

化学镀 Ni-P 对挤压铸造固-液复合 Cu/Al 双合金界面的影响

赵薛生 游志勇 刘 涛 马振星 于 杰 王 彬
(太原理工大学材料科学与工程学院)

摘 要 为了有效增强 Cu/Al 双合金界面结合效果,采用化学镀镍的方法在铜合金的表面镀厚为 11 μm 的 Ni-P 层,然后采用挤压铸造工艺制备了 Cu/Al 双合金铸件。研究表明,与无化学镀相比,采用化学镀 Ni-P 层的 Cu/Al 双合金界面无裂缝、夹渣等缺陷,界面厚度均匀,为冶金结合。界面由 3 个区域组成,从铜基体一侧开始依次是:Ⅰ区域主要由 Ni(Cu)固溶体组成、Ⅱ区域由 Ni_3P 相组成、Ⅲ区域由 Al_3Ni 相组成;双合金界面的剪切强度显著增大,可达 28.26 MPa。

关键词 化学镀镍;挤压铸造;Cu/Al 双合金;界面

中图分类号 TG249.2;TG146.1⁺1;TB333 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.02.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Electroless Ni-P Plating on Squeeze Casting Solid-liquid Composite Cu/Al Double Alloy Interface

Zhao Xuesheng, You Zhiyong, Liu Tao, Ma Zhenxing, Yu Jie, Wang Bin
(School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology)

Abstract: In order to effectively enhance the interface bonding effect of Cu/Al double alloy, a 11 μm Ni-P layer was plated on the surface of the copper alloy by electroless nickel plating, and then the Cu/Al double alloy casting was prepared by squeeze casting process. Compared with electroless plating, the Cu/Al double alloy interface using electroless Ni-P layer has absence of defects such as cracks and slag inclusions, and the interface thickness presents uniform, resulting in a good metallurgical bonding interface. In addition, the interface layer consists of three regions from the copper matrix as follows: I region mainly composed of Ni (Cu) solid solution; II region composed of Ni_3P phase, and III region composed of Al_3Ni phase. The shear performance of the double alloy interface is significantly increased to 28.26 MPa.

Key Words: Electroless Nickel Plating, Squeeze Casting, Cu/Al Dual Alloy, Interface

固-液复合工艺是制备双合金铸件的一种重要方法,主要包括复合铸造^[1]、热浸镀^[2]、固液铸轧复合^[3]等。挤压铸造(液态模锻)具有细化晶粒组织、降低气孔和缩孔等缺陷、提高铸件的致密性、减小合金的微观偏析等特点,能有效提高 Cu/Al 双合金的界面结合力^[4-5]。LIU T 等^[6]研究表明,随着压力增加,界面层厚度不断减小,界面剪切强度逐渐增大,原因是挤压力提高了金属液的凝固速率,改变了共晶点的平衡位置。

目前,研究者采用熔合结合和扩散结合来阐释固-液复合的界面结合机理,以生成良好的冶金结合界面为研究目标^[7-9]。但是铜基体在高温环境下极易氧化,氧化层阻碍了双合金的冶金结合。研究表明,对过渡层^[6]

进行抗氧化保护能有效促进双合金界面生成冶金结合,如在铜基体表面镀 Zn 层、Ni-P 层和 Ni 层保护层^[10-11]。本研究采用化学镀 Ni-P 层的方法,将挤压铸造和固-液复合工艺结合制备 Cu/Al 双合金铸件,研究化学镀镍对 Cu/Al 双合金界面组织与力学性能的影响,分析界面元素的分布和相的组成、分布以及形貌,为固-液复合 Cu/Al 双合金的制备提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

试验合金采用 ZL101 铝合金和 ZCuSn10P1 锡青铜,其化学成分见表 1 和表 2。

收稿日期:2022-05-28;修改稿收到日期:2022-07-12

第一作者简介:赵薛生,男,1996 年出生,硕士研究生,太原(030024),E-mail:zxsheng1763@126.com

通信作者:游志勇,男,1971 年出生,副教授,太原(030024),E-mail: youzhiy1486@163.com

引用格式:赵薛生,游志勇,刘涛,等. 化学镀 Ni-P 对挤压铸造固-液复合 Cu/Al 双合金界面的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(2):206-210.
ZHAO X S, YOU Z Y, LIU T, et al. Effects of electroless Ni-P plating on squeeze casting solid-liquid composite Cu/Al double alloy interface[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(2):206-210.

