

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2024.3268

基于同步辐射与第一性原理计算的 Al/Cu 钎焊界面组织与接头性能研究

杨俊朝¹, 黄冠¹, 丁宗业^{1,2,3}, 纠永涛³, 龙伟民³, 胡侨丹²

(1. 佛山科学技术学院 机电工程与自动化学院, 广东 佛山 528225; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 315700; 3. 郑州机械研究所有限公司 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 界面脆性化合物对 Al/Cu 钎焊接头力学性能影响显著, 明晰界面化合物的形成、生长行为与块体性质对调控界面组织与接头性能至关重要。本文借助同步辐射 X 射线成像技术对加热与冷却过程中 Al/Cu 钎焊界面组织演变进行动态表征, 利用第一性原理计算对界面化合物的块体性质进行计算, 研究了界面化合物的形成次序、模量与键合特征。结果表明, 界面 Al_2Cu 与 Al_4Cu_9 化合物在冷却过程中形成, 小平面枝晶状 Al_2Cu 化合物为初生相, 从原始界面处凝固析出, 且二次枝晶臂呈非对称性; 与母材接触后发生扩散反应形成层状 Al_4Cu_9 化合物。界面化合物具有金属键与共价键的混合键合特征, Al_4Cu_9 化合物具有较高的结合能、体积弹性模量、剪切模量、杨氏模量与硬度, 可提高 Al/Cu 钎焊接头硬度, 降低塑性。

关键词: Al/Cu 钎焊; 同步辐射; 第一性原理计算; 化合物; 力学性能

中图分类号: TG454; TG113.25

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)03-0293-07

Study of the Interfacial Microstructures and Properties at the Al/Cu Brazing Joints by Using Synchrotron Radiation and First-principles Calculations

YANG Junchao¹, HUANG Guan¹, DING Zongye^{1,2,3}, JIU Yongtao³, LONG Weimin³, HU Qiaodan²

(1. School of Mechatronic Engineering and Automation, Foshan University, Foshan 528225, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 315700, China; 3. Zhengzhou Machinery Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Interfacial brittle compounds strongly affect the mechanical properties of Al/Cu brazing joints. It is important to determine the formation, growth behavior and bulk properties of interfacial compounds to further control the interfacial microstructures and properties of joints. In this paper, synchrotron radiation X-ray imaging was used to dynamically characterize the interfacial reactions at Al/Cu brazing joints, and first-principles calculations were subsequently performed to calculate the bulk properties of the interfacial compounds. The formation sequence, modulus and bonding characteristics of the compounds were investigated. The results show that layered Al_4Cu_9 and faceted and dendritic Al_2Cu compounds form during cooling. The faceted and dendritic Al_2Cu compound is the primary phase and precipitates at the original interface, exhibiting the characteristics of asymmetric secondary dendrite arms. After the Al_2Cu compound contacts the base metal, the Al_2Cu compound reacts with the base metal to form the Al_4Cu_9 compound. The interfacial compounds exhibit mixed bonding characteristics, including metallic and covalent bonding. Compared to those of the Al_2Cu compound, the Al_4Cu_9 compound has a greater cohesive energy, bulk modulus, shear modulus, Young's modulus and hardness, enhancing the hardness of the joints and decreasing their toughness and plasticity.

Key words: Al/Cu brazing; synchrotron radiation; first-principles calculations; compounds; mechanical properties

Al/Cu 钎焊可实现异种金属的连接, 不但能缓解 Cu 资源短缺的问题, 而且具有良好的综合性能, 在

电力、制冷、交通运输和航空航天等领域具有广泛的应用背景^[1]。然而, Al 与 Cu 的金属熔点与线膨胀系

收稿日期: 2023-11-14

基金项目: 国家自然科学基金(51904187)

作者简介: 杨俊朝, 2000 年生, 硕士生。研究方向为电弧增材制造。Email: 1352867914@qq.com

通讯作者: 丁宗业, 1987 年生, 博士, 教授。研究方向为先进材料凝固、钎料与钎焊。Email: dingzongye@hotmail.com

引用格式: 杨俊朝, 黄冠, 丁宗业, 等. 基于同步辐射与第一性原理计算的 Al/Cu 钎焊界面组织与接头性能研究[J]. 铸造技术, 2024, 45(3): 293-299.

YANG J C, HUANG G, DING Z Y, et al. Study of the interfacial microstructures and properties at the Al/Cu brazing joints by using synchrotron radiation and first-principles calculations[J]. Foundry Technology, 2024, 45(3): 293-299.

数等物理与化学性能差异较大,且在 Al/Cu 界面处极易形成脆性金属间化合物(intermetallic compound, IMC),恶化接头力学性能^[2,3]。因此,开展 Al/Cu 钎焊界面化合物的研究对调控界面组织与接头性能至关重要。

