



УДК 669.187.826

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ МНОГОСЛОЙНОЙ ФОЛЬГИ Al/Cu, ПОЛУЧЕННОЙ СПОСОБОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Л. А. Олиховская, Т. В. Мельниченко,
Я. И. Матвиенко, А. И. Устинов

Методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии исследованы фазовые превращения в твердом состоянии при нагреве многослойной фольги, состоящей из чередующихся слоев алюминия и меди (с периодом 0,7 мкм), соответствующей составу $Al_{84}Cu_{16}$. Показано, что при нагреве до 90 °С в фольге образуется интерметаллид AlCu, а при температуре до 150 °С — Al_2Cu . Нагрев выше 350 °С вызывает постепенный рост объемной доли фазы Al_2Cu при уменьшении объемной доли фазы AlCu. В результате таких превращений в фольге формируется двухфазное состояние (Al + $CuAl_2$), соответствующее равновесной диаграмме состояния.

Using methods of X-ray diffraction and scanning electron microscopy the phase transformations in solid state in heating a multi-layer foil, consisting of alternate layers of aluminium and copper (at 0.7 μm period) and corresponding to the composition $Al_{84}Cu_{16}$, were investigated. It is shown that intermetallic AlCu is formed in foil at heating up to 90 °C and Al_2Cu is formed at up to 150 °C. The heating above 350 °C causes a gradual growth of a volumetric fraction of phase AlCu at decrease of volumetric fraction of phase AlCu. These transformations in foil results in the formation of two-phase state (Al + $CuAl_2$) corresponding to an equilibrium state diagram.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; многослойная фольга; фазовое превращение

Введение. Слоистые материалы, состоящие из чередующихся слоев на основе интерметаллидообразующих компонент, находят применение в качестве исходных материалов для изготовления тонких интерметаллических фольг, локальных источников нагрева и прослоек при сварке давлением [1–4].

В ряде случаев для применения слоистых систем требуются сравнительно низкие значения температуры инициации реакционных процессов. В отличие от многослойных фольг Al/Ni и Al/Ti, в которых образование первых интерметаллических фаз обнаруживалось при температурах примерно 250... 350 °С [5, 6], в слоистых системах Al/Cu начало реакций с образованием интерметаллида зафиксировано при температурах около 150 °С [7, 8]. С учетом этой особенности предположили, что многослойные системы Al/Cu могут использоваться в качестве прослоек при соединении алюминия и меди, а также их сплавов способом диффузионной сварки.

Литературных данных о процессах реакционной диффузии и фазообразовании в системе Al/Cu, в отличие от других слоистых систем, имеется немного. Причем большая часть из них касается массивных образцов, соединение которых реализуется с применением трения [9–13]. Исследования

планарных систем Al/Cu после диффузионной сварки выполнялись для структур, составленных всего из нескольких слоев. Эти структуры получали путем прокатки пакетов из фольг алюминия и меди [14–16], а также способами осаждения [7, 17–21]. Многослойные системы, включающие десятки и более слоев, не исследовали.

Способы электронно-лучевого испарения и осаждения в вакууме позволяют получать многослойные системы, толщина слоев в которых может варьироваться от субмикронных до микронных размеров. При этом средний размер зерен в слоях равен примерно толщине слоя, а границы между соседними слоями имеют относительно совершенную структуру.

Эти структурные факторы, а также высокая концентрация дефектов вакансионного типа в объеме и на границах зерен могут существенно влиять на температуру инициации, путь и кинетику реакций, а следовательно, и на процесс, и на морфологию образования фаз. Таким образом, в работе исследованы фазовые превращения при нагреве многослойных фольг Al/Cu, полученных способом электронно-лучевого осаждения. Исследовали фольги, соотношение компонент в которых приближалось к эвтектическому составу с минимальной температурой плавления, поскольку предполагали, что такой сос-



тав сможет обеспечить минимальную температуру начала реакций.

Способы получения и исследования. Многослойные фольги Al/Cu получали способом последовательного осаждения паровых потоков алюминия и меди в установке, детально описанной в работе [22]. Два слитка меди и алюминия, помещенные в отдельные изложницы и находящиеся в частях вакуумной камеры, разделенных непроницаемым экраном, испарялись с помощью электронно-лучевых пушек. Паровые потоки осаждались на непрерывно вращающуюся над экраном подложку из нержавеющей стали.

