文章编号: 1004-0609(2014)05-1275-10

铜包铝复合材料研究进展

张建宇^{1,2},姚金金¹,曾祥勇¹,韩艳秋¹,吴春京¹

北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083;
 河北工程大学 机电学院,邯郸 056038)

摘 要:对铜包铝复合材料及其相关领域的研究现状进行评述。介绍铜包铝复合材料的主要制备方法、铜铝的界面结合机理、铜铝二元合金相图、金属间化合物相的形成与长大规律等方面的研究成果,并对铜包铝复合材料的发展进行展望。
 关键词:铜包铝;复合材料;结合机理;界面反应

中图分类号: TB331 文献标志码: A

Research progress of copper cladding aluminum composites

ZHANG Jian-yu^{1, 2}, YAO Jin-jin¹, ZENG Xiang-yong¹, HAN Yan-qiu¹, WU Chun-jing¹

School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 School of Mechanical and Electrical Engineering, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The recent progress in the researches on copper cladding aluminum bimetallic composites and related research fields was reviewed. The review mainly includes the fabrication of copper cladding aluminum bimetallic composites, the bonding mechanism of Cu/Al interface, the Cu-Al binary alloy phase diagram, and the formation and growth rule of intermetallic compounds. Finally, the development trend was proposed.

Key words: copper cladding aluminum; composite; bonding mechanism; interfacial reaction

世界上铜资源的匮乏和市场价格较高,促使电工 行业积极寻求代用材料。铝的资源丰富、价格低廉、 密度小、导电率高,也是一种较好的导电材料。所以, 在 20 世纪 60 年代就提出"以铝代铜",用铝线作为电 能传输线的导体。但是,铝的致命弱点是强度低、容 易蠕变、耐蚀性能差、表面极易形成坚固的氧化膜, 致使接头部分产生较大的接触电阻,难以牢固连接, 从而限制了"以铝代铜"的进一步推广。铜包铝复合材 料是利用复合技术使铜层和铝层在界面上实现牢固冶 金结合的一种新型材料,不仅具有铜的电导率和热导 率高、接触电阻低和外表美观等优点,还具有铝的密 度低、价格低廉等优点^[1]。铜包铝复合材料主要包括 铜包铝线、铜包铝扁排、铜包铝薄带,可代替纯铜用

1 铜包铝复合材料的制备方法

按照复合过程中界面是否生成液相可将铜铝复合 分为两类:固相扩散复合和液相熔合复合。固相扩散 复合主要是通过铜铝的固相反应扩散结合,扩散过程 中没有液相生成。目前工业上广泛应用的铜包铝制备

于高频电力传输、电磁屏蔽等场合^[2]。本文作者从铜 包铝制备方法、铜铝界面结合机理、铜铝相图和金属 间化合物,铜铝界面形成机制等几个方面,结合近年 来国内外的研究成果,对铜包铝复合材料的研究现状 进行了介绍,并对未来发展进行了展望。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51274038)

收稿日期: 2013-03-05; 修订日期: 2013-12-27

通信作者: 吴春京, 教授; 电话: 010-62332605; E-mail: cjwu@mater.ustb.edu.cn

方法如轧制复合法、挤压复合法、拉拔复合法及爆炸 焊复合法等都属于固相扩散复合。液相熔合结合主要 是通过铜铝扩散形成的液相扩散层结合。主要制备方 法包括低压铸造法和充芯连铸法,铜铝的接触反应焊 接也属于液相熔合结合^[3]。

1.1 轧制复合法

轧制复合法是将铜铝在一定的压力、温度作用下 通过轧辊变形结合成一体。按照是否对坯料进行加热 分为冷轧复合和热轧复合。这两种工艺都可以用于制 备铜包铝复合材料^[4-5],是目前生产铜包铝复合排/箔 最主要的方法。轧制复合法具有成本低、效率高、设 备少等优点。缺点是金属结合所需的轧制压下率较 大,一般在 70%以上,对轧机的要求较高。为了降低 轧制压下率,LI 等^[6]尝试将异步轧制工艺用于铜铝的 复合,可在较低压下率下实现良好的界面复合。

1.2 挤压复合法

挤压复合法是对放在挤压筒内的坯料施加外力, 使之从模孔流出,获得所需断面形状和尺寸的一种塑 性成形方法。其中静液挤压法由于具有金属流动均 匀,产品质量好,模具磨损小等优点,在铜包铝棒坯 的复合成形中得到了广泛的应用^[7]。其主要缺点是生 产效率低,成本高,不适合复杂断面形状材料的包覆, 铜铝力学性能的较大差异,易导致波浪、竹节、芯材 与包覆层容易破断等缺陷。近年来,又有研究者尝试 用反向挤压、等通道角挤压等挤压方法来挤压铜包铝 复合材料^[8–9]。

1.3 拉拔复合法

拉拔方法是在外加拉力的作用下,使金属坯料通 过模孔,从而获得相应形状和尺寸制品的塑性加工方 法。主要用于其他方法制备的铜包铝复合坯的后续加 工,其中包覆拉拔法^[10-11]是目前国内生产铜包铝线的 主要方法。由于拉拔加工时变形区内为轴向拉应力状 态,故每一道次的变形量不能太大,否则容易拉断而 无法实现正常加工,道次之间应实施软化退火处理。 拉拔方法工艺简单,对设备要求不高且易于实现自动 化。

1.4 爆炸焊复合法

爆炸焊复合法是利用炸药爆炸产生的能量,在微 秒级时间内使两块金属板在碰撞点产生极高的应变速 率和压力,从而实现异种材料的焊接。爆炸成形由于 加载压力和界面高温持续时间极短,可避免脆性金属 间化合物的生成;且其灵活性强,可实现各种异型件 的复合,复合材料的结合强度高。其缺点是机械化程 度低,劳动条件差,危险性高。爆炸焊可用于成形铜 包铝复合板^[12],也可以先制备铜包铝复合棒坯,经过 后续的挤压-拉拔工艺制备铜包铝线^[13]。

