

# 铜/铝异步轧制复合带的界面反应与强化机制

常东旭, 王 平, 赵莹莹

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 采用同步和异步轧制复合工艺制备铜/铝复合带, 研究退火过程中的界面反应和异步轧制工艺的强化机制. 利用扫描电镜观察界面微观组织和拉伸断口形貌, 通过线扫描和电子探针分析界面元素分布, 采用 XRD 进行界面物相分析, 通过剥离和拉伸实验研究复合带的力学性能. 结果表明, 经 400 ℃ 保温 1 h 后界面形成具有三个亚层的扩散层组织, 各亚层内元素含量存在突变; 铝剥离表面检测到大量铜元素, 化合物相包括  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{CuAl}$  和  $\text{Cu}_4\text{Al}$ , 而铜剥离表面只检测到  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  和  $\text{Cu}_4\text{Al}$ ; 异步轧制工艺可以提高界面结合强度和复合带的拉伸性能, 使界面层在拉伸断裂后破坏程度降低.

**关 键 词:** 铜/铝复合带; 异步轧制; 退火; 界面; 金属间化合物

中图分类号: TB 331

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)11-1574-06

## Interfacial Reaction and Strengthening Mechanism of Cu/Al Composite Strip Produced by Asymmetrical Rolling

CHANG Dong-xu, WANG Ping, ZHAO Ying-ying

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: WANG Ping, E-mail: wping@epm.neu.edu.cn)

**Abstract:** The symmetrical and asymmetrical rolling process was used to produce Cu/Al composite strip. Interfacial reaction during annealing and strengthening mechanism after asymmetrical rolling were investigated. The interfacial microstructure and fracture morphology of tensile test were obtained by scanning electrical microscope. The distribution of interfacial elements was analyzed by line scanning and electron microprobe analysis. The interfacial phases were analyzed by XRD. The peeling and tensile tests were carried out to study mechanical properties of the composite strips. The results indicate that the diffusion layer with three sublayers forms after annealed at 400 ℃ for 1 h. There is a sudden change of element content in each sublayer. A large amount of copper and the  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{CuAl}$  and  $\text{Cu}_4\text{Al}$  phases are detected on the Al peeled surface, while only the  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  and  $\text{Cu}_4\text{Al}$  phases are detected on the Cu peeled one. Therefore, the asymmetrical rolling bonding can improve the interfacial strength and tensile property of the composite strip and reduce the damage of interfacial interlayer from the failure.

**Key words:** Cu/Al composite strip; asymmetrical rolling; annealing; interface; intermetallic compound

随着科学技术的不断发展, 常规的单质材料难以全面满足现代工业的发展需求, 因此将两种或多种组元有机结合起来复合材料具有广阔的研究和应用前景<sup>[1-2]</sup>. 铜/铝复合板带是一种常用的层状复合材料, 兼顾铜良好的导电、导热性能, 美观的外形, 以及铝的质轻、耐腐蚀、价格低廉等

优势, 可应用于电力、电子等诸多行业<sup>[3-5]</sup>. 目前, 已有多种方法用于制备层状复合板材, 包括爆炸焊接、扩散焊接、挤压复合和轧制复合等, 其中轧制复合法因具有生产效率高、可加工范围广等特点, 更适于生产铜/铝复合板带. 然而, 该方法一直存在能源消耗大、变形过程不稳定等缺陷, 因此其

工艺过程亟待改进<sup>[6-8]</sup>. 相关研究表明,异步轧制复合工艺可以有效地降低轧制力、节约能源,并能为结合表面带来剧烈的剪切变形,促进室温下异种金属间的机械啮合,改善轧后板形<sup>[9]</sup>. 但是,关于异步轧制工艺对复合界面的强化机制,还需进一步探索.

异步轧制复合法通常采用单道次、大变形量的工艺过程,导致轧件累积严重的加工硬化,因此需要进行退火处理来改善复合材料的综合性能<sup>[10]</sup>. 另外,退火处理还会促进界面热扩散现象,使复合界面从物理结合过渡到冶金结合,并产生多种金属间化合物<sup>[11]</sup>. 目前,已有诸多课题涉及到铜/铝复合界面过渡层的形成过程,但对于界面元素的反应过程以及化合物相种类和分布的相关研究尚不完善<sup>[12-13]</sup>.

