

电场作用下 AZ31B/Cu 扩散 界面的结构及性能

Structure and Properties of AZ31B/Cu
Diffusion Interface Under Electric Field

董 凤,陈少平,胡利方,樊文浩,孟庆森
(太原理工大学 材料科学与工程学院,太原 030024)

DONG Feng, CHEN Shao-ping, HU Li-fang,
FAN Wen-hao, MENG Qing-sen
(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan
University of Technology, Taiyuan 030024, China)

摘要: 采用电场激活扩散连接技术(FADB)实现了 AZ31B/Cu 的扩散连接。利用 SEM、EDS 和 TEM 分析了扩散溶解层的显微组织、相组成和界面元素分布。采用万能试验机对连接界面的抗剪切性能进行了测试。结果表明:AZ31B 与 Cu 通过固相扩散形成了良好的冶金结合界面,扩散温度低于 475℃时扩散溶解层由 MgCu_2 、 Mg_2Cu 和 MgCuAl 组成,此时接头的薄弱环节为 Mg_2Cu 。扩散温度为 500℃时扩散溶解层由 Mg_2Cu 、 $(\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu})$ 共晶组织和 MgCuAl 组成,共晶组织的形成导致接头的抗剪强度进一步降低,并成为新的薄弱环节。当扩散温度为 450℃,保温时间为 30min 时,界面的抗剪强度随保温时间的延长先增大后减小,最大可达 40.23MPa。

关键词: 扩散连接;电场;扩散溶解;AZ31B/Cu

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.02.006

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)02-0035-06

Abstract: The diffusion bonding of AZ31B/Cu was carried out by field activated diffusion bonding technique (FADB). The microstructure, phase composition of each layer and interface element distribution across the diffusion dissolution layer were analyzed by means of SEM, EDS and TEM. The shearing strength of the bonded interface was evaluated by universal testing machine. The results indicate that complete metallurgical bonding between AZ31B/Cu is reached. When the diffusion temperature is lower than 475℃, the diffusion-dissolution layer is composed of MgCu_2 , and Mg_2Cu and MgCuAl , in which Mg_2Cu has the lowest shearing strength. When the diffusion temperature is 500℃, the diffusion-dissolution layer is composed of Mg_2Cu , $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu}$ eutectic and MgCuAl phases, in which $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu}$ eutectic structure becomes the new weakest section in whole joint and further decrease the shearing strength of the whole joint due to its brittleness. When the diffusion temperature is 450℃, the interfacial shearing strength increases first, then decreases with the increase of holding time, and it reaches the maximum strength of 40.23MPa when the holding time is 30min.

Key words: diffusion bonding; electric field; diffusion dissolution; AZ31B/Cu

铜及铜合金具有优良的导电性、导热性、耐蚀性及良好的塑性和高的抗氧化性能,在电子、动力、化工、航空和军工等工业部门中广泛应用。镁合金因具有密度低、比强度高、减震性好、电磁屏蔽性好、导热性好等优点主要应用于汽车、电子、航天等领域^[1,2]。铜合金与镁合金进行连接可以充分发挥二者的优势,收到“物尽其用”的效果^[3]。因此研究镁合金和铜的连接技术,制造镁铜复合材料具有一定的科研价值和工业

应用前景。

异种材料连接接头往往会形成脆性金属间化合物,成为整个接头的薄弱环节,从而削弱了其连接强度^[4-8]。Mg 和 Cu 的熔点相差 433℃,互溶性十分有限,而且 Mg 和 Cu 表面易生成高熔点氧化膜,采用熔焊方法对其进行焊接时,接头处近侧隅晶粒长大,容易生成氧化物和脆性金属间化合物,甚至产生裂纹、气孔等冶金缺陷,显著降低了材料的连接强度^[9]。王生

希^[10]采用 TIG 焊对镁铜直接进行焊接时由于金属间化合物 $MgCu_2$ 和 Mg_2Cu 的形成使得接头的性能很差,加入铁箔作为中间层焊接时避免了金属间化合物的形成而显著地提高了接头的连接强度。扩散连接是在真空环境中利用界面上原子扩散实现结合的先进连接技术,尤其适用于对异种材料进行连接^[11-14]。杜双明等^[15]采用瞬时液相扩散焊对 Mg/Cu 进行连接时发现,扩散界面由 $(\alpha-Mg + Mg_2Cu)/MgCu_2/(\alpha-Mg + Mg_2Cu)$ 组成,且扩散层的宽度及显微硬度随着保温时间的延长得到相应提高。Mahendran 等^[16]利用热压扩散焊实现了 Mg 与 Cu 的连接,通过对不同参数下 Mg/Cu 连接界面力学性能进行分析,发现扩散温度是连接过程中最主要的影响因素。

