

Cu/Al 复合带高温短时退火的组织与性能演变

张建宇¹, 陈庆安¹, 王艳辉¹, 李河宗¹, 吴春京²

(1. 河北工程大学, 河北 邯郸 056038)

(2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 将冷轧法制备的 Cu/Al 复合带在温度 475~525 °C 下退火 1~8 min, 采用有限元软件模拟了 Cu/Al 复合带在退火过程中的温度场, 并采用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)仪、能谱(EDS)仪、电子背散射衍射(EBSD)、显微硬度计等检测手段研究了 Cu/Al 复合带的显微组织与力学性能。结果表明: 在 Cu/Al 复合界面依次生成了 CuAl₂、Cu₉Al₄ 和 CuAl 等 3 种金属间化合物, 在 Cu/Al 界面金属间化合物层厚度小于 4 μm 的退火工艺范围内, Cu 和 Al 基体发生完全再结晶形成等轴晶并且 Cu、Al 基体的显微硬度能够迅速的降低至低温长时间(350 °C/1 h)退火的硬度。另外, 提出了金属间化合物初生相的形核机理, 分析计算了高温短时退火工艺下的形核动力学, 并提出了非等温条件下金属间化合物生长厚度的经验数值方法。

关键词: Cu/Al 复合带; 退火; 高温短时; 形核机理; 金属间化合物厚度

中图分类号: TG335.8⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)07-2193-10

Cu/Al 复合材料由于具有高的导热、导电性, 良好的耐腐蚀性, 较低的密度和较高的性价比等优点, 广泛应用于电力、传热和航空航天等领域^[1]。目前, 已经有几种方法用于生产 Cu/Al 复合材料, 例如扩散焊^[2]、轧制复合^[3]、静液挤压^[4]、铸轧^[5]和充芯连铸^[6]等。其中, 轧制复合由于具有较低的生产成本和较高的生产效率而受到青睐。为了提高 Cu/Al 复合材料的延伸率和电导率, 一般需要进行轧后热处理。但是, 退火热处理会导致在 Cu/Al 界面形成硬脆的金属间化合物(Intermetallic compounds, IMCs), 过量的金属间化合物会降低界面的结合强度^[7]。为了更合理的制定热处理工艺, 有必要对 Cu/Al 复合带在退火过程中的组织和性能演变过程进行深入研究。

近年来, 国内外学者对 Cu/Al 复合材料的退火工艺进行了大量研究, 但主要集中在低温长时间退火工艺^[8-11]。最近, 随着高温短时退火工艺应用于 Cu/Al 复合材料制备, 一些学者对此工艺进行了初步研究。于洋等^[12]采用多道次冷轧工艺制备了厚度为 0.12 mm 的 Cu/Al 复合薄带, 并在 500 °C 高温退火 2 min, 实验结果表明在 Cu/Al 界面生成了 CuAl₂、CuAl 和 Cu₉Al₄ 相, 其总厚度约为 5 μm, Cu/Al 复合带在高温短时退火工艺下的拉伸性能与低温长时退火工艺下的拉伸性能相近。姜雁斌等^[13]研究了感应加热连续快速退火对

Φ2.8 mm 冷拉拔导线中 Cu 和 Al 基体组织及 Cu/Al 界面金属间化合物的影响, 退火工艺参数如下: 退火温度为 250~470 °C, 加热速率为 16~27 °C/s, 没有保温过程。实验结果表明, Cu 和 Al 基体在 430 °C 发生完全回复与再结晶, 分别形成平均尺寸为 6.0 和 7.3 μm 的细等轴晶, CuAl₂ 和 Cu₉Al₄ 相在 Cu/Al 界面形成, 其平均厚度分别为 0.52 和 0.48 μm。与传统的等温退火工艺相比较, 感应加热连续退火方法可明显细化铜包铝复合线材中 Cu 层和 Al 芯的再结晶晶粒, 显著减小界面金属间化合物的厚度。

总体来说, 目前对 Cu/Al 复合材料在高温短时退火工艺的研究还不够充分。基于此, 本研究采用冷轧方法制备了 Cu/Al 复合薄带并进行了高温短时退火处理, 采用有限元软件模拟了 Cu/Al 复合带在不同退火条件下的温度场。基于温度场模拟结果, 分析了 Cu/Al 复合带在退火过程中的组织与性能演变, 研究了 Cu/Al 界面金属间化合物的形核机理及动力学, 并提出了非等温条件下定量计算金属间化合物厚度的方法。实验和理论研究结果能够为高温短时在线退火工艺的参数设置提供参考。

1 实验

本次试验中, 原材料采用无氧纯 Cu 板和工业纯

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家自然科学基金(51274038); 河北省高等学校科学技术研究项目(QN2018078)

作者简介: 张建宇, 男, 1977 年生, 博士, 讲师, 河北工程大学机械与装备工程学院, 河北 邯郸 056038, E-mail: 15010921306@163.com

Al 板 (1050), 尺寸均为 200 mm×50 mm×1 mm。将 Cu 板和 Al 板放入电阻炉中, 分别在 450 和 400 °C 温度下退火 2 h。采用质量分数 10% 的硫酸溶液和 10% 的氢氧化钠溶液分别清洗退火后的 Cu、Al 板, 然后用丙酮清理表面油污。使用钢丝刷清理 Cu 板和 Al 板表面的氧化膜后, 快速将 Cu、Al 板叠放在一起送入实验室轧机中进行冷轧复合, 单道次轧制压下率为 68%。

采用线切割将 Cu/Al 复合带加工成 10 mm×15 mm 的试样, 采用细 Cu 线将试样悬吊在支架上, 如图 1 所示。当电阻炉温度达到设定温度, 将 Cu/Al 复合试样连同支架迅速的放入到电阻炉中退火一段时间, 然后迅速从电阻炉中取出空冷。退火温度分别设定为 475、500、525 °C, 退火时间分别设定为 1、2、4、8 min。为了对比高温短时退火工艺和低温长时退火工艺的差异, 另外将 Cu/Al 复合试样在 350 °C 等温退火 1 h。

