

[文章编号] 1004- 0609(2001)S1- 0134- 05

ZAS35 锌合金/ 碳钢层状复合材料的制备^①

耿浩然, 张海林, 崔红卫, 张妍宁, 田宪法

(山东大学 教育部材料液态结构及其遗传性重点实验室, 济南 250061)

[摘 要] 研究了经熔剂法预处理的碳钢热浸镀 ZAS35 锌合金工艺、ZAS35 锌合金/ 碳钢双金属制作工艺及双金属界面特性。试验表明, 采用 700 ℃及 10 min 热浸镀法, 铸型预热至 500 ℃, ZAS35 合金液浇注温度为 700 ℃的工艺能获得结合良好的 ZAS35 锌合金/ 碳钢双金属复合材料。微观结构分析表明, 双金属结合界面处存在着 Fe, Al 和 Zn 元素的相互扩散, 且形成了 Fe₃Al 和 FeZn₇ 等相。ZAS35 和碳钢的结合面属冶金结合。

[关键词] 锌铝合金; 热浸镀; 双金属; 界面特性

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

高铝锌基合金具有优良的力学性能、摩擦磨损性能且原材料价格较便宜, 用于一定工况条件下是锡青铜的理想替代材料, 近年来有了很大发展。ZAS35 合金是我们研制的一种性能优良的新型 Zr-Al 合金材料^[1, 2]。但是, 高铝锌合金由于凝固区间较宽, 在凝固速度较慢的条件下易出现成分偏析, 并产生缩松、底部缩孔等缺陷^[3~ 5]。采用冷铁的铸造工艺是解决底缩缺陷的有效方法之一^[4~ 7]。

金属层状复合材料近年来受到世界各国的普遍重视^[8, 9]。为了进一步降低生产成本, 减少 ZAS35 合金材料的用量, 以廉价的碳钢为基体替代部分 ZAS35 合金制造双金属复合材料是一种新的、有效的方法, 同时碳钢优良的力学性能可有效地提高 ZAS35 合金的承载能力。传统制造双金属复合材料的方法有铸造法和机械结合法, 该类方法存在着不同材料相互间的结合强度不足、性能稳定性较差以及加工复杂等缺点。本文以碳钢为钢背, 研究了先用热浸镀工艺在钢背上制成 ZAS35 合金过渡层, 再浇注 ZAS35 合金的层状复合材料制作新工艺。该钢背材料还可以起到冷铁的激冷作用, 有效地解决了 Zr-Al 合金的底部收缩缺陷。

1 材料及试验方法

试验用双金属的钢背采用 45 号钢板制成, 锌铝合金为 ZAS35 合金, 其化学成分如表 1 所示。

由于碳钢表面有金属腐蚀产物、油泥和灰尘等污物, 它们严重阻碍了镀层合金与基体金属的良好

表 1 ZAS35 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of ZAS35 alloy

Element	Al	Cu	Mg	Zn+ Sb
Mass fraction/ %	35	2. 2	0. 04	Bal.

结合, 所以在制备双金属之前, 碳钢试样需要进行预处理, 其工艺过程如下:

机械除锈 → 碱洗除油 (7% 的 NaOH 溶液, 50 ℃处理 10 min) → 热水冲洗 (70 ℃) → 酸洗 (20% H₂SO₄, 50 ℃, 10 min) → 热水冲洗 (70 ℃) → 稀盐酸处理 (1% HCl, 5 min) → 熔剂处理 (700 g/L ZnCl₂ + 70 g/L NH₄Cl, 60 ℃, 10 min) → 烘干 (200 ℃, 10 min)。

处理后的碳钢表面涂挂上一层熔剂, 其作用是防止酸洗后的预镀件在空气中被氧化而产生新的氧化皮, 以提高镀层对基体材料的附着力, 降低熔融 ZAS35 合金液的表面张力, 促使钢背表面能为熔融 ZAS35 合金液所润湿。

所研究的双金属复合材料的制作工艺流程为: 钢背预处理 (熔剂法) → 热浸镀 ZAS35 合金 → 预热放置钢背的铸型 → 浇注 ZAS35 合金 → 双金属材料的表面清理。本试验中的热浸镀试样尺寸为 90 mm × 60 mm × 10 mm; 浸镀试验温度分别为 650 ℃, 700 ℃, 750 ℃; 浸镀试验时间分别为 5 min, 10 min, 15 min。在已有镀层钢板上浇注双金属材料时, 所采用的铸型预热试验温度为 400 ℃, 500 ℃, 600 ℃和 700 ℃, 浇注温度为 700 ℃, ZAS35 合金层厚度为 20 mm。