表 1 ZL101 合金的化学成分

Tab.1 Chemical composition of ZL101 alloy %							
wt%							
Si	Mg	Cu	Fe	Ti	Zn	Mn	Al
7.1	0.34	0.01	0.13	0.13	0.01	0.01	余量

表 2 ZCuSn10P1 锡青铜的化学成分

Tab.2 Chemical composition of ZCuSn10P1 alloy %							
wt%							
Sn	P	Pb	Fe	Zn	Ni	Bi	Cu
11.1	0.93	0.12	0.036	0.051	0.061	0.008 2	余量

1.2 试验方法

在 ZCuSn10P1 锡青铜表面存在氧化层以及油污，且在高温环境铜棒极易氧化，氧化层和油污的存在会阻碍铜铝固-液复合的界面结合，导致界面结合性能下降，所以采用化学镀镍的方法在铜合金表面镀 11 μm 的 Ni-P 层，见图 1。其工艺流程主要包含去油脂、碱洗、表面活化、酸洗和化学镀镍，化学镀镍液的主要成分包括 20 g/L NiSO₄ · 6H₂O、25 g/L NaH₂PO₂ · H₂O、20 mL/L C₃H₆O₃、5 mL/L CH₃CH₂COOH 以及 2 mg/L KIO₃。

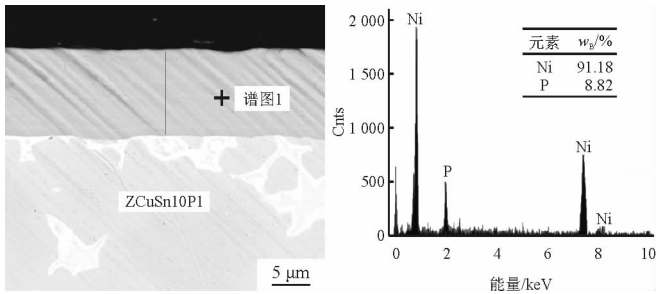


图 1 表面化学镀 Ni-P 层 SEM 显微图和 EDS 能谱
Fig.1 SEM micrograph of electroless Ni-P layer on the surface and EDS energy spectrum

将 ZL101 铝块放入电阻炉内表面涂有均匀涂料的石墨坩埚中，同时，将模具和铜棒分别预热到 300 ℃ 待用，精炼剂为 C₂Cl₆。电炉温度升至 720 ℃ 使铝合金完全熔化，保温 20 min，随后加入精炼剂，再保温 10 min，去除铝合金液表面的杂质，然后降温至 700 ℃，保温 20 min，最后在自制挤压模具中进行挤压成形，其示意图见图 2。

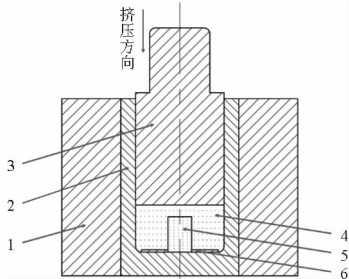


图 2 挤压铸造成形模具示意图
Fig.2 Schematic diagram of extrusion casting mold

1.套筒 2.凹模 3.凸模 4.ZL101 合金 5.ZCuSn10P1 6.固定板

1.3 测试分析

将试样制备成 5 cm×5 cm×5 cm 的方块状，依次采用 220、1000、2000 和 3000 号的水磨砂纸进行打磨，并抛光、腐蚀，采用 Leica DM 2700M 金相显微镜和 Gemini SEM 300 扫描电镜观察分析界面微观组织，应用 EDS 能谱分析仪测量界面元素含量和变化；采用 EMPYREAN DY2589 型 X 射线衍射分析仪定性分析界面的相组成；并采用 Image Pro-plus 6.0 软件测量界面层厚度；使用 DN5200 电子万能试验机测试 Cu/Al 双合金界面剪切性能，剪切速率为 0.05 mm/s，剪切示意图见图 3。

