



热浸 Al 对 Al-Si/38CrMo 复合界面 固-液成型组织与力学性能的影响

毛红奎¹, 郭冰鑫¹, 樊宗义¹, 徐 宏¹, 侯富敏¹, 曹 鑫¹,
赵强胜², 侯建兵³, 刘士渊², 王 宇¹

1. 中北大学 材料科学与工程学院, 太原 030051;
2. 山西中兵铸造有限责任公司, 大同 037006;
3. 山西柴油机工业有限责任公司, 大同 037006)

摘 要: 以 38CrMo 合金钢和 Al-Si-Cu-Mg 高强铸造铝合金为原料进行固-液复层铸造。在 720 °C 下进行了 5~20 min 不同时间热浸镀纯 Al、Al-Si 合金实验, 制备出界面冶金结合良好的钢/铝复层材料。研究热浸镀时间、热浸镀成分对钢/铝界面显微组织和力学性能的影响。结果表明: 热浸镀纯 Al 时, 界面金属间化合物为 Fe_2Al_5 和 FeAl_3 ; 热浸镀 Al-Si 合金时, 界面金属间化合物为 Fe_2Al_5 和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 。热浸镀纯 Al、Al-Si 合金界面显微硬度最高分别为 535.2 HV 和 580.6 HV, 剪切强度最大分别为 28.4 MPa 和 39.4 MPa。热浸镀时间相同时, 热浸镀纯 Al 形成的金属间化合物层厚度大于热浸镀 Al-Si 合金形成的金属间化合物层厚度, 主要原因是 Si 元素的存在降低了 Fe、Al 原子的扩散系数, 阻碍了 Fe、Al 原子之间的扩散, 使金属间化合物层的生长受到抑制。

关键词: 钢; 铝; 热浸镀; 界面结合; 微观结构; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2022)-02-0485-12

中图分类号: TB331; TG292

文献标志码: A

引文格式: 毛红奎, 郭冰鑫, 樊宗义, 等. 热浸 Al 对 Al-Si/38CrMo 复合界面固-液成型组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 485-496. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-40109

MAO Hong-kui, GUO Bing-xin, FAN Zong-yi, et al. Effect of hot-dip Al on microstructure and mechanical properties of Al-Si/38CrMo composite interface during solid-liquid forming[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 485-496. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-40109

铝合金的密度低、耐腐蚀性好、铸造性能良好、比强度高^[1], 被广泛应用在汽车工业中。目前, 汽车工业生产中用到的铝合金通常是铸造铝合金, 主要应用在汽车发动机缸体、缸盖、发动机托架、发动机罩、车轮等部位^[2]。但是, 铝合金的强度低、耐磨性差, 在高速转动或高温高压等环境下长时间工作后, 会发生应力开裂的现象, 使铝合金的应用受到限制^[3]。钢具有强度高、成形性能良好、耐磨性好等特点, 能够承受高载荷、高压等复杂工作环

境^[4-5]。在实际生产中, 为了满足发动机轻量化的要求, 提高发动机缸体、活塞等结构的使用寿命^[6], 通常使用钢/铝复层材料。钢/铝复层材料既具备钢的强度高、耐磨性好等力学性能, 又具备铝合金密度低、耐腐蚀性好的特点, 在汽车工业生产中被广泛应用^[7]。目前, 钢/铝复层材料主要应用在汽车车体、变速箱、活塞、发动机缸体等结构中^[8]。

固-液复合^[9]制备复层材料时, 对材料的要求低, 制备工艺简单、成本低, 是制备复层材料最常

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51701185); 山西省重点研发计划国际科技合作项目(201903D421080); 国防科工局稳定支持经费专项-兵器五五所开放创新项目(JB11-12); 山西省面上青年基金资助项目(201801D221148); 安徽省重点研究与开发计划项目(202004a05020070)

收稿日期: 2020-12-24; **修订日期:** 2021-08-19

通信作者: 王 宇, 副教授, 博士; 电话: 15035198712; E-mail: wangyu@nuc.edu.cn

用的方法。然而,钢、铝之间的热物理性质差异较大^[10],在浇注过程中铝液凝固速度较快,同时钢、铝易被氧化^[11],表面形成致密的氧化膜会阻碍 Fe、Al 原子之间的扩散,使钢、铝之间结合效果差。目前主要通过合金化以及热浸镀的方法提升钢、铝复合界面的结合效果^[12]。

目前,国内外许多学者对钢/铝固-液复合成型已经开展了大量的研究。DANGI 等^[13]在纯 Fe 中分别加入 Si、Mn、Ni 元素,将纯 Fe、Fe-X 二元合金(X 为 Si、Mn、Ni)浸入熔融的 AA6061 中,研究不同元素对铝/铁复合界面反应层组织以及生长动力学的影响,发现 Si、Mn、Ni 均降低了金属间化合物层的生长, Si 对金属间化合物的生长动力学影响最大。RAMADAM 等^[14]采用复合铸造工艺,研究了纯 Sn、Sn-3Cu 合金和 Sn-7.5Sb-3Cu 合金三种不同材料对铸造铝锡合金/钢复合材料界面组织和剪切强度的影响。结果表明,采用 Sn-7.5Sb-3Cu 合金镀锡制备的双金属抗剪切强度比采用纯 Sn 镀锡制备的双金属抗剪切强度提高了 59%,这是由于界面结构的改善和氧化锡含量的降低。GUO 等^[15]提出了一种新型复合铸造方法,包括铸铁表面处理、热浸镀 Zn-0.2%Bi(质量分数),获得的 Al/Fe 双金属界面剪切强度高达 32 MPa,发现在锌熔液中添加 0.2%的 Bi 可以促进铸铁表层形成富锌区域,减少界面处 Al-Fe 相的形成。RAMADAM 等^[16]对钢管进行镀锌处理,采用低压铸造制备了铝/钢复合铸件,发现界面处冶金结合良好,反应层中形成了大量以 Al_{4.5}FeSi 为主的颗粒状金属间化合物。然后对复合铸件进行热处理,发现界面反应层厚度显著增加。

以往开展的研究主要是以铝合金与铁、碳钢的固-液热浸镀复合成型,采用铸造方法针对高强铸

造铝合金与合金钢之间的固-液复合问题尚未涉及。高强铸造铝合金强度高,在车、船动力复杂铸件成型领域应用广泛,38CrMo 合金钢具有良好的热强度及耐磨性,是动力系统用钢/铝复层结构的常用基体材料。由此,本研究针对高强铸造铝合金 Al-Si-Cu-Mg 与合金钢 38CrMo 的固-液复合成型,以合金钢、高强铸造铝合金为基体材料,分别利用同种高强铸造铝合金和纯 Al 做为热浸镀材料,对比化学成分、热浸镀时间对界面反应层组织、结合性能的影响。

1 实验

1.1 实验

采用 38CrMo 合金钢、Al-Si-Cu-Mg 高强铸造铝合金作为基体材料,其化学成分见表 1 和表 2。采用纯 Al、Al-Si-Cu-Mg 高强铸造铝合金作为热浸镀材料。

1.2 制备工艺

本实验采用砂型铸造,首先对钢基体表面进行清理,去除钢基体表面的油脂和铁锈,然后进行助镀处理,助镀处理可以在钢基体表面形成一层盐膜,防止钢基体二次氧化。接着将 Al-Si-Cu-Mg 合金置于石墨坩埚中,用电阻炉进行熔炼,当金属熔化后温度达到 720 ℃时,用六氯乙烷进行除气,精炼熔融金属,充分搅拌后进行扒渣。然后使用钢丝将钢基体悬挂起来在熔融的纯 Al、Al-Si 合金中进行不同时间的热浸镀实验,将经过热浸镀处理的钢基体迅速放入砂型内,用熔融的铝合金在 720 ℃浇注。复合铸造模具示意图如图 1(a)所示,钢/铝铸锭照片如图 1(b)所示。

表 1 38CrMo 合金钢化学成分

Table 1 Chemical compositions of 38CrMoAl (mass fraction, %)

C	Si	Mn	Cr	Mo	Al	Fe
0.35–0.42	0.2–0.45	0.3–0.6	18.0–19.0	0.15–0.25	0.7–1.1	Bal.

