

# Si 对 Cu/Al 冷轧复合界面组织与力学性能的影响

常东旭, 王平, 龚潇于, 王泽宇, 苗龙, 李宝棉

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要:** 通过铝层 Si 合金化手段, 制备了 Cu/Al-Si 合金冷轧复合带。利用金相显微镜、扫描电镜、万能材料试验机 etc 仪器, 研究了不同 Si 含量对 Cu/Al-Si 合金冷轧复合带界面扩散层厚度、界面结合强度、界面和基体处的显微硬度以及再结晶组织等的影响规律。结果表明, 铝层中一定量的硅合金化可以起到阻碍铜铝原子互扩散、抑制铜铝金属间化合物的生长、提高铝侧基体显微硬度以及细化晶粒等作用, 但是在高温、长时间热处理条件下, 硅会降低界面的结合强度。

**关键词:** 冷轧复合; 铝硅合金; 界面; 化合物; 性能

**中图分类号:** TB331

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)09-2216-06

通过双金属或多金属复合而成的复合材料在其使用性能上极大地发挥了不同材料的作用, 显著改善了材料的导热性、导电性、热膨胀性、强度、断裂韧性、冲击韧性、耐磨损性、电性能、磁性能等, 弥补了单一金属难以满足使用需求的不足<sup>[1-3]</sup>。因此, 金属复合材料受到世界各国的普遍重视, 相对成熟的生产技术已经被广泛应用于航空、航天、汽车、船舶、电子、电力、医疗、化工等领域<sup>[4-6]</sup>。金属层状复合材料是利用不同的金属复合技术, 使 2 种或 2 种以上物理化学、力学性能等不同的板材金属在界面上实现牢固的冶金结合而制备的一种新型复合材料, 目前的产品主要包括钛-钢复合板、钛-铝复合板、铜-铝复合板、铝-镁复合板、铜-银复合板等<sup>[7,8]</sup>。

冷轧复合技术是当今世界应用最广泛的金属层状复合技术之一。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, 并提出了以“表面处理-轧制复合-退火处理”为主要过程的三步法生产工艺<sup>[9,10]</sup>。此后, 冷轧复合技术开始被大范围地投入使用, 并在某些产品的制备方面逐步取代了其他传统的复合工艺。

近年来, 采用铜/铝合金冷轧复合的方式获得铜/铝合金复合板一直备受国内外学者的关注, 并且已有一些关于该课题的研究报道<sup>[11,12]</sup>。但是, 由于合金元素的成分、含量、化学性质及其在铝基体中固溶情况的不同, 目前尚未有普遍的规律能说明铝的合金化对铜铝复合轧制金属间化合物所起到的作用<sup>[13]</sup>。基于以上几点, 本实验重点研究了铝硅合金与纯铜经冷轧复

合及热处理后, 不同的硅含量对复合界面处扩散层厚度、再结晶组织、界面结合强度及显微硬度的影响规律, 为控制界面处铜铝金属间化合物的生长、获得良好的界面结合强度开辟了一条新路。

## 1 实验

铜带采用退火态工业纯铜 T2, 其主要化学成分如表 1 所示。铝硅合金带采用硅含量为 12% 的铝硅合金与工业纯铝 (1060) 重新配比, 熔炼后制成硅含量分别为 3.25%、6.12% 和 8.89% 的铝硅合金, 再经热轧、均匀化退火制成板材, 其主要化学成分如表 2 所示。将铜带和铝硅合金带均裁剪成尺寸为 120 mm×30 mm×2.5 mm 的小块, 以待复合。

用 NaOH 水溶液清洗铜带及铝合金带表面, 钢刷打磨去除氧化皮, 用丙酮溶液去除油污, 冷风吹干。在待复合板一端对称钻两个  $\phi 5$  mm 的小孔, 用相应直径的铝制铆钉连接、砸扁。轧制复合过程一道次进行,

表 1 纯铜主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of pure Cu ( $\omega/\%$ )

As	Bi	Sb	Fe	Cu
0.19	0.1	0.17	0.49	Bal.

