● 前沿进展 Research Progress ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.01.007

铝/镍层状复合材料研究进展

杜 恺,许久健,穆星伟,吕 成,许光明
(东北大学 材料科学与工程学院,辽宁 沈阳 110000)

摘 要:近几十年来,铝/镍层状复合材料作为一种质轻高强、耐高温、耐腐蚀且能量密度高的新型复合材料,已经成为金属层状复合材料的研究热点之一,在高温结构材料、电池制造和武器装备等领域有着广阔的前景。综述了铝/镍层状复合材料的发展背景及现状,从热力学和动力学两方面分析了复合界面处不同种类铝/镍系金属间化合物的形成规律;讨论了铝/镍层状复合材料的制备工艺、力学性能和影响因素,展望了铝/镍层状复合材料的研究方向和发展趋势。

关键词:铝/镍层状复合材料;制备工艺;金属间化合物;力学性能
中图分类号:TG146.2+1; TG146.1+5 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2022)01-0028-10

Research Progress of Aluminum/Nickel Lamellar Composites

DU Kai, XU Jiujian, MU Xingwei, LYU Cheng, XU Guangming
(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110000, China)

Abstract: In recent decades, aluminum/nickel layered composites, as a new type of composite material with light weight, high strength, high temperature resistance, corrosion resistance and high energy density, have become one of the research hotspots of metal layered composites, and have a broad prospect in the fields of high temperature structural materials, battery manufacturing and weapons equipment. The development background and current status of Al/Ni layered composites are reviewed. The formation of different Al/Ni intermetallic compounds at the composite interface is analyzed from thermodynamics and kinetics. The preparation process, mechanical properties and influencing factors of Al/Ni laminated composites were discussed, and the research direction and development trend of Al/Ni laminated composites were prospected.

Key words: aluminum/nickel layered composite; preparation process; intermetallic compound; mechanical properties

随着中国制造业的飞速发展,航空航天、海洋工程、电子电路、新能源电池等领域对材料提出了轻量化、环保化和高效化的需求,传统的单一金属及其合金已难以满足,同时具有多种性能的复合材料得到了世界各国学者的关注,近20年来复合材料的体系更加丰富,工艺得到了进一步发展[1-3]。

铝合金具有质量轻、塑韧性好、导电导热性能优良、价格低廉等优点,已在汽车制造、电子电路、武器装备等领域得到了广泛应用,但是高温抗性、耐蚀性能不足,强度硬度低制约着它更广泛的应用。镍合金具有高温抗性、耐蚀性能优良,电阻低,强度硬度高等优点,可以用于热处理、石油化工、自动化装置等工业重要装备的制备,但是塑性低、韧性差、生产成本高等缺点制约着其在工业生产中的应用领域[4]。铝/镍层状复合材料是铝层和镍层通过一定的工艺结合在一起而组成的材料,在保持铝、镍两金属组元独有特性的同时具有“相补效应”,制备出一种具有质轻高强、耐高温、耐腐蚀、低电阻和高能密度等特点的新型复合材料,在高温结构材料、电池制造和武器装备等领域有着广阔的前景[5-6]。

本文作者从制备工艺和热处理条件出发,介绍了两种因素对于复合界面形貌、金属间化合物种类及生成顺序的影响,对不同因素对铝/镍层状复合材料力学性能的影响进行了讨论,并对它的发展方向进行了展望。

1 铝/镍层状复合材料的制备方法

双金属层状复合材料的制备技术分为固-固复合法、固-液复合法和液-液复合法3大类。铝/镍层状复合材料主要采用固-固复合法制备,包括爆炸焊接复合法[7]、累积叠轧复合法[8]、轧制复合法[9]和层间

收稿日期:2021-11-02
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51790485)
作者简介:杜 恺(1996—),硕士研究生.研究方向:铝/镍铸轧复合工艺.电话:13287708539,Email:1154461043@qq.com
通讯作者:许光明(1966—),博导.研究方向:轻金属电磁铸轧、计算机仿真.电话:02483681735

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

原位反应复合法等[10]。此外,固–液铸轧复合法因其独有的优势也已引起广大研究者的关注。

1.1　爆炸焊接复合法

爆炸焊接复合法由美国研究学者 Carl 首次提出,整个爆炸焊接复合系统由 3 部分组成:爆炸系统(雷管和炸药)、复板和基板,具体布置如图 1[11],复板和基板之间有间距且呈一定角度放置,缓冲层位于炸药和复板之间。炸药爆炸使复层获得了极大的动能,飞速撞向基板,在碰撞点释放出巨大的热量并产生了高压,破坏了材料表面的氧化膜,暴露出新鲜的金属并给予界面上原子能量,使得原子在界面上扩散并重新组合,形成具有独特结构的复合界面[7]。

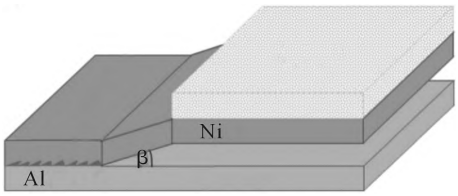
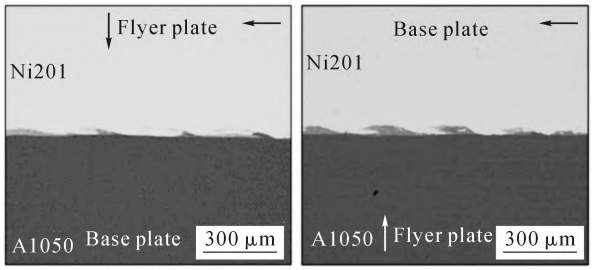


图 1　爆炸复合法示意图,Al 是基板,Ni 是飞板,β 是冲击角度
Fig.1　Scheme of explosive compound method, where Ni is a flyer plate, Al a base plate, β – impact angle

爆炸焊接复合的界面复合质量受多种因素影响,比如材料性质、相对位置、相对间距、偏转角、炸药爆度等,已有文献多从炸药爆速、相对位置入手进行研究[11-18]。Gerland 等[12]对不同爆炸速度(2 400~3 900 m/s)对于复合界面的影响进行了研究,首次证明了爆炸焊接法制备铝 / 镍层状复合材料的可行性。研究发现在炸药爆炸产生的巨大能量下镍复板和铝基板的复合界面生成了呈现波纹状的扩散层,随着爆炸速度的增加,复合界面波纹的振幅和波长增大,金属间化合物和显微硬度也呈增加趋势。Ogneva 等[13]用 Ammonite 6GV 做炸药对交替放置的 4 块镍(100 mm×5 mm×1 mm)和 3 块铝(100 mm×5 mm×10.5 mm)进行焊接,发现有“Ni/Al”和“Al/Ni”两种界面产生,“Ni/Al”界面扩散层呈现平直的状态而“Al/Ni”界面扩散层呈现波纹状,推测铝 / 镍相对位置的不同会影响复合界面的扩散层形状。Izabella 等[13]设置了两种结构:①铝做复板,镍做飞板;②镍做复板,铝做飞板进行实验,使用 2 400 m/s 的爆速去焊接,同样得到了如图 2 所示的具有波纹状扩散层的复合界面[14],与 Ogneva 的结论产生了分歧,作者认为镍对冲击力的阻尼作用导致铝受到的冲击能量降低产生了平坦界面,复合界面扩散层是否呈波纹状与碰撞点的冲击能量高低有关,与相对位置无关,爆炸速度和相对间距与碰撞点的冲击能量呈正比,这与 Fronczek 等关于 A1050/TiGr.2 /A1050 的研究得出了相同的结论[15]。Izabella 等研究了在高