所有的组织观察均在试样的 ND-RD 面进行, 其中 ND 表示 Cu/Al 复合带轧面的垂直方向, RD 表示轧制方向。依次采用 400#、800#、2000# 砂纸以及粒度 2.5、0.5 μm 的金刚石研磨膏对试样的截面进行磨削和抛光。使用 Leika S440I 扫描电镜 (SEM) 观察横截面的微观组织, 采用扫描电镜自带的能谱 (EDS) 仪进行化学成分分析。将样品沿着 Cu/Al 结合面剥开, 将 Cu 侧和 Al 侧的剥离面分别用 Dmax-RB X 射线衍射 (XRD) 仪进行物相分析。采用 Supra 55 场发射扫描电镜和附带的 HKL EBSD 系统分析 Cu 和 Al 基体的晶粒大小、形状和取向。试样进行 EBSD 分析时, 应进行电解抛光, 纯 Cu 的电解抛光液为: 85% 磷酸+15% 去离子水, 纯 Al 的电解抛光液为 90% 的高氯酸+10% 的无水乙醇。采用 HVS-1000Z 型显微硬度计测量 Cu 和 Al 基体的显微硬度, 其中载荷为 0.25 N, 保持时间为 15 s, 每个样品测量 5 次求平均值。

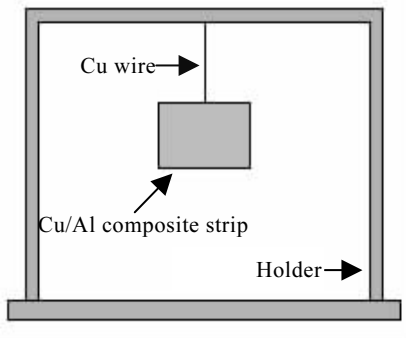


图 1 悬吊在支架上的 Cu/Al 复合带示意图

Fig.1 Schematic diagram of Cu/Al composite strip suspended from the holder

2 Cu/Al 复合带退火的温度场模拟

Cu/Al 复合带的传热过程可以用 Fourier 导热微分方程和反映 Cu/Al 复合带与环境相互作用的初始与边界条件描述。可假设所有材料各向同性并且其物性参数仅仅和温度有关, 另外, 忽略在材料组织演变过程中的相变生成热, Cu/Al 复合试样的传热过程可用下式表示^[14]:

$$\frac{\partial}{\partial x}(\lambda \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\lambda \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\lambda \frac{\partial T}{\partial z}) = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

式中, λ 是导热系数, W/(m·°C); ρ 是材料的密度, kg/m³; c_p 是比热容, J/(kg·°C); T 是温度, °C; t 是时间, s。初始条件表示 Cu/Al 复合带的初始状态, 如下式:

$$T(x, y, z, t)|_{t=0} = T_0 \quad (2)$$

式中, T_0 是 Cu/Al 复合带在加热和冷却过程中的初始温度, 单位为 °C。Cu/Al 复合带与周围环境发生辐射和对流换热, 边界条件可表示为:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_w = h(T_w - T_f) \quad (3)$$

式中, h 是综合换热系数, $h=h_c+h_r$, h_c 和 h_r 分别是自然对流和辐射换热系数, W/(m²·°C); $\partial T/\partial n$ 是温度梯度, T_w 是材料的表面温度, °C; T_f 是环境的温度, °C。Cu/Al 复合带中 Cu 侧和 Al 侧的辐射换热系数 h_r 可表示如下:

$$h_r = \varepsilon \sigma_0 \frac{(T_w + 273)^4 - (T_f + 273)^4}{T_w - T_f} \quad (4)$$

式中, ε 是纯 Cu 的发射率 ε_{Cu} 或纯 Al 的发射率 ε_{Al} , 由于 Cu 和 Al 在高温短时退火过程中发生氧化, 发射率 ε_{Cu} 和 ε_{Al} 的值分别设为 0.5 和 0.2^[15]; σ_0 是斯蒂芬-波尔兹曼常数, 5.67×10^{-8} W/(m²·°C⁴)。自然对流换热系数 h_c 可用下式计算^[15]:

$$h_c = \frac{\{0.825 + \frac{0.387 Ra^{1/6}}{[1 + (0.492 / Pr)^{9/16}]^{8/27}}\}^2 \cdot \lambda_m}{l} \quad (5)$$

式中, $Ra_m = Gr_m \cdot Pr_m$ 是瑞利数, 其中 $Gr_m = \frac{g l^3}{\nu^2} \alpha_v \Delta T$ 是格拉晓夫数, Pr_m 是普朗特数; λ_m 是流体的热导率, W/(m·°C), 下标 m 表示流体的物性参数在温度 $T_m = (T_w + T_f)/2$ 下确定; g 是重力加速度, m/s²; l 是特征长度, m; ν 是流体的动力学粘度, m²/s; $\alpha_v = 1/(T_m + 273)$ 是理想气体的体积膨胀系数, K⁻¹; ΔT 是 Cu/Al 复合带表面与环境的温差, °C。

Cu/Al 复合带的温度场采用 Deform 有限元软件进行模拟, 当模拟 Cu/Al 复合带的升温过程时, Cu/Al

复合带的初始温度设定为室温 25 °C, 环境温度分别设定为炉温 475、500、525 °C。当模拟 Cu/Al 复合带的冷却过程时, 初始温度则设定为 Cu/Al 复合带从炉中取出时刻的模拟温度, 而环境温度设为室温 25 °C。

3 结果与讨论

3.1 Cu/Al 复合带的温度场模拟结果

温度场模拟结果显示, 在整个 Cu/Al 复合带试样上温度近似均匀一致。这是因为 Cu/Al 复合带厚度很小且 Cu 和 Al 的导热系数很大, Cu/Al 复合带试样可以考虑为集总系统, 即在某一瞬间整个 Cu/Al 复合带的温度只是时间的函数, 与坐标无关。图 2 为 Cu/Al 复合带试样在不同炉温下退火的温度-时间曲线。图 2a 为退火 4 min 然后空冷 1 min 的温度-时间曲线。从图 2a 可看出, 在加热过程中, 不同退火温度下的 Cu/Al 复合带试样以指数形式达到设定温度, 开始时温度上升速度很快, 后来越来越慢, 最终在略大于 2 min 时达到设定温度。在冷却过程中, Cu/Al 复合带试样的冷却速度开始很快, 后来越来越慢并最终达到室温。Cu/Al 复合带试样退火 1 和 2 min 然后空冷 1 min 的温度-时间曲线分别如图 2b 所示。可以看出, 因为较短的退火时间, Cu/Al 复合带试样的最高温度不能够到达炉温, 在炉温 475、500、525 °C 退火时间为 1 min 时, 最高温度分别为 443、472 和 501 °C, 退火时间为 2 min 时, 最高温度分别为 473、498、523 °C。

