

铜/钛双金属液固复合界面元素扩散行为研究

邵 鹏¹, 陈 轩¹, 黄 胜¹, 余 堃², 陈 昊¹, 刘 昆², 肖 寒¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

(2. 云南钛业股份有限公司, 云南 楚雄 651209)

摘 要: 采用液固复合工艺制备铜钛复合材料, 借助OM、SEM、EPMA等测试方法研究了复合界面Cu、Ti元素的扩散行为。结果表明: 在铜/钛复合的过程中, 晶界是扩散的主要通道。除了部分Cu₄Ti相在Cu基体上形成外, 扩散溶解层其余的化合物相都在Ti基体上生成。铜钛复合界面上形成的化合物相有Cu₄Ti、Cu₃Ti₂、CuTi、CuTi₂。其中, Cu₃Ti₂相以“锯齿状”方式生长, CuTi相以“竹笋状”方式生长, CuTi₂相以“平面状”方式生长。扩散溶解层的硬度值明显高于2种纯组元的硬度值。经Miedema模型计算, 界面相析出先后顺序为CuTi、Cu₃Ti₂、CuTi₂、Cu₄Ti。铜与钛的液固复合是铜在钛基体中的扩散和钛在铜液中的溶解共同作用的结果。

关键词: 铜; 钛; 液固复合工艺; 扩散溶解层; 复合界面

中图法分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)03-0781-10

1 引言

为了使金属材料最大限度地满足现代工业的需求, 其方法之一就是采用工艺手段将不同性能的材料加以组合制成复合材料, 这样能够克服单一金属材料在服役过程中存在的缺陷和不足^[1-2]。目前, 已经涌现出爆炸复合、轧制复合等多种复合技术, 实现了Ti/Al^[3]、Cu/钢^[4-5]、Ti/钢^[6-7]等不同类型的金属材料之间的复合, 并在军工、电子、航空、航天、汽车等领域得到了广泛应用。

钛具有优异的耐腐蚀性能、高强度、低密度、耐高温性能、高抗疲劳、低弹性模量和无磁性等性能被广泛应用于航空航天、船舶、兵器、海洋工程等领域^[8-10]; 铜具有高导电性、导热性以及良好的弹性, 广泛用于电器、机械、航空航天和冶金等领域^[11-13]。然而, 钛的缺点是导电性较差, 电阻率高达42 μΩ·cm, 而铜的缺点是耐腐蚀性较差。因此, 如果将铜、钛复合起来, 可以发挥铜、钛各自的优势, 又可以避免各自的缺点。

目前, 已经有很多学者对铜钛复合工艺进行了研究。Kahraman等^[14]采用爆炸焊接方法将Ti6Al4V合金板与商用铜板进行复合。结果表明, 断裂发生在铜板内部, 界面强度高于铜板; 随着炸药量的增加, 复合板硬度值增加。Hosseini等^[15]研究了Ti和Cu金属的滚焊工艺。结果表明, 选择最大减薄量、最低轧制速度、中间轧制温度和退火温度可以获得最大的结合强度。Lee等^[16]研究了高导电、高耐腐蚀Cu-Ti复合材料的挤压工艺, 发现在挤

压温度800℃、挤压比38.0、初始钛厚2.0 mm、模具角度40°以上时, 可以获得无表面裂纹、高导电性和高结合强度的铜钛复合材料。

液固复合工艺是将一种液态金属浇铸在另一种固体金属上, 将2种金属连接的工艺。它已成功用于连接一系列双金属材料, 如Al/Al^[17]、Al/Cu^[18-19]、Al/Mg^[20]、钢/Al^[21]、钢/Cu^[22]和钢/Mg^[23]。因此, 采用液固复合工艺为铜钛复合提供了可能。2种金属在一定条件下液固复合会形成扩散溶解层, 它的相形成机制和形成次序对于材料性能预测非常重要。从热力学角度考虑, 扩散偶中新相的形成与材料的形成焓有重要关系。基于Miedema模型^[24]形成焓的计算可以较好的预测金属间化合物的生成次序, 已有大量结果被证实和实验值吻合较好。

目前, 铜/钛复合方法以爆炸焊接+轧制法为主, 而采用液固复合工艺的鲜见报道。采用液固复合具有明显优势, 该方法制备的铜/钛复合材料有望显著降低成本、缩短流程。因此, 本工作基于液固复合工艺制备铜钛复合材料, 分析复合界面元素的扩散行为, 通过Miedema模型预测化合物的形成次序, 并探讨扩散层的形成机制, 期为高性能铜钛复合材料的开发与应用提供理论基础。

2 实验

实验材料为纯钛和纯铜。选用纯钛管作为基体, 内径为40 mm, 长度为100 mm, 壁厚为4 mm, 其硬度为228 HV, 其化学成分如表1所示。选用纯铜铸锭作为浇

收稿日期: 2024-03-22

基金项目: 云南省重大科技专项计划(202202AB080016)

作者简介: 邵 鹏, 男, 1987年生, 博士生, 昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093, E-mail: 18438617739@163.com

表 1 纯钛和纯铜的化学成分

Table 1 Chemical composition of pure titanium and pure copper (wt%)

Element	Pure titanium						Pure copper					
	N	C	H	Fe	O	Ti	Sb	Fe	As	Pb	S	Cu
Content	0.014	0.012	0.015	0.098	0.025	Bal.	0.002	0.005	0.002	0.005	0.005	Bal.

铸金属,其硬度为 123 HV,其化学成分如表 1 所示。将钛管底部端头堵住并焊接,对钛管内表面进行打磨、除污、用 10% 的 NaOH 溶液和 15% 硝酸乙醇溶液去除表面氧化膜并清洗,随后涂敷抗氧化剂并烘干等预处理。然后把钛管放进坩埚中,并用沙土覆盖住除管口以外的其他部位。铜液浇铸前把装有钛管的坩埚放入箱式电阻炉中加热至 400 °C 保温 60 min。同时采用 7.5 kW 的井式坩埚电阻炉熔炼纯铜,并用热电偶实时监测熔炼温度。待温度达到 1150 °C 时,先把钛管从电阻炉中取出并用特制的铁刷子对其内部进行打磨、清理以除去钛管内表面氧化膜,而后迅速将纯铜熔体浇进钛管并空冷至室温。

从铜钛棒材横截面上切取 10 mm×10 mm×8mm 的试样,然后进行研磨、抛光。铜侧腐蚀采用的腐蚀液为 5 g 无水三氯化铁+50 mL 盐酸+100 mL 乙醇,钛侧腐蚀的腐蚀液为 30 mL 水+7 mL 氢氟酸+30 mL 硝酸。采用金相显微镜(OM, Nikon ECLIPSE MA200)、扫描电子显微镜(SEM, VEGA3 TESCAN)、能谱仪(EDS)分析试样的组织形态、成分及界面。用电子探针分析仪(EPMA, SHIMADZU-1720)观察界面的背散射电子(BSE)像和元素分布。用 X 射线衍射仪(XRD, PANalytical Empyrean)对复合界面进行物相分析,扫描速率为 5°/min,扫描

