

低密度超细银包铝复合软导线的制备工艺研究

尹俊美, 刘毅, 张国全, 武海军, 秦庆炎, 朱武勋, 万吉高, 浦恩祥*
(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: 采用磁控溅射真空镀膜技术制备银包铝复合线坯, 通过后续不退火多道次拉拔, 制备低密度的超细银包铝复合软导线。结果表明, 磁控溅射处理时, 银镀层厚度随走线速度加快而变薄, 随溅射电流增加而增厚; 拉拔加工要求银镀膜层厚度大于 1.3 μm , 道次变形量宜小于 7%; 随银镀层厚度增加, 制备的 10 μm 超细丝的密度和抗拉强度均增大。将 $\phi 15 \mu\text{m}$ 的纯铝芯材采用优选条件溅射镀银膜, 经拉拔加工制得 $\phi 10 \mu\text{m}$ 的银包铝复合软导线, 其密度为 4.87 g/cm^3 , 抗拉强度 286 MPa, 复层表面均匀致密无缺陷。

关键词: 银包铝; 复合软导线; 磁控溅射真空镀膜; 拉拔; 密度; 抗拉强度

中图分类号: TG356.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2020)01-0065-05

Study on Preparation Process of Low Density and Ultrafine Silver Clad Aluminum Composite Soft Wire

YIN Jun-mei, LIU Yi, ZHANG Guo-quan, WU Hai-jun,
QIN Qing-yan, ZHU Wu-xun, WAN Ji-gao, PU En-xiang*

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

Abstract: Composite wire billets of silver clad aluminum was prepared using a vacuum magnetron sputtering coating system, and the low-density and ultrafine silver clad aluminum composite flexible wire was formed by multi-pass drawing without annealing. The results showed that the thickness of Ag coating became thinner as the wiring speed increasing during magnetron sputtering, and increased with the sputtering current. The drawing process requires that the thickness of silver coating layer is greater than 1.3 μm and the pass reduction should be less than 7%. Both density and tensile strength increased with the Ag-coat thickness of ultrafine wire. A pure aluminum core material with a diameter of 15 μm was sputtered with Ag coating under optimum sputtering condition, and a silver clad aluminum flexible wire with a diameter of 10 μm was prepared by drawing process. Its density was 4.87 g/cm^3 and tensile strength was 286 MPa, and its coating surface was uniform and dense without defects.

Key words: silver clad aluminum; composite soft wire; the vacuum magnetron sputtering coating; drawing; density; tensile strength

银包铝复合线材具有导电率高、密度小、加工性能优良等特点, 是综合性能优良的软导线, 广泛应用于航海、航空、航天等导航系统惯性导航陀螺

仪中, 起到传递能量和信号的作用, 是陀螺仪的关键部件^[1]。

从银、铝元素特性及图 1 的 Ag-Al 二元相图可

收稿日期: 2019-07-26

基金项目: 云南省应用基础研究重大项目(2016FC006)

第一作者: 尹俊美, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属合金材料研发。E-mail: ylm@ipm.com.cn

*通讯作者: 浦恩祥, 男, 博士, 助理研究员, 研究方向: 贵金属精密合金及钎焊材料。E-mail: pexyunda@163.com

以看出：铝在银中有一定的固溶度；而银在铝中固溶度极低，并且在 600℃ 以下会形成 μ 、 δ 、 β 等多种银、铝脆性化合物。这些化合物生成速度很快，破坏了材料的加工性能和物理性能^[2]。从银包铝复