Вращение подложки и наличие экрана обеспечивало последовательное осаждение паров меди и алюминия на подложку. Для того, чтобы впоследствии отделять фольгу Al/Cu от подложки, на нее предварительно осаждали антиадгезионный слой NaCl. Давление остаточных газов в камере при осаждении составляло около 5×10^{-3} Па; температуру подложки поддерживали не выше 120 °С; режимы испарения обеспечивали скорость осаждения 50 нм/с.

Многослойные конденсаты, соотношение компонент в которых 84Al–16Cu (ат. %) было близким к химическому составу эвтектики с минимальной температурой плавления (рис. 1), имели период слоев (сумма толщин одного слоя алюминия и одного слоя меди) 0,7 мкм.

Изохронный (в интервале температур 50... 600 °С в течение 30 мин) и изотермический (в течение 15 ч при 90 °С) отжиг образцов фольги осуществляли в вакуумной печи при давлении примерно 10^{-1} Па. После таких способов термообработки образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии и рентгенодифракционного анализа. Для выявления структуры образцов использовали методы селективного химического травления в реактиве «Kroll's». Структуру поперечного сечения фольги анализировали с помощью сканирующей приставки к просвечивающему электронному микроскопу «Hitachi H-800» при ускоряющем напряжении 150... 200 кВ.

Рентгенодифракционные измерения проводили в стандартной геометрии θ - 2θ на дифрактометре T, °С

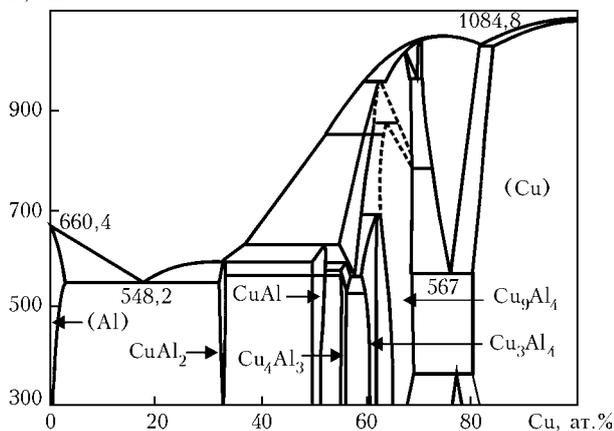


Рис. 1. Равновесная диаграмма состояний системы Cu–Al [23]

«Дрон-4» в излучении $\text{Cu}_{K\alpha}$. Образцы для рентгеновских исследований представляли собой кусочки фольги.

Экспериментальные результаты. На рис. 2 показаны дифрактограммы образцов фольги в исходном состоянии, а также отожженных при разных температурах в течение 30 мин. На дифрактограмме образца фольги после осаждения (рис. 2, а) обнаружены только пики, свойственные алюминию и меди. Соотношение интегральной интенсивности пиков, измеренное из рентгенодифракционной картины, указывает на текстурированное состояние слоев алюминия и меди. Так, соотношение между интенсивностями пиков (200) и (111) для поликристаллического образца алюминия в отсутствие текстуры должно быть приблизительно равным 0,45; для образца меди – 0,43. В исследованных образцах эти соотношения составили 0,13 и 0,16 соответственно для алюминия и меди.

До температуры 90 °С на дифрактограммах не зафиксировано каких-либо изменений, по сравнению с представленной на рис. 2, а. Нагрев образца фольги до 90 °С вызвал формирование пика, расположенного между пиками (111) меди и (200) алюминия (рис. 2, б), идентифицированного как пик (020) соединения CuAl. При увеличении температуры отжига до 120 °С интенсивность образовавшегося пика возросла, также сформировались пики (312) и (220), свойственные данной фазе (рис. 2, в). При этом заметно уменьшилась интенсивность пиков меди. Анализ соотношения интегральных интенсивностей пиков AlCu, меди и алюминия на диф-

