# 钢背铝 20 锡 自润滑复合板材的成形

张鹏著

北京交通大学出版社 ・北 京・

#### 内容简介

本书分为绪论、固液相浸镀复合成形、半固态复合成形等 3 章,主要 围绕复合工艺、界面结构、界面性能等较为系统地介绍了钢背铝 20 锡自润 滑复合板材的常规固固相复合成形、常规固液相复合成形、固液相浸镀铸 轧复合成形、非平衡固液相浸镀复合成形、半固态复合成形等内容。

本书不仅适合于钢背铝 20 锡自润滑复合板材研究人员阅读,也可作为从 事复合材料研究的科技人员和材料类专业的本专科学生与研究生的参考书。

版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

钢背铝 20 锡自润滑复合板材的成形/张鹏著. —北京: 北京交 通大学出版社, 2007.3

ISBN 978 - 7 - 81082 - 953 - 3

I. 钢… Ⅱ. 张… Ⅲ. 自润滑-钢板:复合板-板材轧制 Ⅳ. TG335.81

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 019439 号

责任编辑: 王晓春

- 出版发行:北京交通大学出版社 电话:010-51686414 北京市海淀区高梁桥斜街 44 号 邮编:100044
- 印 刷 者:北京鑫海金澳胶印有限公司

经 销:全国新华书店

开 本: 140×203 印张: 4.875 字数: 125 千字

版 次: 2007 年 3 月 第 1 版 2007 年 3 月 第 1 次印刷

书 号: ISBN 978 - 7 - 81082 - 953 - 3/TG • 3

印 数: 1~1000 册 定价: 20.00 元

本书如有质量问题,请向北京交通大学出版社质监组反映。 投诉电话: 010-51686043,51686008;传真: 010-62225406。

前 I

钢背铝 20 锡自润滑复合板材是由钢板与铝 20 锡合金覆层 构成的复合材料,兼有钢的高强度、铝导热快和锡润滑性能好等 优点,是生产现代新型轴瓦的理想材料;需求面遍布于汽车、铁 路、航空航天等广泛领域;需求量很大,仅就我国来讲,年需求 就高达几十万吨。

随着汽车、铁路、航空航天等领域的飞速发展,一方面钢背 铝 20 锡自润滑复合板材的需求量猛增,另一方面对钢背铝 20 锡自润滑复合板材的性能提出了越来越高的要求。低性能的钢背 铝 20 锡自润滑复合板材越来越力不从心,已经直接影响到了各 需求领域的机械设备整体性能的发挥,成为了制约各应用领域发 展的瓶颈;因此,开发钢背铝 20 锡自润滑复合板材成形新技 术,以不断提高钢背铝 20 锡自润滑复合板材的性能,成为了该 领域的研究焦点。

目前,我国的制备技术十分落后,50%以上的钢背铝20锡 自润滑复合板材需要从国外进口,每年需要花费大量的外汇来满 足国内的需求。可见,我国需要大力开展钢背铝20锡自润滑复 合板材的研究工作。

为了适应钢背铝 20 锡自润滑复合板材研究的发展,进一步 扩大钢背铝 20 锡自润滑复合板材成形方面新成果的交流,本书 主要围绕复合工艺、界面结构、界面性能等方面,首先从常规成 形、基本工艺、原理、方法等入手,然后对在 "863"项目、教 育部重点基金项目、国家博士后基金项目、清华大学基金项目、 北京交通大学基金项目等纵向基金资助下将"复合研究学科"、 "浸镀研究学科"、"快速凝固研究学科"、"半固态研究学科"等 多学科进行交叉后产生的新技术思想,形成的新技术,取得的新 研究成果进行较为全面的介绍。

本书受北京交通大学教材出版基金资助。

作者希望本书能够对促进钢背铝 20 锡自润滑复合板材研究 的交流,启发今后的研究思路,进而为促进钢背铝 20 锡自润滑 复合板材研究的发展做出一定的贡献。

作者

2007年2月

_	

录

第1章	绪论	. (1)
1.1 钢	]背铝 20 锡自润滑复合板材概述	. (2)
1.1.1	钢背铝 20 锡自润滑复合板材的构成与成分	. (2)
1.1.2	钢背铝 20 锡自润滑复合板材的性能及应用	. (3)
1.2 常	规成形方法	. (4)
1.2.1	成形方法及流程	. (4)
1.2.2	覆层组分的制备工艺	(10)
1.2.3	复合前的预处理工艺	(17)
1.2.4	复合板材的退火处理	(21)
1.3 复	[合界面结构	(24)
1.3.1	概述	(25)
1.3.2	固固相复合界面结构	(29)
1.3.3	固液相复合界面结构	(31)
1.4 界	<sup>1</sup> 面结合性能	(36)
1.4.1	界面结合理论	(37)
1.4.2	界面结合的影响因素	(41)
1.4.3	促进界面结合的方法	(44)
1.4.4	常规钢背铝 20 锡复合板的复合性能	(53)
参考文	锹	(54)
第2章 [	固液相浸镀复合成形	(60)
2.1 概	[述	(60)
2.1.1	助焊剂的作用	(61)
2.1.2	浸镀助焊剂的方法	(63)
		Ι

		2.1	. 3	常用的助焊剂	(64)
	2.	2	固	液相复合中助焊剂的浸镀	(65)
		2.2	. 1	浸镀流程	(65)
		2.2	. 2	助焊剂浓度的选择	(66)
		2.2	. 3	助焊剂膜层厚度的选择	(66)
	2.	3	固	液相浸镀复合界面	(76)
		2.3	. 1	常规固液相浸镀铸轧复合界面结构形成规律	(77)
		2.3	. 2	非平衡固液相浸镀复合界面结构形成规律	(81)
	2.	4	固	液相浸镀复合性能	(91)
		2.4	. 1	常规固液相浸镀铸轧复合性能	(91)
		2.4	. 2	非平衡固液相浸镀复合性能	(97)
	参	考了	文南	£	(99)
第	3	章	¥	≜固态复合成形	(102)
	3.	1	概	述	(102)
		3.1.	. 1	局部偏析技术思想	(102)
		3.1.	. 2	非均匀扩散技术思想	(103)
		3.1.	. 3	技术思想的实施	(105)
	3.	2	半	固态浆料的制备技术	(106)
		3.2	. 1	电磁搅拌制备技术	(106)
		3.2	. 2	机械搅拌制备技术	(114)
		3.2	. 3	单辊旋转制备技术	(116)
		3.2	. 4	超声振动制备技术	(117)
		3.2	. 5	低过热度浇注技术	(118)
		3.2	. 6	电磁机械复合搅拌技术	(119)
	3.	3	铝	20 <b>锡半固态浆料的制备</b>	(121)
		3.3	. 1	半固态浆料制备工艺	(121)
		3.3	. 2	浆料固相率与搅拌条件的关系	(122)
		3.3	. 3	半固态组织研究	(123)

3.4 ¥	固态铸轧复合工艺	(128)
3.5 ¥	固态复合界面	(130)
3.5.1	横断面结构	(130)
3.5.2	复合板撕裂表面的结构	(131)
3.5.3	界面变化规律	(133)
3.6 ¥	固态复合性能	(138)
3.6.1	钢背预热温度的影响	(139)
3.6.2	半固态浆料固相率的影响	(140)
3.6.3	轧制速度的影响	(142)
参考文薛	试	(143)

第丨章 绪 论

人类对金属复合板材的研究可以追溯到公元前 3000 年的古 埃及时期,那时的名贵首饰和高级铠甲等实用物品有些就是采用 金属复合板材制成的<sup>[1-2]</sup>。经过随后几千年的发展,随着人类文 明的不断进步,为了满足一次又一次技术革命的需要,经过全人 类的不断努力和奋斗,金属复合板材的研究逐步实现了从偶然到 必然的过渡,慢慢地奠定了现代金属复合板材科学技术发展的雄 厚基础<sup>[3-4]</sup>。到了 20 世纪 40 年代前后,开始出现并按照人类意 愿开发出了多种在理论指导下的、较为系统的金属复合板材的现 代研究方法<sup>[5-6]</sup>。

由于金属复合板材的最大特点是具有相补效应<sup>[7]</sup>,也就是, 构成复合板材的各个组分,在复合以后,可以相互取长补短,彼 此间能够弥补各自的弱点,形成优异的综合性能;因此,在现代 科技文明飞速发展的世界中,金属复合板材的需求领域非常广 泛,可以说遍布于人类文明的各个角落。所以,对金属复合板材 的研究得到了世界各国科学界的高度重视,研究热潮一浪高过一 浪<sup>[8]</sup>。在这种大研究背景下,钢背铝 20 锡自润滑复合板材的研 究异军突起,显示出了强劲的发展势头,并逐步走向了科学化、 系统化。

## 1.1 钢背铝 20 锡自润滑复合板材概述

#### 1.1.1 钢背铝 20 锡自润滑复合板材的构成与成分

钢背铝 20 锡自润滑复合板材诞生于 20 世纪 30 年代<sup>[9]</sup>,该 板材是由钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层构成的金属复合板材, 其结构如图 1-1 所示。



图 1-1 钢背铝 20 锡自润滑复合板材示意图

钢背铝 20 锡自润滑复合板材的钢背通常采用 08A1 钢板或 08F 钢板,其成分如表 1-1 所示<sup>[10]</sup>。

钢背	08Al	08F
С	≪0.08	0.05~0.11
Si	≪0.03	≪0.03
Mn	0.35~0.45	0.25~0.50
Р	≪0.02	≪0.04
S	≪0.03	≪0.04
Ni	≪0.01	≪0.25
Cr	≪0.03	≪0.10
Cu	≪0.15	≪0.25
Al	0.02~0.07	—

表 1-1 钢背的成分 (质量分数/%)

钢背铝 20 锡自润滑复合板材的铝 20 锡合金自润滑覆层的成 分(质量分数)如表 1-2 所示<sup>[11]</sup>。

表 1-2 铝 20 锡合金成分

Sn	Cu	Fe	Si	Al
17.5% $\sim$ 22.5%	$0.8\% \sim 1.2\%$	0.7%	$0.5\% \sim 1.0\%$	其余

#### 1.1.2 钢背铝 20 锡自润滑复合板材的性能及应用

钢背铝 20 锡自润滑复合板材既具有钢背的高强度、高刚度 等优异的力学性能,又具有铝的质量轻、导热快和锡的润滑性能 好等特点;在钢背铝锡自润滑复合板材系列中,其综合性能优 良,是制备现代新型轴瓦的理想材料;需求领域非常广泛,遍布 于汽车、铁路、航空航天等需要进行机械传动的领域<sup>[12]</sup>。

随着汽车、铁路、航空航天等领域的飞速发展,各领域内整体机构的各个主要零部件的功能得到了较大幅度的提高,但是整体机构功能的提高却比较缓慢;其原因就在于关键传动零部件——轴瓦的性能达不到设计要求。对于整体机构来讲,无论其设计功能多么强大,如果传动零部件的性能不能满足设计要求,那么其设计功能将无法正常发挥出来。因此,钢背铝 20 锡自润滑复合板材性能的好坏将直接影响到汽车、铁路、航空航天等领域机构为能的发挥。可以说,钢背铝 20 锡自润滑复合板材的质量是制约整个汽车、铁路、航空航天等领域机构发展的瓶颈,因而钢背铝 20 锡自润滑复合板材的研究一直备受关注。"在原有基础上,不断开发钢背铝 20 锡自润滑复合板材的成形新方法及进行相关理论的研究,以便能够在简单、方便、经济、实用的前提下,生产出能够满足各个领域需求的高性能钢背铝 20 锡自润滑复合板材"一直是世界各国该领域的研究焦点。

## 1.2 常规成形方法

从 20 世纪 40 年代到 20 世纪 90 年代期间,世界各国科技工 作者针对钢背铝 20 锡自润滑复合板材的成形方法进行了较为系 统的研究,开发了许多种传统意义上的钢背铝 20 锡自润滑复合 板材的常规成形方法,概括起来可以分为固固相复合成形方法和 固液相复合成形方法两大类<sup>[13]</sup>。

钢背铝 20 锡自润滑复合板材的固固相复合成形方法是采用 固态钢背作为复合母板,与固态铝 20 锡合金覆层组分(包括铝 20 锡合金板和铝 20 锡合金粉末)进行复合成形的方法<sup>[14]</sup>。较为 典型的钢背铝 20 锡自润滑复合板材的固固相复合成形方法有: 轧制复合成形方法、粉末烧结复合成形方法、爆炸复合成形方 法等。

钢背铝 20 锡自润滑复合板材的固液相复合成形方法是采用 固态钢背作为复合母板,与铝 20 锡合金液进行复合成形的方 法<sup>[15]</sup>。较为典型的钢背铝 20 锡自润滑复合板材的固液相复合成 形方法有铸轧复合成形方法。

1.2.1 成形方法及流程

1. 轧制复合成形方法

轧制复合成形方法是指,将表面经过预处理的复合母板── 钢背与覆层板──铝 20 锡合金自润滑覆层板一同喂入轧机,依 靠轧辊间的轧制压力,来实现钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层复 合的成形方法<sup>[16]</sup>。其复合成形装置如图 1-2 所示。

轧制复合成形方法的基本工艺流程如图 1-3 所示。其中, 铝 20 锡合金自润滑覆层板的制备详见 1.2.2 节所述。

钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层板的预处理工艺如表 1-3 所

预处理的铝20锡合金覆层板





图 1-3 轧制复合成形工艺流程图

示,详见 1.2.3 节所述。进行预处理的目的在于去除钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层板表面上的杂物,为钢背与铝 20 锡合金自 润滑覆层板提供清洁的复合环境,进而促进钢背与铝 20 锡合金 自润滑覆层板之间的结合。

表 1-3 钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层板的预处理工艺

铝 20 锡合金自润滑覆层板	脱脂 除氧化皮
钢  背	脱脂 除氧化皮 打毛

在钢背铝 20 锡自润滑复合板材轧制复合成形后,要对复合 板材进行高温退火处理,其主要目的是为了消除在轧制过程中因 钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层板轧制变形量不同而在复合界面 处产生的界面残余应力,从而使复合板材的界面力学性能得到提 高,详见 1.2.4 节所述。

轧制复合成形方法是在轧制过程中完全依靠压力将异种金属 原子贴合到一起的,其设备简单,操作方便,易于实现机械化,

并且对环境污染也较小,但是由于:①需要制备铝 20 锡合金自 润滑覆层板,并且需要对其进行预处理,因此该成形方法的前 期工序繁复,能耗较大;②在复合过程中,为获得较高的界 面力学性能,需要施加巨大的轧制压力<sup>[17]</sup>,这样使得铝 20 锡合金自润滑覆层板的组织改变严重,即使经过长时间的高 温退火处理也难以得到令人满意的使用性能<sup>[18]</sup>;因此,该成 形方法的应用范围在一定程度上受到了限制。

2. 粉末烧结复合成形方法

粉末烧结复合成形方法是指,首先将铝 20 锡合金自润滑覆层粉 末铺设在表面经过预处理的复合母板——钢背表面上,然后在保护 性气氛下,通过加热扩散,来完成铝 20 锡合金自润滑覆层粉末与钢 背之间复合成形的方法<sup>[19]</sup>。其复合成形装置如图 1 – 4所示。



图 1-4 粉末烧结复合成形装置示意图

粉末烧结复合成形方法的基本工艺流程如图 1-5 所示。其 中,铝 20 锡合金自润滑覆层粉末的制备详见 1.2.2 节所述。钢



图 1-5 粉末烧结复合成形工艺流程图

背的预处理工艺与轧制复合成形方法中钢背的预处理工艺一致, 详见 1. 2. 3 节所述。高温烧结的保护气氛由保护性气体形成,保 护气体主要采用氢气、氮气等气体。轧制平整的目的是为了获得 平整的复合板表面。

粉末烧结复合成形方法主要是,依靠在高温作用下金属原子 热振动的振幅加大,从而产生异种原子相互之间的扩散,进而形 成异种金属原子之间的结合<sup>[20]</sup>。由于高温烧结温度低于高熔点 组分铝的熔点,所以,在高温烧结过程中,铝 20 锡合金自润滑 覆层中低熔点锡的流动受到固态铝的限制,因此锡的分布较为均 匀。从这一点上看,粉末烧结复合成形方法是轧制复合成形方法 的有益补充。

但是,钢背铝 20 锡烧结复合板材存在其非常突出的弱点, 就是铝 20 锡合金自润滑覆层的孔隙率较大,因此其适用范围较 为狭窄。另外,该方法需要制粉、混粉和进行长时间的高温烧 结,因此其复合成形工序复杂,能耗较大。

3. 爆炸复合成形方法

爆炸复合成形方法是指,首先将复合母板——钢背放在砧板 上,再将铝 20 锡合金覆层板放在钢背上,然后在铝 20 锡合金覆 层板上铺设一层炸药,引爆炸药后,利用产生的爆炸力来实现钢 背与铝 20 锡合金覆层之间复合的方法<sup>[21]</sup>,如图 1-6 所示。

爆炸复合成形方法的基本工艺流程如图 1-7 所示。

在爆炸复合成形中,由于炸药爆炸时产生的巨大冲击力会在 钢背和铝 20 锡合金覆层板之间引起强烈的射流,可使钢背表面 和铝 20 锡合金覆层板表面得到充分的清理;所以爆炸复合成形 时,钢背与铝 20 锡合金覆层板的表面通常只需要进行简单的脱 脂处理,详见 1.2.3 节所述。铝 20 锡合金覆层板的制备方法与 轧制复合成形方法的铝 20 锡合金覆层板的制备方法一致,详见 1.2.2 节所述。