合材料的加工性能、物理性能要求出发，希望在银包铝复合材料加工制备过程中尽量避免中间退火，防止界面化合物形成影响复合材料的加工性能和使用性能。

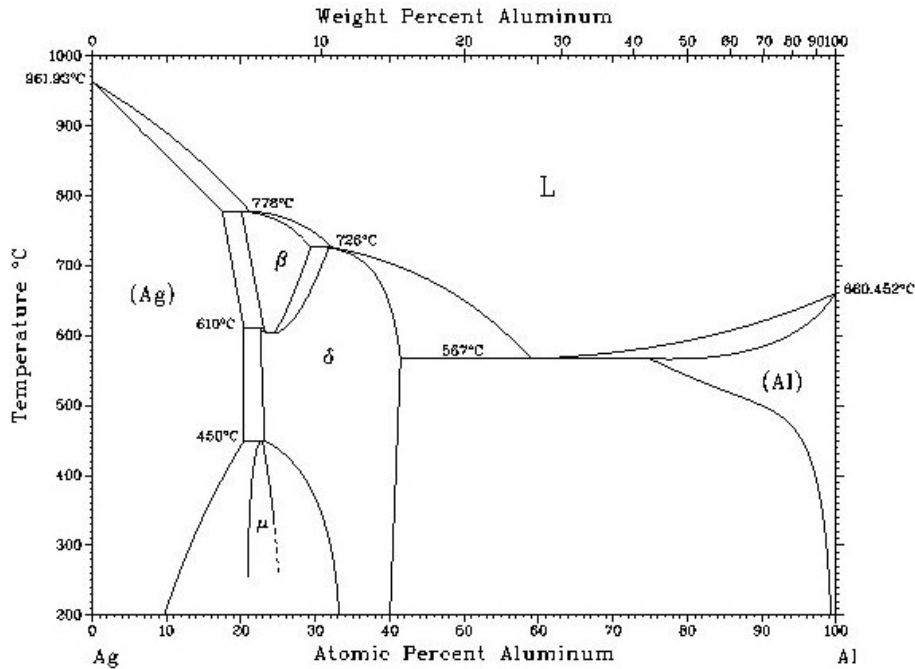


图1 Ag-Al 二元相图

Fig.1 Ag-Al binary phase diagram

现有的银包铝复合线材的主要制备方法是首先制备复合坯料，再经拉拔加退火制备成所需尺寸。复合线坯或棒材的制备方法有包套法、轧制压接法、包覆焊接法、连续挤压包覆法、静液挤压法和压力铸造法等^[3-12]。这些方法在拉拔过程中需要多次退火来消除加工硬化现场，在退火过程中复层界面极易生成 μ 、 δ 、 β 等多种银、铝脆性化合物，对材料的加工性能和物理性能有不利的影响。现有文献报道的银包铝复合丝材或棒材的复层银层相对较厚，复合线材的密度都在 6.0 g/cm^3 以上，且最小直径仅为 $20 \mu\text{m}$ 。

随着科学技术的发展，航海、航空、航天等导航系统中的高性能陀螺仪对软导线提出了大幅减轻软导线重力产生的负效应、小的约束力矩等高要求，要求银包铝复合软导线具有很低密度、超细线径。本文研究磁控溅射真空镀膜技术制备银包铝复合线坯，通过后续不退火多道次拉拔的工艺条件，制备低密度超细线径的银包铝复合软导线。

1 实验

1.1 磁控溅射真空镀膜技术制备银包铝复合线坯

银管靶材原料为纯度(质量分数，下同)99.99%的银板，中频熔炼制备 $\phi 80\sim 85 \text{ mm}$ 的银铸锭，去除铸锭表面的缺陷，用挤压机挤出管材，制成规格为 $\phi(65 \pm 1) \text{ mm} \times \phi(55 \pm 1) \text{ mm}$ 的银管靶材。

纯铝芯材采用纯度 99.95% 的铝棒制备，将铝棒材经过拉拔制备出直径 $\phi 15 \mu\text{m}$ 的芯材。

采用磁控溅射真空镀膜技术制备复合线坯。将银管靶材作为阴极，连续走线的纯铝芯材作为阳极，抽真空度大于 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ，充 0.6 MPa 的高纯氩气，控制芯线材走线速度 $20\sim 100 \text{ mm/min}$ ，控制靶电流 $1.0\sim 8.0 \text{ A}$ ，制备出银包铝复合线坯。

1.2 拉拔制备超细软导线

银包铝复合线坯采用拉丝模具进行多道次拉拔，道次变形 $3\%\sim 10\%$ ，总变形量 $60\%\sim 80\%$ ，加工

成 $\phi 10 \mu\text{m}$ 的软导线超细丝。

1.3 组织形貌分析及性能测试

采用日立 S-3400N 扫描电子显微镜分析复合线坯镀银层和软导线复层外观形貌。纯铝芯线、银包铝复合线坯和银包铝复合软导线的外径采用贵金属及其合金材料几何尺寸测量方法^[13]测定；镀银层平均厚度为复合线坯外径减去纯铝芯线外径再除以 2 得到。采用常规天平量筒法测定软导线密度。按照金属材料拉伸试验方法^[14]测试软导线的抗拉强度。

2 结果与讨论

2.1 磁控溅射真空镀膜条件对镀膜层厚度的影响

图 2 是在靶电流 5 A 工作条件下，纯铝芯线不同的走线速度对复合线坯镀膜层厚度的影响。由图 2 可见复合线坯镀膜层厚度随着纯铝芯线的走线速度增加而变薄。这是由于铝芯线走线速度越快，银原子溅射沉积到铝芯线上形成薄膜的时间越短，银膜层厚度就越小。