1.5 低压铸造法

低压铸造法是将壁厚均匀的铜管内壁进行清洗, 然后在铜管内壁涂覆一层保护层,在惰性气体的保护 下将铜管预热,在其内浇注铝液制备铜包铝复合 坯^[14]。骆俊廷等^[15]用此方法制备的铜包铝复合坯经过 冷挤压成功制备出铜包铝线,制品挤出后,界面相晶 粒尺寸细小均匀,与铜铝两相结合良好。廖文俊等^[16] 将此方法制备的铜包铝复合坯经过轧制后获得铜包铝 扁排。该工艺对设备要求不高,但存在的缺点如下: 工艺流程长,且不连续,效率较低;界面易氧化,界 面结合强度低;单根坯料长度受限,需去头尾,成材 率较低等。

1.6 充芯连铸法

上述方法都存在着复杂的界面处理问题,所以均 有生产流程长、成本高、环境负担大等缺点。谢建新 等^[17-18]提出了充芯连铸法(Core filling continuous casting, CFC)制备铜包铝复合材料,分为立式充芯连 铸法和水平充芯连铸法。充芯连铸法是一种用于制备 高熔点金属包覆低熔点金属复合材料的新工艺,是在 连铸外层金属管壳中填充芯部金属液体并使之凝固, 以实现两种金属的复合。铜包铝充芯连铸工艺过程[19] 如下:外部铜层由熔铜坩埚加热和保温,并注入由结 晶器和导流管构成的铸型中,凝固成外层金属管;芯 部金属铝在熔铝坩埚中加热和保温,通过导流管同步 浇注到外层铜管中,在一定的冷却条件和拉速下,实 现铜与铝的冶金结合。充芯连铸法将芯线与覆层的成 形过程以及复合过程集中在一个设备上完成,可以省 略许多工序,如芯线与覆层的预成形、表面清理等。 同时可以实现无氧化界面复合,获得良好的结合效果。

薛志勇等^[20-21]开展了立式充芯连铸棒坯的实验研究,开发了立式充芯连铸的实验设备,并制备了 d40 mm×7.5 mm 的铜包铝棒坯,经过后续的静液挤压-拉拔工艺成功制备了铜包铝线,实验结果表明所制备的铜包铝线主要性能完全符合电子行业标准。臧勃林 等^[22]通过氮气对铜液加压,成功制备了 d12 mm×2 mm 的铜包铝棒坯,实验表明氮气加压可以提高铜层 表面质量。苏亚军等^[23]研制了水平充芯连铸设备,并 制备了 d30 mm×3 mm 的铜包铝棒坯。罗奕兵等^[24-25] 用平辊轧制和带立辊的平辊轧制,将铜包铝坯料经过 多道次轧制然后进行低温中间退火,再进行孔型轧制 或拉拔制成铜包铝扁排。鉴于采用圆形坯料轧制生产 扁排类产品时存在变形均匀性较差及轧制难度较大等 问题,吴永福等^[26-27]采用水平连铸法连铸了 50 mm×30 mm×3 mm×R4 的矩形断面铜包铝棒坯,配 合 3~5 道次的平辊轧制,并配合拉拔精整以及退火工 艺,制备了宽度 60 mm、厚度 8 mm 的铜包铝复合扁 排。本文作者^[28]改进了实验室的立式充芯连铸设备, 并成功制备了 50 mm×14 mm×2 mm×R7 的矩形扁 排。

2 铜铝的界面结合机理

对于轧制、静液挤压、拉拔、爆炸焊等固相扩 散结合方法,其工艺基本均分为3步^[29]:首先进行结 合表面的清理,包括去油,去氧化膜,使待结合表面 保持清洁;然后进行塑性变形,使两组元金属的接触 表面达到原子间的距离,进而形成有效结合点,此时 双金属之间能够形成机械结合;最后进行扩散热处理, 在该过程中通过原子的扩散形成牢固的结合。表面状 况、塑性变形温度及变形程度、热处理制度是影响铜 铝结合的主要因素^[30-32]。

CHEN 等^[33]研究了冷轧铜铝板的界面断裂机 制,认为铜铝界面结合强度是界面机械结合、界面相 变及缺陷的综合作用结果。在热处理前阶段,金属在 轧制压力下, 金属表面的氧化薄膜开始破碎, 露出的 新鲜金属互相嵌合,当压力达到一定程度时,表面原 子被激活,形成激活中心,而使新鲜质点间产生原子 键结合,轧制压力越大,原子键结合面越大,孔洞越 少,结合越强;在热处理阶段,原子通过扩散使结合 界面在轧制过程中出现的孔洞发生闭合,原子通过化 学相互作用形成化学结合键。虽然由于回复与再结晶, 机械结合力降低,但总体而言,界面结合强度提高; 随着扩散温度的提高和/或时间的延长,会在界面形成 脆性金属间化合物, 当厚度达到一定值时, 会降低结 合强度。另外,铜铝互扩散系数不同,导致柯肯达耳 效应,进一步使结合强度下降。ABBASI等^[34]研究了 冷轧铜铝复合板界面金属间化合物厚度与界面结合强 度的关系,发现当化合物厚度超过 2.5 µm 时,界面的 结合强度开始下降。HUG 等^[35]研究发现,界面层厚度 在 0.5~2 µm 时界面结合强度最高。

对于铸造法、连铸法等液相熔合结合,结合过 程一般也可分为3步:铜铝的相互扩散、铜铝反应扩 散形成金属间化合物及液态扩散层、冷却过程中界面 层的相变。铜、铝的结合温度、冷却条件和表面处理 方式等将影响到界面层的厚度及组织,从而影响界面 结合强度^[36-38]。同固相扩散结合相似,在液相熔合复 合中,只当保证不是单纯机械复合时,一般情况下界 面化合物层越薄,结合强度越高^[38]。

