

# 铜 / 铝双金属固 - 液复合工艺研究

张 达, 翟梓棫, 王 戈, 孙建波, 吴明忠, 马 振, 胡 明

(佳木斯大学 材料科学与工程学院, 黑龙江佳木斯 154007)

**摘要:** 采用冲击射流固-液复合法制备铜/铝复合材料, 预先在铜基体表面进行预处理, 在浇注过程中改变铜基体的移动速度, 使铝液与铜基体产生不同程度强化换热作用。利用SEM、XRD、EDS检测分析了铜/铝复合层成分与组织变化规律, 用万能力学试验机测量其结合强度, 显微硬度分析复合层的硬度分布。试验表明: 浇注温度720 ℃时, 随着铜基体移动速度升高, 铝液对铜基体冲击射流换热量降低, 复合层由Cu/Al金属间化合物组成。镀镍层使得铝液在铜基体表面产生润湿、漫流、保护作用, 促进固-液界面形成冶金结合, 有效提升了铜/铝复合材料的结合强度。试样在浇注温度720 ℃、铜基体移动速15 mm/s时, 测得界面结合强度为24.8 MPa。

**关键词:** 冲击射流; 强化换热; 铜/铝复合; 镀镍

## 作者简介:

张达(1995-), 男, 硕士, 助教, 主要研究方向为双金属复合材料。E-mail: 1790323529@qq.com

## 通讯作者:

胡明, 男, 教授, 博士生导师。E-mail: minghu02@163.com

中图分类号: TG146;  
TG174.4

文献标识码: B

文章编号: 1001-4977(2024)09-1292-06

## 基金项目:

黑龙江省省属高等学校基本科研业务费项目(2022-KYYWF-0584); 黑龙江省自然科学基金项目(LH2023E023)。

## 收稿日期:

2024-02-22 收到初稿,  
2024-03-18 收到修订稿。

铜具有良好的延展性、导热性、导电性, 用途极广, 但铜金属价格与日俱增, 且国内铜资源属于过度开发, 可持续性较差。铝的密度小, 具有较好的耐腐蚀性、导电性, 但其强度低, 受热易变形。铜/铝双金属复合材料作为纯铜理想替代材料, 综合各基体金属的优异性能, 弥补单一金属的不足, 具有性价比高、成本低等特点, 可以最大限度地发挥材料各自的性能优势, 广泛应用于电力、新能源汽车、建筑等领域, 受到各国青睐并大力开发<sup>[1-4]</sup>。

铜/铝复合材料制备的关键是产生冶金结合, 保证良好的冶金结合则必须满足反应温度及时间<sup>[5]</sup>。根据铜/铝复合金属的状态可分为: 固-固、液-液、固-液复合。固-固复合工艺主要包括: 轧制、爆炸复合等, 但这两种方法对设备要求较高, 且难以制备结构复杂的异形件<sup>[6]</sup>。液-液复合主要包括: 双流浇注复合、双结晶器连铸等, 双浇法虽然设备简单、成本低, 但是劳动强度大、工作环境恶劣, 双结晶器连铸法工艺参数间的匹配较难控制<sup>[7-8]</sup>。相较以上两种复合方法, 固-液复合工艺具有工序简单、受复合件外形尺寸影响小、对设备要求低、节约成本等优势。复合铸造浇注铝法工艺成功应用于铜/铝复合领域, 利用铝(660 ℃)、铜(1 084 ℃)两种金属之间熔点差, 铝液润湿铜基体表面, 使两金属固-液界面形成冶金结合。

