

DOI: 10.3901/JME.2020.06.017

铝/铜电弧熔钎焊接头界面组织及演变研究*

黄健康^{1,2} 杨 涛¹ 于晓全² 王梓懿² 樊 丁^{1,2}

(1. 兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050;
2. 兰州理工大学材料科学与工程学院 兰州 730050)

摘要: 采用旁路耦合电弧焊方法实现了铝合金与紫铜的熔钎焊, 并研究焊后退火下铝/铜界面组织的演变。采用扫描电镜观察焊后及不同退火工艺下界面微观组织的形貌, 同时, 通过能谱仪及 X 射线衍射对界面的物相进行确定, 并通过蒙特卡洛结合原胞自动机方法建立界面金属间化合物的热力学-动力学模型, 分析了界面组织的演变行为。结果表明, 通过旁路耦合电弧方法可实现铝/铜的熔钎焊, 铝/铜焊接接头经 250~400 °C 退火 3 h 后, 界面处最终形成 CuAl、Cu₉Al₄ 和 CuAl₂ 三种金属间化合物, 随着退火温度的增加, 界面金属间化合物厚度呈线性增加, 最大厚度为 38.39 μm, 铜-铝界面金属间化合物的形成由原子间互扩散和界面化学反应共同决定。

关键词: 铜/铝焊接接头; 退火; 微观组织; 界面演变

中图分类号: TG146

Study of Interfacial Microstructure and Phase Evolution of Al/Cu Arc Welding-brazing Joint

HUANG Jiankang^{1,2} YANG Tao¹ YU Xiaoquan² WANG Ziyi² FAN Ding^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050;

2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract: Using a bypass coupled arc method, an aluminum plate is joined to a red copper plate, and the evolution of interfacial microstructure is studied after post-weld annealing. The morphologies of interfacial microstructure for welding and annealing state are observed by scanning electron microscopy, and the interfacial phase is identified by energy dispersive spectrometer and X-ray diffraction methods. The thermodynamic-dynamic model of intermetallic compounds at the interface is established by Monte Carlo combining Cellular Automata, and the evolution behavior of intermetallic compounds is analyzed. The results show that a welding-brazing joint can be obtain by bypass coupled arc method, three kinds of intermetallic compounds of CuAl, Cu₉Al₄, and CuAl₂ are formed at the interface of Al/Cu weld joint after annealing for 3 hours at 250-400 °C. With the increase of annealing temperature, the intermetallic compound thickness at the interface increases, and the maximum thickness is 38.39μm. The inter-diffusion and interface chemical reaction determine the formation of intermetallic compounds at the copper-aluminum interface.

Key words: Cu/Al weld joint; annealing; microstructure; interface evolution

0 前言

由于铜资源的匮乏和市场价格较高, 促使电工、电器及新能源汽车等行业积极寻求代用材料, 而铝储量丰富、价格低、导电率高, 是一种较好的导电材料。近年来, 使用铝/铜复合结构代替单一的金属铜, 为降低生产成本提供了“以铝节铜”的新思路^[1-2]。

通过焊接、浇铸、热轧等工艺来制备铝/铜复合结构是当前广泛应用的方法, 但是由于 Al 和 Cu 原子之间的电负性差距较大, 相互固溶度较低, 极易在界面处形成多种高硬度、高电阻的金属间化合物 (Intermetallic compounds, IMC), 从而极大地影响接头的导电性、导热性及力学性能^[3]。另外, 由于铝/铜接头多应用于导电器件中, 服役时存在电流及电阻热等因素, 将导致界面处金属间化合物组织形态或组成成分发生改变, 进而影响铝/铜接头的力学、导电及导热等性能。因此, 研究界面金属间化合物

* 国家自然科学基金资助项目(51865029)。20190824 收到初稿, 20191008 收到修改稿

的形成及服役中界面的演变机制极为重要,国内外研究人员针对铝/铜界面组织及热处理对界面组织的影响开展了大量研究。董红刚等^[4]采用电弧熔钎焊并添加 Zn-Al 焊丝实现了铝/黄铜的搭接焊,并在焊后对接头进行 280 °C 保温 30 min 的热处理,界面处最终形成 CuZn_5 金属间化合物。姬峰等^[5]对火焰钎焊获得的铝/铜界面进行了焊后时效处理,研究了时效处理对界面形貌、金属间化合物厚度及接头电阻率的影响,发现金属间化合物层厚度随时效时间增加而增加,进而导致接头的电阻率增加。LI 等^[6]采用固液铸造的方法制备了铝-铜复合棒,并在 200~300 °C 热处理条件下研究了界面金属间化合物的演变,通过扩散公式拟合不同退火时间下的界面层厚度,获得固态扩散条件下金属间化合物的生长系数,从而预测不同温度下界面组织的厚度。GUEYDAN 等^[7]对铝-铜复合线进行了 573 K 到 673 K 的退火处理,发现在界面处存在 Al_2Cu 、 AlCu 及 Al_4Cu_9 三种金属间化合物,并根据有效形成热模型来分析各物相的生成顺序,认为 Al、Cu 原子在金属化合物中的扩散为体扩散模式。