3 铜铝界面的相图与相组成

从材料连接的角度看,铜和铝是非相容性金属, 在温度高于120℃时具有较大的亲和力,除了形成固 溶体以外,还会形成各种金属间化合物。MURRAY^[39] 总结了铜铝之间的相平衡、相变及相结构。由于铜铝 相图过于复杂,很多地方仍未确定。近年来,针对铜 铝相图的研究取得了很大进展。GODECKE 等^[40]研究 了 31.5%~37.5%Cu(摩尔分数,下同)的铝铜合金,发 现 CuAl₂通过包晶反应形成,包晶点温度为 592 ℃。 CuAl, 的溶解度范围在 549 ℃最大为 32.05%~32.6%Cu,在250°C为32.4%~32.8%Cu。LIU 等^[41]利用扩散偶技术研究了40%~85% Cu的铜铝合金 在 500~1000 ℃的相平衡。研究发现, β₀相在 1000 ℃、 70%Cu 附近并不存在, y1 与 y0之间在 62%~68%Cu、 800~900 ℃时的转变不是一级相变而是二级有序相 变。 共析反应 $y_0 \rightarrow \beta + y_1$ 和包析反应 $y_0 + \varepsilon_1 \rightarrow y_1$ 未被证 实存在。RIANI 等^[42]结合上述数据绘出的铜铝二元合 金相图如图1所示。从相图上可看出,在铜铝体系中 存在 14 个相。(Cu)相和(Al)相是以 Cu 和 Al 为基体的 2种固溶体, $\beta(以 Cu_3Al 为基的固溶体), \gamma_0, \varepsilon_1, \eta_1,$ θ(以 CuAl₂ 为基的固溶体),都是在液相参与下生成, y_1 (以化合物 Cu₉Al₄ 为基的固溶体)、 α_2 、 ε_2 、 δ 、 ζ_1 、 ζ_2 和 η2 是在固态下发生转变生成。

近年来,一些研究者^[43-46]针对 MURRAY 报告中 未确定的铜铝金属间化合物的晶体结构进行了测定。 目前,除 *ε*₁相外,其他相的结构基本确定。另外,对 其中一些金属间化合物的电、力、热等性能也进行了 测量^[47-49]。在铜包铝界面复合中,最常见的几种金属 间化合物的晶体结构及常见性能列于表 1。从表中可 以看出,这些金属间化合物具有较高的硬度及脆性, 过厚的脆性化合物会降低界面结合强度;另外,由于 金属间化合物电阻率高于纯铜和铝的,这对材料的导 电性能产生不利影响。因此为了保证获得的 Cu/Al 复 合材料满足使用要求,在复合坯料制备与加工过程中, 需要深入了解在具体制备工艺下,界面上化合物的种 类、化合物生成的序列及生长动力学,才能更好地对

主 1	A1 C. 至由公居间从 A 物的结构 上 州 能 [45, 47-4	19
ৰহা	AI-Cu 希里金馮明化合初的结构与性胞。	

Table 1	Structure a	nd properties of	f intermetallic co	ompounds in Al-C	u system ^{[45,}	47-49]			
Symbol	Dlara	u(Cu)/0/	Pearson	Space group	Lat	tice param	eter	Hardness/	Resistivity/
Symbol	rnase	x(Cu)/70	symbol	Space group	a/Å	b/Å	c/Å	$(kg \cdot mm^{-2})$	$(\Omega \cdot m)$
Cu	Cu	100	cF4	$Fm\overline{3}m$	3.6149			80	1.75×10^{-8}
γ 1	Cu ₉ Al ₄	62.5-69	cP52	$P\overline{4}3m$	8.7068			287	14.2×10^{-8}
δ	Cu_3Al_2	59.3-61.9	hR52	R3m	8.7066			557	13.4×10^{-8}
ζ_2	Cu ₄ Al ₃	55.2-56.3	oI24-3.5	Imm2	4.0972	7.0313	9.9793	852	12.2×10^{-8}
η_2	CuAl	49.8-52.2	mC20	C2/m	12.066	4.105	6.913	1174	11.4×10^{-8}
θ	CuAl ₂	31.9-33.0	tI12	I4/mcm	6.063		4.872	735	8.0×10^{-8}
Al	Al	0	cF4	$Fm\overline{3}m$	4.0497			50	2.83×10^{-8}



图1 铜铝二元合金相图^[42]

Fig. 1 Phase diagram of Cu-Al binary alloy^[42]

其进行控制。

界面相的形成机制 4

由 A 和 B 组成扩散偶,如果在 A-B 中不形成连 续固溶体,扩散偶经一定时间扩散后会在 A 的固溶体 $(\alpha \, h)$ 和 B 的固溶体(*B* 相)两相相遇的界面出现平衡, 要求界面反应扩散才得以进行;若相图中存在中间相, 则扩散偶经一定时间扩散后会形成化合物,出现化合 物后扩散偶通过中间化合物层扩散要求连续的反应。 这些扩散过程的连续进行都要求界面反应发生相变, 这类扩散称为反应扩散或多相扩散^[50]。铜包铝复合材 料界面相就是通过反应扩散形成。

4.1 固相扩散结合的界面反应

铜铝扩散偶在某一温度保温并扩散一定时间后, 在界面上会出现一系列相邻接相,其种类和顺序与该 温度下相图中相的种类和顺序相对应。从铜铝二元合

金相图看出,在363~549℃共晶温度范围,稳定存在 5种相,从铜侧到铝侧依次为Cu₉Al₄、Cu₃Al₂、Cu₄Al₃、 CuAl、CuAl₂。FUNAMIZU 等^[51]在 400~535 ℃温度下 退火 80h 后界面获得上述 5 种金属间化合物相。在室 温 363 ℃, 合金中除了上述 5 种相外, 还可能存在 α2(Cu3Al)相。TAN 等[52]将铜铝线键合试样在 175 ℃退 火1000h后,检测发现界面上生成了以上6种相。