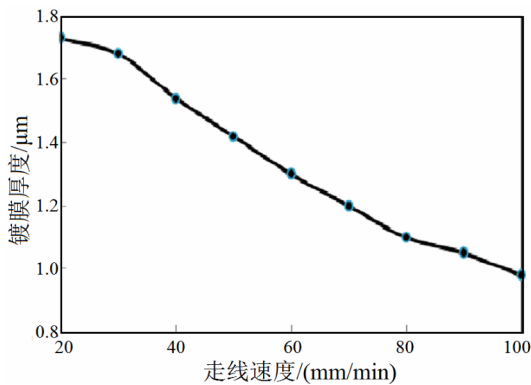


图 2 不同走线速度对镀膜层厚度的影响

Fig.2 Coating thickness vs speed

图 3 是在纯铝芯线走线速度 40 mm/min 的工作条件下，不同的靶电流对复合线坯镀膜层厚度的影响。由图 3 可见复合线坯镀膜层厚度随着靶电流的增加而连续增大。银原子从靶材表面溅散出的数量跟靶电流成正比关系，随着靶电流的增加，银原子溅射出来的数量增多，在固定走线速度的纯铝芯线上沉积的厚度就增加。

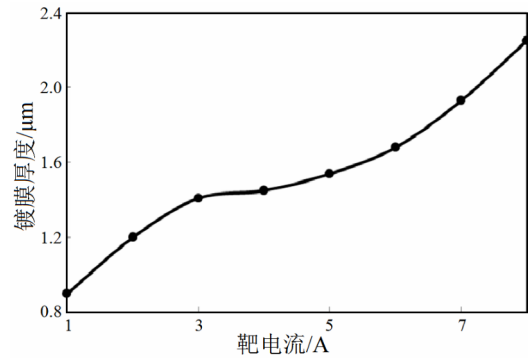


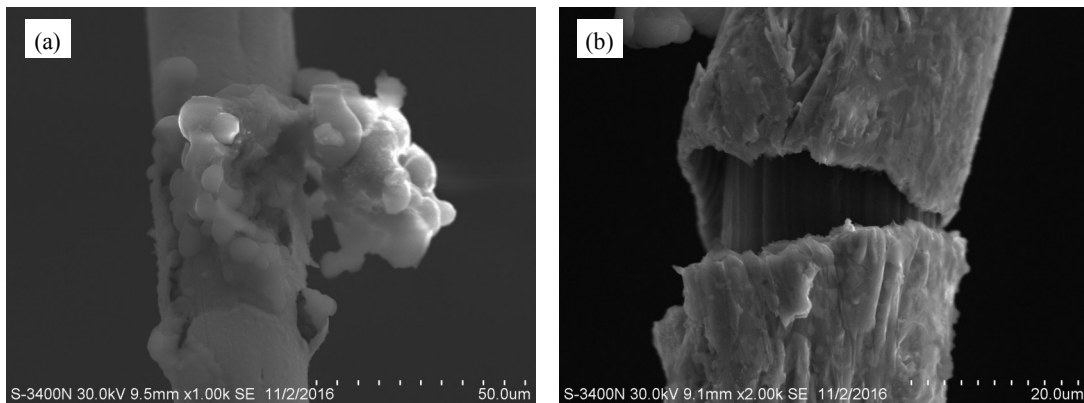
图 3 不同靶电流对镀膜层厚度的影响

Fig.3 Coating thickness vs target current

根据上述实验，采用纯铝芯材走线速度 40 mm/min，工作压强 0.6 MPa，靶电流为 5 A 的控溅射真空镀膜参数，制备得到的银包铝复合线坯镀银层均匀致密。

2.2 拉拔工艺对复合软导线的影响

考察了拉拔条件和镀膜厚度对制备 $\phi 10 \mu\text{m}$ 银包铝复合软导线的影响。制备过程中发现，当道次变形大于 7%时，复合线坯容易拉断。镀层厚度对复层质量有明显的影响，当复合线坯镀银层厚度小于 1.3 μm 时，拉拔过程中复层有起皮和断裂情况，如图 4 所示。



(a). 起皮(Peeling); (b). 断裂(Fracture)

图 4 银包铝复合软导线的复层缺陷形貌

Fig.4 Complex defect morphology of silver clad aluminum composite soft wire

根据上述结果, $\phi 15 \mu\text{m}$ 纯铝芯线的镀银层厚度要控制在 $1.3 \mu\text{m}$ 以上。根据图 2 和图 3, 铝芯线走线速度应控制在 $20\sim 60 \text{ mm/min}$, 靶电流应控制在 $3\sim 8 \text{ A}$, 得到镀层厚度为 $1.41\sim 2.25 \mu\text{m}$ 的银包铝复合线坯。在拉拔加工时, 道次变形量控制在 $3\%\sim 6\%$, 总变形量 $70\%\sim 80\%$ 拉拔制备 $\phi 10 \mu\text{m}$ 的银包铝复合软导线。