当前, 国内外研究双金属复合材料如: Mg/Al、Cu/Al、Fe/Al<sup>[9-14]</sup>。但铜/铝固-液复合仍存在问题: 一是铜、铝两种材料均易氧化, 且形成的氧化膜难以去除; 二是铜/铝复合界面存在Al<sub>2</sub>Cu、AlCu、Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>、Al<sub>3</sub>Cu<sub>4</sub>和Al<sub>4</sub>Cu<sub>9</sub>等脆性金属间化合物<sup>[15-17]</sup>。研究表明<sup>[18-21]</sup>: 复合层的微观结构、厚度及成分对铜/铝双金属复合材料结合强度起着决定性的作用, 其中间涂层质量至关重要, 不仅可以保护铜基体表面, 防止其被污染并保持活性, 而且能够提高铝液在铜基体表面的润湿性。涂层材料的选择应该遵循两个原则: 一是涂层材料的熔点应该低于浇注温度; 二是能够与铝和铜发生一定的共晶反应。目前在Cu基体表面镀层复合铸造工艺的研究鲜有报道。因此, 研究镀镍层对铜/铝双金属复合材料制备的可行性和效果是值得研究的。

本文从固-液复合铸造的工艺特点出发提出一种铜/铝复合材料制备新工艺——冲击射流固-液复合法, 在铜基体表面沉积厚度约为10 μm左右的Ni层, 浇注过程中利用铝液冲击力对铜基体产生强化换热作用来提高界面结合强度, 比较了无镀层工

艺,对其微观形貌及成分变化、相关力学性能进行了评价。

## 1 试验材料与方法

基体材料纯度为99.99%铜板,表1为铜板化学成分,尺寸为100 mm×50 mm×5 mm。浇注金属纯度为99.99%的纯铝,表2为纯铝化学成分。图1为冲击射流固-液复合法原理示意图,采用外包覆技术将镀镍铜板固定在型腔底部的凹槽内,铝液以冲击射流的方式浇注到铜基体表面,浇注完成后试样在铸型内冷至室温。

表1 铜基体化学成分

Table 1 Chemical composition of the copper matrix  $w_B/\%$

Sb	Fe	As	Bi	Pb	S	Cu
0.002	0.005	0.002	0.005	0.005	0.005	余量

表2 纯铝化学成分

Table 2 Chemical composition of pure aluminum  $w_B/\%$

Si	Fe	Cu	Zn	Ti	Mn	铝
0.001	0.001	0.0015	0.001	0.001	≤0.05	余量

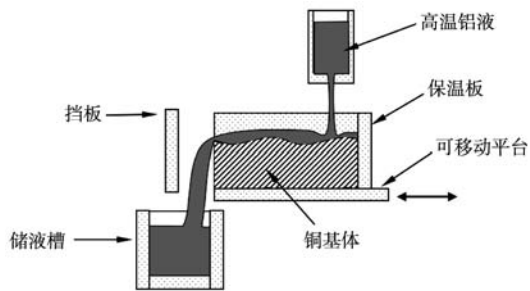


图1 冲击射流固-液复合法制备铜/铝复合材料示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation of copper/aluminum composites by impact jet solid-liquid compound method

镀镍步骤:依次用180~1 500目砂纸对铜基体进行机械打磨并抛光,用冷、热水清洗后表面加入除锈剂清洗2 min,随后超声波清洗以去除表面杂质,用酒精清洗后干燥。每次处理后,用蒸馏水冲洗,同时将硫酸镍、柠檬酸钠、乙酸钠一起用热水溶解后倒入烧杯,最后将次磷酸钠用热水溶解加入上述溶液,搅匀镀液并将铜基体立刻放入镀液中,配方如表3。

在表4试验参数下,制备出1#~4#试样,在铜/铝复合区域截取金相样品,抛光后用含 $\text{HNO}_3$  2.5 mL、 $\text{HCl}$  1.5 mL、 $\text{HF}$  1 mL、 $\text{H}_2\text{O}$  95 mL的溶液进行蚀刻,利用JSM-7800F型场发射扫描电子显微镜对铜/铝界面的微观组织和化学成分分析,采用D8 ADVANCE型X射线衍射仪进行物相分析。制备如图2a所示的剪切试样,固定在如图2b所示的夹具中,以1 mm/min的加载速度