本文采用异步轧制法制备铜/铝复合带,并与同步轧制工艺进行对比分析,讨论退火处理后界面的扩散行为、过渡层结构以及铜铝金属间化合物的生成和演变机理,研究铜/铝复合界面的反应过程和异步轧制强化机制,为铜/铝复合带的制备与应用提供理论和实验依据.

# 1 实验材料和实验方法

实验材料选用纯铝(L1060)和纯铜(T2)的平板,尺寸规格均为120 mm×20 mm×1 mm. 先将铝、铜板放入丙酮溶液中浸泡去除油污,然后用NaOH溶液去除表面氧化皮. 利用电子砂轮对表面进行机械打磨,并用无水乙醇洗净、烘干,以待复合. 轧制复合实验在φ90 mm×200 mm的四辊可逆式异步轧机上进行,分别采用同步轧制和轧辊转速比为1.3:1的异步轧制工艺,单道次轧制压下率为65%. 将轧制复合的试样置于箱式电阻炉中进行热处理,从消除大变形量冷加工带来的加工硬化和残余应力,设定退火制度为400℃保温1 h,然后空冷至室温.

利用线切割机将退火后的铜/铝复合带分别剪裁成10 mm×10 mm的小块用于组织观察和5 mm×50 mm的长条用于界面剥离实验. 利用SUPERSKAN SSX-550扫描电镜观察界面组织和拉伸断口形貌,并进行线扫描分析,利用JXA-8530F电子探针分析界面元素分布,利用SANSMT 5000材料实验机检测界面剥离强度和拉伸力学性能,拉伸速度为1 mm/min,拉伸试样制作参照GB/T 228—2002国家标准,标距尺寸为15 mm×10 mm.

# 2 结果与讨论

## 2.1 铜/铝复合带界面显微组织与扩散行为

图1是沿复合界面的垂直方向进行线扫描分析,获得的界面扩散层显微组织形貌和元素分布状态. 经400℃保温1 h的试样界面形成明显的过渡层组织,表现为三亚层结构,在扩散层上取5个点进行平均厚度的测量,获得铝侧亚层为2.96 μm,中间亚层为1.43 μm,铜侧亚层为2.35 μm. 图1中的扫描照片属于背散射电子成像,其颜色衬度的差别反映了界面显微组织的成分特征,因此各亚层内元素比例和析出相的种类有所不同. 从界面线扫描结果可以看出,在铝侧扩散亚层中能够检测到铜元素,铜侧扩散亚层内也同样存在铝元素,说明退火时铜、铝元素发生了互扩散,形成了具有不同元素比例的铜铝固溶区.

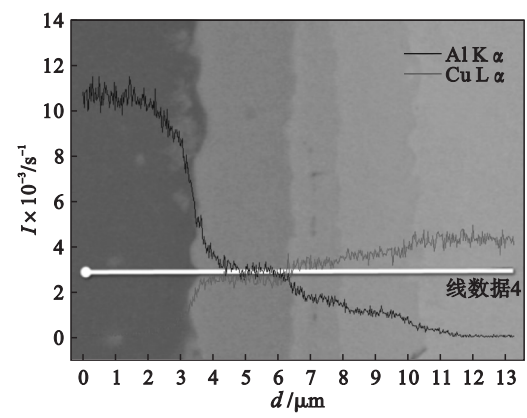


图1 铜/铝复合带界面扩散层线扫描分析  
Fig. 1 Line scanning analysis of interfacial diffusion layer of Cu/Al composite strip

值得注意的是,线扫描曲线并不是完全遵循线性变化,而是在经过扩散亚层的边界时,会发生元素含量的突变,特别是在铝侧亚层内表现为几乎水平的状态. 在退火过程中,强大的扩散驱动力使界面附近的金属原子被激活,发生大范围的自由迁移—靠近金属原子—越过界面迁移进入对面金属基体内部,但扩散驱动力会随着迁移距离的增加而减弱,当大量金属原子达到其扩散的极限距离时,就会在对面金属基体内形成固溶区,即观察到的过渡层组织. 随着保温时间的延长,越来越多的金属原子扩散到固溶区内,当达到其最大固溶度时,便会有新相析出,即铜铝金属间化合物 $Cu_xAl_y$ ,而参与生成化合物的金属原子便会停留在固溶区内,不会继续向更远距离迁移. 随着铜铝金属间化合物数量的不断增加,扩散亚层内元素

