

铝铜微叠层复合材料制备和组织性能研究

姜营玺, 景栋, 张华炜, 周秉文, 孟令刚, 张丹宁, 张兴国*

(大连理工大学 材料科学与工程学院 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 通过真空热压法制备出铝铜金属间化合物微叠层复合材料, 研究了保温时间、热压温度等工艺参数对成形过程的影响. 采用 SEM 对结合界面进行显微形貌观察, 利用 EPMA 表征界面处元素分布, 确定出扩散层的数量和种类; 通过显微硬度测试分析结合界面处的硬度分布. 另外, 分析了不同工艺条件下铝铜微叠层复合材料的导电率和导热系数. 结果表明: 随热压温度升高, 铝铜微叠层复合材料结合界面处扩散层析出相种类逐渐变多、厚度逐渐增加, 同时导致复合材料导电率呈现出先升后降, 而导热系数则保持单调下降的态势. 显微硬度的测试结果呈现由 Cu 层和 Al 层向扩散层急剧增大的规律, 且在扩散层中部硬度达到最大值. 最终确定热压温度 570 °C、保温时间 4 h 为较优的制备工艺, 获得的铝铜微叠层复合材料导电率为 55.75% (IACS), 导热系数为 258.3 W/(m·K).

关键词: 铝铜微叠层复合材料; 真空热压; 显微组织; 显微硬度; 导电率; 导热系数

中图分类号: TG306

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb202101006

0 引言

微叠层复合材料具有多层层状结构, 其结构设计思想是通过将多种性能互补层以交替方式循环堆叠, 从而达到改善整体材料的综合力学性能或物理化学性能的目的. 金属间化合物微叠层复合材料是依据贝壳的结构, 将强度硬度较高的金属间化合物层与韧性很好的残余金属层循环堆叠, 从而使材料具有较高强度和硬度的同时, 又保留良好的韧性^[1].

目前, 国内外已研究了许多复层材料体系, 如 Ti/Al^[2-4]、Al/Fe^[5-6]、Cu/Al^[7]、Ni/Al^[8] 和 Al/Mg^[9-11], 而采用热压法制备铝铜微叠层复合材料鲜有报道. 铝铜微叠层复合材料不仅具有铜材优异的导电、导热性能, 同时继承了铝材轻质、耐蚀、美观和经济等优点. 由于其优良的物理性能, 铝铜微叠层复合材料多被研究开发来作为一种功能材料而非结构材料. 目前铝铜微叠层复合材料多应用于铝铜复合线材、铝铜复合板带和铝铜复合接头. 高铁要提高列车的运行速度, 就必须加大接触

线的悬挂张力, 减小接触线的线密度, 具有高抗拉强度的材料能够满足这一要求. 由于接触线为高速列车传输所需的电能, 要求接触线的导电性良好, 尽量减少传输过程中的电能损耗. 因此, 强度和导电率、导热系数是衡量接触线材料性能的重要指标.

本文综合利用 Al 合金密度低、比强度和比刚度, 及 Cu 合金优良的导电、导热性能, 通过材料的优化选择及界面设计和界面相控制, 发挥层间距小和多界面强韧化效应, 制备具有高强度、高导电性及高导热性的铝铜微叠层复合材料.

1 实验方法

本文采用真空热压法制备铝铜微叠层复合材料. 使用厚度 0.5 mm 的商业 T1 纯铜板和厚度 0.5 mm 的 1060 纯铝板作为原始箔材, 设计出铝铜微叠层复合材料进行热压成形实验. 金属箔材成分如表 1 所示.

收稿日期: 2020-05-06; 修回日期: 2020-11-30.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51971049); 国家重点研发计划变革性技术关键科学问题项目(2018YFA0702903).

作者简介: 姜营玺(1994-), 男, 硕士生, E-mail: jyxjob@foxmail.com; 张兴国*(1960-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: zxgwj@dlut.edu.cn.