角度为 20°~90°。采用 G200 纳米压痕仪在 50 g 载荷下对其进行显微硬度测试,加载速率和卸载速率均为 10 nm/s。

3 结果与讨论

3.1 铜钛复合界面的微观组织

铜钛复合界面 BSE 照片及 EDS 元素线扫描及面扫描结果如图 1 所示。图 1a 为铜钛液固复合界面的 BSE 照片,图 1b 为线扫描结果。在 1150 °C 浇铸时,纯钛管作为异质形核基底,铜液沿垂直界面方向由纯钛一侧向纯铜一侧凝固,结晶潜热的释放以及沙土的保温作用使界面区长时间保持在较高温度,两金属在温度梯度和浓度梯度作用下,Ti、Cu 元素充分互扩散,中间过渡层的扩散宽度约 605 μm (图 1a)。浇铸后冷却时间的长短直接影响着复合材料的质量。而沙土的保温作用使冷却时间过长,导致钛管的少量局部区域被烧穿。由图 1a 可知,铜钛复合界面的中间过渡层非常明显。因此,首先粗略的对中间过渡层进行元素扩散分析。由图 1b 可知,铜元素的浓度呈现“钛侧<中间过渡层<铜侧”的变化趋势,而钛元素的浓度变化趋势为“钛侧>中间过渡层>铜侧”。另外,钛元素的浓度变化相对铜元素更为明显。

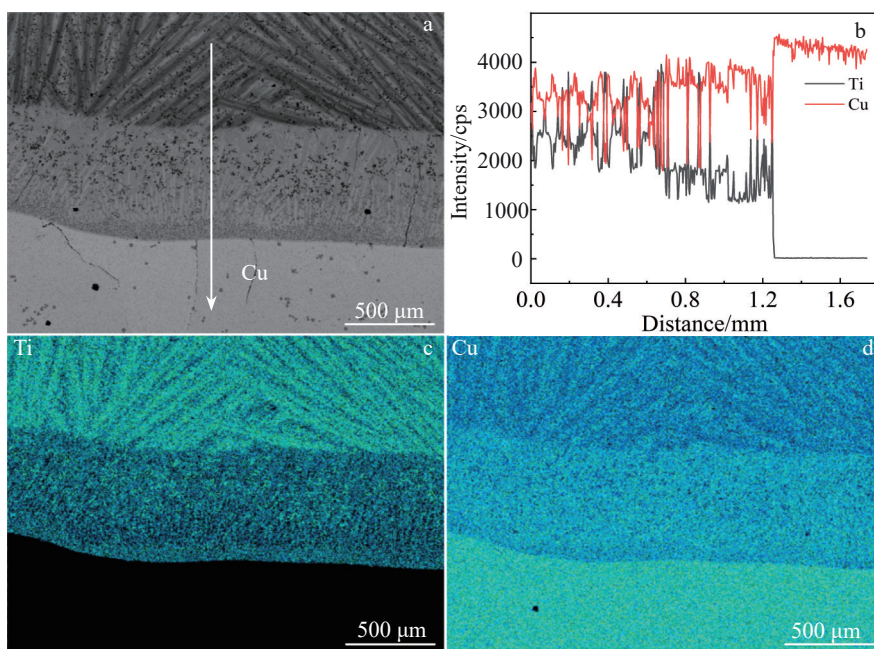


图 1 铜钛复合界面 BSE 照片及 EPMA 元素线扫描和面扫描

Fig.1 BSE image (a), EPMA element line scanning (b) and element mappings (c-d) of Cu/Ti composite interface

由于浇铸温度超过了共晶转变温度,使得钛管局部温度升高而发生熔化现象,因而生成了金属化合物。一般化合物的形成是能够形成浓度不变的区域,各相中不存在浓度梯度,反映在元素浓度曲线上,则各化合物相所含元素分布曲线应为平台状,而固溶体区域则为不同斜率的斜线^[25]。如图1b所示,铜钛复合界面区域可以观察到平台状区域出现,表明有化合物生成。另外,中间过渡区和铜基体连接处,铜、钛的元素含量有1个明显的渐变过程,但是中间过渡区和钛侧的连接处,钛、铜的元素含量没有出现明显的变化。因此,中间过渡层的上方区域不属于钛基体。

图1c、1d为铜钛复合界面EPMA元素面扫描。图1c、1d证实了图1b的现象。钛元素主要分布在中间过渡层和钛侧,而铜元素分布于整个复合界面,这主要是铜钛的本质属性引起的。铜/钛的扩散是借助原子的相对位移来完成的,而原子达到一定的扩散激活能才能实现交换机制、间隙机制等扩散机制的进行。如表2所示,Cu的熔点是Ti的0.65倍,Cu的原子半径小于Ti的原子半径,Cu的结合能是Ti的0.7倍,表明Cu的扩散激活能远小于Ti,所以铜往钛侧扩散更容易。另外,铜的电子密度

表2 Ti和Cu的元素数据

Table 2 Element data of Cu and Ti

Element	Atomic number	Melting temperature/ °C	Atom radius/ ×10 ⁻¹⁰ m	Electron density/ ×10 ²³ m ⁻³	Binding energy/ kJ·mol ⁻¹
Ti	22	1660	0.1614	1.33	468
Cu	29	1083	0.1385	3.03	336

更大,为满足界面电子密度连续分布条件,铜原子也必须向钛侧扩散。因此,铜钛复合界面主要是由铜往钛侧的扩散迁移形成的。

为了系统研究铜钛复合界面结构,对铜/钛复合材料的整体界面复合区进行SEM表征,其结果如图2所示。可以看出,铜与钛之间的界面结合相对较好,但存在少量的缺陷和裂纹。另外,复合界面的不同区域具有明显的分界线。因此,根据界面结合区不同的组织结构,可将界面分为4个明显区域(I~IV),分别为I区(纯铜基体和铜侧过渡区)、II区(中间过渡区)、III区(钛侧过渡区)、IV区(纯钛基体)。由图1可知,钛元素往铜侧的扩散浓度很小,所以把纯铜基体和铜过渡层合并为I区。III区的宽度最宽,长达3.37 mm。

