



## 论文

# 室温轧制 Cu/Al 多层复合薄带的变形诱导反应扩散现象

于庆波<sup>①②\*</sup>, 刘相华<sup>②</sup>, 孙莹<sup>①</sup>, 祁俊龙<sup>②</sup><sup>①</sup> 江苏理工学院机械工程学院, 常州 213001;<sup>②</sup> 东北大学研究院, 沈阳 110819

\* E-mail: qingboyu1970@163.com

收稿日期: 2016-05-18; 接受日期: 2016-09-18; 网络出版日期: 2016-10-25

国家自然科学基金(批准号: 51374069)、江苏省自然科学基金(批准号: BK20131123)、江苏省“六大人才高峰”(编号: 2012-ZBZZ-007)和常州市应用基础研究计划(编号: CJ20160032)资助项目

**摘要** 以退火态工业纯铝、纯铜薄带为原料, 将 8 层铜带、7 层铝带, 共 15 层以相互交替方式叠在一起, 利用自行研制的微成形轧机, 在室温下对其进行多道次轧制. 在没有任何中间退火等热处理的情况下, 当累积应变达到 83% 时, 通过 OM 观察发现冷轧大变形后的 Cu/Al 界面处有新相形成. 经 SEM/EDS 分析, 发现这些新相是金属间化合物  $\text{Al}_2\text{Cu}$ /AlCu/ $\text{Al}_4\text{Cu}_9$  的混合物, 是由反应扩散获得的产物. 这些金属间化合物与原有的金属母体构成了一种新的复合材料. 特别有意义的是: 由于实测和有限元模拟计算两种方法都证实轧制过程中温升低于  $28^\circ\text{C}$ , 因此该反应扩散不是缘于常见的“热”作用, 而是由于室温大变形轧制中应力-应变的作用. 本文将这种现象称为变形诱导反应扩散, 并对其机理进行了分析和阐述. 该研究结果是在室温下加工获得金属间化合物的一个实验证据, 为获得一类新型复合材料提供了新途径.

**关键词** 反应扩散, 负辊缝轧制, 剧烈塑性变形, Cu/Al 复合带, 剪切应变能

## 1 引言

热作用和力作用是改变金属结构和性能的重要方法, 由于热作用理论在解释扩散与相变等现象的巨大成功, 使其在材料组织性能控制领域长期占据主导地位, 同时也成就了现代物理冶金学的辉煌. 然而, 在以热作用为主的物理冶金学趋于完善的今天, 力和变形作为控制材料组织性能的独特力量

被重新认识, 近年来剧烈塑性变形(severe plastic deformation, SPD)引起的材料组织性能变化<sup>[1~3]</sup>受到广泛关注, 等通道挤压(equal channel angular pressing, ECAP)<sup>[4~6]</sup>、累积迭轧(accumulated rolling bonding, ARB)<sup>[7~10]</sup>、高压扭转(high pressure torsion, HPT)<sup>[11~13]</sup>等 SPD 方式通过对块体金属材料施加强烈的多道次累积应变, 使材料内部组织得到细化, 可获得具有大角度晶界的纳米材料. 尽管 SPD 在金属材料组织性

**引用格式:** 于庆波, 刘相华, 孙莹, 等. 室温轧制 Cu/Al 多层复合薄带的变形诱导反应扩散现象. 中国科学: 技术科学, 2016, 46: 1166–1174  
Yu Q B, Liu X H, Sun Y, et al. Deformation-induced reaction diffusion of Cu/Al multilayered composite by rolling at room temperature (in Chinese). Sci Sin Tech, 2016, 46: 1166–1174, doi: 10.1360/N092016-00103

能控制方面取得令人瞩目的进展,但是文献报道其独特的作用主要集中在某一种金属或某一种合金.人们也在思考另外一个问题:在SPD过程中,异种金属除了自身组织细化之外,是否还会发生异种金属间的其他作用?如果异种金属在室温轧制过程中发生“非热作用下”某些新现象,那么这些现象是什么?它是怎样发生和发展的?是否具有实用价值?这些问题引起了作者的兴趣,为此开展了此项研究工作.

## 2 实验材料及方法

将厚度均为 0.21 mm 的工业纯铝薄带和工业纯铜薄带分别在 500 和 600℃ 保护气氛下退火 1 h,然后用钢刷打磨铝带和铜带去除表面氧化层,并且用丙酮清洗表面以去除油脂,再将 8 层铜、7 层铝以交替顺序叠放在一起,构成 15 层 Cu/Al 样品,厚度为 3.15 mm.冷轧过程共有 7 个道次,前 2 个道次在  $\Phi 180$  mm 二辊轧机上进行,轧制速度为 0.224 m/s,经 2 道次轧制后得到 0.86 mm 厚的初始 Cu/Al 复合带.接下来的 3~7 道次冷轧在自行研制的 3M 微成形轧机(micro-foil mini mill, 3M)上进行<sup>[14]</sup>,该轧机工作辊直径 50 mm,支承辊直径 100 mm,辊面宽 120 mm,其特点是能够进行负辊缝轧制,具有极强的减薄能力,可突破常规最小可轧厚度的限制,产品厚度达到微米级.在整个轧制过程中,采用红外线测温仪监测轧件表面温度变化.经过普通轧机和微成形轧机轧制后得到 0.14 mm 厚的 Cu/Al 复合薄带,冷轧工艺参数如表 1 所示.将轧制后的样品制成金相试样,经过机械研磨、抛光后,通过光学显微镜对其纵截面进行观察.另外,采用 SEM/EDS 和 X 射线衍射仪(Cu  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda=0.15406$  nm)对样品形貌进行观察及物相分析.