(a)Ni/Al　　(b)Al/Ni

图 2　两种爆炸复合的界面形貌
Fig.2　Interface morphology of two kinds of explosive recombination

爆速(2 800 m/s)下获得的复合界面,在扩散层中发现树突结构,一级臂和二级臂的平均尺寸分别为 480 nm 和 240 nm,远大于 Bataev 等[16]在超高爆速(4 200 m/s)下获得的树突结构的一级臂(300 nm)和二级臂(79 nm)尺寸,作者认为低的爆速得到了低的临界冷却速率导致[11]。

已有研究中,爆炸焊接法制备铝/镍层状复合材料不仅存在复合强度分布不均匀(碰撞点最高,向外逐渐下降)、漏焊、薄板复合困难(薄板在复合过程中变形较大容易出现表面灼伤和撕裂)、层厚比控制困难等实验上的问题,还有着爆炸焊接法对环境影响大,生产条件高等生产上的问题,这些严重制约着它的发展,但是复合界面波纹状扩散层的产生对于界面结合强度的提高可以为铝 / 镍层状复合材料的制备提供方向。

1.2　累积叠轧复合法

累积叠轧复合法由日本学者 Saito 提出,是一种制备具有高力学性能多层金属复合材料的方法,具体工艺如图 3 所示[19],由 4 个阶段组成:表面处理→剪断→重叠放置→轧制,根据叠轧次数重复 4 个阶段。累积叠轧利用大的压下量使得材料进行超高塑性变形,获得有高位错密度和形变储能的超细晶组织,在保持良好界面形貌的同时得到高的力学性能[8]。

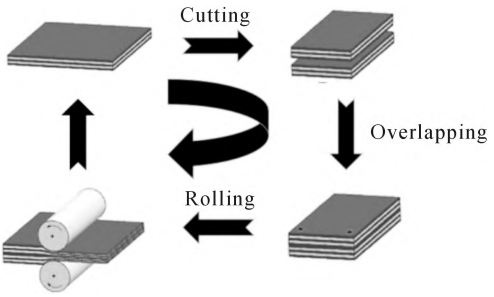


图 3　累积叠轧法示意图
Fig.3　Schematic diagram of cumulative rolling method

镍金属强度高、塑性差,而铝金属强度低、塑性好,随着叠轧道次的增加,硬质相 Ni 逐渐细化直至破碎,弥散分布在软质相 Al 中,产生“镶嵌效应”,使

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

材料力学性能提高。当前关于累积叠轧过程中镍金属组元的细化和破碎规律的研究成为重点。崔岩等[20]研究表明在单道次压下率为50%的条件下前3道次镍层和铝层会发生等比例协调变形，组织形态仍以层状结构为主，伴随有边裂现象发生，作者认为这种现象由高冷变形量产生高位错密度和铝层对镍层的附加拉应力这两个因素综合导致，与Zhu Huiwen等[21]的研究结论一致。当叠轧道次大于4时，层状结构消失，镍层被宏观剪切成四边形颗粒，剪切角度在45°左右，这一现象与Mozaffari等观察到的现象相同[22]（如图4所示），镍颗粒和铝基体发生“镶嵌效应”，且随叠轧道次的增加镍颗粒尺寸减小，与Min Guanghui等[23]和Inal等[24]的研究结果相一致。

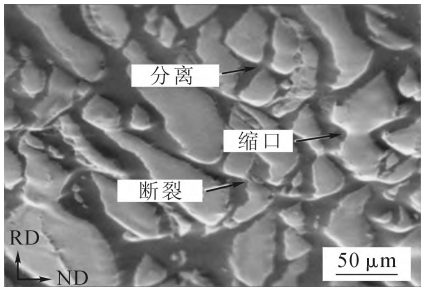


图4 累积叠轧法制备材料截面SEM图像
Fig.4 SEM image of the cross-section of the material prepared by the cumulative rolling method

累积叠轧法制备铝/镍层状复合材料突破了传统轧制工艺的压下量的限制，可以在不发生较大几何变形的情况下得到较大的变形量，得到优异的力学性能。但当叠轧道次增加到一定次数后，继续叠轧操作困难、多层板中镍层断裂严重、界面出现较多的孔洞和缺陷等问题亟需解决。

1.3 轧制复合法

轧制复合按照轧制温度的不同分为热轧复合和冷轧复合两种（见图5）[25]，整个工艺过程由3部分组成：表面处理→轧制→退火处理。轧制复合利用轧制力和温度的共同作用使金属材料发生大的塑性变形，表层开裂，内部金属暴露，原子能量升高，在复合界面上突破能量势垒自由扩散，实现了界面结合[9]。

热轧复合法可以在低压下率下完成铝/镍间的界面复合，但较高的温度容易使界面氧化，从而使界面结合效果不佳。徐卓辉等采用可控气氛热复合方法成功制备铝/镍层状复合材料，避免了界面氧化现象的发生，有效控制了铝/镍层状复合材料制备中复合强度与镍层硬度之间的矛盾[26]。热轧复合法设备要求较高且产生脆性化合物较多，严重影响产品性能，研究者多采用冷轧加退火方法制备铝/镍层状复合材料。祖国胤[27]采用30%~50%的压下率进行冷轧并在460 ℃/1 h的条件下进行退火处理，得到了扩散层为3 μm且强度硬度适宜的复合界面。作者认为扩散层厚度是影响界面力学性能的决定性因素，在4 μm之前两者呈现正相关关系，之后反之。宋觉敏[28]采用一次压下率为50%，二次压下率为45%的二次冷轧复合法制备铝/镍带材，随之在420 ℃/3 h的条件下进行真空退火处理，SEM图显示扩散层厚度为4 μm，带材力学性能最佳。Yu Kun等[29]研究了不同压下率对冷轧复合的影响，发现当压下率在超过50%且低于60%时可以铝/镍带的力学性能最佳。

采用可控气氛进行热轧复合和进行冷轧加热处理的工艺均可以得到实现冶金结合的复合界面，具有比较理想的力学性能，但是轧制产生界面是平直的，界面结合强度低于爆炸复合产生的波纹状界面。此外，铝/镍之间变形抗力差异大导致的板材翘曲以及镍带变形小的问题需要进一步研究来解决。

1.4 层间原位反应复合法

层间原位反应复合是最早用于制备铝/镍层状复合材料的方法，其装置原理如图6，根据层状材料结构的仿生设计，将铝片和镍片层叠放置，利用高温下原子扩散和超塑性原理，在真空热压炉进行热压复合，通过界面原子扩散实现界面的冶金结合[10]。