① [收稿日期] 2000- 08- 04; [修订日期] 2000- 11- 20

[作者简介] 耿浩然 (1955-), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

用 XJG-40 型光学金相显微镜观察 ZAS35 合金/碳钢双金属界面结构, 用 JXA-840 型扫描电镜对双金属界面处的成分分布进行了面扫描, 用 D/max-rc 型 X 射线衍射仪测定结合层的相组成。采用三点受力法测定界面的结合强度。强度试验的试样尺寸及受力示意图见图 1, 用 WE-10T 型万能试验机对试样加压, 直到出现第一个裂纹, 记下此时的压力 Q , 并按下式计算出结合界面的剪切应力 τ :

$$\tau = \frac{Q}{2I_8}(h^3/4 - y^2) \quad (1)$$

$$I_8 = bh^3/12 \quad (2)$$

式中 Q 为试样所受压力, I_8 为界面对中性轴的惯性矩, h 为试样总厚度, y 为结合面对中性轴的距离。

$$y = h/2 - h' \quad (3)$$

式中 h' 为试样碳钢的厚度。

2 试验结果及分析

2.1 热镀试样的 ZAS35/碳钢界面形貌分析

为了使 ZAS35 合金同碳钢达到冶金结合, 采用了首先在碳钢表面浸镀一层 ZAS35 合金, 然后再浇注上 ZAS35 合金的生产工艺, 从而制成层状双金属复合材料。该工艺的重要环节之一是浸镀工艺。试验表明, 该工艺中, 浸镀温度和时间参数为主要影响因素。

图 2 是浸镀温度为 700 °C, 浸镀时间分别为 5 min, 10 min 和 15 min 的试样界面形貌。从图 2(a) 可以看出, 在浸镀 5 min 时, 界面处的晶粒比较细小; 浸镀 10 min 时(图 2(b)), 界面处的晶粒有粗化的趋势; 浸镀 15 min 时, 如图 2(c) 所示, 界面处的晶粒变得比较粗大。

为了考察碳钢和 ZAS35 合金双金属界面的结合情况, 对浸镀时间为 10 min 及浸镀温度为 700 °C 的试样界面处 Fe 及 Zn 元素的分布进行了扫描电镜

分析, 结果见图 3。由图 3(a) 可见, Zn 元素较均匀地分布在 ZAS35 合金中; Fe 元素在界面上 ZAS35 合金侧有一定的含量, 且在界面处分布较密。当浸镀温度较高时, Fe 在 ZAS35 合金侧呈带状现象, 且随浸镀温度的提高, 这种现象越明显, 如图 3(b) 所示。试验结果表明, ZAS35 合金/碳钢界面处, Zn 和 Fe 元素逐渐过渡, 形成了一定厚度的扩散层, 表明界面为冶金结合。

图 4 是浸镀温度为 700 °C, 浸镀时间为 10 min 和 15 min 的试样界面 X 射线衍射曲线。由图 4(a) 可以看出, ZAS35/碳钢双金属界面的相组成主要有 Fe_3Al , Zn, Al 和 $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$ 等相。这表明 Al 元素在界面处产生扩散, 既和 Zn 元素形成 Al-Zn 固溶体, 同时还与 Fe 元素生成 Fe_3Al 相, 表明双金属间的界面是冶金结合。由图 4(b) 可以看出, 双金属界面的相组成主要是 Fe_3Al , FeZn_4 , FeZn_7 和 Al_5Fe_2 相。这表明, 随着浸镀时间的延长, Fe_3Al 相与 Al 元素反应生成富 Al 的 Al_5Fe_2 相, 同时 Fe 元素还与 Zn 元素生成 FeZn_4 和 FeZn_7 相。由于 FeZn_4 , FeZn_7 和 Al_5Fe_2 相都是硬而脆的相, 因而这些相含量较高时会降低界面处的结合强度。

2.2 ZAS35 锌合金/碳钢界面结合强度

在具有过渡层钢板上浇注 ZAS35 合金, 当浇注温度为 700 °C 时, 铸型预热温度对双金属界面剪切强度的影响如图 5 所示。可见, 当铸型预热温度为 500 °C 时, 双金属界面的剪切强度最大。