表 2 铝硅合金的主要化学成分

Table 2 Main chemical composition of Al-Si alloy ( $\omega/\%$ )

Si	Fe	Cu	Zn	Al
3.25	0.032	0.05	0.04	Bal.
6.12	0.033	0.04	0.04	Bal.
8.89	0.035	0.06	0.04	Bal.

收稿日期: 2014-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51174058); 东北大学大学生创新计划 (140215)

作者简介: 常东旭, 男, 1989 年生, 博士生, 东北大学, 辽宁 沈阳 110004, 电话: 024-83681708, E-mail: s970459117@qq.com

复合压下率控制在 65%~70%。轧制复合后对试样进行扩散热处理。采用中高温下短时间和长时间热处理规程,即将试样在 200、300、400、500 °C 下分别保温 0.5、1、2、4 h。用 U-REMPS2 金相显微镜和日立 S-3400N 扫描电镜观察轧制态和热处理后的界面显微组织,用 AG-X 拉伸试验机测试剥离强度和层间剪切强度,用 FM-700 显微硬度仪测试显微硬度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 硅含量对扩散层厚度的影响

图 1 为不同硅含量的 Cu/Al-Si 合金冷轧复合带界面形貌。由图 1a、1b、1c 及图 1d、1e、1f 可知,热处理条件相同时,铝硅合金/铜冷轧复合带的扩散层厚度均比纯铝/铜冷轧复合带扩散层厚度小。在 300 °C/2 h 热处理条件下扩散层厚度的减小比在 500 °C/4 h 热处理条件下要明显。可见,合金元素硅对扩散层的生长有一定的抑制作用,并且低温短时间热处理条件下抑制作用更明显。此外,硅含量为 8.89% 的铝硅合金/铜冷轧复合界面处均不同程度地弥散分布着初晶硅。300 °C/2 h 热处理条件下,界面处形成一层阻碍铜铝原子扩散的屏障,这是硅元素起到抑制作用的主要原因;500 °C/4 h 热处理条件下,由于扩散驱动力较大,硅元素已经越过界面层,屏障瓦解,硅的抑制作用减弱。同时,硅元素均弥散分布在铝基体中,并且随着硅含量的增加,硅元素在界面处的分布变得密集。对比图 1b 和 1c 可知,在 300 °C/2 h 热处理条件下, Si 含量 8.89% 的样品与 3.25% 的样品相比,界面明显偏暗,形成了一层硅元素的屏障,界面处没有明显的扩散层出现;对比图 1e 和 1f,即 500 °C/4 h 热处理条件下, Si 含量 8.89% 的试样铝侧扩散层的生长

界面前沿出现凹凸不平的现象,界面处出现明显的扩散层组织, Si 元素在界面处的屏障被打破,并在扩散驱动力的推动下渗透到扩散层中,甚至迁移到铜基体中。此外,虽然铜在铝中的扩散系数比铝在铜中大,但铝基体的扩散层厚度明显小于铜基体,这是因为铜侧扩散层的生成条件较低,因而优先生长。

Si 之所以在一定的条件下能抑制扩散层的生长,是因为热处理过程中元素扩散的先后顺序取决于扩散所需的扩散激活能大小。在异种金属互扩散过程中,由于原子半径的差异,间隙扩散所需的扩散激活能比空位扩散小。铝硅合金中,铝的质量分数比硅要高很多,因此硅原子在铝基体中的扩散是异种金属间的互扩散,而铝原子是自扩散。此外,铜和铝原子半径相差不大,硅原子较小,所以硅原子所需的扩散激活能小,当外界提供足够的扩散驱动力时,硅原子优先扩散,并向界面处迁移,到达界面处后由于扩散阻力增大,形成一层屏障<sup>[14]</sup>,如图 1c 所示。随着热处理的进行,扩散驱动力增大,偏聚在界面处的 Si 原子难以阻挡活跃的铜铝原子向界面两侧相互迁移,因此硅原子的屏障被打破,如图 1f 所示。扩散初期界面处的铜铝原子接触范围比硅原子大,且铜在铝中的扩散系数比铝在铜中大,在硅元素还没来得及发挥阻碍作用时,界面前沿的铜铝原子优先打开扩散通道进入两侧基体,偏聚到界面处的硅只对滞后发生迁移的铜铝原子起到阻碍作用,因此铜铝复合界面处的扩散层没有完全消失。在铜铝硅 3 种原子共同组成的扩散系统中,由于硅原子的优先扩散,且其扩散阻力较大,因此表现为在硅元素偏聚的地方出现铝侧扩散层凹陷,而稀疏的地方扩散层生长较快,呈凸显生长。

