



ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ НАГРЕВЕ МНОГОСЛОЙНОЙ ФОЛЬГИ Al/Cu

А. И. УСТИНОВ, д-р физ.-мат. наук, **Я. И. МАТВИЕНКО**, инж.
(Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
С. С. ПОЛИЩУК, канд. физ.-мат. наук, **А. Е. ШИШКИН**, инж.
(Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины)

Сварка давлением через прослойку с многослойной структурой на основе интерметаллидообразующих элементов позволяет формировать в твердом состоянии неразъемные соединения трудносвариваемых материалов. На примере многослойной фольги Al/Cu оценена роль структуры прослоек в формировании неразъемных соединений. Показано, что в таких фольгах при непрерывном нагреве до 500 °С, кроме фазовых превращений, обусловленных реакционной диффузией компонент, в условиях постояннодействующих нагрузок наблюдается их пластическая деформация, интенсивность протекания которой зависит от температуры фольги.

Ключевые слова: диффузионная сварка давлением, электронно-лучевое осаждение, многослойная фольга, фазовое превращение, пластическая деформация

Применение многослойных фольг на основе интерметаллидообразующих элементов в качестве прослоек при диффузионной сварке давлением показало их высокую эффективность при формировании неразъемных соединений трудносвариваемых материалов [1–4]. При исследовании микроструктуры зоны сварного соединения установлено, что в процессе сварки между слоями прослоек происходит реакционная диффузия компонентов. Предполагается, что этот процесс способствует увеличению диффузионной подвижности атомов в областях материала, находящихся в непосредственном контакте с прослойкой, и обеспечивает «смягчение» условий, необходимых для формирования соединения.

Для достижения оптимальных параметров при формировании соединений с использованием многослойных фольг в качестве прослоек актуальным представляется установление процессов фазовых превращений в таких материалах в условиях, близких к реализуемым при диффузионной сварке.

Ранее последовательность фазовых превращений в многослойных фольгах исследовали посредством анализа микроструктуры и рентгеновской дифракционной картины до и после их нагрева с выдержкой при заданной температуре. Так, например, в случае многослойных фольг Al/Ni и Al/Ti определено, что процессы фазообразования в них характеризуются низкой энергией активации, их начальная стадия происходит уже при 250...350 °С [5, 6].

В то же время существуют системы, в которых температура начала твердофазных реакций бывает еще ниже. К ним относится система Al–Cu. В результате реакции между слоем меди и алюминия в данной системе наблюдали формирование интерметаллидов уже при температуре около 150 °С [7–9]. Таким образом, использование многослойных фольг Al/Cu в качестве прослойки при диффузионной сварке позволяет снизить температуру и время нагрева, необходимые для формирования неразъемного соединения, например, чистого алюминия, меди, а также их сплавов, по сравнению с процессом диффузионной сварки без применения прослоек [10], при сварке трением дополнительный отжиг исключается [11–13].

Учитывая также то, что фазовые превращения в многослойных фольгах в значительной мере определяются кинетическими факторами [5, 6], необходимым представляется исследование особенностей процессов фазообразования в многослойных фольгах непосредственно в процессе непрерывного нагрева, т. е. в условиях, близких к реализуемым в процессе диффузионной сварки.

Не менее важным фактором, который необходимо учитывать при выборе прослойки и режимов диффузионной сварки, является механическое поведение материала прослойки при нагреве в условиях постояннодействующих сжимающих усилий, которые прикладываются к свариваемым деталям. В связи с этим представляется необходимым изучение деформационного поведения многослойных фольг при их нагреве в условиях постояннодействующих напряжений.