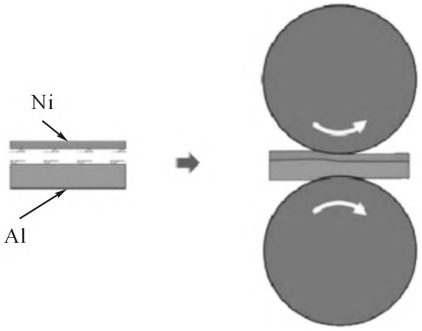


图5 轧制复合法示意图
Fig.5 Schematic diagram of rolling compound method

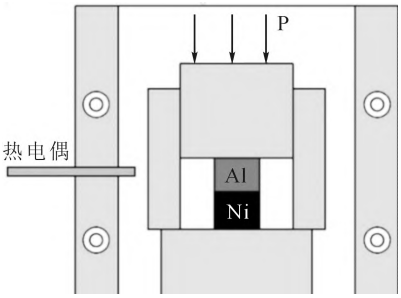


图6 层间原位反应复合法法示意图
Fig.6 Schematic diagram of the interlayer in-situ reaction composite method

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

张佼[30]是首个利用层间原位反应制备铝 / 镍复合材料的研究者，对 620 ℃不同保温时间的复合性能进行研究，保温时间由短到长抗拉强度先升高再降低，在 1 h 出现峰值，4.5 h 后，抗拉强度趋于一稳定值，并对金属间化合物生成顺序进行了研究。刘卫红等[31]发现在 620 ℃进行层间原位反应时复合界面混合区主要由 Ni 和 $NiAl_3$ 在 Al 中的固溶体组成，抗拉强度随着保温时间增加而增加，在 1 h 时有显著增大，在 2 h 时达到最大值。Konieczny 等[32]分析了 620 ℃下界面层形成的 3 个阶段：金属间化合物的形成、金属间化合物间的反应和金属间化合物的稳定生长。发现抗拉强度先增大后减小，在 2 h 达到最大值，与前边诸多研究的结论一致。

相比于其他复合方法，层间原位反应复合法除了有界面残余应力小，界面结合强度高的特点，还有操作简单化、绿色化和自动化程度高等优点，但只适合箔片的制备，宽厚板难以制备的缺点限制了它的进一步发展。

1.5　固–液铸轧法

以双辊铸轧技术为基础的固–液铸轧法已经成了铝/镍层状复合材料制备研究的重要方向之一。原理是通过铸嘴将熔融态金属液和覆层金属带材同时喂入轧辊，利用轧辊的快速冷却能力使得液态金属冷却为半固态覆合在金属带材上，同时在轧制力的作用下发生塑性变形，从而实现异种金属间的复合[33]，如图 7 所示。

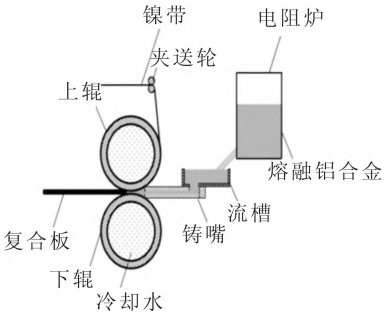


图 7　固–液铸轧法示意图

Fig.7　Schematic diagram of solid-liquid casting-rolling method

虽然目前尚未有关于采用铸轧技术制备铝 / 镍层状复合材料的研究发表，但在其他金属层状复合材料制备研究中取得的优异成果依旧对其有着重要的指导作用。Grydina 等[34]利用固–液铸轧法成功制备了钢 / 铝复合板带，扩散层厚度为 3 μm，并对其进行了深冲实验，得到了较为理想的界面结合效果。Park 等[35]采用双辊铸轧+温轧的工艺成功制备 Al/Mg/Al 3 层复合板，发现复合界面上有较薄的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相和 Mg_2Al_3 相的扩散层出现时可以提高复合界面的结合强度和板材的拉伸性能，后续温轧处理可以降低复合板材的应力集中，有效改善板型问题。Huang Huagui 等[36]利用固–液铸轧技术成功制备钛 / 铝双层复合板，并对其界面扩散机制和金属间化合物的形成进行研究。

固–液铸轧法可以应用于熔点相差比较大的异种金属间的复合，有着成型速度快、结合强度高、效率高、成本低等优点，研究和应用前景广阔。但还需要对铸轧过程复杂的传热和流动问题进行大量的研究来获得良好的复合界面。

2　铝/镍层状复合材料的界面组织与结构

2.1　铝/镍系金属间化合物的结构与特点

金属间化合物是由两种及以上金属与金属或者非金属元素通过金属键、离子键或者共价键联合起来的化合物，从 Al-Ni 二元相图中（见图 8[37]）可以看出铝 / 镍系金属间化合物主要有 5 种：NiAl、Ni_3Al、$NiAl_3$、Ni_2Al_3 和 Ni_5Al_3，晶胞结构如图 9 所示[37]。