表3 化学镀镍溶液配方

Table 3 Electroless nickel plating solution formulation

成分及工艺条件	配方
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	25.9
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	22.1
$\text{C}_2\text{H}_2\text{NaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	15.3
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	10
$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{mL} \cdot \text{L}^{-1})$	3
温度/ $^\circ\text{C}$	85
pH	4.7

表4 铜/铝复合试验的主要参数

Table 4 Main parameters of the copper/aluminum compound experiments

试样编号	表面处理	移动速度/ $(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	浇注温度/ $^\circ\text{C}$
		5	
1#	抛光	10	
		15	720
2#		5	
3#	镀镍	10	
4#		15	

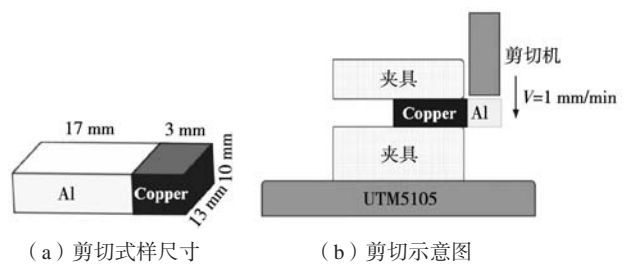


图2 剪切试样尺寸及剪切示意图

Fig. 2 Size of the shear sample and shear schematic diagram

从上向下不断加载,拉力与试样长度方向的中心线保持垂直,使试样沿复合界面发生断裂。在不同条件下均测试3个试样,获得试样发生断裂时的压力,并取算术平均值,通过测试界面断裂过程中承受的最大载荷,根据公式(1)计算出相应的剪切强度。

$$\tau = F_{\max} / S \quad (1)$$

式中: $F_{\max}$ 为加载过程中最大载荷, $S$ 为铝/铜双金属界面接触面积。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 镀镍层微观形貌

图3所示为铜基体镀镍后金相微观形貌,在铜板表面形成了厚度为10  $\mu\text{m}$ 左右的镀镍层,镀层表面光滑均匀,未出现裂纹、气泡等表面缺陷,铜基体与镀镍层之间结合良好,未出现明显缺陷,镀镍方案满足试验要求。

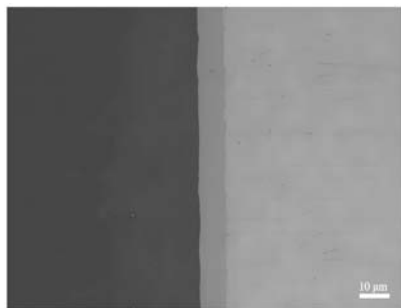
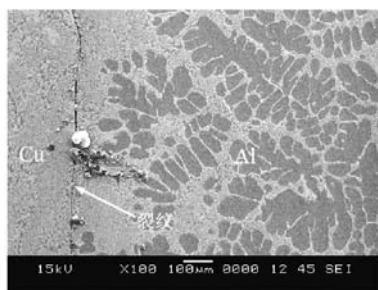


图3 铜基体表面镀镍金相微观形貌

Fig. 3 Nickel plating metallographic morphology on the surface of the copper matrix

## 2.2 复合层微观形貌及组织分析

图4为1<sup>#</sup>试样铜/铝复合截面SEM微观结构，可以看出，经表面抛光处理铜和铝之间有清晰连续的裂纹贯穿整个界面区域，两种金属之间未形成有效冶金结合。分析可知：基体移动速度过快，铝液与铜基体热交换作用时间较短，未达到理想的冶金反应温度和时间；铝液在高温浇注过程中会产生氧化铝膜，导致铜基体表面二次氧化，阻碍铝液与铜基体表面发生冶金反应；Al、Cu原子相互扩散过程中，靠近铜侧温度相对较低，收缩量较大，靠近铝液区域温度相对较高，收缩程度较小，导致金属两侧形成热应力，复合层金属硬度较大，塑性相对较低，因此产生应力的同时只有通过形成裂纹缺陷并进一步扩展来消耗。

