

铜铝固相轧制复合的界面组成^①

顾文柱

(上海钢铁研究所上海市金属材料重点实验室, 上海 200940)

摘 要 用金相、X 光、电子探针和透射电镜等方法对铜铝冷轧固相复合烧结后界面组成的形貌与结构进行了研究。确认存在 γ_2 、 δ 、 ζ_2 、 η_2 、 θ 等五种中间相, 尺寸分别在 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-5} 、 10^{-9} 和 10^{-7} mm² 量级; 在形态上 γ_2 、 σ 、 ζ_2 均呈多边形块状, 只是前者较后者为大, 且 γ_2 内有许多平行板条, θ 相近似卵形, η_2 为弥散颗粒、迹象表明分布具织构向, η_2 的组织可能是 (100)[011]。

关键词 铜铝复合 双金属 界面 显微组成

文献^[1]曾就铜铝扩散偶中湿度、时间与界面各中间相层厚度的关系以及有关扩散系数、激活能、机制等的问题进行了研究, 李星^[2]对层状金属室温固相轧制复合的基本过程和复合技术中某些机理问题进行了探讨。但是对铜铝复合后材料性能与结合寿命势将产生重大作用的界面层的组织结构研究, 上述文献均涉及不多, 为此我们进行了尝试, 也为开展其它双金属界面组织的研究提供一个实践基础。

1 实验方法

界面层厚度测定是在试样横截面上进行, 由于界面层很薄, 且由若干中间相层所组成, 横截面研究区域太小, 仅适于作层厚测量。组织研究主要是利用纵向界面, 具体采样办法是在砂纸上磨削双金属母材至较薄的尺寸, 之后保留一端母材, 另一端继续磨削直至界面层, 以金刚砂碾磨抛光, 然后电解浸蚀。电解液: 正磷酸 100 mL+硫酸 30 mL+乙醇 30 mL+甘油 30 mL。电压 5 V, 电解浸蚀时间数十秒, 不锈钢阴极。电解浸蚀后立即在乙醇中冲洗, 若以清水冲洗将会使组织染上色泽。金相观察后, 对不同组织区域作 X 光小角度衍射、电子探针、电镜复型与萃取复型对应试验。

2 实验观察

在抛光后未经腐蚀的横截面上, 100× 光镜观察, 上下端分别为铜、铝层, 其复合的中间地区仅有二层反光光泽不一, 腐蚀后, 以 500× 光镜检查, 见到联接铜的过渡层似分为二, 紧挨铝端过渡层的界面处是一层极薄的小晶粒区, 这样, 铜铝复合烧结后的中间地区似为三层(图 1), 二端分别为铜(铝)、铝(铜)固溶体, 其间极薄的小晶粒区界面层推断为中间相层, 在目前的工艺条件下, 它的厚度为 0.015~0.054 mm, 横截面上无法分清其中细

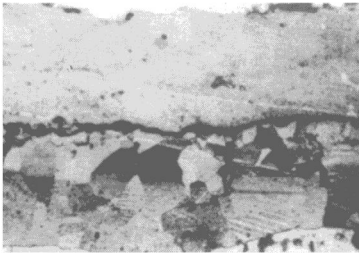


图 1 500 °C, 100 h 烧结后, 铜铝双金属的横截面、过渡层似有三层, 500×

① 收稿日期: 1995-03-06; 修回日期: 1995-05-27

节。随着烧结温度和时间增加,上述三层厚度均有所增加,在500×下光镜检查,测定数据见表1。需要指出的是各层厚度并不均匀一致,因为基材表面粗糙,凹凸不平,各处的表面能不尽一致,可以推想,各层组织及中间相之间并不具备近似直横性的界面,图2便是一明证,在绕截面上所显示的中间相界面区并不是单相均匀组织。

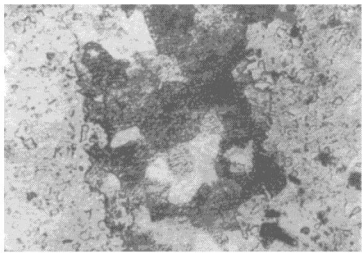


图2 平行于复合面的中间相界面区、显示出存在二种以上的中间相,500×

表1 500×下光镜检查			
烧结工艺	Al(Cu)固溶体 层厚/ μm	中间相层 厚/ μm	Cu(Al)固溶体 层厚/ μm
450℃, 100h	24~26	15	38
500℃, 49h	30	30	60~64
500℃, 100h	40	33	70
500℃, 144h	50~54	50~54	104~118