表 1 Cu/Al 复合带轧制工艺参数

轧制道次 (mm)	轧前厚度 (mm)	轧后厚度 (mm)	压下率 (%)	轧制速度 (mm/s)	轧制设备	轧后试样温度 (℃)	通过变形区的 时间 (s)
1	3.15	1.77	43.8	224	二辊轧机	51	1.25
2	1.77	0.86	51.4	224	二辊轧机	48	1.35
3	0.86	0.68	20.9	60	3M 轧机	30	1.70
4	0.68	0.54	20.6	60	3M 轧机	30	1.69
5	0.54	0.38	29.6	60	3M 轧机	28	2.03
6	0.38	0.25	34.2	60	3M 轧机	28	2.18
7	0.25	0.14	44.0	60	3M 轧机	28	2.47

## 3 Cu/Al 复合带叠轧温度场有限元模拟

本研究涉及的一个重要问题是复合薄带材室温轧制时轧件温度有何变化?变形温度是否会对实验结果产生重要影响?为了更好地回答这个问题,在实测轧件表面温度的基础上,对复合薄带材轧制过程温度场进行了有限元模拟计算.

### 3.1 模拟计算条件

表 1 给出了各个道次轧后试样表面温度实测值,但无法确定试样内部的温度变化,为此采用 ABAQUS 有限元软件模拟轧制过程中典型道次轧件表面和内部温度变化情况.将 Cu/Al 复合带轧制过程简化为平面变形,建立 2D 轧制模型.利用对称性取轧件 1/2 断面进行分析,以开始压下瞬间为初始状态如图 1,按照表 1 中第 1 道次的轧制参数,将轧辊压下到目标值,建立起稳定轧制过程.

轧件温升的主要热源为塑性变形功率转化为热:

$$\phi = \eta \iint_V \dot{\epsilon} \sigma dV, \quad (1)$$

式中,  $\phi$  为塑性变形功率,  $\dot{\epsilon}$  为等效变形速度,  $\sigma$  为等效应力,  $\eta$  为功-热转化效率,计算中取  $\eta=0.9$ .轧件表面主要换热方式为 Cu 层与轧辊的接触传热,采用轧制力作用下的接触换热模型.以计算表面接触摩擦功率的方式,考虑接触表面的摩擦生热.轧制时环境温度为 24℃,取试样初始温度与环境温度相同,计算中采用的材料物性参数<sup>[15]</sup>如表 2 所示.

### 3.2 温度场的数值模拟计算结果

图 2 为有限元模拟得到的第 1 道次轧制过程中 Cu/Al 复合带温度场分布情况.从图中可知,在变形区内轧件表面 e 点处温度最低,为 43.62℃,而厚度中



图1 Cu/Al 复合带轧制的初始有限元模型  
红色部分为 Cu 层, 蓝色为 Al 层

表2 材料物性参数

材料属性	铜	铝	钢(轧辊)
密度( $\times 10^3 \text{ kg/m}^3$ )	8.93	2.71	7.89
弹性模量( $\times 10^{11} \text{ Pa}$ )	1.17	0.69	2.10
泊松比	0.33	0.34	0.30
导热率( $\text{mW}/(\text{mm K})$ )	384	237	45
热容( $\times 10^8 \text{ mJ/K}$ )	3.9	8.8	4.2
线胀系数( $\times 10^{-5}/\text{K}$ )	1.69	2.36	—
与轧辊间的摩擦系数	0.1	—	—
平均屈服应力(MPa)	190	80	—

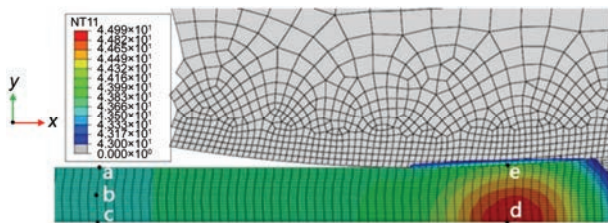


图2 第1道次轧制过程中 Cu/Al 复合带温度场分布

心 d 点处温度最高, 为  $44.98^\circ\text{C}$ , 但两者相差只有  $1.36^\circ\text{C}$ . 然而, 当轧件离开变形区后, 表面和厚度中心处的温度就很快趋于一致. 例如在距变形区出口  $0.5 \text{ mm}$  处, 轧件表面 a 点温度为  $43.65^\circ\text{C}$ , b 点和 c 点处温度均为  $43.64^\circ\text{C}$ . 由此可见, 轧件厚度越薄, 则厚度方向上的温差就越小. 表面 a 点处温度略高于内部 b 点处, 是由于轧件表面与轧辊摩擦生热所导致.