3 讨论

3.1 热浸镀时间对双金属界面处晶粒度及结合强度的影响

当 Zn-Al-Mg 合金中的铁含量在 1.5% 时, FeAl_3 相能细化初生富铝枝晶, 并能使晶界上的共晶体明显细化。由于 FeAl_3 在所有铁铝化合物中的

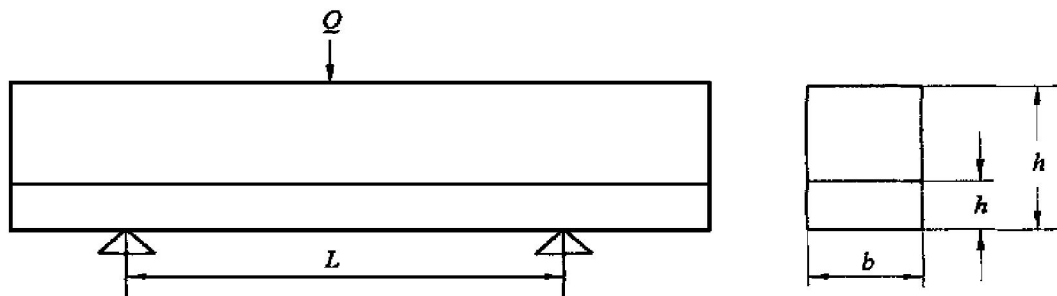


图 1 受压试样尺寸及受力示意图

Fig. 1 Sketch of stress states and dimension of pressing samples

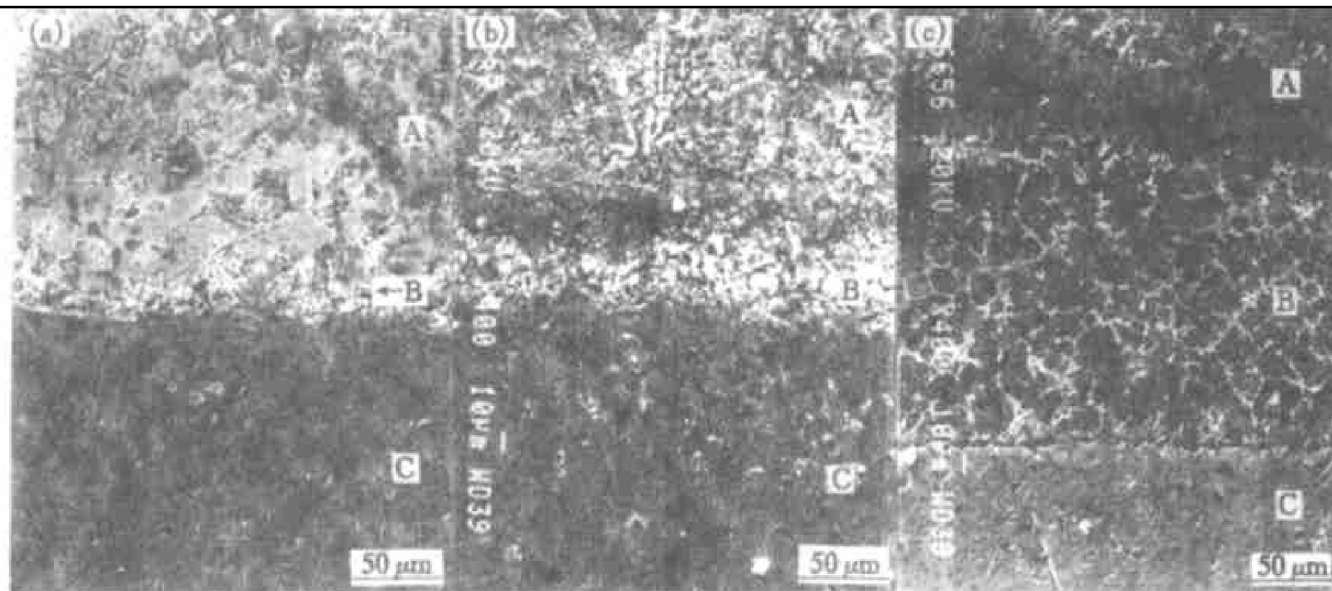


图 2 浸镀温度为 700 °C 时不同浸镀时间的双金属试样界面形貌

Fig. 2 Morphologies of interface of bimetal samples dip-coated at 700 °C for different dip coating time ((a) 5 min; (b) 10 min; (c) 15 min)