图 1-6 粉末烧结复合成形示意图



图 1-7 粉末烧结复合成形工艺流程图

在图 1-7 所示的钢背铝 20 锡自润滑复合板材爆炸复合成形 工艺流程中,爆炸复合成形后,要对复合板材进行高温退火处 理,其主要目的是为了消除在爆炸复合时因钢背与铝 20 锡合金 覆层板爆炸冲击变形量不同而在复合界面处产生的界面残余应 力,从而使复合板材的界面力学性能得以提高,详见 1.2.4 节 所述。

爆炸复合成形方法是依靠炸药爆炸时产生的冲击力和瞬时的 高温作用,将异种金属原子贴合到一起的<sup>[22]</sup>,其设备简单,操 作方便,是比较经济的一种复合成形方法。但是,在爆炸复合成 形过程中,由于存在炸药引爆同步性问题,所以只能进行小面积 片状复合,不能实现机械化连续生产。另外,炸药爆炸时对环境 的污染较大,因此其应用范围受到了一定的限制。

4. 铸轧复合成形方法

铸轧复合成形方法是指,首先将表面经过预处理的复合母板——钢背在保护性气氛下预热至所需温度,然后再与精炼后充分搅拌的铝 20 锡合金液直接进行铸轧复合成形的方法<sup>[23]</sup>。其复合成形装置如图 1-8 所示。



图 1-8 铸轧复合成形装置示意图

铸轧复合成形方法的基本工艺流程如图 1-9 所示。其中, 铝 20 锡合金液的制备工艺详见 1.2.2 节所述。钢背的预处理工 艺如表 1-4 所示,其中,在钢背表面轧制或镀纯铝薄层是为了 预先达到铁与铝之间的接触,从而增大钢背与铝 20 锡合金自润 滑覆层之间的有效结合面积,提高界面复合性能,详见 1.2.3 节 所述。



图 1-9 铸轧复合成形工艺流程图

表 1-4 钢背的预处理工序

钢背	脫脂	除氧化皮	打毛	轧制或镀纯铅薄层	脫脂	除氧化皮

在钢背铝 20 锡自润滑复合板材铸轧复合成形工艺流程中, 铸轧复合成形后,要对复合板材进行高温退火处理,其主要目的 是为了消除钢背与铝 20 锡合金覆层在铸轧复合成形后的冷却过 程中因收缩量的差异而在复合界面处产生的界面残余应力<sup>[24]</sup>, 其工艺与轧制复合成形的退火处理工艺一致,详见 1.2.4 节 所述。

铸轧复合成形方法是利用铝 20 锡合金液与钢背的相互润湿、 扩散和化学反应,形成复合界面,达到异类原子的冶金结合后, 再经过轧机对钢背和铝 20 锡合金液进行铸轧,形成复合板材 的<sup>[25]</sup>。该方法与固固相复合成形方法相比,中间环节少,工艺 简单,能耗小,成本低,并且复合板界面形成的是最牢固的冶金 结合,所以界面力学性能较高。但该方法存在以下主要问题: ①复合板材复合界面上形成了厚度较大的铁铝化合物层,使得复 合界面发生了一定程度的脆化,因此复合板材的界面结合性能没 有达到其应有的水平;②在复合过程中,在铝 20 锡合金覆层内, 由于铝和锡密度之间的差异较大,易产生重金属锡的宏观偏析。 因此,其应用尚未得到广泛的推广,受到了一定的限制。

#### 1.2.2 覆层组分的制备工艺

根据复合方式的不同,铝 20 锡合金覆层组分的形式包括铝 20 锡合金液、铝 20 锡合金粉末和铝 20 锡合金板等形式。由于 铝 20 锡合金覆层组分直接影响到钢背铝 20 锡复合板材的性能, 所以铝 20 锡合金覆层组分的制备至关重要。

1. 铝 20 锡合金液的制备

铝 20 锡合金液的制备工艺如表 1-5 所示。

表 1-5 铝 20 锡合金液制备工艺

<b>铝</b> 20 <b>锡合金液</b>	熔炼	精炼	搅拌	

对于铝 20 锡合金液,由于进行熔炼时,在 700 ℃以上的高 温条件下,其内部将会掺杂各组分的氧化物及合金液吸入的氢气 等杂质,这些杂质会严重破坏界面的复合行为;因此,对铝 20 锡合金液在复合前必须进行精炼,以去除铝 20 锡合金液中的这 些杂质。

由于铝与锡是两种物性,尤其是密度和熔点差别较大,铝的 密度为 2.7×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>,锡的密度为 7.2×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>,铝的熔 点为 660 ℃,锡的熔点为 230 ℃,而锡在铝中的溶解度又非常 小,在 700 ℃时,仅为 2<sup>%[26-27]</sup>;这样,铝 20 锡合金液中多余 的锡将会在重力的作用下产生沉淀运动,造成锡的宏观偏析。所 以,在复合前,对制备好的铝 20 锡合金液必须进行搅拌,来促 进锡在铝 20 锡合金液中的均匀分布。

1) 铝 20 锡合金液的精炼

铝 20 锡合金液精炼的目的是为了保持铝 20 锡合金液的清 洁,减少铝 20 锡合金液中的杂质含量,其中尤以减小铝 20 锡合 金液中氢的质量分数为主。

通常,铝 20 锡合金液的温度保持在 700 ℃~750 ℃。在此 温度下,合金液可以吸入相当数量的氢气。当铝 20 锡合金液中 氢的质量分数过高时,铝 20 锡合金液在钢背表面上的表面张力 会有明显增大的现象,导致铝 20 锡合金液对钢背表面浸润性的 下降。图 1-10所示的是铝 20 锡合金液中氢的质量分数与钢背 表面上铝 20 锡合金液表面张力的关系。可见,铝 20 锡合金液中 氢的质量分数在 10<sup>-3</sup>以下时,铝 20 锡合金液对钢背的浸润性较 好,当氢的质量分数超过 10<sup>-3</sup>时,铝 20 锡合金液对钢背的浸润 性急剧下降。因此,铝 20 锡合金液在与钢背复合前必须将其内 部氢的质量分数控制在 10<sup>-3</sup>以下。

去除铝 20 锡合金液中杂质的最有效的方法是利用干燥的氯 气在合金液内部的上浮携带作用来去除杂质<sup>[28]</sup>。具体方式如下:



图 1-10 氢的质量分数与钢背表面上铝 20 锡合金液的表面张力的关系

① 直接从铝 20 锡合金液底部通入氯气;

② 采用四氯化碳,具体做法是,取一块气孔率高的轻质耐火砖,将四氯化碳液体渗入耐火砖的孔隙中,然后将浸过四氯化碳液体的耐火砖压入铝 20 锡合金液的底部。在合金液的热作用下,四氯化碳很快受热蒸发,产生大量的气体,部分分解为氯气,并且在铝 20 锡合金液中上浮排入空气中<sup>[29]</sup>。

在气体的上浮过程中,铝 20 锡合金液中悬浮的固体杂质颗 粒及溶解的气体(主要是氢气)被带到合金液表面<sup>[30]</sup>。气体全 部冒出后,用舀勺捞出铝 20 锡合金液表面漂浮的杂质,便可得 到纯净的铝 20 锡合金液。

2) 铝 20 锡合金液的搅拌

铝 20 锡合金液搅拌的目的是为了促进铝 20 锡合金液中重金 属锡的均匀分布,减轻合金液中重金属锡的宏观偏析。

铝 20 锡合金液的搅拌方式通常可采用钟罩式漏勺在铝 20 锡

合金液容器内进行上下移动搅拌。

在静止的铝 20 锡合金液中,由于铝与锡的密度的差异,锡 将不断地向铝 20 锡合金液的底部移动,其沉淀的速度如式 (1-1)所示<sup>[31]</sup>。

$$V = \alpha(\rho_1 - \rho_2) \cdot r^2 / \eta \qquad (1 - 1)$$

式中, α——系数;

 $\rho_1$ ——锡的密度;

 $\rho_2$ ——铝的密度;

r——锡液滴的线度;

 $\eta$ ——铝 20 锡合金液的黏度。

在强烈的上下搅拌作用下,铝 20 锡合金液中的锡将随着合 金液一起流动,并且在上下搅拌剪切力的作用下,逐渐分裂成尺 寸相对固定的小液滴,该锡液滴可以在搅拌作用下获得足够的附 加能量,该附加能量 Δ*E* 大小如式 (1-2)所示<sup>[32]</sup>。

$$\Delta E = \sum_{i=1}^{n} \Delta E_i \tag{1-2}$$

式中: Δ*E*; 分别为附加表面能、附加势能、附加动能和附加浮力 能等。上述附加能量是确保锡液滴可以均匀分散在铝 20 锡合金 液中的能量,也就是说,在上下搅拌的作用下,锡液滴可以均匀 分散在铝 20 锡合金液中。因此,在对铝 20 锡合金液进行搅拌 后,可以得到重金属锡较为均匀分布的铝 20 锡合金液。

2. 铝 20 锡合金粉末的制备

铝 20 锡合金自润滑覆层粉末的制备方式有两种:

① 直接制备铝 20 锡合金粉末;

② 先制取铝粉末与锡粉末,然后按比例将铝粉末与锡粉末 均匀混合形成铝 20 锡合金覆层粉末。

铝、锡、铝 20 锡合金粉末通常采用气体雾化快速凝固方法 制取,其制备装置如图1-11所示。



图 1-11 气体雾化快速凝固方法示意图

具体操作如下: 首先将金属液浇入坩埚中,对于铝 20 锡合 金液要不断进行上下搅拌以实现锡液滴在合金液中的均匀分布; 然后让金属液从坩埚底部的流口流出,同时利用喷嘴对其喷射喷 雾介质 (氩气和氮气),介质气流冲破金属液流,使其雾化,并 进入冷却介质; 在冷却介质的作用下,雾化的金属液滴经过快速 冷却实现粉化,进而实现金属粉末的制备<sup>[33]</sup>。

由铝粉末与锡粉末均匀混合形成铝 20 锡合金覆层粉末的方 法通常采用机械干混方法,常用的混料机为螺旋混合器,如 图 1-12所示。

3. 铝 20 锡合金板的制备

在常规铸造中,铝 20 锡合金液中的锡液滴在合金液凝固前要 产生沉淀运动,造成锡的宏观偏析,所以,通常不直接采用铝 20 锡合金液凝固成锭后轧制成板的方法制备铝 20 锡合金覆层板。



图 1-12 螺旋混合器示意图

能够实现锡在铝基体内均匀分布的铝 20 锡合金覆层板的制备方法主要有两种,见表1 - 6<sup>[34]</sup>。

表 1-6 铝 20 锡合金覆层板的制备方法

20 组合会要已折	铝 20 锡粉末+轧制+烧结	
垃 2♡ 场 i 立 復 伝 恢	铝粉末与锡粉末按比例混粉+轧制+烧结	

① 先用铝 20 锡合金液制取铝 20 锡合金粉末,然后将铝 20 锡合金粉末轧制成铝 20 锡合金板坯,最后对铝 20 锡合金轧制板 坯进行高温烧结以获得高强度的铝 20 锡合金覆层板;

② 先分别制取铝粉末和锡粉末,按比例将铝粉末与锡粉末 均匀混合成铝 20 锡合金粉末,然后将铝 20 锡合金粉末轧制成铝 20 锡合金板坯,最后对铝 20 锡合金轧制板坯进行高温烧结以获 得高强度的铝 20 锡合金覆层板。

由铝 20 锡合金粉末轧制铝 20 锡合金板坯的方式有两种<sup>[35]</sup>: 垂直轧制和水平轧制,如图 1-13 所示。其工艺是,将制备好的 铝 20 锡合金松散粉末通过料斗喂入轧机辊缝,在轧辊之间的轧 制力的作用下,密度迅速提高,并且具有一定强度,形成铝 20 锡合金板坯。



(b) 水平轧制

图 1-13 轧制方式示意图

由铝 20 锡合金粉末轧制的铝 20 锡合金板坯内部的颗粒之间 的主要结合方式是机械咬合,强度和密度都较低<sup>[36]</sup>,因此需要 进行烧结来提高密度和改善性能。

对于铝 20 锡合金板坯,其正常烧结温度通常取纯铝熔点的 6~8 倍。在烧结过程中,铝 20 锡合金板坯将经历一系列的物理 化学变化<sup>[37]</sup>,主要是通过颗粒之间的原子扩散、黏性流动、塑 性流动、再结晶、锡颗粒的熔化、锡在铝颗粒中的溶解和重结晶 等行为来增大颗粒之间的接触面积,加速共有晶粒的长大,促进 颗粒之间的结合,进而使铝 20 锡合金板坯的密度和强度得以 提高。

#### 1.2.3 复合前的预处理工艺

进行钢背铝 20 锡复合的钢背、铝 20 锡合金粉末、铝 20 锡 合金板的表面形态等,对复合效果存在较大影响。为了获得较好 的界面复合性能,在复合前需要对钢背、铝 20 锡合金粉末、铝 20 锡合金板等进行预处理,概括起来主要包括:脱脂、除氧化 皮、打毛、轧制或镀纯铝薄层、烘干等工艺。

1. 脱脂

脱脂就是去除物质表面的油污等污物。钢背表面、铝 20 锡 合金粉末和铝 20 锡合金覆层板表面在其制备、保存和输送过程 中,通常带有油或标记油漆等污垢,在进行复合成形前必须将其 去除。由于冷轧钢背表面、气体雾化快速凝固铝 20 锡合金粉末 和铝 20 锡合金覆层板表面的污染并不十分严重,因此通常采用 化学脱脂工艺去除污物。

常用的化学脱脂工艺采用碱洗除油方法进行<sup>[38-39]</sup>,即将钢 背、铝 20 锡合金粉末或铝 20 锡合金覆层板放在碱洗溶液中直接 浸泡,或在超声波作用下浸泡一定时间从而去除表面的油污等污 物。碱洗溶液的配方如表 1 - 7 所示,溶液的温度通常为 60 ℃~

70 ℃,浸泡时间为 3~5 min。对于矿物轧制油,可采用金属清洗 剂,通常清洗剂的浓度较低(3%~5%),工作温度为 30 ℃~ 40 ℃。

成 分	<b>含量</b> /(g/L)
NaOH	50
$\mathrm{Na}_2\mathrm{CO}_3$	50
$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	7
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	5

表 1-7 碱洗溶液的配方

2. 除氧化皮

除氧化皮工艺主要针对钢背与铝 20 锡合金覆层板进行,其目的在于去除钢背与铝 20 锡合金覆层板表面上的氧化皮和氧化膜,得到新鲜的表面,以使钢背与铝 20 锡合金覆层板能够在清洁的金属表面上进行复合。通常采用酸洗工艺方法进行<sup>[40]</sup>,常用酸洗溶液为浓度在 15%~20% 的粗盐酸溶液或硫酸溶液。

1) 钢背的表面酸洗

在采用硫酸溶液对钢背表面进行酸洗时,酸洗溶液的温度保 持在 60 ℃左右,酸洗时间通常为 1~3 min。在酸洗过程中,钢 背表面氧化皮的去除按式 (1-3) 所列的反应式进行。

 $FeO+H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4+H_2O$ 

 $\operatorname{Fe}_{2}\operatorname{O}_{3} + 3\operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4} \rightarrow \operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + 3\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$  (1-3)

 $\operatorname{Fe}_{3}\operatorname{O}_{4} + 4\operatorname{H}_{2}\operatorname{SO}_{4} \rightarrow \operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3} + \operatorname{Fe}\operatorname{SO}_{4} + 4\operatorname{H}_{2}\operatorname{O}$ 

 $Fe+H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4+H_2$ 

经过上述反应,钢背表面的氧化皮和氧化膜形成了溶于水的 硫酸铁盐。另外,钢背表面的 Fe 与 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反应生成的 H<sub>2</sub>,一 方面对氧化皮和氧化膜产生了剥离作用,另一方面可与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及  $Fe_3O_4$ 反应形成 FeO,从而加速了酸洗过程,提高了酸洗 效率。

在采用粗盐酸溶液对钢背表面进行酸洗时,盐酸与3种氧化 铁的反应速度均很高,酸洗溶液的温度保持在室温即可,酸洗时 间通常为1min左右。在酸洗过程中,钢背表面氧化皮的去除按 式(1-4)所列的反应式进行。

 $FeO+2HCl \rightarrow FeCl_{2} + H_{2}O$   $Fe_{2}O_{3}+6HCl \rightarrow 2FeCl_{3}+3H_{2}O$   $Fe_{3}O_{4}+8HCl \rightarrow FeCl_{2}+2FeCl_{3}+4H_{2}O$ (1-4)

 $Fe+2HCl \rightarrow FeCl_2+H_2 \uparrow$ 

经过上述反应,钢背表面的氧化皮和氧化膜很快形成了溶于 水的铁盐。另外,钢背表面的 Fe 与 HCl 反应生成的 H<sub>2</sub>,同样 加速了酸洗过程,提高了酸洗效率。

2) 铝 20 锡合金覆层板表面的酸洗

在采用硫酸溶液对铝 20 锡合金覆层板表面进行酸洗时,酸 洗溶液的温度保持在 60 ℃左右,酸洗时间通常为 1~2 min。铝 20 锡合金覆层板表面氧化皮的去除按反应式(1-5)进行。

 $Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$  (1-5)

 $2\mathrm{Al} + 3\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4 \rightarrow \mathrm{Al}_2(\mathrm{SO}_4)_3 + 3\mathrm{H}_2 \uparrow$ 

经过上述反应,铝 20 锡合金覆层板表面的氧化皮和氧化膜 形成了溶于水的硫酸铝盐。另外,与钢背表面的 Fe 与  $H_2SO_4$  反 应生成的  $H_2$  一样,铝 20 锡合金覆层板表面的 Al 与  $H_2SO_4$  反 应生成的  $H_2$ ,对氧化皮和氧化膜也产生了剥离作用,加速了酸 洗过程,提高了酸洗效率。