在实际生产条件下,固相结合的界面层厚度一般 在几十微米甚至几微米以下,界面化合物层会出现某 些相的缺失或生成相图上没有的相,种类和顺序随着 热处理制度、原始材料及制备工艺等变化而不同。 PENG 等^[53]对经过 430 ℃热轧后的 Cu/Al 板在 300~500 ℃和 0.5~3 h 范围内进行退火。在 300 ℃、3 h 退火条件下,在界面上只存在少量的 CuAl,相,而在 350 ℃、0.5 h 时界面相由 CuAl₂ 和 Cu₉Al₄ 组成。 HENESS 等^[54]对相同轧制工艺的 Cu/Al 板在 450 ℃退 火,发现界面相种类随退火时间的延长而增加。处理 1h后,界面只出现CuAl2和CuoAl4相,处理1.5h后, 在 CuAl₂和 Cu₉Al₄之间又生成 CuAl 相,而处理 3.0 h 后,在变形量为 60%的一些试样中,在 Cu 和 Cu₉Al₄ 相间还发现了高温相 β(Cu₃Al)。CHEN 等^[55]将冷轧 Cu/Al 板在 500 ℃退火 3 h, 发现在 CuAl₂和 Cu₂Al₄ 之间生成 CuAl 和 Cu₄Al₃。实验结果产生差异主要是 各金属间化合物的生长速率差异及各相竞争生长的结 果,一些相由于孕育期时间大于扩散时间没有来得及 生成,或是一些相较薄,采用常规手段无法分辨。

固态转变中相的生成顺序,是热力学与动力学共 同作用的结果。PRETORIUS 等^[56]将系统的自由能变 化与界面反应元素的浓度结合起来考虑,提出了有效 生成热(Effective heat of formation, EHF)模型,用来预 测反应界面上的最先生成相,其预测结果与实验结果 比较吻合。郭亚杰等^[57]用 EHF 理论计算了铜铝金属间 化合物相的有效生成热, CuAl₂的 EHF 值最大, 因此,

根据模型推测 CuAl₂ 相最先在界面上生成。对于后续 相的生长,郭亚杰等认为随着扩散的进行以及 CuAl₂ 相的出现,热力学驱动力将逐渐超过动力学的限制, 后续相的生成以 CuAl₂/Cu(Al)界面的热力学条件来推 断,Cu₉Al₄的自由能最低,驱动力最大,作为第二相 出现。最后在 CuAl₂与 Cu₉Al₄之间生成 CuAl 相。这 和众多的文献报道^[53-55,58]吻合。界面金属间化合物生 长过程示意图如图 2^[58]所示。

固相结合金属间化合物生长动力学与界面化合物



图 2 共晶温度以下铜铝界面反应示意图^[58]

Fig. 2 Schematic diagram of interfacial reaction between copper and duminum below eutectic temperature^[58]: (a) Copper and aluminum physical contact; (b)CuAl₂ formed by Cu atoms with Al atoms; (c) Reaction of CuAl₂ and Cu atoms to form Cu₉Al₄; (d) Reaction of CuAl₂ and Cu₉Al₄ to form CuAl

表2 铜铝固相扩散的动力学参数

Table 2	Kinetics parameter	of solid diffusion	between copper and	l aluminum
---------	--------------------	--------------------	--------------------	------------

层厚有直接的关系,通常情况下,金属间化合物厚度 x和反应时间 t 均符合经验公式^[59]

$$x = k(t/t_0)^n \tag{1}$$

式中: $k \approx n$ 分别为比例系数和时间指数。 t_0 是单位时间, t/t_0 可使指数函数无量纲化。n=1 代表金属间化合物生长符合线性关系,化合物生长动力学由反应速率 所控制;n=0.5 代表金属间化合物生长符合抛物线关系,生长过程由元素体扩散规律控制。k与温度T的关系可以用 Arrhenius 公式表示

$$k = k_0 \exp(\frac{-Q}{RT}) \tag{2}$$

式中: *k*₀、*Q*和*R*分别为指前因子、金属间化合物生 长激活能和摩尔气体常数。表 2 所列为近期铜铝复合 材料在 300~540 ℃常见退火温度下,界面化合物生长 动力学的研究结果,从表 2 中可看出: 1)各金属间化 合物厚度与时间的关系遵循抛物线规律 *n*=0.5,说明 界面化合物生长主要由体扩散控制; 2)相同的温度范 围内,不同的研究者得出的扩散激活能不同,这主要 是由于原始材料、加工工艺以及测量精度的不同; 3) 电场加热下的金属间化合物生长速度大于普通退火的 生长速度,其机制目前仍不清楚。在铜包铝线电力传 输中,由于过载经常导致温度超过 200 ℃,所以电场 对扩散的影响应引起高度重视。

4.2 液相熔合结合的界面反应

在共晶温度以上,铜铝的界面反应有液相参与或 液相生成,同样遵循反应扩散规律。例如在 700~800 ℃ 温度范围等温扩散,界面从铜侧依次为铜固溶体(Cu), 金属间化合物β、γ1、ε2,铜铝液相扩散层^[63]。在共晶 温度 549 ℃到铝熔点温度 660 ℃范围内等温扩散,界 面相从铜侧依次为(Cu)、铜铝液相扩散层、铜铝金属 间化合物和(Al),其中金属间化合物种类与温度有关,

Temperature	Experimental method	Experimental method Activation energy,		Reference	
range/ C		$Q/(kJ \cdot mol^{-1})$			
300-540	Cold rolled, annealed in furnace	107.8	0.5	[55]	
425-520	Friction welded, annealed in furnace	137	0.5	[60]	
425-520	Friction welded, treated by electrical current	111	0.5	[60]	
300-500	Friction welded, annealed in furnace	110.2	0.5	[61]	
420-480	Sandwich diffusion couple	72.4	0.5	[62]	
400-500	Plasma activated sintering bonded	80.8	0.5	[57]	