的含量就会发生突变,并且元素的比例会越来越趋近于化合物内铜、铝原子的数量比,使线扫描曲线出现局部平台.此外,这种平台状态在铝侧亚层内表现得更为明显,并且铝侧亚层的厚度比铜侧厚约 19%,这可能是由于铜向铝基体扩散所需的激活能相对较低,在退火过程中优先发生迁移,扩散距离也更大.并且,不同扩散亚层内铜、铝元素的含量比例差异较大,形成的化合物种类不同,这也会影响界面元素的分布状态.

2.2 铜/铝复合带界面物相分析

对复合带的界面剥离表面进行电子探针分析,结果如图 2 所示,颜色越亮代表铜元素的含量越高,越暗代表铝元素的含量越高.可以发现,在

双金属的剥离表面上铜元素的含量均较高,铝剥离表面上覆盖着大量富含铜元素的块状组织,而铜剥离表面只在少量长条组织的位置检测到较高的铝含量.随着界面热扩散的进行,铜铝固溶体内生成脆性金属间化合物,而由于不同扩散亚层内化合物的种类有差别,导致各扩散亚层之间以及与金属基体的结合强度有所不同,在进行界面剥离实验时,结合强度较低的位置更容易被破坏、撕裂.铝剥离表面被大量铜含量较高的组织覆盖,而留在铜剥离表面的铝元素较少,说明在剥离过程中界面层的断裂方式主要是铜侧扩散亚层与铜基体的分离,因此会有大量富铜组织覆盖在铝剥离表面上.

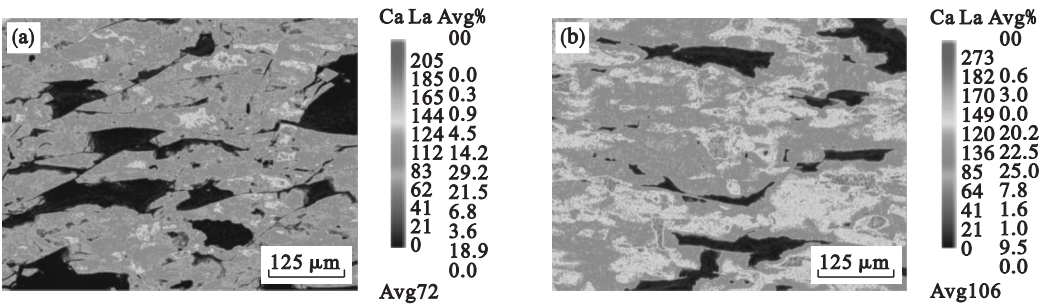


图 2 铜/铝复合带剥离表面电子探针分析  
Fig. 2 Electronic probe measurement of peeled surfaces of Cu/Al composite strip  
(a)—Al 表面; (b)—Cu 表面.

为进一步研究界面扩散层的组织和成分,需要确定铜铝金属间化合物的种类,对铜、铝剥离表面进行 XRD 检测,结果如图 3 所示.可以发现,在铝表面上可以检测到的化合物包括  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{CuAl}$  和  $\text{Cu}_4\text{Al}$ , 而铜表面只检测到  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  和  $\text{Cu}_4\text{Al}$  两种化合物. 根据相关研究可知,金属间化合物的形成种类不仅与生成自由能有关,还受到环境中元素含量比例的影响.因此,铝侧更倾向于生成富铝的化合物,如  $\text{CuAl}_2$ ; 而铜侧则生成富铜的化合物,如  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  和  $\text{Cu}_4\text{Al}$ . 由于铜原子在铝基体中的扩散速率更大,铝侧界面会更快达到金属间化合物生成的浓度条件,所以  $\text{CuAl}_2$  相最先生成,其数量也比其他化合物相更多,这是导致图 1 中线扫描曲线在铝侧亚层内接近水平状态的主要原因.在这 4 种化合物中,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  相的生成自由能最低,但由于铝原子向铜基体扩散的速率较小,导致其生成却相对滞后.