目前的多数研究都可以成功制备铝/铜复合棒材及板材,但主要集中于工艺参数的优化,界面组织的确定及界面厚度的简单预测,而对于铜和铝之间的扩散机制和界面反应,退火过程中控制铜-铝金属间化合物生长的影响性因素等缺少进一步研究。本工作采用旁路耦合电弧熔钎焊方法进行了铜与铝的搭接焊,并通过焊后热处理的方式获得不同的界面组织,从而探究铝/铜界面的演变,采用蒙特卡罗方法结合元胞自动机对不同退火工艺下的界面组织形成的热力学、动力学机制进行物理建模分析。

1 试验材料及方法

试验母材采用 T2 纯铜板 5A06 铝合金及直径为 1.2 mm 的 ER4047 铝合金焊丝,材料的化学成分如表 1 所示。板材的尺寸为 150 mm×50 mm×1.5 mm。

表 1 材料的化学成分(质量分数) %

材料	Al	Cu	Si	Fe	Mg	Zn
ER4047	余量	0.03	12	0.80	0.10	0.20
5A06	Al	0.10	0.40	0.40	6.80	0.20
T2	—	99.9	—	0.005	—	0.005

焊前采用机械方法去除母材表面氧化膜,使用旁路耦合电弧熔钎焊方法进行焊接试验,该方法可以通过调节主路与旁路的电流来精确控制母材与焊丝上的热输入,确保低熔点的铝合金充分熔化以具

有较好的浸润性,同时控制金属间化合物的厚度^[8]。焊接试验参数为:主路电流 35 A、旁路电流 5 A、焊接速度 90 mm/min,保护气流量 10 L/min,送丝速度 320 cm/min 试验装置示意图如图 1 所示。

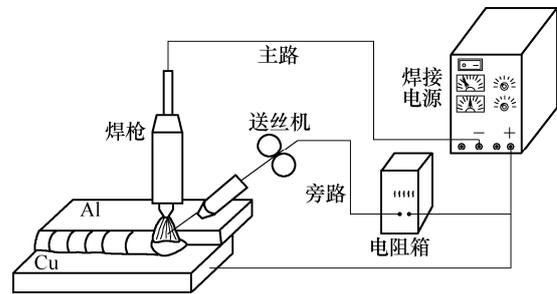


图 1 焊接装置示意图

获得搭接接头如图 2 所示,焊缝成形连续,无宏观气孔与裂纹,另外从截面中可以看出整个接头只有铝熔化而铜没有熔化,形成典型的熔钎焊接接头,接头可简单的分为:铝、铜母材,焊缝及 Al/Cu 界面等区域。

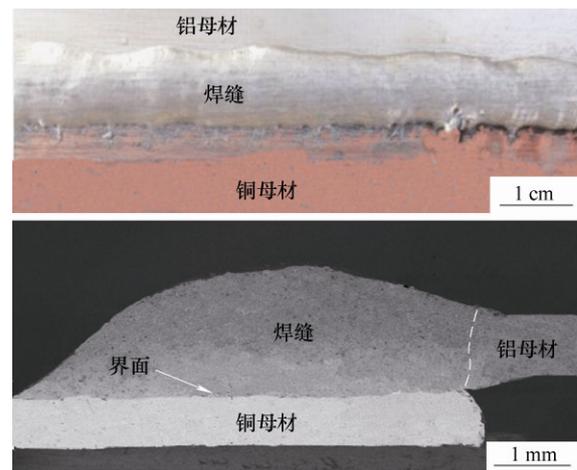


图 2 焊缝宏观与截面图

为进一步研究铝/铜界面演变规律,用线切割切割成热处理试样,并对试样表面进行丙酮清洗。退火试验采用 SX3-5-12ASP 陶瓷纤维箱式电阻炉,并通氩气保护,退火温度分别为 250 °C、300 °C、350 °C、400 °C,控制精度±1 °C,退火时间为 3 h 随炉冷却。获得不同退火工艺下铝/铜焊接接头,打磨、抛光制备金相试样,利用扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)并结合能谱分析仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)及 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对铝/铜接头界面的金属间化合物形态、分布及种类进行了研究。使用 WDW-300J 电子万能材料试验机对焊后接头进行拉伸力学性能测试,参照国标 GB/T2651-2008《焊接接头拉伸试样方法》制备拉伸试样,拉伸速度为 1 mm/min。