图 2 为不同硅含量下界面层厚度曲线。由图 2 可知,

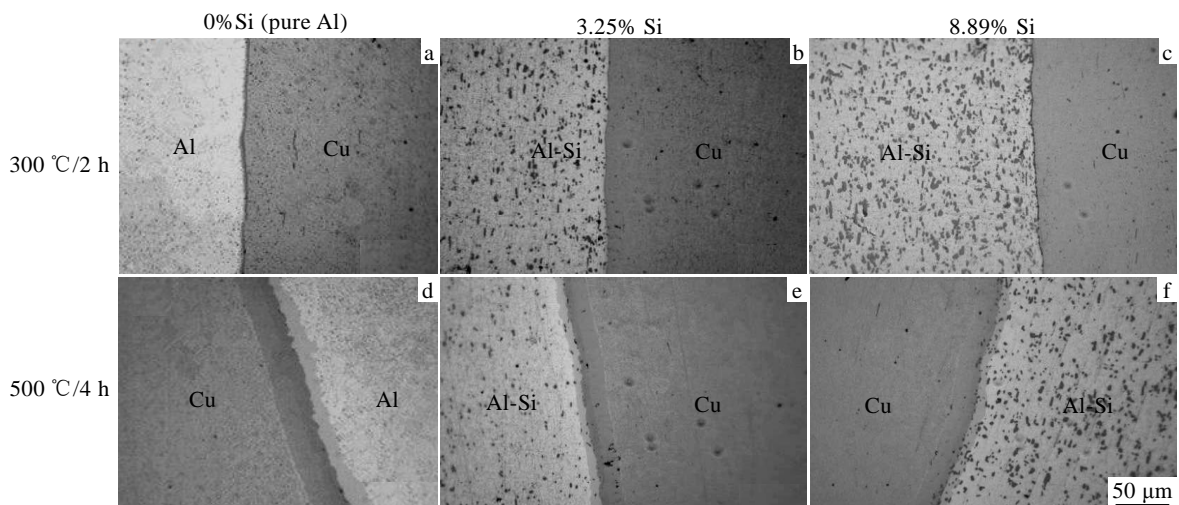


图 1 不同硅含量的 Cu/Al 冷轧复合带界面形貌

Fig.1 Interface morphologies of Cu/Al cold rolling composites with different silica content

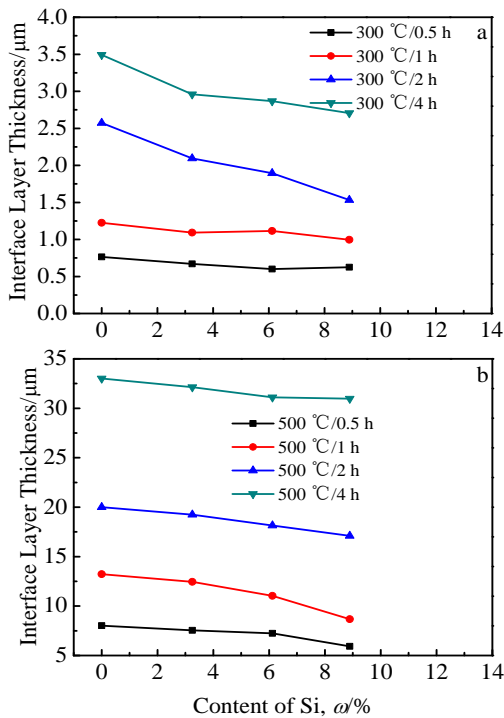


图 2 300 和 500 °C 热处理条件下不同硅含量的界面层厚度  
Fig.2 Interface layer thickness with different silicon content at 300 °C (a) and 500 °C (b)