表 2 Al-Si-Cu-Mg 化学成分

Table 2 Chemical compositions of Al-Si-Cu-Mg (mass fraction, %)

Si	Cu	Mg	Mn	Ti	B	Zr	Al
6.0–8.0	1.3–2.0	0.2–0.4	0.15–0.25	0.05–0.15	0.02–0.05	0.05–0.1	Bal.

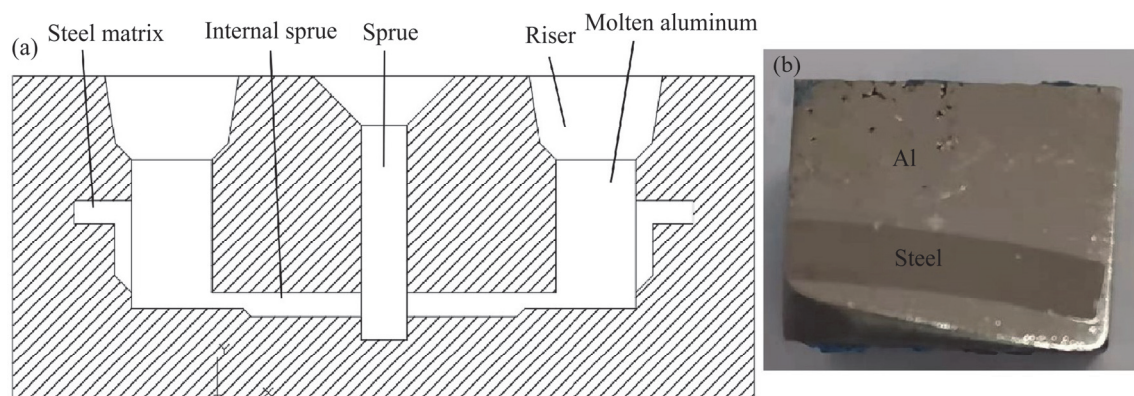


图 1 复合铸造模具示意图及钢/铝铸锭照片

Fig. 1 Schematic diagram of composite casting mold drawing and photo of steel/aluminum ingot: (a) Composite casting mold drawing; (b) Steel/aluminum ingot

1.3 显微组织表征

为了研究钢/铝复层材料界面微观结构, 用线切割机从制备好的铸锭上取样, 然后进行研磨、抛光、用凯勒试剂腐蚀制备金相试样。用金相显微镜和 SU5000 扫描电子显微镜(SEM)观察试样界面的金相组织、测量金属间化合物层的厚度。用能谱仪(EDS)分析界面处微观组织的元素分布。采用 XRD 分析试样界面处的相组成, 对界面进行物相定性标定。

1.4 力学性能

采用 HV-1000A 型维氏硬度计测试钢/铝界面以及基体的显微硬度, 分析反应层的硬度分布, 压力载荷为 1N, 保压 10 s。使用线切割机制备剪切实验所需的试样, 将试样置于剪切模具中, 用 Instron3382 电子拉伸机进行剪切性能测试。为了减少误差, 每个工艺下至少测试 3 个试样的剪切性能。

2 结果与讨论

2.1 钢/铝界面显微组织

图 2(a)和(b)所示分别为钢在纯 Al、Al-Si 合金中热浸镀相同时间后界面显微组织。从图 2 可以明显地观察到 3 个不同的区域, 从上往下分别是铝基体、金属间化合物层、钢基体。由图 2(a)可知, 钢热浸镀纯 Al 形成的金属间化合物由靠近钢基体的连续相层和靠近铝基体的锯齿状相层组成, 金属间化合物与钢基体相连一侧, 界面比较平整, 与铝

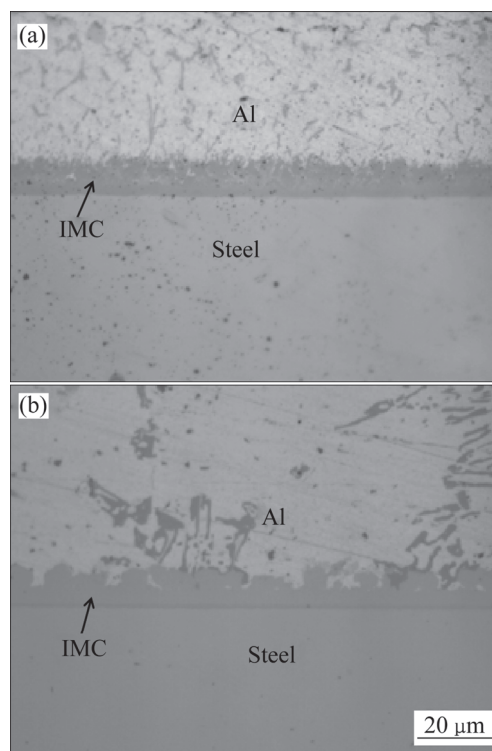


图 2 钢在纯 Al、Al-Si 合金中热浸镀后界面显微组织

Fig. 2 Interface microstructures of steel after hot-dip in pure aluminum and aluminum-silicon alloy: (a) Pure aluminum; (b) Aluminum-silicon alloy

基体相连一侧界面呈锯齿状。钢热浸镀 Al-Si 合金形成的金属间化合物由靠近钢基体的连续相层和靠近铝基体的颗粒状相层组成, 如图 2(b)所示。界面处产生锯齿状或颗粒状相层主要是由于连续相层阻碍了 Fe、Al 原子之间的扩散, 使得连续相层与铝基体相连一侧 Fe 原子含量减少, Al、Si 原子含量过多, 形成了锯齿状或颗粒状化合物相。如图

2 所示, 金属间化合物以 Fe_2Al_5 连续相层为主, Fe_2Al_5 属于单斜晶体结构, 沿 $\langle 001 \rangle$ c 轴生长^[17]。 Fe_2Al_5 相在 $\langle 001 \rangle$ 方向上优先生长是由于 $\langle 001 \rangle$ c 轴上存在 30% 的空位^[18], 为原子的扩散提供了途径。