2 焊后及热处理界面微观组织分析

采用试验中的工艺参数获得接头中的显微组织 SEM 形貌如图 3 所示，根据显微组织形貌的特点结合文献[5,9]整个区域可大致分为锯齿状 Al-Cu 金属间化合物层、Al-Cu 块状共晶区、 α -Al 与网状 Al-Cu 共晶组织区。

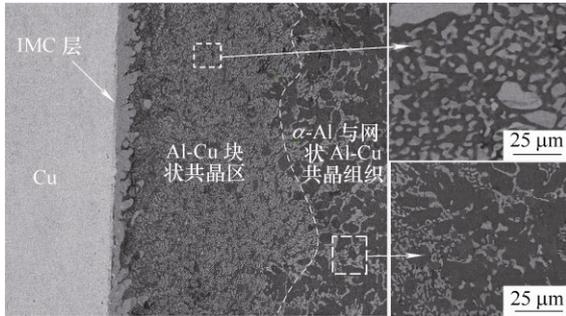


图 3 Al/Cu 熔钎焊接头显微组织的 SEM 形貌

为了确定焊后不同区域的具体成分组成，采用 EDS 对不同微观区域进行线扫描及点扫分析。从图 4 中 EDS 结果中可以看出 Cu、Al 两元素在锯齿状金属间化合物处出现一个稳定平台，在块状共晶区 Al 元素大幅度上升，且两种元素的分布出现波动。A 点处 Cu 与 Al 的原子比为 0.5，B 点处 Al 元素的原子分数为 72.3%，Cu 元素的原子分数为 26.4%，由此可知该组织仍由 α -Al+ θ -CuAl₂ 组成。结合已有的研究^[10-11]可知焊后的组织由锯齿状金属间化合物层 CuAl₂ 及焊缝中块状及网状的 α -Al+ θ -CuAl₂ 组织构成。