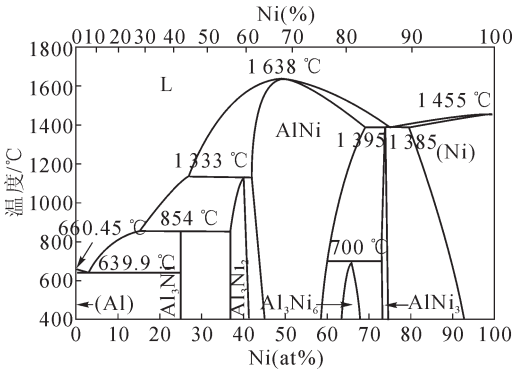


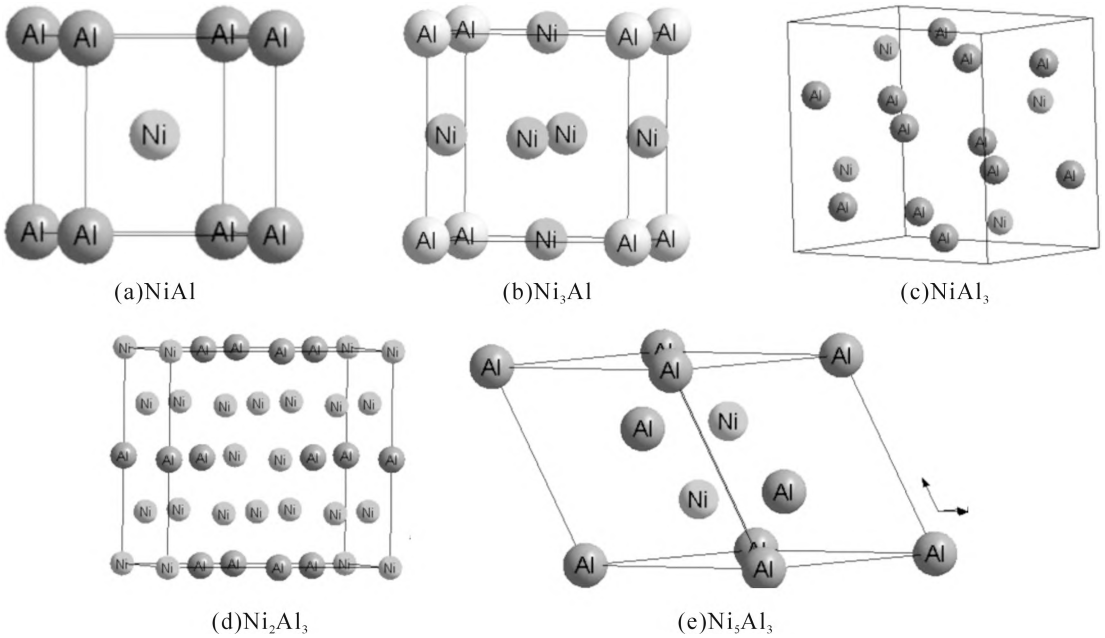
图 8　Al-Ni 二元相图

Fig.8　Al-Ni binary phase diagram

NiAl 的晶体结构为有序体心立方 B_2 型，单个晶胞中含有 2 个原子，空间群为 Pm3m（NO.221）[38]；Ni_3Al 的晶体结构为有序面心立方 $L1_2$ 型，单个晶胞中含有 4 个原子，空间群与 NiAl 相同[39]。$NiAl_3$ 的晶体结构为有序正交 DO20 型，单个晶胞中含有 3 种晶体学不等效原子，空间群为 Pnma（NO.62）[40]。Ni_2Al_3 的晶体结构为有序三方 D513 型，单个晶胞中含有 5 个原子，空间群为 P3m1（NO.164）[39]；Ni_5Al_3 的晶体结构为有序正交型，单个晶胞中含有 16 个原子，空间群为 Cmmm（NO.65）[41]。

有关铝/镍层状复合材料制备和热处理的研究中，几乎所有文献都指出有 $NiAl_3$ 和 Ni_2Al_3 相的生成，少部分文献对热处理条件和金属间化合物的关系进行研究，发现只有 4 种相随着热处理的进行都会先后出现。除了上述五种铝/镍金属间化合物，

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)NiAl (b)Ni_3Al (c)$NiAl_3$

(d)Ni_2Al_3 (e)Ni_5Al_3

图 9 铝 / 镍系金属间化合物晶胞结构

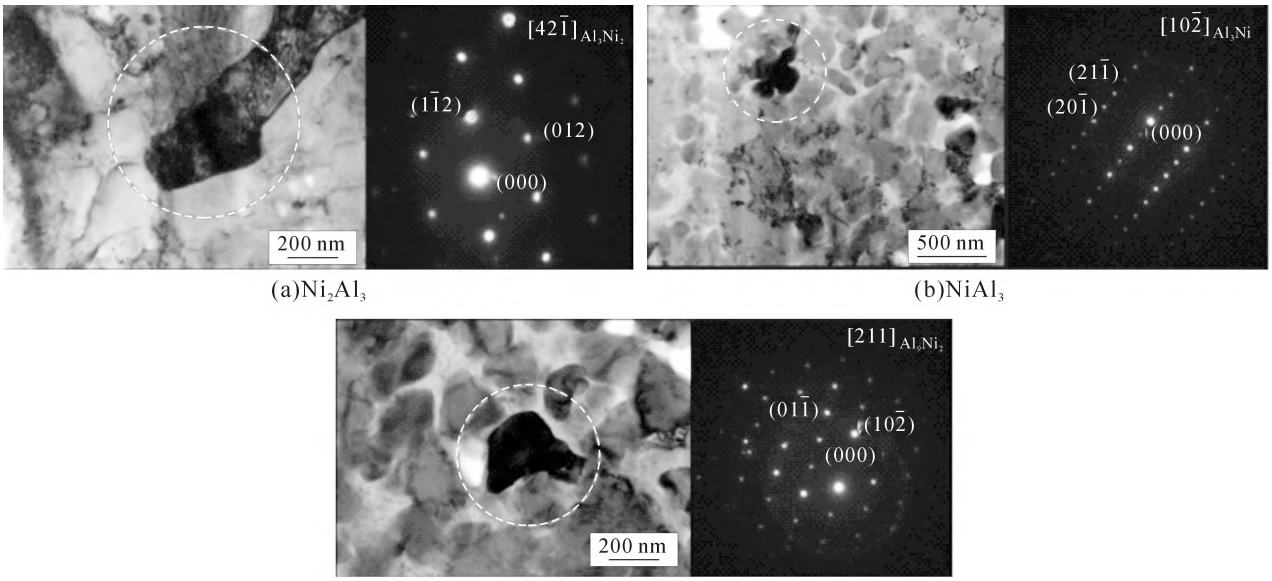
Fig.9 Unit cell structure of Al/Ni intermetallic compound

Bataev 等[16]和 Kwiecien 等[15]在爆炸复合制备铝/镍层状复合制备铝 / 镍层状复合材料的研究中发现了亚稳相 Al_9Ni_2，后者认为在高速冷却情况下，铝/镍复合界面上出现镍在铝中的过饱和固体和大量空位，导致原子位移扩散，形成成亚稳态 Al_9Ni_2 相。Al_9Ni_2 相随着加热的进行会逐渐转变为稳定相 $NiAl_3$ 和 Ni_2Al_3，3 种化合物的微观结构如图 10所示[15,42]。

Al_9Ni_2 相是亚稳定相，Ni_5Al_3 相出现较少，这两相在铝 / 镍层状复合材料制备和热处理过程中就不多考虑。$NiAl_3$ 相既软又脆，Ni_2Al_3 相脆性极大，这两种相力学性能都比较差，在制备过程中应避免出现；Ni_3Al 强度、硬度和热稳定性好，NiAl 综合性能较好，在复合界面上出现 3~4 μm 厚度的 Ni_3Al 相和 NiAl 相可以有效提高界面性能。

2.2 铝/镍金属间化合物形成机理

铝/镍金属间化合物生成过程的实质上就是铝、镍原子在复合界面上进行扩散和化学反应的过程，受多种因素控制。张佼[30]发现在 620 ℃下进行保温热处理，20 min 时，Ni_2Al_3 相出现，$NiAl_3$ 相在 30 min 时出现，文献[33]的表述与其一致；徐卓辉等对不同温度下复合界面上金属间化合物的生成顺序进行了研究，在 400 ℃时 $NiAl_3$ 相出现，Ni_2Al_3 相在升温至 600 ℃时出现，首先生成相是 $NiAl_3$ 相，宋觉敏进行



(a)Ni_2Al_3 (b)$NiAl_3$

(c)Al_9Ni_2

图 10 爆炸焊接法制备材料不同微观结构 TEM 图像

Fig.10 TEM images of the microstructure of materials prepared by explosive welding

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

轧制后的热处理时生成相顺序与此相同[26,28]。

现在研究普遍认为金属间化合物的生成受热力学和动力学因素综合作用[43-44]。当在较高温度下进行热处理实验时，原子处于活跃状态，原子扩散速度大，可以忽略动力学因素的影响，热力学因素占据主导作用。通过 Ansara[45]计算出铝 / 镍金属间化合物生成吉布斯自由能和温度的关系式（见表 1[44]）对同一温度 T 下各金属间化合物的 ΔG 进行计算，发现 Ni_2Al_3 相的 ΔG（绝对值）远大于其它相，这解释了的 Ni_2Al_3 相首先生成。当从较低温度开始进行同一保温时间不同温度的热处理实验时，原子处于不活跃状态，原子扩散速度较小，动力学因素占据主导作用，即便 $NiAl_3$ 相的 ΔG（绝对值）比 Ni_2Al_3 相的小，但当 $NiAl_3$ 相扩散速度 VD 和反应速度 VR 比 Ni_2Al_3 相大，$NiAl_3$ 相也会先生成[46]。