В этой работе проводились исследования процессов фазообразования и деформационного по-

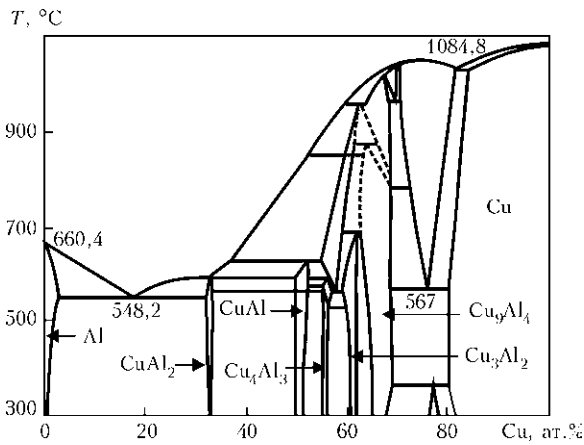


Рис. 1. Равновесная фазовая диаграмма Al-Cu [14]

ведения в условиях постояннодействующих напряжений при непрерывном нагреве многослойных фольг Al/Cu.

Исследовали структурные превращения в многослойных фольгах Al/Cu (84Al-16Cu) с периодом чередования слоев алюминия и меди 0,71 мкм. Согласно диаграмме состояния системы Al-Cu, 548,2 °C является минимальной температурой эвтектики (Al + CuAl₂) (рис. 1). Таким образом, состав многослойных фольг Al/Cu после осаждения соответствовал эвтектике с минимальной температурой плавления для данной системы.

Многослойные фольги Al/Cu с субмикронной толщиной слоев получены методом послойного электронно-лучевого осаждения компонентов на вращающуюся с постоянной скоростью подложку. С этой целью испарение с помощью электронных пушек осуществляли из двух источников алюминия и меди, разделенных непроницаемым экраном [15]. Выбор определенного соотношения между

интенсивностью паровых потоков алюминия и меди, а также скоростью вращения подложки позволяет расширить диапазон толщин (от 10 до 100 мкм) многослойных фольг Al/Cu с различной толщиной слоев меди и алюминия. Для получения отделяемых конденсатов на подложку предварительно осаждался слой соли NaCl, что позволяло впоследствии легко отделить фольгу от подложки. Давление в камере поддерживалось на уровне 5·10⁻³ Па. Интенсивность испарения обеспечивала скорость осаждения 50 нм/с. Температура подложки в процессе осаждения составляла около 120 °C.

Рентгенодифракционные структурные исследования фольги непосредственно после осаждения и непрерывного нагрева проводили в стандартной геометрии θ -2 θ на дифрактометре «ДРОН-4» в излучении Co_{K α} . Микроструктура осажденных фольг

и их химический анализ исследовали методами сканирующей электронной микроскопии. Химический состав конденсатов контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа «CamScan-4», оснащенного энергодисперсионным спектрометром «Energy200». Для выявления структуры фольг использовали методы селективного химического травления.

Исследования фазовых превращений в многослойных фольгах Al/Cu проводили методом высокотемпературной in situ рентгеновской дифрактометрии в излучении кобальтового анода при температуре 20...520 °C и скорости нагрева около 20 °C/мин с использованием приставки УВД-2000 в вакууме при остаточном давлении около 1·10⁻² Па. Регистрацию дифрактограмм осуществляли с помощью изогнутого линейного позиционно-чувствительного детектора (ЛПЧД) проточного типа, работающего на газовой ксенон-метановой смеси (рис. 2). Апертура ЛПЧД обеспечивала одновременную регистрацию дифрагированного излучения в угловом диапазоне до 40°, радиус фокусировки камеры детектора составлял 200 мм, угловая разрешающая способность — 0,03°. Для определения координаты зарегистрированного кванта в ЛПЧД была использована временная схема декодирования позиционной информации, учитывающая разницу во времени движения заряда вдоль линии задержки от места сбора до сопротивления нагрузки линии.