2.2 热浸镀纯 Al 的钢/铝界面微观组织

图 3 所示为钢在纯 Al 中热浸镀 15 min 后界面微观组织。图 3(a) 中铝合金区域存在一条宽度为 15

μm 的分界线, 将铝合金分为两部分, 上面为浇注的 Al-Si 合金, 下面为残留的纯 Al 浸镀介质。图 3(b) 和 3(d) 所示分别为铝/铝界面和钢/铝界面高倍微观组织, 图 3(a) 和 (d) 中黄色方框部位 EDS 元素面分布如图 3(c) 和 (e) 所示, Al 元素主要分布在铝合金基体和钢/铝界面反应层中, Si 元素主要分布在 Al-Si 合金与分界线的交界处, O 元素主要分布在分界线处, Fe、Cr 元素分布在钢基体与金属间化合物层中。为

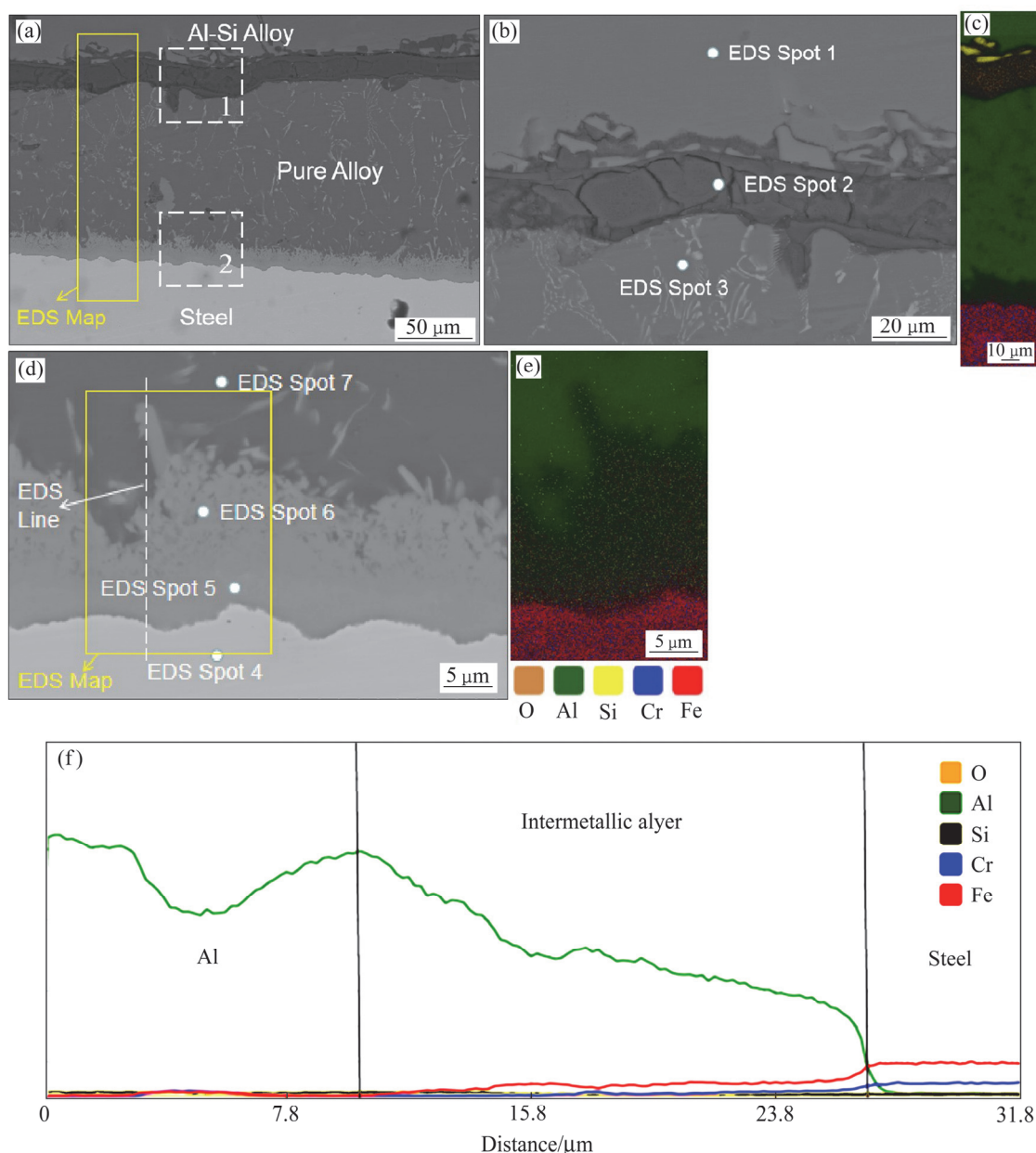


图 3 钢在纯 Al 中热浸镀界面、铝/铝界面的 SEM 像, 图 3(a) 中黄色方框部位元素面分布以及钢/铝界面高倍 SEM 像及图 3(c) 中黄色方框部位元素面分布, 图 3(c) 中虚线部位线扫描元素分布

Fig. 3 Interfacial SEM images of steel hot-dip in pure aluminum(a) and aluminum/aluminum interface(b), scanning map(c) of element distribution in Fig. 3(a) yellow box, high magnification SEM image of steel/aluminum interface(d), scanning map(e) of element distribution in Fig. 3(c) yellow box, line scanning(f) of dotted line in Fig. 3(c)

进一步研究界面反应层中成分分布,采用 EDS 对反应层中 Al、Fe、Cr、Si、O 元素进行线扫描元素分布分析,结果如图 3(f)所示。从左往右观察,Al 元素在铝合金基体中分布均匀,曲线变化平稳,在反应层中 Al 元素含量逐渐减少,在金属间化合物和钢基体界面处 Al 元素出现骤减现象;Fe、Cr 元素在金属间化合物中主要以固溶形式存在,在金属间化合物和钢基体交界处出现骤增现象,在钢基体中分布均匀,该分布符合元素扩散从高浓度向低浓度变化的基本规律。

为进一步定量分析,通过 EDS 对铝/铝界面和钢/铝界面金属间化合物层中 Al、Fe、Cr、Si、O 元素进行点扫描成分分析,点分析位置如图 3(b)和 3(d)所示。表 3 所示为各个点的元素含量(摩尔分数)。点 1 为热浸镀之后浇注的 Al-Si 合金。铝/铝界面(见点 2)处主要原子为 Al、O,分析该处为氧化铝,由于热浸镀时残留的铝液在钢基体表面凝固,并与空气接触发生氧化,浇注铝液时氧化层阻碍了铝-铝之间的结合,形成一条明显的分界线,破坏结合效果。因此,从工艺角度钢在热浸镀后应尽快完成浇注。点 3 处主要由 Al 原子构成,是残留的纯 Al 浸镀介质。点 4 处为钢基体,点 5 处 Al 与 Fe 摩尔比为 3.13:1,Al 与(Fe+Cr)摩尔比为 2.43:1,由于 Cr 的原子半径(128 pm)与 Fe 的原子半径(124 pm)相近,Cr 原子与 Fe 原子可在该层中形成等效置换,由此判断点 5 处为 Fe-Al 相图中的平衡相 Fe_2Al_5 ,Cr 原子以置换固溶方式存在其中^[19]。点 6 处 Al 与(Fe+Cr)摩尔比为 3.53:1,结合 Fe-Al 相图判断点 6 处为富铝的金属间化合物 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 相。点 7 处 Al 的含量为 98.39%,为热浸镀纯 Al。

表 3 钢热浸镀纯 Al 金属间化合物 EDS 点成分分析

Table 3 EDS point composition analysis of intermetallic compound of steel hot-dip in pure aluminum