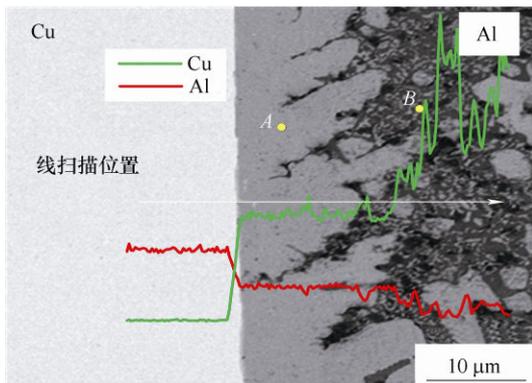


图 4 界面金属间化合物 EDS 线扫描和点扫描

图 5 为拉伸断后接头及位移载荷曲线，接头断裂于界面处，最大承受载荷为 0.7 kN，由于铝-铜接头多用于电力电子元器件中，焊后力学性能基本满足使用要求。

为研究界面金属间化合物的演变行为，对焊后的试样进行不同温度的退火。图 6 为不同退火温度下的 Al/Cu 界面金属间化合物的 SEM 形貌图，随着

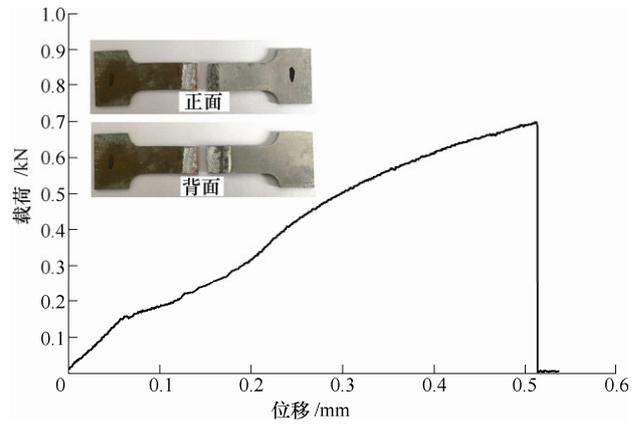
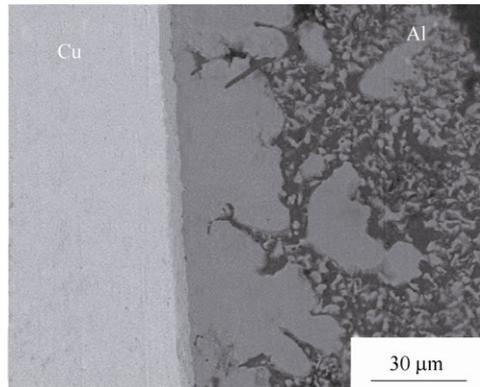
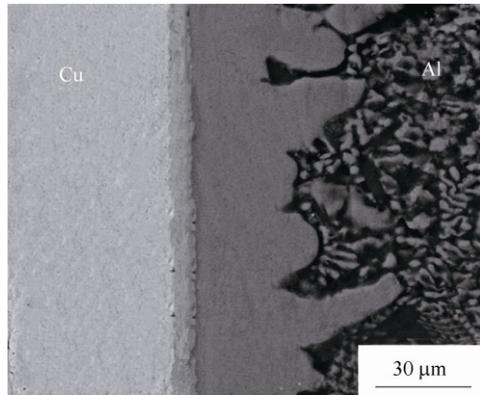


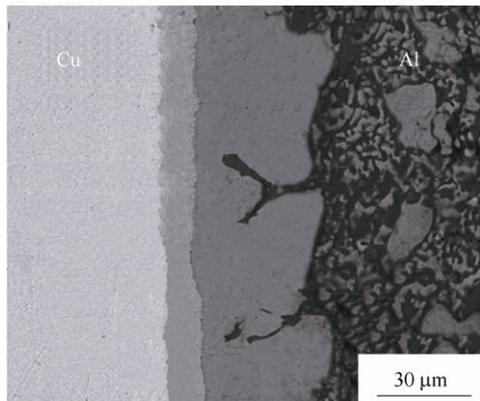
图 5 拉伸性能位移-载荷曲线及断后接头



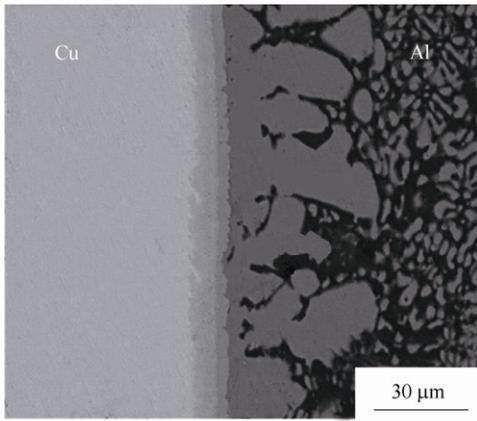
(a) 250 °C 退火



(b) 300 °C 退火



(c) 350 °C 退火



(d) 400 °C 退火

图6 不同退火温度的铜/铝焊接接头 SEM 形貌

退火温度的增加, Al-Cu 共晶区域并未发生较大变化, 界面处 IMC 层厚度逐渐增加, 且出现层状与大块状两层结构, 层状金属间化合物逐渐变厚, 并在 400 °C 时出现明显的三层结构。

图 7 为退火后界面层金属间化合物的 XRD 图谱, 从衍射图谱中可以确定 250 °C 时界面为锯齿大块状 CuAl_2 及层状 CuAl , 在 300 °C 和 350 °C 金属间化合物种类并未发生变化, 当温度为 400 °C 时界面出现 CuAl_2 、 CuAl 及 Cu_9Al_4 三种金属间化合物。

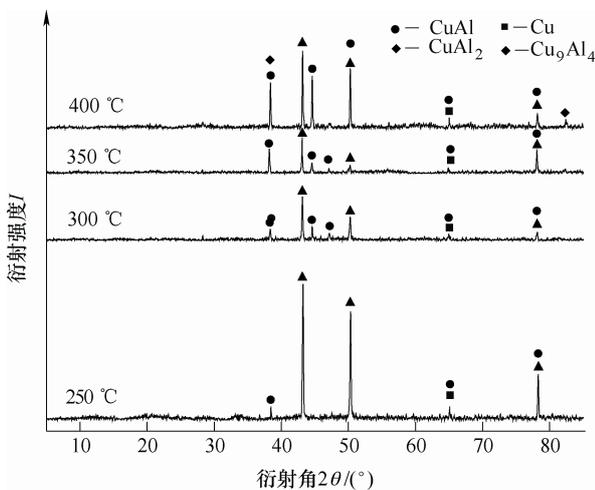


图7 不同退火温度界面处 XRD 图谱

3 界面组织演变的数值分析

3.1 蒙特卡洛结合原胞自动机模型建立

基于蒙特卡洛结合元胞自动机方法, 建立金属间化合物形核及生长的热力学动力学模型, 模型微观结构被映射到二维六边形网格中, 示意图如图 8 所示, 采用三个参数: 原子浓度 C_i , 晶粒取向 S_i 及有序参量 η_i 来描述每个 MC 格子的状态。并将反应自由能及界面能项引入到模型中的哈密顿量中^[12]

