: 20
7. 朱永伟,谢朝刚,矿冶工程, 1998, 18(2): 70
8. 原修一, 松川靖, 金属, 1989, (7): 13
9. George D, *Journal of Matels*,1956, (3): 328
10. 李兴刚, 齐克敏, 朱泉, 中国有色金属学报, 1999, 9 (2) :300
11. 魏海荣, 王志兴, 刘国录, 莱祖涵, 稀有金属材料与工程, 1983, (1): 8
12. 于九明, 于长生, 齐克敏, 朱泉, 钢铁, 1995, 30(8): 44
13. 曾德麟, 稀有金属材料与工程, 1984, (6): 12
14. 丁绪光, 张质良, 锻压技术, 1997, (4): 32
15. 王立东, 阮雪榆, 中国机械工程, 1997, 8(1): 106
16. 姜斌, 仪表材料, 1984, 15 (1): 7
17. 李立新, 上海有色金属, 1999, 20 (2): 62
18. 张胜华, 郭祖军, 中南工业大学学报, 1995, 26 (4)
19. 姚若浩, 邓华, 杨建武, 姚湘林, 上海有色金属, 1999, 20 (3): 101
20. 高文柱, 李选明, 颜学柏, 李正华, 稀有金属材料与工程, 1991, 20 (6):
53
21. Pan D *et al.* *Materials science and Technology*, 1989, 5(9): 934
22. 于九明, 于长生, 朱泉, 东北大学学报, 1995, 16 (5): 491
23. Nicholas M G, Milner D R, *British Welding Journal*,1961,8:375
24. 曾维勇, 矿冶工程, 1998, 18 (3): 64
25. 郑远谋, 黄荣光, 骆志君, 张勤学, 上海有色金属, 1998, 19 (3): 121

26. 龙克昌译, 稀有金属材料与工程, 1985, (4): 45
27. 于九明, 孝云祯, 王群娇等, 材料研究学报, 2000, 14 (1): 12
28. 毛忠汉, 稀有金属材料与工程, 1988, (3): 55
29. 孙艳华, 毛忠汉, 丁春, 稀有金属材料与工程, 1988, (2): 17
30. 郑远谋, 上海金属 (有色分册), 1990, 11 (6): 23
31. 黄拔帆, 袁弘鸣, 王永林, 骆瑞雪, 稀有金属材料与工程, 1990, (3): 47
32. 袁弘鸣, 毛忠汉, 蒲毓瑞. 稀有金属材料与工程, 1983, (5): 26
33. 蒲玉瑞, 稀有金属合金加工, 1976, (2): 40
34. Matsuoka S, J.Mater.proc.Techn.,1994,47:185
35. Matsuoka S, J.Japan Soc.Techn.Plasticity.,1987,28(322):1186
36. Matsuoka S, Trans.J.Soc.Mech.Eng.,1989,55(517),2481
37. 张采碚, 崔建忠, 金属学报,1999,35(2):113
38. Andrew D, Althouse, in "Modern Welding",1980:439
39. 彭大暑, 刘浪飞, 朱旭霞, 材料导报, 2000, 14 (4): 23
40. 于朝清, 机电元件, 1991, 11 (4): 39
41. 史久熙, 粉末冶金工业, 1999, 9 (3): 37
42. 梅志, 顾明元, 吴人洁, 材料科学与工程, 1996, 14 (3): 1
43. Fox M R, Ghosh A K, Materials Science and Engineering, 1999, A259: 261
44. Kendall K, Materials Science and Technology, 1998, 14: 504
45. 顾文桂, 中国有色金属学报, 1996, 6 (1): 79
46. Watanabe M, Horita Z, Nemoto M, Interface Science, 1997, 4: 229
47. 张彩碚, 董林, 孟祥敏, 崔建忠, 金属学报, 1999, 35 (2): 117
48. 张凯峰, 吴为, 中国有色金属学报, 2000, 10 (1): 17
49. Rita Roy, Sen S K, Thin Solid Films, 1993, 223: 189
50. 孟亮, 张保昌, 金属学报, 1993, 29 (10): B439
51. Peng X K, Wuhrer R, Heness G, Yeung W Y, Journal of Materials Science, 1999, 34: 2029
52. Wang S H, Matlock, Olson D L, Materials Science and Engineering, 1993,

- A167: 139
53. 李斗星, 平德海, 宁小光, 叶恒强, 金属学报, 1992, 28 (7): A283
54. 陶景光, 理化检验-物理分册, 1993, 29 (2): 24
55. Ruggiero S T, Barbee T W, Beasley M R, Phys. Rev., 1982,B26: 4894
56. Song S N, Li D X, Ketterson J B, J. Appl. Phys., 1989, 66: 5360
57. 罗旋, 钱革非, 刘秋云, 费维栋, 复合材料学报, 1999, 16 (1): 159
58. 史志远, 陈彦博, 温景林, 中国有色金属学报, 1998, 8: 154
59. Doi M, Miyazaki T, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1993, 126: 146
60. Sommer J, Muschik T, Herzig CHR, Gust W, Acta mater., 1996, 44 (1): 327
61. 何纯孝, 周月华, 王文娜, 贵金属合金相图 (第一补编), 北京: 冶金工业出版社, 1993:6

攻读硕士学位期间发表的论文

1. 陈燕俊, 孟亮. 层叠金属复合材料加工技术新进展, 材料科学与工程, 2001, 19 (3)
2. 陈燕俊, 孟亮, 周世平, 杨富陶, 林德仲. 不同温度下 Ag/Cu 复合界面扩散处理, 材料科学与工程, 2001, 19 (1): 56
3. 孟亮, 陈燕俊, 刘茂森, 周世平, 杨富陶, 林德仲. 扩散处理对 Ag/Cu 复合板界面区组织与成分的影响, 金属学报, 2001,37(1): 47
4. L Meng, Y J Chen, On diffusion annealing with different temperature for the copper-silver bimetallic strips (投稿中)

致 谢

本文是在孟亮教授的悉心指导下完成的。导师在科学研究上广博的视野、敏锐的洞察力和富有启发性的指导，使作者受益非浅。导师高尚的品德、严谨的治学态度、忘我的工作精神和身先示范的工作作风永远是我学习的楷模。值此论文完成之际，谨向导师致以崇高的敬意和衷心的感谢。

感谢刘茂森教授、涂江平教授、郦剑教授在学习和生活上给予的指导和帮助。感谢杨友志、张升才、龚美华、刘笑、曾跃武老师在试验上对作者的帮助。

在论文的试验和撰写过程中得到了师弟黄伟、张雷、师妹王耐艳、齐卫笑、刘艳辉及高嵘岗、王立凡同学的极大帮助，在此一并表示最衷心的感谢。

最后，感谢父母、兄弟以及所有关心帮助我的亲人和朋友们。

陈 燕 俊

2001年7月于求是园