表1 铝/镍系金属间化合物生成自由能
Tab.1 Free energy of formation of Al/Ni intermetallic compounds

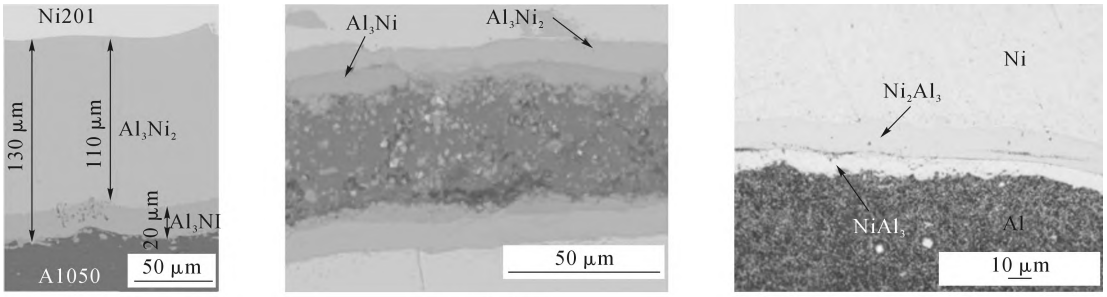
intermetallic compounds	Free energy of formation
NiAl	-152 397.30+26.405 75T
Ni_3Al	-40 246.545+6.245 774T
$NiAl_3$	-48 483.73+12.299 13T
Ni_2Al_3	-357 725.92+68.322 007T
Ni_5Al_3	-55 507.76+7.264 8T

2.3　铝/镍复合扩散层的形成过程

金属间化合物具有硬而脆的特性，复合界面上少量金属间化合物的生成会产生第二相强化效应，有效提高复合界面的结合强度；当金属间化合物生成过多连接成片出现较厚的扩散层时，复合强度强度急剧下降，严重的话有断裂现象出现。复合界面上扩散层的组成及厚度对复合效果有着关键作用。

铝/镍复合界面扩散层的形成过程可以分为 4 个阶段：①铝、镍原子在界面结合处发生扩散，并在局部形成过饱和固溶体；②根据先析出相的不同，文献对于这一阶段分析分为两类：首先原子继续扩散，过饱和固溶体形核析出 $NiAl_3$ 相，$NiAl_3$ 呈游离态存在，界面上发生固相反应：$NiAl_3+Ni \rightarrow Ni_2Al_3$，$Ni_2Al_3$ 相形成并沿界面生长（在铝、镍原子扩散过程中，表面原子处于活跃状态并且界面处化学位相对较高，原子沿界面扩散可以有效降低化学能，因此新相会优先沿界面生长）。其次镍在铝中达到饱和后，发生化学反应生成 Ni_2Al_3 相，Ni_2Al_3 相形成后沿界面生长；③继续提高温度或延长保温时间，Ni_2Al_3 相分解反应形成 NiAl、Ni_3Al 等中间化合物相；④随着界面上的化学反应和扩散继续进行，中间化合物相消失，最终界面由一层厚的 Ni_2Al_3 相扩散层和一层薄的 $NiAl_3$ 相扩散层组成[28,47]。

徐卓辉等[26]研究了退火参数和铝 / 镍金属间化合物相产生的关系，研究表明在 400 ℃下保温 20 min 通过 SEM 图像可以看到有金属间化合物出现，而在 600 ℃下保温 1 min 就能金相显微镜下看到明显化合物层出现。祖国胤进行了退火温度和保温时间对化合物厚度影响的正交实验，结果表明随着温度的增加，化合物层厚度呈倍数增加，随着保温时间增加，化合物层厚度增加较小。诸多研究表明在经过退火热处理后复合界面由较厚的 Ni_2Al_3 相扩散层和较薄的 $NiAl_3$ 相扩散层组成，如图 11 所示[11,29,48]。Yu Kun 等在进行不同退火温度对扩散层厚度影响的研究中发现 $NiAl_3$ 相在较低温度下出现，随着温度增加扩散层厚度变化不大，Ni_2Al_3 相在较高温度下出现，随着温度的增加呈指数增长，如图 12[29]；蒋淑英[47] 也对退火温度对扩散层厚度进行了研究，发现 $NiAl_3$ 相扩散层的厚度不会随温度和保温时间的变化而变化，Ni_2Al_3 相扩散层厚度会随着保温时间的增加呈对数增长。蒋淑英认为 $NiAl_3$ 相扩散层是在冷却过程中形成的，并对 $NiAl_3$ 相扩散层的形成机理做了阐述：随着 Ni_2Al_3 相扩散层的溶解反应，在 Ni_2Al_3 相扩散层与 Al 层的结合处形成富 Ni 层，冷却过程中，首先在界面结合处处析出 $NiAl_3$ 相，由于此处 Ni 原子的浓度很高，因此有足够的 $NiAl_3$ 相析出并聚集界面，连成整体，形成连续的 $NiAl_3$ 单相层，对 $NiAl_3$ 相扩散层的厚度不会随温度和保温时间的变化而变化这一现象进行了解释。



(a)500 ℃/168 h　　(b)500 ℃/4 h　　(c)525 ℃/3 h

图 11 不同热处理条件下的扩散层
Fig.11 Diffusion layer under different heat treatment conditions

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

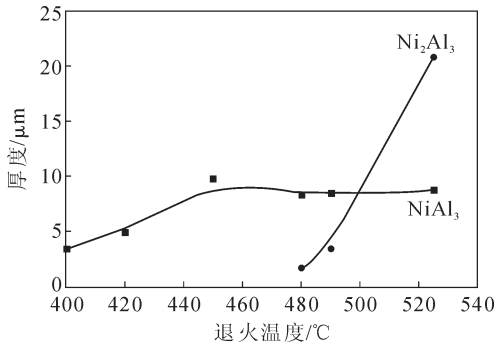


图 12 金属间化合物扩散层厚度与退火温度关系
Fig.12 The relationship between the thickness of the intermetallic compound diffusion layer and the annealing temperature

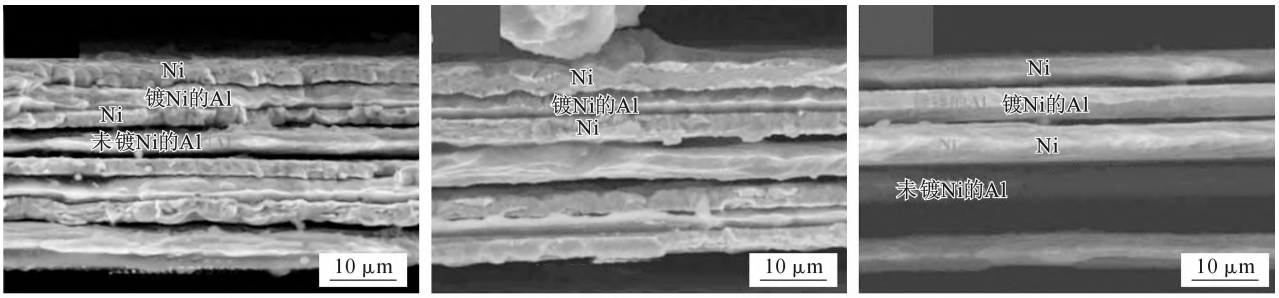
3 铝/镍层状复合材料的力学性能

现在铝/镍层状复合材料多用于电池引极的制备,电池极耳要求材料具有一定的强度(剥离拉力≥5 N/mm)、硬度(镍层显微硬度在 1 300~1 900 MPa)及弯折(同一位置 180°弯折 7 次无断裂现象)等力学性能以便于满足焊接要求,因此国内外研究中多数对拉伸性能、显微硬度、剥离和弯折性能进行了探索及描述。