对450℃、100h烧结试样,金相检查其纵向截面,见到界面区存在形态和尺寸不同的三种组织,在图3中分别以A、B、C作为标记。A区为单相区,尺寸是 10^{-4}mm^2 数量级;B区似乎是由 $10^{-5}\sim 10^{-6}\text{mm}^2$ 数量级的大小不一的二相所组成;C区尺寸约为 10^{-4}mm^2 数量级,形貌显示内有弥散物从而表明不止一相。平均显微硬度Hv50g,A区为678、B区为667、C区为542。电子探针对应测定所得数据列于表2,按铜铝平衡状态看,常温下有五种类型中间相存在,即是 γ_2 (Cu_3Al_4)、 δ (Cu_3Al_2)、 ζ_2 (Cu_4Al_3)、 η_2 (CuAl)、 θ (CuAl_2)。各中间相均有一定的成分范围,如以其表达分

子式用重量百分数计算,各相的铜含量分别为82.12%、77.94%、75.84%、70.19%和54.08%,对照电子探针结果,A、B、C区分别对应 γ_2 、 ζ_2 和 δ 、以及 θ 。

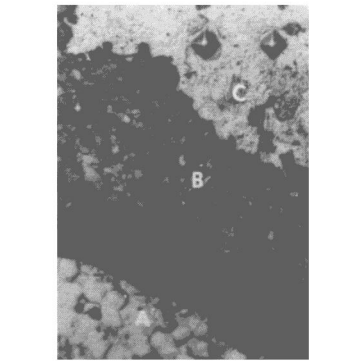


图3 复合烧结后,界面层中存在A、B、C三个不同形貌及尺寸的中间相区(对照探针结果:A为 γ_2 ,B为 δ 和 ζ_2 、C为 θ ;烧结工艺:450℃,100h,500×)

表2 电子探针对应测定数据				
标记	Cu/%	误差/%	Al/%	误差/%
A	82.32~80.4	4.11~4.01	17.67~19.59	0.88~0.97
B	73.85~78.44	3.69~3.92	26.14~21.55	1.30~1.07
C	56.05~51.77	2.8~2.58	43.94~48.22	2.19~2.41

对包括A、B、C区在内的小于 9mm^2 的区域作小角度X光衍射、认为存在四个中间相,它们是 γ_2 、 η_2 、 δ_2 和 θ 。

经电镜机械脱膜定点萃取,图3中的C区的电子衍射花样是由一些落在同心圆环上的斑点所组成(图4),经标定主要是 η_2 也有 θ 的痕迹。形貌显示萃取物 $<10^{-9}\text{mm}^2$ 是一些尺寸悬殊的弥散颗粒(图5),整体分布似有方向性(图6)。单晶花样分析确认 θ 相也是颗粒状形貌,尺寸 $\sim 10^{-7}\text{mm}^2$ (图7)。复型显示 θ 相分布亦有方向性(图7(a)), γ_2 相形貌是多边形块状,内有许多平行板条(图8)。

3 讨论

(1) 金相 X 光小角度衍射、电子探针和电子衍射得到的有关铜铝冷轧固相复合烧结后复合界面区的中间相结果不尽一致，是由于实验方法及取样的局限性之故。电子探针、X 光、电子衍射一致确认存在 θ ，前二者不同时得到了 γ_2 相、后二者则在 η_2 上获得了统一、电子衍射没有得到 γ 信息，这可能和 γ_2 尺寸较大及萃取方法是机械剥离有关。图 3A、B、C 三个不同组织中间相区的电子探针表明：B 区有可能是 σ 、 ζ_2 相的混合，该区金相组织形态不尽一致似乎可以证实这点。 ζ_2 相目前尚无 ASTM X 线粉末衍射卡，因而，X 光或电子衍射也就难鉴别。通过各种方法的综合分析可确认五种中间相： γ_2 、 δ 、 ζ_2 、 η_2 、 θ 都属存在，组织形态上能明确对应区分的是 γ_2 、 η_2 、 θ 、 δ 、 ζ_2 。与 γ_2 形态相似，只是尺寸相差一个数量级，五种中间相大小分别为 10^{-4} 、 10^{-5} 、 $<10^{-9}$ 及 $\sim 10^{-7}$ mm^2 量级范围，其中以 γ_2 为最大， η_2 为最小。