3.2 高温短时退火工艺下的 Cu/Al 复合带的界面微观组织

在 475、500、525 °C 的退火温度下, Cu/Al 界面的微观组织及其演变过程相似。因此, 仅将 Cu/Al 复合带试样在温度 525 °C 下退火不同时间的 SEM 照片见图 3。从图 3a 可以看出, 由于冷轧时间很短, Cu 和 Al 原子来不及扩散, 未退火的 Cu/Al 界面截然分明。当退火 1 min 时, 如图 3b 所示, Cu/Al 界面出现两层化合物, 由于厚度较薄, 不易用 EDS 鉴定其相成分, 当退火 2 min 时, 如图 3c 所示, 界面金属间化合物增厚, 另一种金属间化合物在原来的两层金属间化合物中间形成。当退火 8 min 时, 如图 3d 所示, 3 种金属间化合物进一步增厚。通过 EDS 分析, 靠近 Cu 侧的金属间化合物中 Al 和 Cu 原子的摩尔分数分别为 31.62% 和 68.38%, 可确认为 Cu_9Al_4 相(γ_1 , 62.5%~69%Cu), 靠近 Al 侧的金属间化合物中的 Al 和 Cu 的摩尔分数分别为 64.47% 和 35.53%, 可确认为 $CuAl_2$ (θ , 31.9%~33.0%)相, 中间的金属间化合物中的 Al 和 Cu 的摩尔分数分别为 46.54% 和 53.48%, 可确认为 $CuAl$ (η_2 , 49.8%~52.3%Cu) 相。图 4 为 Cu/Al 界面的 X 射

线衍射分析结果。由图 4a 和 4b 可进一步确认, Cu/Al 界面层主要为 Cu_9Al_4 、 $CuAl$ 和 $CuAl_2$ 相, 这与许多文献中的分析结果相同^[2,12], 另外, 初始出现的 2 个相可确认为 Cu_9Al_4 和 $CuAl_2$ 相。姜雁斌等^[13]实验结果中只有 $CuAl_2$ 和 Cu_9Al_4 2 个相的原因主要是由于温度较低或退火时间较短, $CuAl$ 没有生成或生成太薄而忽略不计。

3.3 高温短时退火工艺下的 Cu/Al 复合带的基体组织演变

图 5 为温度 475 °C 下 Cu 和 Al 基体退火前后的 EBSD 取向图。由图 5a 表明, Cu 基体冷轧后, 晶粒沿着轧制方向被拉长, 在晶粒内存在大量的形变带。当退火 1 min 后, 如图 5b 所示, Cu 基体中出现了部分细小的等轴晶, 晶粒内的变形带消失, 但仍存在部分晶粒取向, 表明 Cu 基体已经发生了部分再结晶。当退火 2 min 后, 如图 5c 所示, 可看出 Cu 基体的再结晶基本完成, 大部分变形组织被细小等轴晶所取代。图 5d 表明, Al 基体冷轧后, 晶粒同样变为沿着轧制方向的长条状。当退火 1 min 时, 如图 5e 所示, Al 基体中出现了一些细小的等轴晶, 发生了部分再结晶,

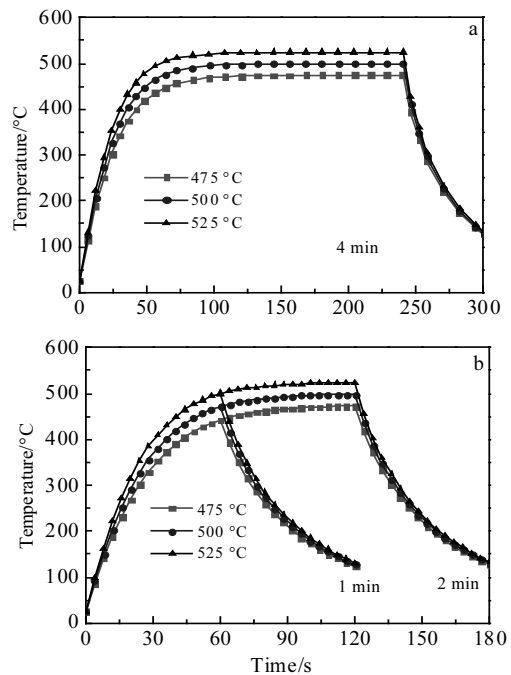


图 2 Cu/Al 复合带在不同炉温下退火不同时间然后空冷 1 min 的温度-时间曲线

Fig.2 Temperature-time curves of Cu/Al composite strip annealed at different furnace temperatures for 4 min (a) and 1, 2 min (b) followed by air cooling for 1 min

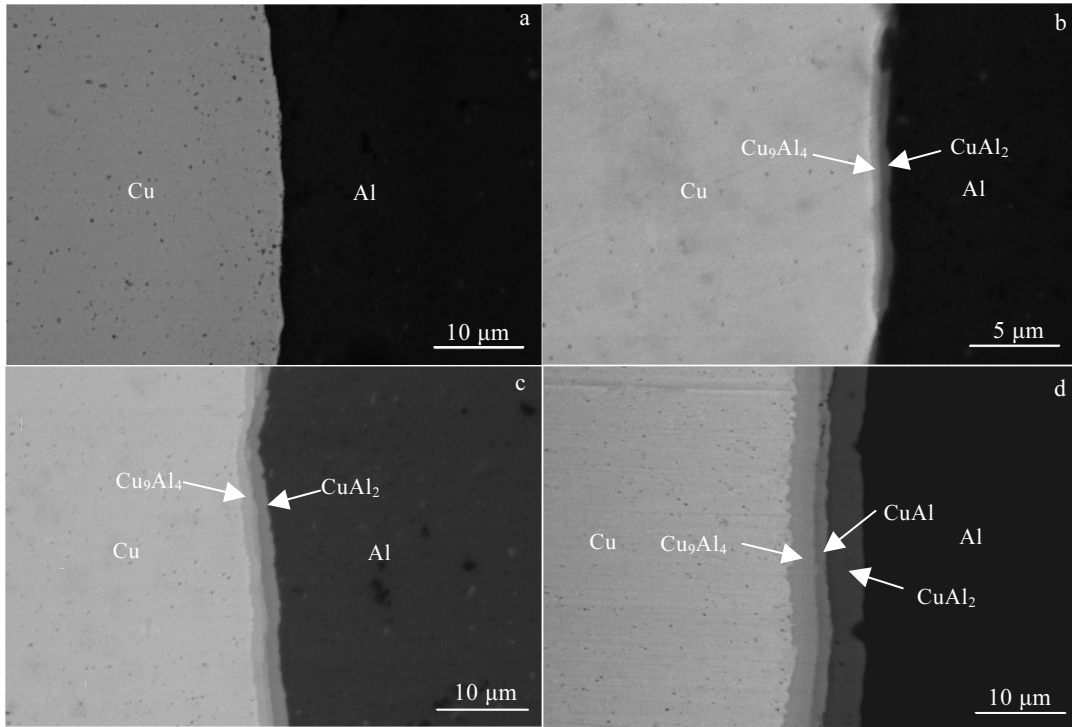


图 3 不同退火条件下 Cu/Al 界面的背散射电子照片

Fig.3 Backscatter-electron (BSE) images of the Cu/Al interface under different annealing conditions: (a) as-rolled, (b) 525 °C/1 min, (c) 525 °C/2 min, and (d) 525 °C/8 min