上述有限元分析结果表明: 轧制薄轧件或极薄轧件时, 因为它们比表面积(表面积与体积之比)大, 塑性变形功转化生成的热和摩擦热会迅速被轧辊吸收, 导致轧件自身的温升很小, 且轧件表面和内部温差也很小. 由式(1)可见, 当轧制速度不高( $\dot{\epsilon} \downarrow$ )、轧件较薄( $V \downarrow$ )时温升就更小, 这与本实验的实测结果相吻合.

## 4 实验过程及结果

为了使多层 Cu/Al 带紧密结合, 第 1 和第 2 道次分别采用 43.8% 和 51.4% 的大压下率, 第 1 道次轧制后试样实测温度为  $51^\circ\text{C}$ , 第 2 道次为  $48^\circ\text{C}$ , 如表 1 所示. 尽管试样温度有所升高, 但从 Cu/Al 复合带的纵截面观察(图 3(a))并没有新相出现, 能够看到的是 Cu/Al 组元以均匀、平直状态分布, 且 Cu/Al 组元保持紧密接触. 两道次轧制结束后试样的厚度减小到  $0.86 \text{ mm}$ . 接下来的轧制在 3M 微成形轧机上进行. 在此阶段, 由于试样薄、散热快, 且压下量小、轧制速度慢, 因此试样温升小于  $3^\circ\text{C}$ , 且试样通过变形区的时间不足  $2.5 \text{ s}$ (表 1), 显然, 在这样低的温度以及这样短的时间内, 无论从热力学还是动力学角度分析, 都难以因温度作用而形成新相.

第 3 道次轧制后, 原来平直分布的 Cu/Al 组元发生了弯曲, 有些 Cu 组元出现了颈缩现象, 如图 3(b). 这是由于 Cu 的加工硬化指数为 0.33, 而 Al 的加工硬化指数为 0.2, Cu 的加工硬化能力比 Al 强. 当由两种硬化指数不同的金属组成的复合材料共同塑性变形时, 加工硬化指数大的 Cu 会提前出现颈缩. 第 5 道次冷轧后(累积压下率达到 83%), 除了 Cu/Al 组元形状变得更不规则外, 还发现在 Cu/Al 界面上出现一些长方形的新的相(图 3(c)). 在光学显微镜下观察, 这些新相在颜色上存在不同, 靠近 Al 的新相呈浅灰色, 而靠近 Cu 的新相呈深灰色. X 射线衍射(XRD)图谱表明, 如图 4 所示, 在 Cu/Al 复合带中, 除了基体 Cu, Al 相之外, 还有  $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{AlCu}/\text{Al}_4\text{Cu}_9$  相. 进一步通过扫描电子显微镜(SEM)可以观察到, 整个新相是由 3 层组成的, 如图 5 所示, 而且不同层呈现不同的亮度. 为了确定各层新相的排列顺序, 采用 SEM/EDS 进行分析, 图 6(a)所示为紧靠 Al 组元的新相的 EDS 能谱, 能谱表明该新相中 Al 和 Cu 原子数之比是 2:1, 这意味着此新相是金属间化合物  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . 接下来, 采用同样的方法分析出紧靠 Cu 组元的新相是金属间化合物  $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ (图 6(c)), 中间层的新相是金属间化合物 AlCu(图 6(b)). 最终分析出整个新相是按照 Al/ $\text{Al}_2\text{Cu}$ /AlCu/ $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ /Cu 顺序排列组成, 这与 X 射线衍射检测结果完全吻合.

随着轧制道次增加, 新相数量逐渐增加, 第 7 道次冷轧后新相体积分数已占 70%, 如图 3(d)所示. 这种现象表明, 在冷轧大变形条件下, 变形导致 Cu/Al

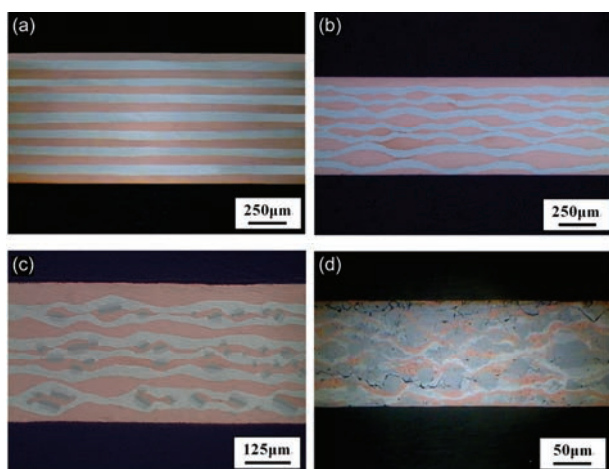


图 3 (网络版彩图)不同冷轧道次下 Cu/Al 复合带层状结构的演变

(a) 第 2 道次冷轧后 Cu/Al 组元以均匀、平直状态分布; (b) 第 3 道次冷轧后平直分布的 Cu/Al 组元发生了弯曲, 有些 Cu 组元出现了颈缩; (c) 第 5 道次冷轧后在 Cu/Al 界面上出现新相; (d) 第 7 道次冷轧后新相的数量明显增多