$$H = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^m G_{S_i S_j}^b + \sum_i^n G_i^c \quad (1)$$

式中, G_i^c 具有取向 S_i 的原胞 i 所具有的吉布斯自由能, $G_{S_i S_j}^b$ 是具有一定取向关系的原胞 i 和原胞 j 的界面能。

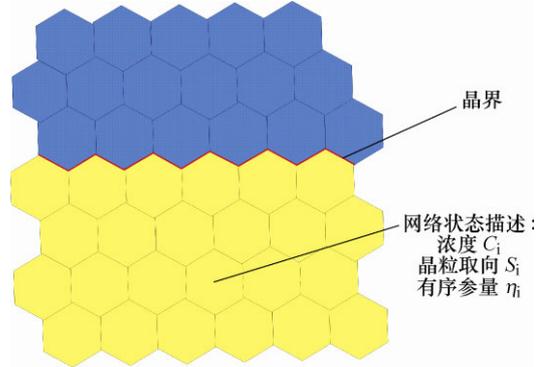


图8 模型网格示意图

化学自由能由不同 Al、Cu 原子反应能量变化而定, 可用以下公式计算^[13]

$$G_i^c = X_{\text{Cu}} {}^0G_{\text{Cu}} + X_{\text{Al}} {}^0G_{\text{Al}} + RT(X_{\text{Cu}} \ln X_{\text{Cu}} + X_{\text{Al}} \ln X_{\text{Al}}) + X_{\text{Cu}} X_{\text{Al}} [{}^0L_{\text{Al,Cu}} + {}^1L_{\text{Al,Cu}} (X_{\text{Al}} - X_{\text{Cu}}) + {}^2L_{\text{Al,Cu}} (X_{\text{Al}} + X_{\text{Cu}})^2] \quad (2)$$

式中, ${}^0G_{\text{Al}}$ 和 ${}^0G_{\text{Cu}}$ 分别表示纯液态铜和铝的吉布斯标准自由能。 X_{Cu} , X_{Al} 分别表示铜与铝的摩尔分数, $L_{\text{Al,Cu}}$ 表示铜和铝的相互作用参数。界面能采用 Read-Shockley 模型^[14]计算

$$\gamma = \gamma_m \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right) \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (3)$$

式中, γ 是界面能, θ 为晶界错位取向角, 当晶界变为大角度晶界时, 晶界能量和位错方向与位错角无关, 式中 $\gamma_m = 0.56 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$, $\theta_m = 15^\circ$ 。

整个相变过程主要包括原子扩散、反应相变及新相生长等物理过程, 三个过程需要同时包括在 MC 模型中。每一个循环按照如下过程进行。

(1) 新相形核采用非均匀形核, 稳定形核率由式(4)^[15]表达

$$I_s = K_1 D_r (kT)^{-\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{K_2}{k_B T (\Delta G)^2} \right) \quad (4)$$

式中, K_1 是与形核位置密度有关的常数, K_2 是形核中所有与界面有关的常数, D_r 是 Al、Cu 原子互扩散系数, k_B 是玻尔兹曼常数, ΔG 是形核驱动力由体积能与界面能决定。

(2) 随机选择元素浓度为 C_i 的单元 i 。同时, 将其最近邻中的两个随机选取为 j 和 k , j 允许等于 k 。

(3) 改变原胞 i 的晶粒取向 S_i 及有序参量 η_i , 使

其与原胞 j 的方向相匹配。根据浓度判断在原胞 i 和原胞 k 之间进行原子扩散，具体方法如文献[16]所述。

(4) 根据式(1)计算上述扩散前后系统的能量大小，并分别记录为 H_1 和 H_2 。

(5) 如果 $H_2 \leq H_1$ ，接受第3步中所确定的浓度，取向转变， $H_2 \geq H_1$ 浓度，晶粒取向改变为服从 $W = \exp\{(H_1 - H_2)/k_B T\}$ 的概率分布。