由于扩散距离越远所需的扩散激活能就越大,因此更多的金属原子主要在靠近界面处聚集,大量的化合物相也从界面处开始形核、长大,随着扩散过程的持续,界面两侧紧邻的  $\text{CuAl}_2$  相和  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  相会继续发生反应,生成等原子数比的

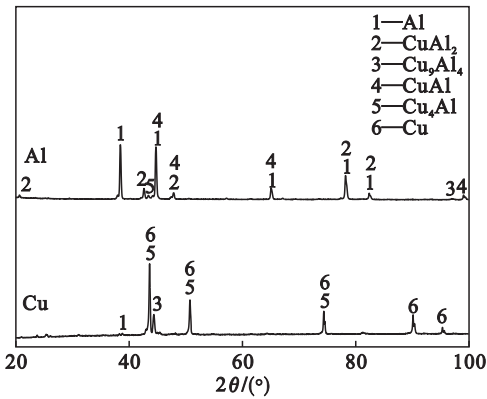


图 3 铜/铝复合带剥离表面 XRD 物相分析  
Fig. 3 XRD analysis of the peeled surfaces of Cu/Al composite strip

$\text{CuAl}$  相.  $\text{Cu}_4\text{Al}$  相也属于富铜化合物,并且铜元素的占比更大,因此需在靠近铜基体的位置生成,也可能是由界面处聚集的  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  相与  $\text{Cu}$  原子反应生成.综上所述,获得铜铝金属间化合物的分布状态示意图,如图 4 所示.此外,在铜剥离面上检测到的化合物只有  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  相和  $\text{Cu}_4\text{Al}$  相,而在铝剥离面上可以检测到全部以上 4 种化合物,包括中间亚层的  $\text{CuAl}$  相以及富铜化合物,这也进一步证明剥离实验中界面层的断裂发生在铜侧亚



层,并且最可能是  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  相与  $\text{Cu}_4\text{Al}$  相的边界处.

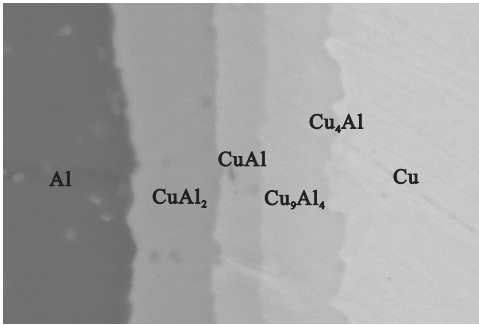


图 4 铜/铝复合带界面层金属间化合物的分布  
Fig. 4 Distributions of intermetallic compounds in interfacial interlayers of Cu/Al composite strip

2.3 铜/铝复合带界面剥离强度

为检测界面结合效果,并对比同步和异步轧制工艺对界面结合的影响,进行界面剥离实验,获得剥离曲线和平均剥离强度,如图 5 所示.可以发现,异步轧制试样的剥离曲线大部分位于同步轧制试样之上,平均剥离强度为 5.23 N/mm,比同步轧制的试样高 12.0%. 同步轧制试样剥离曲线的波动更大,并且在剥离距离达到 2 mm 的位置附近有明显的突然下滑,之后又呈现出剧烈波动的状态,而异步轧制试样的剥离曲线变化相对平稳.

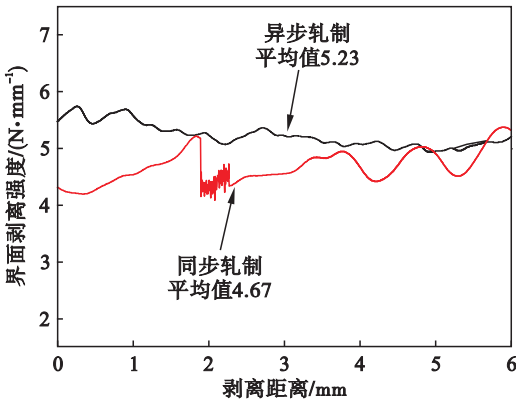


图 5 铜/铝复合带界面剥离曲线  
Fig. 5 Interfacial peeling curves of Cu/Al composite strip

轧制复合界面结合机理<sup>[14]</sup>是,金属基体在轧制压力的作用下产生水平方向的塑性延伸,使金属表面硬化层破裂,内部新鲜金属通过裂口挤出并形成连接,实现复合.在异步轧制过程中,两轧辊存在线速度差,这就使轧件上下表面的前、后滑状态不一致,中性面位置偏移,导致变形区内出现一段与摩擦应力方向相反的区域,即搓轧区.搓轧效果会带来剧烈的剪切变形,促进金属基体的水

平塑性流动和表面硬化层的破裂,暴露出更多的新鲜表面,从而强化界面结合.同步轧制的试样界面破裂程度较低,金属表面存在大量未能实现良好机械啮合的区域,结合强度过低,导致剥离曲线波动剧烈.