3.1 拉伸性能

据文献报道,层状复合材料的抗拉强度和伸长率介于两种母材之间,且更接近厚度较厚的材料,可以用混合法则加以预测材料性能[49]。廖沙[5]对不同层厚比对铝/镍层状复合材料拉伸性能的影响进行了研究,发现伸长率在铝/镍比为 1:1 时最小,为 7.16%,随着铝层厚度增加而增大,而抗拉强度在铝/镍比为 1:1 时最大,为 337.64 MPa,随着铝/镍比增大逐渐降低,如图 13[5],随着层厚比增加,复合界面处扩散层厚度降低,结合强度降低,容易出现分层。Mozaffari 等[22]探究了叠轧道次对铝/镍层状复合材料拉伸性能的影响(见图 14[22]),发现伸长率在前两个道次呈下降趋势,两道次后呈上升趋势,屈服强度和抗拉强度随着叠轧道次的增加,最大分别为 302 和 370 MPa。作者认为位错迁移率的下降和已有剪切带数量较少导致伸长率下降,而随着叠轧道次的增加,镍层变薄直至发生剪切断裂生成镍颗粒镶嵌在铝层中(见图 15[20]),较软的铝层成为变形的主体使得伸长率又呈现上升趋势;屈服强度和抗拉强度的增加是加工硬化、超细晶粒强化和镍颗粒在铝层的“镶嵌效应”强化 3 种强化因素综合作用的结果,并对 3 种强化因素在其中的作用进行了分析:在前两道次,加工硬化效应起主要强化作用,第 3 道次以后,随着晶粒细化,加工硬化效应减弱,超细晶粒强化起主要强化作用,第 4 道次后,镍层发生剪切断裂生成镍颗粒镶嵌在铝层中,产生“镶嵌效应”,抗拉强度显著增大。

研究表明,除了叠轧道次和层厚比,热处理条件对铝/镍层状复合材料的拉伸性能也有着重要影响。



(a)2∶1 (b)3∶2 (c)1∶1

图 13 不同铝 / 镍层厚比拉伸试样断面形貌
Fig.13 Cross-sectional morphology of tensile specimens with different aluminum/nickel layer thickness ratios

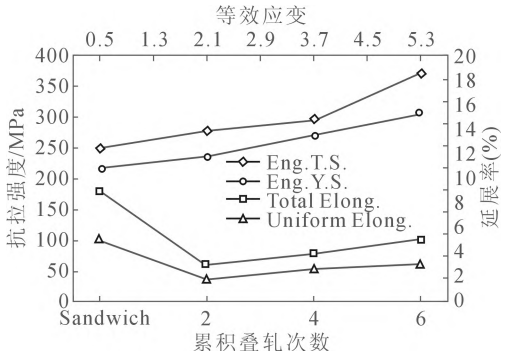


图 14 抗拉强度和拉伸率与叠轧道次关系
Fig.14 The relationship between tensile strength and elongation and the number of rolling passes

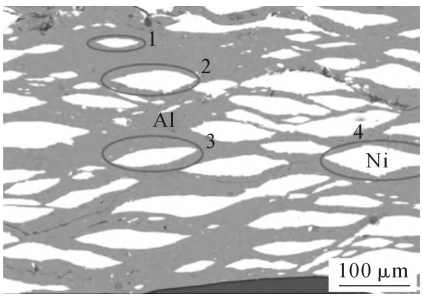


图 15 镍颗粒镶嵌在铝基体的形貌
Fig.15 The morphology of nickel particles embedded in the aluminum matrix

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

宋觉敏[28]对铝/镍复合带进行了 325~525 ℃/3 h 的退火，发现 420 ℃以前抗拉强度随温度增加逐渐增加，抗拉强度达到峰值 390 MPa，随后温度继续增加抗拉强度下降，并指出抗拉强度升高的原因在于 $NiAl_3$ 相的生成。张佼[30]对铝 / 镍复合带进 620 ℃/0.5~10.0 h 的退火，发现抗拉强度先增加后下降，最大值出现在 1.5 h，为 380 MPa。Konieczny 等[32]在 620 ℃/2 h 退火条件下，抗拉强度达到最大值，为 630 MPa，作者认为抗拉强度的升到在于 Ni_2A1_3 相的生成。把拉伸性能的变化和金属间化合物扩散层的厚度结合起来，可以发现退火过程中金属间化合物的产生及扩散层厚度是影响铝 / 镍层状复合材料拉伸性能的主要因素。在退火温度不够或时间不足的情况下，复合界面上金属间化合物分布不均匀、不连续；当退火温度过高或保温时间过长，又会使扩散层过厚，脆性相过多，降低复合板的拉伸性能。目前研究并没有关于热处理工艺的统一标准，需要根据不同的制备方法来具体制定。

3.2　显微硬度

铝/镍层状复合材料的显微硬度对焊接效果起着重要作用，研究人员对显微硬度变化进行了诸多研究。Kwiecien 等[11]利用爆炸复合法制备了混合区平均硬度为 315 HV，镍层平均硬度为 190 HV，铝层平均硬度为 50 HV 的铝 / 镍复合板，并发现随着距离扩散层距离增加，铝层和镍层的显微硬度下降（见图 16）。作者认为混合区显微硬度远高于铝材（100 HV）和镍材（30 HV）的原始硬度，是在爆炸复合过程中有金属间化合物生成导致。至于铝层和镍层的显微硬度随着与混合区距离减小而增加，有研究指出是爆炸产生的高能量导致混合区附近晶粒细化和覆材与基材之间高速碰撞导致加工硬化有关，

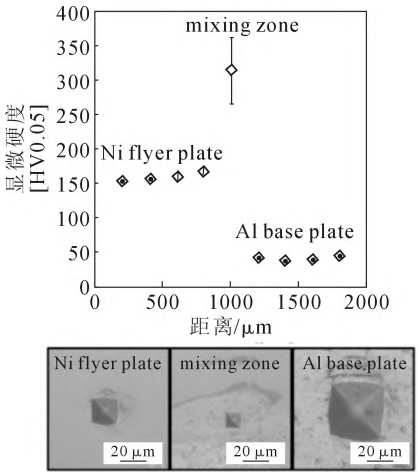


图 16 爆炸复合法制备复合界面显微硬度变化
Fig.16 Change of microhardness of composite interface prepared by explosive composite method