温度不同,化合物种类不同^[64]。界面层是高温反应扩 散生成相在冷却过程中发生相变而形成的[59,65],其形 成过程如图3所示。

(a)	Cu(<i>S</i>)		Al(L or S)				
(b) Cu(<i>S</i>)	Cu _p Al _c	4	DL (<i>L</i>)		Al(<i>L</i> or <i>S</i>)		
(c) Cu(<i>S</i>)	Cu _p Al _q		DL (<i>L</i>)		Al(<i>L</i> or <i>S</i>)		
(d) Cu(<i>S</i>)	Cu _p Al _q		DL (<i>S</i>)		Al(S)		

图 3 共晶温度以上铜铝界面反应示意图

Fig. 3 Schematic diagram of interfacial reaction between above eutectic temperature (S: solid phase, L: liquid phase, Cu_pAl_a: copper aluminum intermetallic compound, DL: diffusion layer): (a) Copper and aluminum just contacted with each other; (b) Diffusion layer and intermetallic compound formed between copper and aluminum; (c) Interface migration during interfacial reactions; (d) Phase transformation of diffusion layer and intermetallic compound

实际的铜铝液相熔合结合一般是变温过程,界面 生成组织与具体的加热与冷却过程有关。 KAWAKAMI 等^[66]将铜铝块用夹具固定好后,在氮气 保护下进行高温扩散连接,从室温加热到 630 ℃,加 热速度为2K/s,冷却速度为5K/s,施加0.7MPa的

表3 铜铝在 700~800 ℃的动力学参数[63]

载荷,结合时间为0~900 s。得到的界面组织从铜侧为 CuAl、CuAl₂、(CuAl₂+(Al))组织和(Al)。其中 CuAl 相很薄。其形成机理如下: 在加热过程中, 铜\铝原子 在热激活下相互扩散。由于铜在铝中的扩散系数大于 铝在铜中的扩散系数,铜首先向铝中扩散,界面开始 出现 α 相,随着扩散反应的进行,当 α 相中 Cu 浓度 超过固溶极限,开始出现液相。同时铜铝结合界面开 始液化,铜铝发生反应扩散生成 CuAl₂和 CuAl,当温 度超过 CuAl,相熔点较长时间后,CuAl,相会溶解。 液相随着时间的推移,浓度梯度逐渐减少而趋于均匀 化。在随后的冷却过程中,液相发生凝固形成界面层。 MORENO 等^[67]将温度为 688 ℃铝液浇入预热温度为 458 ℃的铜模中,随炉冷却,通过相分析发现,界面 上在铜固溶体和(CuAl)+(Al))伪共晶组织之间生成了 Cu₉Al₄、CuAl 和 CuAl₂3 种金属间化合物。MORENO 等[67]认为界面形成过程是首先发生铜的扩散与溶解, 然后由于激冷作用在铜铝界面形成 CuAl₂相,在铜与 CuAl₂相之间,通过固态反应扩散形成CuAl和Cu₉Al₄, 铜在液态铝中形成的扩散层在随后的凝固中形成 CuAl,相和伪共晶组织。SU 等^[68]在充芯连铸界面结合 良好的铜包铝排中发现在铜固溶体(Cu)与铝固溶体 (Al)之间, 依次存在 Cu₉Al₄、CuAl₂ 和(Al)+CuAl₂ 伪 共晶等 3 层组织, 他们用 MORENO 的机理解释了铜

对于液相熔合结合,其界面层厚度不仅与铜铝反 应扩散形成的化合物有关,而且与铜在铝形成的液相 扩散层凝固有关,其中后者形成的界面层厚度占主要 地位。根据质量守恒定律,液相扩散层礅度与金属间 化合物/液相界面的迁移距离成正比关系,所以界面层 厚度生长动力学可以用金属间化合物和金属间化合物 /液相界面迁移距离的动力学联合描述[69-70]。金属间化 合物的厚度均可用式(1)和(2)表示。其在 700~800 ℃的 动力学参数如表3所示。从表中看出,金属间化合物 生长的时间指数 n 小于 0.5, 说明金属间化合物的扩散 不仅受体扩散控制,而且受晶粒边界扩散控制。铜溶

包铝充芯连铸复合层的形成过程。并认为 CuAl 由于

时间短,没来得及生成。

Table 3	Kinetics	parameters	between	copper	and	aluminum	at 700-	-800	°C ^[63]
	111100100	parativere	00000000	• opp • ·		with the second se		000	· ·

*	**						
Intermetallic compound	Proportionality coefficient, k			Time exponent, <i>n</i>			
or migration distance	700 °C	750 °C	800 °C	700 ℃	750 ℃	800 °C	
β intermetallic layer	4.95×10^{-7}	2.32×10^{-7}	6.64×10^{-7}	0.264	0.519	0.482	
γ_1 intermetallic layer	1.38×10^{-6}	6.20×10^{-7}	2.08×10^{-6}	0.160	0.397	0.316	
Total intermetallic layers	7.54×10^{-6}	2.78×10^{-6}	7.59×10^{-6}	0.145	0.405	0.329	
ε_2/L migration distance	2.03×10^{-5}	3.44×10^{-5}	4.2×10^{-5}	0.5	0.5	0.5	

解厚度遵循抛物线规律 n=0.5,说明铜原子在液态扩散层中主要受体扩散控制。

5 结语

铜包铝复合材料由于兼有铜铝的优点,目前正逐步批量应用于汽车、电力供应设备等行业上,其发展前景非常广阔。今后的研究方向应主要集中在以下几个方面:1)制备工艺。目前存在的铜包铝制备工艺,都各有其无法回避的缺点,需要进行工艺的改善和新工艺的开发。2)界面机理。关于界面的反应机理、界面反应的动力学等方面,研究还不深入。3)铜包铝的回收利用。铜包铝制品的铜铝分离回收问题,至今还没有找到具有技术经济和环保效果的方法,如果铜包铝大量应用,为了节约能源,不影响材料再利用,这个问题必须解决。