Spot No.	Mole fraction/%					Composition phase
	Al	Fe	Cr	Si	O	
1	96.48			3.52		Al-Si Alloy
2	64.94			1.26	33.80	Al_2O_3
3	99.59			0.41		Pure Al dipping medium
4	2.89	77.57	19.54			Steel matrix
5	70.83	22.63	6.54			Fe_2Al_5
6	77.96	17.87	4.17			$\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$
7	98.39	1.40	0.21			Pure Al dipping medium

为进一步确定钢在纯 Al 中热浸镀后界面金属间化合物层的相组成,对金属间化合物层进行 XRD 分析,其结果如图 4 所示。由图 4 可看出,界面主要以 Fe 和 Al 的衍射峰为主,还有 Fe_2Al_5 相和 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 相,界面 XRD 物相分析和金属间化合物 EDS 成分分析结果符合。由此,从化学成分及晶体结构两方面判定钢/铝固-液复合过程中,Al、Fe 原子相互扩散在界面处会形成 Fe_2Al_5 、 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 两种金属间化合物^[20]。但是, $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 和 Fe_2Al_5 都为单斜晶体结构的脆性相^[21],其滑移系较少,过快的生长会导致钢/铝界面结合强度低的问题。

2.3 热浸镀 Al-Si 合金的钢/铝界面微观组织

图 5 所示为钢在 Al-Si 合金中热浸镀 15 min 后界面微观组织。图 5(a)中铝合金区域存在一条宽度

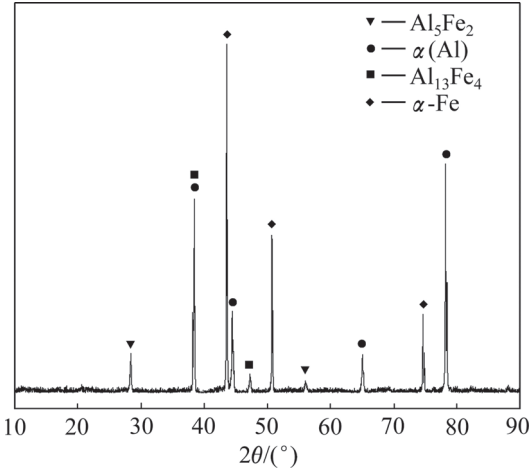


图 4 钢热浸镀纯 Al 金属间化合物的 XRD 谱
Fig. 4 XRD pattern peaks of intermetallic compound of steel hot-dip in pure aluminum

为 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的分界线, 将铝合金分为两部分, 上面为浇注的 Al-Si 合金, 下面为残留的 Al-Si 合金浸镀介质。图 5(b)和(c)所示分别为铝/铝界面和钢/铝界面的高倍微观组织, 如图 5(c)所示金属间相层分为连续相层和颗粒状相层两部分。图 5(c)中黄色方框部位的 EDS 元素面分布如图 5(d)所示, Al、Si 元素主要分布在 Al-Si 合金基体和金属间化合物层中, Fe、Cr 元素主要分布在钢基体和金属间化合物层中。为进一步研究界面反应层中的元素分布, 采用 EDS 对反应层中 Al、Fe、Cr、Si、O 元素进行线扫描元素分布分析, 其结果如图 5(e)所示。从左往右观察

发现, Al、Si 元素在铝基体与金属间化合物界面出现骤减现象, 在金属间化合物层中均匀减少; Fe、Cr 元素在金属间化合物层中均匀增加, 在钢基体和金属间化合物界面出现骤增现象, 该分布符合元素扩散从高浓度向低浓度变化的基本规律。

为进一步定量分析, 通过 EDS 对铝/铝界面和钢/铝界面金属间化合物层中 Al、Fe、Cr、Si、O 元素进行点扫描成分分析, 点分析位置如图 5(b)和(c)所示。表 4 所示为各个点的元素摩尔分数。点 1 处是热浸镀之后浇注的 Al-Si 合金基体。点 2 处主要原子为 Al、O, 分析该处为铝合金表面的初始氧化

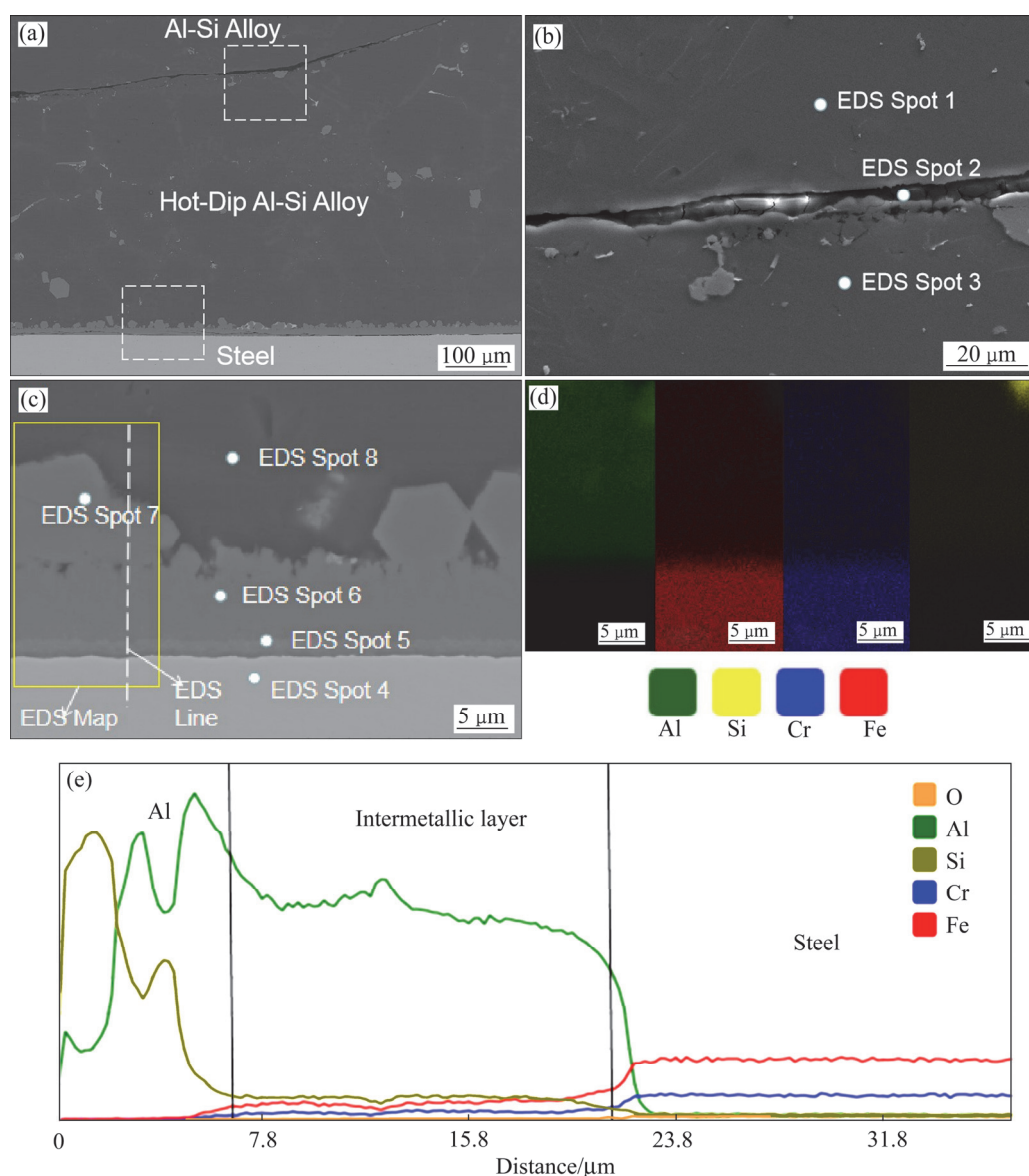


图 5 钢在 Al-Si 合金中热浸镀界面、铝/铝界面、钢/铝界面的 SEM 像以及图 5(c)中黄色方框部位元素面分布和图 5(c)中虚线部位线扫描元素分布

Fig. 5 Interfacial SEM images of steel hot-dip in aluminum-silicon alloy(a), aluminum/aluminum interface(b) and steel/aluminum interface(c) and scanning map(d) of element distribution in Fig. 5(c) yellow box, line scanning(e) of dotted line in Fig. 5(c)