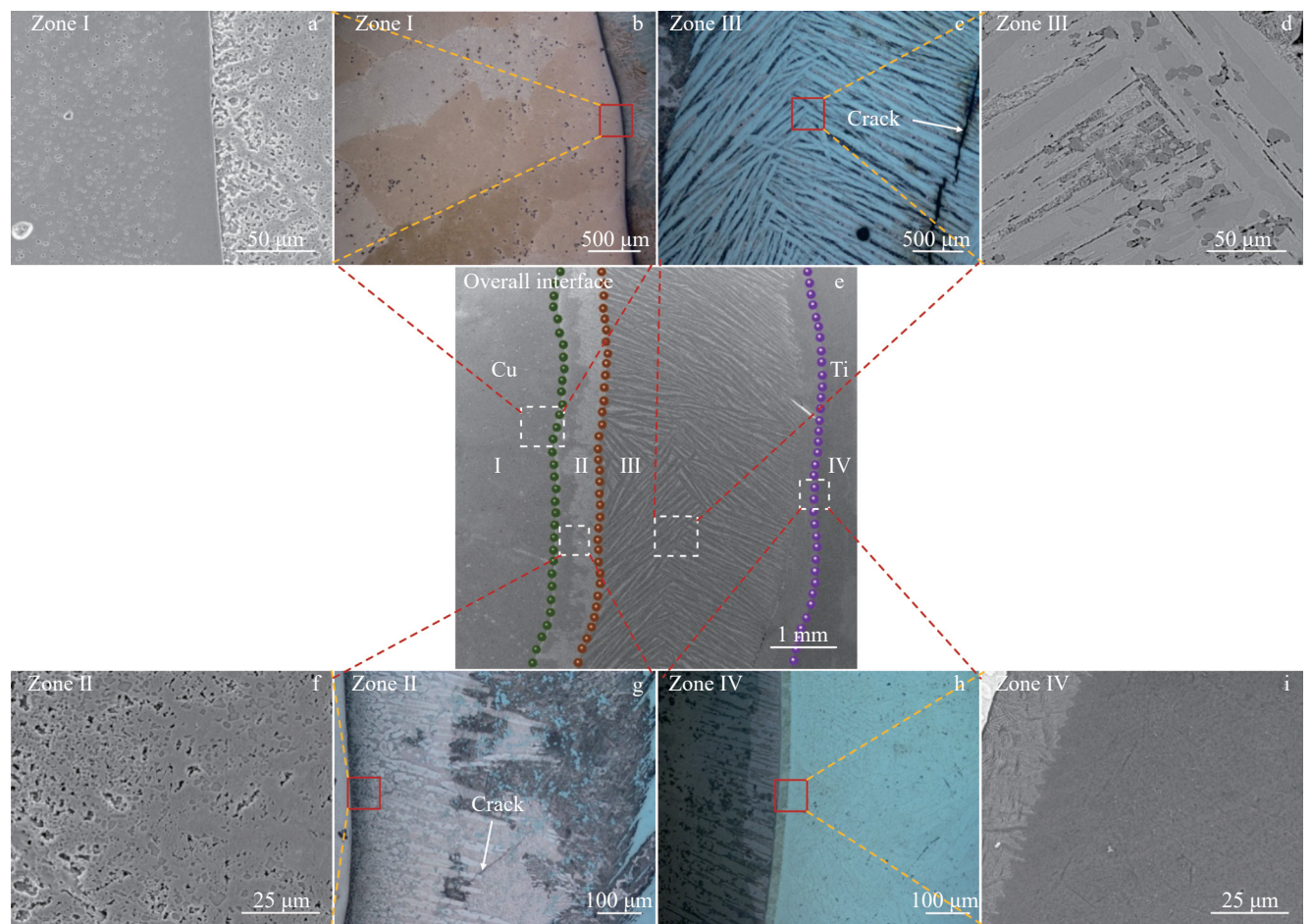


图2 铜钛复合界面的OM和SEM组织

Fig.2 Overall interface (e) and corresponding OM (b, c, g, h) and SEM (a, d, f, i) images of the Cu/Ti composite interface

I区的组织由尺寸较大的铜晶粒组成,如图2a、2b所示。III区的组织由“竹笋状”方式生长的条状晶粒组成,这和文献[26]采用固固复合制备铜钛材料的研究结果一致,如图2c、2d所示。此外,在条状晶粒之间的晶界位置有很多铜元素出现。从金属学结构上来看,位错、空位等晶体缺陷主要存在于晶界及金属表面等地方并会造成晶格畸变,从而这些区域内原子的能量远远高于平均能量,原子跳动剧烈,所以原子扩散更容易^[27];有文献[28]指出,当温度达到0.5~0.75倍的基体金属熔点时,原子沿晶界的扩散系数是沿晶内的扩散系数的105倍,随着温度的升高,晶内扩散的系数也随之增大,但与晶间扩散系数相比仍有很大差距。另外,图2c、2g中的界面上出现了明显的裂纹,并且裂纹都存在于有铜元素扩散进来的位置,这可能是因为在凝固时产生的热应力和收缩应力导致的。

II区组织由细小椭圆状和条状组织构成,如图2f、2g所示。其中,椭圆状组织靠近铜侧聚集,这是因为当界面附近的铜液与纯钛接触时,由于两者温度梯度较大,易产生激冷作用,使部分晶核来不及长大而形成细小的激冷组织积聚在界面附近导致的^[29]。而条状组织则朝向钛侧并以“锯齿状”方式生长。图2h、2i为IV区的显微组织图。可以看出,纯钛的组织由细小的晶粒组成,而在靠近钛基体处,有细小的层条状过渡层,经图7c、7d证实,层条状的组织为纯钛组织。

3.2 铜钛液固复合界面的成分分析

为深入研究铜钛液固复合界面成分,将图2e进行局部放大,并采用SEM、EPMA以及EDS对不同区域进行元素分析。在钛侧界面处,如图3a、3b所示,铜原子与钛原子发生了互扩散,铜钛的元素浓度呈梯度分布。而在

铜侧界面处,随着线扫描由中间过渡区进入到铜基体,铜含量逐渐增加,而钛含量逐渐减少并趋近于0,如图3e、3f所示。其中,当线扫描经过颗粒时,铜和钛含量出现大幅波动,表明在浇铸时和铜液接触的表层纯钛发生了熔化^[30],并和纯铜溶液混合在了一起,导致只剩一些钛的颗粒物存在。从图3b、3f整体上看,界面过渡区和两基体连接处,钛、铜元素含量均有1个较为明显的渐变过程,表明在两界面处钛、铜元素均发生了一定程度的扩散。另外,铜侧界面的铜含量要比钛侧复合界面的铜含量高,表明随着扩散距离的增加,铜元素向界面过渡区的扩散程度逐渐减弱。而钛元素在复合界面的扩散也出现了类似的现象。图3c~3d、3g~3h为铜钛复合材料过渡区EPMA元素面扫描。面扫描图证实了线扫描出现的现象。在铜侧(图3g、3h),那些被铜液熔化的钛向铜侧发生了扩散,形成了一层较为明显的扩散层。经图4证实,该扩散层为 Cu_4Ti 相层。而剩下的颗粒物形成了铜钛化合物。而在钛侧(图3c、3d),随着铜液扩散深度的增加,钛和铜元素的浓度变化相比在铜侧更为明显。