表 1 原始金属的化学成分

Tab. 1 Chemical composition of primary metals

材料	质量分数/%
T1	Cu+Ag:99.95,P:0.001,Bi:0.001,Sb:0.002, As:0.002,Fe:0.005,Ni:0.002,Pb:0.003,Sn:0.002, S:0.005,Zn:0.005,O:0.02
1060	Al:99.60,Fe:0.35,Si:0.25,Mg:0.03, Mn:0.03,Zn:0.05,Cu:0.05,V:0.03,Ti:0.03

实验过程中先进行样品表面预处理,即将金属箔裁剪成预定尺寸,将表面打磨、清水洗涤,然后进行酒精超声清洗,表面烘干. 铝铜微叠层复合材料制备工艺如图 1 所示,热压过程的外加压强保持稳定,在升温阶段通过石墨棒传递作用施加在样品上的压强为 15 MPa,保温阶段由于石墨膨胀,样品所受压强增至 20 MPa,热压温度分别为 530、550、570、580 °C,热压时间为 4 h. 对不同热压温度下制备出的铝铜微叠层复合材料样品进行导电和导热性能测试,从而确定一种较优的铝铜微叠层复合材料的热压工艺.

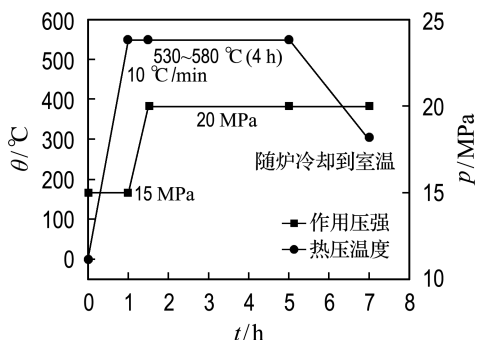


图 1 铝铜微叠层复合材料热压烧结工艺

Fig. 1 Hot pressing sintering process of Al-Cu micro-laminated composite

利用 EPMA 对原始金属层之间的扩散层微观组织及相组成进行分析,并利用显微维氏硬度计测量垂直于界面方向的显微硬度分布.

2 结果及分析

2.1 热压温度对扩散层的影响

对热压烧结制备出的微叠层复合材料利用线切割切取中间部分,通过磨制、抛光制备出金相样品,随后利用 EPMA 对样品进行显微观察及定量分析.

图 2 显示了不同热压温度的样品在 40 和 850 (400)放大倍数下的显微结构形貌. 由图可见,随着热压温度的升高,微叠层复合材料的结合界面愈加明显,金属间化合物由“块”变为“层”,且其厚度逐渐增长,同时扩散层的种类也有所增多. 如图 2(a)所示,当热压温度为 530 °C 时无法观察到明显扩散层,而放大到 400 倍时(图 2(b))可以观察到结合界面处有少量金属间化合物生成,且其形状类似半椭圆,上下两种化合物组合成一个长而窄的椭圆. 同时,可以明显看出结合界面的更多部位并没有化合物生成,而仅仅是两层金属原材料的贴合,说明此温度下两种材料未能形成良好的结合界面. 当热压温度升高到 550 °C 时,如图 2(c)、(d)所示,40 倍下依稀可以看到扩散层的存在,而 850 倍时则能够明显观察到由 3 层不同的扩散层构成的结合界面,同时新形成的扩散层较为薄弱. 根据铜铝二元合金相图可知,新的扩散层产生是因为热压温度升高,原子扩散能力增强,使得铜铝原子扩散加剧形成了其他金属间化合物. 而 570 °C 和 580 °C 热压时,扩散层的厚度继续增大,并且扩散层也增加为 4 层. 在 40 倍下可以较为清晰地看到狭长的扩散层,850 倍下则能明显观察到不同扩散层的厚度与形貌. 与 570 °C 相比,580 °C 制备出的样品扩散层的种类相同,但是厚度有明显增加.

值得注意的是,580 °C 的热压样品扩散层中不同程度产生了呈弥散分布的条状裂纹,裂纹方向一致且均垂直于扩散层,如图 2(g)所示. 另外,由图 2(h)可见,在靠近铝侧(右侧)的第 2 个扩散层中产生很多孔洞,然而在其他温度的样品中并未发现这种现象,这些弥散孔洞的存在会严重影响该样品的导电和导热性能.