随着距离增加，作用效果减弱[15,50-52]。Bataev 等[16]对经过 620 ℃/3 h 退火处理的铝 / 镍爆炸复合板的显微硬度进行测试，铝层和镍层的显微硬度分别下降到 140 HV 和 22 HV，作者认为是位错的重新排列所致。混合区的显微硬度为 700~1 100 HV，Kwiecien 等发现 Ni_2A1_3 相显微硬度为 820 HV，认为上述混合区显微硬度在是 Ni_2A1_3 相和 $NiAl_3$ 相两相内测量结果[14]。宋觉敏[28]对于不同温度下的镍层显微硬度进行测量，发现随着温度的增加显微硬度呈线性下降，作者认为随着退火温度的不断升高，金属发生再结晶后，其位错密度显著降低，从而消除了复合带中的残余内应力，则镍层硬度明显下降。

3.3　剥离强度

除了拉伸性能和显微硬度外，剥离强度也是衡量层状复合材料质量的重要指标。徐卓辉等[26]对金属间化合物扩散层厚度对剥离强度的影响进行了研究，先随扩散层厚度增加而增大，在 3 μm 达到最大值 173.24 MPa，之后随扩散层厚度增加而下降。祖国胤等[27]认为造成铝/镍轧制复合板剥离强度变化的原因在于：退火温度较低或者时间较短时，铝、镍复合界面生成固溶体（即存在互扩散区），其界面附近扩散层因固溶强化使复合界面抗剥离能力增加。但由于铝和镍在室温下互溶度有限，一旦退火时间过长或者温度过高，复合界面非常容易发生反应扩散导致金属间化合物生成且连接成层，使得抗剥离能力下降。

综上所述，铝/镍层状复合材料的力学性能主要是由金属间化合物的种类及分布、扩散层厚度所决定的，它们主要受复合方法和热处理条件的影响。除此之外，波纹状的界面扩散层和镍原子在铝层均匀分布也对结合强度有着积极作用。

4　结论与展望

铝/镍层状复合材料所具有质轻高强、耐高温腐蚀和高能密度等特点使其在众多领域有着广阔的前景，因此关于铝/镍层状复合材料的不断深入研究势在必行。就目前研究来看，铝/镍层状复合材料的主要制备方法是爆炸复合法、累积叠轧法和轧制复合法。爆炸复合法虽然能实现界面的初步冶金结合并生成波纹状的扩散层，提高局部结合强度，但是生成不均匀的金属间化合物让热处理效果大打折扣，影响复合效果，除此之外操作危险性高、环境污染大使其受到限制。累积叠轧法主要是利用镍颗粒在铝层的“镶嵌效应”来提高材料力学性能，严格意义上来说第 4 道次以后得到的材料已经不是铝/镍层状复

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

合材料了，因为第4道次以后镍层已经发生剪切断裂，不再是完整的一个复合面。轧制复合法如果采用冷轧+热处理工艺得到的界面强度太低，如果采用热轧+热处理工艺在热轧过程中会生成局部金属间化合物，影响后续热处理效果，操作上也比较复杂。因此，将多种复合法的优点有机结合起来，开发出一种新型铝/镍层状复合材料制备方法，期望在得到波纹状界面的同时降低热处理之前金属间化合物局部形成产生的影响，得到一种综合性能更加优秀的产品。关于铝/镍层状复合材料接下来的研究工作可以从以下几点展开。

(1)波纹状复合界面。探索爆炸复合法之外复合方法制备波纹状复合界面的可能性。

(2)金属间化合物生成的精确控制。大部分铝/镍层状复合材料最后得到的扩散层都是 Ni_2A1_3 相和 $NiAl_3$ 相，这两相都是硬脆相，他们的出现降低复合效果，Ni_3Al 强度、硬度和热稳定性好，NiAl 综合性能较好，精确调控热处理条件使得在复合界面上出现少量的 Ni_3Al 相和 NiAl 相，可以有效提高界面性能。

(3)新的轧制复合工艺流程。冷轧+热处理的工艺得到复合界面强度略低，可以考虑预冷轧+热处理＋冷轧的轧制复合工艺流程，预冷轧使复合界面发生机械咬合，热处理生成复合界面金属间化合物层，实现冶金结合并消除应力，再一次冷轧使金属间化合物层破碎，实现“镶嵌效应”，提高界面结合强度。

(4)固–液铸轧+热处理+冷轧工艺流程。相比于热轧+热处理的工艺流程，固–液铸轧不仅可以实现界面的冶金结合，减少局部金属间化合物的影响，还有流程短、成本低、操作简单的优点，热处理+冷轧和第(3)条作用一样，采取这一流程不仅降低成本、提升效率，还可以得到更好的复合效果。

总的来说，铝/镍层状复合材料的研究才刚刚起步，还需要众多学者投入这一研究推动其不断进步，争取早日得到性能优异的产品。

参考文献：

[1] 刘环，郑晓冉. 层状金属复合板制备技术[J]. 材料导报，2012, 26 (S2):131-134.

[2] ZHANG Y X, YANG C H. Recent developments in finite element analysis for laminated composite plates [J]. Composite Structures, 2008, 88(1):147-157.

[3] 张婷，许浩，李仲杰，等. 层状金属复合材料的发展历程及现状[J]. 工程科学学报，2021，43(1):67-75.

[4] FAN Y H, WANG W Y, HAO Z P. Diffusion mechanism in cutting Ni-based alloy containing γ' phase (Ni_3Al) with CBN tool based on MD simulation[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 2021, 235(11):1763-1778.

[5] 廖沙. Ni/Al 层状含能结构材料的复合法制备及性能研究[D]. 南京：南京航空航天大学.

[6] 郭建亭. 有序金属间化合物镍铝合金 [M]. 北京：科学出版社, 2003.

[7] 郑远谋. 爆炸焊接和爆炸复合材料的原理及应用 [J]. 焊接技术, 2007，36(4):64-64.

[8] SAITO Y, UTSUNOMIYA H. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process-ScienceDirect [J]. Acta Materialia, 1999, 47 (2): 579-583.

[9] 刘晓涛，张延安，崔建忠. 层状金属复合材料生产工艺及其新进展[J]. 材料导报，2002，7(1):41-43, 50.

[10] YU W, WANG H, XIN L. Microstructure evolution in Ni and Ni-superalloy based metallic-intermetallic laminate(MIL) composites[J]. Intermetallics, 2017, 87(8):70-80.

[11] KWIECIEN I, BOBROWSKI P. Interface Characterization of Ni/Al Bimetallic Explosively Welded Plate Manufactured with Application of Exceptionally High Detonation Speed[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, 29(9):6286-6294.

[12] GERLAND M, PRESLES H N, GUIN J P. Explosive cladding of a thin Ni-film to an aluminium alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2000, 280(2):311-319.

[13] OGNEVA T S, LAZURENKO D V, BATAEV I A. Formation of intermetallics at the interface of explosively welded Ni-Al multilayered composites during annealing[J]. Iop Conference, 2016, 124 (1):012132.

[14] KWIECIEN I, BOBROWSKI P. Microstructure of the interface zone after explosive welding and further annealing of A1050/Ni201 clads using various joining conditions[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(1):9163-9172.

[15] FRONCZEK D M, CHULISTt R. Microstructural and Phase Composition Differences Across the Interfaces in Al/Ti/Al Explosively Welded Clads [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(7):1-12.

[16] BATAEV I A, OGNEVA T S. Explosively welded multilayer Ni-Al composites[J]. Materials & design, 2015, 88(1):1082-1087.