(6) 重复第一步直到达到所设定的最大 MC 步。

3.2 界面演变数值结果与讨论

针对 Al/Cu 焊接过程，统计金属间化合物形核及生长过程的能量变化情况。图9为焊接过程中体系总能量随模拟步长的变化曲线。随着凝固的发生，化学能较低的 CuAl_2 相于液相中析出，总能量快速下降。而后随着温度的持续降低，形核受到抑制，晶粒吞并及界面推移占据主导地位，能量降低速率减缓。

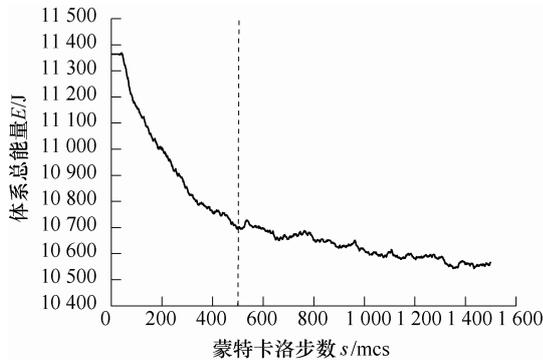
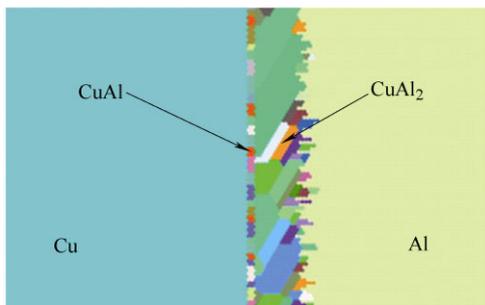
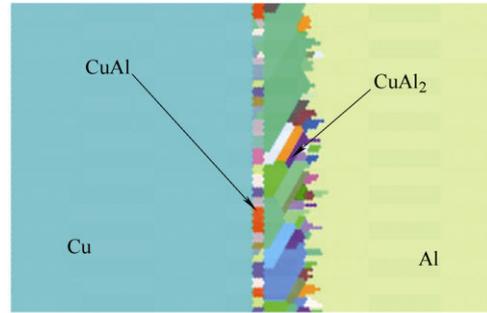


图9 Al/Cu 退火过程中的能量变化

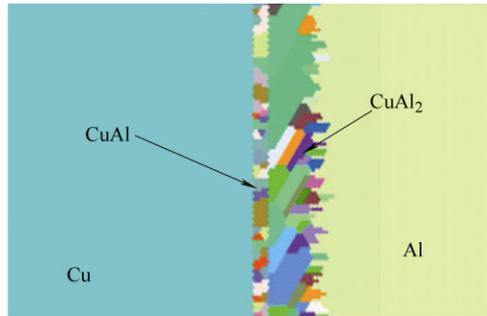
由图3可知，焊后界面金属间化合物主要为 CuAl_2 ，模型中只考虑 CuAl_2 相的生成，在单层 CuAl_2 相基础上，分析退火对界面组织的影响。图10为不同退火温度下数值建模计算所得的界面形貌，根据所建立的模型计算可得到接近试验结果的分层形貌，退火过程 CuAl_2 的激活能最低，作为热力学不稳定相，在退火过程中与左侧 Cu 原子反应生成 CuAl ，在 300~350 °C 温度下主要为 Cu 原子扩散控制的金属间化合物层生长引起整体厚度的增加同时并未发生相变，400 °C 时生成 Cu_9Al_4 该阶段的能



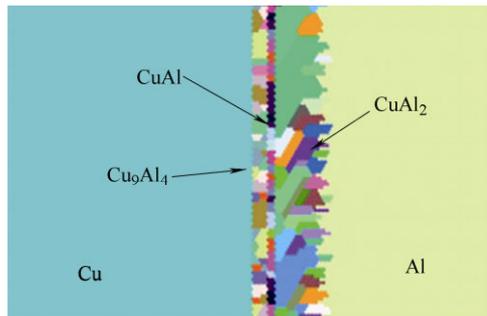
(a) 250°C 退火



(b) 300°C 退火



(c) 350°C 退火



(d) 400°C 退火

图10 数值计算所得界面形貌

量变化主要为界面反应引起。另外， CuAl_2 相在界面左侧(Cu 原子浓度较大)主要发生与 Cu 原子的反应生成新相 CuAl 不断被消耗，而同时在界面右侧(Al 原子浓度较大)不断吞并周围原有块状 CuAl_2 向 Al 焊缝中生长。