为了确定铜钛复合界面的相组成,结合铜-钛二元合金相图^[31],对铜钛复合界面不同区域进行EDS定量分析。图4为图2e中铜侧I区的BSE照片及EDS成分分析结果。可以看出,钛元素向铜侧扩散形成的扩散层为 Cu_4Ti 化合物相,如点1所示。在点3、4处,由于部分纯钛发生熔合结合^[32]形成的化合物相为 Cu_4Ti 。在颗粒物之间的灰白色物质为纯铜,如点5所示。因此,I区存在的化合物主要为 Cu_4Ti 。铜原子往钛侧扩散时,会使铜原子空位增多,导致部分钛原子向铜侧扩散,发生相变反应生成 Cu_4Ti 。钛原子向铜侧的扩散也是如此。因此, Cu_4Ti 主要由钛基与铜基相互扩散,经形核与长大过程形成的^[33]。

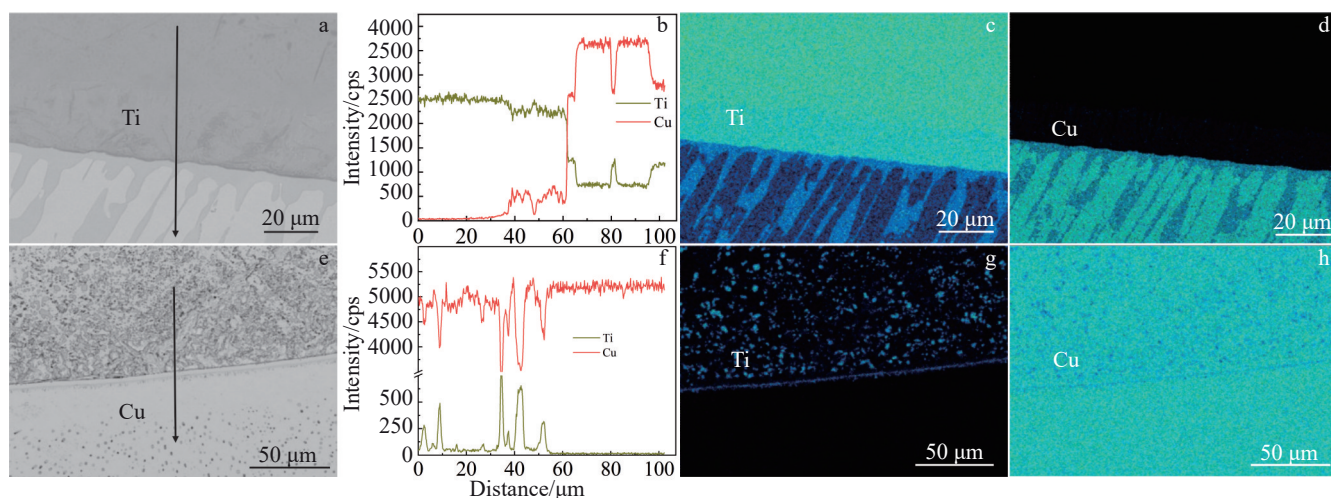


图3 铜钛复合界面EPMA元素分析

Fig.3 EPMA analysis of Ti side (a-d) and Cu side (e-h) of Cu/Ti composite interface: (a, e) BSE images; (b, f) EDS element line scanings; (c-d, g-h) EDS mappings of element Ti and Cu

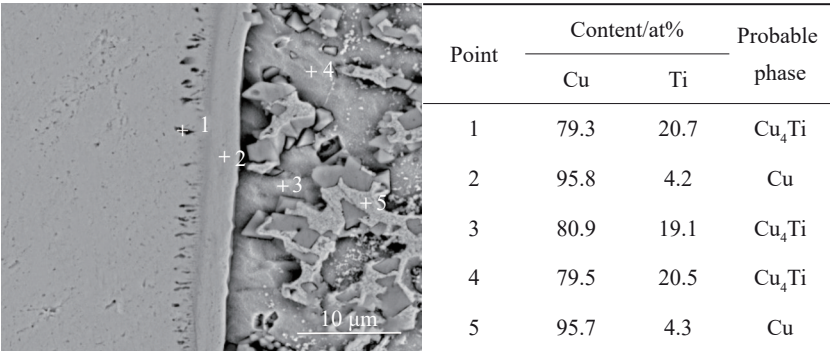


图4 图2e中铜侧I区BSE照片及EDS成分分析结果
Fig.4 BSE image and EDS analysis results of the copper side (Zone I) of the Cu/Ti composite interface in Fig.2e

图5为图2e中II区的BSE照片及EDS成分分析结果。如图5a所示,颗粒状的化合物相为CuTi和Cu₃Ti₂,颗粒物之间的灰白色物质为纯铜。随着扩散深度的增加,颗粒物相大量减少,只检测到少量的Cu₄Ti和CuTi颗粒物相;而Cu₃Ti₂相发生了聚集,呈“锯齿状”方式长大,如图5b所示。另外,图5c显示,随着扩散深度的继续增加,颗粒物状化合物基本消失。因此,II区的化合物相主要有CuTi、Cu₃Ti₂、Cu₄Ti。

图6a为III区的BSE照片及EDS成分分析结果。可以看出,“竹笋状”组织为CuTi,“竹笋状”组织之间为纯铜,且有少量CuTi₂颗粒状组织出现。这证实了铜液往钛侧的扩散是先沿晶界进行,而后逐步往晶内渗入。图6c为IV区的BSE照片及EDS成分分析结果。可以看出,靠

近层条状结构处出现了呈“平面状”长大的CuTi₂相,如点27所示。细小的层条状结构为纯钛组织,如点28、29所示。综上所述,由于持续高温的作用,各个相层不是绝对的单一相,会有少量的其他相存在。整体来看,扩散层的组织结构从铜侧到钛侧依次为Cu₄Ti、Cu₃Ti₂、CuTi、CuTi₂。可以看出,随着扩散距离的增加,化合物中铜含量逐渐减少,而钛含量逐渐增加。结合Cu-Ti二元相图,理论上可以得到多种化合物,但由于实验条件的影响,只得到了其中的4种化合物。另外,除了部分Cu₄Ti相在Cu基体上形成以外,其余相都是在Ti基体上形成,这和文献[26]采用固固复合制备铜钛材料的研究结果一致。

