

# 热浸镀速率对铜导线表面 Pb40Sn60 合金镀层组织和力学性能的影响

姚小飞<sup>1</sup>, 田伟<sup>1</sup>, 李楠<sup>2</sup>, 王萍<sup>1</sup>, 吕煜坤<sup>1</sup>

(1. 西安工业大学, 陕西 西安 710021)

(2. 西安泰力松新材料股份有限公司, 陕西 西安 710119)

**摘要:** 为了改善铜导线的可焊性和耐蚀性, 采用热浸镀技术在铜导线表面制备了 Pb40Sn60 合金镀层, 分析了不同热浸镀速率下 Pb40Sn60 合金镀层的微观组织、相成分及力学性能。结果表明, Pb40Sn60 合金镀层由  $\alpha$  和  $\beta$  两相组成, 且  $\alpha$  相比  $\beta$  相的相对量较多。随着热浸镀速率的增大, 铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的厚度增厚, 其结晶形态由片层状和等轴状逐渐转变为树枝状。热浸镀过程对铜导线会产生消除加工强化的作用, 随着热浸镀速率的减小, 热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层铜导线的强度显著降低, 延伸率变化较小, 铜导线基体的硬度呈略微降低的趋势, 镀层硬度亦呈减小的趋势。提高热浸镀速率, 有利于镀层的结晶与生长; 反之, 降低热浸镀速率, 有利于消除铜导线基体的加工硬化。

**关键词:** 铜导线; 热浸镀速率; Pb40Sn60 合金镀层; 微观组织; 力学性能

**中图分类号:** TG174.44

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2019)11-3651-06

太阳能光伏板上的电池组单元及汇流带主要是由无氧铜带线材所组成, 为了使太阳能电池组在同样光照强度下吸收更多的太阳光转化为电能, 从而达到提升功率的目的, 在铜带导线表面制备 PbSn 合金, 一方面能够改善太阳能光伏电池的性能, 另一方面也能改善铜带导线的可焊性和耐蚀性。PbSn 合金为共晶合金, 其熔点较其组元熔点更低 (Sn 熔点约为 231.89 °C、Pb 熔点约为 327.502 °C), 强度、硬度均较低<sup>[1]</sup>, 变形抗力小, 有良好的导电、导热性和较低的热膨胀系数<sup>[2-4]</sup>, 耐大气腐蚀<sup>[5]</sup>, 邱萍等人<sup>[6]</sup>对 Cu/Sn63Pb37 偶对在湿热大气环境中的电化学腐蚀研究发现<sup>[6]</sup>, Cu 作为偶对中的阳极发生腐蚀而 Sn63-Pb37 作为阴极受到保护, 腐蚀产物对 Cu 表面腐蚀进程具有阻滞作用。PbSn 合金与钢、铜、铝等材料的可焊性良好<sup>[7,8]</sup>, 尹娜等人<sup>[9]</sup>研究表明, Pb37Sn63 合金焊料流动性和润湿性非常好, 具有良好的可焊性。杜楠等人<sup>[10]</sup>研究表明, Pb40Sn60 合金镀层与金属的互溶性很好, 焊接性能优良、焊点表面光泽性很好。因此, 研究铜线材表面 PbSn 合金镀层的制备工艺及其性能, 对提高太阳能光伏板质量有很重要的意义。

铜导线材在电路板中布线时, 需要良好的塑形和较低的变形抗力。众所周知, 铜线材都是拉拔成型、或是轧制板卷再剪切成铜带, 存在一定程度的加工硬化。热

浸镀技术工艺简单、效率高, 尤其适合线材的连续、批量生产。因此, 本研究选取 Pb40Sn60 合金, 采用热浸镀技术在铜导线表面制备了 Pb40Sn60 合金镀层, 研究热浸镀速率对 Pb40Sn60 合金镀层的厚度、微观组织、相成分及力学性能的影响规律和机制, 为铜线材热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的制备工艺提供理论依据。