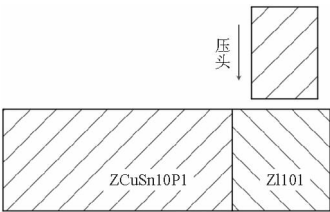
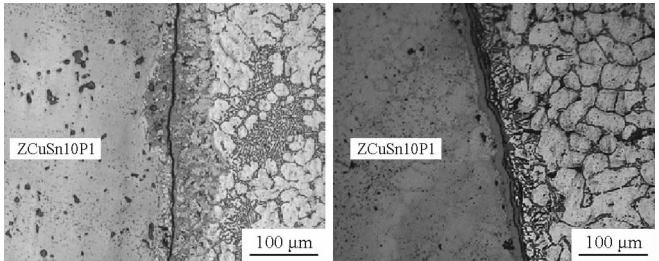


图 3 剪切示意图
Fig.3 Shear diagram

2 试验结果及讨论

2.1 化学镀 Ni-P 对 Cu/Al 双合金界面微观组织的影响

图 4 为挤压铸造固-液复合 Cu/Al 双合金铸件界面微观组织。从图 4a 可以看出，无化学镀 Ni-P 层的双合金界面存在非常清晰的裂缝，裂缝贯穿了整个界面，双合金未能形成冶金结合，仅仅是简单的机械结合。但是，在高温环境下，原子有互扩散和反应扩散，存在局部的界面区域生成，主要原因是材料的表面区域存在如位错、空位等缺陷，容易造成晶格畸变，使其表面区域的原子处于不稳定的状态，很容易吸收能量达到原子扩散激活能而发生原子扩散迁移。



(a) 无化学镀 Ni-P 双合金界面 (b) 化学镀 Ni-P 双合金界面

图 4 挤压铸造固-液复合 Cu/Al 双合金界面微观组织

Fig.4 Microstructure of solid-liquid composite Cu/Al double alloy interface in squeeze casting

化学镀 Ni-P 层后，Cu/Al 双合金界面无裂缝、夹渣等缺陷，界面厚度均匀，形成了良好的冶金结合界面，见图 4b。采用 Image Pro-plus 6.0 软件测得其界面层

的平均厚度为 15 μm 。

在界面处靠近铝合金基体一侧，有聚集的 $(\alpha+\beta)$ 共晶组织生成，这是由于锡青铜的温度低，同时具有较强的吸热能力，使得刚接触其表面的 ZL101 铝液会产生极大的过冷度，以 Ni-P 层作为非均匀形核的基底，开始形核和长大。与图 4a 无化学镀双合金界面的团聚共晶组织相比，图 4b 中的 $(\alpha+\beta)$ 共晶组织沿界面均匀分布，主要原因是化学镀 Ni-P 层具有很好的湿润性，能使 ZL101 铝液沿其表面铺展，促进两种合金之间充分作用，生成冶金结合。同时，挤压铸造明显细化了 ZL101 铝合金的基体组织，获得了分布均匀、近球状的组织。

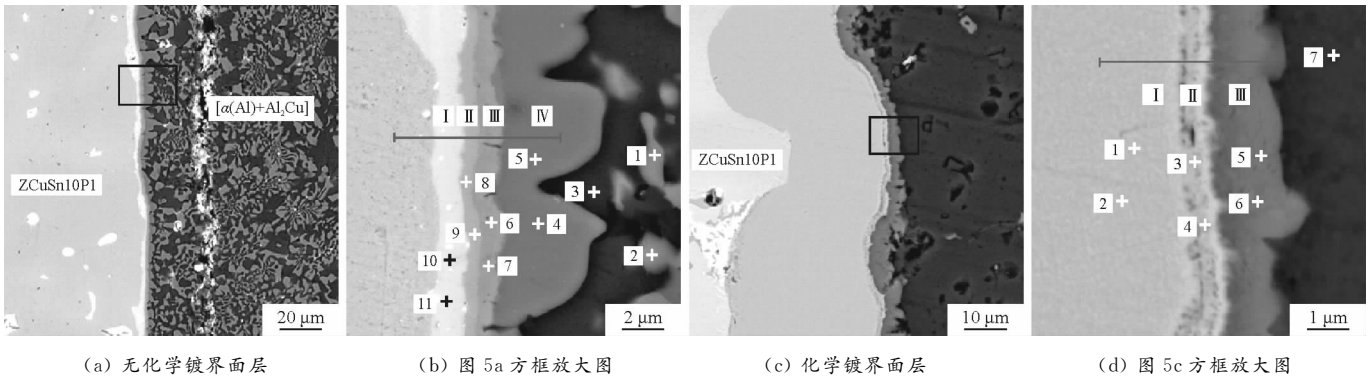


图 5 挤压铸造固-液复合 Cu/Al 双合金界面 SEM 图

Fig.5 SEM image of squeeze casting solid-liquid composite Cu/Al double alloy interface