Информация о координате регистрации и интенсивности дифрагированного излучения передавалась через многоканальный анализатор на вход компьютера, где она фиксировались одновременно с данными о температуре образца, поступающими на вход компьютера через аналого-цифровой преобразователь (АЦП) непосредственно с термодпары. Непрерывный нагрев образца обеспечивался с помощью высокоточного регулятора температуры, который изменяет мощность

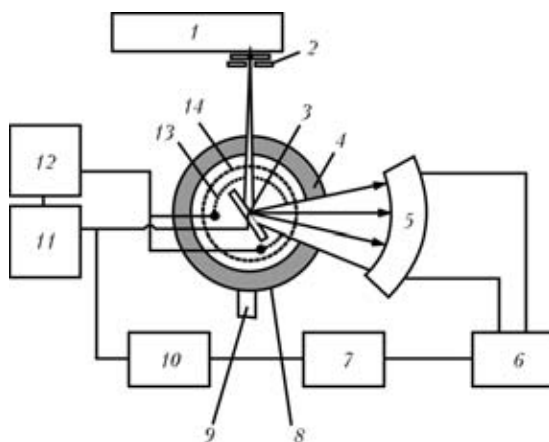


Рис. 2. Принципиальная схема высокотемпературного дифрактометра УРВТ с использованием для регистрации дифрагированного излучения: 1 — рентгеновская трубка; 2 — вертикальная и горизонтальная щели; 3 — термодпара; 4 — камера; 5 — ЛПЧД; 6 — преобразователь сигналов; 7 — многоканальный анализатор; 8 — образец; 9 — выход на диффузионный насос; 10 — компьютер; 11 — высокоточный регулятор температуры; 12 — блок питания нагревателя; 13 — нагреватель; 14 — радиатор для обеспечения равномерности нагрева образца



нагревателя в зависимости от сигнала, снимаемого с термопары.

Для исследования деформационного поведения фольг образец микрослойной фольги Al/Cu длиной 20, шириной 8 мм помещали в измерительный блок, схема которого представлена на рис. 3. Для определения уровня деформации образца один конец прикрепляли к площадке, которую через растянутую стальную пружину присоединяли к неподвижному основанию блока, а другой — к подвижному кварцевому стержню, соединенному с неподвижным датчиком линейных перемещений. В качестве последнего использовали индуктивный датчик. Часть измерительного блока, в котором находился образец, размещали между нагревателями. Для контроля температуры к фольге присоединяли тонкую термопару. Управление нагревом осуществляли посредством программного обеспечения, регулирующего мощность нагревателя в зависимости от сигнала, который снимается с термопары, закрепленной на образце.

Суть метода заключалась в измерении изменения длины фольги при нагреве или охлаждении в условиях постояннодействующей растягивающей нагрузки (для этой цели использовали пружины, обеспечивающие растягивающую нагрузку около 10 Н). Измерения длины образца ΔL при постоянной нагрузке в зависимости от температуры проводили с помощью датчиков линейного перемещения, которые через АЦП подсоединены к компьютеру. Это позволяло фиксировать данные об изменении длины образца ΔL и его температуры в процессе нагрева или охлаждения. На основании полученных данных об изменении длины образца и исходных значений L_0 рассчитаны температурные зависимости деформации образца $\epsilon = \Delta L/L_0$ и ее изменение (скорость) при нагреве или охлаждении $d\epsilon/dT = (1/L_0)dL/dT$ во всем интервале температур. Конструкция установки и чувствительность датчика линейных перемещений обеспечивают выполнение

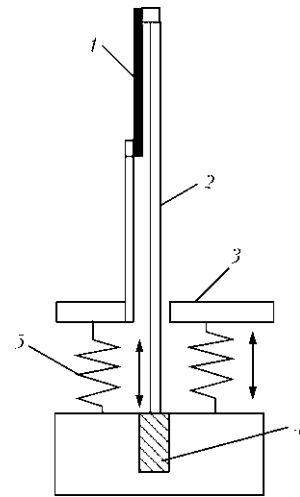


Рис. 3. Схема блока измерения деформации фольги под действием одноосной нагрузки в условиях непрерывного нагрева: 1 — образец фольги; 2, 3 — соответственно подвижные и неподвижные части блока; 4 — индуктивный датчик, помещенный на подвижную платформу; 5 — пружина

измерений деформации материалов с относительной погрешностью не более 10 %.