## 1 实验

基体材料为西安泰力松新材料股份公司生产的铜带, 规格为 6.0 mm×0.3 mm, 成分为纯度大于 99% 的无氧铜。该铜带是由冷轧态铜板卷通过剪切而生产, 其样品照片如图 1 所示。镀层材料选择纯 Pb 和纯 Sn, 纯度均大于 99%, 按照质量比 Pb40Sn60 进行合金设计与配比。

将镀层材料在熔化炉中加热至熔融, 控制熔融的 Pb40Sn60 合金温度为 230 °C 恒温, 熔槽长度为 40 mm, 将待镀铜带线材分别以 1、2、3、4、5 m/min 的线速度水平拉动浸入并穿过熔融态的 Pb40Sn60 合金中, 以获得不同的热浸镀速率, 使铜带匀速连续运动, 自然冷却, 在铜带表面形成 Pb40Sn60 合金镀层。采用 SEM 观察镀层的表面和截面形貌, 采用 EDS 和 XRD 分析镀层化学成分与相组成, 利用硬度测试仪和万能试验机分别检测镀层的硬度和拉伸性能。

收稿日期: 2018-11-15

基金项目: 陕西省教育厅科研专项基金(18JK0396); 陕西省重点研发计划-工业领域项目(2018GY-111)

作者简介: 姚小飞, 男, 1978 年生, 博士, 讲师, 西安工业大学材料与化工学院, 陕西 西安 710021, 电话: 029-86173324, E-mail: yxf933@126.com



图 1 基体材料铜带样品照片

Fig.1 Sample picture of copper strips

## 2 结果与分析

### 2.1 镀层形貌及微观结构

图 2 为不同热浸镀速率下铜导线表面热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的表面形貌。可以看出, Pb40Sn60 合金镀层均表面致密、无明显的表面缺陷, 组织分布均匀、且由 2 种颜色组成, 颜色暗的以灰色表达, 颜色亮的以白色表达。当速度为 1 和 2 m/min 时, 白色组织多为较小的片层状和少量的等轴状; 当速度大于 3 m/min 时, 白色组织形态变为树枝状, 且一次枝晶较粗较长, 随着热浸镀速率的增大, 出现二次枝晶、且二次枝晶变粗变长。这是由于当热浸镀速度较慢时, 室温铜导线与高温熔融液态 PbSn 合金的热传导充分,

其固液界面处的温度梯度小。因此, 镀层组织为小片层状与等轴晶状。随着热浸镀速率的增大, 铜导线在液态合金熔液中浸入的时间缩短, 相当于室温铜导线与高温熔融液态 PbSn 合金热传导的时间减小。由此, 在固液界面处形成的温度梯度增大, 结晶与凝固速率增大, 成分起伏造成的成分过冷度增大, 从而导致镀层组织的树枝状结晶形态。

图 3 为不同热浸镀速率下铜导线表面热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的截面结构。可以看出, Pb40Sn60 合金镀层与铜导线基体界面均无明显的间隙分层和气孔、结合紧密, 说明基体与镀层均有较好结合。Pb40Sn60 合金镀层界面形貌也显示出由灰色和白色 2 种组织组成, 总体上灰色组织相对量较多, 白色组织相对量较少, 随着热浸镀速率的增大, Pb40Sn60 合金镀层内的白色组织相对量增多、且逐渐粗大。当速度小于 3 m/min 时, Pb40Sn60 合金镀层的厚度没有明显的变化、约为 22 μm, 当速度大于 4 m/min 时, Pb40Sn60 合金镀层的厚度明显增大、约为 38 μm。这表明, 随着热浸镀速率的增大, 铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的厚度增大, 主要是由于当速度较慢时, 铜导线浸入熔融液态 Pb40Sn60 合金中的相对时间较长, 室温的铜导线在液态金属中通过热传导被加热的时间相对较长, 因而其温度也相对较高, 固液界面处的温度梯度较小, 液态 Pb40Sn60 在铜导线表面凝固的速率较低。因此, 当速度较低时, 镀层的厚度较薄; 反之,