表 3 图 5b 界面层的 EDS 能谱结果

Tab.3 The EDS energy spectrum results of the interface layer in Fig. 5							
位置	$x_{\text{B}}/\%$						物相
	Al	Si	Cu	Sn	Pb	Zn	
1	70.44	—	29.52	0.05	—	—	[α (Al)+Al ₂ Cu]共晶
2	70.05	—	21.62	—	—	8.30	
3	92.24	—	3.7	0.36	0.09	3.61	
4	68.68	—	30.52	—	—	0.81	Al ₂ Cu
5	65.73	—	31.14	—	0.03	3.11	
6	50.43	—	49.52	0.05	—	—	AlCu
7	50.16	—	46.58	0.27	0.06	2.94	
8	27.63	0.24	67.21	0.49	—	3.73	Al ₄ Cu ₉
9	31.72	—	64.69	1.92	—	1.67	
10	1.93	1.17	62.57	25.35	—	8.98	Cu ₃ Sn
11	5.00	—	59.25	27.01	0.68	8.07	

2.71、0.83、0.62 和 1.77 μm 。

从图 5c 和图 5d 可知，界面由 3 层区域组成，结合表 4 的 EDS 分析可知：I 区域主要由 Ni(Cu) 固溶体组成，II 区域由 Ni_3P 相组成，III 区域由 Al_3Ni 相组成。图 6 为 Cu/Al 双合金界面 XRD 分析，也进一步验证了界面相的组成。测得 I、II 和 III 区域的平均厚度分别为 10.5、0.9 和 3.6 μm 。

双合金界面生成冶金结合主要是熔合结合和扩散结合综合作用的效果。在无化学镀 Ni-P 层的情况下，ZL101 熔液直接与固嵌体 ZCuSn10P1 锡青铜表面接

2.2 化学镀 Ni-P 对 Cu/Al 双合金界面相组成的影响

图 5 为有无化学镀 Cu/Al 双合金界面局部区域的 SEM 图。从图 5a 和图 5b 结合表 3 的 EDS 能谱分析和 Al-Cu 二元相图^[12-13]，可知界面的相组成是： $[\alpha(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}]$ 共晶组织和离散块状的过共晶 Al_2Cu 相(Al-Cu 过共晶组织)和金属间化合物(IMCs)层。IMCs 层由 4 种灰度和形貌不同的相组成，I 区域由 Cu_3Sn 相组成、II 区域由 Al_4Cu_9 相组成、III 区域由 AlCu 相组成、IV 区域由块状不规则、连续的 Al_2Cu 相组成，见图 5b。IMCs 各相界面相对规则平缓，采用 Image-Pro Plus 6.0 测得 IMCs 层各区域的平均厚度分别为

表 4 图 5d 界面层的 EDS 分析结果

Tab.4 The EDS energy spectrum results of the interface layer in Fig. 5						
位置	$x_B/\%$					物相
	Al	Si	Ni	P	Cu	
1	2.10	—	83.35	9.38	5.17	Ni
2	1.67	0.24	87.58	10.16	0.34	
3	5.32	—	72.29	21.5	0.89	Ni_3P
4	11.61	0.74	64.02	22.44	1.19	
5	69.93	0.83	25.80	2.11	1.34	Al_3Ni
6	69.94	1.03	26.92	2.11	—	
7	95.82	3.15	0.35	—	0.69	$\alpha\text{-Al}$

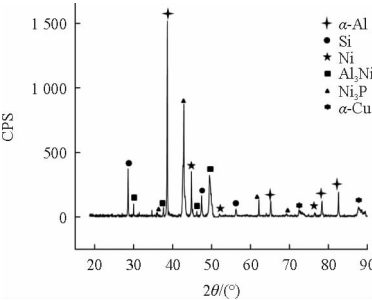


图 6 化学镀 Ni-P 层的 Cu/Al 双合金界面 XRD 图谱
Fig.6 XRD of Cu/Al double alloy interface of electroless Ni-P layer