为了确定扩散层的成分,利用 EPMA 点扫描与线扫描功能对不同温度热压样品的不同扩散层进行了测试. 图 3 和表 2 为点扫描的结果,根据原子分数的不同可以确定出不同热压样品扩散层的数目和种类. 数据显示,530 °C 的样品有两种扩散层;550 °C 的样品有 3 种扩散层;570 °C 和 580 °C 的样品扩散层则为 4 种,这与前述显微形貌观察的结果一致. 通过铜铝原子比以及查阅铜铝化合物文献,可以确定 530 °C 的样品扩散层是 CuAl_2 .

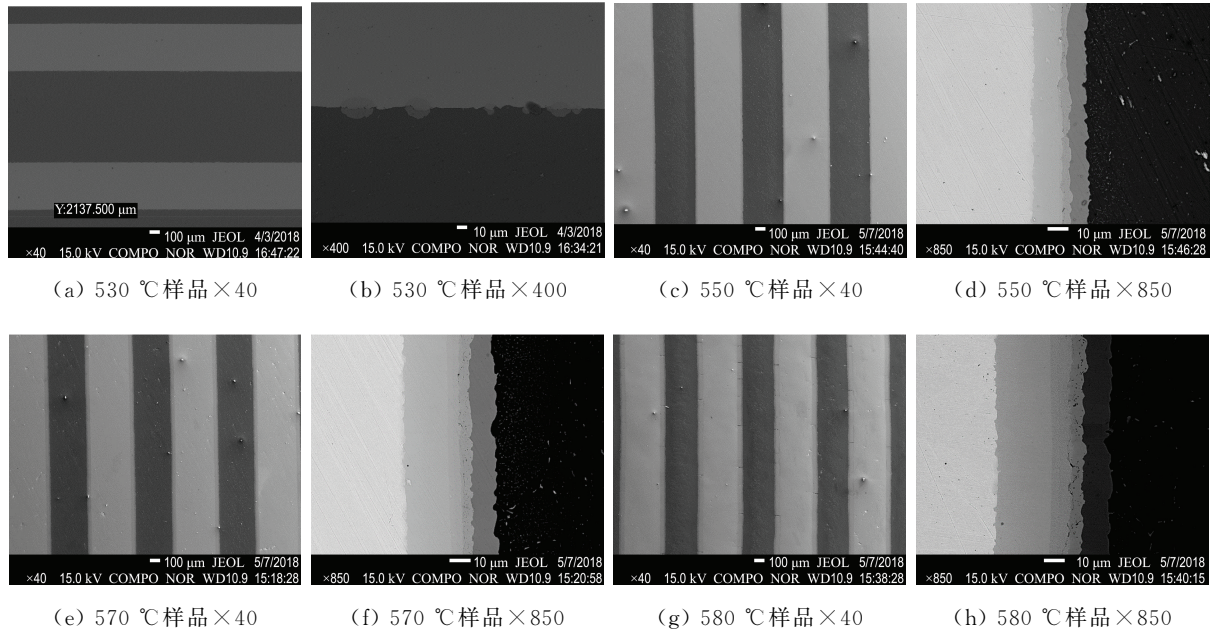


图 2 不同热压温度样品的背散射和二次电子图

Fig. 2 Backscattering and secondary electron diagram of samples with different hot pressing temperatures