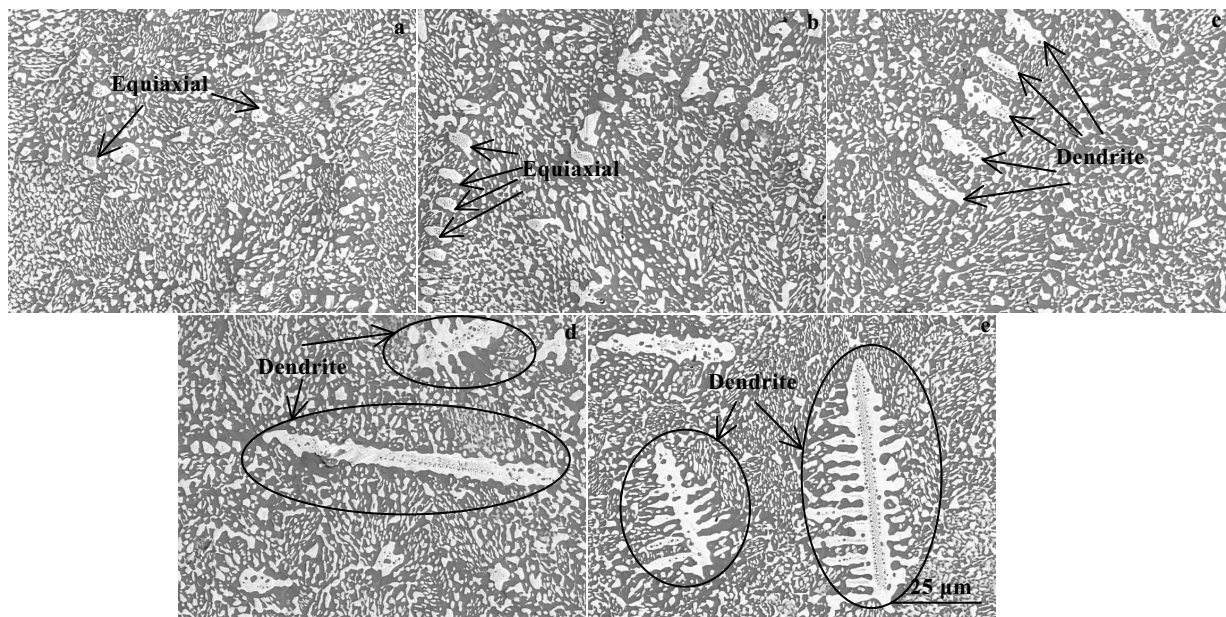


图 2 不同热浸镀速率下铜导线表面热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的表面微观形貌

Fig.2 Morphologies of Pb40Sn60 alloy coating on copper wire at different velocities of hot dipping: (a) 1 m/min, (b) 2 m/min, (c) 3 m/min, (d) 4 m/min, and (e) 5 m/min