表 4 钢热浸镀 Al-Si 合金界面成分分析

Table 4 Interface composition analysis of steel hot-dip in aluminum-silicon alloy shown in Fig. 5

Spot No.	Mole fraction/%					Composition phase
	Al	Fe	Cr	Si	O	
1	94.65			5.35		Al-Si Alloy
2	66.28			2.62	31.10	Al ₂ O ₃
3	91.36			8.64		Al-Si alloy dipping medium
4	7.62	70.19	19.51	2.68		Steel matrix
5	62.33	25.07	7.27	5.33		Fe ₂ Al ₅
6	74.18	13.72	3.28	8.82		Al ₈ Fe ₂ Si
7	75.69	11.76	1.44	11.11		Al ₅ FeSi
8	83.81	0.22	0.07	15.90		Al-Si alloy dipping medium

铝层。点 3 处为残留的 Al-Si 合金浸镀介质, 点 4 处为钢基体。点 5 处 Al 与 Fe 摩尔比为 2.49:1, 判断点 5 处为 Fe-Al 相图中的平衡相 Fe₂Al₅ 相。点 6 处 Al、Fe、Si 的摩尔比接近 8:2:1, 点 7 处 Al、Fe、Si 的摩尔比接近 5:1:1, 结合 Fe-Al-Si 相图以及文献 [22] 判断点 6 处为弥散分布的颗粒状 Al₈Fe₂Si 相, 点 7 处为块状 Al₅FeSi 相。点 8 处主要原子为 Al、Si, 该处为残留的 Al-Si 合金浸镀介质。

为进一步确定钢在 Al-Si 合金中热浸镀后界面金属间化合物层的相组成, 对金属间化合物层进行 XRD 分析, 结果如图 6 所示。从化学成分及晶体结构两方面判定, 钢在 Al-Si 合金中热浸镀进行钢/铝固-液复合过程中, Fe、Al 原子相互扩散在界面处会形成 Fe₂Al₅、Al₈Fe₂Si 和 Al₅FeSi 三种金属间化合物。

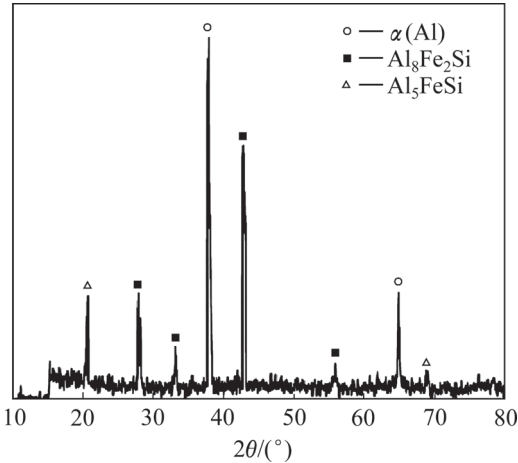


图 6 钢热浸镀铝硅合金金属间化合物的 XRD 谱

Fig. 6 XRD pattern of intermetallic compound of steel hot-dip in aluminum-silicon alloy

2.4 钢/铝界面金属间化合物生长动力学

根据金属间化合物生长动力学模型^[23]得出, 界面反应层厚度和反应时间之间的关系可以表示为:

$$\Delta X = kt^n \tag{1}$$

式中: ΔX 为界面反应层的厚度; t 为反应时间; k 为反应速率; n 为动力学指数。

根据经典动力学理论, 金属间化合物层的生长机制可由动力学指数 n 的数值进行判定。当 n 接近 1 时, 反应层的生长机制由界面反应控制; 当 n 接近 0.5 时, 反应层的生长机制由体扩散控制; 当 n 接近 0.25 时, 反应层的生长机制主要由晶界扩散控制。

对式(1)两边同时取自然对数, 得到式(2), 界面反应层厚度对数 $\ln \Delta X$ 与反应时间对数 $\ln t$ 的斜率为反应层动力学指数 n , 直线的截距为反应速率的对数 $\ln k$ 。

$$\ln \Delta X = n \ln t + \ln k \tag{2}$$

将钢在纯 Al、Al-Si 合金中热浸镀后界面金属间化合物层厚度和反应时间代入式(2)中, 对热浸镀不同合金的生长动力学曲线进行拟合, 得到如图 7 所示的关系曲线。对图中的数据进行线性回归得出直线的斜率, 该斜率即为金属间化合物层生长的动力学指数 n , 截距为反应速率 k 的对数。

表 5 所示为钢热浸镀纯 Al、Al-Si 合金金属间化合物层的生长动力学指数 n 和反应速率 k 。由表 5 可知, 钢在纯 Al 中热浸镀后反应层的厚度与反应时间的平方根呈线性关系, 界面反应层的动力学指数 n 接近 0.5, 反应层的生长由体扩散控制, Fe、Al 元素以置换的方式克服金属间化合物的点阵阻

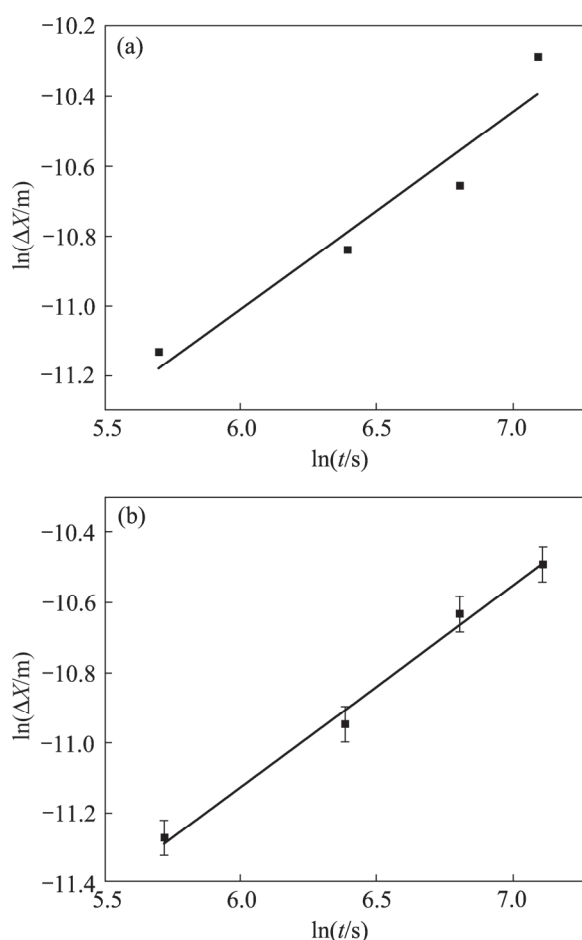


图 7 金属间化合物层厚度对数 $\ln \Delta X$ 与热浸镀时间对数 $\ln t$ 的关系图

Fig. 7 Relationship between logarithm of thickness of intermetallic compound layer $\ln \Delta X$ and logarithm of hot-dip time $\ln t$: (a) Hot-dip pure aluminum; (b) Hot-dip aluminum-silicon alloy