Из рис. 4, а видно, что фольга состоит из непрерывных слоев, отличающихся по контрасту: светлые слои соответствуют меди, темные — алюминию. На рис. 4, б представлена рентгеновская дифракционная картина осажденной многослойной фольги Al/Cu. Поскольку на рентгеновской дифракционной картине присутствуют только пики, соответствующие меди и алюминию, то можно сделать вывод, что после осаждения многослойная фольга Al/Cu состояла только из слоев меди и алюминия.

На рис. 5 представлены характерные рентгеновские дифракционные картины для некоторых температур в интервале значений углов $2\theta = 42...54^\circ$, полученные при непрерывном нагреве многослойной фольги Al/Cu до 520°C . Такой интервал углов выбран как самый репрезентативный с наиболее интенсивными пиками от алюминия,

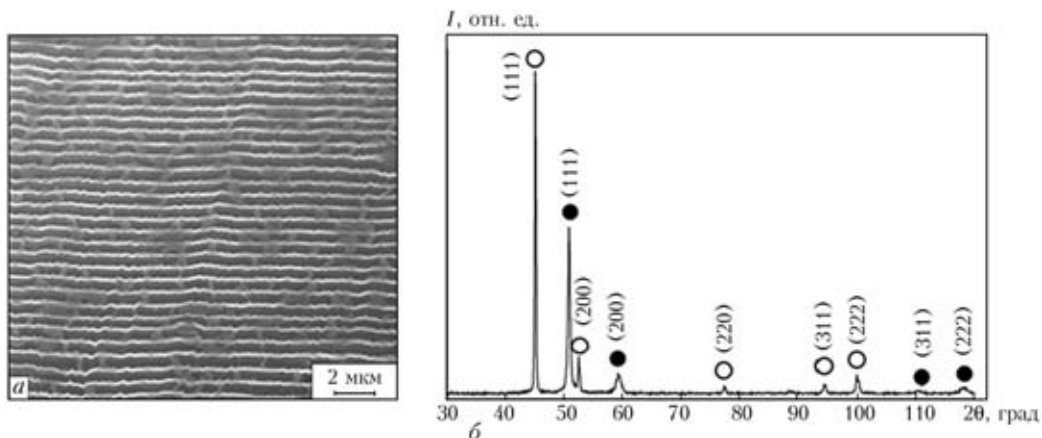


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения образца многослойных фольг Al/Cu в исходном состоянии (а) и дифрактограмма, полученная после осаждения фольги (б): ● — фаза меди; ○ — алюминия; I — интенсивность излучения

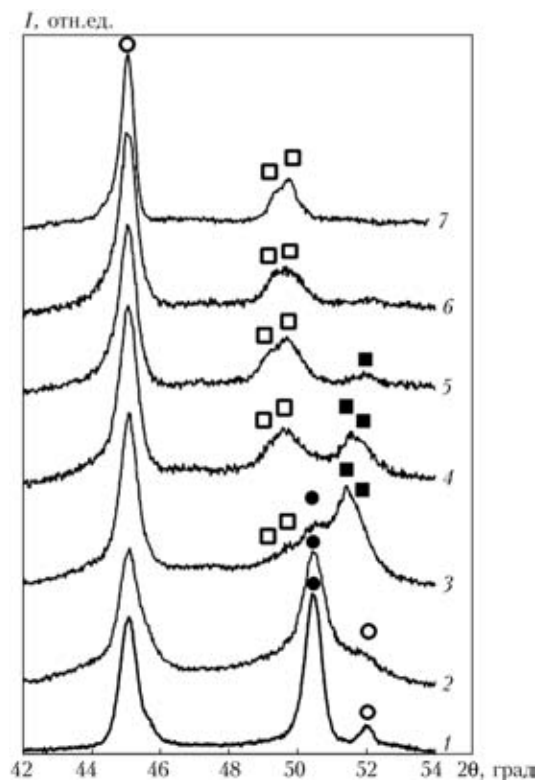


Рис. 5. Характерные фрагменты дифрактограмм образцов многослойных фольг Cu/Al, нагретых до 40 (1), 80 (2), 130 (3), 180 (4), 260 (5), 360 (6) и 520 °С (7), полученные в процессе непрерывного нагрева со скоростью 20 °С/мин (идентифицированные в образцах фазы указаны на рисунке символами: ● — Cu; ○ — Al; □ — CuAl₂; ■ — CuAl)

меди и от тех фаз, которые могут образоваться в результате реакции.