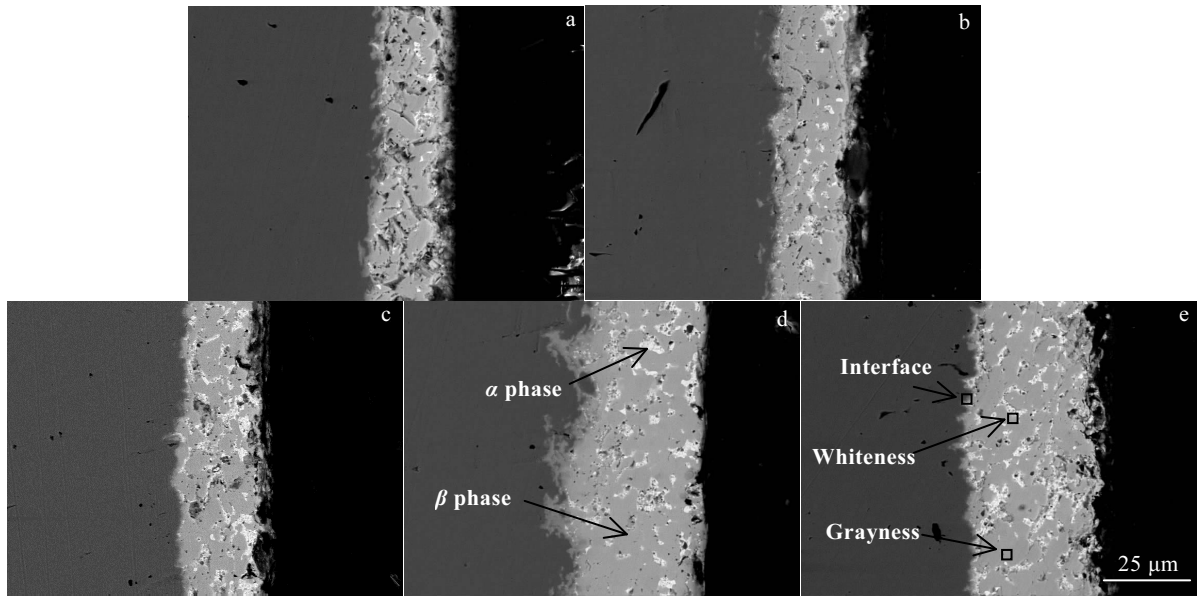


图 3 不同热浸镀速率下铜表面热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的截面结构

Fig.3 Microstructures of Pb40Sn60 alloy coating on copper wire at different velocities of hot dipping: (a) 1 m/min, (b) 2 m/min, (c) 3 m/min, (d) 4 m/min, and (e) 5 m/min

随着热浸镀速率的加快，铜导线浸入液态合金中的时间减短，通过热传导被加热的时间较短，其温度相对较低，铜导线基体和液态金属界面处的温度梯度较大，液态合金在铜导线表面凝固的速率也较快<sup>[11]</sup>，因此，当速度较快时，镀层的厚度较厚。郭丽娟等人对热浸镀时间对镀层厚度影响的研究表明，浸镀时间对镀层厚度的影响显著。随着浸镀时间的延长，镀层不断生长，厚度逐渐增大，当浸镀时间延长到一定值时，浸镀层的溶解速率与生成速率相等，镀层厚度趋于平缓。

2.2 镀层相分析

采用 XRD 对不同热浸镀速率下铜导线表面 Pb40Sn60 合金镀层的相组成进行了分析，结果如图 4 所示。可以看出，镀层的 XRD 图谱相组成基本相同，均由 Pb 和 Sn 相组成，未发现其它的合金相组成。周楷尧等人<sup>[12]</sup>对 PbSn 合金的凝固组织与相组成研究表明，PbSn 合金为固溶体相组成的共晶组织结构。这说明镀层由 Pb 固溶 Sn 的  $\alpha$  相和 Sn 固溶 Pb 的  $\beta$  相 2 种固溶体相组成，从峰值的强弱来看，Pb 固溶 Sn 的  $\alpha$  相峰值较弱，Sn 固溶 Pb 的  $\beta$  相峰值较强，说明镀层相组成中  $\beta$  相比  $\alpha$  相的含量较多，但是，热浸镀速率变化，对镀层相组成没有很大的影响。

采用 EDS 对 Pb40Sn60 合金镀层不同组织的元素成分进行了分析，分析位置如图 3e 中所示，结果见表 1。

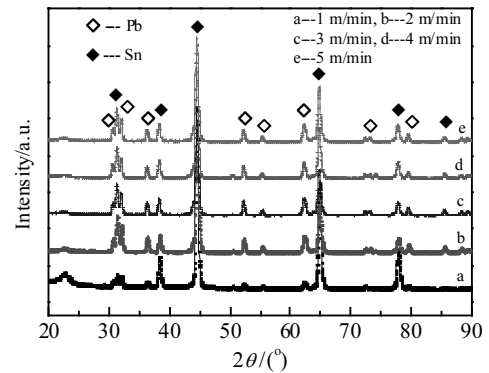


图 4 铜导线表面热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of the hot-dip Pb40Sn60 alloy coatings on copper wires