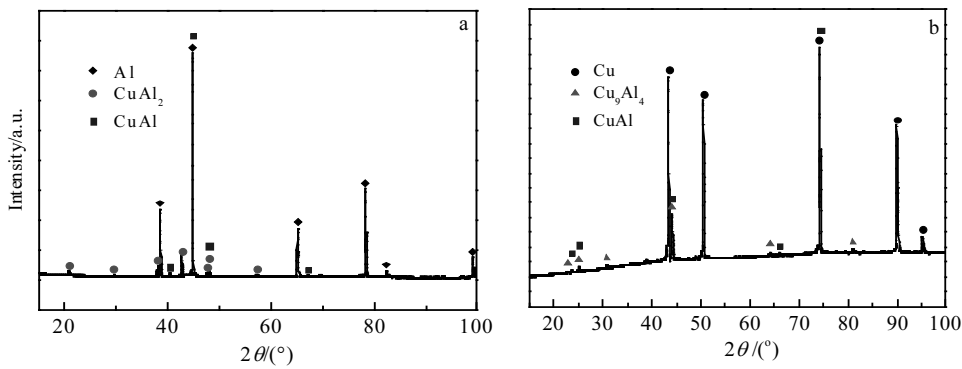


图 4 525 °C退火 8 min 的 Cu/Al 复合带剥离界面的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the peeled interface of Cu/Al composite strip annealed at 525 °C for 8 min: (a) Al side and (b) Cu side

但仍存在部分晶粒取向。当退火 2 min 时，如图 5f 所示，细小等轴晶长大，晶粒取向已经不明显，说明发生了完全再结晶。综合实验结果可以看出，Cu 和 Al 基体可快速发生再结晶，这主要是由于较高的退火温度(见图 2b)^[16,17]。

3.4 高温短时退火工艺对 Cu/Al 复合带的界面层厚度和基体硬度的影响

冷轧 Cu/Al 复合带退火处理后的要求是 Cu 和 Al

体组织达到完全再结晶，但是界面层厚度要小于 4 μm 以防止结合性能恶化^[18]。目前，常见的低温长时间退火工艺是将 Cu/Al 复合材料在 300~350 °C 温度下退火 1 h。图 6 为 350 °C/1 h 退火工艺下的基体的 EBSD 取向成像图。从图 6a 和图 6b 可以看出，Cu 和 Al 基体的晶粒为无取向的等轴晶，均发生了完全再结晶，显微硬度(HV)分别为 735、295 MPa。

图 7 是温度 475、500、525 °C 下退火不同时间的

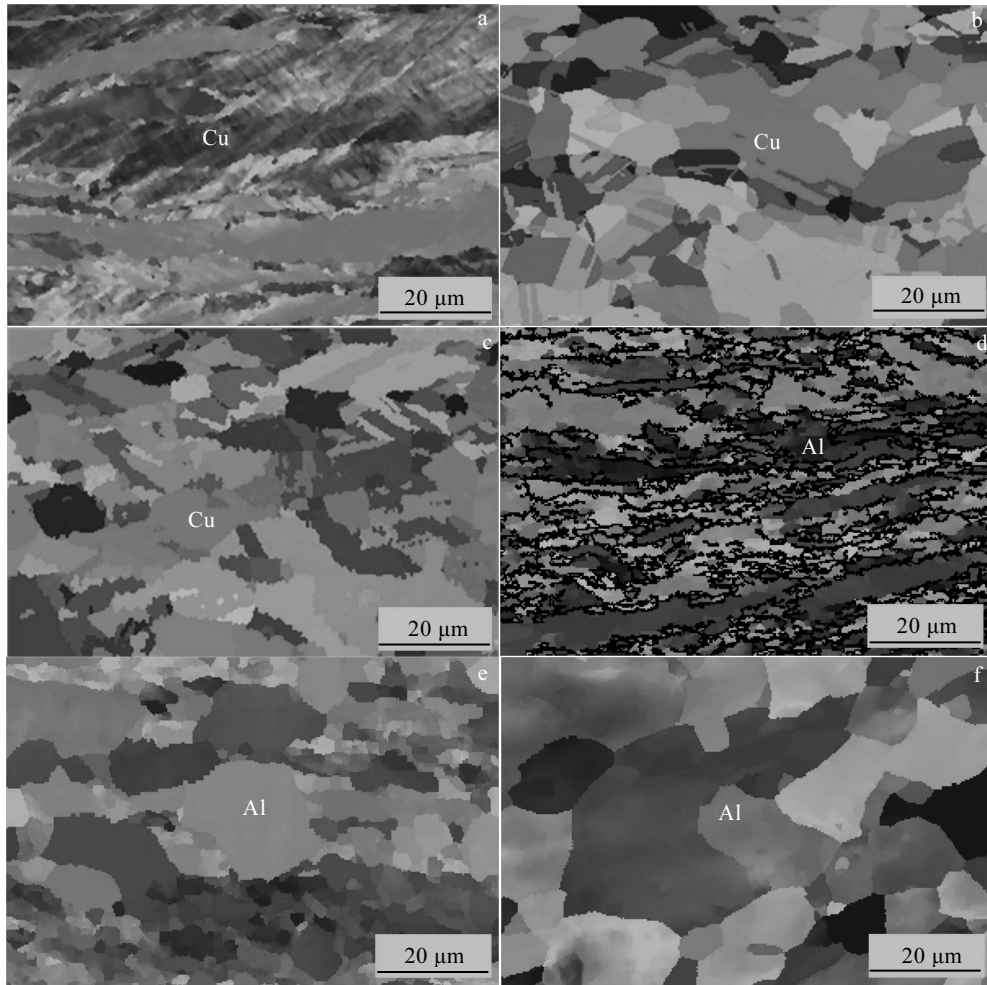


图 5 退火前后 Cu/Al 复合带中 Cu 和 Al 基体的 EBSD 取向成像图

Fig.5 EBSD orientation maps of the Cu and Al matrix of Cu/Al composite strip annealed at 475 °C for various time: (a) as rolled Cu, (b) Cu/1 min, (c) Cu/2 min, (d) as rolled Al, (e) Al/1 min, and (f) Al/2 min