图4 1<sup>#</sup>试样SEM形貌Fig. 4 SEM morphology of the 1<sup>#</sup> sample

铜/铝固-液复合过程的一个关键问题是对接触界面氧化的控制，这直接关系到复合质量<sup>[22-23]</sup>。铝液在铜基体表面快速铺展开来，先与镀层Ni发生共晶反应，待镀层原子扩散完毕之后，Cu原子将不断的向共晶合金内扩散复合。观察图5a、b、d与1<sup>#</sup>试样相比复合层界面差异明显，界面大为改善，铜和铝之间形成均匀的复合层，可知，经镀镍预处理，有效防止了铜基体表面氧化，改善了铝液在铜基体表面润湿性，有利于Al、Cu原子的相互扩散。观察可知2<sup>#</sup>试样由于铜基体移动速度较慢，铝液与铜基体产生冲击射流换热热量较大，铜基体被铝液持续加热，Al、Cu原子之间反应时间得

到延长，导致相互扩散加深复合层变厚约30 μm左右。随着铜基体移动速度的升高至15 mm/s，铝液与铜基体产生冲击射流换热热量较小原子间的扩散程度受到限制，且镍层一定程度上阻碍了铝原子完全扩散到铜基底中<sup>[24]</sup>，致复合层厚度不断降低，形成厚度约为15 μm左右复合层。

结合图5c EDS能谱分析及表5各点成分变化，可以看出图谱1、2、3、4、5，Al含量依次增加，Cu含量依次减少。区间Al和Cu的含量演变主要可分为两个阶段：第一阶段，近Cu侧扫描边界5~15 μm左右；第二阶段，近Cu侧扫描边界15~30 μm左右。在这两个阶段中Cu、Al含量出现高、低变化过程，距离铜一侧较远处由于Cu原子含量高，铝液与铜基体表面接触后发生反应并释放大量的热，Cu表面在Al液的结晶潜热和Cu/Al反应热的作用下相互扩散，作为反应和初生相的形核核心，相组织主要由Cu<sub>4</sub>Al组成。而距离铜一侧较远处，由于Cu原子没有能充分扩散到，其主要由Al基体及富Al固溶体和金属间化合物CuAl<sub>2</sub>组成。但中间层Cu<sub>4</sub>Al相和CuAl<sub>2</sub>相之间的界面比较模糊。Tanaka<sup>[25-27]</sup>等人认为在EDS分析过程中，电子束可能会打到两种相区域，导致结果显示出中间值。以此推测，CuAl相区可能为Cu<sub>4</sub>Al相和CuAl<sub>2</sub>相的混合区域。

表5 试样2 EDS各点成分  
Table 5 EDS point compositions of the Sample 2 at.%

扫描位置	化学成分			
	Al	Cu	Ni	金属间化合物
1	0.40	98.28	0.32	Cu基体
2	23.53	74.78	0.18	Cu <sub>4</sub> Al
3	57.78	42.12	0.10	CuAl
4	73.26	26.74	—	CuAl <sub>2</sub>
5	99.72	0.18	—	Al基体

为进一步确认复合层生成相，图6为2<sup>#</sup>试样和4<sup>#</sup>试样X射线衍射分析，铜/铝复合界面处存在Cu<sub>4</sub>Al、CuAl、CuAl<sub>2</sub>在内的三种金属间化合物，这一试验结果与此前相关研究相符，在Cu、Al均存在的情况下，2<sup>#</sup>试样和4<sup>#</sup>试样复合层表面结构存在差异。2<sup>#</sup>试样Cu<sub>4</sub>Al峰值较高，而CuAl、CuAl<sub>2</sub>的峰值并不高，可以推测，CuAl、CuAl<sub>2</sub>的含量比较低，也说明在此条件下生成的金属间化合物较多，导致复合界面较宽。结合EDS分析存在Ni成分，但没有脆性的Al-Ni金属间化合物，这可能由于Al-Cu金属间化合物的生长速度比Al-Ni金属间化合物快得多和Ni中间层的厚度有限导致的。