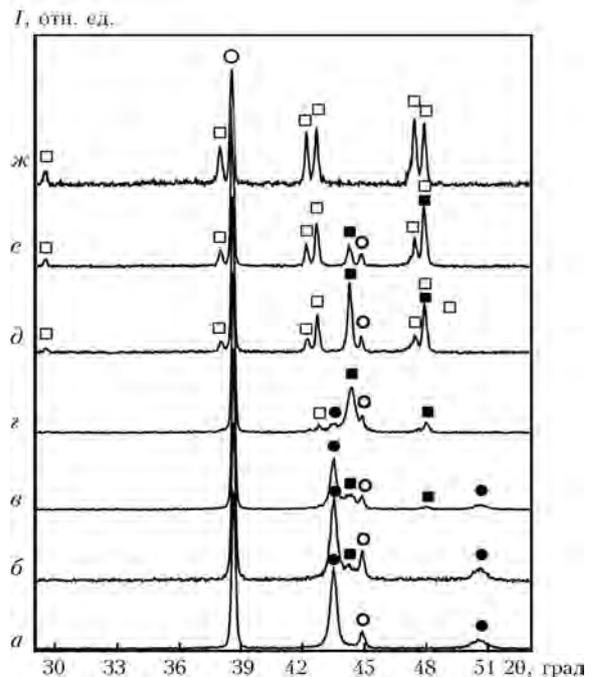


Рис. 2. Рентгенодифракционные картины от образцов многослойной фольги Cu/Al после осаждения (а) и отжига в течение 30 мин при температурах 90 (б), 120 (в), 150 (г), 200 (д), 250 (е), 400 (ж), °С; значками \circ , \bullet , \blacksquare и \square обозначены пики соответственно от Al, Cu, AlCu и Al_2Cu ; I – интенсивность



рактограммах показал, что объемная доля фазы AlCu увеличивается от примерно 26 при температуре 90 °С до 35 мас. % при 120 °С.

На дифрактограмме образца, отожженного при 150 °С, кроме указанных пиков, сформировалась система пиков, идентифицированная как свойственная фазе Al₂Cu (рис. 2, з). Возрастание интенсивности пиков фазы Al₂Cu обнаружено при повышении температуры отжига до 200 °С (рис. 2, д); при этом интенсивность пиков фазы AlCu уменьшилась, а пики меди практически исчезли. Перераспределение интенсивностей между пиками фаз AlCu и Al₂Cu в пользу последней продолжалось при повышении температуры отжига до 250 °С (рис. 2, е) и выше. Этот процесс завершился при нагреве образцов до значений температуры около 400 °С, в результате чего на дифрактограмме зафиксированы пики алюминия и фазы Al₂Cu (рис. 2, ж). С последующим повышением температуры вплоть до 600 °С дифракционная картина не изменялась.

Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения фольги (рис. 3) иллюстрируют изменение структуры образцов при нагреве до разных значений температуры в течение 30 мин. Избирательное травление позволяет (исходя из фазового контраста на микроструктуре) сделать вывод о структурном состоянии образца. Показано, что фольга после осаждения состоит из непрерывных слоев меди (светлые) и алюминия (темные — рис. 3, а). Наличие в слоях алюминия участков с фазовым контрастом, отличным от меди и алюминия, следует рассматривать как результат перемешивания атомов между слоями.

Нагрев образца до температуры 120 °С способствует увеличению объемной доли фазы, обогащенной медью (светло-серый фазовый контраст, отличающийся от слоев меди и алюминия — рис. 3, б). Эта фаза, по-видимому, формируется в результате взаимной диффузии компонентов слоев в наиболее дефектных участках границ между слоями. При этом значения толщины непрореагировавших слоев меди и алюминия заметно не меняются. Поскольку рентгенодифракционные исследования образца, отожженного при 120 °С, показали присутствие фазы AlCu в дополнение к алюминию и меди, области светло-серого контраста на микроструктурах могут быть соотнесены именно с фазой AlCu.

Отжиг фольги при температуре 200 °С приводит к изменению толщины слоев (рис. 3, в). Толщина слоев, обогащенных медью, существенно увеличивается. При этом диффузионные процессы интенсифицируются во всем объеме фольги, что, судя по фазовому контрасту, приводит к формированию, по крайней мере, трех фазовых составляющих. Эти результаты коррелируют с данными дифракционного исследования, показавшими начало формирования фазы Al₂Cu при 150 °С и рост ее объемной доли при повышении температуры, сопровождающийся уменьшением объемной доли фазы AlCu.