REFERENCES

- GIBSON A. The economics of copper clad aluminum bimetallic cables[J]. Wire & Cable Technology International, 2005, 33(4): 82–83.
- [2] PERRARD W. Strategies for optimizing cable design and performance through the use of bimetallic wire[J]. Wire Journal International, 2001, 34(7): 154–159.
- [3] QIAN Yi-yu, DONG Zhan-gui, MA Xin. Penetrating behavior of eutectic liquid during Al/Cu contact reactive brazing[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(5): 664–666.
- [4] SHENG L Y, YANG F, XI T F, LAI C, YE H Q. Influence of heat treatment on interface of Cu/Al bimetal composite fabricated by cold rolling[J]. Composites: Part B, 2011, 42: 1468–1473.
- [5] LIN Z C, HUANG T G. Hot rolling of an aluminum-copper sandwich flat strip with the three-dimensional finite element method[J]. Journal of Material Processing Technology, 2000, 99: 154–168.
- [6] LI Xiao-bing, ZU Guo-yin, DING Ming-ming, MU Yong-liang, WANG Ping. Interfacial microstructure and mechanical properties of Cu/Al clad sheet fabricated by asymmetrical roll bonding and annealing[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 529: 485–491.
- [7] RHEE K Y, HAN W Y, PARK H J, KIM S S. Fabrication of aluminum/copper clad composite using hot hydrostatic extrusion process and its material characteristics[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 384: 70–76.
- [8] KWON H C, JUNG T K, LIM S C, KIM M S. Fabrication of copper clad aluminum wire(CCAW) by indirect extrusion and

drawing[J]. Materials Science Forum, 2004, 449/452: 317-320.

- [9] ZEBARDAST M, TAHERI A K. The cold welding of copper to aluminum using equal channel angular extrusion(ECAE) process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2011, 211: 1034–1043.
- [10] 戴玉梅, 马永庆, 吴云忠. 室温包覆拉拔铜包铝线双金属结合的微观分析[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(3): 35-39.
 DAI Yu-mei, MA Yong-qing, WU Yun-zhong. Study of bimetallic bonding of copper clad aluminum wire by clad-drawing at room temperature[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(3): 35-39.
- [11] 吴云忠, 马永庆, 张 洋, 刘世永. 铜包铝线材室温拉拔变形后的显微组织和力学性能[J], 中国有色金属学报, 2006, 16(12): 2066-2070.
 WU Yun-zhong, MA Yong-qing, ZHANG Yang, LIU Shi-yong.
 Microstructure and mechanical properties of copper clad aluminum wire by drawing at room temperature[J]. The Chinese
- [12] MAMALIS A G, VAXEVANIDIS N M, SZALAY A, PROHASZKA J. Fabrication of aluminum/copper bimetallics by explosive cladding and rolling[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1994, 44: 99–117.

Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(12): 2066-2070.

- [13] BERSKI S, DYJA H, MARANDA A, NOWACZEWSKI J, BANASZEK G. Analysis of quality of bimetallic rod after extrusion process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 177: 582–586.
- [14] 吴运忠.制造铜包铝排的生产方法:中国专利,200710011271.
 7[P].2007-05-09.
 WU Yun-zhong. Production method of copper cladding aluminum bar: China, 200710011271.7[P].2007-05-09.
- [15] LUO Jun-ting, ZHAO Shuang-jing, ZHANG Chun-xiang. Microstructure of aluminum/copper clad composite fabricated by casting-cold extrusion forming[J]. Journal of Central South University of Technology, 2011, 18: 1013–1017.
- [16] 廖文俊, 刘新宽, 王字鑫. 高性能铜/铝复合排的制备及界面 机理[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2012, 40(8): 1234-1238. LIAO Wen-jun, LIU Xin-kuan, WANG Yu-xin. Preparation of High-performance Cu-Al Composite row and its interface bonding mechanism[J]. Journal of Tongji University: Nature Science, 2012, 40(8): 1234-1238.
- [17] 谢建新, 吴春京, 周 成, 王自东. 一种包覆材料一次铸造连续成形设备与工艺: 中国专利, ZL01109076[P]. 2003-09-03.
 XIE Jian-xin, WU Chun-jing, ZHOU Cheng, WANG Zi-dong. Continuous direct composite cast forming equipment and technology of a cladding materials: China, ZL01109076.6[P]. 2003-09-03.
- [18] 谢建新,刘新华,刘雪峰,苏亚军.一种包覆材料水平连铸直接复合成形设备与工艺:中国专刊,200610112817.3[P].
 2008-04-02.

XIE Jian-xin, LIU Xin-hua, LIU Xue-feng, SU Ya-jun.

Horizontal continuous direct composite cast forming equipment and technology of a cladding materials: China , 200610112817.3[P]. 2008–04–02.