## 2.3 力学性能

铜/铝双金属复合层区域硬度分布如图7所示。可

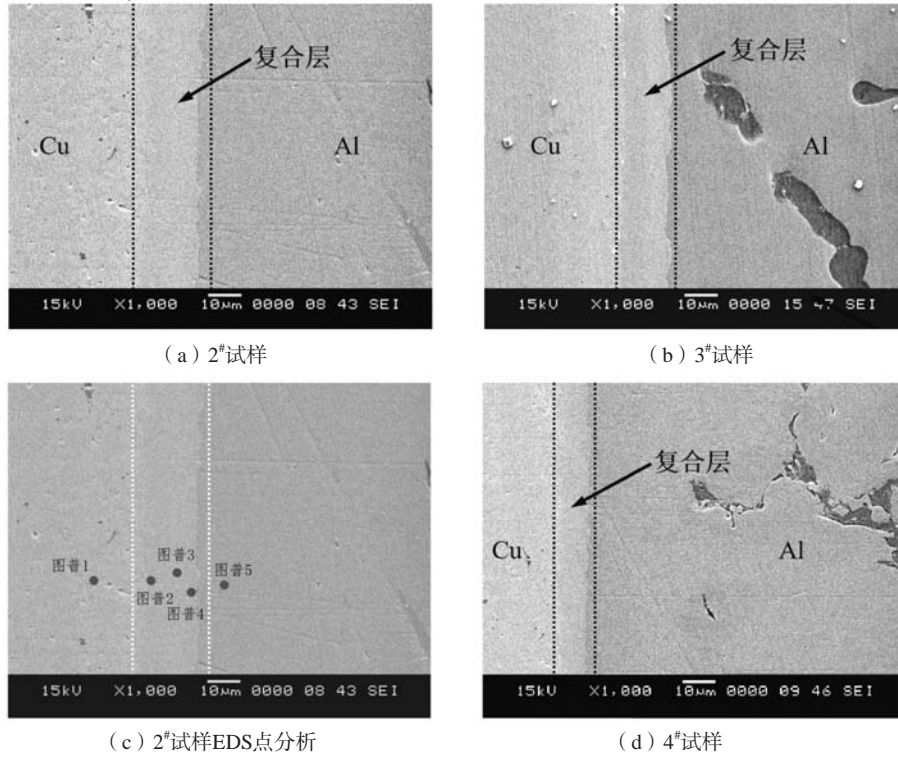


图5 铜/铝复合SEM形貌

Fig. 5 SEM morphologies of the copper/aluminum composites

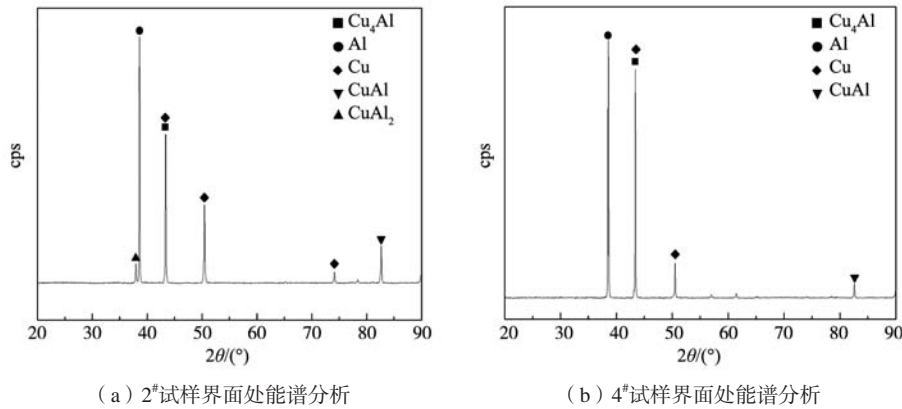


图6 铜/铝复合界面处X射线衍射分析

Fig. 6 X-ray diffraction analysis at the copper/aluminum composite interfaces

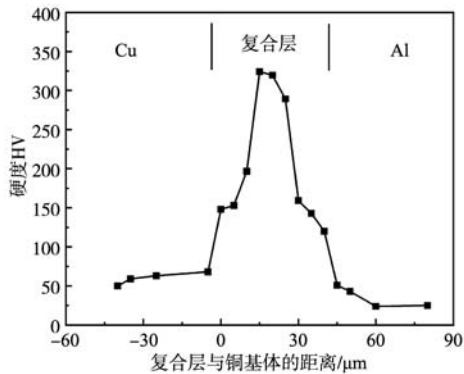


图7 2#试样复合界面处显微硬度分布

Fig. 7 Microhardness distribution at the compound interface of the 2# sample

可以看出，铜及铝基体材料的硬度分别为HV 50~75和HV 25~50，铜基体表面向铝一侧方向上显微硬度值呈先增大后减小的趋势，在靠近铜基体一侧的区域显微硬度值显著上升，随后逐渐下降并保持平稳。复合层区域硬度值为HV 250~300，硬度值最高在HV 325左右。