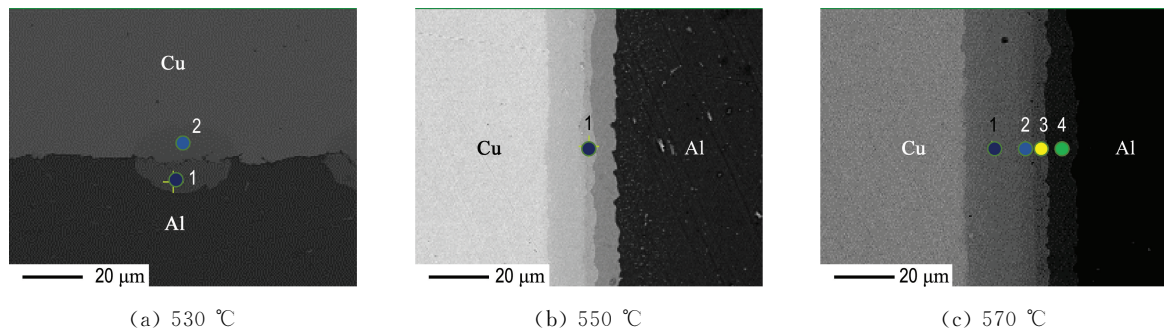


图 3 EPMA 定点分析区域示意

Fig. 3 Schematic diagram of EPMA fixed-point analysis area

表 2 EPMA 定点分析结果

Tab. 2 EPMA fixed-point analysis results

热压 温度/℃	检测点	原子分数/%		铜铝 原子比	中间相
		Al	Cu		
530	1	67.385 2	32.614 8	1 : 2	CuAl ₂
	2	30.769 2	68.230 8	9 : 4	Cu ₉ Al ₄
550	1	49.662 2	50.337 8	1 : 1	CuAl
570	1	37.373 8	62.626 2	9 : 4	Cu ₉ Al ₄
	2	42.456 6	57.543 4	3 : 2	Cu ₃ Al ₂
	3	50.157 2	49.842 8	1 : 1	CuAl
	4	67.740 2	32.259 8	1 : 2	CuAl ₂

和 Cu₉Al₄；550 °C 的样品扩散层为 CuAl₂、Cu₉Al₄ 和 CuAl；而 570 °C 的样品扩散层则由 CuAl₂、Cu₉Al₄、CuAl 和 Cu₃Al₂ 组成。由此可以确定中

间相的生长规律：较低温度下原子扩散相对缓慢，经过一段时间后分别在铜侧形成 Cu₉Al₄ 而在铝侧形成 CuAl₂；随着温度升高，原子获得更多的能量，互扩散系数增大，CuAl 在 CuAl₂ 和 Cu₉Al₄ 中间区域生成；温度进一步提升，原子扩散更为剧烈，又生成 Cu₃Al₂ 新相。分析认为 CuAl₂ 和 Cu₉Al₄ 两相率先形成，CuAl 相次之，最后生成的是 Cu₃Al₂ 相。

图 4 给出了 570 °C 热压样品的 EPMA 线扫描结果。从图中可以看出结合界面处铜铝原子含量的变化趋势，定性判断出不同扩散层的厚度以及层与层的分界位置（如图 4(b) 中虚线所示）。对比点扫描结果可以看出 570 °C 时有 4 种中间相产生，但是线扫描 Al 原子曲线却只出现 3 个较为明

显的平台.这是因为不同原子的信号接收强度不同,Al 原子曲线的接收强度最大值与最小值的值差尚小于 700,而且新形成的 Cu_3Al_2 相厚度较薄,以至于在接收强度上与含量相差不大的 Cu_9Al_4 相难以区分.但是,Cu 原子曲线接收强度的值差高达 4 000,因此可以明显观察到 Cu_3Al_2 所对应的平台.