在 Al/Cu 钎焊界面化合物的形成次序与生长机制方面,Tavassoli 等^[4]对 Al/Cu 界面进行研究,发现 Al_2Cu 化合物首先在凝固过程中析出,且化合物层的生长主要受体扩散控制。Tanaka 等^[5]与 Xu 等^[6]则认为化合物在保温过程中通过扩散反应而形成,其生长行为主要受晶界扩散控制。然而,Wang 等^[7]发现化合物与 Al 枝晶都形成于凝固过程,界面处存在 Al_2Cu 、 AlCu 等不同化合物,且 α -Al 枝晶的生长可分为 3 个不同阶段。为抑制 Al/Cu 钎焊界面脆性化合物生长,黄俊兰等^[8]在 T2 紫铜表面制备 Ni-P 镀层,研究了镀层对 Al/Cu 钎焊反应的影响,发现 Ni-P 镀层促使钎焊界面结构由较厚的 Al_2Cu 化合物层向较薄的 Cu-Ni-Al 化合物层转变,提升钎焊接头的强度与韧性。牛志伟等^[9]在钎料中添加低熔点合金元素 Ge,分析了合金元素对钎焊界面组织与接头性能的影响,发现 Ge 元素改善了钎料的铺展润湿性,界面结构由 $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{AlCu}/\text{Al}_2\text{Cu}_3$ 层状化合物组成,厚度较薄,仅为 1~3 μm ,提升了钎焊接头的抗剪切强度。Ji 等^[10]研究稀土元素 Ce 对 Al/Cu 钎焊界面化合物生长的影响,发现 Ce 元素可促使界面化合物由层状 $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{CuZn}_3$ 向 $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{AlCu}/\text{CuZn}_3$ 转变,降低界面化合物的生长速率与激活能,提高接头的断开韧性。Xiao 等^[11]利用超声外场辅助 Al/Cu 钎焊,分析钎焊温度对界面组织与接头抗拉强度的影响,发现界面形成层状的 Cu-Zn 化合物,随钎焊温度升高,界面形成枝晶状 Al-Cu-Zn 化合物,钎焊接头的抗拉强度最高可达 78.93 MPa。综上,以往文献通过成分与工艺调控、Ni 层镀覆、超声外场辅助等手段抑制了 Al/Cu 钎焊界面化合物的生长,提升了钎焊接头的力学性能。然而,对于 Al/Cu 钎焊界面化合物的形成次序与形成机理尚不清楚,对于界面化合物的生长机制仍存在争议,有关界面脆性化合物的块体性质,仍需深入研究。

本文利用同步辐射 X 射线成像技术对 Al/Cu 钎焊界面组织演变进行动态表征,研究了母材的非均质溶解行为与界面化合物的生长行为。借助第一性原理计算,分析了母材与界面化合物的弹性常数、模量、结合能、态密度与分波密度。揭示了界面化合物的形成次序与生长机制,明晰了界面化合物的键合特征与块体性质,为 Al/Cu 钎焊界面组织与

接头力学性能调控提供借鉴。

1 实验与计算方法

同步辐射成像实验在上海光源 BL13HB 线站进行,利用与线站相配套的微型加热装置^[12],将 Al/Cu 连接偶加热至 650 $^{\circ}\text{C}$,保温 30 min,随后冷却至室温,其中 Al 为钎料,Cu 为母材。X 射线能量设定为 25 keV,X 射线方向与 Al/Cu 界面垂直,并采用电荷耦合器件(CCD)采集成像数据,时间分辨率为 1 s/frame,空间分辨率为 3.25 $\mu\text{m}/\text{pixel}$,样品与探测器距离约为 70 cm。借助 Image Pro Plus 软件对成像数据进行处理,分析图片中界面组织演变。利用 Phenom XL G2 扫描电子显微镜(SEM)对凝固后的 Al/Cu 钎焊界面组织进行微观表征。第一性原理计算均是利用基于密度泛函理论的 CASTEP(Cambridge sequential total energy package)软件包完成,通过 Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon(BFGS)算法进行几何优化,选取 Perdew-Burke-Ernzerhof 的广义梯度近似(GGA-PBE)计算 Al_2Cu 、 Al_4Cu_9 化合物的晶格常数、弹性常数和体弹模量^[13]。经过收敛性测试,平面波截断能分别为 600 与 500 eV,Monkhorst-Pack 的 k 点分别设定为 $12\times 12\times 15$ 与 $16\times 16\times 16$,计算 Al_2Cu 与 Al_4Cu_9 化合物的块体性质。

2 实验与计算结果

2.1 钎焊母材的非均质溶解

图 1 为 Al/Cu 钎焊加热过程中母材 Cu 的非均质溶解行为。从图中可知,加热初期,固态 Al 钎料发生熔化形成液态 Al 熔体,且熔体与母材接触良好。随着加热时间延长,母材 Cu 开始向液态 Al 钎料中溶解,界面形状由平面状向非规则波浪状转变,最后趋于平面状,表明母材多晶 Cu 的非均质溶解行为。这是由于加热前期,母材 Cu 沿垂直于界面向液态 Al 中溶解扩散的浓度梯度较大,发生快速溶解。由于母材 Cu 为多晶体,不存在择优生长取向,且不同晶体取向 Cu 表面的溶解速率不同,促进界面形状由平面状向非规则波浪状转变。在加热后期,液态 Al 钎料中 Cu 溶质的浓度趋于饱和,Cu 原子沿平行于界面的扩散通量大于沿垂直于界面的扩散通量,界面形状由波浪状向近平面状转变^[14]。

2.2 界面化合物的生长行为

图 2 为钎焊冷却过程中界面化合物的生长行为。从图中可知,当冷却至 287 s 后,在试样的原始界面处形成枝晶状化合物的一次枝晶(图 2a)。这是由于原始界面常常存在氧化物等杂质,促进了 Al_2Cu 化合