结合上述结果得出：靠近铜基体一侧区域中由于存在大面积金属间化合物 $Cu_4Al$ 相，其显微硬度值明显高于铜基体，而靠近铝一侧的区域主要由 $CuAl_2$ 组成，故此处的显微硬度值略有下降。这些存在于复合界面处硬而脆的金属间化合物对铜铝复合层结合强度带来极大的影响。

图8a为对应试样力学性能分析。1#-4#号试样的剪

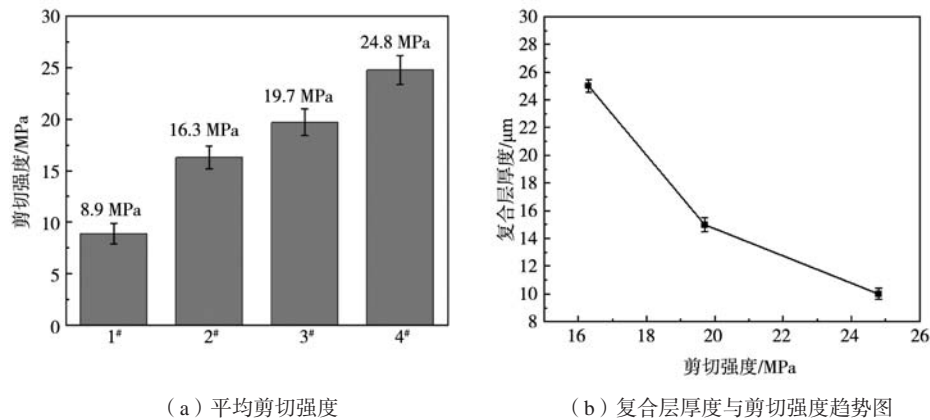


图8 铜/铝复合试样力学性能分析

Fig. 8 Analysis of mechanical properties of the copper/aluminum composite samples

切强度逐渐增大,分析可知,1#试样铝液在铜表面润湿性差使Cu、Al基体界面处出现了裂纹、孔洞而无法形成连续完整的复合界面,基体界面仅以机械咬合的方式结合而未形成冶金结合,因此复合层剪切强度较低。图8b为剪切强度与复合层的变化趋势,随着复合层厚度降低,剪切强度呈现逐渐升高趋势,2#试样复合层具有较高的脆性,当铜/铝复合层受到平行于复合界面的剪切力时,裂纹首先在金属间化合物层中产生,并沿晶界扩展直至复合层发生断裂。随着复合层厚度逐渐降低,脆性相对铜/铝复合层结合强度的破坏作用被逐渐削弱,剪切强度得以逐渐增大,4#试样剪切强度最高达24.8 MPa。