此外,铜钛元素互扩散不仅受原子热运动制约,还与原子晶体结构有关。对铜钛复合界面进行X射线衍射分

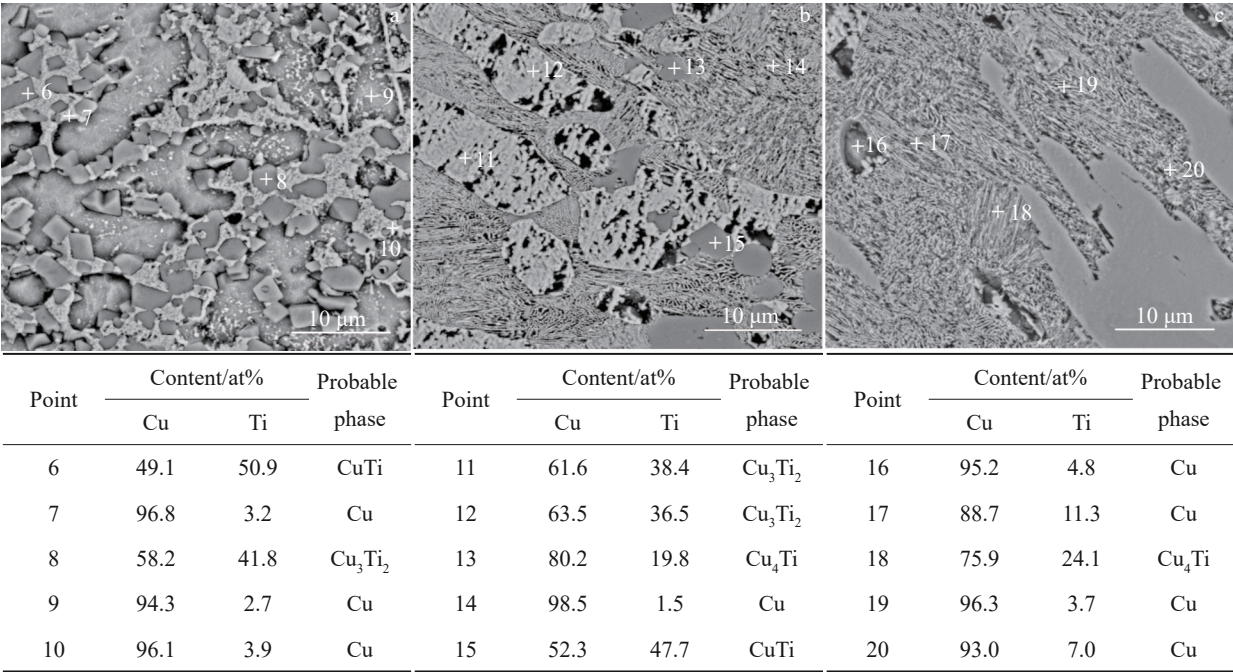


图5 图2e中中间II区的BSE照片及EDS成分分析结果
Fig.5 BSE images and EDS analysis results of Zone II in Fig.2e of the Cu/Ti composite

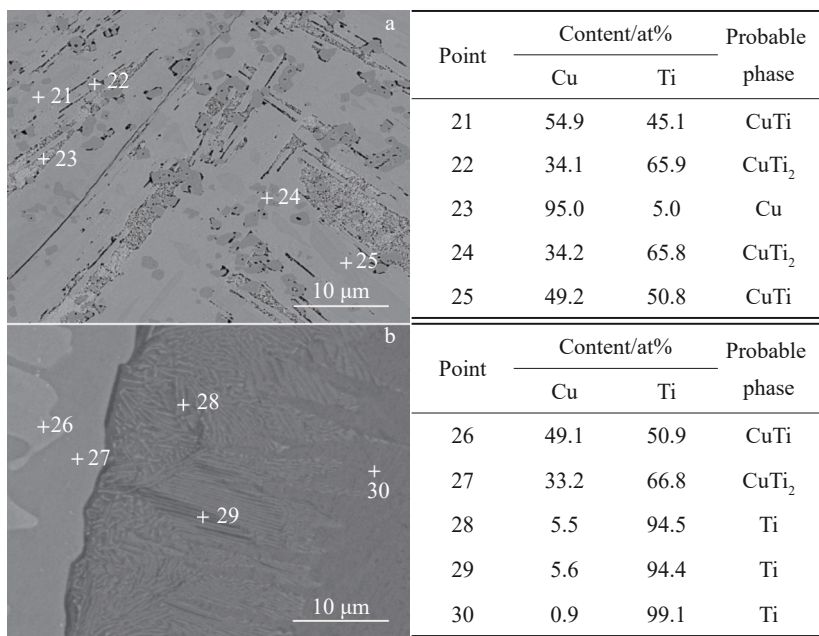


图6 图2e中III区和IV区BSE照片及EDS分析结果

Fig.6 BSE images and EDS analysis results of Zone III (a) and IV (b) in Fig.2e of the Cu/Ti composite interface

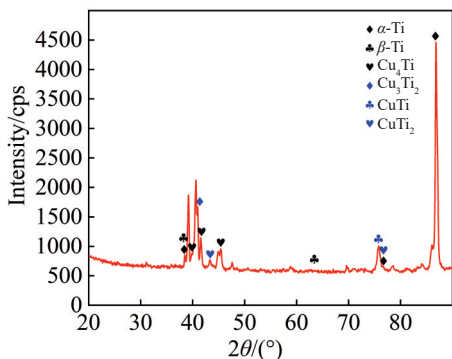


图7 铜钛复合界面的XRD图谱

Fig.7 XRD pattern of Cu/Ti composite interface

析,结果如图7所示。从图7可以看出,铜钛液固复合界面处有 α -Ti、 β -Ti、 Cu_4Ti 、 Cu_3Ti_2 、CuTi和 CuTi_2 的衍射峰。因此,X射线衍射分析结果也进一步证实了图4~图6的结果。 β -Ti的存在是因为铜是钛中的 β 稳定元素^[34]。由于铜原子到钛晶格的迁移降低了钛的共析转变温度,从而 β -Ti在冷却时分解导致 α - β 相聚集成。

图8为铜钛复合界面的纳米压痕结果。可以看出,铜侧的硬度值均匀性较好,基本维持在125 HV左右,但在靠近中间层处略有起伏,这是因为钛元素在铜侧的少量扩散导致的。而在中间过渡区硬度值出现了大幅增加,平均值达到583 HV,远高于纯钛和纯铜基体的硬度,表明复合界面处形成了大量的铜钛金属化合物。而随着铜元素在钛基体上扩散距离的增加,硬度值逐渐减小,表明硬度值随着金属间化合物中铜含量的减少而逐渐减

少,这和Pina等^[35]的研究结果一致。

3.3 扩散溶解层中相的析出次序

关于扩散连接机制方面,反应层形成理论^[36]是被大家普遍认同的。该理论指出相层是按照先后顺序析出的。从热力学角度分析,相层的析出次序和形成焓是密切相关的,形成焓的值越大析出时间越长。目前Miedema模型是计算形成焓最经典的模型之一^[37]。因此,本研究基于Miedema模型从理论上证实化合物的析出次序。

根据Miedema模型,金属A溶于B的熔解热为:

$$H_{\text{sol}}^{\text{AinB}} = \frac{2PV_{\text{ai}}^{\frac{2}{3}} \left[-(\phi_{\text{A}} - \phi_{\text{B}})^2 + \frac{Q}{P} \left(n_{\text{wsA}}^{\frac{1}{3}} - n_{\text{wsB}}^{\frac{1}{3}} \right)^2 \right]}{(n_{\text{wsA}})^{\frac{1}{3}} + (n_{\text{wsB}})^{\frac{1}{3}}} \quad (1)$$

式中, P 为经验常数, V_{ai} 为合金A的摩尔体积, ϕ_{A} 和 ϕ_{B} 分别为金属A和金属B的化学势, Q 为经验常数, n_{wsA} 、 n_{wsB} 分别是纯金属A和B的Wigner-Seitz原胞边界上的电子浓度。