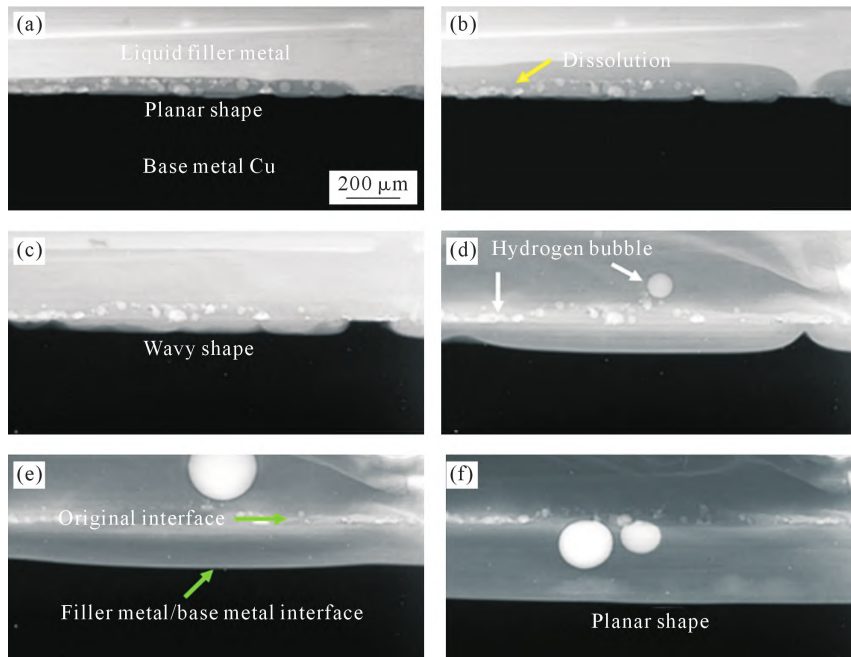


图1 加热过程中 Al/Cu 界面母材在不同时间的非均匀溶解行为:(a) 107 s, (b) 142 s, (c) 183 s, (d) 275 s, (e) 385 s, (f) 685 s
Fig.1 Inhomogeneous dissolution behavior of the matrix at the Al/Cu interface at different heating time: (a) 107 s, (b) 142 s, (c) 183 s, (d) 275 s, (e) 385 s, (f) 685 s

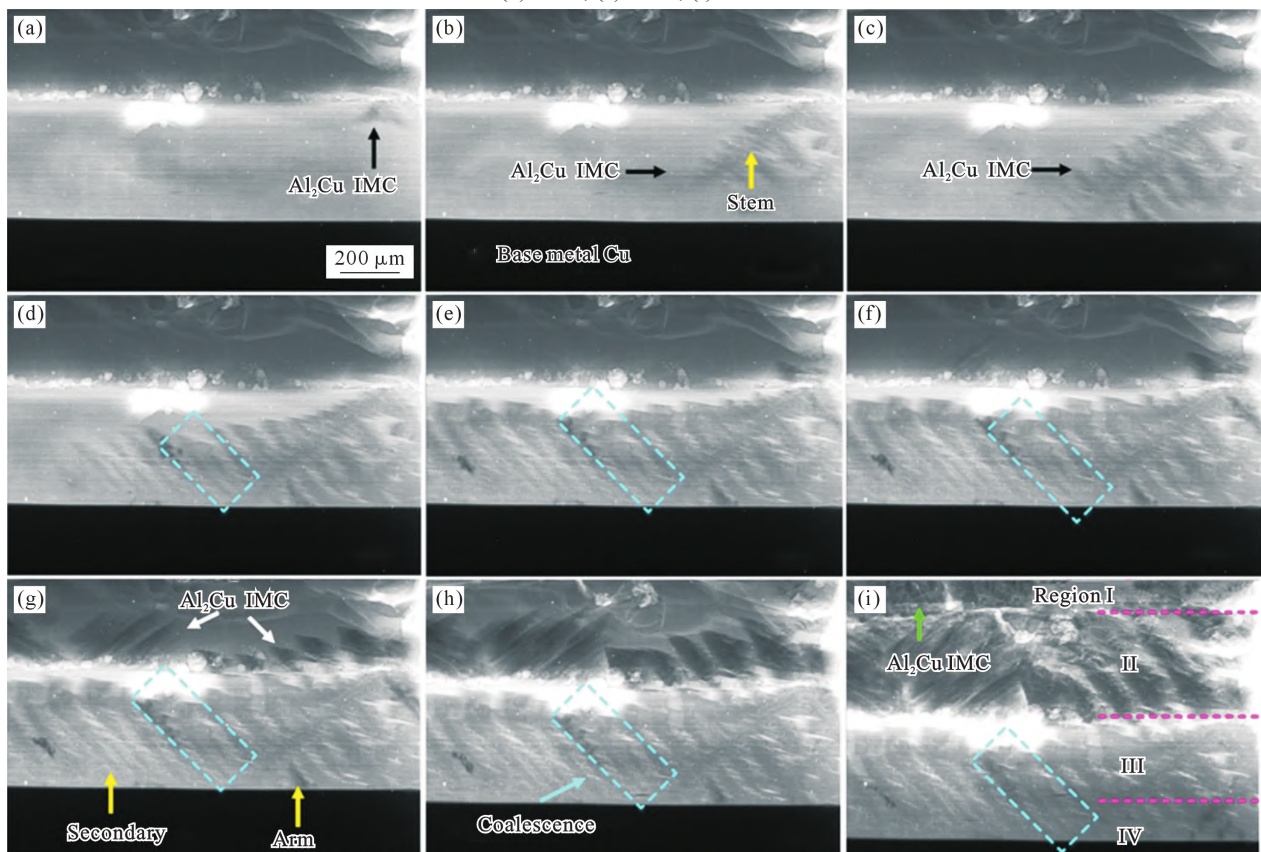


图2 冷却过程中 Al/Cu 界面金属间化合物在不同时间的生长行为:(a) 287 s, (b) 289 s, (c) 290 s, (d) 292 s, (e) 312 s, (f) 319 s, (g) 335 s, (h) 375 s, (i) 565 s
Fig.2 Growth behavior of intermetallic compounds at the Al/Cu interface at different times during cooling: (a) 287 s, (b) 289 s, (c) 290 s, (d) 292 s, (e) 312 s, (f) 319 s, (g) 335 s, (h) 375 s, (i) 565 s