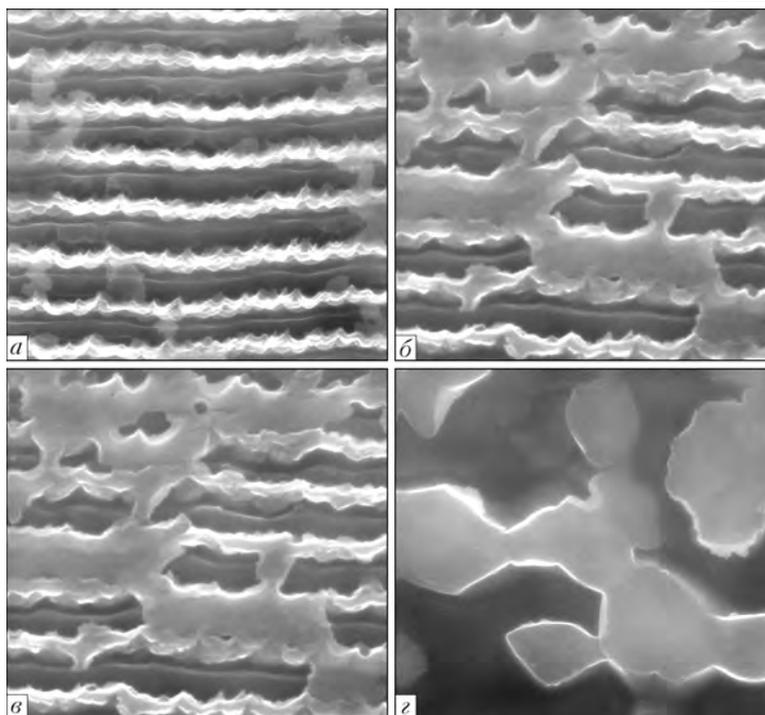


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения поперечного сечения фольги Cu/Al после осаждения (а) и отжига в течение 30 мин при температурах 120 (б), 200 (в) и 500 (з) °С; × 20000

При дальнейшем возрастании температуры отжига до 500 °С слоистая структура фольги исчезает (рис. 3, з), формируется аномальная эвтектика (частицы интерметаллида, которым, согласно дифракционным данным, должна быть фаза Al₂Cu, расположены в матрице алюминия).

Влияние продолжительности нагрева на структуру фольги исследовали на образцах, отожженных при температуре 90 °С, при которой отжиг фольги в течение 30 мин способствовал образованию первой интерметаллической фазы AlCu. Анализ микроструктуры образцов показал, что длительный отжиг приводит к формированию большой объемной доли фазы, обогащенной медью, зародыши которой присутствуют в образцах после осаждения, о чем свидетельствует фазовый контраст на микроструктуре (рис. 4). Как видно из дифракционных картин

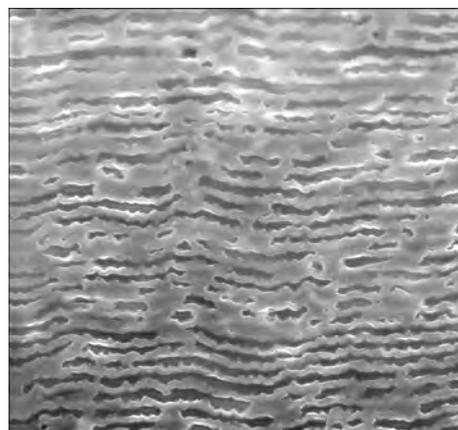


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения образца фольги Al/Cu, отожженного при температуре 90 °С в течение 16 ч; × 5000

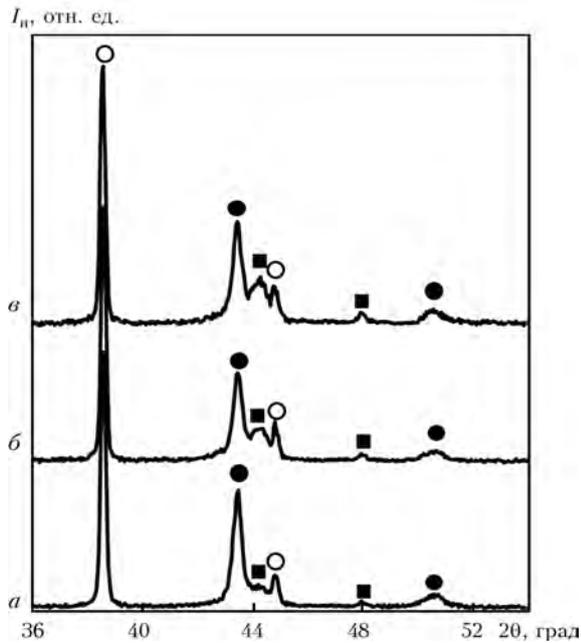


Рис. 5. Рентгendifракционные картины от образцов многослойной фольги Cu/Al, отожженных при температуре 90 °С в течение 0,5 (а), 4,0 (б) и 16,0 (в) ч; значками ○, ● и ■ обозначены пики соответственно от Al, Cu и фазы AlCu; I_n — нормированная интенсивность

(рис. 5), при увеличении времени отжига происходит рост интенсивности пиков, относящихся к фазе AlCu. Пиков, полученных от других фаз, кроме AlCu, не зафиксировано при отжиге вплоть до 16 ч. Из анализа соотношения интегральных интенсивностей пиков на дифрактограммах установлено, что объемная доля фазы AlCu выросла от 25 (отжиг 30 мин) до значения около 55 мас. % при отжиге 16 ч.