[17] NAKAMURA R, YAMABAYASHI T, HAGA T, et al. Roll caster for the three-layer clad-strip[J]. Archives of Materials Science and Engineering, 2010, 41(2):112-120.

[18] MENDES R, RIBEIRO J B, LOUREIRO A. Effect of explosive characteristics on the explosive welding of stainless steel to carbon steel in cylindrical configuration [J]. Materials and Design, 2013, 51(10):182-192.

[19] MO T Q, CHEN Z J, LI B X, et al. Tailoring of interface structure and mechanical properties in ARBed 1100/7075 laminated composites by cold rolling [J]. Materials Science and Engineering A, 2019, 755(5):97-105.

[20] 崔岩，彭喜英，李新靓，等. Ni/Al 复合材料在累积叠轧制备过程中的组织演变和力学分析[J]. 材料热处理学报，2020，41(6):1-6.

[21] ZHU H W, YU B Y, ZHANG H, et al. Effect of annealing treatment on microstructure and mechanical properties of Al/Ni multilayer composites during accumulative roll bonding (ARB process

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2020, 27(1): 96-104.

[22] MOZAFFARI A, MANESH H D, JANGHORBAN K. Evaluation of mechanical properties and structure of multilayered Al/Ni composites produced by accumulative roll bonding (ARB) process[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2010, 489(1):103-109.

[23] MIN G H, LEE J M, KANG S B, et al. Evolution of microstructure for multilayered Al/Ni composites by accumulative roll bonding process[J]. Materials Letters, 2006, 60(27):3255-3259.

[24] INAL K, WU P D, NEALE K W. Instability and localized deformation in polycrystalline solids under plane-strain tension[J]. International Journal of Solids and Structures, 2002, 39(4):983-1002.

[25] LIU J G, CAI W C, LIU L, et al. Investigation of interfacial structure and mechanical properties of titanium clad steel sheets prepared by a brazing-rolling process [J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 703(6):386-398.

[26] 徐卓辉，唐国翌. 铝 / 镍层状复合金属的工艺制备技术研究[J]. 稀有金属材料与工程，2007，24(2):296-300.

[27] 祖国胤，刘刚，王宁，等. 退火工艺对镍 / 铝复合带金属间化合物的影响[J]. 材料热处理学报，2007，12(2):54-59.

[28] 宋觉敏. Ni/Al 双金属层状复合带的轧制及热处理工艺研究[D]. 长沙:中南大学，2010.

[29] YU K, XIONG H Q, DAI Y L, et al. Bonding Process and Application Properties of an Al-Ni Layer Composite Sheet for Lithium-ion Battery Packaging[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45(5):1100-1105.

[30] 张佼，尹怡民. Ni-Al 系金属 / 金属间化合物层状复合材料的扩散制备研究[J]. 河北工业大学学报，1999，10(5):36-40.

[31] 刘卫红，孙大谦，邱小明，等. 用纯金属 Ni 作中间层扩散连接铝基复合材料[J]. 材料工程，2006,2(11):9-12.

[32] KONIECZNY M, MOLA R, THOMAS P, et al. Processing, Microstructure and Properties of Laminated Ni-Intermetallic Composites Synthesised Using Ni Sheets and Al Foils [J]. Archives of Metallurgy & Materials, 2011, 56(3):693-7.

[33] JI C, HUANG H G, SUN J N, et al. Experiment and simulation research on bonding mechanism of bimetallic clad pipes fabricated by solid-liquid cast-rolling bonding (SLCRB) process[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2018, 34(2):593-602.

[34] GRYDIN O, GERSTEIN G, NUERNBERGER F, et al. Twin-roll casting of aluminum – steel clad strips [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2013, 15(4):501-507.

[35] PARK J, SONG H, KIM J S, et al. Three-Ply Al/Mg/Al Clad Sheets Fabricated by Twin-Roll Casting and Post-treatments (Homogenization, Warm Rolling, and Annealing)[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2017, 48(1):57-62.

[36] HUANG H G, CHEN P, JI C. Solid-liquid cast-rolling bonding (SLCRB) and annealing of Ti/Al cladding strip[J]. Materials & Design, 2017, 118(3):233-244.

[37] 郭宇. 氢致 Ni-Al 系金属间化合物脆性的第一性原理研究[D]. 哈尔滨：哈尔滨理工大学，2015.

[38] TAYLAR A, DOYLE N J. Further studies on the nickel-aluminium system. I. β-NiAl and δ-Ni_2Al_3 phase fields [J]. Journal of Applied Crystallography, 2010, 5(3)：201-209.

[39] RAO P, MURTHY K S, SURYANARAYANA S V, et al. Effect of Ternary Additions on the Room Temperature Lattice Parameter of Ni3Al[J]. Physica Status Solidi, 2010, 133(2):231-235.

[40] SANIZ R, YE L H. Structural, electronic, and optical properties of NiAl3: First-principles calculations [J]. Physical Review B, 2006, 74(1):4209.

[41] ENAMI K, NENNO S. A New Ordered Phase in Tempered 63.8Ni-1Co-Al Martensite[J]. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1982, 19(5):571-580.

[42] BLOBAUM K J, HEERDEN D V, GAVENS A J, et al. Al/Ni formation reactions: characterization of the metastable Al_9Ni_2 phase and analysis of its formation [J]. Acta Materialia, 2003, 51(13): 3871-3884.

[43] GALE W F, TOTEMEIER T C. Smithells Metals Reference Book [M]. Netherlands: Elsevier, 2003.

[44] ASTLE, MELVIN J. CRC handbook of chemistry and physics [M]. FL: CRC Press Inc, 1982.

[45] ANSARA I, DUPIN N, LUKA H L, et al. Thermodyna mic assessment of the Al-Ni system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 247(s 1-2):20-30.

[46] TANG W M, ZHENG Z X, DING H F, et al. A study of the solid state reaction between silicon carbide and iron[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(3):258-264.

[47] 蒋淑英. Al/Fe、Al/Ni、Al/Ti 液 / 固界面扩散溶解层研究 [D]. 青岛:中国石油大学, 2010.

[48] SRIVASTAVA V C, SINGH T, CHOWDHURY S G, et al. Microstructural Characteristics of Accumulative Roll--Bonded Ni-Al-Based Metal-Intermetallic Laminate Composite [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, 21 (9): 1912-1918.

[49] 何康生，曹雄夫. 异种金属焊接 [M]. 北京：机械工业出版社，1986.

[50] BINA M H, DEHGHANI F, SALIMA M. Effect of heat treatment on bonding interface in explosive welded copper/stainless steel[J]. Materials & Design, 2013, 45(3):504-509.

[51] ZHANG L J, QIANG P, ZHANG J X, et al. Study on the microstructure and mechanical properties of explosive welded 2205/X65 bimetallic sheet [J]. Materials and Design, 2014, 64(9): 462-476.

[52] XIA H B, WANG S G, BEN H F. Microstructure and mechanical properties of Ti/Al explosive cladding [J]. Materials & Design, 2014, 56(4):1014-1019.

欢迎到当地邮政局(所)订阅 2022 年《铸造技术》杂志

国内邮发代号：52–64　国外发行号：M855　国内定价：25 元/本　海外定价：25 美元/本

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net