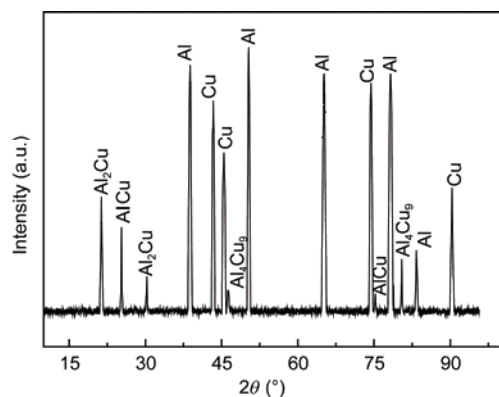


图 4 冷轧 Cu/Al 复合薄带的 XRD 图谱

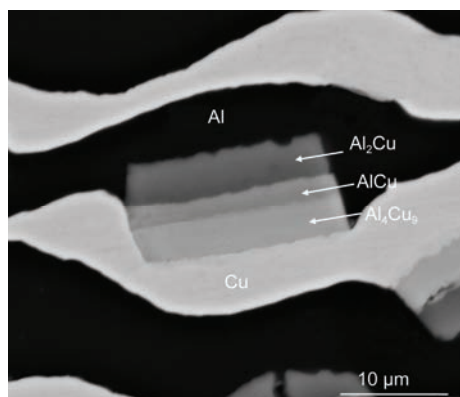


图 5 新相的 SEM 形貌

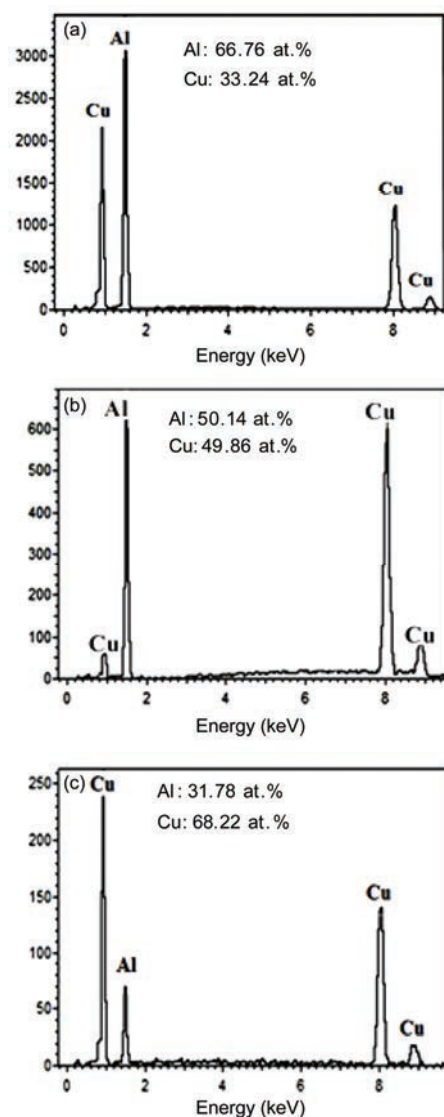


图 6 Cu/Al 复合带界面生成新相的 SEM/EDS 检验结果  
(a) 邻近 Al 的新相— $\text{Al}_2\text{Cu}$ ; (b) 居于中间位置的新相— $\text{AlCu}$ ; (c) 邻近 Cu 的新相— $\text{Al}_4\text{Cu}_9$

组元发生了反应扩散。把这种新发现的实验现象称为室温下异种金属间的变形诱导反应扩散, 简称变形诱导反应扩散。此外, 由图 3(d)可见, 新相在轧制中出现裂纹, 表明新相属于脆性相。

## 5 讨论

### 5.1 变形激活空位互扩散

根据金属学理论可知, 异种金属间的反应扩散



需要在高温下进行, 因为原子只有获得足够高的能量才能克服能垒而实现跃迁. 由 Arrhenius 方程<sup>[16]</sup>可知, 当原子在完整晶格内扩散时, 扩散系数  $D$  与温度  $T$ 、扩散激活能  $Q$  之间的关系是

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

式中,  $D_0$  为扩散常数,  $R$  为气体常数,  $T$  为热力学温度,  $Q$  为扩散激活能. 对于像 Cu/Al 间的空位扩散而言, 激活能  $Q$  包括空位形成能  $Q_v$  以及邻近原子进入空位所需克服的势垒  $Q_m$ (图 7(b)), 即

$$Q = Q_v + Q_m. \quad (3)$$

式(2)和(3)阐明了空位型扩散的机理, 即通过热激活使金属内部产生空位, 并通过热激活使邻近原子进入空位, 如图 7(a)所示, 从而完成扩散过程.