触，其表层 Cu、Sn、P 原子在高温体系下热运动加剧，原子借助能量起伏越过能垒 Q，即达到原子的扩散激活能，发生原子扩散迁移，大量的固态原子扩散到液态中，

形成固溶体,导致 Cu 基体表面熔点降低,发生熔化。随后产生熔合结合,以 Al-Cu 二元合金形式凝固生成 $[\alpha(\text{Al})+\text{Al}_2\text{Cu}]$ 共晶组织和离散块状的过共晶 Al_2Cu 相。

金属间化合物 IMCs 层是原子互扩散和反应扩散的结果。原子扩散的快慢主要与扩散系数 D 有关,扩散系数与扩散激活能 Q 、热力学温度 T 的关系可以用 Arrhenius 方程^[14]来表示:

$$D = D_0 \exp[-Q/(RT)] \tag{1}$$

式中, D_0 为扩散常数; R 为气体常数。可以看出,随温度的升高,扩散系数 D 急剧增加。

图 7 为无化学镀的 Cu/Al 双合金界面 EDS 元素面分布图,能清晰直观的观察原子的扩散,其中 Si、P 元素均匀分布在界面层,Sn 原子主要富集在铜合金基体一侧生成 Cu_3Sn 相,同时在 Al_4Cu_9 相、 AlCu 相和 Al_2Cu 相也有分布。

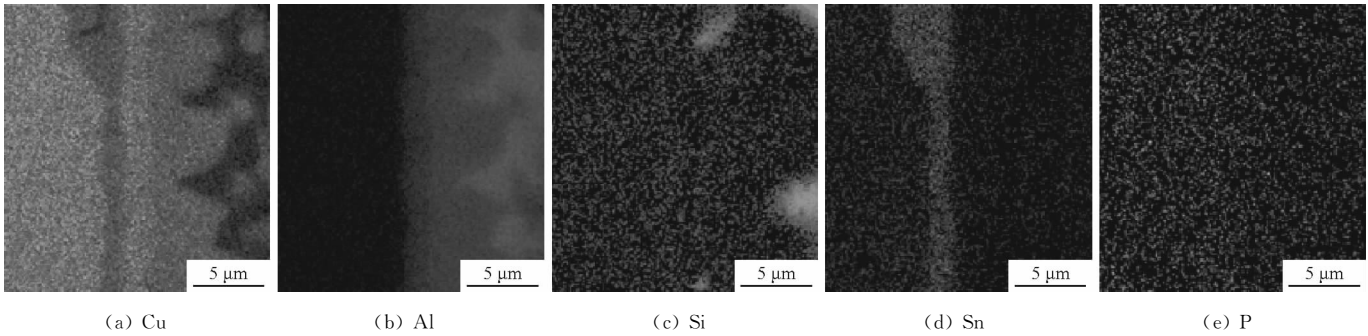


图 7 无化学镀 Ni-P 层的 Cu/Al 双合金界面 EDS 面扫描元素分布图

Fig.7 EDS surface scanning element distribution map of Cu/Al double alloy interface without electroless Ni-P layer

在 Cu 基体表面化学镀 Ni-P 层后,ZL101 熔液首先与化学镀 Ni-P 层接触,由 Cu-Ni 相图和图 8 的界面 EDS 面扫描元素分布图可知,由于 Cu 原子的扩散迁移,Ni-P 层转变成了 Ni 基固溶体,而且 Ni、P 原子向两侧基体合金发生扩散,在靠近 Al 基体的一侧有金属间化合物 Al_3Ni 相生成,同时在 Ni 基固溶体和 Al_3Ni 相

中间有金属间化合物 Ni_3P 相生成。图 9 为双合金界面 EDS 线扫描分析,可知 Al 元素从 Al 基体到 Ni 基固溶体一侧逐渐减少,Cu、Sn 和 Ni 元素正好相反,同时 P 元素在 Ni_3P 相上发生浓度突变,这与扩散反应的特点是一致的,即在相界处产生溶度突变,同时能观察到 Si 元素均匀分布在界面。