本工作采用电场激活扩散连接技术(FADB)实现了 AZ31B/ Cu 的连接,研究了在电流作用下 AZ31B 镁合金与铜扩散连接界面的结构特征及其对连接性能的影响。

1 实验

实验装置如图 1 所示,外加电流由 RDY 2000A/12V 直流电源提供,炉腔温度和试样温度分别由置于炉中的 W-5% Re/W-26% Re 热电偶(OMEGA, $\phi=3mm$)和插入石墨模内的 Pt-10Rh/Pt 热电偶测试。

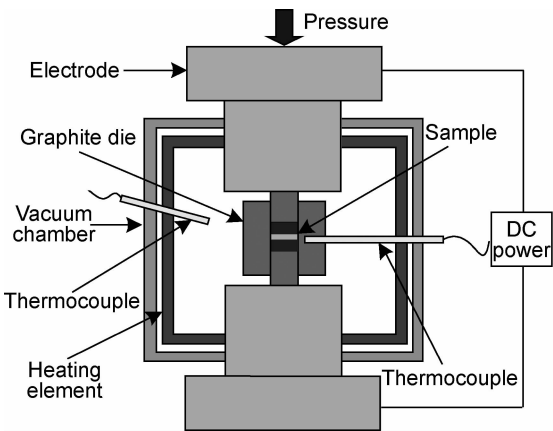


图 1 实验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of apparatus

实验材料为 AZ31B 挤压态板材(主要化学成分见表 1)和 T2 铜板(主要化学成分见表 2),尺寸均为 $\phi 20mm \times 1.5mm$ 。实验前先将 AZ31B 板和 T2 铜板用金相砂纸打磨并进行超声波清洗,清洗时间为 5min。然后将其依次放入石墨模具中并置于上下电极之间,在外加电场和压力的共同作用下,试样在一定温度下保温一定时间,然后关闭电源,试样随炉冷却。

实验过程在真空环境中进行,真空度为 $2 \times 10^{-1} Pa$,实验电流为 600~800A,扩散温度为 450~500℃,压力为 20MPa。

表 1 AZ31B 镁合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of AZ31B (mass fraction/%)

Al	Mn	Zn	Ca	Si	Cu	Ni	Fe	Others	Mg
2.8	0.4	0.7	0.04	0.10	0.01	0.001	0.005	0.30	Bal

表 2 T2 铜化学成分(质量分数/%)

Table 2 Chemical compositions of T2 (mass fraction/%)

S	Pb	Fe	As	Sb	Bi	Cu+Ag
≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.002	≤ 0.002	≤ 0.001	≥ 99.90

利用 SEM(JEOL JSM 6390)、EDS 和 TEM(JEM-2100)对试样连接界面的微观形貌和扩散溶解层成分进行分析,利用微机控制电子万能试验机(DNS200)对连接界面抗剪强度进行测试,试样尺寸为 $\phi 20mm \times 13mm$,加载速率为 1mm/min。