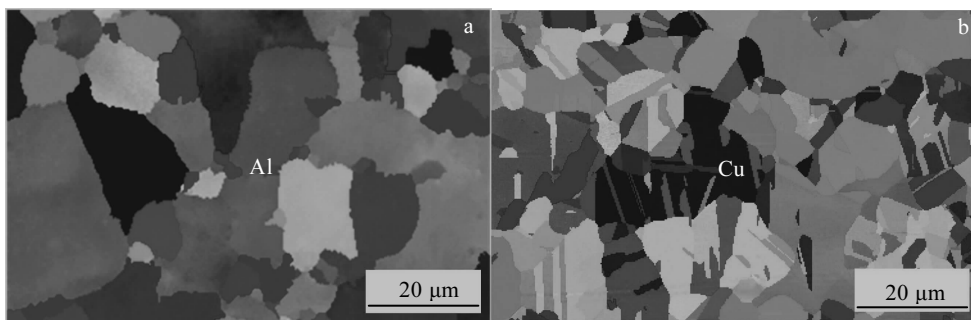


图 6 350 °C/1 h 退火工艺下的 Cu/Al 复合带中 Cu 和 Al 基体的 EBSD 取向成像图

Fig.6 EBSD orientation maps of Cu/Al composite strip annealed at 350 °C for 1 h: (a) Al matrix and (b) Cu matrix

Cu/Al 界面金属间化合物层厚度和 Cu、Al 基体的硬度值, 其中 475 °C/1 min 退火工艺下的界面层厚度小到 SEM 难以分辨而设为零。从图 7a~7c 可以看出, Cu 和 Al 基体的硬度随着退火时间的延长而下降, 在 475、

500、525 °C 温度退火 1 min 时, Al 的硬度(HV)分别从冷轧态的 440 MPa 迅速下降到 329、333、328 MPa, 硬度已经接近 350 °C/1 h 退火工艺下的硬度, 随着退火时间的延长, 其硬度几乎保持不变。而 Cu 的硬度随

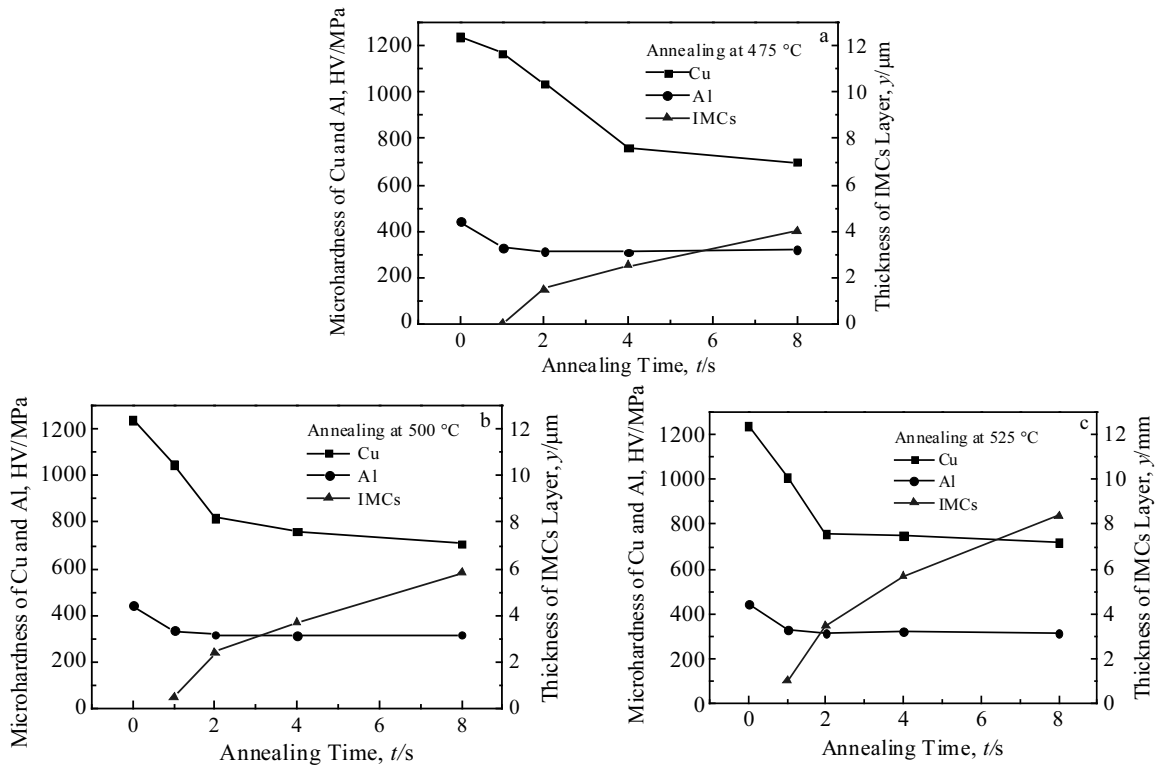


图 7 不同退火温度下的 Cu、Al 基体的显微硬度及 IMCs 的厚度与退火时间的关系

Fig.7 Relationship of annealing time to the microhardness of Cu, Al matrix and thickness of IMCs layer at different temperatures: (a) 475 °C, (b) 500 °C, and (c) 525 °C

退火时间的延长下降的比 Al 稍慢，在温度 475、500、525 °C 退火 1 min 时，Cu 的硬度(HV)从冷轧态的 1240 MPa 分别下降到 1170、1050、1010 MPa，在 525 °C 退火 2 min，或者在 475、500 °C 退火到 4 min 时，Cu 和 Al 基体的硬度才能接近 350 °C/1 h 的退火工艺下的硬度。Cu 比 Al 的硬度下降慢的原因可能是在较快的加热速度下冷轧态的 Cu 和 Al 来不及回复，直接进入再结晶阶段，大部分形变储能作为驱动力直接用于那些预存在的核心并能够快速生长，并消耗变形亚结构，但是由于 Cu 的层错能较 Al 的低，在热激活的情况下，位错不容易发生交滑移和攀移而消失^[19,20]。从图 7a~7c 还可以看出，不同温度的 Cu/Al 界面金属间化合物厚度随着时间延长而增加，相同的退火时间下，温度越高厚度越大。在 Cu/Al 界面层厚度达到 4 μm 的工艺范围内，Cu 和 Al 的硬度均下降到接近 350 °C/1 h 的退火工艺下的硬度。所以，Cu/Al 复合材料高温短时退火工艺有望代替低温长时间退火工艺用于生产实践。

3.5 Cu/Al 界面金属间化合物形核机理及动力学

根据实验结果和反应扩散理论，Cu/Al 界面金属间化合物形成过程可分为 4 个阶段：(1) 形成固溶体。Cu、Al 原子在热激活下相互扩散，形成富 Al 的 α 固