在采用粗盐酸溶液对铝 20 锡合金覆层板表面进行酸洗时, 酸洗溶液的温度保持在室温即可,酸洗时间通常为 1 min 左右。 在酸洗过程中,铝 20 锡合金覆层板表面氧化皮的去除按反应式 (1-6)进行。  $Al_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2O$ 

 $2Al+6HCl \rightarrow 2AlCl_3+3H_2 \land (1-6)$ 

经过上述反应,铝 20 锡合金覆层板表面的氧化皮和氧化膜 形成了溶于水的铝盐。铝 20 锡合金覆层板表面的 Al 与 HCl 反 应生成的 H<sub>2</sub>,同样对氧化皮和氧化膜也产生了剥离作用,加速 了酸洗过程,提高了酸洗效率。

3. 打毛

打毛处理主要针对钢背表面进行,其目的在于使钢背表面粗 化,增大钢背与铝 20 锡合金覆层之间的接触面积,提高复合板 材的界面力学性能<sup>[41]</sup>。对于钢背的连续化处理,打毛工艺主要 采用钢丝轮或砂布轮打毛方法进行。

4. 轧制或镀纯铝薄层

在钢背与铝 20 锡合金液进行固液相复合之前,钢背表面需 要轧制或镀纯铝薄层,其目的是为了提前实现钢背与铝之间的物 理接触,进而增大钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层之间的接触面 积,提高复合板材的界面结合性能<sup>[42]</sup>。

5. 预热

在钢背与铝 20 锡合金液进行固液相复合之前,钢背要进行 预热,其目的是改善复合过程中铝原子与钢基之间的扩散反应条 件<sup>[43]</sup>。钢背的预热是在保护性气氛下进行的,其目的是防止钢 背表面轧制或镀纯铝薄层的氧化,从而使复合过程能够在相对清 洁的条件下进行,进而增强复合界面的结合强度。保护性气 氛主要由氩气或氮气等保护气体实现。

6. 烘干

在钢背与铝 20 锡合金粉末进行烧结复合之前,要对铝 20 锡 合金粉末进行烘干处理。在通常情况下,金属粉末表面要吸收水 分,形成表面水膜<sup>[44]</sup>。如果金属粉末表面含有的水分较多,那 么在高温烧结过程中,粉末表面的水分就会变成水蒸气,从而导 致烧结覆层表面发生鼓泡现象。因此,金属粉末在烧结前,通常 要在保护性气氛中进行烘干,以去除粉末表面的水分,保证烧结 质量<sup>[45]</sup>。保护性气氛主要由氩气或氮气等保护气体实现。

#### 1.2.4 复合板材的退火处理

对钢背铝 20 锡自润滑复合板材进行退火处理,就是为了 降低在复合成形过程中和成形后的冷却过程中因钢背与铝 20 锡合金覆层之间的变形量或收缩量的差别而在复合界面处产 生的界面附加应力,进而使复合板材的界面力学性能得以 提高。

1. 复合界面处的附加应力

1) 热扩散复合板材的界面附加应力

诸如固液相铸轧复合成形和粉末烧结复合成形这样完全依靠 异种原子之间的热扩散来实现钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层之 间结合的热扩散复合成形,由于钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层 的膨胀系数差别较大,铝 20 锡合金自润滑覆层的膨胀系数大于 钢背的膨胀系数,因此在复合成形后的冷却过程中,铝 20 锡合 金自润滑覆层的收缩量大于钢背的收缩量。由于铝 20 锡合金自 润滑覆层的强度小于钢背的强度,因此其正常收缩受到了钢背的 阻碍,这样在铝 20 锡合金自润滑覆层侧和钢侧均产生了晶格畸 变,如图 1 – 14 所示。

在图 1-14 中, *EF* 为界面, *ACEFDB* 为铝 20 锡合金自润 滑覆层, *EGIJHF* 为钢背, *EGHF* 为钢背晶格畸变区, *CEFD* 为铝 20 锡合金自润滑覆层晶格畸变区。可见,越靠近界面,晶 格畸变越严重,而在复合界面处的晶格畸变最为严重。因此,由 晶格畸变决定的附加法向应力的最大值位于复合界面处,铝 20 锡合金自润滑覆层侧产生最大附加法向拉应力,钢背侧产生最大 附加法向压应力。



图 1-14 复合板材界面示意图

在复合界面铝 20 锡合金自润滑覆层侧,  $E \ n F$  是自由端, 不存在附加法向应力。因此,在附加法向拉应力达到最大值(如 图  $1 - 15 \ n \ c - c'$ 区所示)之前复合界面上存在两个过渡区(如 图  $1 - 15 \ n \ a - c \ n \ c' - a'$ 区所示)。在 a - c区,附加法向拉应力 沿着水平方向由  $a \ g \ c$ 逐渐增大到最大值。若在  $a \ Q \ u -$ 个正方 形面积单元,则其 x方向(水平方向)的受力如图  $1 - 15 \ n 1$ 单 元所示。由于单元左端是自由端,因此没有应力作用,而右端位



于晶格畸变区内,因此存在附加法向拉应力  $\sigma_{x1}$ 的作用,由微分 力平衡方程式  $(1-7)^{[46]}$ 可得:由于  $\partial \sigma_{x} / \partial x \neq 0$ ,则  $\partial \tau_{yx} / \partial y \neq$ 0,所以 1 单元一定存在附加剪切应力  $\tau_{yx1}^*$ 和  $\tau_{yx1}$ ,并且  $\tau_{yx1}^*$ 小于  $\tau_{yx1}$ ,而  $\tau_{yx1}$ 就是存在于复合界面上的附加剪切应力。而在 c 处及 c-c'区内,附加法向拉应力达到了最大值(如图 1-15 中 3 单元 所示),  $\sigma_{x3} = \sigma_{x3}^* = \sigma_{max}$ ,即  $\partial \sigma_{x} / \partial x = 0$ ;那么由方程式 (1-7)可得  $\partial \tau_{yx} / \partial y = 0$ ,也就是  $\tau_{yx1}^* = \tau_{yx} = 0$ ,因此,只存在附加法向 拉应力而不存在附加剪切应力。从 a 到 c,附加剪切应力经历了 从无到有,又从有到无的过程;因此在 a-c 区内,一定存在一 个最大附加剪切应力,如图 1-15 中 b 处的 2 单元所示, $\tau_{yx2} =$  $\tau_{max}$ 。在c'-a'区,右端为自由端,所以其附加应力的分布与 a-c区的相反(如图 1-15 所示)。

$$\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} = 0 \qquad (1-7)$$

复合界面钢背侧的附加应力与铝 20 锡合金自润滑覆层侧的 附加应力存在状态相反,即钢背侧附加法向应力为附加法向压应 力;而附加剪切应力与铝 20 锡合金自润滑覆层侧的大小相等, 方向相反。

2) 压力复合板材的界面附加应力

诸如固固相轧制复合成形和爆炸复合成形这样完全依靠压力 来实现钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层之间结合的压力复合成形, 由于钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层的强度差别较大,在进行复 合时,在轧辊间的轧制压力或炸药爆炸力的作用下,铝 20 锡合 金自润滑覆层的延伸量要大于钢背的延伸量。在复合界面处,延 伸量小的钢背会严重阻碍铝 20 锡合金自润滑覆层的延伸。这样, 在复合界面处,覆层原子与钢基原子都不同程度地偏离了其晶格 点阵上固有的平衡位置,产生了晶格畸变,而且越靠近界面,晶 格畸变越严重,而在复合界面处的晶格畸变最为严重。因此,由 晶格畸变决定的附加法向应力的最大值位于复合界面处,而且与 热扩散复合板材的正好相反,在铝 20 锡合金自润滑覆层侧产生 最大附加法向压应力;在钢侧产生最大附加法向拉应力;并且在 铝 20 锡合金自润滑覆层侧的附加法向压应力和钢侧的附加法向 拉应力达到最大值之前的两个过渡区内,分别存在一个最大附加 剪切应力。

2. 界面附加应力的处理

复合界面上存在的上述附加应力,可以在复合成形结束后残 留在复合板材内,形成界面残余应力。其中最大附加剪切应力对 复合板至关重要,该应力可以与外加剪切应力相叠加,严重时造 成钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层的开裂,所以必须设法降低最 大附加剪切应力。

降低最大附加剪切应力常用的方法就是对复合板材进行去应 力退火处理。

从能量的观点来讲,当复合界面残留一定应力的钢背铝 20 锡自润滑复合板材处在一定的扩散退火温度下,存在于界面残余 应力区域内的金属原子,会由于周围环境的热作用,具备足够的 活动能力,克服位垒,偏离原平衡位置,向能量较低的平衡位置 迁移。这样由于金属原子的扩散,会使复合界面内的残余应力得 以松弛。也就是说,在扩散退火中通过界面应力区内的原子低温 扩散可降低复合板材的界面残余应力,进而降低复合界面上的最 大附加剪切应力<sup>[47]</sup>。通常,有效减小或去除钢背铝 20 锡自润滑 复合板材界面残余应力的扩散退火温度为 300 ℃~450 ℃。

## 1.3 复合界面结构

自 20 世纪 70 年代以来,随着高精密显微仪器、设备的出现,诸多学者对金属复合板材界面结构进行了大量的研究<sup>[48-50]</sup>,

明确了金属复合板材界面结构的影响因素,得到了不同复合条件 下的界面结构模型。在这一研究背景下,在钢背铝 20 锡自润滑 复合板材的复合界面结构方面也进行了较为系统的研究,取得了 一系列的进展和较为理想的成果。

#### 1.3.1 概述

钢背铝 20 锡自润滑复合板材的界面主要是由钢背的铁原子 和铝 20 锡合金自润滑覆层的铝原子之间的扩散和相互反应形成 的,因此影响钢背的铁原子和铝 20 锡合金自润滑覆层的铝原子 扩散反应的因素都是界面结构的影响因素,其中复合成形的复合 温度、复合时间和铝 20 锡合金自润滑覆层的化学成分等为主要 影响因素<sup>[51]</sup>,而复合温度的影响尤为突出。

根据复合温度的高低,可将钢背铝 20 锡自润滑复合板材的 成形方式区分为固固相复合和固液相复合两类成形方式。当复合 温度高于铝 20 锡合金自润滑覆层熔化温度时,即固态复合母 板——钢背与铝 20 锡合金熔体进行复合时,称为钢背铝 20 锡固 液相复合;而当复合温度低于铝 20 锡合金自润滑覆层熔化温度 时,即固态复合母板——钢背与固态铝 20 锡合金自润滑覆层组 分进行复合时,称为钢背铝 20 锡固固相复合。正是由于复合温 度的差异,使得这两种复合成形方式下形成的界面结构区别非 常大。

由于钢背铝 20 锡自润滑复合板材的界面结构主要是由钢背 的铁原子和铝 20 锡合金自润滑覆层的铝原子之间的扩散与反应 形成的,所以,在常规状态下,钢背与铝 20 锡合金自润滑覆层 的复合界面结构与纯铁和纯铝的复合界面结构十分相似。

1. 铁一铝的扩散动力学

在纯铁与纯铝的复合过程中,铁原子和铝原子的扩散遵循菲 克第二定律<sup>[52]</sup>,见式 (1-8)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \, \frac{\partial C}{\partial x} \right) \tag{1-8}$$

式中,  $\frac{\partial C}{\partial t}$  ——扩散物质浓度随时间的变化;

- *x*——扩散距离;
- D── 扩散系数, 它随温度指数而变化, 即如式 (1-9) 所示。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \tag{1-9}$$

式中, D<sub>0</sub>——常数, 它随扩散物质的浓度而变化;

Q——过程的活化能;

*R*——气体常数;

T----热力学温度。

对于式 (1-8), 假设反应扩散系数 D 为常数,则式 (1-8) 可简化为式 (1-10)。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) \tag{1-10}$$

常数 D 很容易求得,因为浓度曲线作为铁、铝两种物质相互扩 散距离的函数,在该区域内是对称的。在考虑到只有铝一种物质 扩散时,按式(1-10)所得的解为式(1-11)。

 $C_{(x,t)} = C_0 [1 - erf(x/2\sqrt{Dt})]$  (1-11) 式中,  $C_{(x,t)}$  ——在扩散时间 t 后在距离 x 点处的铁基体中铝的浓度;

 $C_0$ ——铝层中铝的原始浓度;

 $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ ——高斯(Gauss)误差函数。

通过式 (1-11) 可以看出,由扩散渗透引起的成分变化取 决于无因次因数  $x/2\sqrt{Dt}$ ,扩散渗透的深度也明显地取决于此变 数, $2\sqrt{Dt}$ 值代表扩散原子在 t 时间内运动的平均距离。当铝原

子的扩散是垂直于铁基体进行时,则有式 (1-12)。

 $x^2 = 4Dt$ ,  $\square x^2 = Kt$  (1-12)

式中, K——速率常数。

因此,此扩散过程是速率控制过程。铝原子的垂直扩散速率 遵循抛物线规律而反比于扩散距离。

2. 铁一铝的反应热力学

铁一铝状态图如图 1 - 16 所示<sup>[53]</sup>,在铁铝复合过程中,各 种铁铝化合物的生成自由能可由经典的热力学公式计算<sup>[54]</sup>。



1) 铁铝化合物的标准生成自由能

铁铝化合物的标准生成自由能,可由式(1-13)计算。

 $\Delta G_{\bar{\mathbf{k}}\mu}^{0} = \Delta H_{298}^{0} - T \Delta S_{298}^{0} \qquad (1 - 13)$ 

式中, $\Delta G^{0}_{\overline{k}\mu}$ ——标准状态下铁铝化合物的生成自由能;

 $\Delta H_{298}^{0}$  ——标准状态下铁铝化合物的生成焓;

 $\Delta S_{298}^{0}$  ——标准状态下铁铝化合物的熵变值;

*T*——热力学温度。

各种铁铝化合物的热力学数据如表 1-8 所示,其中的标准 熵值可由式(1-14)依斯特曼公式计算。

铁铝化合物	$\Delta S_{298}^0 / [J/(\text{mol} \cdot \text{K})]$	$-\Delta H_{298}^0/(\mathrm{J/mol})$
$\mathrm{FeAl}_3$	95.29	111 368. 88
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{Al}_5$	153.61	201 636.29
$\mathrm{FeAl}_2$	73.10	66 570.12
FeAl	50.74	48 483.14
${ m Fe}_3{ m Al}$	27.88	57 191. 69

表 1-8 铁铝化合物的热力学数据

 $\Delta S_{298}^0 = 1.5R \ln M_{\pi} + R \ln V_{\pi} - 1.5R \ln T_{\pi} - a \quad (1 - 14)$ 

式中, $M_{\pi}$ ——平均原子量,即分子量除以化合物分子中的原子数;

- V<sub>Ψ</sub>──平均原子体积,即化合物的平均原子量除以其 密度;
- $T_{\texttt{g}}$ ——化合物的熔点(K);
  - a——常数,等于12.5±2 (对于同族物质, a 值的波动 范围不大);
  - R——气体常数。

式 (1 - 14) 计算标准 <sup>協</sup>所需的物理性质数据如表 1 - 9 所示。

铁铝化合物	分子量	分子的原子数	$M_{\Psi}$	$V_{\Psi}/(\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol})$	$T_{ m gs}/{ m K}$
$\mathrm{FeAl}_3$	136.76	4	34.19	8.65	1 433
${\rm Fe}_2{\rm Al}_5$	246.55	7	35.22	8.60	$1\ 446$
$\mathrm{FeAl}_2$	109.79	3	36.60	8.40	1 431
FeAl	82.82	2	41.41	7.77	1 376

表1-9 铁铝化合物的物理性质

2) 铝熔点以上铁铝化合物的生成自由能

铁铝化合物在铝熔点以上的自由能  $\Delta G^\circ$  可由式 (1 - 15)计算。

$$\Delta G^{0} = \Delta G^{0}_{\mathfrak{K}\mathfrak{H}} + \Delta G^{0}_{\mathfrak{K}\mathfrak{K}} \tag{1-15}$$

式中, $\Delta G_{348}^{\circ}$ ——铁铝化合物的标准生成自由能;

ΔG<sup>0</sup><sub>get</sub> — 铁铝化合物在铝熔化后的自由能变化;在计算
 ΔG<sup>0</sup><sub>get</sub> 时,取铁和铝的绝对熵值分别为 27.17 J/
 (mol・K)和 28.34 J/(mol・K),取铝的熔解
 热为 10 467 I/mol。

按式(1-15)计算,得到的铁铝化合物的生成自由能与 温度的关系如表 1-10 所示。

铁铝 · 化合物	$\Delta G^0 / (\mathrm{J/mol})$					
	化台	合物				
	$293\mathrm{K}\!\sim\!933\mathrm{K}$	$933K \sim 1\ 500K$	$293K \sim 933K$	$933 \mathrm{K} {\sim} 1\ 500 \mathrm{K}$		
${\rm Fe_3Al}$	$-57\ 192+79.\ 55T$	$-67\ 659+90.\ 77T$	$-57\ 192 + 79.\ 55\ T$	-67659 + 90.77T		
FeAl	$-48\ 483 + 4.\ 77\ T$	$-58950\!+\!15.99T$	$-48483\!+\!4.77T$	-58950+15.99T		
${\rm FeAl}_2$	-66570+10.76T	$-102\ 577+33.\ 20T$	$-40\ 821 + 5.36\ T$	$-51\ 288 + 16.\ 58T$		
$Fe_2Al_5$	-201636+29.81T	$-253\ 971\!+\!85.\ 91T$	$-40\ 319+5.\ 99T$	-50786+17.17T		
${\rm FeAl}_3$	$-111\ 368+716.\ 91T$	$-142\ 770+50.\ 58T$	$-37\ 137 + 5.\ 65\ T$	-55 978+516.87 <i>T</i>		