(2) 复型与萃取技术所见到的中间相形态、尺寸与图 3 光镜下 A、B、C 区显示的情况并不一致，甚至差异极为悬殊。例如，A、C 区在光镜下显示出为 10^{-4} mm^2 数量级的等轴多边形组织，前者为 γ_2 、后者为 θ 相；但在同一地区的复型与萃取样品中却显示出上述二等轴组

织中另有很多细节。A 区等轴组织内有很多平行板条组织，就如钢中的板条马氏体束一样；C 区等轴组织有大量弥散、尺寸小于 10^{-9} mm^2 的 η_2 相与 θ 相，从而表明 A、C 区等轴组织所显示的晶界并不是中间相晶界。如果注意到铜铝复合时，两种母材均曾经受变形，复合后有烧结这一工艺环节；联系紫铜的再结晶温度是 $200 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ ，99%Al 的再结晶温度是 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ，二者均远低于烧结工艺的 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ，可以设想，此时必然发生了再结晶过程。图 3 光镜下 A、C 区等轴组织所揭示的晶界则应分别是以铜、铝为基的固溶体的再结晶晶界。

(3) 烧结过程除发生再结晶外，尚有各种

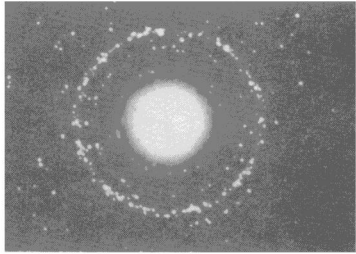


图 4 界面区萃取物的电子衍射花样，经鉴定主要是 η_2 ，次为 θ ，
烧结工艺 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ， 100 h