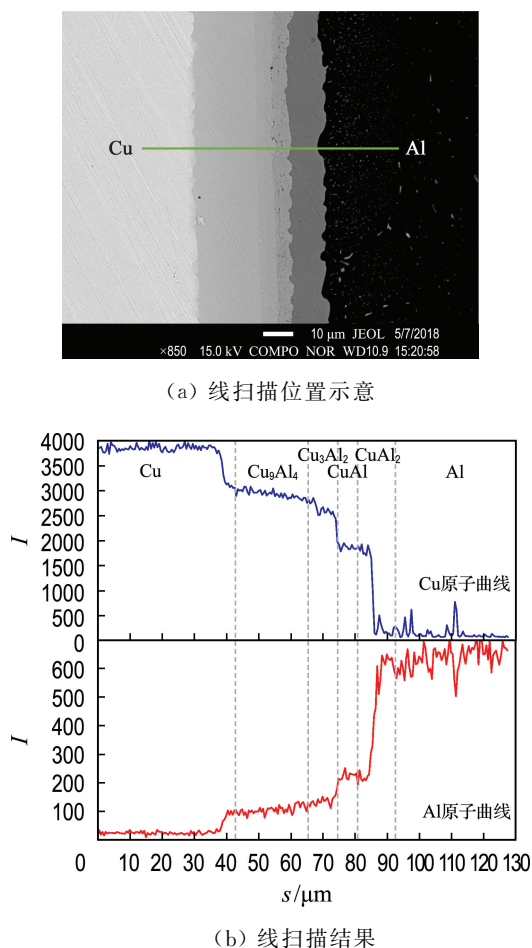


图 4 570 °C 热压样品的 EPMA 线扫描分析

Fig. 4 Analysis of EPMA line scan of 570 °C hot pressing sample

2.2 显微硬度分布

图 5(a)为金属间化合物层的显微硬度压痕图,图 5(b)是铝铜微叠层复合材料界面上的显微硬度分布.从硬度分布曲线可以看出,界面处的硬度分布大致呈现由 Cu 层和 Al 层向扩散层逐渐增大的趋势,且在扩散层中部 HV 硬度达到峰值 841.0.观察 Cu 层和 Al 层的边缘可以发现,越靠近扩散层的部位硬度值越高,而且这一现象在 Al 层边缘尤为明显.产生这一现象的原因是由于

Cu、Al 原子相互扩散,在形成中间相之前首先形成的是固溶体,固溶强化的作用使得 Cu、Al 层边缘硬度升高.另外,可以推断 Cu 原子对铝材的固溶强化作用要大于 Al 原子对铜材的作用.

由图 5 可以明显看出扩散层边缘硬度急剧增加,为此在扩散层与 Al 层的结合处测试硬度,如压痕 8 和 9 所示.根据图 5(a)可以发现压痕 8 和 9 的形状完整均匀,没有出现裂纹和破碎现象,这说明虽然在纯金属层和扩散层之间硬度变化急剧,但是并没有因此产生过大的应力集中引起结合边缘的分离,也间接表明该热压工艺制备的铝铜微叠层复合材料的界面结合良好.

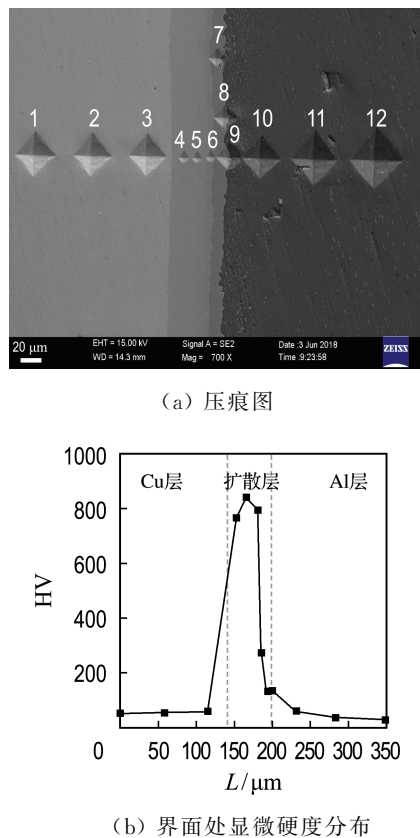


图 5 显微硬度测试结果

Fig. 5 Results of microhardness test

2.3 铝铜微叠层复合材料的导电和导热性能

样品的导电性采取国际退火铜标准的导电率作为导电性能参考依据;样品的导热性以 ISO 22007-2 为参考标准,采用 TPS 2500 型号的 Hot Disk 仪器测试样品在 25 °C 下的导热系数.