界面层各相分数可由式(5)获得

$$F = \sum_{i=1}^N A_i / N_a \quad (5)$$

式中， F 为各相分数， A_i 是晶粒 i 的面积，可由每个晶粒的包含原胞数计算， N_a 为界面处总原胞数。图11为400 °C退火各金属间化合物占界面层的分数曲线，可大致分为四个阶段：阶段I， CuAl_2 相份数减少， CuAl 相份数增加，该阶段主要以 CuAl_2 与 Cu 反应生成 CuAl 相为主；阶段II， Cu_9Al_4 相形成，阶段III， CuAl_2 分数基本保持不变， Cu_9Al_4 分数增加 CuAl 减小， CuAl_2 的消耗与生成达到动态平衡，主要由 CuAl 与 Cu 原子发生反应生成 Cu_9Al_4

相; 阶段IV, 各金属间化合物达到稳定状态, 最终形成多物相界面。

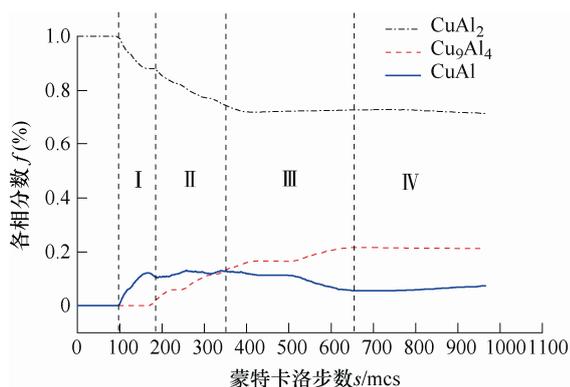


图 11 400 °C 退火各相金属间化合物所占分数

图 12 为界面金属间化合物厚度变化的试验值与计算值, 金属间化合物厚度的测量值与计算值均呈线性增加。试验测量的厚度值在各个温度下均高于计算的厚度值, 这是由于试验条件下, 存在大量热激活空位及位错可以为新相形核提供形核点, 并提高原子扩散率, 而在本模型中形核只考虑了晶界因素, 所以数值计算厚度小于测量值。对两组数据进行线性拟合, 试验值的斜率为 0.031, 计算值为 0.043, 二者比较接近, 也表明该模型在一定温度区间内可进行焊后退火金属间化合物厚度的预测。

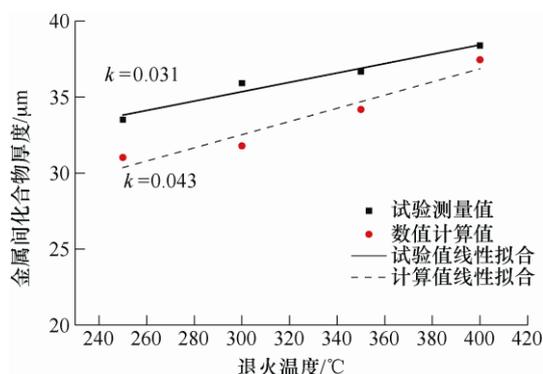


图 12 不同退火温度下金属间化合物层厚度变化

4 结论

采用旁路耦合电弧方法实现了铝与铜的焊接, 对焊后接头进行退火处理获得了多层界面结构, 通过 MC 结合 CA 方法建立界面物相的热力学-动力学模型, 并分析了界面演化行为, 主要结论如下。

(1) 旁路耦合电弧方法可成功实现铝合金与紫铜的搭接熔钎焊, 焊缝成形连续美观, 最大拉伸载荷 0.7 kN 可满足基本使用要求。

(2) 铝与铜焊后的微观组织主要由界面 CuAl_2 金属间化合物层及焊缝中的 $\alpha\text{-Al}$ 和 $\theta\text{-CuAl}_2$ 共晶组