溶体和富 Cu 的 β 固溶体。(2) 金属间化合物的形核。当固溶体达到过饱和后，过饱和固溶体失稳在 Cu/Al 界面形成金属间化合物 CuAl₂ 初生相。(3) 金属间化合物的侧向生长。新生的孤立岛状 CuAl₂ 相沿界面方向的长大速度远大于沿垂直界面的方向，CuAl₂ 相发生侧向生长，同时 Cu₉Al₄ 相在 Cu 和 CuAl₂ 相之间形成。(4) 金属间化合物的垂直生长。当 Cu₉Al₄ 和 CuAl₂ 相生长到一定厚度，体扩散起主导作用，界面层开始沿着垂直方向增厚。在此阶段，CuAl 相在 Cu₉Al₄ 和 CuAl₂ 之间形核并与 Cu₉Al₄ 和 CuAl₂ 相一起增厚。

在异种纯金属固相界面反应扩散中，金属间化合物初生相的形核模式主要有 3 种：多态模式、横向模式和纵向模式。3 种模式的形核条件不同。多态模式要求初生相形核前能够存在介稳固溶体相，并且初生相晶格重建速度大于母相的扩散速度；横向模式要求金属间化合物初生相的扩散系数远大于母相的扩散系数；纵向模式则要求母相的扩散系数远大于金属间化合物初生相的扩散系数^[21]。CuAl₂ 初生相在 Cu/Al 界面究竟以哪种模式形核目前还未见报道。由于 Al 在富 Cu 固溶体中的扩散系数 D_{β} 远远小于 Cu 在富 Al 固溶体中的扩散系数 D_{α} ^[22]，在此，可以通过比较扩散系数

D_α 和 CuAl_2 相的扩散系数 D_θ 的值进行初步判断。 α 固溶体相和 CuAl_2 相的扩散系数均可用 Arrhenius 定律表示:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (6)$$

式中, D_0 是指前因子, m^2/s ; Q 是扩散激活能, J/mol ; R 是气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 是绝对温度, K 。扩散系数 D_α 的指前因子 D_0 和扩散激活能 Q 分别为 $8.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.36 \times 10^5 \text{ J}/\text{mol}$ ^[23]。 CuAl_2 相扩散系数 D_θ 的指前因子 D_0 和扩散激活能 Q 分别为 $9.1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.22 \times 10^5 \text{ J}/\text{mol}$ ^[24]。在温度 150、200、250、300 $^\circ\text{C}$ 下, 扩散系数 D_α 的值分别为 1.35×10^{-21} 、 8.03×10^{-20} 、 2.19×10^{-18} 、 $3.36 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$, 而扩散系数 D_θ 的值分别为 7.13×10^{-22} 、 2.82×10^{-20} 、 5.51×10^{-19} 、 $6.42 \times 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ 。可以看出在不同温度下 D_θ 与 D_α 的值比较接近, 另外, Cu 和 Al 在初生相形核之前可以互扩散形成介稳固溶体相^[25]。因此, 可认为 CuAl_2 相在 Cu/Al 界面以多态模式形核。

基于多态模式的形核理论, Cu/Al 固相界面初生相的形核机理如下: Cu 、 Al 原子由于互扩散形成介稳固溶体相, 如图 8 阴影部分所示, 当扩散区长度达到一定值(纳米量级), 在扩散区中的局部区域发生多态转变成 CuAl_2 初生相。在初生相形成之前, 由于存在较大的浓度梯度, 初生相形核被抑制, 这段时间称为孕育期。新相形核前的浓度分布可近似用下式表示^[26]:

$$c = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_m t}}\right) \quad (7)$$

式中, D_m 为 Cu 、 Al 原子在介稳固溶体中的互扩散系数, m^2/s , 当互扩散系数 D_m 为常数且扩散时间较短时, 扩散深度可近似为:

$$L = 2\sqrt{\pi D_m t} \quad (8)$$

Ene 等^[27]认为当互扩散区长度 L 大于 1 nm 时, CuAl_2 相即可形核。可忽略 Cu 溶质含量对扩散系数的影响, 假设介稳固溶体中的互扩散系数 D_m 与 D_α 相等, 把 D_α 的值代入式(8), 在温度 150、200、250、300 $^\circ\text{C}$ 下, 可计算出生成 1 nm 长度的扩散区所需要的时间分别为 59.1、0.99、 3.6×10^{-2} 、 $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}$ 。可以看出, 形核时间随着温度升高急剧减小, 在温度高于 200 $^\circ\text{C}$ 时, 退火时间小于 1 s 即可快速形核。

由图 2 可以看出, 在 350 $^\circ\text{C}$ 以下, 退火温度与退火时间之间近似呈线性关系。因此, 可根据 Cu/Al 薄膜退火的实验结果对金属间化合物形核动力学进行准确的计算。 Cu/Al 异种金属薄膜扩散偶在不同加热速度下的开始形核(包含侧向长大)温度对应着差热扫

描(DSC)曲线的第 1 个峰值, 加热速度越大, 初生相形核温度越高, 形核温度与加热速度之间遵循 Kissinger 方程^{[[28,29]}:

$$\ln\left(\frac{B}{T^2}\right) = -\frac{E_a}{RT} + C \quad (9)$$

式中, B 是加热速度, $^\circ\text{C}/\text{min}$; E_a 是激活能, J/mol ; T 是固相反应温度, K ; C 是常数。 CuAl_2 和 Cu_9Al_4 的激活能分别为 0.78 和 0.83 eV, CuAl_2 和 Cu_9Al_4 相对应的 C 值分别约为 11.23 和 10.50^[29]。由图 2 可知, 在退火温度 475、500、525 $^\circ\text{C}$ 下, Cu/Al 复合带在 350 $^\circ\text{C}$ 以下的加热速度分别为 707、818、914 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。将上述加热速度代入 Kissinger 方程, 可得到 CuAl_2 初始相的形核温度分别为 253、257、260 $^\circ\text{C}$ 。而在上述的加热速度下, 按照图 8 的形核模型, 可推算出 CuAl_2 的初始相形核温度在 200~225 $^\circ\text{C}$ 范围, 两者的形核温度相差很小。另外, 在上述加热速度下, Cu_9Al_4 相的初始相形核温度分别为 305、309、313 $^\circ\text{C}$, 可以看出 Cu_9Al_4 相在 CuAl_2 相形核后很短时间内即开始形核长大。