依据测试数据获得的扩散层厚度、导电率和热压温度的关系如图 6 所示.结果表明,4 个热压

温度下制备的微叠层复合材料的导电率均低于铜、铝原材料,这是因为金属间化合物存在的缘故.也就是说,金属间化合物虽然可以有效连接铜、铝原材料,构成良好的结合界面来协调铜、铝之间的受力及变形,但是由于其本身较差的导电率而严重掩盖了原材料导电性能的优势,最终表现为微叠层复合材料的导电率低于两种原材料.随温度升高扩散层单调增厚,样品的导电率在530~580℃温度区间出现峰值,即570℃下热压样品导电率最优.这说明对微叠层复合材料的导电性能而言并不是扩散层越厚越好,而是扩散层与铜、铝层的厚度有合理的匹配.在530~570℃温度区间,由于有CuAl等新中间相生成,而且这些中间相的导电率均高于Cu₉Al₄,是以削弱了Cu₉Al₄拉低整体材料导电率的影响,从而呈现出随着扩散层增厚微叠层复合材料导电率升高的趋势.而在570~580℃温度区间无新相生成,580℃热压样品中存在的裂纹与孔洞会对材料的导电率造成影响,因此这个温度区间材料的导电率不升反降.

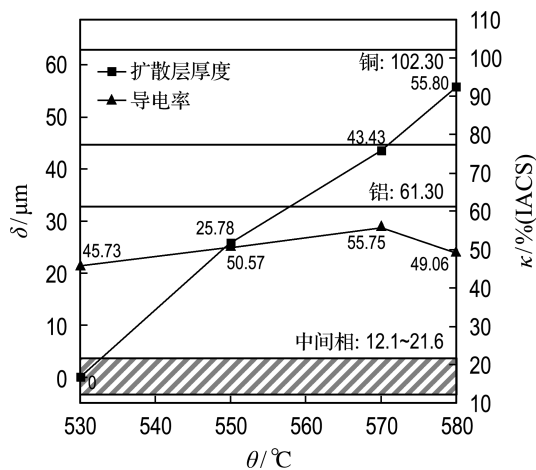


图6 扩散层厚度、导电率和热压温度的关系

Fig. 6 Relationship between diffusion layer thickness, electric conductivity and hot pressing temperature

为了更直观地分析扩散层厚度对样品导热系数的影响,将扩散层厚度、导热系数和热压温度等参数间的关系表示在图7中.图7表明随着热压温度升高扩散层逐渐增厚,然而微叠层复合材料的导热系数却单调下降.分析认为,金属间化合物的存在使得铜铝结合界面处形成一个复合较大的

热阻,严重影响了整个材料的热传导过程.鉴于扩散层增厚的同时其种类也逐渐增多而整体导热系数下降,因此可以推测后续生成的CuAl等中间相相较CuAl₂和Cu₉Al₄而言导热性能变差.

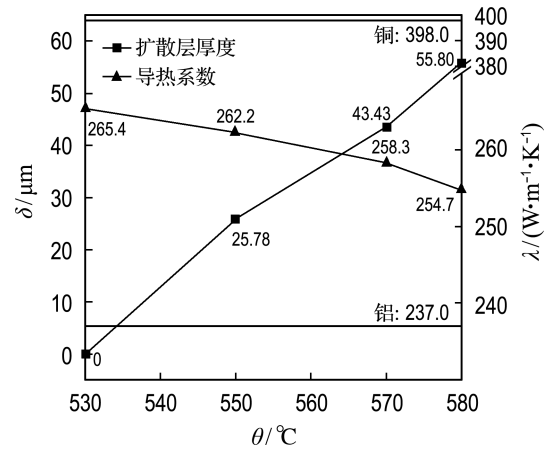


图7 扩散层厚度、导热系数和热压温度的关系

Fig. 7 Relationship between diffusion layer thickness, thermal conductivity and hot pressing temperature

为了更清晰地分析微叠层复合材料物理性能并确定最佳的制备工艺参数,将导电性能和导热性能整合为图8.由图可见,随着扩散层的厚度不断增加,样品的导电率和导热系数的变化趋势并不相同.鉴于导电率和导热系数并不在一个水平量级,不能简单通过数值大小来确定最佳制备参