2 结果与讨论

2.1 AZ31B/ Cu 界面微观组织分析

图 2 为 AZ31B/ Cu 扩散偶在 450℃保温 20min 的连接界面扩散溶解层的形貌。图 2(a)中从左向右依次为 T2 铜、扩散溶解层和 AZ31B 镁合金。由图 2(a)可见,层间连接良好,无界面孔洞或裂纹等焊接缺陷,界面处形成宽约 $9\mu m$ 的扩散层,并且在连接界面和镁合金基体中出现了明显的不规则析出相。EDS 分析结果表明:扩散溶解层从左到右依次为 $MgCu_2$ 、 Mg_2Cu 和 $MgCuAl$ 金属间化合物。镁合金基体中的不规则析出相为 $Mg_{17}(Cu, Al)_{12}$, Mg_2Cu 扩散溶解层中的浅色析出相为 $MgCuAl$ 金属间化合物。其中 $Mg_{17}(Cu, Al)_{12}$ 析出相的 TEM 形貌如图 2(b)所示。该化合物的形成过程如下:镁合金 AZ31B 中主要由 α 相(Al 在 Mg 中的饱和固溶体)和 β 相($Mg_{17}Al_{12}$)组成, β 相主要以网状的形式存在,随着扩散温度的上升, β 相逐渐溶解,网状分布被破坏,同时由于 Cu 原子沿镁合金基体晶界的扩散系数明显大于沿其晶内的扩散系数^[15],因此扩散进入镁合金中的 Cu 原子优先沿镁合金的晶界扩散,并且 Cu 、 Al 两元素的原子半径比较接近,易发生置换型扩散,使得一部分 Al 原子被 Cu 原子取代形成 $Mg_{17}(Cu, Al)_{12}$ 。 Mg_2Cu 扩散溶解层中的 $MgCuAl$ 析出相则是由于受镁合金基体中 Al 原子浓度的限制,只有极少数被激活的 Al 原子可穿过

Mg₂Cu 向 Cu 一侧扩散,并且 Mg、Al 原子的活性较 Cu 原子强,因此反应扩散基本发生在靠近 Cu 基体的一侧,故在 Mg₂Cu 扩散溶解层中靠近 MgCu₂ 处生成了少量的 MgCuAl 化合物。

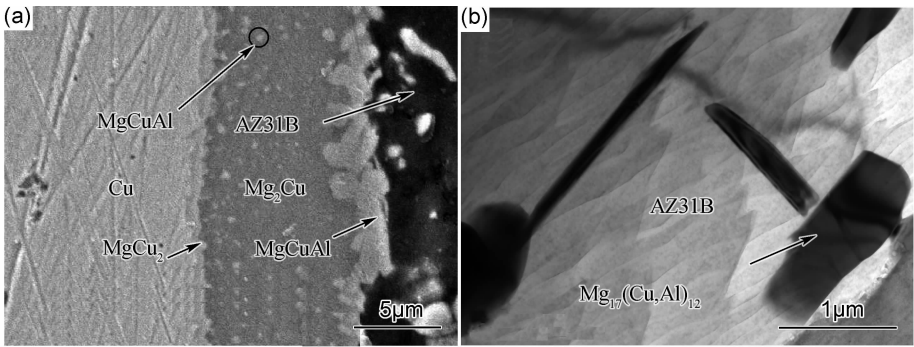


图 2 AZ31B/Cu 连接界面的微观形貌 (a)SEM;(b)TEM
Fig. 2 Microstructure of the interfaces between AZ31B/Cu couple (a)SEM;(b)TEM

当扩散温度升至 475℃时,EDS 分析结果表明扩散溶解层的结构没有明显变化,但是各层的厚度有所增加(见图 3(a))。这是因为随着温度的升高,更多的原子借助能量起伏越过势垒进行迁移,同时金属内部空位浓度的提高也有利于扩散反应的进行。当扩散温度升至 500℃时,扩散溶解层中出现了花纹状的共晶组织(见图 3(b)中大圈所示),对其进行相成分分析发现,该组织为 α-Mg 和 Mg₂Cu 的共晶体,其中浅色部分为 Mg₂Cu,深色部分为 α-Mg。扩散溶解层中其余两层分别为 Mg₂Cu 和 MgCuAl,没有发现 MgCu₂ 层。结合 Mg-Cu 二元合金相图(见图 3(c))可知,当扩散

温度超过 485℃时,初始形成的 Mg₂Cu 层将与多余的 Mg 原子发生共晶反应形成 α-Mg+Mg₂Cu 共晶组织,同时由于共晶液相的扩散能力较强且液相中 Mg 原子的浓度较大,因此共晶液相中的 Mg 原子在浓度梯度的作用下穿过 Mg₂Cu 层向 MgCu₂ 层扩散,与 MgCu₂ 结合形成 Mg₂Cu,从而引起界面物相和形态的变化。同时由于共晶液相的形成,Cu 原子向镁合金一侧扩散的阻力减小,大量的 Cu 原子向 MgCuAl 层扩散,在靠近镁合金基体一侧与活泼的 Mg 原子生成 Mg₂Cu,而在共晶温度以上 Mg₂Cu 与 Mg 随之发生共晶反应形成 α-Mg+Mg₂Cu 共晶组织(如图 3(b)中小圈所示)。