物的形成。随着冷却时间的延长,化合物枝晶的一次枝晶臂由原始界面向母材方向生长,伴随着二次枝晶臂的形成,且枝晶逐渐变得更为发达。然而,一次枝晶臂两侧的二次枝晶臂呈现非对称性生长,尖

端存在尖锐的小平面特征(图 2b)。这是由于靠近母材处 Cu 元素的浓度较高,有利于化合物枝晶的生长。当化合物一次枝干生长至母材处,母材对一次枝晶臂的生长产生阻碍作用,导致一次枝晶臂的生长

方向发生改变,开始沿液态钎料/母材界面生长,但一次枝晶臂的直径明显减小。另外,二次枝晶臂的下侧消失,只存在上侧部分,且上侧二次枝晶臂生长迅速,枝晶臂长度较长,尖端尺寸明显大于端部尺寸,变得更加发达,如图 2c~e 所示。随着冷却时间不断延长,温度持续降低,二次枝干发生合并而产生粗化行为。另外,新的化合物在原始界面处不断形成,并向上侧液态钎料中生长,呈现典型的小平板状形貌(图 2f~h)。

对 Al/Cu 钎焊界面处的微观组织进行 SEM 表征与成分分析,如图 3 所示。在区域 I 与区域 II,主要初生 Al_2Cu 化合物与共晶组织($\text{Al}+\text{Al}_2\text{Cu}$),如图 3a 和 b 所示。在区域 III 与区域 IV,界面处形成 2 种

化合物的原子比分别为 $\text{Al}:\text{Cu}=2:1$ 、 $\text{Al}:\text{Cu}=4:9$,可确定为小平面枝晶状 Al_2Cu 化合物与层状 Al_4Cu_9 化合物(图 3c~d)。综上,钎焊加热过程中,Al/Cu 界面只发生母材向液态钎料中的扩散溶解;在冷却过程中,在原始界面处形成枝晶状 Al_2Cu 化合物。由于成像空间分辨率的限制,不能观察到 Al_4Cu_9 化合物的生长过程,单从成像照片上无法确定 Al_4Cu_9 化合物的形成次序。因此,对于界面 Al_4Cu_9 化合物的形成,主要存在以下 2 种情况:①先于 Al_2Cu 化合物在液态钎料/母材界面处凝固析出 Al_4Cu_9 化合物;②当 Al_2Cu 化合物与母材 Cu 接触后, Al_2Cu 化合物与 Cu 母材发生反应在 $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面处形成层状 Al_4Cu_9 化合物。

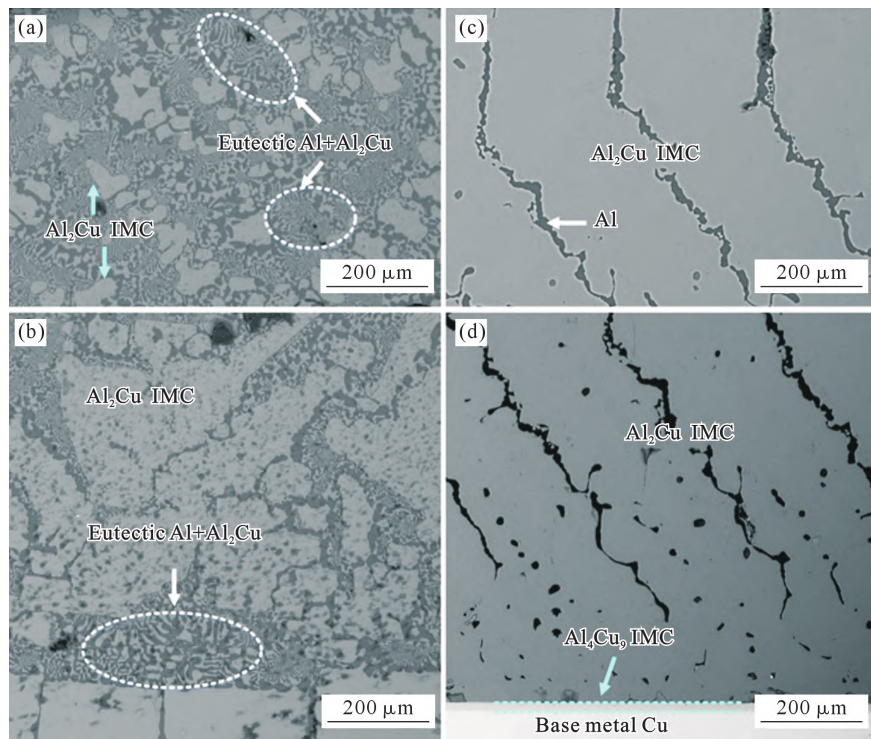


图 3 Al/Cu 钎焊界面不同区域的微观组织:(a) 区域 I,(b) 区域 II,(c) 区域 III,(d) 区域 IV

Fig.3 Microstructures at the Al/Cu brazing interface: (a) region I, (b) region II, (c) region III, (d) region IV