表 1 图 3e 中热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层 EDS 分析结果  
Table 1 EDS analysis of hot dipped Pb40Sn60 alloy coating in Fig.3e

Composition of alloy coating	Analysis position	Content/at%		
		Cu	Pb	Sn
Pb40Sn60	Interface	25.52	42.56	31.92
	Grayness	0	5.26	94.74
	Whiteness	0	93.74	6.26

可以看出，铜导线基体与 Pb40Sn60 合金镀层的界面处均含有 Cu、Pb、Sn 3 种元素，这说明镀层与基体界面处 Cu、Pb、Sn 发生了互扩散。董晨等人<sup>[13]</sup>对热浸镀合金镀层的生长研究发现，熔融液态合金与室温固态基体发生界面反应，镀层与基体界面可能发生元素扩散或生成化合物相。由此分析可推断，铜导线基体与 Pb40Sn60 合金镀层具有一定的冶金结合特征。白色组织中 Pb 元素含量相对较大，而 Sn 元素含量较少，结合 XRD 分析结果可推断镀层中白色组织为 Sn 元素固溶于 Pb 元素中的  $\alpha$  相；灰色组织中 Sn 元素含量相对较大，而 Pb 元素的含量较少，可知灰色组织为 Pb 元素固溶于 Sn 元素中的  $\beta$  相。

### 2.3 硬度

铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后的显微硬度随热浸镀速率的变化规律如图 5 所示，可以看出，铜导线基体的硬度(HV<sub>0.2</sub>)约为 830 MPa，镀层截面硬度约为 200 MPa，镀层表面硬度约为 130 MPa。这表明 Pb40Sn60 合金镀层低于铜导线基体的硬度，且镀层表面硬度都低于截面层硬度，随着热浸镀速率的增大，铜导线基体的硬度呈略微增大的趋势，镀层硬度亦呈增大的趋势。这主要是由于铜导线是由冷轧板卷剪切生产而成，该工艺具有加工硬化作用，当已加工硬化的铜导线浸入高温熔融 Pb40Sn60 合金时，此温度会对铜导线形成去应力退火作用。热浸镀速率增大，相当于铜导线浸入熔融合金的时间缩短，即室温铜导线被高温熔融液态合金加热的时间缩短。由此，其热传导的升温相对较低，退火去加工硬化的作用相对较弱，硬度降低程度减弱，因而其硬度呈增大趋势；反之，热浸镀速率减小，即浸入时间增长，铜导线升温相对较高，形成退火去加工硬化的作用相对较强，铜导线硬度降低的程度也较明显。因此，其硬度呈降低的趋势。