Обсуждение результатов. Таким образом, при нагреве многослойной фольги Al/Cu, соотношение компонент в которой соответствует составу $Al_{84}Cu_{16}$, зафиксировано последовательное формирование фаз AlCu и Al_2Cu . Превращение, вызывающее образование первой фазы AlCu в количестве, достаточном для идентификации рентгенодифракционным методом, обнаружено при температуре приблизительно 90 °С, т. е. в исследованной фольге реакции между слоями начинаются при значениях температуры более низких, чем температура осаждения (около 120 °С).

Поэтому вполне закономерным является наличие признаков перемешивания, выявленных на микроструктурах образцов фольги после осаждения. С повышением температуры вслед за фазой AlCu образуется фаза Al_2Cu , и обе они сосуществуют в некотором интервале температур.

По мере дальнейшего роста температуры, после израсходования в образце всей доступной меди, объемная доля фазы Al_2Cu увеличивается при уменьшении объемной доли фазы AlCu, вплоть до ее исчезновения, а фазовый состав образцов фольги при температуре примерно 400 °С и выше соответствует эвтектике Al + Al_2Cu .

Такая последовательность превращений отличается от результатов, полученных нами ранее при нагреве многослойных конденсатов Al/Ni и Al/Ti [5, 6], в которых при повышении температуры формировались интерметаллиды, более обогащенные никелем либо титаном.

Полученные в работе результаты относительно очередности образования фаз в многослойной системе Al/Cu отличаются от данных других авторов. Так, в большинстве работ, посвященных изучению ламинатной композиции Al/Cu, состоящей из двух или более слоев [7, 16–19] разного химического состава, обнаружено формирование в качестве первой фазы Al_2Cu , а при дальнейшем увеличении температуры или продолжительности термообработки — фаз, обогащенных медью из AlCu и Al_4Cu_9 .

Поскольку превращения в ламинатной системе контролируются диффузией, то диффузионная кинетика является одним из важных факторов, определяющих процесс образования фаз [24–27]. Кинетические характеристики зависят от структурного состояния объекта (характеристик поверхности раздела между слоями, размера зерен в слоях, структуры межзеренных границ, типа и концентрации дефектов). В связи с этим следует подчеркнуть, что использованный в данной работе способ получения фольг является высокоэнергетичным. Это позволяет достигать скорости осаждения примерно 50 нм/с, что на порядок превышает те, при которых получались слоистые структуры другими исследователями [18, 19].

При осаждении с высокой скоростью материал формируется в существенно неравновесных условиях, что может вызывать формирование высокой концентрации дефектов вакансионного типа в объеме и на границе слоев. Кроме того, при низких температурах осаждения ($<0,3 T_{пл}$) образуется столбчатая структура, о чем свидетельствует текстурированное состояние слоев как алюминия, так и меди. Границы между кристаллитами в такой столбчатой структуре являются дефектными и могут быть основными каналами диффузионных потоков атомов [28].

Выводы

1. Показано, что фазовые и структурные превращения в многослойной фольге Al/Cu при ее медленном нагреве определяются последовательностью формирования фаз, начинающегося образованием обогащенного медью интерметаллида AlCu и продолжающегося его обеднением в направлении образования интерметаллида Al_2Cu с последующим формированием структурного состояния, соответствующего химическому составу фольги. Последовательность превращений не зависит от условий нагрева фольги.

2. Установлено, что процесс фазовых превращений и характер формирования структуры определяются интенсификацией диффузии меди и алюминия в местах скопления структурных дефектов, обусловленных низкой температурой осаждения.