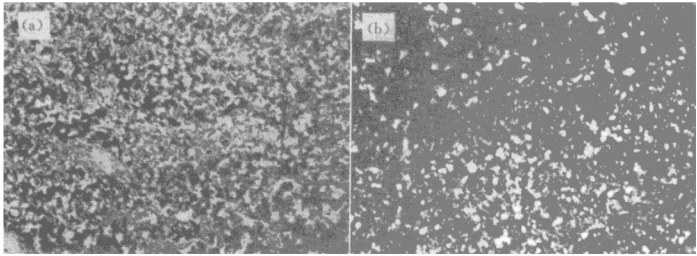


图 5 萃取 η_2 相的 TEM 显微照片， 18 KX
(a) 明场像，(b) 暗场像；电子衍射花样见图 4

中间相的生成与长大，此一过程也将受到再结晶的影响。金属在经受大变形量冷加工后将因晶粒取向发生转动而出现择优取向，而具有形变组织的金属其再结晶晶粒也将保留方向性，

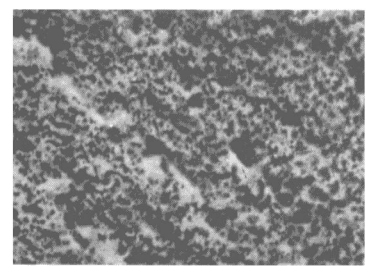


图 6 η_2 相类似呈方向性分布烧结
工艺 450 °C、100 h、18 KX

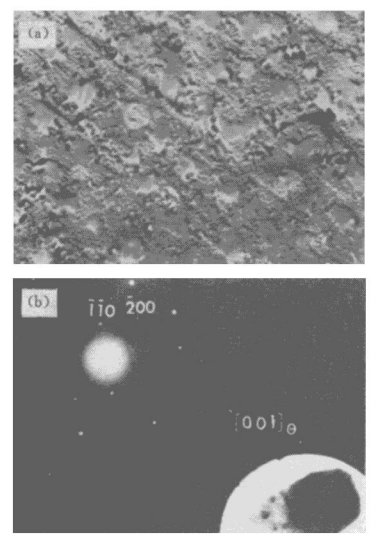


图 7 θ 相颗粒状形貌
(a) θ 相的形貌，分布呈取向性，18 KX；
(b) 萃取物的电子衍射花样，标定为 $[001]_{\theta}$

如中间相的生成与母相间有一定的规律，那中间相的分布也将受到再结晶的影响，表现出有组织的趋向。 γ_2 相的形貌分布(图 9)， η_2 相的电子衍射花样斑点展宽成弧，在 $(110)^* [172]^*$ 方向呈现异常高的强度(图 10)均是它们呈现组织的明证。按 ASTM X 线粉末衍射卡片资料， η_2 化合物(CuAl)点阵是为单斜晶系，经换算其组织正点阵是为 $(100)[071]$ 。样品在经历 450 °C、100 h 退火烧结后，除了在砂布砂纸上研磨外未有任何受力行为，唯图 9 所显示的台阶形 γ_2 ，既表明它具有一定的方向性也与滑移似相似，对其认识与机制有待进一步研究。

4 结论

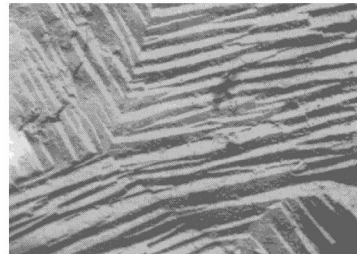


图 8 γ_2 相呈等轴多边形，
内有许多平行板条。7.9 KX

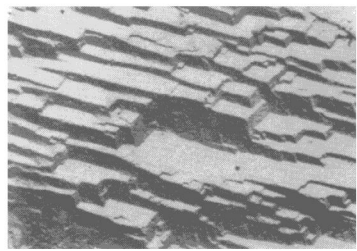


图 9 呈现定向台阶分布的 η_2 相，9 KX

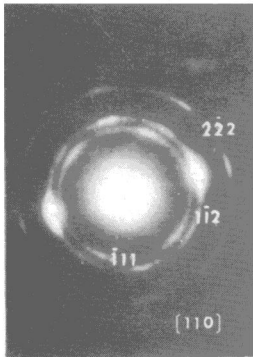


图 10 η_2 相的电子衍射花样，呈现斑点
展宽成弧，强度集中的结构特征

(1) 铜铝双金属界面扩散层中存在 γ_2 、 δ 、

ζ_2 、 η_2 和 θ 等五种中间相。

(2) 中间相的生成与长大需要靠原子的长程扩散，尺寸通常较小，依 γ_2 、 δ 、 ζ_2 、 η_2 、 θ 为序分别为 10^{-4} 、 10^{-5} 、 10^{-5} 、 10^{-9} 和 10^{-7} mm^3 数量级。

(3) 中间相的分布具织构趋向。CuAl (η_2) 相的可能织构为 $(100)[0\bar{1}1]$ 。

参考文献

- 1 Yasuhiro F, Katsuya W. Trans JIM, 1971, 12: 147.
- 2 李 星. 室温固相轧制复合机理几个问题的研究, 北京科技大学硕士学位论文, 1988.
- 3 洛阳铜加工厂编. 铜及铜合金金相图谱. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- 4 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 339.

DIFFUSION LAYER MORPHOLOGY OF SOLID STATE ROLLED COPPER-ALUMINUM COMPOSITE

Gu Wengui

Shanghai Key Laboratory of Metallic Function Materials,
Shanghai Iron and Steel Research Institute, Shanghai 200940

ABSTRACT The microstructure of diffusion layer was investigated after cold-rolling bonding and sintering for the copper-aluminum strips by metalloscope, XRD, TEM, EPM, etc. It is confirmed that there are five intermediate phases, γ_2 , δ , ζ_2 , η_2 , and θ . The size of these intermediate phases are relatively small and respectively at the quantity grade of 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-5} , 10^{-9} and 10^{-7} mm^2 . The morphology of γ_2 , δ , ζ_2 is like-polygonal lump, but the size of γ_2 is the largest and ζ_2 is the smallest among the three phases, also there are a lot of parallel laths in the γ_2 . The form of θ phase is similar to ovoid and that of η_2 phase is dispersive grain. Some evidences show that the distribution of some of the intermediate phases appeared as tendency to texture. It is possible that the texture of η_2 phase is $(100)[011]$.

Key words composite of pure aluminum copper metals bimetal interface morphology microstructure

(编辑 朱忠国)