### 2.4 拉伸应力应变曲线

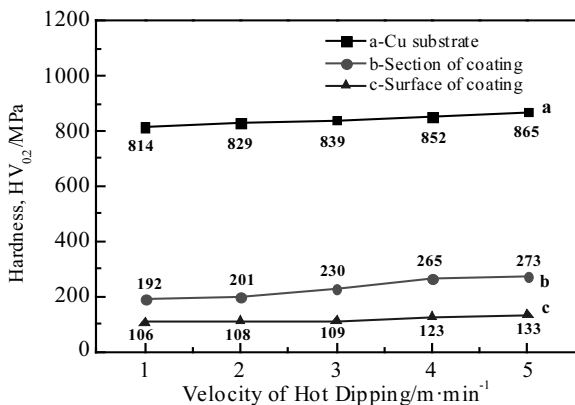


图 5 硬度随速率变化关系

Fig.5 Relation between hardness and hot dipping velocity

不同热浸镀速率下铜导线表面热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后的拉伸性能测试结果如图 6 所示，可以看出，热浸镀速率对铜导线的延伸率没有显著的影响，不同热浸镀速率下热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后的铜导线均依然保持了铜基体良好的延伸性。随着热浸镀速率的增大，铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后的屈服强度和抗拉强度均有增大的趋势，且当热浸镀速率大于 4 m/min 时，铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后的屈服强度和抗拉强度增大十分明显。这表明随热浸镀速率的增大，热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的铜导线强度增大、变形抗力增大。这是因为铜导线在拉拔制备过程中，经过了大量变形，具有很明显的变形强化作用，导致铜导线的强度由于变形强化作用而提高，在热浸镀过程中，铜导线经过高温熔融的液态金属时会被加热，产生消除变形强化的作用，由此变形强化会有不同程度的消除。热浸镀速率降低，铜导线在热浸镀熔液中停留的时间变长，相应被加热的时间变长，温度升高会高一些，较高的温度消除变形强化的作用越大。因此，热浸镀速率降低，有利于消除变形强化作用，热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后铜导线的强度随之降低；反之，热浸镀速率增大，消除变形强化作用减弱，热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的铜导线的强度随之增大。

### 2.5 拉伸断裂机理分析

图 7 为不同速率下铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后的拉伸断口形貌。从断口的低倍形貌来看，镀层与基体在拉伸变形过程过结合紧密，同步变形、且变形均匀，这说明镀层与基体的结合力非常好，Pb40Sn60 合金镀层也具有非常好的塑性变形能力。断口处镀层伴随基体发生了明显的颈缩现象，表明铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后仍然保持了良好的延

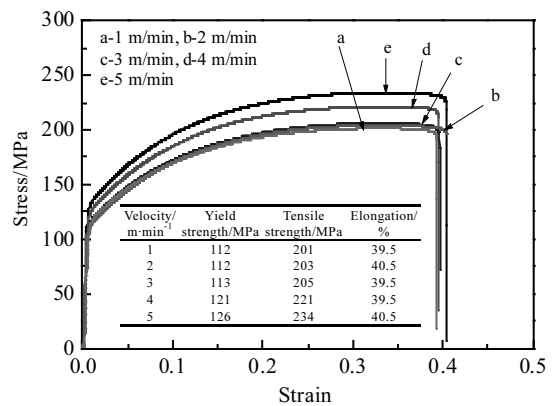


图 6 铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后的拉伸应力-应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of copper after hot-dipped Pb40Sn60 alloy coating