激活能  $Q$  一般来自高温下的热能, 因此“热激活”对于扩散至关重要. 对本实验的室温轧制而言, 在没有热激活的情况下, Cu/Al 之间的扩散是怎样产生和扩展的呢? 从位错滑移的本质特征来分析, 多晶体位错滑移过程是大量原子自扩散过程, 由于晶界或相界的存在, 位错移动到晶界或相界面, 不能进入到相邻的晶粒或相内部. 因此, 异种原子通过位错扩散仅适用于晶内或相的内部, 不适用于不同晶粒或相之间. 若同时实现晶内、跨晶界和相界的异种原子扩散则需要高温加热, 这是一直以来扩散与热激活密不可分的原因.

当金属受到强烈塑性变形时, 会产生大量的晶体缺陷. 已有研究表明, 大塑性变形产生的空位缺陷密度略低于熔点时平衡浓度( $10^{16} \text{ m}^{-2}$ )的 3 倍左右<sup>[17]</sup>. 由此可知, 本实验中 Cu/Al 复合带大变形导致 Cu/Al 组元内部有大量空位产生, 因此在 Cu/Al 界面两侧也会有更多空位存在, 这为实现室温变形诱导扩散创造了有利条件. 依据塑性变形的本质, 在轧制变形中的 Cu/Al 界面处, 有大量原子(包括 Cu 原子和 Al 原子)离开自己原有的平衡位置定向地迁移到邻近界面两侧新的平衡位置处. 在此过程中存在两种空位: 一种是未被任何原子占据的缺陷空位, 另一种是原子离开原来的平衡位置瞬间, 此位置尚未被另一个原子占据的瞬时空位. 邻近界面两侧的空位是异种原子找到新平衡位置的首选之处. 在这种原子的大规模迁移中, 会出现原子在相异组元(如 Cu 原子在 Cu/Al 界面的 Al 侧, 或者 Al 原子在 Cu/Al 界面的 Cu 侧)找到平衡位置的概率, 此概率一出现, 就发生了

异种原子间的互扩散, 如图 8(a)所示.

进一步分析认为, 沿主剪应力方向迁移的原子将获得更大的剪切应变能, 其作用是减少能量障碍的有效高度<sup>[18]</sup>, 如图 8(b)所示. 因此塑性变形中邻近原子进入空位所需克服的势垒  $Q_{dm}$  为

$$Q_{dm} = Q_m - E. \quad (4)$$

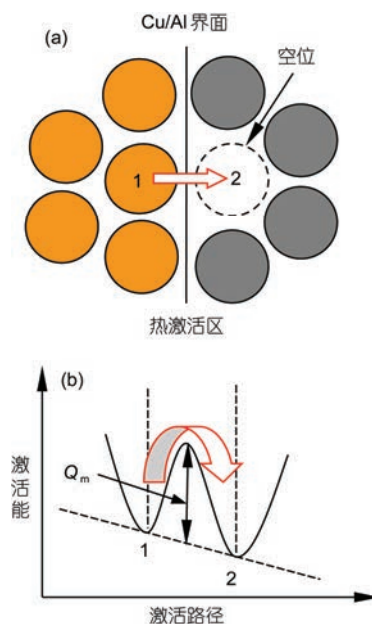


图 7 热激活引起的空位互扩散机制

(a) 邻近原子进入空位; (b) 邻近原子跨越能垒

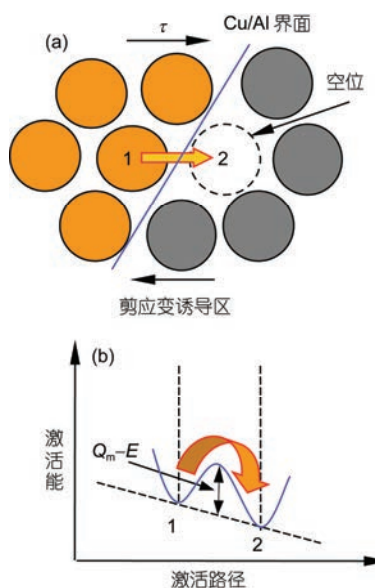


图 8 变形诱导的空位互扩散机制

(a) 邻近原子进入空位; (b) 剪切应变能使能垒高度降低

式中,  $Q_m$  为仅有热激活的情况下邻位原子进入空位所需克服的能垒,  $E$  为剪切应变能. 由此, 针对 Cu/Al 冷轧复合带的扩散系数式(2)可改写为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q-E}{RT}\right). \quad (5)$$

式(4)表明塑性变形导致原子的扩散激活能降低, 所以由式(5)可知原子的扩散系数  $D$  增大, 扩散速率提高. 分析认为, 这是导致在轧制瞬间 Cu/Al 复合带能够发生并完成反应扩散的因素之一. Wang 和 Perepezhko<sup>[19]</sup>对 Ni/V 多层结构进行冷轧变形发现, Ni/V 金属可以相互混合进而转变为固溶体相, 他们认为这一现象并不是形变热所引起而是因为形变导致扩散系数变大. 不仅如此, Lund 和 Schuh<sup>[20]</sup>也提出与 Wang 相同的观点, 他们的研究表明, 即使在绝对零度下, 双金属层通过外力也能相互混合.