表 1-10 铁铝化合物的生成自由能与温度的关系

### 1.3.2 固固相复合界面结构

由铁─铝状态图(如图 1 - 16 所示)可知,当复合温度为 655 ℃时,在铁铝复合接触面靠近铝一侧将存在如式(1 - 16) 所示的反应。

 $L_{\rm AI}(1.8\%{\rm Fe}) \longleftrightarrow \alpha_{\rm AI}(0.051\%{\rm Fe}) + {\rm FeAl}_3(\theta)(40\%{\rm Fe})$ 

(1 - 16)

也就是说,当铁原子在铝中的扩散浓度大于 0.051%时,从
655 ℃开始,随着复合温度的降低,在复合接触面靠近铝一侧有 FeAl<sub>3</sub>金属间化合物产生,而在复合接触面靠近铁一侧将存在如 式(1-17)所示的反应。

$$\alpha_{\rm Fe} \rightarrow {\rm FeAl}(10\%{\rm Al}) \qquad (1-17)$$

当铝原子在铁中的扩散浓度大于 10% 时,就会有 FeAl 化合物产生。

对于铁一铝对称体系,如图 1-17 所示,铝原子在铁中的扩 散方程为式 (1-18)。



图 1-17 铁一铝对称体系

铁原子在铝中的扩散方程为式(1-19)。

$$C_{\rm Fe} = 1 + \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\rm Fe}t}} (x \leqslant 0)$$
 (1 - 19)

当 t=655 °C时, 铝原子在铁中的扩散系数为  $D_{Al}=10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, 而铁原子在铝中的扩散系数为  $D_{Fe}=10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s, 则:

在  $X = -5 \ \mu m$  处,即在深入铝侧  $5 \ \mu m$  处,若想要使铁原子的扩散浓度达到  $C_{\text{Fe}} = 0.051\%$ ,则扩散时间为 t = 10.6 s;

在  $X=5 \ \mu m$  处,即在深入铁侧  $5 \ \mu m$  处,若想要使铝原子的 扩散浓度达到  $C_{AI}=10\%$ ,则扩散时间为 t=4.3 s。

可见,由于铁原子、铝原子扩散能力的差异,造成了在复合

接触面铁一侧生成 FeAl 要比在复合接触面铝一侧生成 FeAl<sub>3</sub> 容 易得多。由文献 [55] 可知,二元 DO<sub>3</sub> 晶胞内铁铝结合键最强, 即 FeAl 化合物生成后,其中的铝原子强烈地吸引铁原子,阻止 了铁原子向铝中的扩散,而易扩散的铝原子会不断地通过 FeAl 层向铁中扩散,使 FeAl 层向铁基内生长。因此在没有经过温度 在 655  $^{\circ}$  以上热过程的铁铝复合板材的界面结构中没有 FeAl<sub>3</sub> 相。

由文献 [56] 可知, FeAl 层的生长厚度方程为式 (1-20)。

$$l = 9.94 \exp\left(-\frac{8.2 \times 10^{-4}}{RT}\right) \sqrt{t} \qquad (1 - 20)$$

式中,*R*——气体常数;

*T*——热力学温度,K;

*t*——时间, s。

由式 (1-20) 可知,在进行铁铝固固相复合时,当复合温 度在 500 ℃以下时,将不会生成 FeAl 相。因此,对于铁—铝对 称体系,当复合温度低于 500 ℃时,复合界面的结构从铁侧至铝 侧依次为铁基、由铁原子和铝原子相互扩散形成的铁铝固溶体层 和铝基,如图 1-18所示;而当复合温度高于 500 ℃时,由于铁 原子和铝原子的相互扩散达到了一定浓度,引起了铁铝之间的化 学反应,所以复合界面的结构从铁侧至铝侧依次为铁基、靠近铁 侧的 FeAl 层和铝基,如图 1-19 所示。

对于钢背铝 20 锡自润滑复合板材的固固相复合界面,由于 钢背和铝 20 锡合金自润滑覆层中还存在其他合金元素,所以复 合界面的结构与纯铁和纯铝的固固相复合的界面结构稍有不同, 但总体上遵循上述铁一铝对称体系的复合界面结构形成规律。

### 1.3.3 固液相复合界面结构

对于铁—铝对称体系,当复合温度在 658 ℃以上时,即固态



图 1-19 500 ℃以上的界面结构

铁与液态铝进行铁铝固液相复合时,由于在复合过程中,铝原子 与铁原子的扩散系数要比进行固固相复合时都相应增大,使得铝 原子在铁基内的扩散浓度得到大幅度提高,扩散到铁基内的铝原 子浓度达到了形成高含铝量铁铝化合物的浓度。从表 1-10 可以 看出,在铝原子饱和状态下,从热力学的观点来看,在铁铝扩散 反应过程中最先形成的铁铝化合物应当是 FeAl 相,其次是 FeAl<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>和 FeAl<sub>3</sub>相。至于 Fe<sub>3</sub>Al 相,在温度高于 500 ℃ 以上条件下是不可能形成的,因为在此条件下 Fe<sub>3</sub>Al 相的生成自 由能为正值。FeAl<sub>2</sub>相为亚稳态相,该相在铁铝固液相复合过程 中生成的可能性很小,在较高温度下,它将按式 (1-21)反应 式分解。

3FeAl<sub>2</sub> = Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> + FeAl;  $\Delta H_{298}^{0}$  = -5 191.63 J (1 - 21) 在铁一铝固液相复合过程中,已生成的铁铝化合物会继续与 铝进行相互作用,其反应的自由能变化如表 1 – 11 所示。从表 1 – 11 看出,各种铁铝化合物的生成顺序仍然是 FeAl→ $FeAl_2$ → $Fe_2Al_5$ → $FeAl_3$ ,而最后真正形成的稳定铁铝化合物为  $Fe_2Al_5$ 和  $FeAl_3$ 。因此,正如铁—铝状态图所示,在进行铁铝复合时,当复合温度高于 658 ℃时,可形成  $Fe_2Al_5$ 和  $FeAl_3$ 等铁铝化合物。

铁铝化合物	反应	$\Delta G^0/(\mathrm{J/mol})$	
		293K~933K	933K~1 500K
Fe <sub>3</sub> Al	$Fe_{3}Al\!+\!2Al\!=\!3FeAl$	-44 087-32.66 <i>T</i>	-50409-21.39T
FeAl	$FeAl\!+\!Al\!=\!FeAl_2$	-33159-5.99T	$-43\ 620+17.\ 21T$
$\mathrm{FeAl}_2$	$2{\rm FeAl}_2\!+\!{\rm Al}\!=\!{\rm Fe}_2{\rm Al}_5$	-38351 - 8.29T	$-48\ 018+19.\ 59T$
$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{Al}_{5}$	${ m Fe}_2 { m Al}_5 \!+\! { m Al} \!=\! 2 { m Fe} { m Al}_3$	-21 101-4.02T	$-31568{+}15.16T$

表 1-11 铁铝化合物与铝反应的自由能变化

在进行铁一铝固液相复合过程中,在铝液与固态铁接触后, 便开始进行铝原子和铁原子的互扩散,由于铝原子向铁基内的扩 散能力要远大于铁原子向铝液中的扩散能力,所以铝原子向铁基 内的扩散占主要地位。

由于铁表面铝原子的扩散浓度较高,因此形成了一层 FeAl<sub>3</sub>。该铁铝化合物层阻碍了铝与铁的直接接触。此时,铁原 子由于受到 FeAl<sub>3</sub> 化合物层的影响向铝液中的扩散非常有限;而 铝原子向铁基内的扩散必须穿过 FeAl<sub>3</sub> 层,这样沿着扩散层的厚 度方向造成了铝原子的浓度梯度,因此在铁基内 FeAl<sub>3</sub> 层的后面 形成了 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 层。

铁铝化合物层的生长主要是由铝原子向铁基内的扩散反应引起的。随着时间的延长,铝原子在铁基内的扩散反应不断进行, 铁铝化合物层的厚度不断增大。随着铁铝化合物层的增厚,铝原 子向铁基内的扩散不断受到限制。

界面化合物  $Fe_2 Al_5$  的结构属于单斜晶系结构,如图 1 - 20

所示。在此种结构中,c轴上的晶格点阵全部由铝原子占据;剩 余的铝原子和全部铁原子处在围绕c轴的侧面或侧面的内部,其 形状呈环形。在c轴上原子占据的密度只有 70%,其余部位是 空着的。由于 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 晶体结构的这种特殊性,在其生成之后, 便开始沿c轴以很快的速度生长,形成柱状组织结构。在这种情 况下,一方面铝原子向铁基内的扩散导致 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 柱状组织在铁 基内的快速生长,另一方面随着铝原子的进一步扩散,Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 相不断地转变为 FeAl<sub>3</sub>相。



图 1 - 20 Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub> 的 3 个单位晶格叠落模型
 ●一铝原子;○一铁原子

图 1 – 21 所示的是复合温度为 700 ℃时,由  $Fe_2 Al_5$  和  $FeAl_3$ 构成的界面铁铝化合物层的厚度 x 与复合时间 t 的关系,其关系 方程为式  $(1 - 22)^{[57]}$ 。

$$x^2 = 5 \times 10^{-13} t (x/m) \qquad (1 - 22)$$

在图 1-21 中, 1 层为  $Fe_2Al_5$  层, 2 层为  $FeAl_3$  层。可见, 复合时间在 400 s 以后,  $Fe_2Al_5$  层生长缓慢,而  $FeAl_3$  层的生长 基本为线性生长。所以,在铁铝固液相复合成形时,复合界面的 结构从铁侧至铝侧依次为铁基、 $Fe_2Al_5$  层、 $FeAl_3$  层和铝基,如 图 1-22 所示。



图 1-22 铁铝固液相复合界面结构

对于铁铝固液相复合,复合温度越高,铝原子的扩散速度越快,FeAl<sub>3</sub>层和 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 层的生长相应都要加快一些,因此界面铁铝化合物层也就越厚<sup>[58]</sup>。

但是,在进行铁铝固液相复合时, 如果向高温铝液中加入硅元素,界面铁 铝化合物层的厚度会明显减薄,如 图1-23所示<sup>[59]</sup>。

由图 1-23 可见,当硅含量增加到



图 1-23 硅对铁铝化合 物层厚度的影响

2%~5%时,铁铝化合物层的厚度迅速下降。在添加硅元素以 后,Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>的单斜晶系结构中的大量原子空位被硅原子填充, 界面上形成了Fe<sub>2</sub>(AlSi)<sub>5</sub>化合物,这样大大地阻碍了铝原子向铁 基内部的扩散,进而使得界面化合物层的厚度大为缩小。

对于钢背铝 20 锡自润滑复合板材的固液相复合成形,由于 钢背和铝 20 锡合金自润滑覆层中其他合金元素的存在,对复合 界面的结构稍有影响;但总体上说,同样遵循上述复合界面结构 的形成规律,而且该规律同样也存在于其他异种金属固液相复合 研究当中。

# 1.4 界面结合性能

像钢背铝 20 锡自润滑复合板材这样的金属复合板材,界面 结合性能主要指的是复合界面的剪切力学性能。对于钢背铝 20 锡自润滑复合板材,无论其复合母板——钢背和铝 20 锡合金覆 层板的性能多么优良,在承受外加应力作用时,外力都是由铝 20 锡合金覆层一侧经过界面传递到钢背一侧的,其中的外加剪 切应力对复合板材的界面破坏作用最为突出,可以说界面的剪切 力学性能决定了复合板材整体性能的发挥;因此,评价一种复合 成形方法的好坏,主要是看这种方法是否能够在简单方便、经济 实用的前提下,制备出界面剪切力学性能高的钢背铝 20 锡自润 滑复合板材。多年来,对金属复合板材的研究,主要是集中在如 何提高金属复合板材界面的剪切力学性能方面,百花齐放,百家 争鸣,已形成了仁者见仁、智者见智的活跃局面。研究者提出了 多种金属复合界面的结合理论,进一步明确了界面结合的影响因 素,同时开发了多种能够促进复合界面结合的方法。

## 1.4.1 界面结合理论

界面结合理论的研究一直是一个很活跃的领域,多年来,各 国科技工作者提出了多种结合理论,可以说各有其适应性,但同 时也存在各自的缺陷和局限性。

1. 机械啮合理论<sup>[60]</sup>

这种理论认为,异种金属在大压力的作用下,在相互接触的 表面上,由于压力的作用而使得金属之间彼此相互啮合,从而形 成异种金属的复合。该理论仅仅适合于接触面非常粗糙的异种金 属固固相轧制复合领域,所以应用范围非常狭窄。

2. 金属键理论<sup>[61]</sup>

金属键理论是 Burton M.S. 在 1954 年提出的。该理论认 为,当不同种原子不断靠近时,它们之间也存在相互吸引作用, 而且当其间距为正常原子间距的二倍时,吸引力达到最大值;当 其间距达到正常原子间距时,吸引力为零,如图 1-24 所示,此 时,相邻原子之间形成稳定的排列,其外层自由电子成为形成金 属键的共用电子,两种金属则以金属键结合到一起。因此,实现 两种金属结合的唯一条件是两块金属的原子必须靠近到原子之间 的相互吸引力能够充分发挥作用的范围内。这种理论说明了实现



异种金属结合的化学基础,它普遍被人们接受;但是,它不适合 于解释某些低温复合领域中存在的问题。

3. 能量理论<sup>[62]</sup>

能量理论是 Cline C. L. 在 1966 年正式提出的。他运用了原 子激活的观点,从能量的角度,研究了界面结合的形成过程。该 理论认为,当两种金属相互接触后,即使两种原子接近到晶格参 数的数量级范围内,如果原子没有具备实现结合的最低能量,也 是不会产生结合的,只有原子获得足够能量而被激活后,再接近 到一定距离范围内时,才能实现异种金属的界面结合。该理论是 对金属键理论的进一步补充,运用它可以更加圆满地解释一些现 象,但是它并没有说明异种金属间的结合与哪些物理化学性能有 关,并且不能解释加工硬化导致异种金属结合能力变差的原因。

4. 薄膜理论[63]

该理论认为,异种金属之间的结合取决于它们结合表面的状态。只有除掉金属表面的氧化膜,才能在变形过程中使原子相互 接近到原子吸引力作用范围内,进而形成结合。换句话说,金属 表面的氧化膜是金属结合的主要障碍。氧化膜越薄、越硬,在变 形时就越容易破裂,异种金属就越容易接触、结合,如图 1 - 25 所示,复合板材的界面结合强度取决于复合界面上氧化膜破裂形 成裂纹的大小与数量。这种理论主要适合于异种金属固固相轧制 复合。

5. 位错理论<sup>[64]</sup>

位错理论认为异种金属的结合过程是接触区内金属塑性流动 的结果。当两种相互接触的金属产生协调一致的塑性变形时,位 错迁移到两种金属的接触表面,造成金属表面的脆性氧化膜破 裂,并产生高度只有一个原子间距大小的小台阶。这样,在外力 的作用下,由于金属接触表面上出现了大量的位错,使得金属塑 性变形阻力在一定程度得到减小,同时增加了接触表面的不平



图 1-25 金属表面接触示意图

度,从而使金属表面的氧化膜被迅速破坏,因此有利于异种金属 的结合。位错理论是薄膜理论的一个有益的补充。

6. 扩散理论[65]

扩散理论是 Earl C. V. 在 1963 年首次提出的。该理论认为, 在异种金属复合的变形过程中,由于变形热的作用,使金属接触 区的温度升高,并使该区域内的金属原子受到激活,这样在接触 界面附近形成了一个很薄的互扩散区;该扩散区将异种金属连接 起来,从而实现了异种金属之间的结合。该理论从金属学角度对 异种金属界面结合进行了解释,这是其先进的方面;但是它没有 考虑金属接触表面的激活过程和相互扩散过程对整个接触区形成 结合过程的限制,它不能对事实上存在的"当扩散区达到一定厚 度后,随着扩散区厚度的增加复合板材界面结合性能降低"的现 象进行解释。

7. 再结晶理论[66]

再结晶理论是 Join M. Parks 在 1953 年基于"在变形量很大时,再结晶温度会显著下降"的事实提出的。该理论认为,在进行固固相复合时,产生异种金属之间结合的主要过程是接触区内产生的再结晶过程。也就是说,在两种金属的共同变形过程中,

由于变形热的作用,使变形区内出现了局部高温;这样,金属的 变形和由变形引起的硬化,在高温的作用下,会使异种金属边界 上的晶格原子重新排列,形成同属于两种金属的共同晶粒,从而 使相互接触的异种金属结合在一起。这种理论非常适合于对复合 后在热处理过程中复合板材的组织变化进行解释,但它并不适合 于复合本身的结合过程。另外,对有些低温复合现象它也是无法 进行解释的。

8.3阶段理论[67]

3 阶段理论是近年来诸多学者在上述几种结合理论基础上总结出来的。该理论认为,在复合过程中主要存在物理基础的形成阶段、化学相互作用阶段和"体"相互作用阶段等 3 个阶段。

第1阶段是物理基础的形成阶段。在这个阶段中,异种金属 原子依靠塑性变形在整个接触面上相互接近到能够引起物理作用 的距离,或者相互接近到足以产生弱化学作用的距离。此阶段接 触面上的位错消失,并完成了复合金属接触区的激活,形成了弱 化学键。