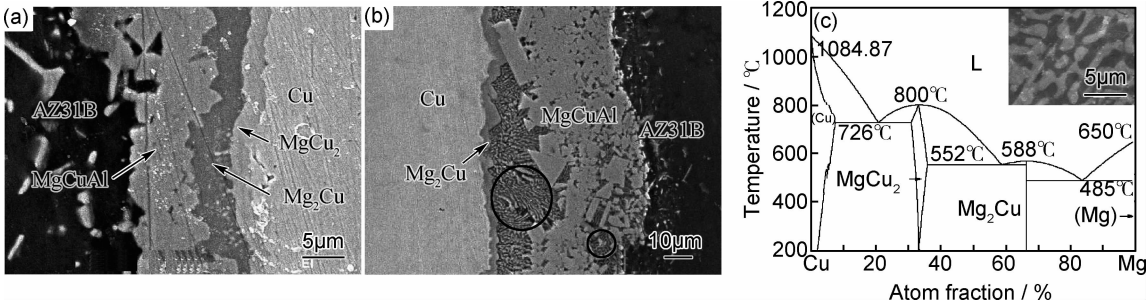


图 3 不同温度下 AZ31B/Cu 连接界面的 SEM 形貌及 Mg-Cu 二元合金相图
(a)475℃;(b)500℃;(c)Mg-Cu 二元合金相图

Fig. 3 SEM images of AZ31B/Cu interfaces at different temperatures and Mg-Cu binary alloy phase diagram
(a)475℃;(b)500℃;(c)Mg-Cu binary alloy phase diagram

2.2 扩散溶解层形成过程分析

AZ31B/Cu 连接界面的形成过程如图 4 所示。在扩散反应初期(见图 4(a)),AZ31B/Cu 连接界面相互接触,在压力的作用下实际接触面积逐渐增大,根据扩散溶解结晶理论^[17],当镁合金与铜之间的距离达到扩散所需的物理条件后,在浓度梯度和电场的协同作用下 Mg 原子和 Cu 原子摆脱晶格束缚发生互扩散(见

图 4(b)),由于 Cu 几乎不溶于 Mg,所以二者之间的连接主要通过 Mg 向 Cu 中进行扩散。当 Mg 在 Cu 中的固溶度达到饱和后,界面处开始形成金属间化合物。结合 Mg-Cu 二元合金相图(见图 3(c))和吉布斯自由能最小原理,Mg 原子和 Cu 原子首先形成 MgCu₂(见图 4(c)),当 MgCu₂ 层厚度达到稳定后,界面处靠近镁合金一侧开始形成 Mg₂Cu(见图 4(d)),当 Mg₂Cu