Из рис. 5 (кривая 2) видно, что нагрев до температуры 80 °С образца многослойных фольг Al/Cu приводит к изменению дифракционной картины вблизи пика (111)_{Cu} по сравнению с дифракционной картиной при более низкой температуре нагрева (рис. 5, кривая 1), идентичной полученной для фольг в исходном состоянии. Очевидно, это связано с тем, что уже при этой температуре происходит твердофазная реакция между медью и алюминием. Последующее повышение температуры нагрева до 130...180 °С (рис. 5, кривые 3, 4) приводит к росту интенсивности пиков от образовавшихся фаз вблизи (111)_{Cu} и дает возможность их идентифицировать как фазы CuAl₂ и CuAl. Так, исходя из изменения относительной интенсивности пиков, можно проследить, что при температуре 130 °С объемная доля фаз CuAl и CuAl₂ больше объемной доли меди, а при 180 °С пики меди полностью исчезают. При повышении температуры до 260 °С и выше (рис. 5, кривая 5) имеет место рост объемной доли фазы CuAl₂ и уменьшение объемной доли фазы CuAl. Поскольку на дифрактограммах присутствуют только пики от чистого алюминия и фазы CuAl₂ (рис. 5, кривые 6, 7), а образование новых фаз при температуре 360 °С и выше не наблю-

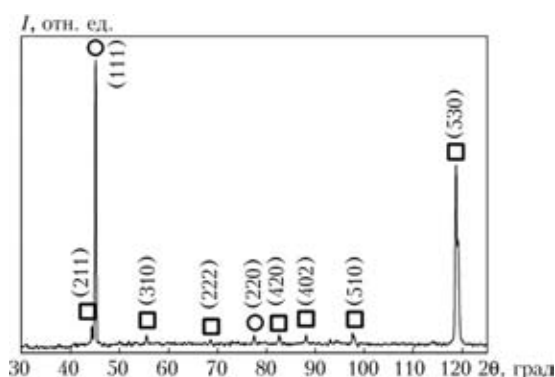
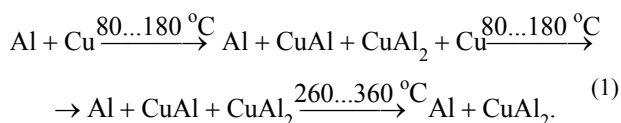


Рис. 6. Характерные фрагменты дифрактограмм образцов многослойных фольг Al/Cu после непрерывного нагрева до 520 °С со скоростью 20 °С/мин: ○ — алюминий; □ — CuAl₂

дается, можно предположить, что в результате формируется двухфазное состояние фольги (Al + CuAl₂).

Рентгеновская дифракционная картина образца многослойных фольг Al/Cu после непрерывного нагрева до 520 °С представлена на рис. 6. Видно, что, действительно, в результате нагрева материал имеет гетерофазную структуру, включающую чистый алюминий и фазу CuAl₂. Такое структурное состояние фольг для заданного при осаждении соотношения компонент соответствует эвтектике (Al + CuAl₂) с минимальной температурой плавления 548,2 °С (см. рис. 1).

Таким образом, при непрерывном нагреве до 520 °С многослойных фольг Al/Cu с составом, близким к эвтектическому, последовательность фазовых превращений можно представить в виде цепочки



Следует отметить, что зафиксированная в данной работе температура начала твердофазных реакций (около 80 °С) ниже температуры превращений, наблюдавшихся для системы Al–Cu, полученной осаждением слоя меди и алюминия [7–9, 16] или прокаткой [17, 18]. Последовательное образование фаз (первой фазы CuAl₂, а при дальнейшем повышении температуры или времени нагрева фаз AlCu и Al₉Cu₄) имело место только при нагреве от 150 до 500 °С в образцах фольг Al/Cu [7–9]. В системе Al–Cu, полученной прокаткой после длительных отжигов при 250 °С после осаждения [16] и при 450 °С [18], происходило одновременное формирование интерметаллидов CuAl₂, AlCu и Al₉Cu₄ на границе слоев. Отличие температуры начала реакций и фазовых превращений от известных из литературы данных может быть связано с особенностями структуры (размер зерен равный толщине слоя, высокая концентрация дефектов в объеме и на границах слоев) мно-



гослойных фольг Al/Cu, полученных способом электронно-лучевого осаждения, которая существенно влияет на кинетические факторы.