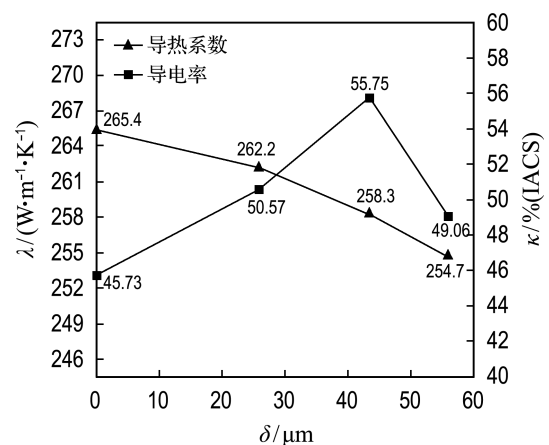


图8 导电率、导热系数和扩散层厚度的关系

Fig. 8 Relationship between electric conductivity, thermal conductivity and diffusion layer thickness

数. 因此, 定义所测数据最大值与最小值的值差除以最小值再乘以 100% 为所测数据的值差百分比, 利用值差百分比作为综合分析的一种参考.

由图 8 数据计算得到导电率和导热系数的值差百分比分别为 21.9% 和 4.2%, 随扩散层厚度增加样品导电率的值差百分比是导热系数的 5 倍, 即说明导电率随扩散层厚度的变化幅度更加剧烈. 同时考虑到样品导热系数相对保持恒定且优于纯铝, 因此可以采用侧重导电性能的选择方案来确定较为优良的热压工艺参数. 从图 8 可以明显看出扩散层为 43.43 μm 时样品的导电率最优, 并且此时样品的导热系数相较最佳值差距不大. 所以, 确定热压温度 570 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 4 h 为热压烧结制备铝铜微叠层复合材料的最佳工艺参数.

研究结果也表明, 通过单纯热压法制备的铝铜微叠层复合材料虽然具有较好的导热性能, 但是导电性均不如铝、铜原材料, 因此需要进一步优化材料设计和工艺参数, 以及采用轧制和热处理等方法改善金属间化合物的尺寸和界面形貌, 从而获得具有良好韧性和导电导热性能匹配的铝铜微叠层复合材料.

3 结 论

(1) 铝铜微叠层复合材料由高强高硬的金属间化合物和韧性金属层构成韧脆交错的叠层结构, 随着热压温度的升高, 结合界面处扩散层的种类逐渐变多、厚度逐渐增加.

(2) 高温下界面产生 4 种金属间化合物相, 且 CuAl_2 和 Cu_9Al_4 相最先形成, 随后反应生成 CuAl 相, 最后生成 Cu_3Al_2 相.

(3) 铝铜微叠层复合材料的导电率呈现出先升后降的变化趋势, 其中热压温度为 570 $^{\circ}\text{C}$ 时材料的导电率最优; 铝铜微叠层复合材料的导热系数呈现出单调下降的变化趋势, 其中热压温度为 530 $^{\circ}\text{C}$ 时材料的导热系数最佳.

(4) 通过综合考虑导电率和导热系数, 确定出热压温度 570 $^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 4 h 为热压烧结制备铝铜微叠层复合材料的最佳工艺参数.

参考文献:

[1] 魏守征, 李亚江. 微叠层复合材料的制备现状及连

接难点讨论 [J]. 航空制造技术, 2013, **439**(19): 93-97.

WEI Shouzheng, LI Yajiang. Preparation process and welding difficulty of micro laminate composites [J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2013, **439**(19): 93-97. (in Chinese)

[2] DU Yan, FAN Guohua, YU Tianbo, *et al.* Laminated Ti-Al composites: Processing, structure and strength [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, **673**: 572-580.