- [19] XIE Jian-xin, WU Chun-jing, LIU Xue-feng, LIU Xin-hua. A Novel forming process of copper cladding aluminum composite materials with core-filling continuous casting[J]. Materials Science Forum, 2007, 539/543: 956–961.
- [20] 薛志勇,秦延庆,吴春京. 铜包铝复合棒充芯连铸设备的开发[J]. 北京科技大学学报, 2005, 27(6): 706-709.
 XUE Zhin-yong, QIN Yan-qing, WU Chun-jing. Continuous core-filling cast equipment for the bimetal composite material of copper cladding aluminum[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005, 27(6): 706-709.
- [21] LIANG He, XUE Zhi-yong, WU Chun-jing, LIU Qing, WU Yuan. Research on continuous core-filling casting forming process of copper-clad aluminum bimetal composite material[J]. Acta Metall Sin: Engl Lett, 2010, 23(3): 206–214.
- [22] 臧勃林,赵永龙,梁 贺,吴春京. 铜包铝气压连铸成形工艺
 [J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31(5): 447-449.
 ZANG Bo-lin, ZHAO Yong-long, LIANG He, WU Chun-jing.
 Preparation of copper cladding aluminum wire by continuous casting with air pressure[J]. Special casting & Nonferrous Alloys, 2011, 31(5): 447-449.
- [23] SU Ya-jun, LIU Xin-hua, HUANG Hai-you, WU Chun-jing, LIU Xue-feng, XIE Jian-xin. Effects of processing parameters on the fabrication of copper cladding Aluminum rods by horizontal core-filling continuous casting[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 2011, 42: 104–113.
- [24] 罗奕兵,刘新华,谢建新. 铜包铝复合棒材平辊轧制宽展变 形行为[J]. 中国有色金属学报,2009,19(11):1976-1981.
 LUO Yi-bing, LIU Xin-hua, XIE Jian-xin. Lateral spreading deformation behavior in flat rolling of copper cladding aluminum composite rods[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(11): 1976-1981.
- [25] 谢建新, 刘新华, 刘雪峰, 罗奕兵. 一种高性能铜包铝矩形横断面复合导电母排及其制备工艺:中国专刊, 200810057668.4[P]. 2008-02-04.
 XIE Jian-xin, LIU Xin-hua, LIU Xue-feng, LUO Yi-bing. Horizontal continuous direct composite cast forming equipment and technology of a cladding materials: China, ZL200610112817.3[P]. 2008-02-04.
- [26] 吴永福,刘新华,谢建新,王连忠,董晓文.矩形断面铜包铝 复合材料的水平连铸直接复合成形[J].中国有色金属学报, 2012,22(9):2500-2507.

WU Yong-fu, LIU Xin-hua, XIE Jian-xin, WANG Lian-zhong, DONG Xiao-wen. Copper cladding aluminum composite materials with rectangle section fabricated by horizontal core-filling continuous casting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2500–2507.

[27] 吴永福, 刘新华, 谢建新. 矩形断面铜包铝连铸坯轧制成形

导电扁排的工艺及性能[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(11): 1301-1307.

WU Yong-fu, LIU Xin-hua, XIE Jian-xin. Rolling process and properties of copper cladding aluminum flat bars using continuous casting bars with the rectangle section[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012, 34(11): 1301–1307.

[28] 张建宇, 王屹峰, 万长清, 曾祥勇, 蔡 鹏, 吴春京. 铜包铝 复合扁排立式充芯连铸设备的研制[J]. 特种铸造及有色合金, 2013, 33(3): 265-268.

ZHANG Jian-yu, WANG Yi-feng, WAN Chang-qing, ZENG Xiang-yong, CAI Peng, WU Chun-jing. Continuous cast forming machine with vertical core-filling for copper cladding aluminum composite bars[J]. Special casting & Nonferrous Alloys, 2013, 33(3): 265–268.

- [29] 张胜华, 郭祖军. 铝/铜轧制复合板的界面结合机制[J]. 中南 工业大学学报: 自然科学版, 1995, 26(4): 509-513.
 ZHANG Sheng-hua, GUO Zu-jun. Bonding mechanism of the boundary surface of Al/Cu rolling clad sheet[J]. Journal of University of Central South Technology: Natural science, 1995, 26(4): 509-513.
- [30] PENG X K, HENESS G, YEUNG W Y. Effects of sintering conditions on the bond strength of roll bonded metal laminate composites[C]//Proceedings of ICCM-11. Gold Coast, Australia, 1997: 119–125.
- [31] PENG X K, HENESS G, YEUNG W Y. Effect of rolling temperature on interface and bond strength development of roll bonded copper/aluminum metal laminates[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 277–281.
- [32] PENG X K, WUHRER R, HENESS G, YEUNG W Y. Rolling strain effects on the interlaminar properties of roll bonded copper/aluminum metal laminates[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35: 4357–4363.
- [33] CHEN C Y, CHEN H L, HWANG W S. Influence of Interfacial structure development on the fracture mechanism and bond strength of aluminum/copper bimetal plate[J]. Materials Transactions, 2006, 47(4): 1232–1239.
- [34] ABBASI M, TAHERI A K, SALEHI M T. Growth rate of intermetallic compounds in Al/Cu bimetal produced by cold roll welding process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 319: 233-241.
- [35] HUG E, BELLIDO N. Brittleness study of intermetallic(Cu, Al) layers in copper-clad aluminum thin wires[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528: 7103–7106.
- [36] 吴永福, 刘新华, 谢建新. 连铸直接成形矩形断面铜包铝复合材料界面及其在轧制中的变化[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 191-200.
 WU Yong-fu, LIU Xin-hua, XIE Jian-xin. Interface of copper

cladding aluminum composite materials with rectangle section fabricated by horizontal core-filling continuous casting and its evolvement in rolling process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(1): 191-200.

- [37] 苏亚军,刘新华,吴永福,黄海友,谢建新,王连忠,董晓文. 水平连铸直接复合成形铜包铝复合材料的组织与性能[J]. 特种铸造及有色合金,2011,31(9):785-790.
 SU Ya-jun, LIU Xin-hua, WU Yong-fu, HUANG Hai-you, XIE Jian-xin, WANG Lian-zhong, DONG Xiao-wen. Microstructure and properties of copper cladding aluminum rod fabricated by horizontal core-filling continuous casting[J]. Special casting &
- [38] 张红安,陈 刚. 铜/铝复合材料的固-液复合法制备及其界 面结合机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 414-419. ZHANG Hong-an, CHEN Gang. Fabrication of Cu/Al compound material by solid-liquid bonding method and interface bonding mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 414-419.

Nonferrous Alloys, 2013, 31(9): 785-790.