(A) —ZAS35; (B) —Layer of Fe-Al-Zn alloy; (C) —Steel matrix

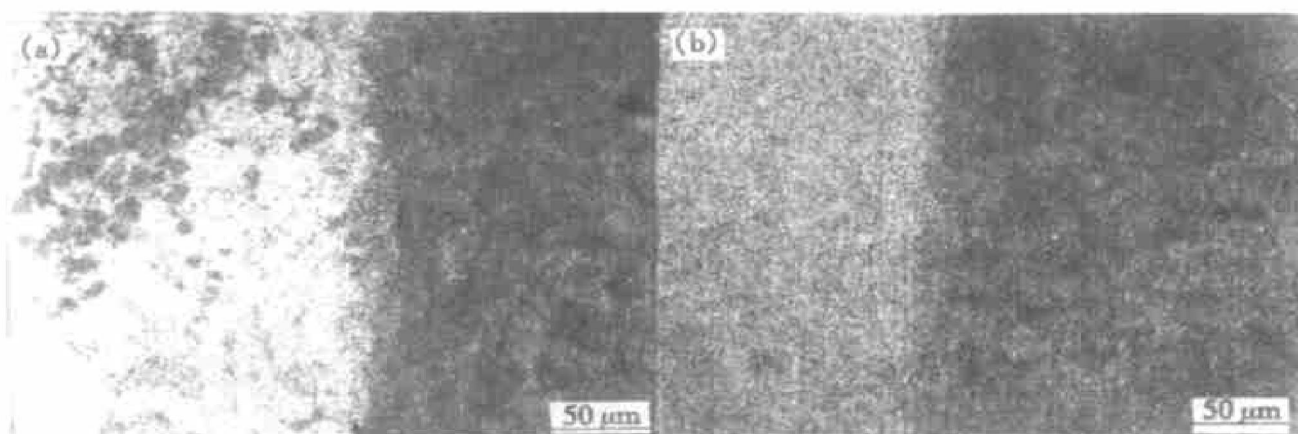


图 3 不同浸镀温度试样的 Fe, Zn 元素面扫描结果

Fig. 3 Scanning results of Fe and Zn elements of sample surface as a function of hot dip coating temperature

(a) —Distribution of element Zn at 700 °C; (b) —Distribution of element Fe at 700 °C

生成热最低, 故 Fe 与 Al 首先形成的化合物是 FeAl_3 ^[10]。当浸镀时间为 5 min 时, 铁、铝元素之间的相互扩散进行得不充分, 因而生成的其它金属间化合物较少, 起主要作用的是 FeAl_3 相, 所以此时的双金属界面处晶粒比较细小, 如图 2(a) 所示。但 FeAl_3 相的热力学稳定性低, 所以双金属界面处性能不稳定。当浸镀时间为 10 min 时, 铁、铝元素之间的相互扩散进行得比较充分, 生成热力学稳定性高的 Al_5Fe_2 和 Fe_3Al 等硬而脆的金属间化合物。这些化合物呈网状析出, 双金属界面处的晶粒比较粗大, 如图 2(b) 所示; 但此时的界面结合属冶金结合, ZAS35 合金与碳钢的结合较好。当浸镀时间为

15 min 时, 双金属界面处生成了大量的 Al_5Fe_2 和 Fe_3Al 等硬而脆的金属间化合物, 同时 Fe 元素还与 Zn 元素生成了晶粒比较粗大的 FeZn_4 和 FeZn_7 等金属间化合物(见图 2(c) 和图 4), 由于它们都是硬而脆的相, 因而会降低双金属界面处的结合强度(见图 5)。浸镀时间为 10 min 时也有 Fe-Zn 化合物的形成, 但较少且细小, 故对双金属界面处的结合强度影响不大。