第2阶段是化学相互作用阶段。在这个阶段中,首先在已经 开始激活的接触面上形成激活中心,然后在异种金属表面之间产 生物理化学相互作用,最后形成化学键。

第3阶段是"体"相互作用阶段。在这个阶段中,异种金属 原子通过实现的物理接触结合面向四周扩散,金属内部的缺陷开 始逐渐消失,在接触处形成了共同的晶粒,并导致应力松弛直至 发生再结晶。

在进行异种金属复合时,第1阶段和第2阶段是掺杂在一起 进行的,很难区分;因为异种复合金属的表面在相互接触过程 中,当产生协调一致的塑性变形而使个别凸出点被压平时,其激 活过程就已经开始了。第3阶段比较明显,当接触处产生再结晶 形成其共同拥有的晶粒后,该阶段也就宣告结束了。 3 阶段理论包含了多种复合形式共同具有的一些概念,是被 公认的用于解释复合过程的结合理论基础。

## 1.4.2 界面结合的影响因素

自从 20 世纪 40 年代人们对金属复合板材进行研究以来, 科学家们就开始对金属复合时影响界面结合的因素进行了较为 系统的研究,积累了大量的经验,明确了一些影响规律。

1. 金属性质的影响[68-72]

在复合过程中,需要进行复合的异种金属的某些性质,如浸 润性、扩散系数、再结晶温度、热膨胀系数和弹性模量等,将直 接影响到复合板材的界面结合性能。

1) 浸润性的影响

如果要进行复合的两种金属之间的浸润性较好,也就是说, 一种金属液体可以在另一种金属固体表面上通过吸附、漫流迅速 铺展开来,则这两种金属的原子能够充分接近,在这两种金属的 接触面上,实际达到接触的面积较大;这样两种金属原子之间容 易形成金属键,在接触面附近的原子易于扩散,再结晶也容易发 生,因此,复合板材的界面结合性能优良。反之,如果浸润性较 差,则复合板材的界面结合性能也较差。所以要进行复合的两种 金属之间的浸润性应尽量提高。

2) 扩散系数的影响

如果要进行复合的两种金属的扩散系数过于小,则其相互扩 散行为就不能充分进行,也就不能产生较为完整的再结晶过程, 所以复合板材的界面结合性能也就较差。如果扩散系数过于大, 则其相互扩散行为进行得过于充分,导致再结晶晶粒过大,造 成复合界面的厚度过大,其界面结合性能也会下降。因此,要 进行复合的两种金属的扩散系数应尽量保持在一个适当的 范围。

41

3) 再结晶温度

如果要进行复合的两种金属的再结晶温度高于进行复合时的 温度,则复合时产生的温度不足以使金属原子在复合界面上形成 重新排列,再结晶就不会发生,所以复合板材的界面结合性能也 就较差。如果再结晶温度低于复合时的温度,则复合界面上能够 形成共有晶粒,界面结合性能也就好一些。但如果再结晶温度过 于低,则会导致再结晶晶粒过大,造成复合界面的厚度过大,其 界面结合性能也会下降。因此,要进行复合的两种金属的再结晶 温度应尽量保持在一个适当的范围。

4) 热膨胀系数

如果要进行复合的两种金属的热膨胀系数之间的差别过于 大,那么,随着温度的变化,在复合界面上,由于这两种金属的 收缩量或者膨胀量的差异过大,会造成较大的内应力,如果该应 力达到复合界面结合强度时,有可能直接导致复合界面的破坏; 所以,热膨胀系数的差别过大,复合板材的界面结合性能就非常 差。如果要进行复合的两种金属的热膨胀系数的差别很小,则界 面的结合性能就不会随环境温度的变化而产生明显的变化。所以 要进行复合的二种金属的热膨胀系数应尽量接近。

5) 弹性模量

复合板材都要承受一定的外力作用,如果两种复合金属之间 弹性模量的差别过大,则在发生变形时就会导致变形量的过大差 异,在复合界面处产生过大的内应力作用,造成复合界面的破 坏;所以要尽量减小异种复合金属之间的弹性模量的差异,以保 证金属复合板材良好的界面使用性能。

2. 金属的表面状态<sup>[73]</sup>

通常,固相金属基体表面主要存在吸附层、氧化层等杂质物 质,如图1-26所示。吸附层主要由水、油脂、气体和灰尘构 成,氧化层由基体金属的氧化物构成。



图 1-26 金属表面状态示意图

在进行异种金属复合时,金属表面的吸附层和氧化层将异种 复合金属基体隔开,它们将严重地阻碍复合界面上异种金属原子 之间的结合,如果将其去除,则异种金属基体原子之间就可以直 接接触、扩散和再结晶,形成结合。所以,金属表面是否经过清 洁处理对异种金属复合十分重要。

异种金属复合前,金属基体表面必须进行清洁处理。通常, 金属表面的清洁方法主要有化学清洗和机械清理两种方法。

化学清洗主要用于去除吸附层中的表面污物,机械清理主要 用于去除氧化层,同时在金属表面造成一定的粗糙度,提高金属 表面原子的能量。经过表面清洁处理的异种金属之间的界面结合 性能要明显高于未经过表面清洁处理的复合板材的界面结合 性能。

3. 复合温度[68]

复合温度实际上是进行复合时的条件温度和复合时产生的温 度两部分之和,不单指复合时的条件温度。在进行固液相复合 时,复合温度就是液态金属和固态金属的温度,即复合时的条件 温度。而在进行固固相轧制复合时,尽管复合时的条件温度即固 态金属的温度较低,但变形时,由于固态金属产生变形热,尤其 是当变形程度较大时,变形时产生的变形热较多,直接会导致金 属接触面区域温度的升高,此时达到的升高了的温度才是真正的 复合温度;所以从某种角度上讲,轧制的变形程度实际上就是轧 制复合时产生的温度即复合温度的一种体现。对于异种金属复 合,一般来说,复合温度升高,金属原子的扩散、再结晶也就进 行得充分,界面结合的各种作用增强,复合界面的结合性能也就 比较好。但是,在没有进行保护的情况下,温度的升高会造成金 属表面的氧化,反而会降低界面结合性能。因此,复合温度应尽 量保持在一个适当的范围。

4. 复合时间<sup>[64]</sup>

在一定复合条件下,复合时间加长,异种金属原子的扩散和 再结晶进行得充分,对形成界面层有利;但是复合时间过长,界 面层厚度过大,会导致界面结合性能的降低。所以,复合时间一 定要结合实际复合条件进行适当选择。

5. 复合后热处理<sup>[74]</sup>

对于异种金属复合,由于金属本身性质尤其是强度和热膨胀 系数的差异,在复合过程中及在复合后的冷却过程中,会由于异 种金属变形量或收缩量的差异,在复合界面上造成较大的界面内 应力,对复合界面的结合性能影响较大。如若对复合板材进行适 当的高温退火热处理,则在退火过程中,复合界面应力区内的金 属原子可以通过扩散、再结晶等行为来消除界面应力,从而改善 界面的结合。但是,热处理制度不当时,复合界面过度的再结晶 会造成界面层厚度过大,导致界面结合性能的降低,所以,热处 理制度一定要结合实际条件进行适当选择。

1.4.3 促进界面结合的方法

对于金属复合板材,要得到良好的复合界面结合性能,首先 必须在复合过程中,在复合界面上形成异种金属原子之间的物理 接触,其次要降低在复合过程中及在复合完成后的冷却过程中, 由于异种金属之间的延伸量或收缩量的不同造成的界面残余应 力。因此,促进界面结合的方法主要分为促进物理接触和降低界 面残余应力两类方法。

1. 促进物理接触方法

在复合过程中,在复合界面上促进异种金属原子之间的物理 接触,可以通过调整复合工艺来实现。

1) 固固相复合中促进物理接触的方法

针对固固相复合,促进异种金属原子之间的物理接触较为简 单,可以通过加大压下量来实现<sup>[60]</sup>。大压下量是在大压下力的作 用下实现的。在大压下力的作用下,异种原子之间可以充分接近 到物理吸引力作用范围内,从而实现异种原子之间的物理接触。

2) 固液相复合中促进物理接触的方法

针对固液相复合,可以通过加速金属液对固态金属表面的漫 流过程进而提高其浸润性来实现。

(1) 金属液在固态金属表面上的漫流

金属液在固态金属表面上的漫流是一个复杂的表面物理化学 过程。当铝液与固态钢表面接触时,将会发生铝液在固态钢表面 上的吸附、漫流等润湿行为<sup>[75-76]</sup>。拉布金与叶廖缅科对铝液在 钢表面上的漫流机理进行了较为详细的研究。他们用长焦距镜头 摄影技术在专门的真空装置中在 700 ℃~900 ℃下,对铝液滴在 钢表面的漫流过程进行了观察和摄影,利用高倍显微镜对拍摄的 底片上铝液滴的轮廓及钢表面与铝液滴相接触部位的直径和润湿 角进行了测定。在 700 ℃、750 ℃、800 ℃、900 ℃下测得的铝液 对钢表面的润湿角及铝液滴直径变化的动力学曲线分别如图 1-27 和图 1-28 所示。

由图 1 – 27 和图 1 – 28 可以看出,铝液与钢基体具有令人满 意的润湿效果,其润湿角小于 90°,并有较大的漫流速度,同时 铝液对钢表面还有较强的黏附性。



图 1-28 不同温度下铝液滴直径与时间的关系 5-700 ℃;6-750 ℃;7-800 ℃;8-900 ℃

通常,铝液滴在钢基体上漫流的同时,会形成圆形的斑痕; 当把接触时间提高到10~30 s时,在液滴的周围会形成薄膜状的 晕轮;随着接触时间延长到 0.5~3 min 时,漫流停止,这时铝 液滴失去其球缺形而变成圆柱形,如图 1-29 所示。



铝液滴斑痕尺寸遵循如下抛物线变化规律

$$d^2 = kt \qquad (1 - 23)$$

式中, k——比例常数, 它代表等容条件下的漫流速度;

d——铝液滴斑痕的直径;

*t*——时间。

漫流速度随温度的提高而增大,在  $\log k - 1/T$  坐标上呈直 线关系,直线的斜率表示铝液滴对钢表面漫流的表面活化能值, 等于 75.36 $\pm$ 21 J/mol。

铝液对钢表面的黏附功可用式(1-24)计算。

$$W = \sigma_{\bar{\mathcal{B}}, \bar{\mathfrak{T}}} \left( 1 + \cos \theta \right) \tag{1-24}$$

式中, W-----铝液滴对钢表面的黏附功;

 $\sigma_{\bar{\alpha},\bar{\gamma}}$ ——铝液的表面张力;

 $\theta$ ——铝液对钢表面的润湿角。

计算结果表明,此黏附功值很大,在 700  $^{\circ}$   $^{\circ}$  900  $^{\circ}$  下约为  $1300 \times 10^{-7} - 1500 \times 10^{-7}$  J/cm<sup>2</sup>。该计算,只限于铁在铝液中为 产生溶解尚不足以改变铝液表面张力的情况。

当温度在 700 ℃~750 ℃时,在铝液滴的周围形成沿钢表面 扩散的膜,然后铝液滴沿此膜漫流。当温度升高时,此过程加速 进行,扩散膜的扩展速度及铝液滴的漫流速度逐渐趋于相同。在 800 ℃~900 ℃时,铝液滴的周围已无晕轮存在。

(2) 增大金属液的浸润性的方法

在生产实践中,科技工作者们逐渐探索出了提高铝液对钢基 体表面浸润性的方法,也就是促进固液相复合中异种原子物理接 触的方法,主要有加电镀层法、添加合金化元素法、涂覆熔剂 法、提高铝液温度法等几种方法。

① 加电镀层法

在钢表面预镀一层易溶于铝的电镀层,例如锌、银、锡单一 层或 Zn-Cu、Zn-Ni 复合层,这样在电镀层向铝液溶解的同时, 大大地加快了铝液的漫流过程,因而提高了铝液对钢表面的浸润 性。然而,在实际当中,由于此等镀层对铝液有污染,且工艺上 更加复杂,因而不常应用。

② 添加合金化元素法

在铝液中添加合金化元素,可以降低铝液的表面张力。

合金元素对表面张力的影响取决于添加元素对铝的原子体积 之比,添加元素的原子体积愈大,铝液的表面张力下降的幅度愈 大。添加镁、铅、铋、锂等元素可大大减小铝液表面张力,如 图 1 - 30所示。

铝液表面张力的降低,能够促进铝液在钢表面上的漫流过 程,进而改善其浸润性。凡是能够降低铝液表面张力的合金元 素,如硅、锰、铜、锌等合金元素,均可促进漫流过程的进行, 改善浸润性。

图 1-31 和图 1-32 所示的是,在铝液中加入硅后,AlSi液 滴斑痕直径与时间的关系。当硅含量小于 4%时,AlSi液滴斑痕 直径与时间的关系基本接近平方关系。在 700 ℃和900 ℃下,当 硅含量增加到 6%~9%时,漫流过程可以在 0.01~0.5 s 以内迅 速完成。可见,AlSi液滴能很好地润湿钢表面。



图 1-31 不同温度下 Al-0.74%Si 液滴斑痕 直径与时间的关系

1-900 ℃; 2-700 ℃; 3-750 ℃; 4-800 ℃



图 1 - 32 不同温度下 Al-6%Si 液滴斑痕 直径与时间的关系

1-700 °C; 2-750°C 、800°C 、900 °C

③ 涂覆熔剂法

在钢表面涂覆盐类熔剂后,可显著改善铝液对钢表面的浸润 性。盐类熔剂可选用 KCl、KF、LiCl、MgCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、 NaCl、NaF、Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>、K<sub>2</sub>NbF<sub>7</sub>、K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>和 Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>等。其 中,当采用 K<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>和 Na<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub>作熔剂时,可形成冶金结合的完 全润湿。

④ 提高铝液温度法

提高铝液的温度,可以明显降低铝液的黏度。铝液黏度的降 低,意味着铝液流动性的提高,这样铝液对固态钢表面的铺展性 得到提高,因而润湿性得到了改善。

2. 降低界面残余应力方法

对于异种金属复合板材,由于异种金属之间性质上存在差 异,往往在实现复合界面上的物理接触之后,会带来一些对复合 界面结合性能有严重破坏作用的后果。其中最突出的就是复合过 程中及复合完成后的冷却过程中,由于异种金属之间的延伸量或 收缩量不同造成的界面残余应力。该应力直接导致复合界面结合 性能的降低,当它大于复合界面的结合强度时,还会造成复合板 材沿复合界面开裂的后果。因此,必须设法降低界面残余应力。 经过多年来世界各国科技人员的努力和探索,已经开发出了多种 行之有效的方法,其中最常用的有扩散退火法、加中间过渡层法 和调整金属液成分法等方法。

1) 扩散退火法

扩散退火法是 Burton 在 1953 年首次提出的,该方法降低复 合板材界面残余应力的基本思想是,在扩散退火中,界面残余应 力区内的原子进行低温扩散,重新排列在低能平衡晶格节点位 置,进而降低界面残余应力。

经过复合变形或热过程的金属复合板材,由于异种金属板材 变形量或收缩量上的差异,使得复合界面附近的异种金属原子不 同程度地偏离了其晶格点阵上的平衡位置,因此在复合板材界面 附近造成了残余应力。当复合板材处于一定的扩散退火温度下, 存在于界面残余应力区域内的金属原子,会在周围环境的热作用 下,具备足够的活动能力,偏离其所处的高能量平衡位置,向能 量较低的平衡位置迁移。这样,由于金属原子的扩散,使复合界 面内的残余应力得以松弛。也就是说,在扩散退火中通过界面残 余应力区内的原子低温扩散,降低了复合板材的界面残余 应力<sup>[77]</sup>。

能够有效降低钢背与铝基覆层形成的复合板材界面残余应力 的扩散退火温度为 400 ℃左右。该方法是应用最广的方法,无论 是固固相复合还是固液相复合均适用,它是降低复合板材界面残 余应力、促进复合界面结合的最常用方法。

2) 加中间过渡层法

加中间过渡层法是近年来兴起的方法,它主要是针对固液相

复合提出的,该方法降低复合板材界面残余应力的基本思想是, 在两种线膨胀系数差别较大的复合金属中间,加上一层线膨胀系 数介于二者之间的金属,借以缓解线膨胀系数的差别,从而缩小 复合金属之间在复合成形后的冷却过程中造成的收缩量的差异, 进而降低复合板材的界面残余应力,进一步提高复合界面的结合 性能。

对于固态钢背与铝基覆层金属液复合,银、铜和镍这三种金 属的线膨胀系数均介于铁和铝之间,本身塑性也好,与铝有较大 的固溶度,并且同铝反应后形成的金属间化合物比例较小;所以 极有利于复合界面的应力松弛,因此通常选择银、铜和镍为过渡 层金属。

表 1-12 所示的是加金属过渡层对铁与铝复合界面的影响<sup>[78]</sup>,可见,银过渡层有效地缓解了由于铁与铝线膨胀系数之间的差别而引起的界面残余应力。

过渡层	铝液温度/ ℃	复合时间/min	复合结果
Ag	700	5	好,无裂纹
Cu	700	5	较好,有裂纹
Ni	700	5	不好,有开裂
无	700	5	完全开裂

表 1-12 金属过渡层对铁与铝复合界面的影响

3) 调整金属液成分法

调整金属液成分法降低复合板材界面残余应力的基本思想 是,向线膨胀系数高的金属液中加入线膨胀系数低的元素,将金 属液的线膨胀系数降低,进而减小复合金属之间的线膨胀系数的 差别,缩小复合金属之间在复合成形后冷却过程中造成的收缩量 的差异,从而降低复合板材的界面残余应力,进一步提高复合界 面的结合性能。

针对固态钢背与铝基覆层金属液复合,通过向铝基金属液中 加入稀土元素来降低线膨胀系数的研究很多,而且取得了令人非 常满意的成果。稀土元素降低铝基金属液线膨胀系数的原因在 于:一方面稀土元素本身的线膨胀系数较低;另一方面是因为稀 土共晶铝硅合金中的稀土化合物在高温下比较稳定,因此降低了 合金的线膨胀系数。