2.3 界面化合物的晶体结构与块体性质

图 4 为 Al/Cu 钎焊界面处 Al_2Cu 与 Al_4Cu_9 化合物的晶体结构。 Al_2Cu 化合物为正方晶系,空间群为 $I4/MCM(140)$; Al_4Cu_9 化合物为立方晶系,空间群为 $P-43m(215)$ 。对 Al_2Cu 与 Al_4Cu_9 化合物进行几何优化,将本文计算的晶体常数与以往文献进行对比,如表 1 所示^[15-16]。从表中可知,计算结果与以往研究类似。为分析 Al_2Cu 与 Al_4Cu_9 化合物的合金化能力与稳定性,可用式(1)计算两者的结合能。其中,结合能与晶体结构、晶胞中原子数存在相关性。结合能越小,晶体结构越稳定。

$$E = (E_{\text{Al}_x\text{Cu}_y} - xE_{\text{Al}} - yE_{\text{Cu}}) / (x + y) \quad (1)$$

式中, x 与 y 分别为化合物中 Al 与 Cu 原子的个数;

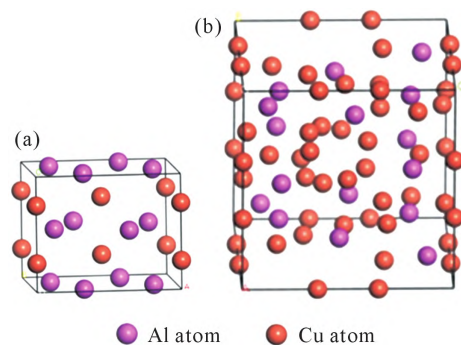


图 4 晶体结构模型:(a) Al_2Cu 化合物,(b) Al_4Cu_9 化合物

Fig.4 Schematic diagrams of the crystal structure model:

(a) Al_2Cu compounds, (b) Al_4Cu_9 compounds

$E_{\text{Al}_x\text{Cu}_y}$ 为化合物结构优化后的总能量; E_{Al} 与 E_{Cu} 分别为 Al 与 Cu 元素的单原子能量。从表 1 中可知,

表 1 Al₂Cu 与 Al₄Cu₉ 化合物的晶体常数与结合能^[15-16]
Tab.1 Crystal parameters and cohesive energies of the Al₂Cu and Al₄Cu₉ compounds^[15-16]

Phases	Crystal parameters			Cohesive energy /(eV·atom ⁻¹)
	a/Å	b/Å	c/Å	
Al ₂ Cu	6.071	6.071	4.880	-3.8
	6.067	6.067	4.877 ^[15]	
Al ₄ Cu ₉	8.739	8.739	8.739	-3.9
	8.611	8.611	8.611 ^[16]	

Al₂Cu 化合物与 Al₄Cu₉ 化合物均为负值, 均具有稳定的晶体结构。Al₄Cu₉ 化合物的结合能要小于 Al₂Cu 化合物的结合能, 表明 Al₄Cu₉ 化合物相对于 Al₂Cu 化合物更加稳定。

弹性常数可以反映材料的力学性能, 而工程应用主要考虑弹性模量, 如体积弹性模量(B)、剪切模量(G)与杨氏模量(E)等。本文对优化后的 Al₂Cu 与 Al₄Cu₉ 化合物的晶体结构进行力学性质计算, 获得 Al/Cu 钎焊界面不同化合物的弹性常数与弹性模量, 如表 2 所示。从表中可知, Al₂Cu 化合物有 6 个独立弹性参数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 与 C_{66} , 而 Al₄Cu₉ 化合物有 3 个独立弹性参数 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 。根据 Born 力学稳定性标准^[17], Al₂Cu 化合物满足条件: $C_{11}-C_{12}>0$ 、 $C_{11}+C_{33}-2C_{13}>0$ 、 $2C_{11}+C_{33}+2(C_{12}+2C_{13})>0$ 且 $(C_{ii}>0, i=1, 2, 3, 4, 5, 6)$ 。同时 Al₄Cu₉ 化合物满足条件: $(C_{11}>0, C_{44}>0)$ 、 $C_{11}-C_{12}>0$ 且 $C_{11}+2C_{12}>0$, 表明 Al₄Cu₉ 与 Al₂Cu 化合物均具备良好的机械稳定性。

由于材料的弹性模量可反映材料的力学性能, 根据 Voigt-Reuss-Hill 近似^[18], 计算体积弹性模量与剪切模量。对于 Al₂Cu 化合物正方晶系, 可表述为:

$$B_V=(2C_{11}+2C_{12}+C_{33}+4C_{13})/9 \quad (2)$$

$$B_R=C^2/M=(C_{33}(C_{12}+C_{11})-2C_{13}^2)/(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-C_{13}) \quad (3)$$

$$G_V=(2C_{11}-C_{12}+C_{33}-2C_{13}+6C_{44}+3C_{66})/15 \quad (4)$$

$$G_R=15\left(\frac{18B_V}{C^2}+\frac{6}{C_{11}-C_{12}}+\frac{6}{C_{44}}+\frac{3}{C_{66}}\right)^{-1} \quad (5)$$

对于 Al₄Cu₉ 化合物立方晶系, 可表述为:

$$B_V=B_R=(C_{11}+2C_{12})/3 \quad (6)$$

$$G_V=(C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5 \quad (7)$$

$$G_R=5C_{44}(C_{11}-C_{12})/[4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})] \quad (8)$$

式中, 下标 V 与 R 分别代表 Voigt 与 Reuss 弹量, 且 $B=(B_V+B_R)/2$ 、 $G=(G_V+G_R)/2$ 。依据 $E=9BG/(3B+G)$ 与