变形激活空位互扩散使更多的 Al 原子进入到 Cu 组元中, 同样, 更多的 Cu 原子也进入到 Al 组元中, 一旦溶质的浓度超过固溶度极限时, 便形成金属间化合物. 这种观点可以解释实验中观察到的一个现象: 金属间化合物的混合物组成特点是, 靠近 Cu 组元一侧的 Cu 原子居多, 靠近 Al 组元一侧的 Al 原子居多. 基于以上分析, 本文提出一种新的异种原子反应扩散机制——变形诱导反应扩散: 在两种或两种以上层状金属复合材料受到剧烈变形时, 界面处异种原子在应力-应变作用下, 沿主剪应力方向越过能垒迁移到异种组元的空位上实现原子扩散. 当扩散浓度达到某一金属间化合物的比例时, 发生化学反应, 反应产物为金属间化合物. 顺便指出, 若两种组元具有无限固溶特性, 扩散的产物为固溶体<sup>[21]</sup>, 不属于这里所说的反应扩散.

## 5.2 层状结构对室温反应扩散速率的影响

在室温下轧制 Cu/Al 复合带, 其发生反应扩散的条件除了与前面所讨论的变形诱导扩散机制有关之外, 还与 Cu/Al 复合带自身的片层结构有关. 这里从扩散基本定律出发, 研究片层结构 Cu/Al 复合带的扩散特性. 首先, 由 Fick 第二定律<sup>[22]</sup>可知

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (6)$$

式中,  $C$  为扩散物质的体积浓度,  $t$  为扩散时间,  $x$  为距离,  $D$  为扩散系数. 式(6)的通解为

$$C = A \exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right) \sin \frac{2\pi x}{\lambda}, \quad (7)$$

式中,  $A \exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right)$  为浓度波振幅,  $\lambda$  为浓度波长.

本研究样品的 Cu/Al 组元分布随着层状结构的排布呈周期性变化, 假设 Cu/Al 复合带的平均成分为  $\bar{C}$ , 可采用正弦曲线表示组元浓度随位置的变化情况.

$$C(x, t=0) = \bar{C} + \frac{1}{2} \Delta C_0 \sin \frac{2\pi x}{\lambda}, \quad (8)$$

式中,  $\frac{1}{2} \Delta C_0$  为浓度波的振幅,  $x$  代表距离(这里是指沿 Cu/Al 复合带的厚度方向). 将式(8)中的  $C$  与  $x$  之间的关系作图, 得到如图 9 所示的浓度正弦曲线.

由式(8)可得边界条件

$$C(x=0, \lambda/2, \lambda, \dots, t) = \bar{C}, \quad (9)$$

$$\frac{dC}{dx}(x=\lambda/4, 3\lambda/4, \dots, t) = 0. \quad (10)$$

结合该边界条件及菲克扩散第二定律的通解(式(7)), 可以得到扩散方程的特解为

$$C(x, t) - \bar{C} = \frac{1}{2} \Delta C_0 \exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right) \cdot \sin \frac{2\pi x}{\lambda}. \quad (11)$$

扩散过程中所关心的是经过  $t$  时间后振幅的衰减情况, 因而对于扩散方程式(11)而言只考虑其最大值( $x=\lambda/4, 3\lambda/4, \dots$ ), 这些地方  $\sin(2\pi x/\lambda)=1$ , 此时式(11)可写成

$$C\left(\frac{\lambda}{4}, t\right) - \bar{C} = \frac{1}{2} \Delta C_0 \exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right). \quad (12)$$

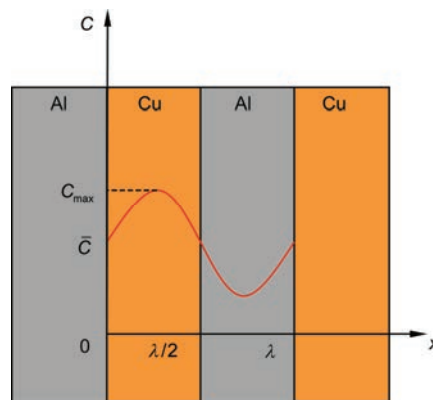


图9 (网络版彩图)Cu/Al 复合带 Cu, Al 组元浓度分布曲线

整理后得到

$$\frac{\left[C\left(\frac{\lambda}{4}, t\right)-\bar{C}\right]}{\frac{1}{2}\Delta C_0} = \exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right). \quad (13)$$

这里, 令

$$w = \exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right), \quad (14)$$

式中,  $w$  称为浓度衰减值, 表示扩散经过  $t$  时间后浓度波振幅的衰减值的大小. 一般认为, 当浓度衰减值小于  $1/10$  时, 就可以认为是均匀化. 为不失一般性, 取小于  $1/10$  的门槛值记为  $a$ , 有

$$\exp\left(\frac{-4\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right) = a. \quad (15)$$

对式(15)两边取对数, 整理得到

$$t = \frac{-\lambda^2}{4\pi^2 D} \ln a = b \frac{\lambda^2}{D}, \quad b = \frac{-\ln a}{4\pi^2}. \quad (16)$$

式(16)表明, 扩散时间  $t$  与浓度波长  $\lambda$  的平方成正比, 与扩散系数  $D$  成反比.