3.6 高温短时退火工艺下的金属间化合物生长动力学

由于高温短时退火工艺为非等温过程, 因此不能简单的应用等温条件下得到的动力学常数 k 来计算金属间化合物生长厚度。在此, 可借鉴 Schaefer 等^[30]提出的经验计算方法来计算非等温条件下铜铝金属间化合物生长厚度。把 Cu/Al 复合带的温度-时间曲线划分为一系列等时间间隔 Δt , 在每个时间间隔内, 金属间化合物的生长被处理成等温过程。在第 i_{th} 时间间隔, 其平均温度为:

$$\bar{T}_i = \frac{T_i + T_{i-1}}{2} \quad (10)$$

式中, T_i 和 T_{i-1} 是在时间 t_i 和 t_{i-1} 的温度。 Cu/Al 复合

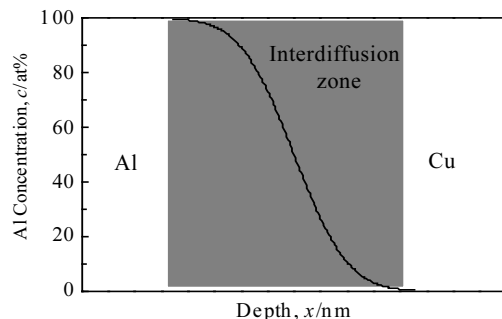


图 8 多态模式下 CuAl_2 初生相形核前的浓度分布
Fig.8 Concentration profile of Al before CuAl_2 first phase nucleation for polymorphic mode

材料在 200~540 °C 的范围内等温退火过程中,金属间化合物 CuAl₂、Cu₉Al₄、CuAl 相以及总的金属间化合物的厚度从几纳米开始即与退火时间之间遵循抛物线规律^[31,32],因此,在 \bar{T}_i 温度和时间间隔 Δt 内,可以假定铜铝金属间化合物的增长厚度同样遵循抛物线规律:

$$x_i = k_i t^{1/2} \quad (11)$$

式中, k_i 是在 \bar{T}_i 温度时金属间化合物生长速度常数。对式(11)求导可求出在 \bar{T}_i 温度下的金属间化合物生长速度 \bar{v}_i :

$$\bar{v}_i = \frac{dx_i}{dt} = \frac{1}{2} k_i t^{-1/2} \quad (12)$$

当用式(12)去计算加热过程中第 i_{th} 时刻金属间化合物厚度时,时间 t 并不采用实际的加热时间,而应该用等效时间 t_i^E 代替,等效时间 t_i^E 为在温度 \bar{T}_i 下生成 x_{i-1} 厚度的金属间化合物所需的时间加上 $\Delta t/2$,如下式(13)所示:

$$t_i^E = \left(\frac{x_{i-1}}{k_i}\right)^2 + \frac{\Delta t}{2} \quad (13)$$

联立等式(12)和式(13),可得出在温度 \bar{T}_i 和等效时间 t_i^E 时的界面迁移速度为:

$$\bar{v}_i = \frac{1}{2} k_i \left[\left(\frac{x_{i-1}}{k_i}\right)^2 + \frac{\Delta t}{2}\right]^{-1/2} \quad (14)$$

根据等式(14),在第 i_{th} 时间间隔的金属间化合物生长厚度 Δx_i 计算可如下式:

$$\Delta x_i = \frac{1}{2} k_i \left[\left(\frac{x_{i-1}}{k_i}\right)^2 + \frac{\Delta t}{2}\right]^{-1/2} \Delta t \quad (15)$$

将 Δx_i 累加到在 i_{th} 时间间隔 Δt 开始时的初始厚度 x_{i-1} ,得到 Δt 结束时的厚度 x_i ,如式(16):

$$x_i = x_{i-1} + \Delta x_i \quad (16)$$

重复上述过程计算到结束温度,可以得到一系列厚度 x_i ,在计算过程中,时间间隔 Δt 取 0.1 s。

采用上述方法时,需要知道在不同温度下的动力学参数 k_i 以及温度-时间曲线的开始计算的初始温度(或时间)以及初始厚度值 x_0 。根据界面反应扩散理论,金属间化合物形核后即开始侧向长大,侧向长大速度远大于垂直长大速度,在很短的时间内达到一定厚度后即开始垂直长大。实验发现,CuAl₂ 相侧向长大的最大厚度一般小于 10 nm^[27,33],在此可粗略的采用 300 °C 作为初始计算温度,初始厚度设为 10 nm。生长速度常数 k^2 与退火温度 T 之间遵循 Arrhenius 定律,如式(17):

$$k^2 = k_0^2 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (17)$$

式中, k_0^2 为指前因子; Q 是激活能, kJ/mol, R 是气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 是绝对温度, K。在此, Q 和 k_0^2

的值采用 $k_0^2 = 1.06 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $Q = 119.08 \text{ kJ/mol}$ ^[34]。

根据图 2 的温度-时间曲线可知, Cu/Al 复合带冷却过程在复合带总受热过程中占很小比例,在计算金属间化合物总厚度时可仅仅考虑在电阻炉中的加热过程。在不同退火温度 475、500、525 °C 下,金属间化合物厚度计算值随着退火时间变化的曲线如图 9 的实线所示,作为比较,同时绘出了在 1、2、4、8 min 退火时间的金属间化合物厚度的测量值,如图 9 中用实心点所示。

从图 9 可以看出,除 475 和 500 °C/1 min 退火条件的厚度值偏差较大外,其余计算值与测量值基本吻合。475 和 500 °C/1 min 退火条件下的厚度与计算值偏差较大的原因可能是由温度场模拟误差或者实验误差引起。由图 9 可以看出,在金属间化合物开始生长的初始阶段,金属间化合物厚度随温度和时间增加而迅速增大,很短的时间或者很小的温度差就引起化合物厚度的很大差异。

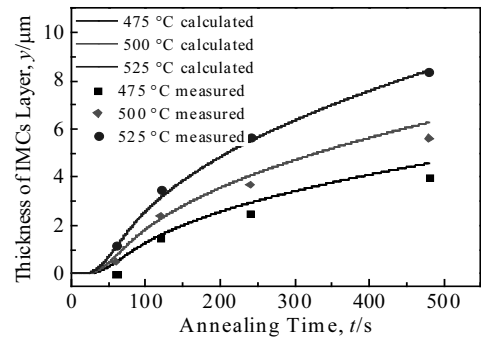


图 9 不同退火温度和时间下的金属间化合物厚度测量值与计算值的比较

Fig.9 Comparison of the calculated thickness and the measured thickness of IMCs layer at different annealing temperatures for various time