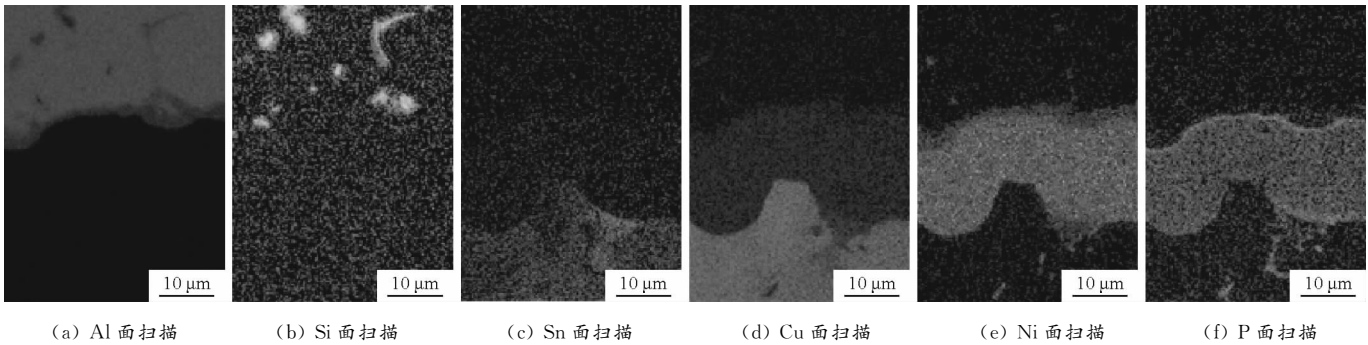


图 8 化学镀 Ni-P 层的 Cu/Al 双合金界面 EDS 面扫描元素分布图

Fig.8 Scanning element distribution of Cu/Al double alloy interface EDS surface of electroless Ni-P layer

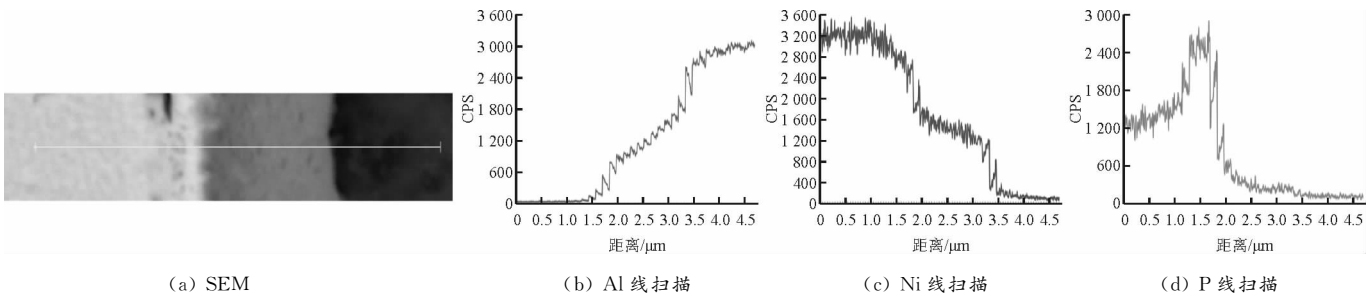


图 9 化学镀 Ni-P 层的 Cu/Al 双合金界面 EDS 线扫描

Fig.9 EDS line scan of Cu/Al double alloy interface of electroless Ni-P layer

2.3 化学镀 Ni-P 对 Cu/Al 双合金界面性能的影响

化学镀 Ni-P 层制备的 Cu/Al 双合金界面不同区域的显微硬度分布结果见图 10。可知铜合金基体和铝合金基体的硬度(HV)分别为 113~123 和 155~164; 双合金界面显微硬度均匀分布,其中 Al₃Ni 相的显微硬度(HV)最高,为 620~640,同时双合金界面的显微硬度明显高于两侧基体合金。

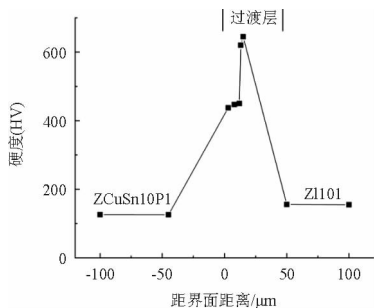


图 10 化学镀 Ni-P 的 Cu/Al 双合金界面显微硬度
Fig.10 Microhardness of Cu/Al Double Alloy Interface by Electroless Ni-P Plating