浓度衰减门槛值  $a$  与式(16)中常数  $b$  之间的关系见表 3. 由式(16)和表 3 可知, 浓度衰减门槛值  $a$  越小, 扩散时间  $t$  越长. 因此, 通过塑性变形可以减小浓度波长  $\lambda$ , 进而减少扩散时间, 这是提高成分均匀化速率的有效方法. 本实验中, 最初浓度波长  $\lambda$  (Cu 组元与 Al 组元厚度之和) 为  $420 \mu\text{m}$ , 多道次轧制使 Cu/Al 层厚度不断减小. 当变形诱导反应扩散发生时, 浓度波长  $\lambda$  约为  $60 \mu\text{m}$ , 根据式(16)可知,  $\lambda$  减小到  $1/7$ , 则扩散时间缩短到原来的  $1/49$ , 即在相同的扩散速率下, 达到相同的浓度衰减门槛值时所用的时间仅是原来的  $1/49$ , 这为本实验能够在短时间内发生室温反应扩散提供了理论依据.

Wang 等人<sup>[19,21]</sup>在对 Ni/V 及 Cu/Ni 薄带进行累积

叠轧时发现, Ni/V 室温形变的扩散系数大约是热激活扩散系数的 30 倍, 而 Cu/Ni 室温形变的扩散系数相当于  $820^\circ\text{C}$  下的热激活扩散系数; 另外, Straumal 等人<sup>[23]</sup>发现 Cu-Co 合金在室温下进行高压扭转时, 其室温形变扩散系数是热激活扩散系数的 22 倍, 这相当于  $784^\circ\text{C}$  下的热激活扩散系数. 室温下形变扩散系数的这种大幅度提升, 显然与变形诱导反应扩散有关. 这些研究结果从另一个侧面表明, 室温变形可以诱发异种金属之间的扩散, 且扩散速度快, 可在变形瞬间完成.

## 6 结论

(1) 室温下轧制 Cu/Al 多层复合薄带实验中发现: 当累积压下率达到 83% 时, 在 Cu/Al 界面出现了新物质, 经检验表明: 新物质是金属间化合物  $\text{Al}_2\text{Cu}/\text{AlCu}/\text{Al}_4\text{Cu}_9$  的混合物. 这个实验结果证实了此时界面出现了化学反应, 原有叠层带成为一种由原有组元 (Al, Cu) 与新产生的组元 (金属间化合物) 构成的新型金属基复合材料.

(2) 基于实验结果和物理冶金理论, 把上述室温下得到的界面生成物归结为反应扩散产物. 这种反应扩散产物可能是新固溶体、新合金相或者新物质. 认为多层复合薄带塑性变形中, 有大量异种原子在定向、连续地移动过程中容易发生相互作用, 导致出现变形诱导反应扩散现象.

(3) 为解释本文的实验现象, 提出多层异种金属大变形条件下的变形诱导扩散机制. 该机制把多层复合轧制时界面上出现反应扩散的主要原因归结为变形诱导作用. 轧件温度实测值表明, 在此过程中轧件厚度为  $0.86\sim 3.15 \text{ mm}$  时温升小于  $28^\circ\text{C}$ , 厚度小于  $0.86 \text{ mm}$ 、轧制速度为  $60 \text{ mm/s}$  时温升小于  $3^\circ\text{C}$ , 可见温升不是这类反应扩散的主要影响因素. 数值模拟计算结果为此提供了佐证.

(4) 变形诱导反应扩散现象为制备金属间化合物和新合金相提供了一种新途径, 为利用冷加工替代热处理来控制金属材料的相变、固溶和化学反应, 从而实现金属加工过程的节能减排展示了良好前景.

表 3 浓度衰减门槛值  $a$  与常数  $b$  之间的关系

门槛值 $a$	常数 $b$
1/10	0.058
1/20	0.076
1/50	0.099

## 参考文献

- 1 Yu Q B, Liu X H, Tang D L. Extreme extensibility of copper foil under compound forming conditions. Sci Rep, 2013, 3: 3556