### 3 结论

(1) 冲击射流固-液复合法成功制备铜/铝复合材料。利用铝液与铜基体之间产生对流换热作用实现冶金

结合,镀镍铜/铝复合层微观形貌及结合强度均优于表面抛光铜/铝铸件。

(2) EDS及XRD分析验证了铜/铝固-液复合过程:铝液在铜基底表面漫流、润湿时,首先与镀层Ni发生共晶反应,待镀层原子扩散完毕之后,强化换热反应开始,铜基体表面发生微溶解,随后Cu、Al原子相互扩散形成复合层,且铜基体移动速度降低,复合层中 $\text{Cu}_4\text{Al}$ 、 $\text{CuAl}$ 、 $\text{CuAl}_2$ 相厚度不断增加。

(3) 镀镍铜在移动速度5 mm/s时,铜/铝复合界面处显微硬度值明显高于两侧,硬度值最高在325 HV左右,这是由于金属间化合物具有远高于铝基体和铜基体的硬度,通过力学性能测试发现,复合层厚度越薄,平均剪切强度越高。镀镍铜在移动速度15 mm/s时,结合强度最高达到24.8 MPa。

#### 参考文献:

- [1] 刘国平,王渠东,蒋海燕.铜/铝双金属复合材料研究新进展[J].材料导报,2020,34(7):7115-7122.
- [2] 刘帅洋,王爱琴,吕世敬,等.铜铝层状复合材料界面特性及深加工研究进展[J].材料导报,2018,32(5):828-835.
- [3] 陈淑英,常国威,岳旭东,等.浇铝法制备铜铝复合铸锭时过渡层凝固过程与组织[J].2016,26(8):2247-2256.
- [4] 田宇,袁晓光,黄宏军,等.Mg元素对Al-4.4Cu-0.15Zr合金热裂性能的影响[J].铸造,2020,69(3):246-253.
- [5] SU Yajun, LIU Xinhua, HUANG Haiyou. Interfacial microstructure and bonding strength of copper cladding aluminum rods fabricated by horizontal core-filling continuous casting[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(13):4088-4099.
- [6] LUO Juntong, ZHAO Shuangjing, ZHANG Chunxiang. Microstructure of aluminum/copper clad composite fabricated by casting-cold extrusion forming[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18(4):1013-1017.
- [7] 张鹏,曾大本,崔建忠,等.钢-Al-28Pb复合板的半固态加工[J].清华大学学报(自然科学版),2002(S1):64-67.
- [8] 于治民,吴春京,谢建新,等.双金属层状复合材料连铸工艺的研究进展[J].铸造技术,2004(5):398-400.
- [9] ZHANG Jian, LUO Guoqiang, WANG Yiyu, et al. Effect of Al thin film and Ni foil interlayer on diffusion bonded Mg-Al dissimilar joints[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 556(15):139-142.
- [10] ZHIYONG X, HE L, WANHUA Y, et al. Orthogonal tests of copper-clad aluminum bimetal continuous casting by nitrogen pressure core-illing[J]. China Foundry, 2013, 10(6):385-390.
- [11] 叶中飞,吕中宾,卢明,等.固-液复合铸造铝/铜双金属复合材料组织及性能研究[J].铸造技术,2022,43(3):176-179.
- [12] KALINICHENKO V A, KALINICHENKO A S, GRIGORIEV S V. Particularities of structure formation of aluminum-copper composite materials manufactured by casting technology[J]. Foundry Production And Metallurgy, 2020(1):116-121.
- [13] 闫飞,周一凡,唐本刊,等.铝/钢异种材料激光搭接焊接接头组织与性能研究[J].应用激光,2023,43(2):65-69.