力进行扩散。钢热浸镀 Al-Si 合金得到的金属间化合物层的动力学指数 n 介于 0.5~1.0 之间, 反应层的生长由体扩散和界面反应共同控制, 属于混合生长动力学机制, 其中体扩散占主导地位。热浸镀 Al-Si 合金的扩散速率比热浸镀纯 Al 的扩散速率小, 从侧面再次印证了 Si 元素对反应层生长的抑制。

表 5 金属间化合物生长动力学指数 n 和反应速率 k

Table 5 Intermetallic compound growth kinetic index n and reaction rate k

Alloy	Growth kinetic index, n	Reaction rate, k
Hot dip pure aluminum	0.505	5.57×10^{-7}
Hot dip Al-Si alloy	0.613	4.63×10^{-7}

2.5 钢/铝界面显微硬度分布

钢在不同材料中热浸镀得到的金属间化合物的相组成、厚度差异较大, 因此界面力学性能也不尽相同。钢在纯 Al、Al-Si 合金中热浸镀 15min 得到金属间化合物层的显微硬度分布如图 8 所示。由图 8 可知, 钢/铝界面反应层的显微硬度高于钢基体和铝基体的显微硬度。钢(铝)基体与金属间化合物在界面处显微硬度值发生突变, 将导致界面处产生应力集中。反应层中 Fe_2Al_5 相属于单斜晶体结构, 滑移系数数量较少, 容易产生脆性断裂。由于 Si 元素的存在占据了 Fe_2Al_5 相层中的空位, 因此热浸镀 Al-Si 合金化合物层显微硬度大于热浸镀纯 Al 化合物层显微硬度。此外, 由于 Si 元素的存在在界面处形成 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相, $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相呈颗粒状弥散分布, 使得 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相到 Al-Si 合金基体的硬度值过渡有

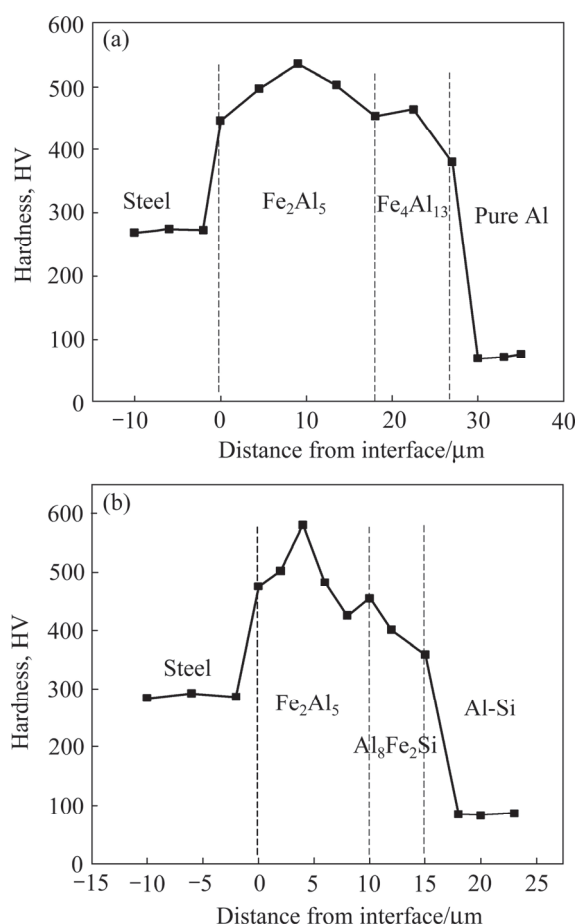


图 8 钢在纯 Al、Al-Si 合金中热浸镀得到的金属间化合物层显微硬度分布

Fig. 8 Microhardness distribution of intermetallic compound layer obtained by steel hot-dip in pure aluminum and aluminum-silicon alloy: (a) Hot-dip pure aluminum; (b) Hot-dip aluminum-silicon alloy

所平缓,缓解了金属间化合物/基体界面处的应力集中。

2.6 钢/铝界面剪切强度

一般情况下,剪切强度是界面结合效果的有效量度。剪切强度越高,界面承受载荷的能力越强,结合效果越好。图 9 所示为钢在纯铝、铝硅合金中热浸镀不同时间后界面剪切强度。由图 9 可知,钢在纯 Al、Al-Si 合金中热浸镀不同时间后,界面剪切强度先增大后减小,当热浸镀 15 min 时,剪切强度最大。因为热浸镀时间短,Fe、Al 原子之间的互扩散不充分,界面处存在氧化膜杂质缺陷,结合效果差;热浸镀时间超过 15 min,将导致界面反应层过厚,硬脆相 Fe_2Al_5 占主要部分,在剪切力的作用下,容易产生脆性断裂,降低了界面的结合强度。热浸镀时间相同时,热浸镀 Al-Si 合金界面剪切强度大于热浸镀纯 Al 的界面剪切强度,这是由于热浸镀纯 Al 形成的金属间化合物层厚度大,并且形成的“锯齿状” $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 相对界面产生割裂作用,降低界面的结合强度。从钢向铝过渡区域的分相分布可以看出,靠近合金钢侧首先生产了富铁的 Fe_2Al_5 相,随着 Fe、Al 元素的互扩散以及 Si 元素参与到 Al-Fe 反应中,在界面处逐次生成了富 Al 的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相和 Al_5FeSi 相。其中 Fe_2Al_5 相晶体结构为单斜其滑移系较少,相对于热浸镀纯 Al,热浸镀 Al-Si 合金时 Si 元素对 Fe_2Al_5 相的生长产生抑制作用导致生成的 Fe_2Al_5 相层厚度较薄,能够有效减小界面裂纹的产生及扩展。此外, $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相和 Al_5FeSi 相在界

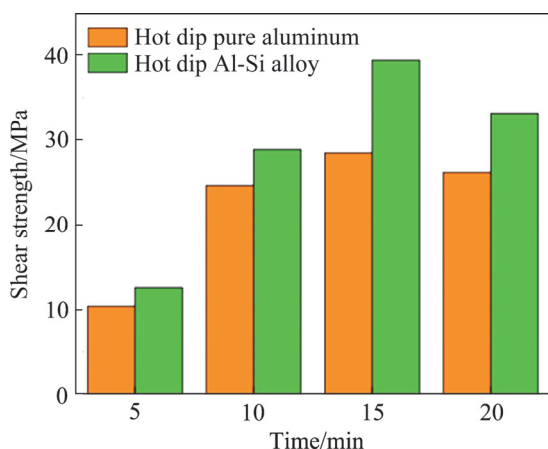


图 9 钢在纯铝、铝硅合金中热浸镀不同时间后界面剪切强度

Fig. 9 Interfacial shear strength of steel hot-dip in pure aluminum and aluminum-silicon alloy for different time