Результаты исследования деформационного поведения фольг при нагреве в условиях постоянно действующего одноосного растяжения представлены на рис. 7. Из анализа этих кривых видно, что температурную зависимость деформации фольги условно можно разделить на три участка: первый (от 80 до 250...260 °С) — происходит монотонное увеличение деформации; второй (от 250...260 до 350...370 °С) — длина образца вначале несколько уменьшается, а затем почти не изменяется; третий (свыше 350...370 °С) — имеет место интенсивная пластическая деформация с нарастающей скоростью.

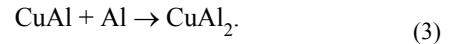
Сопоставив полученные данные и результаты рентгенографических исследований фазовых превращений в фольгах при их нагреве, можно сделать вывод, что интенсивная пластическая деформация фольги на первом температурном участке главным образом обусловлена превращениями



При нагреве фольги до 250...260 °С эти реакции завершаются, что обусловлено исчерпанием меди, вследствие чего пластическая деформа-

ция фольги практически не происходит. Более того, при дальнейшем повышении температуры фольга даже незначительно сокращается (при этом скорость деформации становится отрицательной).

Как следует из данных рентгеноструктурного анализа, дальнейшее повышение температуры сопровождается фазовым превращением метастабильной (при данном соотношении компонент в фольге) фазы CuAl в стабильную CuAl₂ путем взаимодействия интерметаллида CuAl с имеющимся в избытке алюминием:



Незначительная деформация образца в данном температурном интервале происходит главным образом за счет удлинения фольги. Об этом можно судить, сравнив наклоны температурных кривых деформации образца на этом участке при нагреве и охлаждении. На рис. 7 можно видеть, что зависимость деформации образца от температуры при охлаждении несколько больше, чем при нагреве. На этом основании можно предположить, что реакция (3) протекает с отрицательным объемным эффектом.

При температуре выше 350...370 °С (третий участок на кривой деформации) наблюдается увеличение скорости пластического течения образца. Скорость деформации при этом нарастает и при температуре выше 450 °С напоминает экспоненциальную зависимость. Принимая во внимание, что при достижении этой температуры фазовые превращения в фольге завершились и сформировалось двухфазное состояние из чистого алюминия и фазы CuAl₂, такое деформационное поведение фольги может быть связано только с механическими свойствами этой гетерофазной системы. Известно, что в подобных системах при повышенной температуре пластическая деформация главным образом определяется процессами зернограничного проскальзывания [19, 20]. Этому способствует гетерофазное состояние фольги, затрудняющее протекание рекристаллизационных процессов.

Известно, что сдавливающие усилия, которые накладываются на зону соединения, должны обеспечивать увеличение площади контакта соединяемых поверхностей, способствовать разрушению оксидных пленок в них и активировать диффузионную подвижность атомов благодаря пластической деформации их поверхностных слоев [19]. Это позволяет установить физический контакт между соединяемыми поверхностями, т. е. устраняет барьеры для диффузионных потоков атомов между соединяемыми поверхностями. Решение поставленной задачи значительно облегчается, если прослойка испытывает пластическое течение при напряжениях, которые развиваются в