- [39] MURRAY J L. The aluminum-copper system[J]. International Metals Reviews, 1985, 30(5): 211–233.
- [40] GODECKE T, SOMMER F. Solidification behaviour of the Al₂Cu Phase[J]. Zeitschrift Fur Metallkunde, 1996, 87(7): 581–586.
- [41] LIU X J, OHNUMA I, KAINUMA R, ISHIDA K. Phase equilibria in the Cu-rich portion of the Cu-Al binary system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 264: 201–208.
- [42] RIANI P, ARRIGHI L, MARAZZA R, MAZZONE D, ZANICCHI G, FERRO R. Ternary rare-earth alumimum systems with copper: A review and a contribution to their assessment[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2004, 25(1): 22–52.
- [43] GULAY L D, HARBRECHT B. The crystal structure of ζ_2 -Al₃Cu_{4- $\delta}$}[J]. Z Anorg Allg Chem, 2003, 629: 463–466.
- [44] GULAY L D, HARBRECHT B. The Crystal structure of ζ_1 -Al₃Cu₄[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 367: 103–108.
- [45] PONWEISER N, LENGAUER C L, RICHTER K W. Re-investigation of phase equilibria in the system Al-Cu and structural analysis of the high-temperature phase η_1 -Al_{1- δ}Cu[J]. Intermetallics, 2011, 19: 1737–1746.
- [46] KISI E H, BROWNE J D. Ordering and structural vacancies in non-stoichiometric Cu-Al γ brasses[J]. Acta Crystallographica Section B, 1991, 47(6): 835–843.
- [47] KOUTERS M H M, GUBBELS G H M, YUAN C A. Characterization of intermetallic compounds in Cu-Al ball bonds: mechanical properties, delamination strength and thermal conductivity[C]//Proceedings of the 13th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems. Lisbon, Portugal Eurosime, 2012: 1–9.
- [48] BRAUNOVIC M, ALEKSANDROV N. Intermetallic compounds at aluminum-to-copper and copper-to-tin electrical interfaces[C]//Proceedings of the 38th IEEE Holm Conference

on Electrical Contacts. Philadelphia, USA, 1992: 25-34.

- [49] BRAUNOVIC M, RODRIGUE L, GAGNON D. Nanoindentation study of intermetallic phases in Al-Cu bimetallic system[C]//Proceedings of the 54th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. Orlando, FL, USA, 2008: 270–275.
- [50] 余永宁. 材料科学基础[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2012: 523-524.

YU Yong-ning. Foundations of materials science and engineering[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2012: 523-524.

- [51] FUNAMIZU Y, WATANABE K. Interdiffusion in the Al-Cu system [J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1971, 12: 147–152.
- [52] TAN Y Y, YONG F K. Cu-Al IMC micro structure study in Cu Wire bonding with TEM[C]//Proceedings of the 17th IEEE Conference on Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits. Singapore, 2010: 1–4.
- [53] PENG X K, WUHRER R, HENESS G, YEUNG W Y. On the interface development and fracture behavior of roll bonded copper/aluminum metal laminates[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34: 2029–2038.
- [54] HENESS G, WUHRER R, YEUNG W Y. Interfacial strength development of roll-bonded aluminum/copper metal laminates[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 483/484: 740–742.
- [55] CHEN C Y, WANG S H. Effect of annealing on the interfacial structure of aluminum-copper joints[J]. Materials Transactions, 2007, 48(7): 1938–1947.
- [56] PRETORIUS R, MARAIS T K, THERON C C. Thin film compound phase formation sequence: An effective heat of formation model[J]. Materials Science and Engineering, 1993, 10: 1–83.
- [57] GUO Ya-jie, LIU Gui-wu, JIN Hai-yun, SHI Zhong-qi, QIAO Gun-jun. Intermetallic phase formation in diffusion-bonded Cu/Al laminates[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46: 2467–2473.
- [58] HSIEH C C, SHI M S, WU W. Growth of intermetallic phases in Al/Cu composites at various annealing temperatures during the ARB process[J]. Metals and Materials International, 2012, 18(1): 1–6.
- [59] XU B, TONG W P, LIU C Z, ZHANG H, ZUO L, HE J C. 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 and Technology, 2011, 27(9): 856–860.
- [60] BRAUNOVIC M, ALEXANDROV N. Intermetallic compounds at aluminum-to-copper electrical interfaces: Effect of temperature and electric current[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology A, 1994, 17(1): 78–84.

- [61] 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]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 390: 212–219.
- [62] MEGURO K M O, KAJIHARA M. Growth behavior of compounds due to solid-state reactive diffusion between Cu and Al[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47: 4955–4964.
- [63] 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, 2007, 445/446: 355–363.
- [64] KAWAKAMI H, SUZUKI J, FUJIWARA M, JUNNA N. Effect of bonding conditions on Al/Cu Dissimilar bonding with liquefaction by reaction diffusion in air[J]. Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 2007, 25(1): 24–30. (in Japanese)
- [65] LI Dong-gang WANG Qiang, LIU Tie, LI Guo-jian, HE Ji-cheng. Growth of diffusion layers at liquid Al-solid Cu interface under uniform and gradient high magnetic field conditions[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 117: 504–510.

- [66] KAWAKAMI H, NAKAJIMA J, SUZUKI J. Bonding process of Al/Cu bonding with liquefaction after solid state diffusion in air[J]. Welding International, 2007, 21(12): 836–843.
- [67] MERENO J. GARRETT J. EMBURY D. A technique rapid characterization of intermetallics and interfaces[J]. Intermetallics, 1999, 7: 1001–1009.
- [68] SU Ya-jun, LIU Xin-hua, HUANG Hai-you, LIU Xue-feng, XIE Jian-xin. 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: 4088–4099.
- [69] TANAKA Y, KAJIHARA M. Numerical Analysis for migration of interface between liquid and solid phases during reactive diffusion in the binary Cu-Al system[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 459: 101–110.
- [70] TANAKA Y, KAJIHARA M. Evaluation of interdiffusion in liquid phase during reactive diffusion between Cu and Al[J]. Materials Transactions, 2006, 47: 2480–2488.

(编辑 龙怀中)