该公式仅适用于由1种过渡族金属和1种碱金属或贵金属、2种过渡族金属及2种非过渡族金属所形成的二元合金系统。对于1种过渡族金属和1种非过渡族金属形成的二元系统,该公式不再适用,因为过渡族金属的d电子和非过渡族金属的p电子接触后会发生轨道杂化导致能量降低,因此,这种情况下上式计算所得的熔解热与实验结果不一致,需要对上式加以修正,加上一个负项得到下式:

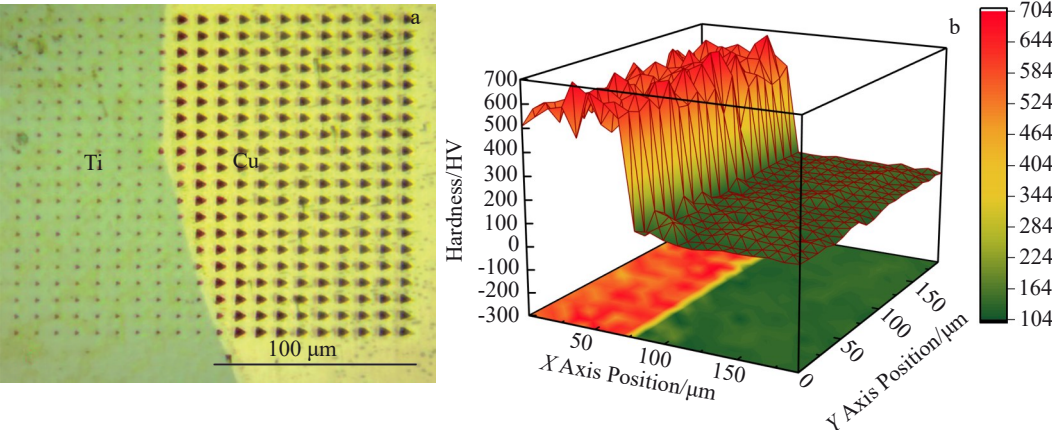


图8 Cu/Ti复合界面的纳米压痕试验

Fig.8 Nanoindentation tests results at the composite interface of Cu/Ti: (a) test area and (b) hardness contour profiles

$$\Delta H_{sol}^{AiB} = \frac{2PV_{ai}^{\frac{2}{3}} \left[-(\phi_A - \phi_B)^2 + \frac{Q}{P} \left(n_{wsA}^{\frac{1}{3}} - n_{wsB}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - \alpha \frac{r}{P} \right]}{(n_{wsA})^{\frac{1}{3}} + (n_{wsB})^{\frac{1}{3}}} \quad (2)$$

其中, $V_{ai}^{\frac{2}{3}} = V_A^{\frac{2}{3}} [1 + \alpha f_B^A (\phi_A - \phi_B)]$ (3)
式中, α, r 为经验常数, V_A 为纯金属 A 的摩尔体积, f_B^A 为 B 原子和 A 原子接触时的比例。

以上熔解热公式中涉及到的体积项对于纯金属来说, 其体积与其在二元合金中相差较小, 可忽略不计, 但是对于 I、Si、Ge、Sb 和 Bi 元素中不同原子接触后会产生电荷迁移, 将导致其纯组元的体积比其在合金状态下的大。所以, 公式(1)、(2)可分别简化为:

$$H_{sol}^{AiB} = \frac{2PV_A^{\frac{2}{3}} \left[-(\phi_A - \phi_B)^2 + \frac{Q}{P} \left(n_{wsA}^{\frac{1}{3}} - n_{wsB}^{\frac{1}{3}} \right)^2 \right]}{(n_{wsA})^{\frac{1}{3}} + (n_{wsB})^{\frac{1}{3}}} \quad (4)$$
$$\Delta H_{sol}^{AiB} = \frac{2PV_A^{\frac{2}{3}} \left[-(\phi_A - \phi_B)^2 + \frac{Q}{P} \left(n_{wsA}^{\frac{1}{3}} - n_{wsB}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - \alpha \frac{r}{P} \right]}{(n_{wsA})^{\frac{1}{3}} + (n_{wsB})^{\frac{1}{3}}} \quad (5)$$

P, Q, r, α 都是经验常数, 在二元合金系统中, 当 2 组元都为过渡族元素时, P 为 14.2; 当 2 组元由非过渡族元素和过渡族元素组成时, P 为 12.3; 当 2 组元都为非过渡族元素时, P 为 10.6。根据公式 $Q/P=9.4$ 可确定 Q 值。关于 r/P 的值, 当合金系统由 2 种非过渡族元素组成时, r/P 值为 0; 当二元合金系统由过渡族元素和非过渡族元素组成时, r/P 值为这 2 种元素 r/P 值的乘积。当合金状态为液态时, α 值为 0.73; 当合金状态为固态时, α 值为 1。

对任意含量的二元合金的形成焓可表述为:

$$\Delta H = x_A f_B^A n H_{sol}^{AiB} \quad (6)$$

钛和铜都为过渡族元素, 将公式(4)式带入公式(6)得:

$$\Delta H = \frac{2Px_A V_A^{\frac{2}{3}} f_B^A \left[-(\phi_A - \phi_B)^2 + \frac{Q}{P} \left(n_{wsA}^{\frac{1}{3}} - n_{wsB}^{\frac{1}{3}} \right)^2 \right]}{(n_{wsA})^{\frac{1}{3}} + (n_{wsB})^{\frac{1}{3}}} \quad (7)$$

其中, f_B^A 为 B 原子和 A 原子接触时的比例。

$$f_B^A = C_B^s [1 + \sigma (C_A^s)^2 (C_B^s)^2] \quad (8)$$

其中, C_B^s 和 C_A^s 分别为 B、A 原子的表面浓度, σ 为二元合金的有序度。当二元合金完全无序时, σ 值为 0; 当二元合金有序时, σ 值为 8。

因此, 当二元合金为无序合金时, $f_B^A = C_B^s$ 。当二元合金为有序合金时, 可以得出:

$$f_B^A = C_B^s [1 + 8(C_A^s)^2 (C_B^s)^2] \quad (9)$$

其中, $C_A^s = x_A V_A^{\frac{2}{3}} / (x_A V_A^{\frac{2}{3}} + x_B V_B^{\frac{2}{3}})$ (10)

$$C_B^s = x_B V_B^{\frac{2}{3}} / (x_A V_A^{\frac{2}{3}} + x_B V_B^{\frac{2}{3}}) \quad (11)$$

在式(6)~(11)中, ΔH 表示形成焓; x, ϕ, n_{ws}, V 分别表示组元 B、A 的摩尔分数、化学势、电子浓度、摩尔体积; P, Q 为经验常数。表 3 列出了公式(6)~(11)中的参数值。把公式(9)、(10)、(11)代入公式(7)可得到钛、铜二元合金的形成焓。表 4 列出了铜钛复合界面处 4 种化合物的形成焓。可以看出, Cu_4Ti 有最大的负形成焓, 而 CuTi 有最小的负形成焓, 这与文献[38-40]采用第一性原