2.4 铜/铝复合带拉伸性能

表 1 为同步与异步轧制铜/铝复合带拉伸性能检测结果,图 6 为对应的工程应力-应变曲线.可以发现,异步轧制工艺对复合带的抗拉强度仅有 2.0% 的小幅度提升,而对断裂延伸率的提升达到 10.4%.异步轧制带来更剧烈的剪切变形,更易形成细晶组织以强化金属基体.此外,异步轧制试样的界面结合更紧密,机械啮合程度更高,促进了退火过程中的热扩散行为,使界面过渡层中形成大量固溶体组织,起到固溶强化作用,提高复合带的强度.

表 1 铜/铝复合带拉伸性能		
Table 1 Tensile properties of Cu/Al composite strip		
轧制工艺	抗拉强度 MPa	断裂延伸率 %
同步轧制	142.4	21.2
异步轧制	145.3	23.4

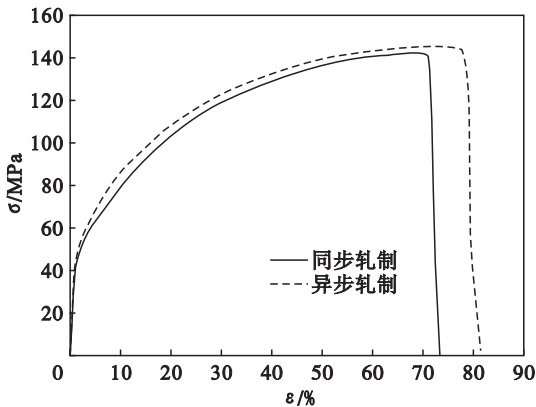


图 6 铜/铝复合带工程应力-应变曲线  
Fig. 6 Engineering stress-strain curves of Cu/Al composite strip

图 7 是复合带拉伸断裂后,靠近断口处的界面形貌.同步轧制的试样断口处界面的开裂程度更大,并且界面层组织明显碎裂;异步轧制的试样界面整体结构破坏较小,但在一些位置出现界面层的横向断裂.铜/铝复合带界面层主要由铜铝固溶组织和多种金属间化合物组成,其塑性显著低于金属基体.在拉伸变形过程中,随着金属基体的塑性延伸,相对较脆的界面层会首先发生断裂.另外,由于异种金属的力学性能存在差异,拉伸变形过程难以同步,使界面两侧承受方向相反的剪切应力,而同步轧制的试样界面结合强度较低,在剪

切应力的作用下更容易被破坏,表现出碎块状态.异步轧制的试样界面层与金属基体的结合更紧密,在拉伸变形时未沿剪切方向发生整体开裂,而是产生横向裂纹,观察其形貌特征还能发现,裂纹的形成是从铝侧延伸至铜侧,这可能是由于 $\text{CuAl}_2$  相的抗拉强度比  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  相低造成的<sup>[15]</sup>. 在

拉伸变形过程中,界面层内产生的裂纹一旦延伸进入金属基体,就会引起应力集中,导致材料在达到其最大延伸率之前便发生断裂. 异步轧制工艺能够强化界面结合,有效抑制界面层裂纹的产生,从而提高复合带整体的延伸率.