3.2 浸镀温度对元素分布的影响

美国科学家鲍林(Pauling)指出, 元素的原子吸引成键原子的相对能力可以用该元素的相对电

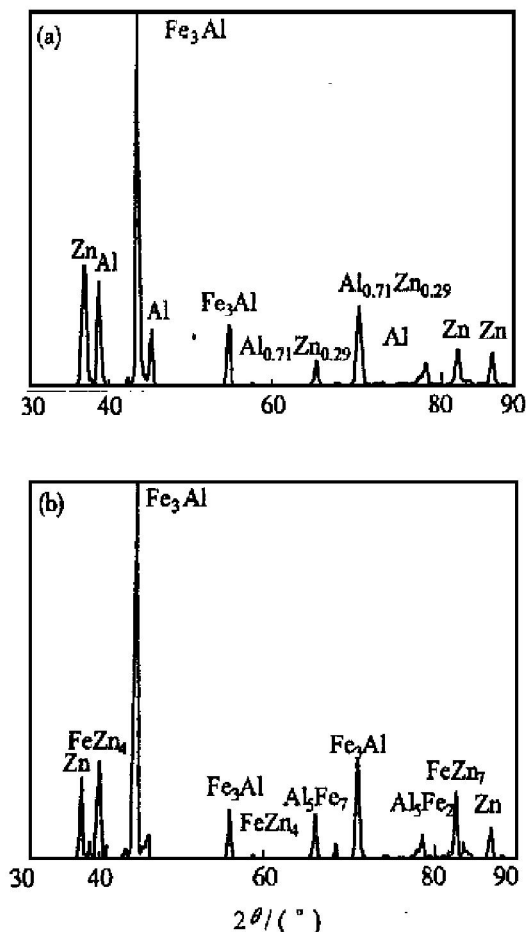


图4 浸镀试样界面X射线衍射结果

Fig. 4 X-ray diffraction analysis results of interface of hot dip coating samples
(a) $-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 min; (b) $-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 min

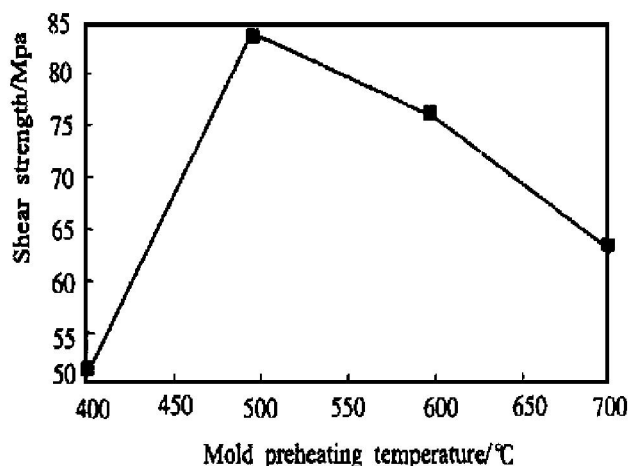


图5 铸型预热温度与双金属界面剪切强度的关系

Fig. 5 Relation between mold preheating temperature and shear strength of bimetal interface

负性来表示, 简称电负性(X)。原子吸引成键原子的能力越强, 其电负性就越大; 反之, 其电负性就越小。可知 $X_{\text{Fe}} = 1.8$, $X_{\text{Zn}} = 1.6$, $X_{\text{Al}} = 1.5$; 据此, Fe 与 Al 的成键能力要比 Fe 与 Zn 的成键能力大。另外, 在 Zn-Al 系合金中, 锌密度为 7.12 g/cm^3 , 而

铝密度为 2.69 g/cm^3 , 两者相差甚远, 液态下静置时, 由于重力作用, 将产生比重偏析, 即上部液体含铝量较多而下部含铝量较少。保持液态时间越长, 则上下液体的成分差异越大, 即比重偏析越严重^[5]。浸镀温度越高, ZAS35 合金保持液态的时间越长, 比重偏析就越严重, 从而 ZAS35 合金液中上部含铝量较多而下部含铝量较少。当 ZAS35 合金液温度高时, 由于铁和铝成键的能力大, Al 元素在能量起伏和成分起伏的驱动下由含铝量较多的部位向含铝量较少的部位扩散, 并与 Fe 元素反应生成金属间化合物, 同时, Fe 与 Zn 也形成化合物(见图4); 随着时间的延长, Al 和 Zn 元素会继续向钢基体内部扩散, 并与 Fe 元素发生反应, 这就造成了 ZAS35 合金侧的带状现象, 其厚度大约为 0.3 mm , 并且 ZAS35 合金液的温度越高, Fe 元素的这种带状分布现象越明显, 过渡层厚度越大。