图 11 为化学镀 Ni-P 层对 Cu/Al 双合金界面剪切强度的影响。可以看出,无化学镀时界面剪切强度较低,为 3.87 MPa;当 Cu 基体表面化学镀 Ni-P 层后,界面剪切强度显著提高,可达 28.26 MPa,主要与一定厚度脆硬的金属间化合物 Al₃Ni 相有关。这是因为化学镀 Ni-P 层后,能防止锡青铜在高温环境下氧化,减少裂缝、夹渣和气孔的产生,同时 Ni-P 层也作为一种媒介,促进双合金界面冶金结合,生成一定厚度均匀的界面。剪切强度测试时,裂纹首先会发生在硬脆的金属化合物 Al₃Ni 相上,由于 Al₃Ni 相的宽度较窄(3.6 μm),故裂纹会向 α-Al 相一侧扩展,同时近球状的 α-Al 相能进一步提高界面结合强度。

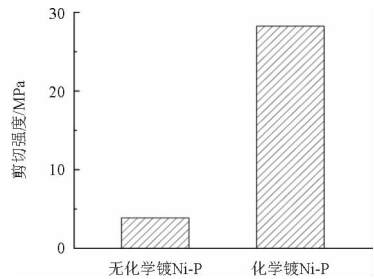


图 11 Cu/Al 双合金铸件界面剪切强度
Fig.11 Interfacial shear strength of Cu/Al double alloy castings

3 结 论

(1)化学镀 Ni-P 层后获得的 Cu/Al 双合金界面无裂缝、夹渣等缺陷,界面厚度均匀,生成了良好的冶金结合界面。

(2)化学镀 Ni-P 后获得的 Cu/Al 双合金界面由 3

个区域组成,从 Cu 基体一侧开始依次:Ⅰ区域主要是 Ni(Cu)固溶体;Ⅱ区域是 Ni₃P 相;Ⅲ区域是 Al₃Ni 相。

(3)化学镀 Ni-P 后获得的 Cu/Al 双合金界面剪切强度显著增大,可达 28.26 MPa,主要原因是化学镀 Ni-P 层一方面能保护铜基体的高温氧化,另一方面能促进双合金生成良好的冶金结合,提高双合金界面结合强度。

参 考 文 献

- [1] PAPIS K J M, HALLSTEDT B, LÖFFLER J F, et al. Interface formation in aluminium-aluminium compound casting[J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3 036-3 043.
- [2] SHIBLI S M A, MANU R. Improvement of hot-dip zinc coating by enriching the inner layers with iron oxide[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(8): 3 058-3 064.
- [3] CHANG Q H, XIE J P, MAO A X, et al. Study on interface structure of Cu/Al Clad plates by roll casting[J]. Metals, 2018, 8(10): 770-778.
- [4] FANG M, YANG Z, QU J X, et al. Effect of technological parameters on the microstructure and mechanical properties of liquid forged ZL102 alloy[J]. Journal of Plasticity Engineering, 2007, 14(5): 83-86.
- [5] CHO K R, YEOM J T, SHIM S Y, et al. Characteristics on the Hot Extrusion of Semi-Solid Al-Zn-Mg Alloy[J]. Transactions of Materials Processing, 2007, 16(5): 405-408.
- [6] LIU T, WANG Q D, SUI Y D, et al. An investigation into interface formation and mechanical properties of aluminum-copper bi-metal by squeeze casting[J]. Materials & Design, 2016, 89: 1 137-1 146.
- [7] 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, 2007, A445-446: 355-363.
- [8] 廖文俊,刘新宽,王宇鑫.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): 1 234-1 238.
- [9] 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(3): 414-420.
- [10] HU Y, CHEN Y Q, LI L, et al. Microstructure and properties of Al/Cu bimetal in liquid-solid compound casting process[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1 555-1 563.
- [11] ZHAO J L, JIE J C, CHEN F, et al. Effect of immersion Ni plating on interface microstructure and mechanical properties of Al/Cu bimetal[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(6): 1 659-1 665.
- [12] MASSALSKI T. The Al-Cu(aluminum-copper) system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1980, 1(1): 27-33.
- [13] KOUTERS M H M, GUBBELS G H M, DOS SANTOS FERREIRA O. Characterization of intermetallic compounds in Cu-Al ball bonds: Mechanical properties, interface delamination and thermal conductivity[J]. Microelectronics Reliability, 2013, 53(8): 1 068-1 075.
- [14] TANAKA Y, KAJIHARA M. Evaluation of interdiffusion in liquid phase during reactive diffusion between Cu and Al[J]. Materials Transactions, 2006, 47(10): 2 480-2 488.

(编辑:张正贺)