**文**献 [79] 的研究表明,向铝硅合金中(成分如表 1 - 13 所示)加入 Re,可使线膨胀系数显著降低,如表 1 - 14 所示。

Si	Cu	Ag	Mn	Fe
10.5~12.5	1.5~2.0	0.45~0.5	0.35~0.55	0.35

表 1-13 铝硅合金的化学成分(质量分数)/%

合金	20 ℃~ 100 ℃	20 ℃~ 200 ℃	20 ℃~ 300 ℃	20 ℃~ 400 ℃	20 ℃~ 500 ℃
铝硅合金 (0.0%Re)	19.23	21.43	23.14	23.69	24.44
<b>铝硅合金</b> (1.0%Re)	18.39	20.04	22.16	23.16	23.69
<b>铝硅合金</b> (1.4%Re)	16.55	19.12	20.93	22.05	22.84

表 1-14 铝硅合金的线膨胀系数/(10<sup>-6</sup>/℃)

# 1.4.4 常规钢背铝 20 锡复合板的复合性能

对于钢背铝 20 锡自润滑复合板材,在复合界面上通常形成 的结合方式主要有机械咬合、物理结合和冶金结合等方式。

机械咬合就是依靠钢背与铝 20 锡合金覆层之间的凹槽与凸 台的相互搭接而形成的结合,该种结合方式较为宏观,所以结合 强度最低。

物理结合就是依靠钢背与铝 20 锡合金覆层在整个接触面上

相互接近到能够引起物理作用的距离,或者相互接近到足以产生 弱化学作用的距离而形成的结合,该种结合方式较为微观,所以 结合强度高于机械咬合方式。

最牢固的结合方式就是冶金结合方式,也就是依靠钢背与铝 20 锡合金覆层之间的化学反应而形成的结合,包括铁铝固溶体 和铁铝化合物。其中,铁铝固溶体形成的结合较弱,称为冶金弱 结合,而铁铝化合物形成的结合较强,称为冶金强结合。

在钢背铝 20 锡自润滑复合板材的复合界面上,若弱结合方 式占有主要地位,则复合板的界面复合性能较低;若强结合方式 占有主要地位,则复合板的界面复合性能较高;但是,当形成冶 金强结合的铁铝化合物在复合界面上大量生成而构成厚层状结构 时,复合界面将产生严重的脆化作用,界面复合性能亦较低。可 见,钢背铝 20 锡自润滑复合板材的界面复合性能取决于复合界 面的结构。

在常规钢背铝 20 锡固固相复合板的复合界面上,形成的结 合以机械咬合为主、以物理结合和冶金强结合为辅;因此界面复 合性能很低,在进行了高温扩散退火等降低界面残余应力处理 后,其复合界面剪切强度通常只有 30 MPa 左右。

在常规钢背铝 20 锡固液相复合板的复合界面上,形成的结 合以铁铝化合物冶金强结合为主,界面复合性能本应达到较高水 平,但是,由于铁铝化合物在复合界面上构成厚层状结构,复合 界面产生了严重的脆化作用,因此界面复合性能亦较低,通常复 合界面剪切强度只有 30 M~40 MPa 左右。

参考文献

[1] OWCZARKI W A, DUVALL D S. New trends in materials processing. New York: ASM, 1976.

- [2] 皮亚蒂,赵渠森.复合材料进展.北京:科学出版社,1984.
- [3] 张国定,赵昌正. 金属基复合材料. 上海: 上海交通大学出版 社,1996.
- [4] 肯尼斯. 金属基复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1982.
- [5] 杜桂馥. 粉末冶金与省材节能. 北京粉末冶金研究所, 1983.
- [6] BAY N. Mechanisms producing metallic bonds in cold welding. Welding Research, 1983, 62: 137-146.
- [7] 吴人洁.复合材料的未来发展.材料科学与工程,1994(4):1-5.
- [8] 吴人洁. 金属基复合材料的现状与展望. 金属学报, 1997, 33 (1): 79-84.
- [9] MONDOLFO F. Aluminum alloys. London: Butterworths, 1976.
- [10] 张盛立. 实用钢材手册. 广州: 广东科技出版社, 1998.
- [11] 铸造有色金属手册编写组.铸造有色金属手册.北京:机械工 业出版社,1986.
- [12] 廖伯初. 金属基复合材料. 北京: 中正书局, 1977.
- [13] ZHANG PENG, CUI JIANZHONG, DU YUNHUI, et al. Study on the interface structure in steel - aluminum bonding. Proceedings of the International Symposium on Metallurgy and Materials of Non-Ferrous Metals and Alloys, 1996; 260 - 263.
- [14] 高科. 板带材冷轧复合的试验研究 [D]. 沈阳: 东北大 学, 1988.
- [15] 富江涛. 不锈钢一铝固液相压力复合研究 [D]. 沈阳. 东北大 学, 1996.
- [16] 方玉成. 双金属带固相复合异步轧制工艺和结合机理的实验研 究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1986.
- [17] BURTON M S. Aluminium-lead bearing. London: NDC CO., LTD., 1953.
- [18] 科瓦索夫.工业铝合金. 韩秉诚,译. 北京:冶金工业出版 社,1981.
- [19] MACKAY M L. Innovation in powder metallurgy: an engine bearing material. Met. Prog., 1983, 23: 628-635.

# 钢背铝 20 锡自润滑复合板材的成形

- [20] GOETREL G G. Treatise on powder metallurgy. V. I. Interscience, 1949: 12-34.
- [21] PICKARD G, RIMMER P F. Study on explosion forming of steel and Al alloy plate. Sheet Met. Ind., 1974, 6: 16-21.
- [22] 李正华,彭文安. 爆炸一轧制法制取不锈钢一钢双金属复合板. 稀有金属材料与工程,1984(6):28-32.
- [23] 张鹏.钢一铝固液相轧制复合工艺与机理研究 [D]. 沈阳:东 北大学,1998.
- [24] 刘中青. 异种材料的焊接. 北京: 科学出版社, 1990.
- [25] 张鹏,杜云慧,巴立民.钢一铝固液相复合板界面层厚度建模. 北京科技大学学报,1999,4:732-735.
- [26] 虞莲莲. 实用有色金属材料手册. 北京: 机械工业出版 社, 2002.
- [27] 黄德彬. 有色金属材料手册. 北京. 化学工业出版社, 2005.
- [28] 上海钢管厂. 渗铝钢管. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [29] 胡宏纹. 有机化学. 北京. 高等教育出版社, 1994.
- [30] 傅献彩.物理化学.北京:高等教育出版社,1989.
- [31] **陆利明.** 颗粒增强铸造铝基复合材料的研究现状和发展. 铸造, 1993 (11): 16-22.
- [32] 李金平. SiCp 与 Al 液搅融混合过程机制的研究. 特种铸造及 有色合金, 2001, 1: 139-141.
- [33] WEAVER M J. Powder metallurgy and the aerogas turbine engine. Powder Metallurgy, 1984, 27 (3): 135-140.
- [34] 黄培云. 粉末冶金原理. 北京. 冶金工业出版社, 1988.
- [35] **周志德. 金属粉末轧制. 粉末冶金工业**, 2001, 11 (1): 36-39.
- [36] 罗庆文. 有色冶金概论. 北京. 冶金工业出版社, 2004.
- [37] 王盘鑫. 粉末冶金学. 北京. 冶金工业出版社, 2000.
- [38] 钱苗根.现代表面技术.北京:机械工业出版社,1999.
- [39] 金海波.现代表面处理新工艺、新技术与新标准.北京:当代 中国音像出版社,2004.
- [40] 刘邦津. 钢材的热浸镀铝. 北京. 冶金工业出版社, 1995.

56

- [41] 张鹏,杜云慧.钢一铝固液相复合中分形几何的研究与应用. 中国有色金属学报,1999,9 (4):772-775.
- [42] 斋藤好弘,中田好洋. 溶汤直接压延によるステソレス-ァル ミクラツド合金板. 平成4年度塑性加工春季讲演会,1992, 5:291-297.
- [43] 斋藤好弘,中田好洋. 溶汤直接压延によるァルミクラツド合金-ステソレス钢クラツド板の机械的性质と接合强度. 平成5年度塑性加工春季讲演会,1993,5:157-162.
- [44] 黄天佑. 材料加工工艺. 北京:清华大学出版社,2004.
- [45] 韩凤麟. 粉末冶金机械零件. 北京. 机械工业出版社, 1987.
- [46] 赵志业. 金属塑性加工学. 北京. 冶金工业出版社, 1987.
- [47] 日本热处理技术协会. 热处理指南. 北京: 机械工业出版 社,1987.
- [48] DYBKOV V I. Interaction of 18Cr 10Ni stainless steel with liquid aluminum. J Mater Sci, 1990, 25: 3615 - 3624.
- [49] PANDE C S, RICHARDS L E, LOUAT N. Fretal characterization of fractured surfaces, Acta Metall., 1987, 35, 1633 1639.
- [50] MENGUCCI P, ABIS S. Electron microscopy characterization of Al-Sn metal-metal matrix composites. Journal of alloy and compound, 1994, 215 (11): 309 - 313.
- [51] ZHANG PENG, DU YUNHUI. Study on the interface structure in steel-aluminum bonding// Proceedings of international conference on metallurgy of non-ferrous metals and materials. Shenyang, 1996; 260 - 263.
- [52] 崔忠圻. 金属学与热处理. 北京: 机械工业出版社, 1989.
- [53] 翟启杰.铸铁物理冶金理论与应用.北京:冶金工业出版 社,1995.
- [54] 尹衍升. 铁铝金属间化合物. 上海. 上海大学出版社, 1996.
- [55] 尹衍升,孙扬善. 三元 Fe<sub>3</sub> Al 基金属间化合物价电子结构分析.
   金属学报,1993,29 (11):479-486.
- [56] 周世权. 低碳钢与固态铝的相互作用. 武汉工学院学报, 1995,

17 (1): 59-65.

- [57] 吴元康. 钢与铸铁件的热浸镀铝新工艺研究. 东南大学学报, 1995,25 (2):55-60.
- [58] 黄荣青. 镶耐磨圈活塞试制中双金属镶铸技术的研究. 特种铸造及有色金属, 1994, 4:35-37.
- [59] 钱卫江,顾文桂. Si 对热浸镀 Al 界面化合物层生长的限制作 用. 金属学报, 1994, 30 (9): 403-408.
- [60] 张文奇. 双金属室温固相轧制复合机理研究 [D]. 沈阳: 东北 大学, 1988.
- [61] 张永福. 双金属板带材固相复合轧制工艺及机理的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1986.
- [62] 何康生,曹雄夫.异种金属焊接.北京:机械工业出版社,1986.
- [63] 骆宗安. 新型钢背铝铅合金轴承材料粉末轧制复合成形的研究[D]. 沈阳:东北大学,1993.
- [64] 万秋伟. 中宽钢铝复合板的研究 [D]. 沈阳. 东北大学, 1991.
- [65] 吴孝鹃. 钢铝复合板加热轧制复合机理研究 [D]. 沈阳: 东北 大学, 1989.
- [66] 于江浩. 钢—Al20Sn 半固态浸镀轧制复合研究 [D]. 北京: 北 京交通大学, 2005.
- [67] 张鹏. 钢一半固态 Al20Sn 复合研究 [R]. 北京:清华大 学, 2002.
- [68] BAY N. Cold pressure welding: the mechanisms governing bonding. J. Eng. Indus., 1977, 101 (2): 121-132.
- [69] HISAO KAWASE. Development of Al clad steel sheet by rollbonding, Trans. ISIJ, 1983, 23, 628 - 634.
- [70] 高木一宇. 复铝钢板制造方法的研究. 铁と钢, 1981. 328-336.
- [71] BAY N. Mechanisms producing metallic bonds in cold welding, Welding Research, 1983, 62: 137-142.
- [72] 大家正二朗. 不锈钢复合铝板的性能. 国外金属加工, 1991 (2): 13-18.
- [73] 董允. 现代表面工程技术. 北京. 机械工业出版社, 2000.

- [74] 利亚霍维奇. 金属和合金的化学热处理手册. 上海: 上海科学 技术出版社, 1986.
- [75] 李国喜. 热浸镀铝保护剂的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1985.
- [76] 顾国成,刘邦津. 热浸镀. 北京. 化学工业出版社, 1988.
- [77] 郭成,贾玉玺. 铝一钢复层板材的力学性能与拉伸成形性能. 机械工程学报,1995,31 (6):91-95.
- [78] 冯志军,马春江. 铝一钢双金属复合铸件研制. 铸造, 1994 (12):1-6.
- [79] 车泽宏.稀土对铸造活塞铝合金线膨胀系数的影响.特种铸造 及有色合金,1990 (1): 26-29.

第2章

# 固液相浸镀复合成形

钢背铝 20 锡自润滑复合板材的几种常规成形方法存在的共 同弱点就是,预处理工艺复杂,能耗较大,板材复合界面结合性 能较差。

复合材料加工的发展方向是向着加工周期短、省能源、连续 化、有利环保方向发展<sup>[1]</sup>。因此,20世纪90年代以来,尤其是 近年来,世界各国的科学家以此为原则,针对钢背铝20锡自润 滑复合板材的传统成形方法存在的问题,进行了多学科交叉联合 探索,开发出了多种中间环节少、工艺简单、能耗小、成本低、 复合性能好的成形新方法。钢背铝20锡自润滑复合板材的固液 相浸镀复合成形方法就是在这种研究背景下开发出来的。

# 2.1 概述

从界面结合性能角度考虑,直接采用铝 20 锡合金液与复合 母板——钢背进行复合的钢背铝 20 锡自润滑复合板材的固液相 铸轧复合成形方法,形成的是最牢固的冶金结合,钢背铝 20 锡 固液相铸轧复合板材的界面结合性能本应该是最高的;但是该板 材的界面结合性能却并不十分高,其原因在于,由于固液相复合 温度较高,铝 20 锡合金覆层中大量的铝原子扩散到钢背内,在 复合界面形成了脆性铁铝化合物厚层,导致了复合界面脆化。因 此钢背铝 20 锡固液相铸轧复合板材的界面结合性能没有达到其 应有的水平。如果采取适当措施阻止复合界面形成铁铝化合物厚 层,就可以消除铁铝化合物对复合界面的脆化作用,那么这种固 液相复合成形方法应该是界面结合性能最好的成形方法。

从节能角度考虑,固液相铸轧复合成形方法直接采用铝 20 锡合金液与钢背进行复合,省去了固固相复合成形方法中制造铝 20 锡合金覆层板、铝 20 锡合金粉末等一大批中间环节。如若能 够在此基础上,采取其他方法替代钢背表面轧制或镀纯铝薄层这 一复杂的钢背表面处理工序,则这种固液相复合成形方法是最简 单、最节能的成形方法。

固液相浸镀复合成形方法就是在这一理念指导下研制开发的<sup>[2]</sup>。其基本思想就是,将传统的钢板表面浸镀助焊剂工艺与固 液相复合工艺相结合,采用在钢背表面浸镀助焊剂膜层工序来代 替固液相复合中在钢背表面轧制或镀纯铝薄层工序,利用钢背表 面浸镀的助焊剂膜层来防止钢背在高温预热过程中发生氧化,同 时促进铝 20 锡合金液在钢背表面的漫流、润湿等复合行为,从 而实现固态钢背与铝 20 锡合金液的固液相复合成形。

## 2.1.1 助焊剂的作用

浸镀助焊剂工序主要应用于钢板的热浸镀铝工艺中<sup>[3]</sup>,始于 20世纪70年代中期<sup>[4]</sup>。该工艺是随着钢板热浸镀铝工艺的发展 而产生的,并且给热浸镀行业的发展带来了质的飞跃。

钢板热浸镀铝工艺中的一大关键性难题,就是钢板的新鲜表 面在进入铝液前的高温环境下发生氧化的问题<sup>[5]</sup>,它直接关系到 钢板热浸镀铝质量的好坏。在新鲜的钢板表面上,铝液中的铝原 子,可以直接与钢板表面的铁原子相接触;然而在浸镀铝前高温 环境下被氧化的钢板表面上,由于 FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等氧化 膜的存在<sup>[6]</sup>,铝液中的铝原子不能直接与钢板表面的铁原子接 触。尽管钢板表面经过了脱脂、除锈等预处理,在热浸镀时,由 于高温产生的氧化膜,也会严重地阻碍铁原子与铝原子之间的结 合,因此使得钢板热浸镀铝的质量严重降低。

在清洁的钢板表面上浸镀助焊剂,可以在钢板表面上形成一 层助焊剂保护膜层。该膜层将空气与钢板表面隔开,可以有效地 防止钢板表面在高温下发生氧化<sup>[7]</sup>,并且能够促进铝液对钢板表 面的漫流和润湿作用。而且,在钢板表面与铝液接触后,助焊剂 膜层会迅速发生熔化、分解,脱离钢板表面,使新鲜的活性钢板 表面直接与铝液相接触,进而发生扩散、反应等复合行为<sup>[8]</sup>,使 得钢板表面与热浸镀铝层直接形成牢固的冶金结合。因此热浸镀 铝钢板的产品质量得到了飞跃性的提高,这样显著地扩大了其应 用范围。

助焊剂膜层促进铝液对钢板表面的润湿机理如下<sup>19</sup>。

图 2-1 为未浸镀助焊剂膜层时铝液、空气和钢板的张力平 衡图,可用式(2-1)进行数学表达。



图 2-1 力平衡图

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\exists a} - \sigma_{\bar{\pi} a}}{\sigma_{\exists \bar{\pi}}} \qquad (2-1)$$