2.3 复合线坯镀膜层厚度对软导线密度和抗拉强度的影响

图 5 为不同复合线坯镀膜层厚度对软导线密度的影响。由图 5 可见, 银包铝复合软导线的密度随着复合线坯镀膜层厚度的增加而增加, 这是因为复层银的密度(10.5 g/cm^3)远远高于铝芯线的密度(2.7 g/cm^3), 当复合线坯的镀银层厚度越大时拉拔制备出的银包铝复合软导线的复层银就越厚, 对应软导线的密度就会越大。

图 6 为不同复合线坯镀膜层厚度对软导线抗拉强度的影响。由图 6 可见, 随着复合线坯镀膜层厚度的增加, 银包铝复合软导线的抗拉强度也连续增加。这是因为复层银的抗拉强度($140\sim 160 \text{ MPa}$)高于铝芯线的抗拉强度($80\sim 100 \text{ MPa}$), 当复合线坯的镀银层越厚, 拉拔制备出的银包铝复合软导线的复层银就越厚, 对应软导线的抗拉强度就会越大。同时由于复合线坯没有中间退火, 而是直接拉拔至 $\phi 10 \mu\text{m}$, 软导线的抗拉强度相对较高。

2.4 制备参数优化

根据前述工艺条件研究优选的镀膜工艺参数为: 工作压强 0.6 MPa , 纯铝芯线走线速度控制在 50 mm/min , 靶电流控制在 3 A , 制备出镀层厚度 $1.41 \mu\text{m}$ 的银包铝复合线坯。复合线坯拉拔优选工艺参数为: 道次变形 $3\%\sim 6\%$, 总变形量 $70\%\sim 80\%$ 。采用这一条件制备的 $\phi 10 \mu\text{m}$ 的银包铝复合软导线密度为 4.87 g/cm^3 , 抗拉强度为 286 MPa , 复层表面均匀致密无缺陷(图 7), 是一种综合性能优良的复合软导线。

3 结论

1) 采用磁控溅射真空镀膜技术, 将 $\phi 15 \mu\text{m}$ 纯铝芯线在工作压强为 0.6 MPa 、走线速度为 50 mm/min , 靶电流 3 A 条件下, 制备出镀层厚度 $1.41 \mu\text{m}$ 的银包铝复合线坯, 镀层均匀致密。