3.3 铸型预热温度对双金属界面结合强度的影响

试验用的钢背可以起到冷铁的作用。当铸型预热温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 在很短的时间内, 同钢背表面接触的合金液因过冷而快速凝固, 生成了细小的粒状等轴晶, 铁、铝、锌元素之间的相互扩散进行得不充分, 元素间生成的化合物较少, 结合强度较低。当铸型预热温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, ZAS35 锌合金液正处于液、固共存状态, 钢背的激冷作用有所降低, 铁、铝、锌元素之间的相互扩散进行的比较充分, 生成了较多的 Fe_3Al 等金属间化合物, 且此时冷却凝固的 ZAS35 锌合金的组织均匀细密, 所以双金属界面处达到了结合强度较高的冶金结合。当铸型预热温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 钢背的激冷作用基本消失, 双金属界面处生成了过多的金属间化合物, 由于这些金属间化合物大多是硬而脆且粗大的相, 所以大大降低了界面的结合强度。这些皆与前面的结果和分析一致。

4 结论

1) 采用浸镀温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 浸镀时间为 10 min, 铸型预热温度为 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和浇注温度为 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的工艺参数能得到结合力较好的双金属界面。

2) Zn 元素均匀分布在 ZAS35 合金中, 当浸镀温度为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, Fe 元素在 ZAS35 合金侧有带状分布现象。

3) ZAS35 合金/碳钢双金属界面处存在着 Fe,

Al和Zn元素的扩散,形成了 Fe_3Al 和 FeZn_7 等化合物相。ZAS35合金与碳钢属冶金结合。

4) 双金属界面处ZAS35合金晶粒随浸镀时间的延长和铸型预热温度的提高而粗化。

[REFERENCES]

- [1] GENG Hao-ran(耿浩然), MA Jia-ji(马家骥), JIA Jun(贾 均). ZAS35合金高强韧锌基耐磨合金的研究[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 1999, (Suppl.): 64– 66.
- [2] GENG Hao-ran(耿浩然), ZHOU Xiang-lin(周香林), MA Jia-ji(马家骥). Zn-Al合金的熔体结构特征及Cu和Fe的影响[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1998, 8(2): 239– 244.
- [3] ZHANG Wei(张 伟). 国内外高铝锌合金的研究现状和发展[J]. Foundry Technology (铸造技术), 1993, (2): 36– 39.
- [4] Barnhurst R J, Gervais E. Gravity casting of Zn-Al alloys solidifying behavior of ZA-8, ZA-12, ZA-27 [J]. AFS Trans, 1983, (72): 569– 583.
- [5] DUANMU Guang-ming(端木光明). 铸造锌铝合金底缩现象探讨[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys (特种铸造及有色合金), 1999, (6): 40– 42.
- [6] Sahoo M. Foundry characteristics of sand Zn-Al alloys [J]. AFS Trans, 1984(92): 861– 870.
- [7] Sahoo M. Control of underside shrinkage in Zn-Al foundry alloys by the addition of trace elements [J]. AFS Trans, 1985(74): 475– 480.
- [8] YU Jiu-ming(于九明), XIAO Yun-zhen(孝云祯), WANG Qun-jiao(王群骄), et al. 金属层状复合技术及其新进展[J]. Chinese Journal of Materials Research (材料研究学报), 2000, 14(1): 12– 16.
- [9] SHAO Bei-ling, LIU An-sheng, WANG Xiao-hua, et al. Microstructure of interface between HVOF sprayed WC-Co coating and spring steel substrate [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(4): 76– 81.
- [10] XIA Yuan(夏 原), YAO Mei(姚 枚), LI Tie-fan(李铁藩). 热浸铝镀层的微观结构及形成机理[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报), 1997, 7(4): 154– 158.

Preparation of bimetal composite of ZAS35 zinc alloy/ carbon steel

GENG Hao-ran, ZHANG Ha-lin, CUI Hong-wei, ZHANG Yan-ning, TIAN Xian-fa
(The Key Laboratory for Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education,
Shandong University, Jinan 250061, P. R. China)

[Abstract] With carbon steel pretreated with flux, hot dip coating process and bimetal producing of ZAS35 alloy/ carbon steel as well as bimetal interface characteristic were studied. The results show that the good quality bimetal composite of ZAS35/ carbon steel can be produced by the process of hot dip coating with 700 °C ZAS35 melt for 10 min, with the casting mold preheated up to 500 °C and ZAS35 alloy poured at 700 °C. The results of microstructure observation and analysis indicated that mutual diffusion of Fe, Al and Zn elements, Fe_3Al and FeZn_7 phase existed in the combining interface. The metallurgical interface of ZAS35 alloy/ carbon steel was formed.

[Key words] zinc-aluminum alloys; hot dip coating; bimetal; interface characteristic

(编辑 朱忠国)