- 2 Yu H L, Tieu A K, Lu C, et al. A new insight into ductile fracture of ultrafine-grained Al-Mg alloys. *Sci Rep*, 2014, 5: 9568
- 3 Yu H L, Tieu A K, Liu X H, et al. Asymmetric cryorolling for fabrication of nanostructural aluminum sheets. *Sci Rep*, 2012, 2: 772
- 4 Mirab S, Nili-Ahmadabadi M. On the flow and mechanical behavior of Al matrix composite reinforced by nickel based (90% Ni-10% Cr) wires during equal channel angular pressing. *Mater Sci Eng A*, 2013, 583: 43–51
- 5 Jin Y G, Baek H M, Hwang S K, et al. Continuous high strength aluminum bolt manufacturing by the spring-loaded ECAP system. *J Mater Process Technol*, 2012, 4: 848–855
- 6 Wang L, Wang Y C, Zhilyaev A P, et al. Microstructure and texture evolution in ultrafine-grained pure Ti processed by equal-channel angular pressing with subsequent dynamic compression. *Scr Mater*, 2014, 15: 33–36
- 7 Pirgazi H, Akbarzadeh A, Petrov R, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of AA1100 aluminum sheet processed by accumulative roll bonding. *Mater Sci Eng A*, 2008, 1-2: 132–138
- 8 Rezaei M R, Toroghinejad M R, Ashrafizadeh F. Effects of ARB and ageing processes on mechanical properties and microstructure of 6061 aluminum alloy. *J Mater Process Technol*, 2011, 6: 1184–1190
- 9 Yu H L, Lu C, Tieu A K, et al. Fabrication of ultra-thin nanostructured bimetallic foils by accumulative roll bonding and asymmetric rolling. *Sci Rep*, 2013, 3: 2313
- 10 Yu H L, Tieu A K, Lu C, et al. An investigation of interface bonding of bimetallic foils by combined accumulative roll bonding and asymmetric. *Metall Mater Trans A*, 2015, 45A: 4038–4045
- 11 Zhilyaev A, Nurislamova G B, Kim B K, et al. Experimental parameters influencing grain refinement and microstructural evolution during high-pressure torsion. *Acta Mater*, 2003, 51: 753–765
- 12 Vorhauer A, Pippan R. On the homogeneity of deformation by high pressure torsion. *Scr Mater*, 2004, 51: 921–925
- 13 Xu C, Horita Z, Langdon T G. The evolution of homogeneity in processing by high-pressure torsion. *Acta Mater*, 2007, 55: 203–212
- 14 于庆波, 刘相华, 孙莹, 等. 微轧制下高碳马氏体钢的超延展性与尺度效应. *中国科学: 技术科学*, 2015, 11: 1188–1194
- 15 谢水生, 刘相华. 有色金属材料的控制加工. 长沙: 中南大学出版社, 2013
- 16 孙振岩, 刘春明. 合金中的扩散与相变. 沈阳: 东北大学出版社, 2002
- 17 西泽泰二. 微观组织热力学. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 18 Spaepen F. A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses. *Acta Mater*, 1977, 25: 411–413
- 19 Wang Z, Perepezko J H. Interfacial mixing of nickel vanadium multilayers induced by cold rolling. *Acta Mater*, 2015, 87: 69–75
- 20 Lund A C, Schuh C A. Driven alloys in the athermal limit. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 235505
- 21 Wang Z, Perepezko J H, Larson D, et al. Intermixing in Cu/Ni multilayers induced by cold rolling. *J Appl Phys*, 2015, 117: 3–7
- 22 余永宁. 材料科学基础. 北京: 高等教育出版社, 2012
- 23 Straumal B B, Protasova S G, Mazilkin A A, et al. Accelerated diffusion and phase transformations in Co-Cu alloys driven by the severe plastic deformation. *Mater Trans*, 2012, 1: 63–71



## Deformation-induced reaction diffusion of Cu/Al multilayered composite by rolling at room temperature

YU QingBo<sup>1,2</sup>, LIU XiangHua<sup>2</sup>, SUN Ying<sup>1</sup> & QI JunLong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China;

<sup>2</sup> Research Institute of Science and Technology, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Annealed pure copper and aluminum foils were selected as initial materials. They were alternately stacked (8 layers Cu and 7 layers Al) to form a sample with 15 layers. The sample was cold rolled on a micro-forming mill developed by ourself at room temperature. When accumulated reduction ratio reached 83% without intermediate annealing, some new phases were observed by optical microscopy at the interfaces of Cu/Al multilayers. The SEM/EDS analyses revealed that the phases are a mixture of intermetallic compounds  $\text{Al}_2\text{Cu}$ / $\text{AlCu}$ / $\text{Al}_4\text{Cu}_9$ , which indicates that reaction diffusion occurs at the Cu/Al interfaces during cold deformation. These intermetallic compounds and old matrix form a new composite. A point however to be very important is that both measuring and finite element simulation proved that the temperature-rise due to rolling is less than  $28^\circ\text{C}$ , so the reaction diffusion during cold rolling is not attributed to heat, but is attributed to stress and strain. In this study, the reaction diffusion is called deformation-induced reaction diffusion, the mechanism of which is also analyzed and explained. The study demonstrates that intermetallic compounds can be formed by cold working, providing a new method to obtain new composites.

**reaction diffusion, negative-roll-gap rolling, severe plastic deformation, Cu/Al multilayered foil, shear-strain energy**

doi: 10.1360/N092016-00103