层达到一定厚度后,由于大量 Mg 原子的迁移导致界面处的 Al 原子逐渐聚集,并且镁合金基体中 Al 原子的浓度较小使得绝大部分 Al 原子的扩散深度不足以

越过金属间化合物层 Mg_2Cu ,便在镁合金基体和 Mg_2Cu 之间与 Cu 原子和 Mg 原子结合形成 $MgCuAl$ 层(见 4(e))。

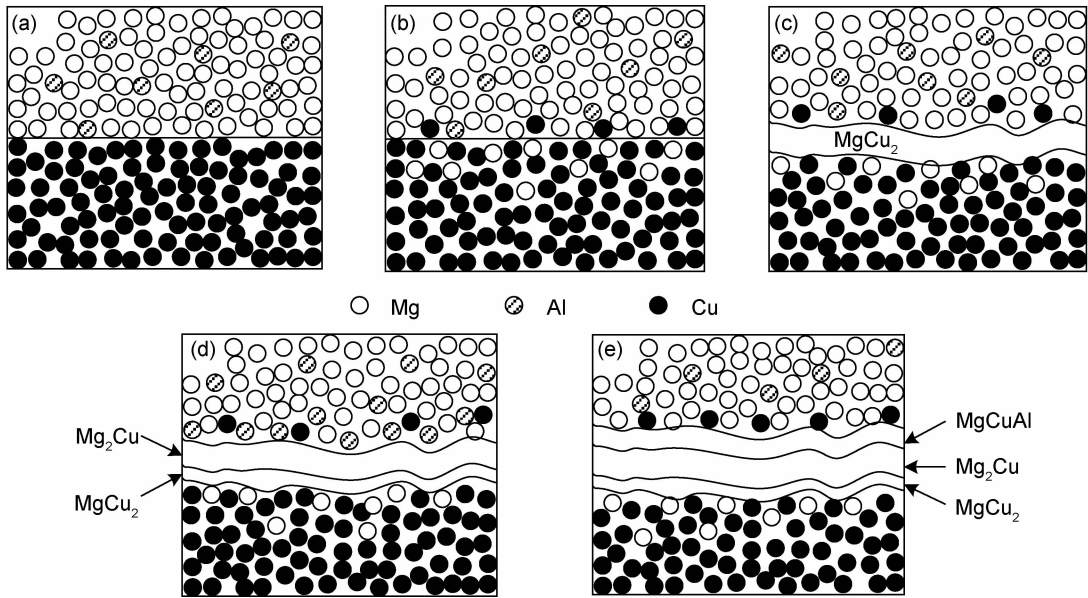


图 4 AZ31B/Cu 连接界面扩散层形成过程示意图
(a)初始界面;(b)固溶体形成阶段;(c) $MgCu_2$ 形成阶段;(d) Mg_2Cu 形成阶段;(e) $MgCuAl$ 形成阶段
Fig. 4 Schematic diagram of formation of the interface between AZ31B/Cu
(a)the initial interface;(b)the stage of formation of solid solution;(c)the stage of formation of $MgCu_2$;
(d)the stage of formation of Mg_2Cu ;(e)the stage of formation of $MgCuAl$

当扩散温度高于 485℃, $MgCuAl/Mg_2Cu$ 界面处镁含量达到 33%原子分数时, $Mg-Cu$ 发生共晶反应形成共晶液相(如图 3(c)所示)。在扩散驱动力的作用下镁合金中的 Mg 原子穿越 $MgCuAl$ 层迅速向 $Mg-Cu$ 共晶液相扩散,铜中的 Cu 原子穿越 Mg_2Cu 反应层也向 $Mg-Cu$ 共晶液相扩散。当温度降低至 485℃时,液相凝固形成花纹状的 $\alpha-Mg+Mg_2Cu$ 共晶组织(见图 3(c)右上小图),基于共晶液相比较强的扩散能力和流动性,一部分 Mg 原子扩散进入 $MgCu_2$ 层与其发生反应生成 Mg_2Cu ,一部分 Cu 原子穿越 $MgCuAl$ 层在靠近镁合金基体一侧形成共晶组织。

2.3 AZ31B/Cu 连接界面剪切性能

表 3 为 AZ31B/Cu 扩散偶连接界面剪切性能的测试结果。由表 3 可见,扩散温度和保温时间对连接界面抗剪强度有着直接影响。扩散温度一定时(450℃)界面的抗剪强度随保温时间的延长先增大后减小,保温时间为 30min 时达到最高抗剪强度为 40.23MPa。这是由于扩散溶解层的厚度随保温时间的延长呈抛物线增长^[18],扩散时间较短,层厚较小,接头结合不良;扩散时间过长,扩散层厚过大,则可能使接头脆性增加。因此接头性能会随扩散时间的延长出

现上述的变化趋势。保温时间一定时(30min),扩散温度由 450℃ 增加到 500℃,界面抗剪强度降低了 34%。当扩散温度低于 475℃时接头的薄弱环节为 Mg_2Cu ,扩散温度为 500℃时接头的薄弱环节为共晶组织 $\alpha-Mg+Mg_2Cu$ 。这是由于 500℃时, $Mg-Cu$ 发生共晶反应形成 $\alpha-Mg+Mg_2Cu$ 共晶扩散层,该共晶层协调基体变形能力差,对应力集中敏感,从而降低接头的剪切性能并导致了薄弱环节的转移。

表 3 AZ31B/Cu 界面抗剪强度及断裂位置
Table 3 Shearing strength and fracture position of AZ31B/Cu interface