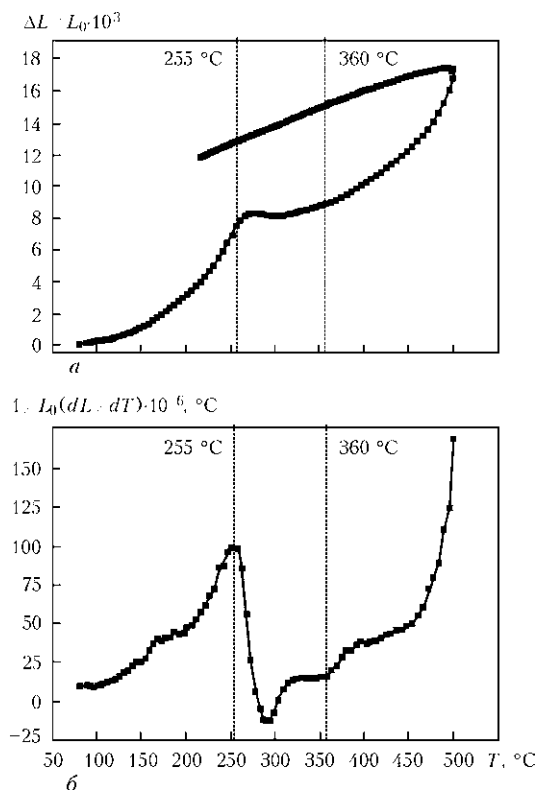


Рис. 7. Зависимость деформации $\Delta L/L_0$ (а) и ее скорости $1/L_0(dL/dT)$ (б) от температуры нагрева со скоростью 50 °С/мин образца многослойных фольг Al/Cu (84Al-16Cu) в условиях постояннодействующего растягивающего напряжения



зоне соединения при наложении внешних сдавливающих усилий.

Полученные данные о механическом поведении слоистого материала при непрерывном нагреве в условиях постояннодействующих нагрузок показали, что существует два температурных интервала ее интенсивной пластической деформации. Первый может быть связан с сверхпластичностью слоистой фольги, обусловленной протеканием твердофазных реакций между ее компонентами при нагреве, второй — со структурной сверхпластичностью, обусловленной деформационным поведением гетерофазной структуры, сформированной в процессе протекания твердофазной реакции. Можно предположить, что сверхпластичность многослойной фольги будет способствовать снижению не только температуры разогрева зоны соединения, но и необходимых для этого сдавливающих усилий. В совокупности процессы как реакционной диффузии, так и повышенной пластичности слоистых материалов при нагреве способствуют «смягчению» условий получения сварных соединений с помощью таких прослоек.

Выводы

1. На примере многослойных фольг Al/Cu показано, что при их непрерывном нагреве в условиях постояннодействующих напряжений они испытывают наряду с фазовыми превращениями пластическую деформацию.

2. Установлено, что наиболее интенсивно пластическое течение многослойных фольг Al/Cu (прослоек) происходит в двух температурных интервалах. Первый совпадает с температурным интервалом твердофазных реакций синтеза интерметаллидных соединений (80...240 °С), второй — соответствует пластическому течению гетерофазной структуры с дисперсными компонентами, сформированной в результате твердофазных реакций при температуре около 450 °С, т. е. на 100 °С ниже температуры плавления эвтектики Al + CuAl₂.

1. Cao J., Feng J. C., Li Z. R. Microstructure and fracture properties of reaction-assisted diffusion bonding of TiAl intermetallic with Al/Ni multilayer foils // *J. Alloys and Compounds*. — 2008. — **466**. — P. 363–367.
2. Diffusion welding of γ -TiAl based alloys through nano-layered foil of Ti/Al system / A. I. Ustinov, Yu. V. Falchenko, A. Ya. Ishchenko et al. // *Intermetallics*. — 2008. — № 16. — P. 1043–1045.
3. Nanometric multilayers: A new approach for joining TiAl / A. S. Ramos, M. T. Vieira, L. I. Duarte et al. // *Ibid.* — 2006. — № 14. — P. 1157–1162.

Pressure welding through the interlayer with a multilayer structure, based on intermetallic-forming elements, allows solid-state formation of permanent joints in hard-to-weld materials. The role of structure of the interlayers in formation of permanent joints has been evaluated by an example of multilayer foil Al/Cu. It is shown that such foils subjected to continuous heating to 500 °С under conditions of permanent loads are characterised, in addition to phase transformations caused by reaction diffusion of components, also by plastic deformation, the intensity of which depends upon the foil temperature.