面铝基体侧呈弥散分布,能够有效提升铝基体强度和韧性,降低界面硬度突变,缓解应力集中,因此热浸镀 Al-Si 合金试样界面结合强度达到 39.4 MPa,表现出良好的剪切性能。

2.7 Si 对钢/铝界面金属间化合物层生长的影响

由菲克第二定律公式^[24](见式(3)),测定 Fe、Al 的扩散距离以及成分分布,得到 Fe、Al 的互扩散度,从而求出 Fe、Al 的互扩散系数:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

式中: x 为原子的扩散距离; t 为扩散时间; D 为扩散系数; c 为扩散浓度。

式(3)可用菲克第二定律的 Grube 方程解,得

$$\frac{c_s - c_A}{c_s - c_0} = \text{erf}\left(x/2\sqrt{D_A t}\right) \quad (4)$$

式中: erf 为误差函数; c_s 为表面浓度或 Matano 度; c_A 为 A 原子在某处的浓度; c_0 为扩散偶的初始浓度。

当热浸镀熔体为纯 Al 时,计算铁的扩散系数,由表 3 中 EDS 点扫描结果可得钢中铁的浓度 $c_s=0.7757$,纯铝中铁的浓度 $c_0=0$,代入式(4)中得:

$$c_{\text{Fe}} = 0.7757 - 0.7757 \text{erf}\left(x/2\sqrt{D_{\text{Fe}} t}\right) \quad (5)$$

计算铝的扩散系数,由表 3 中 EDS 点扫描结果可得纯铝中铝的浓度 $c_s=1$,钢中铝的浓度 $c_0=0.0289$,代入式(4)中得:

$$c_{\text{Al}} = 1 - 0.9711 \text{erf}\left(x/2\sqrt{D_{\text{Al}} t}\right) \quad (6)$$

式中: D_{Fe} 和 D_{Al} 分别为铁的扩散系数和铝的扩散系数。将钢在纯铝中热浸镀 15 min 后金属间化合物中 Fe、Al 原子的扩散距离和其在该点的浓度分别代入式(5)和(6)中,得到 Fe、Al 原子的扩散系数 D_{Fe} 和 D_{Al} ,结果如表 6 所示。

当热浸镀熔体为 Al-Si 合金时,计算铁的扩散系数,由表 3 中 EDS 点扫描结果可得钢中铁的浓度 $c_s=0.7757$,由表 4 中 EDS 点扫描结果可得 Al-Si 合金中铁的浓度 $c_0=0$,代入式(4)中得:

$$c_{\text{Fe}} = 0.7757 - 0.7757 \text{erf}\left(x/2\sqrt{D_{\text{Fe}} t}\right) \quad (7)$$

计算铝的扩散系数时,由表 4 中 EDS 点扫描结

果可得 Al-Si 合金中铝的浓度 $c_s=0.9465$, c_0 为钢中铝的浓度 $c_0=0.0289$, 代入式(4)得:

$$c_{Al} = 0.9465 - 0.9176 \operatorname{erf} \left(x / 2 \sqrt{D_{Al} t} \right) \quad (8)$$

将钢在 Al-Si 合金中热浸镀 15 min 后金属间化合物中 Fe、Al 原子的扩散距离和其在该点的浓度分别代入式(7)和(8)中, 得到 Fe、Al 原子的扩散系数 D_{Fe} 和 D_{Al} , 结果如表 6 所示。

表 6 热浸镀纯 Al、Al-Si 合金 15 min 时铁、铝的扩散系数

Table 6 Diffusion coefficient of Fe and Al during hot dip pure Al and Al-Si alloy for 15 min

Hot dip alloy	$D_{Fe}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$D_{Al}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
Pure aluminum	3.8×10^{-10}	3.4×10^{-9}
Al-Si alloy	1.1×10^{-10}	1.7×10^{-9}

由表 6 可知, 同一温度下, 铝的扩散系数比铁的扩散系数大一个数量级。热浸镀纯铝中 Fe、Al 原子的扩散系数比热浸镀 Al-Si 合金中 Fe、Al 原子的扩散系数大。分析得 Si 元素占据了 Fe_2Al_5 层中的空位, 降低了 $\langle 001 \rangle c$ 轴上的空位浓度, 阻断 Al、Fe 原子的迁移, 从而降低了 Al、Fe 原子的扩散系数。

3 结论

1) 钢在纯 Al、Al-Si 合金中热浸镀时, 反应层的厚度随热浸镀时间的增加而增加, 在热浸镀 15 分钟之后, 反应层厚度增加的比较缓慢。

2) 钢在纯 Al 中热浸镀不同时间后, 界面形成的金属间化合物为 Fe_2Al_5 连续相层和 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 锯齿状相层, Fe_2Al_5 控制着金属间化合物的生长。热浸镀纯 Al 界面显微硬度最高为 535.2 HV, 剪切强度最大为 28.4 MPa。

3) 钢在 Al-Si 合金中热浸镀不同时间后, 界面形成的金属间化合物为 Fe_2Al_5 连续相层和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 、 Al_5FeSi 颗粒状相层, 界面显微硬度最高为 580.6 HV, 剪切强度最大为 39.4 MPa。

4) 同一时间下, 热浸镀纯 Al 形成的金属间化合物层厚度大于热浸镀 Al-Si 合金形成的金属间化合物层厚度, 这是由于 Si 元素占据了 Fe_2Al_5 层中的

空位, 降低了 Fe、Al 原子的扩散系数, 阻碍了界面反应层的生长。

5) 研究表明, 钢热浸镀纯 Al、Al-Si 合金界面处反应层的生长主要受扩散控制。其中, 热浸镀纯 Al 界面反应层的生长由体扩散控制, 扩散速率 $k=5.57 \times 10^{-7}$; 热浸镀 Al-Si 合金形成的金属间化合物生长由体扩散和界面反应共同控制, 扩散速率 $k=4.63 \times 10^{-7}$ 。

REFERENCES

- [1] 齐忠原, 巫瑞智, 王国军, 等. 铝合金在船舶和海洋工程中的应用[J]. 轻合金加工技术, 2016, 44(1): 12-18.
QI Zhong-yuan, WU Rui-zhi, WANG Guo-jun, et al. Application of aluminum alloy in ship and ocean engineering[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2016, 44(1): 12-18.
- [2] 史东杰, 王连波, 刘对宾, 等. 汽车底盘轻量化材料和工艺[J]. 热加工工艺, 2016(3): 16-18.
SHI Dong-jie, WANG Lian-bo, LIU Dui-bin, et al. Lightweight materials and technology of automobile chassis[J]. Hot Working Technology, 2016(3): 16-18.
- [3] JIANG Wen-ming, FAN Zi-tian, DAI Yu-cheng, et al. Effect of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2014, 597: 237-244.
- [4] 管峰, 蒋文明, 樊自田, 等. 液-固体积比对消失模铸造 Al/Cu 双金属界面组织性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(2): 316-325.
GUAN Feng, JIANG Wen-ming, FAN Zi-tian, et al. Effects of melt-to-solid volume ratio on microstructures and mechanical properties of Al/Cu bimetal interface in lost foam casting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(2): 316-325.
- [5] OLOYEDE O, BIGG T D, COCHRANE R F, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of drop-tube processed, rapidly solidified grey cast iron[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 654: 143-150.
- [6] PAPIS K J M, HALLSTEDT B, LOFFLER J F, et al. Interface formation in aluminium-aluminium compound casting[J]. Acta Materialia, 2008, 56(13): 3036-3043.
- [7] 顾玉芬, 李杰, 石珏, 等. 铝钢异种金属电弧熔钎焊接接头的腐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4):