表3 Miedema 模型中 Ti、Cu 元素的参数值				
Table 3 Parameter values of Ti and Cu in the Miedema model				
Element	Element type	ϕ/V	$n_{ws}^{\frac{1}{3}}/\text{d.u.}$	$V^{\frac{2}{3}}/\text{cm}^2$
Ti	Transition element	3.80	1.52	4.82
Cu	Transition element	4.55	1.47	3.70

表 4 Cu/Ti 液固复合扩散层中不同相的形成焓值
Table 4 Formation enthalpy values of different phases in Cu/Ti liquid-solid composite diffusion layer

Phase	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Phase sequence
Cu_4Ti	-10.599	Order
Cu_3Ti_2	-17.246	Order
CuTi	-17.756	Order
CuTi_2	-13.338	Order

理计算的结果一致。形成焓按照由小到大的次序依次为 CuTi 、 Cu_3Ti_2 、 CuTi_2 、 Cu_4Ti 。依据 Miedema 理论, 4 种铜钛金属间化合物的析出先后顺序为 CuTi 、 Cu_3Ti_2 、 CuTi_2 、 Cu_4Ti 。其中, CuTi 、 CuTi_2 为稳定相, Cu_4Ti (低温形式为 $\alpha\text{-Cu}_4\text{Ti}$)、 Cu_3Ti_2 为亚稳相^[40]。

3.4 铜/钛液固复合材料扩散溶解层的形成机制

由铜/钛复合试样界面复合区的微观组织及相组成可知, 液固复合工艺可以实现铜/钛良好冶金结合。液固

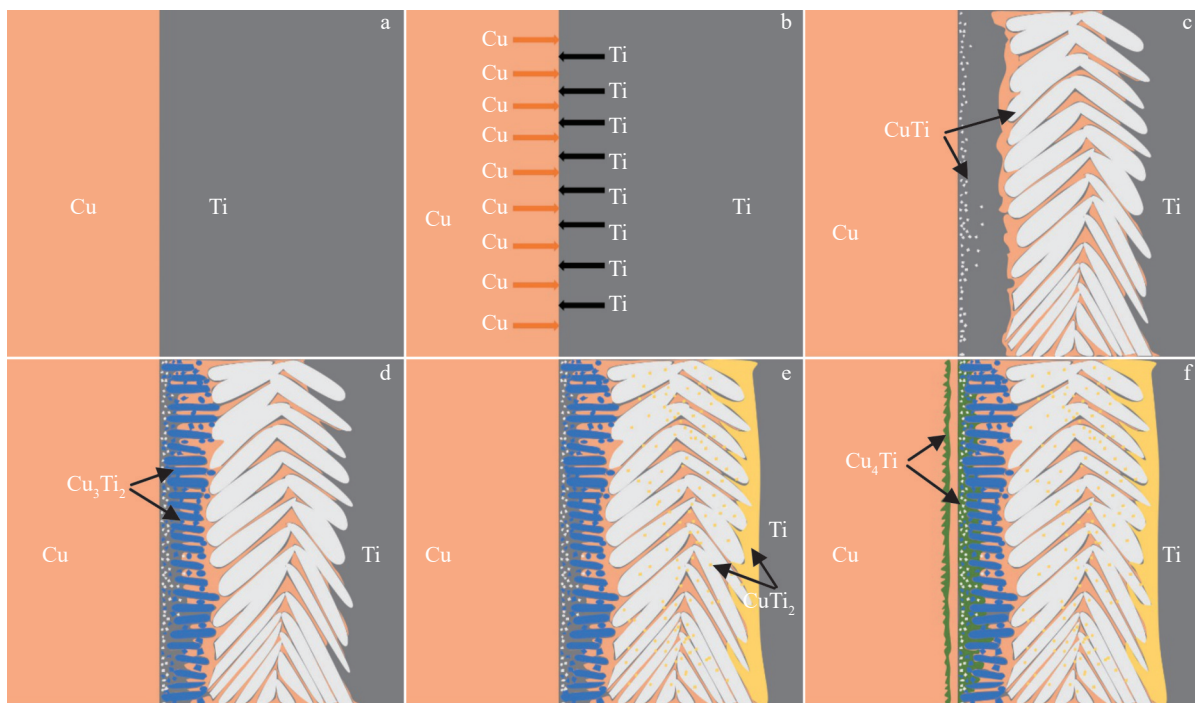


图 9 铜/钛复合界面的扩散层形成示意图

Fig.9 Schematic diagrams of the formation of diffusion layer of the Cu/Ti composite interface

复合过程是一个复杂的表面物理化学过程, 液态铜和固体钛会进行相互浸润、熔合以及相互扩散等过程。

首先, 高温的铜液与钛基体接触时, 接触界面的铜液会立刻凝固, 并且释放大量的热量使得接触界面的钛基体表面发生熔化, 熔化的钛一部分与铜液混合形成固溶体, 另一部分在浓度梯度的作用下向铜基体扩散。随着浇铸时间的延长, 凝固的铜层会迅速返熔并向钛基体扩散。最终, 靠近铜基体的区域形成富铜区, 靠近钛基体的区域形成富钛区, 中间形成二者的扩散溶解区。

当铜液浇注时, Ti 和 Cu 原子在复合界面处会相互扩散 (图 9b)。Ti 往铜熔体中的扩散速率与 Cu 往钛基体中的扩散速率不同, 扩散层化合物的生成顺序也不同^[41]。由于持续高温的作用, Cu 原子会迅速扩散到钛基体中。铜液向钛基体的扩散先沿着晶界进行, 然后由晶界向晶内渗入。由于 Ti 原子在铜液中的分布不均匀, 浓度高的

会先达到饱和。如果此时固溶体中 Ti 原子的浓度与 CuTi 相中 Ti 原子分数接近, CuTi 相就会形核, 并依靠其周围铜液中扩散来的 Ti 原子形成“竹笋状”长大的 CuTi 相层 (图 9c)。随扩散继续, 温度下降并引起固溶体的固溶度降低, 如果这时固溶体中 Ti 原子的浓度与 Cu_3Ti_2 相中 Ti 原子分数接近, Cu_3Ti_2 相就会形核并形成“锯齿状”长大的 Cu_3Ti_2 相层 (图 9d)。CuTi 和 Cu_3Ti_2 相层形成后会成为扩散屏障而显著降低 Cu 原子的扩散速率, 从而会形成“平面状”长大的 CuTi_2 相层 (图 9e)。铜液在向钛基体中扩散的同时, Ti 原子也会向 Cu 基体中扩散, 形成固溶体。但 Ti 原子往铜基体扩散的浓度很小, 如果这时固溶体中 Ti 原子的浓度与 Cu_4Ti 相的 Ti 原子分数接近, Cu_4Ti 相就会形核并长大形成 Cu_4Ti 相层 (图 9f)。因此, 铜/钛的液固复合是铜在钛中的扩散和钛在铜液中的溶解共同作用的结果。