- [14] BICK T, HEULER V, TREUTLER K, et al. Characterization of influences of steel-aluminum dissimilar joints with intermediate zinc layer [J]. *Metals*, 2020, 10 (4) : 442.
- [15] ZHAO Hongjin, WANG Da, QIN Jing, et al. Research progress on bonding mechanism and interface reaction of Al/culaminated composite [J]. *Hot Working Technology*, 2011, 40 (10) : 84–87.
- [16] GUO Yajie, LIU Guiwu, JIN Haiyun, et al. Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Al/culaminates [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46 (8) : 2467–2473.
- [17] FAN L, HAO Q, SHEN R. Casting of aluminum-copper based alloy by controlled diffusion solidification [J]. *China Foundry*, 2015, 12 (2) : 92–98.
- [18] LIU Jian, CAO Biao. Microstructure characteristics and mechanical properties of the Cu/Al dissimilar joints by electric current assisted ultrasonic welding [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117239>.
- [19] 孙蓊泉, 戴辉, 唐荻. 异步轧制技术发展概况及其应用前景 [J]. *鞍钢技术*, 2009 (5) : 1–6.
- [20] 李小兵, 祖国胤, 王平. Al/Cu多层复合板的组织演化及其对力学性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2015, 25 (1) : 36–45.
- [21] XU B, TONG W, LIU C, et al. Effect of high magnetic field on growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, 27 (9) : 856–860.
- [22] ZARE G R, DIVANDARI M, ARABI H. Investigation on interface of Al/Cu couples in compound casting [J]. *Materials Science and Technology*, 2013, 29 (2) : 190–196.
- [23] CHEN Y, XIE J, WANG A, et al. In-situ observation and analysis of the evolution of copper aluminum composite interface [J]. *Metals*, 2023, 13 (9) : 10.3390.
- [24] 胡媛, 陈翌庆, 李立, 等. Al/Cu双金属复合材料在液固复合铸造过程中的组织和性能 [J]. 2016, 26 (6) : 1555–1563.
- [25] TANAKA Y, KAJIHARA M, WATANABE Y. Growth behavior of compound layers during reactive diffusion between solid Cu and liquid Al [J]. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2007, 445: 355–363.
- [26] KIM G H, KIM M S, LEE Y J, et al. Microstructural evaluation of interfacial intermetallic compounds in Cu wire bonding with Al and Au pads [J]. *Acta Materialia*, 2014, 64: 356–366.
- [27] SHAHVERDI H R, GHOMASHCHI M R, SHABESTARI S, et al. Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminium and solid iron [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 124 (3) : 345–352.

---

## Research on Copper/Aluminum Bimetallic Solid-Liquid Compound Process

ZHANG Da, ZHAI Zi-yu, WANG Ge, SUN Jian-bo, WU Ming-zhou, MA Zhen, HU Ming  
(School of materials science and engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, Heilongjiang, China)

### Abstract:

The copper/aluminum composite material was prepared by the impact jet solid-liquid compound method, and the surface of the copper matrix was pretreated in advance, and the moving speed of the copper matrix was changed during the casting process, so that the heat exchange between the molten aluminum and the steel matrix was strengthened to varying degrees. The composition and microstructure of the copper/aluminum composite layer were analyzed by SEM, XRD and EDS, the bonding strength was measured by a universal testing machine, and the hardness distribution of the composite layer was analyzed by microhardness test. The experimental results showed that when the pouring temperature was 720 °C, the heat transfer of the molten aluminum to the copper matrix decreased with the increase of the moving speed of the copper matrix, and the composite layer was composed of Cu/Al intermetallic compounds. The nickel plating layer made the molten aluminum produce wetting, diffuse flow and protection on the surface of the copper matrix, promote the metallurgical bond formed at the solid-liquid interface, and effectively improved the bonding strength of the copper/aluminum composites. When the pouring temperature of the sample was 720 °C and the moving speed of the copper matrix was 15 mm/s, the measured interfacial bonding strength was 24.8 MPa.

### Key words:

impact jet; enhanced heat exchange; copper/aluminum composite; nickel