1. *Nanometric* multilayers: A new approach for joining TiAl / A. S. Ramos, M. T. Vieira, L. I. Duarte et al. // *Intermetallics*. — 2006. — N 14. — P. 1157–1162.
2. *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.
3. *Diffusion* welding of γ -TiAl based alloys through nano-layered foil of Ti/Al system / A. I. Ustinov, Yu. V. Falchenko, A. Yu. et al. // *Intermetallics*. — 2008. — № 16. — P. 1043–1045.
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. Olikhovskaya, T. Melnichenko, A. Shyshkin // *Surf. Coat. Technol.* — 2008. — № 202. — P. 3832–3838.
6. *Твердофазные* реакции при нагреве многослойных фольг Al/Ti, полученных методом электронно-лучевого осаждения / А. И. Устинов, Л. А. Олиховская, Т. В. Мельниченко и др. // *Автомат. сварка*. — 2008. — № 2. — С. 21–28.
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. *Silveria V. L. A., Mury A. G.* Analysis of the behavior of bimetallic joints (Al/Cu) // *J. Microstruct. Sci.* — 1987. — № 14. — P. 277–287.
9. *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.
10. *Ouyang J., Yarrapareddy E., Kovacevic R.* Microstructural evolution in the friction stir welded 6061 aluminum alloy (T6-temper condition) to copper // *J. Mater. Process. Technol.* — 2006. — № 172. — P. 110–122.
11. *Microstructure* and phase constitution near the interface of Cu/Al vacuum brazing using Al-Si filler metal / C. Xia, Y. Lia, U. A. Puchkov et al. // *Vacuum*. — 2008. — № 82. — P. 799–804.
12. *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.
13. *Ay I., Celik S., Celik I.* Comparison of properties of friction and diffusion welded joints made between the pure aluminum and copper bars // *BAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*. — 1999. — 1, N 2. — P. 88–102.
14. *Abbasi M., Taherib A. K., 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.
15. *Heness G., Wuhrrer R., Yeung W.Y.* Interfacial strength development of roll-bonded aluminium/copper metal laminates // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2007. — № 483–484. — P. 740–743.
16. *Janghorban K.* Investigation of structure and mechanical properties of multi-layered Al/Cu composite produced by accumulative roll bonding (ARB) process / M. Eizadjou, A. K. Talachi, H. D. Manesh et al. // *Compos. Sci. Technol.* — 2008. — № 68. — P. 2003–2009.
17. *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.
18. *Hentzell H. T. G., Thomson R. D., Tu K. N.* Interdiffusion in copper-aluminium film bilayers. I. Structure and kinetics of sequential compound formation // *J. Appl. Phys.* — 1983. — № 54. — P. 6923–6928.
19. *Hentzell H. T. G., Thomson R. D., Tu K. N.* Interdiffusion in copper-aluminium film bilayers. II. Analysis of marker motion during sequential compound formation // *Ibid.* — 1983. — № 54. — P. 6923–6928.
20. *Harutyunyan V. S., Torossyan A. R., Aivazyan A. P.* Deformations, subgrain structure, dislocation arrangement and transition later formation in Cu/Al coating deposited by mechanochemical technique // *Appl. Surf. Sci.* — 2004. — № 222. — P. 43–64.
21. *Solid* state reaction in sandwich type Al/Cu thin films / C.-B. Ene, G. Schmitz, T. Al-Kassab, R. Kirchheim // *Ultramicroscopy*. — 2007. — № 107. — P. 802–807.
22. *Диффузионная* сварка микродисперсного композита AMr-5 + 27 % Al₂O₃ с применением нанослойной фольги Ni/Al / А. Я. Ищенко, Ю. В. Фальченко, А. И. Устинов и др. // *Автомат. сварка*. — 2007. — № 7. — С. 5–9.
23. *Binary* alloy phase diagrams / T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak. — Ohio: ASM Intern., 1986. — 526 с.
24. *Funamizu Y., Watanabe K.* Interdiffusion In the Aluminum-Copper Systems // *Trans. Jap. Inst. Metals*. — 1971. — № 12. — P. 147–152.
25. *Tanaka Y., Kajihara M., Watanabe Y.* Growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2007. — № 445–446. — P. 335–363.
26. *Dybcov V. I.* Growth kinetics of chemical compound layers. — Cambridge: Cambridge Int. Sci. Publ., 1998. — 192 p.
27. *Herzig C., Divinski S.* Essentials in diffusion behavior of nickel- and titanium-aluminides // *Intermetallics*. — 2004. — № 12. — P. 993–1003.
28. *Suzuki A., Mishin Y.* Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures // *J. Mater. Sci.* — 2005. — № 40. — P. 3155–3161.

Ин-т металлофизики им. Г. В. Курдюмова

НАН Украины, Киев

Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев

Поступила 16.03.2009