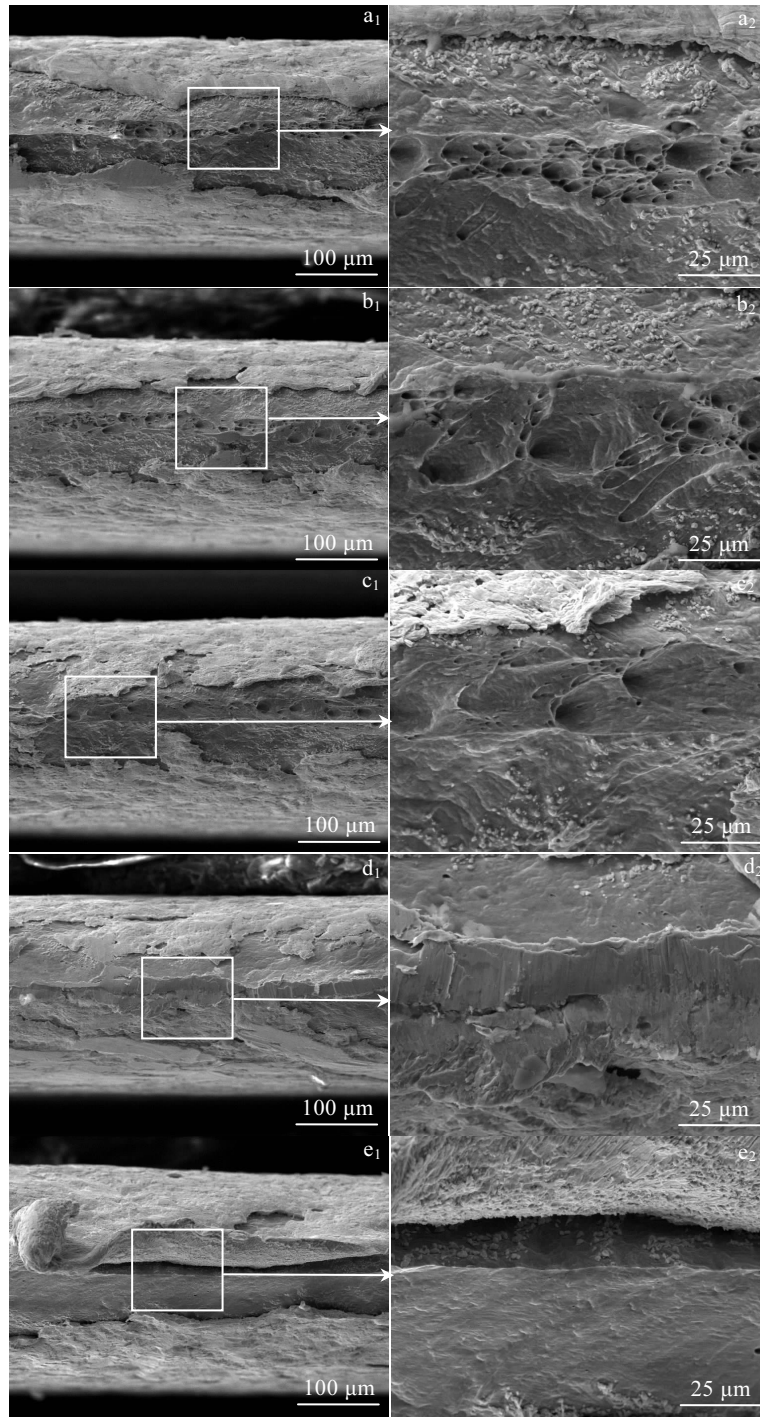


图 7 不同热浸镀速率下铜带热浸镀 PbSn 合金镀层后的拉伸断口形貌

Fig.7 Morphologies of tensile fracture after hot-dipped PbSn alloy coating on copper wires at different velocities of hot dipping:  
(a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) 1 m/min; (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>) 2 m/min; (c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>) 3 m/min; (d<sub>1</sub>, d<sub>2</sub>) 4 m/min; (e<sub>1</sub>, e<sub>2</sub>) 5 m/min

伸性。从断口的微观形貌来看, 当热浸镀速率为 1 和 2 m/min 时, 断口中心部位为韧窝形貌, 而两边平滑、伴有河流花状形貌, 可知其断裂为韧性断裂和准解理断裂的混合断口特征; 当热浸镀速率为 3 m/min 时, 断口较为平坦, 伴有很少量的韧窝, 可知其断裂为准解理断口特征; 当热浸镀速率为 4 和 5 m/min 时, 断

口微观形貌平坦, 可知其断裂为解理断裂的断口特征。这表明, 随着热浸镀速率的增大(即热浸镀时间减小), 铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后断裂机制由韧性断裂向解理性断裂转变。但是从应力-应变曲线可知, 热浸镀速率对其延伸率没有显著的影响, 塑性变形量很大, 这主要是由于铜本身的塑性很好、具有很好的

延展性。另外,从断口的微观形貌可知,当热浸镀速率较低时虽然有韧窝,但是韧性区面积较小。因此,由韧性区增强塑性的贡献较少,所以,热浸镀速率对延伸率未有明显的影响。

### 3 结 论

1) 铜导线表面热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的界面具有冶金结合特征,Pb40Sn60 合金镀层均由  $\alpha$  和  $\beta$  两相组成,镀层中  $\beta$  相比  $\alpha$  相的相对量较多。

2) 随热浸镀速率的增大,铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的厚度增厚,其结晶形态由片层状和等轴状逐渐转变为树枝状,且一次枝晶较粗较长,热浸镀速率进一步增大,出现二次枝晶、且二次枝晶变粗变长。

3) 热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层的硬度明显低于铜基体,随着热浸镀速率的增大,铜导线基体的硬度呈略微增大的趋势,镀层硬度亦呈增大的趋势。

4) 热浸镀对铜导线会产生消除加工硬化的作用,随着热浸镀速率的减小,消除加工硬化的作用增强,热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层铜导线的强度显著降低,延伸率无明显变化。随着热浸镀速率的增大(即热浸镀时间减小),铜导线热浸镀 Pb40Sn60 合金镀层后断裂机制由韧性断裂向解理性断裂转变。