4 结 论

1)沙土的保温作用使冷却时间过长,导致钛管的少量局部区域被烧穿,且扩散层较宽。铜钛液固复合过程中,钛元素向铜侧的扩散距离较窄,而铜元素往钛侧的扩散距离较宽。

2)铜/钛液固复合后,除了部分 Cu_4Ti 相在铜基体形成以外,其余的化合物相都在钛基体上形成。复合界面处形成的化合物主要有 Cu_4Ti 、 Cu_3Ti_2 、 CuTi 和 CuTi_2 。其中, CuTi 呈“竹笋状”, Cu_3Ti_2 呈“锯齿状”, CuTi_2 呈“平面状”。复合界面处的显微硬度高于2种纯金属的显微硬度。

3)铜/钛液固复合过程中,原子优先沿金属表面扩散和晶界渗透,晶界是扩散的主要通道。Miedema模型计算表明,析出相的析出先后顺序为 CuTi 、 Cu_3Ti_2 、 CuTi_2 、 Cu_4Ti 。钛与铜的复合是钛在铜液中的溶解与铜在钛中的扩散共同作用的结果。

参考文献 References

- [1] Wu Fang(吴 芳), Zheng Chao(郑 超), Ren Zilin(任子林) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1103
- [2] Kang Y Y, Zhang G W, Xu H *et al.* *Materials Today Communications*[J], 2022, 30: 103037
- [3] Xia H B, Wang S G, Ben H F. *Materials and Design*[J], 2014, 56: 1014
- [4] Durgutlu A, Gülenç B, Findik F. *Materials and Design*[J], 2005, 26(6): 497
- [5] Raghukandan K. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 139(1–3): 573
- [6] Li B X, Chen Z J, He W J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2019, 749: 241
- [7] Chu Q L, Zhang M, Li J H *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 689: 323
- [8] Lin Y C, Huang J, He D G *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 795: 471
- [9] Lin Y C, Tang Y, Zhang X Y *et al.* *Vacuum*[J], 2019, 159: 191
- [10] Li C M, Huang L, Zhao M J *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2021, 814: 141231
- [11] Zhao Yuehong(赵月红), Zhan Zaiji(战再吉), Lv Xiangzhe(吕相哲) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(1): 267
- [12] Gao Xiangyu(高翔宇), Huang Zhiquan(黄志权), Jiang Lianyun(江连运) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(4): 1447
- [13] Barmouz M, Asadi P, Besharati Givi M K *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(3): 1740
- [14] Kahraman N, Gülenç B. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2005, 169(1): 67
- [15] Hosseini M, Danesh Manesh H. *Materials and Design*[J], 2015, 81: 122
- [16] Lee J S, Son H T, Oh I H *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 187–188: 653
- [17] Feng J, Ye B, Zuo L J *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2017, 48: 4632
- [18] Akbarifar M, Divandari M. *International Journal of Metal Casting*[J], 2017, 11: 506
- [19] Hu Y, Chen Y Q, Li L *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2016, 26(6): 1555
- [20] Hajjari E, Divandari M, Razavi S H *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2011, 46: 6491
- [21] Jiang W M, Fan Z T, Li C. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 226: 25
- [22] Ho J S, Lin C B, Liu C H. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 2473
- [23] Zhao J H, Zhao W Q, Qu S *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2019, 29(1): 51
- [24] Li C, Yuan Y, Li F *et al.* *Physica B: Condensed Matter*[J], 2022, 627: 413560
- [25] Ren Q S, Zhao C Z, Li Z B *et al.* *Materials Research Innovations*[J], 2014, 19: S73
- [26] Song Yuqiang(宋玉强), Li Shichun(李世春), Du Guanghui(杜光辉). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(7): 1188
- [27] Jacobson D M, Humpston G. *Soldering & Surface Mount Technology*[J], 1992, 17(10): 27
- [28] Zhou Y H, North T H. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1994, 42(3): 1025
- [29] Li M, Li Y D, Huang X F *et al.* *China Foundry*[J], 2017, 14(1): 1
- [30] Zhang Hong'an(张红安), Chen Gang(陈 刚). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2008, 18(3): 414
- [31] Murray J L. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*[J], 1983, 4: 81
- [32] Jiang W M, Li G Y, Wu Y *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2018, 258: 239
- [33] Jiang Q Z, Wang Z M, Sun Z P *et al.* *Materials Letters*[J], 2022, 314: 131894
- [34] Alshammari Y, Yang F, Bolzoni L. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2019, 95: 232
- [35] Pina V, Amigó V, Muñoz A I. *Corrosion Science*[J], 2016, 109: 115
- [36] Shi Chunyuan(史春元), Yu Qizhan(于启湛). *Welding of Heterogeneity Metal*(异种金属的焊接)[M]. Beijing: Machine Industry Press, 2012: 106
- [37] Sun Shunping(孙顺平), Yi Danqing(易丹青), Zang Bing(臧冰). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1974
- [38] Colinet C, Pasturel A, Buschow K H J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 1997, 247(1–2): 15
- [39] Ghosh G. *Acta Materialia*[J], 2007, 55(10): 3347
- [40] Zhu Y D, Yan M F, Zhang Y X *et al.* *Computational Materials Science*[J], 2016, 123: 70
- [41] Zhang P, Mao F, Wang Y *et al.* *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 24: 808

Diffusion Behavior of Elements at Cu/Ti Bimetallic Liquid-Solid Composite Interface

Shao Peng¹, Chen Xuan¹, Huang Sheng¹, Yu Kun², Chen Hao¹, Liu Kun², Xiao Han¹

(1. Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Yunnan Titanium Industry Co., Ltd, Chuxiong 651209, China)

Abstract: The Cu-Ti bimetallic composites were prepared by liquid-solid composite process, and the diffusion behavior of Cu and Ti elements at the composite interface was investigated by OM, SEM, EPMA and other testing methods. The results show that the grain boundaries are the main channels for diffusion in the process of Cu/Ti composite. Except for part of the Cu_4Ti phase formed on the Cu matrix, the rest of the compound phases of the diffusively-dissolved layer are generated on the Ti matrix. The compounds generated at the Cu-Ti composite interface are Cu_4Ti , Cu_3Ti_2 , CuTi and CuTi_2 , where the Cu_3Ti_2 phase grows in a “jagged” manner, the CuTi phase grows in a “bamboo shoot” manner, and the CuTi_2 phase grows in a “planar” manner. The hardness values of the diffusion-dissolved layer are significantly higher than those of the two pure components. As verified by the Miedema model, the sequence of interfacial phase precipitation is CuTi , Cu_3Ti_2 , CuTi_2 and Cu_4Ti . The bonding of Cu and Ti is a combined action of Cu diffusion in Ti matrix and Ti dissolution in the Cu solution.

Key words: Cu; Ti; liquid-solid composite process; diffusion-dissolved layer; composite interface

Corresponding author: Xiao Han, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65136755, E-mail: kmxh@kust.edu.cn