- 758–765.
- GU Yu-fen, LI Jie, SHI Yu, et al. Corrosion performance of aluminum/steel dissimilar metal arc fusion brazed joints[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 758–765.
- [8] TAYAL R K, KUMAR S, SINGH V, et al. Experimental investigation and optimization of process parameters for impact strength of compound cast bimetallic joints[J]. International Journal of Metal Casting, 2018, 12(3): 498–513.
- [9] SPRINGER H, KOSTKA A, DOS SANTONS J F, et al. Influence of intermetallic phases and Kirkendall-porosity on the mechanical properties of joints between steel and aluminium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(13/14): 4630–4642.
- [10] 陈鑫, 李龙, 周德敬. 铝(4A60)-钢(08Al)复合带材界面化合物形成及结合性能[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(5): 1176–1184.
- CHEN Xin, LI Long, ZHOU De-jing. Formation and bonding properties of interfacial compounds in aluminum(4a60)-Steel(08Al) composite strip[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 25(5): 1176–1184.
- [11] 董澎源, 李元东, 杨世杰, 等. 浇注温度对液-固轧制A356/6082复合板界面组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(5): 887–895.
- DONG Peng-yuan, LI Yuan-dong, YANG Shi-jie, et al. Effect of pouring temperature on interfacial microstructure and mechanical properties of A356/6082 bimetal by liquid-solid rolling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(5): 887–895.
- [12] SPRINGER H, SZCZEPANIAK A, RAABE D. On the role of zinc on the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between steel and aluminium alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 96: 203–211.
- [13] DANGI B, BROWN T W, KULKAMI K N. Effect of silicon, manganese and nickel present in iron on the intermetallic growth at iron-aluminum alloy interface[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 769: 777–787.
- [14] RAMADAM M, AYADI B, RAJHI W, et al. Influence of tinning material on interfacial microstructures and mechanical properties of $Al_{12}Sn_4Si_1Cu$ /carbon steel bimetallic castings for bearing applications[J]. Key Engineering Materials, 2020, 835: 108–114.
- [15] GUO Zhi-lin, LIU Min, BIAN Xiu-fang, et al. An Al-7Si alloy/cast iron bimetallic composite with super-high shear strength[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(3): 3126–3136.
- [16] BAKKE A O, ARNBERG L, LOLAND J O, et al. Formation and evolution of the interfacial structure in al/steel compound castings during solidification and heat treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 849.
- [17] TAKATA N, NISHIMOTO M, KOBAYASHI S, et al. Crystallography of Fe_2Al_5 phase at the interface between solid Fe and liquid Al[J]. Intermetallics, 2015, 67: 1–11.
- [18] CHENG Wei-jen, WANG Chaur-jeng. Growth of intermetallic layer in the aluminide mild steel during hot-dipping[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 204(6/7): 824–828.
- [19] KATTNER U R, BURTON B P. ASM Handbook Vol. 3: Alloy phase diagrams[M]. ASM International: THE Materials Information Company, 1992: 44–45.
- [20] 苗鹏, 李元东, 王慧, 等. A356浇覆温度对铝/钢复合板界面组织及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 728–738.
- MIAO Peng, LI Yuan-dong, WANG Hui, et al. Effect of A356 alloy covering temperature on microstructure and mechanical properties of Al/low-carbon steel clad plates[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 728–738.
- [21] SPRINGER H, KOSTKA A, PAYTON E J, et al. On the formation and growth of intermetallic phases during interdiffusion between low-carbon steel and aluminum alloys[J]. Acta Materialia, 2011, 59(4): 1586–1600.
- [22] AKDENIZ M V, MEKHARBOV A O, YILMAZ T. The role of Si addition on the interfacial interaction in Fe-Al diffusion layer[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994, 31(12): 1723–1728.
- [23] WAGNER C. Evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems[J]. Acta Metallurgica, 1969, 17(2): 99–107.
- [24] KIRKALDY J S. Diffusion in multicomponent metallic systems[J]. Canadian Journal of Physics, 2011, 35(4): 435–440.

Effect of hot-dip Al on microstructure and mechanical properties of Al-Si/38CrMo composite interface during solid-liquid forming

MAO Hong-kui¹, GUO Bing-xin¹, FAN Zong-yi¹, XU Hong¹, HOU Fu-min¹, CAO Xin¹,
ZHAO Qiang-sheng², HOU Jian-bing³, LIU Shi-yuan², WANG Yu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Shanxi Zhongbing Foundry Co., Ltd., Datong 037006, China;

3. Shanxi Diesel Engine Industry Co., Ltd., Datong 037006, China)

Abstract: 38CrMo alloy steel and Al-Si-Cu-Mg high strength casting aluminum alloy were used as raw materials for solid-liquid composite casting. The experiments of hot-dip plating pure Al and Al-Si alloy at 720 °C for 5–20 min were carried out, and the steel/aluminum composite with good interface metallurgical bonding was prepared. The effects of hot-dip time and hot-dip composition on the microstructure and mechanical properties of steel/aluminum interface were studied. The results show that the interfacial intermetallic compounds are Fe₂Al₅ and FeAl₃ during hot-dip pure aluminum; and the interfacial intermetallic compounds are Fe₂Al₅ and Al₈Fe₂Si during hot-dip Al-Si alloy. The thickness of intermetallic compound layer increases with the increase of hot-dip time. The maximum interfacial microhardness of hot-dip pure aluminum and Al-Si alloy are 535.2 HV and 580.6 HV respectively, and the maximum shear strength are 28.4 MPa and 39.4 MPa, respectively. At the same hot-dip time, the thickness of intermetallic compound layer formed by hot-dip pure Al is larger than that formed by hot-dip Al-Si alloy, mainly because the existence of Si element reduces the diffusion coefficient of Fe and Al atoms, hinders the diffusion between Fe and Al atoms, and inhibits the growth of intermetallic compound layer.

Key words: steel; aluminum; hot-dip; interface bonding; microstructure; mechanical property

Foundation item: Project(51701185) supported by the National Nature Science Foundation of China; Project (201903D421080) supported by the International Science and Technology Cooperation of Key Research and Development Plan of Shanxi Province, China; Project(JB11-12) supported by the Special Fund for Stability Support of State Administration of Science Technology and Industry for National Defense-Open Innovation Program of the Fifth Institute of Ordnance; Project(201801D221148) supported by the Natural Science Foundation for Young Scientists of Shanxi Province, China; Project(202004a05020070) supported by the Key Research and Development Program of Anhui Province, China

Received date: 2020-12-24; **Accepted date:** 2021-08-19

Corresponding author: WANG Yu; Tel: +86-15035198712; E-mail: wangyu@nuc.edu.cn

(编辑 龙怀中)