#### 参考文献 References

- [1] Lee J S, Ahn Y S, Kang G H *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 415: 137
- [2] Liu Chang, Song Dajun, Hao Lifeng *et al.* *Polymers & Polymer Composites*[J], 2014, 22(2): 215

- [3] Fadin V V, Aleutdionva M I. *Russian Physics Journal*[J], 2013, 55(9): 1028
- [4] Zhang Song (张 颂), Yue Li (岳 莉), Wu Bo (吴 波) *et al.* *Journal of Atomic and Molecular Physics*(原子与分子物理学报)[J], 2013, 30(3): 395
- [5] Khan P Y, Devi M, Biswas K. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46A(8): 3365
- [6] Qiu Ping (邱 萍), Yan Chuanwei (严川伟), Wang Fuhui (王福会). *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* (中国腐蚀与防护学报)[J], 2007, 27(6): 329
- [7] Zhang Nianxian, Chinh Nguyen, Kawasaki Megumi *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 666: 350
- [8] Du D F, Hou L, Gagnoud A *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 588: 190
- [9] Yin Na(尹 娜), Qu Wenqin(曲文卿), Yang Shujuan(杨淑娟) *et al.* *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics* (北京航空航天大学学报)[J], 2013, 39(5): 670
- [10] Du Nan(杜楠), Fu Ming(付明). *Aviation Precision Manufacturing Technology*(航空精密制造技术)[J], 2012, 48(5): 33
- [11] Guo Lijuan(郭丽娟), Zhang Xiaohua(张潇华), Tan Zhe(谭哲) *et al.* *Journal of China University of Petroleum*(中国石油大学学报)[J], 2017, 31(3): 25
- [12] Zhou Kaiyao(周楷尧), Tang Zhongyi(汤忠毅), Dong Yong(董勇) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2016, 30(11): 99
- [13] Dong Chen(董晨), Su Xuping(苏旭平), Li Zhi(李智) *et al.* *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2013(7): 54

## Effects of Hot Dipping Velocity on Microstructure and Mechanical Properties of Pb40Sn60 Alloy Coating on Copper Wire

Yao Xiaofei<sup>1</sup>, Tian Wei<sup>1</sup>, Li Nan<sup>2</sup>, Wang Ping<sup>1</sup>, Lv Yukun<sup>1</sup>

(1. Xi'an Technological University, Xi'an 710021, China)

(2. Xi'an Telison New Materials Co., Ltd, Xi'an 710119, China)

**Abstract:** Pb40Sn60 alloy coatings were prepared on copper wires by hot dipping to improve the weldability and corrosion resistance. The microstructure and phase composition of Pb40Sn60 alloy coating at different hot dipping velocities were examined by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS) and X-ray diffraction (XRD). And the mechanical properties of Cu wires with Pb40Sn60 alloy coating at different hot dipping velocities were investigated by tensile tests. The results show that the Pb40Sn60 alloy coatings are all composed of  $\alpha$  phase and  $\beta$  phase, and  $\alpha$  phase is more than  $\beta$  phase in relative amount. With the increase of hot dipping velocity, the thickness of Pb40Sn60 alloy coating on copper wire is increased, and the crystal morphology changes from lamellar or equiaxial to dendritic. The work hardening of copper wires can be eliminated during the hot dipping process. With the decrease of hot dipping velocity, the strength of copper wires with Pb40Sn60 alloy coating decreases significantly, the elongation has not obvious change, and the hardness of copper wires substrate as well as the hardness of coating shows a slight decreasing trend. Increase in the hot dipping velocity is beneficial to the crystallization and growth of the coating; on the contrary, decrease in the hot dipping velocity is beneficial to removing the work hardening of copper wire substrate.

**Key words:** copper wires; hot dipping velocity; Pb40Sn60 alloy coating; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Yao Xiaofei, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Chemical Engineering, Xi'an Technological University, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: yxf933@126.com