2) 拉拔处理时镀层厚度需大于 $1.3 \mu\text{m}$, 道次变形量需小于 7% 。采用道次变形 $3\%\sim 6\%$, 总变形

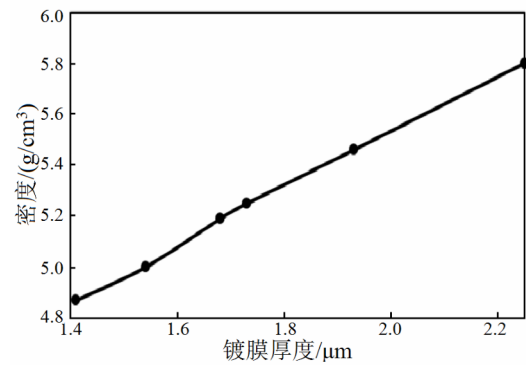


图 5 不同复合线坯镀膜层厚度对软导线密度的影响

Fig.5 Coating thickness vs density

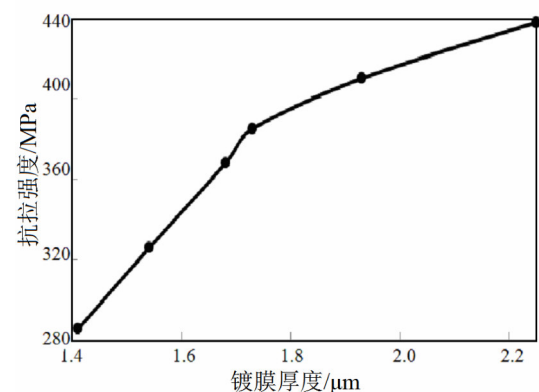


图 6 不同复合线坯镀膜层厚度对软导线抗拉强度的影响

Fig.6 Coating thickness vs tensile strength

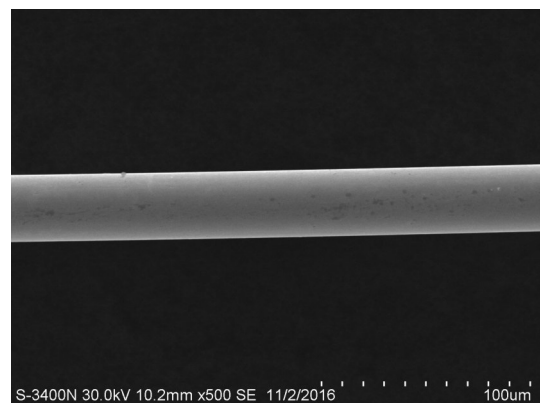


图 7 银包铝复合软导线外观形貌

Fig.7 Appearance of silver clad aluminum composite soft wire

量 $70\%\sim 80\%$ 的拉拔工艺, 制备出 $\phi 10 \mu\text{m}$ 的超细银包铝复合软导线。

3) 采用优选工艺制备的 $\phi 10 \mu\text{m}$ 软导线复层表面均匀致密无缺陷, 抗拉强度为 286 MPa , 密度为 4.87 g/cm^3 。其低密度、超细线径特点可更好满足高性能陀螺仪对软导线的应用性能要求。

参考文献:

- [1] 谢建新, 刘新华, 刘雪峰, 等. 一种高性能银包铝复合丝材及其制备工艺: CN100555473C[P]. 2009-10-28.
XIE J X, LIU X H, LIU X F, et al. The invention relates to a high performance Ag clad Al composite wire material and its preparation process: CN100555473C[P]. 2009-10-28.
- [2] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 107.
YU J Q, YI W Z, CHEN B D, et al. Binary alloy phase-diagrams[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 107.
- [3] 宁远涛, 赵怀志. 银[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 177-178.
NING Y T, ZHAO H Z. Silver [M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 177-178.
- [4] 谢建新. 材料加工新技术与新工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 261-270.
XIE J X. Advanced processing technologies of materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 261-270.
- [5] 黎鼎鑫, 张永俐, 袁弘鸣. 贵金属材料学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 509-510.
LI D X, ZHANG Y L, YUAN H M. Materialogy of precious metals[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991: 509-510.
- [6] 苏顺, 刘新华, 刘雪峰, 等. 银包铝复合丝材的制备工艺[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(12): 1960-1966.
SU S, LIU X H, LIU X F, et al. Fabrication processing of silver clad aluminum composite wire[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2007, 17(12): 1960-1966.
- [7] 罗奕兵, 罗定强, 胡锦阳. 一种银包铝复合细丝材的制备方法: CN201610198399.8[P]. 2016-08-17.
LUO Y B, LUO D Q, HU J Y. Preparation method for silver-coated aluminum composite thin wires: CN 201610198399.8[P]. 2016-08-17.
- [8] MURR L E, FLORES R D. Defects and failure in ultra-fine copper magnet wire[J]. Scripta materialia, 1998, 39(4/5): 527-532.
- [9] SU Y Y. Enhanced boundary lubrication by potential control during copper wire drawing[J]. Wear, 1997, 210(1/2): 165-170.
- [10] NORASETHASOPON S, YOSHIDA K. Finite-element simulation of inclusion size effects on copper shaped-wire drawing[J]. Materials science & engineering A, 2006, 422(1/2): 252-258.
- [11] 刘新华, 刘雪峰, 谢建新. 退火对银包铝丝材界面与力学性能的影响[C]. 北京: 2011 中国材料研讨会, 2011: 292.
LIU X H, LIU X F, XIE J X. Effect of annealing on interface and mechanical properties of silver clad aluminum wire[C]. Beijing: 2011 China materials seminar, 2011: 292.
- [12] 施兵兵, 刘新华, 谢建新, 等. 银包铝棒材立式连铸复合成形制备工艺[J]. 工程科学学报, 2019, 41(5): 633-645.
SHI B B, LIU X H, XIE J X, et al. Preparation process of silver clad aluminum bars by vertical continuous casting composite forming[J]. Chinese journal of engineering, 2019, 41(5): 633-645.
- [13] 全国有色金属标准化技术委员会. 贵金属及其合金材料几何尺寸测量方法: GB/T 15077-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
SAC/TC243. Geometric size measuring methods of precious metals and their alloy materials: GB/T 15077-2008[S]. Beijing: Standard Press of China, 2008.
- [14] 全国钢标准化技术委员会. 金属材料 拉伸试验 第1部分: 室温试验方法: GB/T 228.1-2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
SAC/TC183. Metallic materials - Tensile testing - Part 1: Method of test at room temperature: GB/T 228.1-2010[S]. Beijing: Standard Press of China, 2010.