在 300 °C 保温 1~2 h 和 500 °C 保温 0.5~1 h 的热处理条件下，硅含量从 3.25% 增加到 8.89%，扩散层厚度明显减小，说明硅抑制了界面层的生长；经过长时间保温，界面扩散层厚度的减小趋势逐渐平缓，说明硅元素的抑制作用减弱。在 300 °C 下短时间保温，随硅含量的增加，扩散层厚度无规律性变化，因为低温短时间退火没有出现明显的扩散层；在 300 °C 长时间保温，使铜铝硅三元系统充分扩散，硅元素的抑制作用减弱。当热处理温度升高时，扩散驱动力增大，铜铝硅原子的扩散孕育期缩短，在 500 °C/0.5 h 时出现了硅抑制扩散层发展的现象；在 500 °C/4 h 条件下，界面处硅原子的阻碍作用几乎消失，其变化规律如图 2b 所示。可见，硅元素对界面处金属间化物的生成起到抑制作用，且较短的保温时间更有利于 Si 元素发挥其抑制作用。

### 2.2 硅对界面处基体再结晶组织的影响

图 3 为未热处理铝基体中硅元素分布形貌。由图 3 a、3b 可知，未经热处理的试样，初晶硅会偏聚在晶界处保存下来。在随后的冷轧复合过程中，强大的挤压力将晶粒拉长、压扁而形成细长的纤维状组织，硅元素便滞留在纤维状的晶粒交界处。硅含量越高，在晶界处偏聚的概率越大。这是因为实验初期制备铝硅合金时，弥散分布的硅元素作为外来质点而存在，促进液态金属的晶胚依附于硅元素优先形核，并在结构

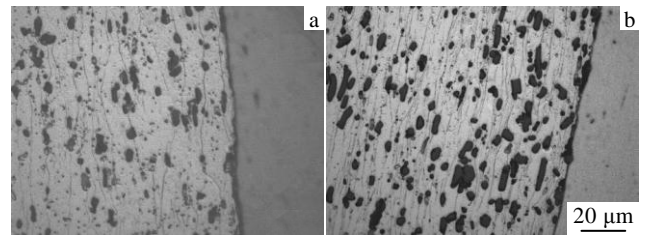


图 3 不同 Si 含量的未热处理铝基体中硅元素分布  
Fig.3 Silicon element distribution in unannealed aluminum matrix with different contents of Si: (a) 3.25% Si and (b) 8.89% Si

起伏和能量起伏的驱动下长大。随着凝固过程中温度梯度的降低形成原始的铸态组织，所以，Si 含量较高的试样中硅元素分布密集的位置，晶粒较细小，说明硅有细化晶粒的作用。

图 4 为 500 °C/4 h 条件下不同硅含量界面层再结晶组织形貌。由图 4 可知，硅含量为 3.25% 的样品在 500 °C/4 h 热处理条件下，界面处的晶粒粗大，长大的晶粒沿着垂直界面方向不断向基体蔓延生长。此外，晶界处存在起皱劈裂现象。这是因为晶格畸变、位错密度增大等因素使晶粒内部的能量储存与晶界处有差异，在高温长时间热处理条件下，晶界处储存的畸变能得到释放，在晶界处形成强大的应力场，迫使粗大的晶粒在晶界处发生起皱劈裂现象。

硅含量为 8.89% 的样品在 500 °C/4 h 热处理条件下，界面处晶粒较细小，组织均匀，可见合金元素硅含量的增加起到了细化晶粒的作用。再结晶形核长大的过程是位错运动和晶界迁移的过程，当合金元素硅溶入铝基体后，趋于向位错和晶界处发生偏聚，阻碍了位错的运动和晶界的迁移，同时抑制了原子间的扩散，推迟了金属再结晶过程，抑制了晶粒的过分长大，使晶粒得到细化。相关资料表明：弥散分布的第二相质点对晶粒长大速度的影响与第二相质点的半径成正