$\nu=(3B-2G)/(6B+2G)$, 计算杨氏模量与泊松比(ν)。利用 $H=(1-2\nu)E/(6+6\nu)$, 计算钎焊接头中不同相的本征维氏硬度, 见表 2。经分析可知, Al₂Cu 化合物的体积弹性模量、剪切模量与杨氏模量大于 Al₄Cu₉ 化合物的弹性模量, 其泊松比分别为 0.33 与 0.27, 表明两者具有一定的韧性; 而 Al₂Cu 与 Al₄Cu₉ 化合物的本征硬度分别为 4.7 与 11.0 GPa, Al₄Cu₉ 化合物具有较大的本征硬度。

2.4 界面化合物的态密度

为分析界面化合物的键合特征, 本文计算了 Al₂Cu 化合物与 Al₄Cu₉ 化合物的总态密度与分波态密度, 如图 5 所示。图中 0 能量代表费米面(E_f), 在费米面附近处的态密度不等于 0, 表明 Al₂Cu 化合物与 Al₄Cu₉ 化合物中 Al 原子和 Cu 原子间存在金属键, 具有金属特性。Al/Cu 钎焊界面处 Al₂Cu 化合物与 Al₄Cu₉ 化合物的总态密度主要由 Al-3s、Cu-3d 与少量 Al-3p 贡献, 在费米面附近存在明显的隙隙, 说明 Al₂Cu 化合物与 Al₄Cu₉ 化合物中 Al 原子和 Cu 原子之间存在较强的共价键。另外, Al₄Cu₉ 化合物费米面处的态密度值小于 Al₂Cu 化合物的值。经分析表明, Al₂Cu 与 Al₄Cu₉ 化合物均具有较好的稳定性。

3 分析与讨论

3.1 钎焊界面化合物形成次序与组织演变

Al/Cu 界面反应主要包含加热过程中母材的非均质溶解与冷却过程中界面化合物的形成和生长。动态成像与静态微观组织表征表明钎焊界面处主要存在 Al₂Cu 化合物与 Al₄Cu₉ 化合物, 但对冷却过程中化合物的形成次序尚不明晰。从热力学角度来讲, 发生扩散反应形成 Al₂Cu 化合物的驱动力(-6.1 kJ/mol)要大于 Al₄Cu₉ 化合物的驱动力(-4.1 kJ/mol), 即, $\Delta G_{Al_2Cu} > \Delta G_{Al_4Cu_9}$ 且原始界面处常常存在杂质, 可为 Al₂Cu 化合物的形核提供异质形核衬底, 促进 Al₂Cu 化合物的形成^[19-20]。另外, Al₄Cu₉ 化合物为厚度相对均匀的层状, 且 Al₂Cu 化合物/Al₄Cu₉ 化合物界面和 Al₄Cu₉ 化合物/母材 Cu 界面都较为平滑, 表明 Al₄Cu₉ 化合物是通过 Al₂Cu 化合物与母材的扩散反应形成, 而非凝固析出。因此, Al₂Cu 化合物为 Al/Cu 界面反应的初生相。综上所述, 在加热过程中, Al/Cu

表 2 Al₂Cu 与 Al₄Cu₉ 化合物的弹性常数、模量、泊松比与硬度
Tab.2 Elastic constant, modulus, Poisson's ratio and hardness of the Al₂Cu and Al₄Cu₉ compounds

Phases	Elastic constants						Modulus/GPa			ν	H/GPa
	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}	B	G	E		
Al ₂ Cu	178.3	84.6	64.6	167.4	32.1	46.4	105.4	41.7	110.6	0.33	4.7
Al ₄ Cu ₉	218.6	88.9			76.6		132.2	71.9	182.6	0.27	11.0