织组成, 退火后界面主要由 CuAl_2 、 CuAl 及 Cu_9Al_4 三层金属间化合物组成。

(3) 在退火过程中金属间化合物的消耗与生成同时进行, 界面层的演变由原子扩散及界面反应共同控制, 且原子扩散起到主导作用。

(4) 金属间化合物厚度随温度增加呈线性增长, 界面层厚度-温度的计算值斜率与试验值斜率比较接近, 该模型在一定温度区间内可对退火处理金属间化合物厚度进行预测。

参 考 文 献

- [1] MEHTA K P. A review on dissimilar friction stir welding of copper to aluminum: Process, properties and variants[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015, 31(3): 233-254.
- [2] 张建宇, 姚金金, 曾祥勇, 等. 铜包铝复合材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(5): 1276-1282. ZHANG Jianyu, YAO Jinjin, ZENG Xiangyong, et al. Research progress of copper cladding aluminum composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1276-1282.
- [3] 黄健康, 王梓懿, 梁菲菲, 等. 铝/铜异种金属熔钎焊接研究现状[J]. 电焊机, 2019, 49(1): 20-23, 57. HUANG Jiankang, WANG Ziyi, LIANG Feifei, et al. Research status of fusion brazing for Al/Cu dissimilar alloys[J]. Electric Welding Machine, 2019, 49(1): 20-23, 57.
- [4] 董红刚, 张旭超, 杨继承, 等. 铝合金/黄铜异种金属电弧熔钎焊[J]. 中国机械工程, 2014, 25(8): 1122-1125. DONG Honggang, ZHANG Xuchao, YANG Jicheng, et al. Arc-brazing of aluminum alloy to brass[J]. China Mechanical Engineering, 2014, 25(8): 1122-1125.
- [5] 姬峰, 薛松柏, 张满, 等. 时效对铜铝钎焊接头界面化合物和性能的影响[J]. 焊接学报, 2012, 33(5): 21-24. JI Feng, XUE Songbai, ZHANG Man, et al. Effects of thermal aging on intermetallic compounds and properties of Cu/Al brazing joint[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2012, 33(5): 21-24.
- [6] LI H, CHEN W, DONG L, et al. Interfacial bonding mechanism and annealing effect on Cu-Al joint produced by solid-liquid compound casting[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 252: 795-803.
- [7] GUEYDAN A, DOMENGÈS B, HUG E. Study of the intermetallic growth in copper-clad aluminum wires after thermal aging[J]. Intermetallics, 2014, 50: 34-42.
- [8] 李挺, 黄健康, 陈秀娟, 等. 旁路耦合微束等离子弧热特性及焊缝成形特点[J]. 焊接学报, 2018, 39(9): 55-60.

- LI Ting, HUANG Jiankang, CHEN Xiujuan, et al. Thermal characteristics and weld formation of double electrode micro-plasma arc welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(9): 55-60.
- [9] 周相龙, 石玓, 朱明, 等. 铝/铜异种金属熔钎焊接头微观组织与力学性能[J]. 焊接学报, 2018, 39(5): 59-62. ZHOU Xianglong, SHI Yu, ZHU Ming, et al. Microstructure and mechanical properties of Al/Cu dissimilar metals welding-brazing joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018, 39(5): 59-62.
- [10] LI Wenya, WEN Quan, YANG Xiawei, et al. Interface microstructure evolution and mechanical properties of Al/Cu bimetallic tubes fabricated by a novel friction-based welding technology[J]. Materials & Design, 2017, 134: 383-393
- [11] ZHOU L, LUO L Y, TAN C W, et al. Effect of welding speed on microstructural evolution and mechanical properties of laser welded-brazed Al/brass dissimilar joints[J]. Optics & Laser Technology, 2017, 98: 234-246.
- [12] TONG M, LI D, LI Y. A q-state potts model-based monte carlo method used to model the isothermal austenite-ferrite transformation under non-equilibrium interface condition[J]. Acta Materialia, 2005, 53(5): 1485-1497.
- [13] LIANG S M, SCHMID-FETZER R. Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, part II: Al-Cu binary system[J]. Calphad, 2015, 51: 252-260.
- [14] READ W T, SHOCKLEY W. Dislocation models of crystal grain boundaries[J]. Physical Review, 1950, 78(3): 275-289.
- [15] WINEGARD W C. Fundamentals of the solidification of metals[J]. Metallurgical Reviews, 1961, 6(1): 57-100.
- [16] XIAO N, TONG M, LAN Y, et al. Coupled simulation of the influence of austenite deformation on the subsequent isothermal austenite-ferrite transformation[J]. Acta Materialia, 2006, 54(5): 1265-1278.

作者简介: 黄健康, 男, 1981年出生, 副教授。主要研究方向为异种金属焊接、焊接过程控制和焊接物理等, 发表论文200余篇。

E-mail: sr2810@163.com

于晓全, 男, 1989年出生, 博士研究生。主要研究方向为异种金属焊接及其界面行为, 发表论文5篇。

E-mail: yuxiaoquangood@163.com

樊丁, 男, 1961年出生, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为焊接物理, 焊接方法与智能控制及激光加工等, 发表论文300余篇。

E-mail: fand@lut.cn