4 结 论

1) Cu/Al 复合材料在高温短时退火工艺下, Cu/Al 界面生成 3 种金属间化合物 Cu₉Al₄、CuAl、CuAl₂ 相。其中 CuAl₂ 相首先形成,然后生成 Cu₉Al₄ 相,最后 CuAl 相在 CuAl₂ 和 Cu₉Al₄ 之间形成。Cu、Al 基体在快速高温加热下,迅速发生再结晶,形成细小的等轴晶。

2) 在 Cu/Al 的界面层厚度小于 4 μm 的高温短时退火工艺范围, Cu 和 Al 基体的显微硬度迅速从冷轧态的硬度降低到接近 350 °C/1 h 退火工艺下的硬度。

因此, 高温短时退火工艺可替代低温长时间退火工艺用于生产实际。

3) 由于 D_θ 与 D_a 的值比较接近, 另外, Cu 和 Al 在初生相形核之前可以互扩散形成介稳固溶体相。因此, 初生相 CuAl_2 相以多态模式在较低温度快速形核。由于高温短时退火工艺为非等温过程, 提出一种经验数值方法计算高温短时退火过程中的铜铝金属间化合物的厚度, 计算结果与实验结果吻合。

参考文献 References

- [1] Zhang Jianyu(张建宇), Yao Jinjin(姚金金), Zeng Xiangyong (曾祥勇) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(5): 1275
- [2] Guo Y J, Liu G W, Jin H Y et al. *Journal of Materials Science*[J], 2011, 46(8): 2467
- [3] Liu Guoping(刘国平), Wang Ping(王平), Zhao Yingying(赵莹莹) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(1): 223
- [4] Lee T H, Sim M S, Joo S H et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(2): 456
- [5] Huang H G, Dong Y K, Yan M et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(5): 1019
- [6] Chu D, Zhang J Y, Yao J J et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(11): 2521
- [7] Chen C Y, Chen H L, Hwang W S. *Materials Transactions*[J], 2006, 47(4): 1232
- [8] Li X B, Zu G Y, Wang P. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(1): 36
- [9] Hsieh C C, Shi M S, Wu W. *Metals and Materials International*[J], 2012, 18(1): 1
- [10] Antoine G, Bernadette D, Eric H. *Intermetallics*[J], 2014, 50(7): 4
- [11] Hilz E, Dudziak S, Schmid-Fetzer R. *27th International Conference on Electrical Contacts*[C]. Dresden: Electrical Contacts Society, 2014
- [12] Yu Yang(于洋), Song Hongwu(宋鸿武), Chen Yan(陈岩) et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与技术)[J], 2014, 22(5): 13
- [13] Jiang Yanbin(姜雁斌), Liu Xinhua(刘新华), Wang Chunyang(王春阳) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(4): 479
- [14] Su Y J, Liu X H, Wu Y F et al. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2013, 20(7): 684
- [15] Cengel Y A. *Heat Transfer: a Practical Approach*[M]. New York: McGraw Hill, 2003: 932
- [16] Lin N H, Chang C P, Kao P W. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1995, 26(8): 2185
- [17] Benchabane G, Boumerzoug Z, Thibon I et al. *Materials Characterization*[J], 2008, 59(10): 1425
- [18] Wu Yongfu(吴永福), Liu Xinhua(刘新华), Xie Jianxin(谢建新). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2014, 24(1): 188
- [19] Schafer C, Mohles V, Gottstein G. *Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 12(10): 981
- [20] Yu Yongning(余永宁). *Metallography Principle, 2Ed*(金属学原理, 第二版)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 918
- [21] Gusak A M, Hodaj F, Bogatyrev A O. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2001, 13(12): 2767
- [22] Xin J, Zhang W, Wang J et al. *Computational Materials Science* [J], 2014, 90(1): 32
- [23] Zhang J, Wang B H, Chen G H et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(12): 3283
- [24] Hentzell H T G, Thompson R D, Tu K N. *Journal of Applied Physics*[J], 1983, 54(12): 6923
- [25] Grieseler R, Au I S, Kups T et al. *Physica Status Solidi*[J], 2015, 211(11): 2635
- [26] Gusak A M, Zaporozhets T V, Lyashenko Y O et al. *Diffusion-controlled Solid State Reactions*[M]. Weinheim: Wiley VCH Press, 2013: 103
- [27] Ene C B, Schmitz G, Al-Kassab T et al. *Ultramicroscopy*[J], 2006, 107(9): 802
- [28] Coffey K R, Clevenger L A, Barmak K et al. *Applied Physics Letters*[J], 1989, 55(9): 852
- [29] Jiang H G, Dai J Y, Tong H Y et al. *Journal of Applied Physics*[J], 1993, 74(10): 6165
- [30] Schaefer M, Laub W, Sabee J M et al. *Journal of Electronics Materials*[J], 1999, 28(11): 1194
- [31] Xu H, Liu C, Silberschmidt V V et al. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(14): 5661
- [32] Chen C Y, Chen H L, Hwang S H. *Materials Transactions*[J], 2007, 48(7): 1938
- [33] Hamm R A, Vandenberg J M. *Journal of Applied Physics*[J], 1984, 56(2): 293
- [34] Zhang Jianyu(张建宇), Ma Qiang(马强), Lian Ying(廉影) et al. *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2017, 42(7): 131

Microstructure and Property Evolution of Cu/Al Composite Strip During High-temperature Short-time Annealing

Zhang Jianyu¹, Chen Qing'an¹, Wang Yanhui¹, Li Hezong¹, Wu Chunjing²

(1. Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

(2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The cold-rolled Cu/Al composite strip was annealed at 475~525 °C for 1~8 min, the temperature field of the Cu/Al composite strip during annealing was simulated by finite element software, and the microstructures and properties of the Cu/Al composite strip were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectrometry (EDS), X-ray diffractometer (XRD), electron back-scattered diffraction (EBSD) and microhardness tester. The results indicate that three intermetallic compounds (IMCs), CuAl₂, Cu₉Al₄ and CuAl phases form successively at the Cu/Al interface, within the annealing process scope in which the thickness of IMCs layer is smaller than 4 μm, complete recrystallization of both the Cu and Al matrix takes place to form equiaxed grains and the microhardness of Cu and Al matrix drops fast to approach that of annealing at 350 °C for 1 h. Furthermore, the nucleation mechanism of first phase was proposed and the nucleation kinetics of IMCs during high-temperature short-time annealing was analyzed and calculated, and an empirical numerical method was proposed to calculate the thickness of IMCs during the non-isothermal annealing process.

Key words: Cu/Al composite strip; annealing; high-temperature short-time; nucleation kinetics; intermetallic compound thickness

Corresponding author: Li Hezong, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Equipment Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, P. R. China, Tel: 0086-310-8579387, E-mail: Lhzong@126.com