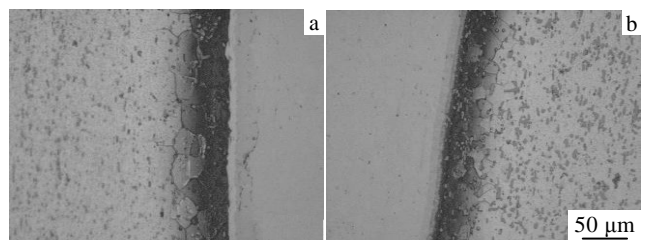


图 4 500 °C/4 h 条件下不同硅含量界面层的再结晶组织形貌  
Fig.4 Recrystallization organization morphologies of interface layer with different silicon contents at 500 °C/4 h: (a) 3.25% Si and (b) 8.89% Si

比,与单位体积内第二相质点的数量成反比,即合金元素硅的含量越多,阻碍晶粒长大的能力越强,晶粒越细小<sup>[15]</sup>。

### 2.3 Si对复合带界面结合强度的影响

图5为不同硅含量下界面的结合强度曲线。由图5可知,热处理条件相同时,随着硅含量的增加,界面剥离强度与剪切强度均呈下降趋势。其中轧制态试样的界面剥离强度下降最为显著,其界面剪切强度几乎呈线性下降。说明硅含量对轧制态的界面结合强度影响较大。在冷轧复合过程中,强大的轧制力使双金属表面氧化膜破裂,新鲜的铜铝金属被挤压出而相互接触,达到原子间距离而形成最初的物理结合。当界面处存在大量硅元素时,铜铝新鲜金属的挤出受到阻碍,双金属在界面处的接触面积减小,机械咬合能力下降。在冷轧复合阶段,界面处的结合强度主要取决于机械咬合的程度,因此轧制态结合强度会随着硅元素含量的增加而降低。

此外,在200℃/2h、300℃/0.5h条件下,界面剥离强度随硅含量的增加而变化不大,即低温短时间热处理的界面结合强度受硅含量影响不大;在400℃/2h、500℃/4h条件下,界面结合强度随合金元素硅含量的增加而明显下降,即高温长时间热处理的界面结合强度受硅含量影响较大。在低温短时间热处理条件下,原始接触的铜铝界面前沿已经存在一定程度的扩散行为,彼此渗透固溶,则此时界面的结合强度主要取决于铜铝原子的扩散固溶,而低温短时间热处理条件并不能充分发挥硅元素的阻碍作用。随着热处理温度的升高和保温时间的延长,原子扩散驱动力增大,界面处已固溶的铜铝原子达到其最大固溶度后而析出相应的金属间化合物,此时界面处的结合强度取决于相邻扩散层与铜铝基体的结合强度。铜铝基体的晶体结构均为面心立方,而脆而硬的金属间化合物多为体心立方或简单立方结构,不同晶体结构的界面能差异导致其界面结合强度的降低。随着扩散的进行,硅在界面处的偏聚被扩散驱动力打破,越过界面,渗透到扩散层中,或替换金属间化合物原子排列的空穴位置,或存在于金属间化合物体心立方结构的晶格间隙中。扩散层的生长是一个动态过程,当金属间化合物的体心立方结构难以固溶硅原子时,扩散层与弥散分布的晶体硅的接触处便形成应力场,过大的应力场的存在会使扩散层发生破裂。硅的含量越多,应力场越大,扩散层破裂的概率越大。因此,硅含量的增加不利于提高界面的结合强度。

综上所述,硅元素的含量对界面结合强度的影响与热处理条件有关,轧制态与高温长时间(400℃/2h、

500℃/4h)热处理,界面结合强度随硅含量的增加而明显降低;低温短时间(200℃/2h、300℃/0.5h)热处理,硅含量对界面结合强度的影响较小。

### 2.4 硅对界面及基体显微硬度的影响

图6为不同硅含量下界面处的显微硬度值。其中左侧为铜侧基体,右侧为铝侧基体,中间为界面。可以看出,在不同硅含量下,随着退火温度和保温时间的增加,两侧基体的硬度均呈下降趋势,但界面处硬度却显著增大。在未热处理和300℃/0.5h,铝侧基体的硬度随硅含量的提高变化不大。主要因为大变形量复合引起的加工硬化提高了基体硬度,而较低的退火温度和较短的保温时间未使基体完全恢复;在400℃/2h和500℃/4h条件下,铝侧基体的硬度随硅含量的提高而又略微增大。主要因为在高温、长时间保温过程中,更多的初晶硅溶入铝基体形成铝基 $\alpha$ 固溶体,使铝基体得到强化,而硅含量越高,其强化作用越显著,硬度越高。