4. Pascal C., Marin-Ayral R. M., Te'denac J. C. Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis // *J. Alloys and Compounds*. — 2002. — **337**. — P. 221–225.
5. Effect of overall composition on thermally induced solid-state transformations in thick EB PVD Al/Ni multilayers / A. Ustinov, L. Olikhovska, T. Melnichenko, A. Shyshkin // *Surf. Coat. Techn.* — 2008. — **202**. — P. 3832–3838.
6. Solid-phase reactions at heating of multi-layered Al/Ti foils produced by the method of electron beam deposition / A. Ustinov, L. Olikhovskaya, T. Melnichenko et al. // *Advances in Electrometallurgy*. — 2008. — № 2. — P. 19–26.
7. Investigation of diffusion in the Cu–Al thin film system / A. E. Gershinski, B. I. Fomin, E. I. Cherepov, F. L. Edelman // *Thin Solid Films*. — 1977. — № 42. — P. 269–275.
8. Hentzell H. T. G., Thomson R. D., Tu K. N. Interdiffusion in copper-aluminium film bilayers. Pt. I: Structure and kinetics of sequential compound formation // *J. Appl. Phys.* — 1983. — № 54. — P. 6923–6928.
9. Hentzell H. T. G., Thomson R. D., Tu K. N. Interdiffusion in copper-aluminium film bilayers. Pt. II: Analysis of marker motion during sequential compound formation // *Ibid.* — P. 6923–6928.
10. Ay I., Celik S., Celik I. Comparison of properties of friction and diffusion welded joints made between the pure aluminium and copper bars // *BAU fen Bilimleri Enstitusu Dergisi*. — 1999. — № 1. — P. 88–102.
11. Lee W.-B., Bang K.-S., Jung S.-B. Effects of intermetallic compound on the electrical and mechanical properties of friction welded Cu/Al bimetallic joints during annealing // *J. Alloys and Compounds*. — 2005. — **390**. — P. 212–219.
12. Ouyang J., Yarrapareddy E., Kovacevic R. Microstructural evolution in the friction stir welded 6061 aluminum alloy (T6-temper condition) to copper // *J. Materials Proc. Techn.* — 2006. — **172**. — P. 110–122.
13. Abdollah-Zadeh A., Saeid T., Sazgari B. Microstructural and mechanical properties of friction stir welded aluminum/copper lap joints // *J. Alloys and Compounds*. — 2008. — **460**. — P. 535–538.
14. Binary alloy phase diagrams / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. — Ohio: ASM International, Materials Park, 1986. — 526 с.
15. Диффузионная сварка микродисперсного композита AMg5 + 27 % Al₂O₃ с применением многослойной фольги Ni/Al / А. Я. Ищенко, Ю. В. Фальченко, А. И. Устинов и др. // *Автомат. сварка*. — 2007. — № 7. — P. 5–9.
16. Rajan K., Wallach E. R. A transmission electron microscopy study of intermetallic formation in aluminium-copper thin film couples // *J. Cryst. Growth*. — 1980. — № 49. — P. 297–302.
17. Abbasi M., Karimi Taherib A., Salehia M. T. Growth rate of intermetallic compounds in Al/Cu bimetal produced by cold roll welding process // *J. Alloys and Compounds*. — 2001. — **319**. — P. 233–241.
18. Heness G., Wuhler R., Yeung W. Y. Interfacial strength development of roll-bonded aluminium/copper metal laminates // *Mater. Sci. and Eng. A*. — 2007. — 483/484. — P. 740–743.
19. Тихонов А. С. Эффект сверхпластичности металлических материалов и сплавов. — М.: Наука, 1978. — 140 с.
20. Пшеничнюк А. И., Кайбышев О. А., Астанин В. В. Модель сверхпластичности, основанная на представлениях о кооперативном зернограничном проскальзывании // *Мат. моделирование систем и процессов*. — 1998. — № 6. — С. 99–109.

Поступила в редакцию 06.04.2009