式中, $\theta$ ——铝液与钢板的润湿角;

 $\sigma_{5a}$ ——空气与钢板的界面张力,倾向于使铝液铺展开;

*σ<sub>液面</sub>*——铝液与钢板的界面张力,倾向于使铝液滴收缩;

 $\sigma_{\pi_{\infty}}$ ——空气与铝液的界面张力,在 $\theta < 90^{\circ}$ 时,倾向于使铝

液滴收缩;而在 *θ*>90°时,倾向于使铝液滴铺展开。 当钢板浸镀了助焊剂膜层后,在一定程度上减小了铝液与钢

62

板的界面张力 σ<sub>液圈</sub>,加大了有利于铝液铺展开的分力,从而进一 步减小了铝液与钢板的润湿角 θ;所以,钢板在浸镀了助焊剂膜 层后,铝液对钢板表面的润湿得到了改善。

由于浸镀助焊剂工序对热浸镀铝钢板的质量至关重要,因此 科技工作者们不断地进行着深入细致的研究工作。20世纪80年 代以前,研究的主要任务集中在提高保护膜层的抗氧化性上,因 此那时的助焊剂叫保护剂<sup>[10]</sup>。20世纪80年代以后,随着对热浸 镀铝钢板质量要求的不断提高,又提出了新的研究任务<sup>[11]</sup>。这 就是开发和研制助焊剂新品种,使之能够起到促进铝液对钢板表 面的润湿作用,从而使整个钢板表面形成均匀的、牢固的镀层, 从而进一步提高热浸镀铝钢板的质量,以适应现代科技发展的 要求。

可见,助焊剂的作用可归纳为<sup>[12]</sup>:

① 防止钢板表面在高温下发生氧化;

② 促进铝液对钢板表面的漫流、润湿作用,从而在脱离钢板表面后,保证钢板与铝镀层之间的结合强度。

2.1.2 浸镀助焊剂的方法

钢板表面浸镀助焊剂的方法主要有一浴法和二浴法两种[13]。

1. 一浴法

一浴法就是将钢板浸入到熔化的助焊剂中,一定时间后取
 出,冷却风干后在钢板表面形成助焊剂膜层。其基本流程如
 图 2 - 2所示。



#### 图 2-2 一浴法基本流程

该方法使用的是熔融助焊剂,钢板表面的助焊剂膜层厚度较

大,助焊剂膜层的熔化、分解需要的时间较长;因此,要求钢板 与铝液保持长时间的高温接触。另外,采用一浴法进行浸镀,助 焊剂的消耗量较大,对铝液的污染较为严重,不必要的能耗 过大。

2. 二浴法

二浴法就是将钢板浸入到助焊剂的水溶液中,一定时间后取 出,风干后在钢板表面形成助焊剂含水膜层,最后在高温下烘干 膜层中的水分,形成助焊剂膜层。其基本流程如图 2-3所示。



图 2-3 二浴法基本流程

二浴法浸镀助焊剂的方式有两种<sup>[14]</sup>:

 池内浸镀,就是在助焊剂水溶液池内将助焊剂沉淀在钢 板表面上,从而在钢板表面上形成助焊剂膜层;

② 喷枪喷镀,就是利用喷枪将助焊剂水溶液喷到钢板表面 上,从而在钢板表面上形成助焊剂膜层。

二浴法使用的是助焊剂水溶液,这样助焊剂的选择范围较为 广泛,浸镀工艺简单,钢板表面的助焊剂膜层厚度较小而且可进 行调节,助焊剂膜层的熔化、分解需要的时间较短;因此,钢板 与铝液的高温接触时间较短。另外,二浴法中,助焊剂的消耗量 较小,对铝液的污染较小,能耗合理。因此,该方法得到了较为 广泛的应用。

2.1.3 常用的助焊剂

几十年来,经过各国科技工作者的不懈努力,先后开发出了 多种热浸镀铝助焊剂<sup>[15—20]</sup>,并且申请了发明专利<sup>[21—24]</sup>,其中比 较理想的典型助焊剂有.氯化锌和氯化锡混合物、氟钛酸钾和 氟锆酸钾。上述这些助焊剂均能在热浸镀铝工艺中同时起到保 护新鲜活性钢板表面和促进钢板表面与铝液的漫流、润湿等作 用,其产品性能稳定可靠,因此得到了广泛的应用。

# 2.2 固液相复合中助焊剂的浸镀

在钢背铝 20 锡复合板材固液相复合中,钢背表面的保护及 钢背表面与铝 20 锡合金液之间的相互作用行为,从助焊剂作用 的角度来讲,与钢板热浸镀铝工艺中的可以说完全相同;因此在 进行钢背铝 20 锡复合板材固液相复合时,可以借鉴热浸镀铝工 艺中使用的浸镀助焊剂工艺来对钢背表面进行保护和促进铝 20 锡合金液对钢背表面的漫流、润湿作用。

### 2.2.1 浸镀流程

钢背铝 20 锡复合板材固液相复合与钢板热浸镀铝有十分明 显的不同:在热浸镀铝工艺中,铝熔池大,浸镀时间长,钢板可 吸收的热量多,因此助焊剂膜层有足够的时间和能量进行熔化、 分解,可以完全脱离钢板表面<sup>[25-27]</sup>;而在钢背铝 20 锡复合板材 固液相复合中,钢背在复合浇嘴中与铝 20 锡合金液的接触时间 是非常有限的。所以,钢背表面浸镀的助焊剂膜层厚度应该在能 够保护钢背新鲜表面不被氧化的前提下尽量减薄,因此只能采用 二浴法对钢背表面进行浸镀处理。

钢背的浸镀工艺流程如下:首先制取所需浓度的助焊剂水溶 液;加热到 90 ℃后<sup>[28-29]</sup>,将经过脱脂、除锈等处理的钢背浸入 助焊剂水溶液中进行浸镀处理;浸镀一定时间后,取出风干;最 后在 200 ℃高温下烘干 1 min。

助焊剂水溶液加热到 90 ℃的目的是为了使助焊剂在水溶液 中能够充分溶解以保证在钢背表面上形成致密的膜层。风干后在

65
200 ℃高温下烘干 1 min 的目的是去除助焊剂膜层内的水分。

## 2.2.2 助焊剂浓度的选择

表 2-1 所示的是助焊剂水溶液浓度与钢背表面浸镀助焊剂 膜层质量,可见,当助焊剂水溶液浓度为 6%~8%(质量分数) 时,钢背表面浸镀助焊剂膜层的质量较好。因此,对于固液相复 合,钢背浸镀助焊剂工艺的助焊剂水溶液浓度应选择为 7% 左右。

助焊剂浓度/%(质量分数)	钢背表面浸镀助焊剂膜层质量
2	膜层覆盖不完整
4	膜层覆盖较完整,不均匀
6	膜层覆盖完整,厚度较均匀
7	膜层覆盖完整,厚度均匀
8	膜层覆盖完整,厚度均匀
10	膜层覆盖完整,有聚集球出现
12	膜层覆盖完整,助焊剂聚集严重

表 2-1 助焊剂浓度与浸镀膜层质量

# 2.2.3 助焊剂膜层厚度的选择

由于助焊剂能够促进钢背表面与铝 20 锡合金液之间漫流、 润湿的作用是由其本身的性质决定的,所以在浸镀助焊剂过程 中,能够获得避免钢背表面在复合前的高温预热过程中发生氧化 的最薄助焊剂膜层厚度的工艺,就是钢背铝 20 锡复合板材固液 相复合应采用的助焊剂浸镀工艺。

1. 浸镀时间和助焊剂膜层厚度的关系

图 2-4 所示的是选用助焊剂水溶液浓度为 7% (质量分数)

时,浸镀时间和钢背表面助焊剂膜厚度(平均值)之间的关系。 经过理论回归,得到其关系方程为式(2-2)。

$$H=7.6+0.18t-0.00094t^2$$
 (2-2)

式中,*H*——钢背表面助焊剂膜层厚度;

t——浸镀时间。



图 2-4 助焊剂膜层厚度与浸镀时间的关系

2. 助焊剂膜层的防氧化作用

分别以氯化锌和氯化锡混合物、氟钛酸钾、氟锆酸钾为助焊 剂,对 08Al 钢背表面进行浸镀助焊剂处理,表 2-2、表 2-3 和 表 2-4 所示的分别是钢背表面助焊剂膜层的厚度(平均值)、钢 背在空气中的加热温度和钢背表面的氧化程度。氧化程度一栏中 的钢背表面的特征,经过显微成分分析表明:"灰白"为助焊剂 本体;"浅蓝"、"浅黄"、"发青"分别为助焊剂受热分解的产物; "发黑"或"黑点"的主要成分为  $Fe_2O_3$  氧化物。可见,氯化锌 和氯化锡混合物助焊剂适合于 250 ℃以下的钢背表面预热保护,氟锆酸 钾助焊剂适合于 500 ℃以下的钢背表面预热保护。

助焊剂膜层厚度 $/\mu{ m m}$	加热温度/ ℃	氧 化 程 度
5	150	表面发黑
10	150	表面有黑点
15	150	表面浅蓝
20	150	表面灰白
25	150	表面灰白
5	200	表面发黑
10	200	表面有黑点
15	200	表面浅蓝
20	200	表面浅蓝
25	200	表面灰白
5	250	表面发黑
10	250	表面发黑
15	250	表面有黑点
20	250	表面有黑点
25	250	表面有黑点
5	280	表面发黑
10	280	表面发黑
15	280	表面发黑
20	280	表面发黑
25	280	表面发黑

表 2-2 浸镀氯化锌和氯化锡混合物表面氧化试验表

助焊剂膜层厚度 $/\mu m$	加热温度/℃	氧 化 程 度
5	200	表面浅黄
10	200	表面浅黄
15	200	表面灰白
20	200	表面灰白
25	200	表面灰白
5	300	表面有黑点
10	300	表面浅黄
15	300	表面灰白
20	300	表面灰白
25	300	表面灰白
5	400	表面发黑
10	400	表面有黑点
15	400	表面浅黄
20	400	表面浅黄
25	400	表面浅黄
5	500	表面发黑
10	500	表面发黑
15	500	表面有黑点
20	500	表面有黑点
25	500	表面有黑点

表 2-3 浸镀氟钛酸钾表面氧化试验表

助焊剂膜层厚度 $/\mu m$	加热温度/℃	氧化程度
5	300	表面发青
10	300	表面灰白
15	300	表面灰白
20	300	表面灰白
25	300	表面灰白
5	400	表面发青
10	400	表面发青
15	400	表面灰白
20	400	表面灰白
25	400	表面灰白
5	500	表面有黑点
10	500	表面发青
15	500	表面发青
20	500	表面发青
25	500	表面发青
5	600	表面发黑
10	600	表面发黑
15	600	表面发黑
20	600	表面发黑
25	600	表面发黑

表 2-4 浸镀氟锆酸钾表面氧化试验表

3. 助焊剂膜层的脱离

助焊剂膜层的脱离是指钢背表面上的助焊剂膜层在与铝 20 锡合金液接触后通过熔化、分解离开钢背表面的行为。这一行为 对钢背铝 20 锡固液相复合至关重要,将直接影响到钢背铝 20 锡 固液相复合的界面结合性能。如果助焊剂膜层能够在与铝 20 锡 合金液接触后迅速熔化、分解,完全脱离钢背表面,那么铝 20 锡合金液就可以与整个钢背表面顺利进行复合行为。如果助焊剂 膜层不能在与铝 20 锡合金液接触后迅速脱离钢背表面,而是在 铝 20 锡合金液凝固后残留在钢背表面,那么铝 20 锡合金液就只 能与部分钢背表面进行复合行为,复合界面上的有效结合面积会 受到限制,复合界面结合性能将受到严重影响。

表 2 - 5、表 2 - 6和表 2 - 7所示的分别是采用表面经过浸镀 氯化锌和氯化锡混合物、氟钛酸钾、氟锆酸钾助焊剂处理的 08A1钢背和铝 20锡合金液进行的钢背铝 20锡固液相浸镀铸轧 复合板材的界面剪切强度、浸镀助焊剂膜层厚度(平均值)和复 合界面钢背侧剪切形貌。钢背铝 20锡固液相铸轧成形装置如 图 2 - 5所示,复合条件为:浸镀氯化锌和氯化锡混合物的钢背 预热温度为 200℃,浸镀氟钛酸钾的钢背预热温度为 400℃,浸 镀氟锆酸钾的钢背预热温度为 500℃,铝 20锡合金液的温度为 750℃,平均冷却速度为 200℃/min。

助焊剂膜层厚度/ $\mu { m m}$	界面剪切强度/MPa	界面形貌
5	5~8	偶见金属光泽,大量氧化皮
10	10~13	金属光泽较少,有氧化皮
15	22~31	金属光泽较多,有气泡和黑皮
20	12~19	金属光泽,气泡和黑皮较多
25	10~12	金属光泽,气泡和黑皮很多

表 2-5 浸镀氯化锌和氯化锡混合物的实验数据

助焊剂膜层厚度 $/\mu m$	界面剪切强度/MPa	界面形貌
5	8~10	偶见金属光泽,大量氧化皮
10	18~22	金属光泽较少,有氧化皮
15	38~52	金属光泽较多,有黑皮
20	25~30	金属光泽,黑皮较多
25	18~22	金属光泽,黑皮多

表 2-6 浸镀氟钛酸钾的实验数据

表 2-7 浸镀氟锆酸钾的实验数据

助焊剂膜层厚度/μm	界面剪切强度/MPa	界面形貌
5	11~13	金属光泽较少,氧化皮较多
10	25~30	金属光泽,偶见氧化皮
15	42~55	金属光泽多,小气泡和黑皮较少
20	25~30	金属光泽,小气泡和黑皮较多
25	18~22	金属光泽,小气泡和黑皮多



图 2-5 固液相浸镀铸轧复合成形装置示意图

表 2-5、表 2-6和表 2-7界面形貌中的氧化皮主要由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成,说明有氧化皮处的钢背表面在预热过程中发生了氧化。也就是说,在预热过程中,该处的钢背表面上浸镀的助焊剂 已经挥发,脱离了钢背表面,使得钢背表面暴露在空气中,因此 造成局部氧化,形成了氧化皮。氧化皮越多,说明在预热过程中 脱离钢背表面的助焊剂越多,暴露在空气中的钢背表面面积越 大,如图 2-6 所示,图中的深色部分就是氧化皮,可见复合界 面上存在大量氧化皮。



图 2-6 撕裂表面上的氧化皮

表 2-5、表 2-6 和表 2-7 界面形貌中的黑皮主要由未脱离 钢背表面的助焊剂构成,说明有黑皮处的钢背表面在整个复合过 程中,其上面的浸镀助焊剂膜层没有充分熔化、分解,脱离钢背 表面,因此残留在钢背表面,形成了黑皮。黑皮越多,说明在 整个复合过程中未脱离钢背表面的助焊剂越多,如图 2-7 所 示,图中中间的浅色部分就是黑皮,可见复合界面上存在大量 黑皮。

在表 2-5、表 2-6 和表 2-7 界面形貌中的金属光泽,主要 是由复合界面上的金属铁和铝形成的,这说明有金属光泽处的钢 背表面在与铝 20 锡合金液接触后,其上已经完成保护作用的助 焊剂膜层充分脱离了钢背表面,钢背与铝 20 锡合金覆层之间进 行了原子之间的扩散、反应,因此撕裂处呈现金属光泽。金属光



图 2-7 撕裂表面上的黑皮

泽越多,说明在进行固液相复合时钢背表面上的助焊剂脱离得越 彻底。

另外,浸镀氯化锌和氯化锡混合物、氟钛酸钾、氟锆酸钾助 焊剂的钢背撕裂面上的金属光泽处的铁、铝含量有所不同。浸镀 氯化锌和氯化锡混合物的大部分含铝量(质量分数)小于 3.5%,少部分为 $57\% \sim 60\%$ ,说明复合界面上主要生成的是铁 铝固溶体;浸镀氟钛酸钾助焊剂的含铝量为 $57\% \sim 60\%$ 的部分 明显增多,说明复合界面上生成铁铝化合物的量增多;浸镀氟锆 酸钾助焊剂的含铝量均为 $57\% \sim 60\%$ ,说明复合界面上生成的 是铁铝化合物。浸镀氯化锌和氯化锡混合物、氟钛酸钾、氟锆酸 钾助焊剂的钢背的预热温度分别为 $200 \, \ensuremath{\mathbb{C}}$ ,这 说明随着复合温度的提高,铝原子向钢背基体的扩散浓度逐渐 升高。

表 2-5、表 2-6 和表 2-7 界面形貌中的气泡是由钢背表面 浸镀助焊剂分解产生的气体形成的。铝 20 锡合金液与助焊剂氯 化锌和氯化锡混合物、氟锆酸钾接触后,会发生如式(2-3)所 示的化学反应<sup>[30]</sup>。

$$4\mathrm{Al}+3\mathrm{ZnCl}_{2}=2\mathrm{Al}_{2}\mathrm{Cl}_{3}\uparrow+3\mathrm{Zn}$$

 $8Al + 3SnCl_4 = 4Al_2Cl_3 \uparrow + 3Sn \qquad (2-3)$ 

 $K_2 ZrF_6 \rightarrow 2KF + ZrF_4 \uparrow$ 

其生成物  $Al_2Cl_3$ 、 $ZrF_4$  是气态化合物。随着反应的不断进行, 铝 20 锡合金液逐渐凝固。由于浸镀氯化锌和氯化锡混合物助焊 剂的钢背的预热温度较低,铝 20 锡合金液的温度降低较快,因 此产生的大量  $Al_2Cl_3$  气体在界面上很快被固态覆层封住,形成 了大量的界面气泡,如图 2-8 所示。图 2-8 中形状各异的、较 大的黑色部分即为气泡,可见复合界面上存在着大量气泡。而浸 镀氟锆酸钾助焊剂的钢背的预热温度较高,铝 20 锡合金液的温 度降低较慢,产生的  $ZrF_4$  气体大部分脱离了复合界面,只有少 部分在界面上被固态覆层封住,因此只形成了界面小气泡。