热处理条件相同时,随着硅含量的增加,界面处的显微硬度均未发生明显变化。这是因为在退火的过程中,硅原子虽然趋向于向界面处偏聚形成阻碍扩散的屏障,但在界面处硅渗透到扩散层内部的含量十分有限,由于硅元素的非金属特性,难以与铜铝形成金属间化合物,所以扩散层依然保持着铜铝金属间化合

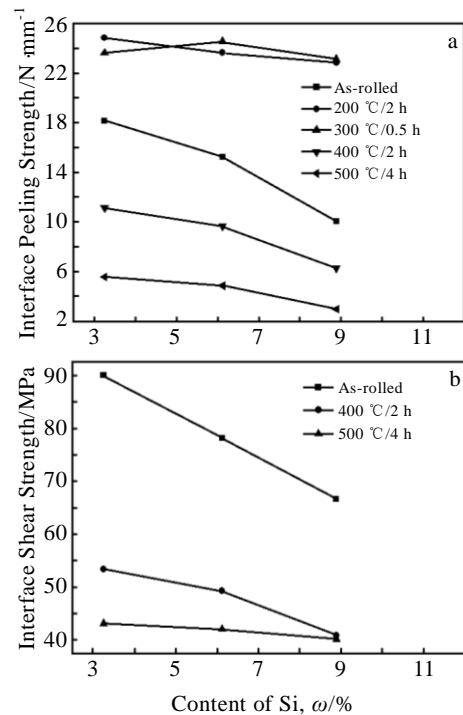


图5 不同硅含量下界面的结合强度

Fig.5 Bonding strength of interface with different silica contents: (a) peeling strength and (b) shear strength

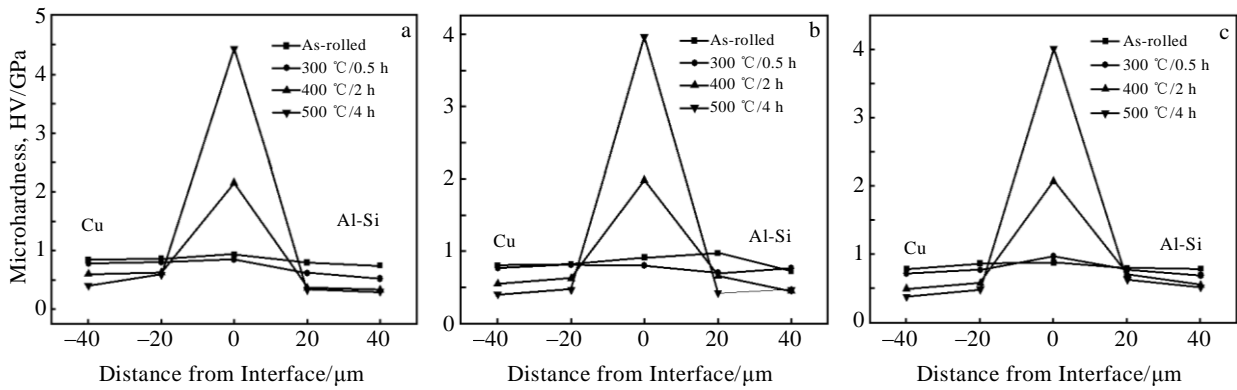


图 6 不同硅含量下界面处的显微硬度

Fig.6 Interface microhardness with different silica contents: (a) 3.25%Si, (b) 6.12%Si, and (c) 8.89%Si

物的力学特性，即扩散层显微硬度的决定因素主要是铜铝金属间化合物  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ 、 $\text{CuAl}$ 、 $\text{CuAl}_2$  等，硅元素只是少量的渗透，并未产生质的影响。总之，在铜/铝硅合金冷轧复合过程中，铝基合金元素硅能提高铝侧基体的显微硬度，进而提高材料的整体综合力学性能，但对铜侧和界面处的显微硬度影响不大。