No	T/℃	t/min	σ /MPa	Fracture position
1	450	20	32.78	Mg_2Cu layer
2	450	30	40.23	Mg_2Cu layer
3	450	40	33.18	Mg_2Cu layer
4	450	50	27.31	Mg_2Cu layer
5	475	20	28.36	Mg_2Cu layer
6	475	30	31.65	Mg_2Cu layer
7	500	20	22.78	$\alpha-Mg+Mg_2Cu$
8	500	30	26.48	$\alpha-Mg+Mg_2Cu$

图 5(a)为 AZ31B/Cu 扩散偶的剪切断口形貌。

从图 5(a)中可看出,断裂位置为 Mg_2Cu 层时的断口形貌呈凹凸不平的片层状,有大量的台阶,属于沿晶断裂。在晶界处存在少量的 MgCuAl 析出相,使得连接面的结合强度进一步降低。在剪切作用下,这些在晶界上不连续的 MgCuAl 析出相粒子周围首先形成微

孔,微孔长大连接引起晶界裂纹,最后造成沿晶断裂。图 5(b)为 AZ31B/Cu 扩散偶断裂位置为共晶组织 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu}$ 处的断口形貌,此断口较为平整,由于形成的共晶组织强度不均匀,因此在剪切过程中裂纹主要萌生在 $\alpha\text{-Mg}$ 相区,随着裂纹的生长与扩展导致连

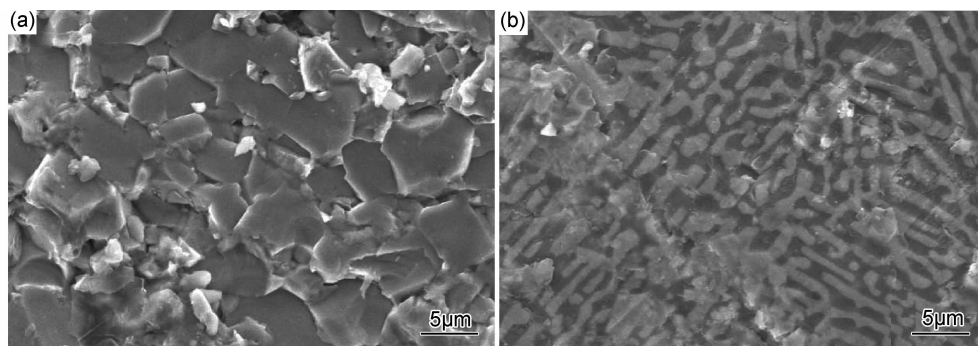


图 5 AZ31B/Cu 扩散偶的剪切断口形貌

(a) Mg_2Cu 层; (b) $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu}$

Fig. 5 Fracture morphology of interfaces between AZ31B/Cu couple

(a) Mg_2Cu layer; (b) $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu}$

界面发生脆性断裂。

3 结论

(1)采用电场激活扩散连接技术(FADB)获得的 AZ31B/Cu 扩散偶层间连接良好,形成了完整的冶金结合。扩散温度低于 475°C 时扩散溶解层由金属间化合物 MgCu_2 , Mg_2Cu , MgCuAl 组成;扩散温度为 500°C 时扩散溶解层的相组成发生了变化,形成了 $\alpha\text{-Mg}$ 和 Mg_2Cu 的共晶组织,没有出现明显的 MgCu_2 层。

(2)扩散温度对连接界面抗剪强度有一定的影响,扩散温度为 450°C 和 475°C 时接头的薄弱环节为 Mg_2Cu ,扩散温度为 500°C 时,共晶组织 $\alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_2\text{Cu}$ 的形成导致接头的抗剪强度进一步降低,并成为新的薄弱环节。当扩散温度为 450°C ,界面的抗剪强度随保温时间的延长先增大后减小,保温时间为 30min 时,界面抗剪强度达到 40.23MPa。

参考文献

[1] 刘静安. 镁合金加工技术发展趋势与开发应用前景[J]. 轻合金加工技术, 2001, 29(11): 1-7.
LIU Jing-an. Developing trends and application of magnesium alloy fabrication technology[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2001, 29(11): 1-7.

[2] SCHUBERT E, KLASSEN M, ZERNER I, et al. Light weight structures produced by laser beam joining for future applications

in automobile and aerospace industry[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 115(2): 2-8.

[3] 李亚江, 王娟, 刘强. 有色金属焊接及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
LI Ya-jiang, WANG Juan, LIU Qiang. Nonferrous Metal Welding and Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006.