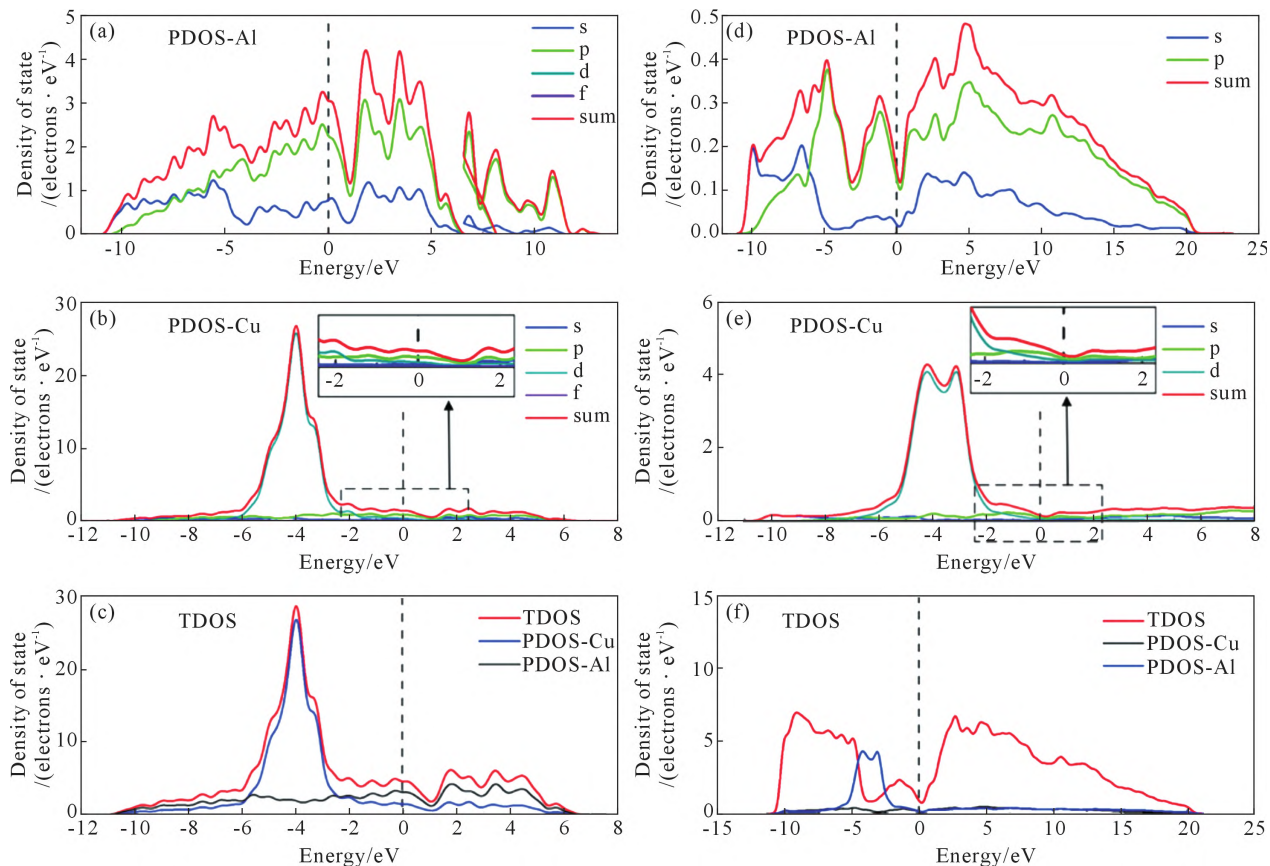


图5 Al/Cu 钎焊界面化合物的态密度:(a) Al_2Cu 化合物的分波态密度 -Al, (b) Al_2Cu 化合物的分波态密度 -Cu, (c) Al_2Cu 化合物的总态密度, (d) Al_4Cu_9 化合物的分波态密度 -Al, (e) Al_4Cu_9 化合物的分波态密度 -Cu, (f) Al_4Cu_9 化合物的总态密度

Fig.5 The densities of states of IMCs at the Al/Cu brazing interface: (a) PDOS-Al of Al_2Cu IMC, (b) PDOS-Cu of Al_2Cu IMC, (c) TDOS of Al_2Cu IMC, (d) PDOS-Al of Al_4Cu_9 IMC, (e) PDOS-Cu of Al_4Cu_9 IMC, (f) TDOS of Al_4Cu_9 IMC

钎焊界面主要发生母材的扩散溶解行为,在 Al/Cu 界面处不发生扩散反应形成化合物。在冷却过程中,小平面枝晶状 Al_2Cu 化合物先于 Al_4Cu_9 化合物在原始界面处凝固析出,并向下侧母材处生长。当 Al_2Cu 化合物枝晶主干与母材 Cu 接触后,在 $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面处发生扩散反应:



形成较薄的层状 Al_4Cu_9 化合物。随后,小平板状 Al_2Cu 化合物在原始界面处凝固析出,并向上侧液态钎料中生长;在顶部液态钎料中凝固析出小尺寸的枝晶状 Al_2Cu 化合物,最后形成共晶组织 ($\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$)。

3.2 界面化合物与接头性能

界面不同化合物的弹性模量主要包含体积弹性模量、剪切模量与杨氏模量,为衡量 Al/Cu 钎焊接头力学性能的重要指标。体积弹性模量可评估荷载条件下抵抗体积变化的能力,剪切模量可反映剪切应力下抵抗变形的能力,杨氏模量可描述其刚度。由于 Al_4Cu_9 化合物的 B 、 G 与 E 均高于 Al_2Cu 化合物,表明 Al_4Cu_9 化合物具有较大的刚度与抵抗变形的能力。另外, $\nu_{\text{Al}_4\text{Cu}_9} < \nu_{\text{Al}_2\text{Cu}}$, Al_2Cu 化合物的 ν 较低,说明 Al_2Cu 化合物相对于 Al_4Cu_9 化合物具有较好的韧性。另外,界

面化合物的本征硬度主要决定于相的键合特征与晶体结构, Al_4Cu_9 化合物与 Al_2Cu 化合物都具有金属键与共价键的混合键合特征, $H_{\text{Al}_4\text{Cu}_9} < H_{\text{Al}_2\text{Cu}}$, 表明 Al_4Cu_9 化合物具有较高的硬度且不可压缩,这与 Al_4Cu_9 化合物较强的结合能具有一致性。因此, Al/Cu 钎焊界面形成 Al_4Cu_9 化合物相对于 Al_2Cu 化合物可提升钎焊接头的硬度,但降低了钎焊接头的塑韧性。

4 结论

(1) 在加热过程中, Al/Cu 钎焊界面仅发生母材的扩散溶解。在冷却过程中,小平面枝晶状 Al_2Cu 化合物先于层状 Al_4Cu_9 化合物在原始界面处凝固析出,由原始界面向液态钎料/母材界面处生长,依次形成一次枝晶主干与二次枝晶臂,且相邻二次枝晶臂发生合并而产生粗化行为,呈现非对称性。