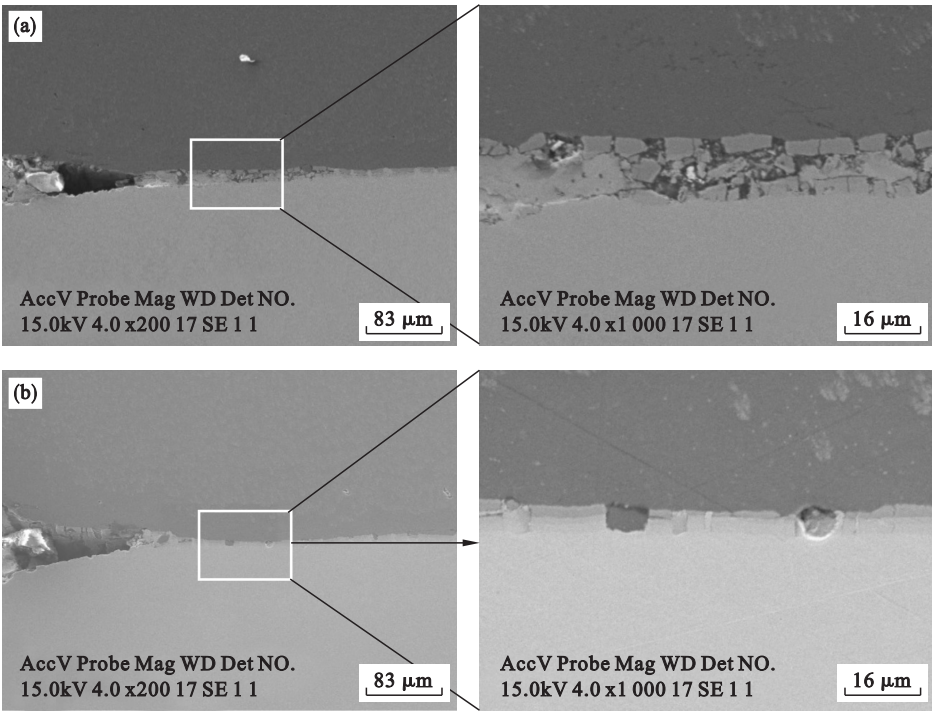


图 7 铜/铝复合带拉伸断裂后的界面形貌  
Fig. 7 Interfacial failure morphology of Cu/Al composite strip in tensile test  
(a)—同步轧制; (b)—异步轧制.

3 结 论

- 1) 铜/铝复合带在 400 ℃ 保温 1 h 后界面处形成总厚度约 7.1 μm 的扩散层组织,包括三个亚层,元素分布在各亚层内存在突变趋势.
- 2) 铝剥离表面覆盖大量铜含量较高的块状组织,可以检测到  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$ ,  $\text{CuAl}$  和  $\text{Cu}_4\text{Al}$  相,而铜剥离表面的铝元素较少,只能检测到  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  和  $\text{Cu}_4\text{Al}$  相.
- 3) 同步轧制试样的剥离曲线波动更剧烈,异步轧制试样的平均剥离强度更高,达到 5.23 N/mm.
- 4) 异步轧制工艺可以改善铜/铝复合带的拉伸性能,抑制了拉伸断裂后界面层的整体破坏,但存在局部的横向裂纹.

参考文献:

[ 1 ] Shabani A, Toroghinejad M R, Shafyei A. Effect of post-

rolling annealing treatment and thickness of nickel coating on the bond strength of Al-Cu strips in cold roll bonding process [ J ]. *Materials and Design*, 2012, 40: 212 – 220.

[ 2 ] Li X B, Yang Y, Xu Y S, et al. Deformation behavior and crack propagation on interface of Al/Cu laminated composites in uniaxial tensile test [ J ]. *Rare Metals*, 2018 ( 5 ): 1 – 8.

[ 3 ] Chaudhari G P, Acoff V. Cold roll bonding of multi-layered bi-metal laminate composites [ J ]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69( 10 ): 1667 – 1675.

[ 4 ] Zhang J Y, Zeng X Y, Han Y Q, et al. Formation mechanism of interface in copper cladding aluminum composites fabricated by core-filling continuous casting [ J ]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24( 11 ): 2755 – 2761.

[ 5 ] Sheng L, Yang F, Xi T, et al. Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling [ J ]. *Composites Part B: Engineering*, 2011, 42( 6 ): 1468 – 1473.

[ 6 ] Peng X, Wuhner R, Heness G, et al. On the interface development and fracture behaviour of roll bonded copper/aluminium metal laminates [ J ]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34( 9 ): 2029 – 2038.

[ 7 ] Liu X H. Copper cladding aluminum composite materials with rectangle section fabricated by horizontal core-filling continuous casting [ J ]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22( 9 ): 2500 – 2507.

( 下转第 1583 页 )