[4] SATO Y S, PARK S H C, MICHIOUCHI M, et al. Constitutional liquation during dissimilar friction stir welding of Al and Mg alloys[J]. Scripta Materialia, 2004, 50(9): 1233-1236.

[5] ZHANG J, SHEN Q, LUO G Q, et al. Microstructure and bonding strength of diffusion welding of Mo/Cu joints with Ni interlayer[J]. Materials & Design, 2012, 39: 81-86.

[6] YAO W, WU A P, ZOU G S, et al. Formation process of the bonding joint in Ti/Al diffusion bonding[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 480(1-2): 456-463.

[7] HE G, LIU H H, TANG Q B, et al. Diffusion bonding of Ti-2.5Al-2.5Mo-2.5Zr and Co-Cr-Mo alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(27): 7324-7329.

[8] 陈波, 熊俊平, 毛唯, 等. $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$ 复合材料自身及其与铜、不锈钢的钎焊[J]. 航空材料学报, 2012, 32(1): 39-44.
CHEN Bo, XIONG Jun-ping, MAO Wei, et al. Brazing of $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$, $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2/\text{Cu}$ and $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2/\text{stainless steel}$ joints[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(1): 39-44.

[9] LIU L M, WANG S X, ZHOU L M. Study on the dissimilar magnesium alloy and copper lap joint by TIG welding[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 476(1-2): 206-209.

[10] 王生希. 镁铜异种金属 TIG 焊接性的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006. 27-42.
WANG Sheng-xi. Study on the TIG welding of dissimilar magnesium alloy and copper[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006. 27-42.

- [11] XU L M, CUI Y Y, HAO Y L, et al. Growth of intermetallic layer in multi-laminated Ti/Al diffusion couples[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 435—436: 638—647.
- [12] LIU P, LI Y J, GENG H R, et al. Investigation of interfacial structure of Mg/Al vacuum diffusion-bonded joint[J]. *Vacuum*, 2006, 80(5): 395—399.
- [13] YUAN X J, TANG K L, DENG Y Q, et al. Impulse pressuring diffusion bonding of a copper alloy to a stainless steel with/without a pure nickel interlayer[J]. *Materials & Design*, 2013, 52: 359—366.
- [14] 周媛, 熊华平, 毛唯, 等. TiAl 合金与高温合金的扩散焊接头组织及性能[J]. *材料工程*, 2012, (8): 88—91.
ZHOU Yuan, XIONG Hua-ping, MAO Wei, et al. Microstructures and property of diffusion bonded joints between TiAl alloy and two kinds of superalloys[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012, (8): 88—91.
- [15] 杜双明, 刘刚, 王明静. AZ31B/Cu 异种金属过渡液相扩散焊接头的显微组织及性能[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(5): 1255—1261.
DU Shuang-ming, LIU Gang, WANG Ming-jing. Microstructure and properties of transient liquid-phase diffusion bonded joint of AZ31B/Cu dissimilar metal[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(5): 1255—1261.
- [16] MAHENDRAN G, BALASUBRAMANIAN V, SENTHIL-VELAN T. Influences of diffusion bonding process parameters on bond characteristics of Mg-Cu dissimilar joints[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(6): 997—1005.
- [17] 吴铭方. 铝合金与不锈钢低温扩散焊及界面主组元扩散行为研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2011. 35—39.
WU Ming-fang. Study on diffusion welding with low temperature of Al alloy and stainless steel and diffusion behavior of main elements[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2011. 35—39.
- [18] ZHOU Y, WANG Q, SUN D L, et al. Co-effect of heat and direct current on growth of intermetallic layers at the interface of Ti-Ni diffusion couples[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(4): 1201—1205.

基金项目:国家自然科学基金(50975190, 51101111); 山西省青年科学研究基金(2011021022-3)

收稿日期:2013-08-18; **修订日期:**2014-03-06

通讯作者:陈少平(1977—), 女, 博士, 副教授, 主要从事电场作用下功能材料的燃烧合成, 异种材料的扩散连接, 热电材料制备及性能表征等研究, 联系地址: 太原市迎泽西大街 79 号, 太原理工大学材料科学与工程学院(030024), E-mail: sxchenshaoping@163.com