### 3 结 论

1) 热处理过程中，硅在界面处形成阻碍铜铝扩散的屏障，在 300 °C 保温 1~2 h 和 500 °C 保温 0.5~1 h 时，硅能抑制金属间化合物的生长；较短的保温时间有利于发挥硅的抑制作用，高温长时间（500 °C/2 h）保温抑制作用减弱。

2) 复合态和不同热处理条件下硅均向晶界处偏聚，硅推迟了铝基体界面附近的再结晶过程，细化了界面附近的晶粒；当硅含量低于 8.89% 时，硅细化晶粒的作用随含量的增加而增强。

3) 随着硅含量的增加，在复合态和高温长时间热处理条件（400 °C/2 h、500 °C/4 h）下的界面结合强度明显下降，而在低温短时间热处理条件（200 °C/2 h、300 °C/0.5 h）下则变化不大；硅的存在提高了铝侧基体的显微硬度。

#### 参考文献 References

[1] Jiang Yumei(蒋宇梅). *China Science and Technology Information* (中国科技信息)[J], 2009, 9(19): 40  
 [2] Zhang C, Robson J, Ciuca O *et al. Materials Characterization*[J], 2014, 97: 83  
 [3] Boessenkool H W, Durst G, Siegel S. *US Patent: US2860409*[P],

1958  
 [4] Deng Hua(邓 华), Yao Ruohao(姚若浩), Yang Jianwu(杨建武). *Journal of Southern Metallurgy University*(南方冶金学院学报)[J], 1997, 5(4): 12  
 [5] Zhang X P, Yang T H, Castagne S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(4-5): 1954  
 [6] Obielodan J O, Stucker B E, Martinez E *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2011, 211(6): 988  
 [7] Lin Dachao(林大超), Shi Qingnan(史庆南). *Yunnan Metallurgy* (云南冶金)[J], 2008, 27(6): 32  
 [8] Li Lixin(李立新). *Shanghai Nonferrous Metal*(上海有色金属)[J], 1999, 20(2): 62  
 [9] Li Qingyun(李青云), Wang Mingguang(王明光). *Journal of Jiamusi University, Natural Science Edition*(佳木斯大学学报, 自然科学版)[J], 2009, 27(4): 556  
 [10] Liu Li(刘 理), Zu Guoyin(祖国胤), Wang Ning(王 宁). *Metal Heat Treatment*(金属热处理)[J], 2006, 31(9): 80  
 [11] Cui Zhongqi(崔忠圻), Tan Yaochun(覃耀春). *Metallography and Heat Treatment*(金属学与热处理)[M]. Beijing: China Machine Press, 2008: 197  
 [12] Zhang Erlin, Zeng Songyan, Yang Bo. *Journal of Materials Science and Technology*[J], 1998, 14(3): 255  
 [13] Song Qunling(宋群玲), Sun Yong(孙 勇). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2012, 33(6): 15  
 [14] Pang J, Cui X, Li A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 579(1): 57  
 [15] Gu Wengui. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* [J], 1996, 6(1): 79

## Effect of Si on the Composite Interface Microstructure and Properties of Cu/Al Cold-rolling Cladding

Chang Dongxu, Wang Ping, Gong Xiaoyu, Wang Zeyu, Miao Long, Li Baomian

(Key Laboratory of Ministry of Education for Electromagnetic Processing of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** Influence of alloying element silicon on the thickness of interface diffusion, the recrystallized structures, the interface bonding strength, the microhardness of the matrix and interface for Cu/Al cold-rolling cladding in a heat treatment condition was investigated by measuring and observing the mechanical properties and microstructures of the composite interface. The results show that silicon is able to discourage the diffusion of Cu and Al atoms, control the growth of metallic compounds between Cu and Al, refine the grains and increase the microhardness of aluminium matrix. But silicon decreases the interface bonding strength at high heat treatment temperature for a long holding time.

**Key words:** cold-rolling cladding; Al-Si alloy; interface; compounds; properties

---

Corresponding author: Wang Ping, Professor, Key Laboratory of Ministry of Education for Electromagnetic Processing of Materials, Northeastern University, Shenyang 110004, P. R. China, Tel: 0086-24-83681708, E-mail: wping@epm.neu.edu.cn