[3] ZHOU Peijun, GUO Chunhuan, WANG Enhao, *et al.* Interface tensile and fracture behavior of the Ti/ Al_3Ti metal-intermetallic laminate (MIL) composite under quasi-static and high strain rates [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, **665**: 66-75.

[4] 程玉洁, 果春焕, 周培俊, 等. 金属间化合物基层状复合材料 Ti/ Al_3Ti 制备技术及其研究进展 [J]. 中国材料进展, 2015, **34**(4): 317-325.

CHENG Yujie, GUO Chunhuan, ZHOU Peijun, *et al.* Synthesis techniques and research progress of the metal-intermetallic laminate composites Ti/ Al_3Ti [J]. *Materials China*, 2015, **34**(4): 317-325. (in Chinese)

[5] WANG Yu, VECCHIO K S. Microstructure evolution in a martensitic 430 stainless steel-Al metallic-intermetallic laminate (MIL) composite [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, **643**: 72-85.

[6] WANG Yu, VECCHIO K S. Microstructure evolution in Fe-based-aluminide metallic-intermetallic laminate (MIL) composites [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2016, **649**: 325-337.

[7] LI Xiaobing, ZU Guoyin, WANG Ping. Microstructural development and its effects on mechanical properties of Al/Cu laminated composite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, **25**(1): 36-45.

[8] 张 佼, 夏振海, 尹怡民, 等. Ni-Al 系金属/金属间化合物层状复合材料的扩散制备研究 [J]. 河北工业大学学报, 1999, **28**(5): 36-40.

ZHANG Jiao, XIA Zhenhai, YIN Yimin, *et al.* Research of Ni-Al system metal/intermetallic compounds layered composite diffusion growth [J].

- Journal of Hebei University of Technology**, 1999, **28**(5): 36-40. (in Chinese)
- [9] 王琛. Mg/Al 多层复合板阻尼行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- WANG Chen. Damping behavior of Mg/Al laminated sheets [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)
- [10] 杨婷慧. 铝镁叠层复合材料力学性能计算与轧制复合工艺 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- YANG Tinghui. Mechanical properties calculation and rolling process of Al-Mg laminated composites [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010. (in Chinese)
- [11] 杜大明, 李坊平, 马明亮. 铝镁层状复合材料的研究现状与展望 [J]. 热加工工艺, 2012, **41**(22): 147-150.
- DU Daming, LI Fangping, MA Mingliang. Research progress and prospect of Al-Mg layer composite [J]. **Hot Working Technology**, 2012, **41**(22): 147-150. (in Chinese)

Preparation, microstructure and properties study of Al-Cu micro-laminated composite

JIANG Yingxi, JING Dong, ZHANG Huawei, ZHOU Bingwen, MENG Linggang,
ZHANG Danning, ZHANG Xingguo*

(Liaoning Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology,
School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Al-Cu intermetallic compound micro-laminated composite is prepared by vacuum hot pressing method. The effects of holding time, hot pressing temperature and other process parameters of the forming process are studied. SEM is used to observe the micro morphology of the bonding interface, EPMA is used to characterize the distribution of elements at the interface, and the number and type of diffusion layer are determined. The hardness distribution at the bonding interface is analyzed by microhardness test. In addition, the electric conductivity and thermal conductivity of Al-Cu micro-laminated composite under different processing conditions are analyzed. The results show that with the increase of hot pressing temperature, the type and thickness of diffusion layer at the bonding interface of Al-Cu micro-laminated composite gradually increase, and the electric conductivity of the composite increases first and then decreases, while the thermal conductivity of the composite keeps a monotonous decline. The results of microhardness test show that the microhardness increases sharply from Cu layer and Al layer to diffusion layer, and the hardness reaches the maximum in the middle of diffusion layer. Finally, the optimal preparation process is determined as the hot pressing temperature of 570 °C and the holding time of 4 h, the electric conductivity of the Al-Cu micro-laminated composite is 55.75% (IACS) and the thermal conductivity is 258.3 W/(m · K).

Key words: Al-Cu micro-laminated composite; vacuum hot pressing; microstructure; microhardness; electric conductivity; thermal conductivity