(2) 当小平面枝晶状 Al_2Cu 化合物一次枝晶主干与母材 Cu 接触后,在 $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{Cu}$ 界面处发生扩散反应形成层状 Al_4Cu_9 化合物 ($\text{Al}_2\text{Cu} + \text{Cu} \rightarrow \text{Al}_4\text{Cu}_9$)。随后,小平板状、小尺寸枝晶状 Al_2Cu 化合物与共晶组织 ($\text{Al} + \text{Al}_2\text{Cu}$) 相继在原始界面以上形成。

(3) Al/Cu 钎焊界面处 Al_4Cu_9 与 Al_2Cu 化合物均具有力学稳定性, Al_4Cu_9 化合物具有较大的结合能、

体积弹性模量、剪切模量、杨氏模量与硬度,可提高钎焊接头的硬度,但降低接头的塑韧性。

参考文献:

- [1] LONG W M, ZHAO Y, ZHONG S J, et al. Research progress on intermetallic compounds in copper-aluminum brazed joints [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2021, 50(1): 7-13.
- [2] 龙伟民,路全彬,何鹏,等. 钎焊过程原位合成 Al-Si-Cu 合金及接头性能[J]. *材料工程*, 2016, 44(6): 17-23.
- LONG W M, LU Q B, HE P, et al. In situ synthesis of Al-Si-Cu alloy during brazing process and mechanical property of brazing joint[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(6): 17-23.
- [3] 薛弘宇,龙伟民,纠永涛,等. AlSiNi 钎料感应钎焊铝/钢接头的组织和力学性能[J]. *焊接学报*, 2020, 41(3): 45-49.
- XUE H Y, LONG W M, JIU Y T, et al. Microstructure and mechanical properties of aluminum/AlSiNi/steel joint by induction brazing[J]. *Transaction of the China Welding Institution*, 2020, 41(3): 45-49.
- [4] TAVASSOLI S, ABBASI M, TAHAVVORI R. Controlling of IMCs layers formation sequence, bond strength and electrical resistance in Al-Cu bimetal compound casting process [J]. *Materials & Design*, 2016, 108: 343-353.
- [5] TANAKA Y, KAJIHARA M. Evaluation of interdiffusion in liquid phase during reactive diffusion between Cu and Al [J]. *Materials Transactions*, 2006, 47: 2480-2488.
- [6] XU B, TONG W P, LIU C Z, et al. Effect of high magnetic field on growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27(9): 856-860.
- [7] WANG T M, CAO F, ZHOU P, et al. Study on diffusion behavior and microstructural evolution of Al/Cu bimetal interface by synchrotron X-ray radiography [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 616: 550-555.
- [8] 黄俊兰,龙伟民,钟素娟,等. Ni-P 镀层对 Cu/Al 钎焊界面结构及性能的影响机制[J]. *焊接学报*, 2021, 42(5): 51-56, 70.
- HUANG J L, LONG W M, ZHONG S J, et al. Effect mechanism of Ni-P coating on the structure and properties of Cu/Al joints [J]. *Transaction of the China Welding Institution*, 2021 42(5): 51-56, 70.
- [9] 牛志伟,叶政,刘凯凯,等 Al-Si-Ge 钎料钎焊 Cu/Al 接头组织与性能研究[J]. *金属学报*, 2017, 53(6): 719-725.
- NIU Z W, YE Z, LIU K K, et al. Microstructure and property of Cu/Al joint brazed with Al-Si-Ge filler metal [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(6): 719-725.
- [10] JI F, XUE S B. Growth behaviors of intermetallic compound layers in Cu/Al joints brazed with Zn-22Al and Zn-22Al-0.05Ce filler metals [J]. *Materials & Design*, 2013, 51: 907-915.
- [11] XIAO Y, JI H J, LI M Y, et al. Ultrasound-assisted brazing of Cu/Al dissimilar metals using a Zn-3Al filler metal [J]. *Materials & Design*, 2013, 52: 740-747.
- [12] DING Z Y, HU Q D, LU W Q, et al. Microstructural evolution and growth behavior of intermetallic compounds at the liquid Al/solid Fe interface by synchrotron X-ray radiography [J]. *Materials Characterization*, 2018, 136: 157-164.
- [13] DING Z Y, LONG W M, JIU Y T, et al. Using first-principles calculations to investigate the interfacial properties of Ni(100)/Ni₃Al (100) eutectic structures [J]. *Crystals*, 2023, 13(2): 199.
- [14] DING Z Y, YANG T X, HU Q D, et al. Unveiling the inhomogeneous dissolution behavior of polycrystalline substrate at the liquid-solid bimetal interface by synchrotron radiography and first-principles calculations [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2022, 53: 4334-4348.
- [15] WEI Z, LIU L J, LI B L, et al. Structural, elastic and electronic properties of Al-Cu intermetallic from first-principles calculation [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38: 356-364.
- [16] WANG C, CHEN J, LIANG S H, et al. First-principles calculations to investigate pressure effect on structural, elastic and thermodynamic properties of AlCu, Al₂Cu, and Al₄Cu₉ [J]. *Vacuum*, 2022, 203: 111279.
- [17] BORN M, HUANG K, LAX M. Dynamical theory of crystal lattices [J]. *American Journal of Physics*, 1955, 23: 474.
- [18] HILL R. The elastic behavior of a crystalline aggregate [J]. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 1952, 65(5): 349-354.
- [19] PRETORIUS R, VREDENBERG A M, SARIS F W, et al. Prediction of phase formation sequence and phase stability in binary metal-aluminum thin-film systems using the effective heat of formation rule [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 70: 3636-3646.
- [20] DING Z Y, HU Q D, YANG F, et al. Unveiling the growth mechanism of faceted primary Al₂Cu with complex morphologies during solidification [J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2022, 35: 124-132.