图 2-8 撕裂表面上的气泡

由表 2-5、表 2-6 和表 2-7 的界面形貌规律可见,对于钢 背铝 20 锡固液相浸镀铸轧复合成形,当钢背表面浸镀助焊剂膜 层厚度小于 10 μm 时,在预热过程中,钢背表面上浸镀的助焊剂 通过挥发脱离了钢背表面,造成局部氧化,形成了氧化皮,阻碍 了钢背与铝 20 锡合金覆层的结合,当钢背表面浸镀助焊剂膜层

75

厚度大于 20  $\mu$ m 时,钢背表面上的助焊剂膜层在与铝 20 锡合金 液接触后还不能充分熔化分解脱离钢背表面,部分残留在钢背表 面上,形成了黑皮,阻碍了钢背与铝 20 锡合金覆层的结合;只 有当钢背表面浸镀助焊剂膜层厚度在15  $\mu$ m左右时,钢背表面上 的助焊剂膜层才能既在预热过程中不脱离钢背表面起到保护作 用,又能在与铝 20 锡合金液接触后较为充分地脱离钢背表面, 使得钢背与铝 20 锡合金覆层之间能够在较大面积的接触面上进 行原子之间的扩散、反应,形成牢固的冶金结合。因此,钢背表 面浸镀助焊剂膜层厚度在 15  $\mu$ m 左右时,复合板界面剪切强度最 大。另外,助焊剂应尽量选用保护温度在 500 ℃以上的助焊剂, 其保护效果和实现界面结合效果较为理想。也就是说,氟锆酸钾 助焊剂对钢背铝 20 锡固液相浸镀铸轧复合成形的钢背表面的浸 镀处理较为合适。

由方程式 (2-2) 可得: 当 H 为  $15 \mu m$  时, t 为 60 s。所 以,要在钢背表面浸镀  $15 \mu m$  厚的助焊剂膜层,钢背表面需要在 温度为 90 °C、浓度为 7% (质量分数)的助焊剂水溶液中进行  $1 \min$ 的浸镀处理。

可见:

① 对于钢背铝 20 锡固液相浸镀铸轧复合成形,其钢背表面 的合理浸镀工艺是,将钢背在浓度为 7%(质量分数)的90 ℃氟 锆酸钾助焊剂水溶液中浸镀 1 min;

② 钢背表面浸镀助焊剂方法的确是解决固液相复合成形中 钢背表面问题的一种既有效又经济的方法。

# 2.3 固液相浸镀复合界面

钢背铝 20 锡固液相浸镀复合界面的构成规律与钢热浸镀铝件<sup>[11-12,19]</sup>和钢背铝固液相复合件<sup>[31-35]</sup>的构成规律基本一致,其

基本复合界面结构模型通常由铝基侧至钢背侧依次为 $^{[36-38]}$ :铝基、 $FeAl_3$ 、 $Fe_2Al_5$ 和钢基,如图2-9所示。



图 2-9 钢背铝基固液相复合界面结构

在图 2 - 9 中, 铁铝化合物  $FeAl_{3}$  和  $Fe_{2}Al_{5}$  均为脆性相。 FeAl\_3 层和  $Fe_{2}Al_{5}$  层构成界面中间铁铝化合物层, 其厚度由铝 原子在钢基内的扩散反应决定, 根据复合条件的不同, 一般为  $10\sim100 \ \mu m$  左右厚。

在钢背铝 20 锡固液相浸镀复合过程中,影响复合界面构成 的条件也就是影响铝原子在钢基内扩散反应的条件,主要包括钢 背预热温度、铝 20 锡合金液温度、复合时间、冷却方式等。根 据冷却方式的不同,钢背铝 20 锡固液相浸镀复合又分为常规固 液相浸镀铸轧复合和非平衡固液相浸镀复合两种。

2.3.1 常规固液相浸镀铸轧复合界面结构形成规律

常规固液相浸镀铸轧复合装置如图 2-5 所示,采用铝 20 锡 合金液和表面经过浸镀氟锆酸钾的 08Al 钢板进行固液相铸轧复 合。钢背的浸镀工艺为:将钢背在浓度为 7%(质量分数)的 90℃氟锆酸钾助焊剂水溶液中浸镀 1 min,在钢背表面浸镀

77

15  $\mu$ m (平均值) 厚的助焊剂膜层;浸镀后,在 200 ℃高温下烘 干 1 min 以排除助焊剂膜层中的水分;复合成形过程的平均冷却 速度为 200 ℃/min。

在常规固液相浸镀铸轧复合过程中,复合的冷却方式主要包括在复合浇嘴底部的自然冷却和在铸轧水冷轧辊接触区的接触冷却,冷却速度通常较低;所以,在复合过程中铝原子在钢基内的 扩散通常进行得较为充分,横向扩散浓度较为均匀。因此,常规 固液相浸镀铸轧复合状态下形成的铁铝化合物 FeAl<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub> 以连续的层状分布<sup>[28-29,46]</sup>。

1. 钢板预热温度的影响

图 2-10 所示的是主要固液相浸镀复合条件为铝 20 锡合金 液温度在 750 ℃ (常规固液相复合通常采用的温度,该温度下不 存在合金液过度吸气等问题,较为理想)、复合时间为 18 s(为 复合浇嘴长度与铸轧速度的比值)条件下的钢背预热温度与复合 板复合界面铁铝化合物层厚度(平均值)的关系。



图 2-10 钢背预热温度与界面铁铝化合物层厚度的关系

经过理论回归,得到其关系方程为式(2-4)。

 $H = -1.3 + 0.027t \qquad (2 - 4)$ 

式中,*H*——复合界面铁铝化合物层厚度;

t──钢背预热温度。

可见,在钢背铝 20 锡固液相浸镀复合过程中,随着钢背预 热温度的提高,复合界面铁铝化合物层的厚度逐渐增加。在复合 时,随着钢背预热温度的提高,铝 20 锡合金液中的铝原子向钢 基内的扩散和在钢基内的反应逐渐增强;因此形成的铁铝化合物 不断增多,铁铝化合物层的厚度也就随之增大。

2. 铝 20 锡合金液温度的影响

图 2-11 所示的是主要固液相浸镀复合条件为钢背预热温度 在 500 ℃、复合时间为 18 s 条件下的铝 20 锡合金液温度与复合 板复合界面铁铝化合物层厚度(平均值)的关系。



图 2-11 铝 20 锡合金液温度与界面铁铝化合物层厚度的关系

**经过理论回归**,得到其关系方程为式 (2-5)。 *H*=-71,2+0,11*t* (2-5)。

79

式中,*H*——复合界面铁铝化合物层厚度;

t──铝 20 锡合金液温度。

可见,在钢背铝 20 锡固液相浸镀复合过程中,随着铝 20 锡 合金液温度的提高,复合界面铁铝化合物层的厚度逐渐增加。在 复合时,随着铝 20 锡合金液温度的提高,铝 20 锡合金液中的铝 原子向钢基内的扩散和在钢基内的反应逐渐增强;因此形成的铁 铝化合物不断增多,铁铝化合物层的厚度也就随之增大。

3. 复合时间的影响

图 2 - 12 所示的是主要固液相浸镀复合条件为铝 20 锡合金 液温度在 750 ℃、钢背预热温度为 500 ℃条件下的复合时间与复 合板复合界面铁铝化合物层厚度(平均值)的关系。

经过理论回归,得到其关系方程为式(2-6)。

 $H = -10.7 + 1.52t - 0.022t^2 \qquad (2-6)$ 

式中,*H*——复合界面铁铝化合物层厚度;



t----复合时间。

图 2-12 复合时间与界面铁铝化合物层厚度的关系

80

可见,在钢背铝 20 锡固液相浸镀复合过程中,随着复合时 间的延长,复合界面铁铝化合物层的厚度逐渐增加。在复合时, 随着复合时间的延长,铝 20 锡合金液中的铝原子向钢基内的扩 散和在钢基内的反应不断进行,因此形成的铁铝化合物不断增 多,铁铝化合物层的厚度也就随之增大;但随着复合时间的延 长,复合界面处的温度也在不断地降低,因此随着复合时间的延 长,复合板复合界面铁铝化合物层厚度的增长幅度有所减小。

## 2.3.2 非平衡固液相浸镀复合界面结构形成规律

钢背铝 20 锡复合界面的铁铝化合物层是铝原子向钢基内部 扩散并与铁原子发生反应的结果。在常规固液相复合过程中,尽 管钢背表面经过打毛,凸凹不平,但由于钢背与铝 20 锡合金液 复合后的冷却速度缓慢,铝原子在钢基内横向上的扩散、反应较 为充分,因此脆性铁铝化合物 FeAl<sub>3</sub> 和 Fe<sub>2</sub> Al<sub>5</sub> 以连续的厚层状 分布。这种脆性铁铝化合物的连续厚层分布状态造成了复合界面 的脆化,从复合性能方面考虑,应该尽量避免脆性铁铝化合物的 这种连续厚层分布状态。

由上述可知,如果铝原子向钢基内部的扩散在横向上不是平 衡的,复合界面上生成的铁铝化合物的分布状态将会发生变化, 这样就可以改变脆性铁铝化合物层的连续构成状态。在固液相复 合中,由于钢背表面经过了打毛处理,凸凹不平,已经造成了铝 原子在钢基内横向上扩散的不平衡状态;只是由于复合后冷却缓 慢,界面处于高温状态时间较长,所以使这种横向上的不平衡状 态有足够的时间转变为平衡状态。因此,要想保持住横向上的不 平衡状态,必须在其转变为平衡状态之前,迅速冷却到低温状 态,这就是本书著者提出的非平衡扩散基本思想。

所谓非平衡固液相浸镀复合,就是在固液相浸镀复合过程 中,充分利用各种条件来造成铝原子向钢基内部的纵向扩散浓度 在横向上的分布不均匀,并且在形成不均匀分布后,迅速降温, 以避免发生铝原子的横向扩散,从而造成界面脆性铁铝化合物的 分布不均,破坏其连续分布状态。在钢背铝 20 锡非平衡固液相 浸镀复合成形中,主要采用打毛钢背表面、在钢背表面浸镀助焊 剂和快速凝固等措施来实现和保持铝原子在钢基内部的非平衡扩 散状态。

1. 复合成形及装置

1) 非平衡固液相浸镀复合前钢背的准备

首先将钢背焊接在快速凝固冷却腔的底部,冷却腔的简图如 图 2-13 所示。然后处理钢背表面。对钢背表面进行脱脂、除 锈、打毛处理后,在氟锆酸钾助焊剂水溶液中浸镀钢背表面。溶 液浓度为 7% (质量分数),温度为 90 ℃,浸镀时间为 1 min。 这样在钢背表面形成一层 15 μm (平均值)厚的助焊剂膜层,用 来防止钢背表面在高温预热过程中发生氧化。浸镀处理后,在



图 2-13 快速凝固冷却腔简图

200 ℃下烘干钢背 1 min 以排除其表面上的助焊剂膜层中的水分。

2) 非平衡固液相浸镀复合过程

首先将冷却腔体安装在复合架上,如图 2-14 所示。预热到 所需温度后,将冷却腔体降至铝 20 锡合金液中实施铝原子向钢 基内的扩散。一定时间后,立即向冷却腔体内通入冷却水进行快 速凝固(冷却速度约为1500℃/s),同时以 10 m/s 的速度快速 升起冷却腔体,以便在钢背上获得厚度为4 mm 的固态铝 20 锡 合金覆层。



图 2-14 非平衡固液相浸镀复合装置

坩埚中的铝 20 锡合金液经过精炼和搅拌处理。

精炼主要指的是除气,也就是降低铝 20 锡合金液中氢气的质 量分数。当铝 20 锡合金液中氢的质量分数过高时,在钢背表面上 铝 20 锡合金液的表面张力有明显增大的现象,导致铝 20 锡合金 液对钢背表面浸润性的下降。图 1 - 10 给出了铝 20 锡合金液中氢 的质量分数与钢背表面上铝 20 锡合金液表面张力的关系。可见, 铝 20 锡合金液中氢的质量分数在 10<sup>-3</sup> 以下时,铝 20 锡合金液对钢 背的浸润性较好,当氢的质量分数超过 10<sup>-3</sup> 以上时,浸润性急剧下 降。因此,铝 20 锡合金液中氢的质量分数应控制在 10<sup>-3</sup> 以下。

坩埚中的铝 20 锡合金液的精炼与 1.2.2 节中的铝 20 锡合金 液精炼方法一样。

铝 20 锡合金液搅拌的目的同样是为了促进重金属锡在合金 液中的均匀分布,减轻合金液中重金属锡的宏观偏析。坩埚中的 铝 20 锡合金液的搅拌与 1.2.2 节中的铝 20 锡合金液搅拌方法一 样,主要采用钟罩式漏勺在铝 20 锡合金液容器内进行上下移动 搅拌。

为了防止铝 20 锡合金液发生氧化,其表面覆盖一层保护剂。 常用的保护剂选用氯化钙或氟化钙<sup>[39-41]</sup>。该类保护剂的熔化温 度低于 700 ℃,密度小于铝 20 锡合金液的密度,并且与铝 20 锡 合金液和空气都不发生反应,因此其保护作用实际上是依靠漂浮 在铝 20 锡合金液表面的融化保护剂层将铝 20 锡合金液与空气隔 开来实现的。

2. 界面结构

采用线切割技术将上述钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合 板制成 10 mm×10 mm×5.2 mm大小的方块; 其侧壁断面经过 磨制、抛光、清洗和干燥后,用脱脂棉蘸腐蚀液进行表面腐蚀; 清洗和干燥后,制得微观分析试样;进行侧壁界面观测和成分分 析后,采用振动剥离法将试样沿界面剥离开,对剥离表面进行 SEM 和 X-射线衍射分析,以进一步确定界面的结构。

1) SEM 结果

图 2-15 为较典型的复合板侧壁断面 SEM 照片,右侧为铝 20 锡合金覆层区,左侧为 08Al 钢基区,在铝 20 锡合金覆层区 和 08Al 钢基区之间的交界处,可以看到在钢基表面凸起处断断

84

续续地分布着如 1 和 3 区由交界处向钢基内部生长的牙形相聚集 区。对 3 区进行 Fe 和 Al 的成分线分布分析,如图 2 - 16 和 图 2 - 17所示,除去边缘效应造成的波动后,可见牙形相的成分变 化非常小,基本一致。对其进行多点定量成分分析表明,该相的 成分(质量分数)为: 39% (Fe)、61% (Al),按质量百分比确 定其分子式为 Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>。对交界处其他区域,如 2 区,进行成分分 析,其综合结果为含 Al 量小于 3.5%的铁铝固溶体。可见:



图 2-15 复合板的侧壁断面



图 2-16 牙形相 Fe 的线分布



图 2-17 牙形相 Al 的线分布

① 该复合板的界面不存在完整的中间化合物层;

② 在钢基表面凸起处,存在由交界处向钢基内部生长的 Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> 牙形相聚集区;

③ 在交界处其他区域只存在含 Al 量非常小的铁铝固溶体。

图 2 - 18 为钢背剥离表面 SEM 扫描电镜照片,对其中近似 圆形的黑色部分进行能谱成分分析,结果与  $Al_{13}Fe_4$  一致,说明 它是  $Al_{13}Fe_4$  牙形相的断裂面,而其周围的黑色连通区域为牙形



#### 图 2-18 钢背剥离表面形貌

相聚集区的断裂面。对牙形相聚集区内的白色小条纹进行能谱成 分分析,结果为(质量分数):71.4%(Fe)、25.1%(C)和 3.5%(Al),说明这些含C量相当高的小条纹,是牙形相向钢 基内部生长过程中排斥的C聚集后所占据的那部分溶有少量Al 的钢基。对牙形相聚集区之间的浅色区域进行能谱成分分析,结 果为(质量分数):91.2%(Fe)、5.7%(C)和 3.1%(Al)。 这进一步说明:

① 复合板的界面主要是由  $Al_{13}Fe_4$  牙形相聚集区和其间的铁 铝固溶体构成;

② 聚集区内的  $Al_{13}Fe_4$  牙形相之间存在含 C 量相当高的铁 铝固溶体。

2) X-射线衍射结果

图 2-19 为复合板的 X-射线衍射图,曲线 1 为铝 20 锡合金 覆层自由表面的衍射图样,曲线 2 为钢背自由表面的衍射图样, 曲线 3 为铝 20 锡合金覆层剥离表面的衍射图样,曲线 4 为钢背 剥离表面的衍射图样。曲线 3 和曲线 4 的衍射结果表明,铝 20



图 2-19 复合板的 X-射线衍射图

锡合金覆层剥离表面和钢背剥离表面的结构基本一致,主要为 铝、锡、08A1 钢和  $Al_{13}Fe_4$  相。

由上述结果可以确定,钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合 板的典型界面由聚集在钢基表面凸起处的 Al<sub>13</sub> Fe<sub>4</sub> 牙形相、牙形 相之间缝隙内的含 C 量相当高的铁铝固溶体及Al<sub>13</sub> Fe<sub>4</sub> 牙形相聚 集区之间的铁铝固溶体构成。

3) 界面结构形成机理

在钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合过程中, 当铝 20 锡合 金液与钢背表面接触后, 会讯速发生铝 20 锡合金液对钢背表面 的漫流、润湿和扩散反应等复合行为[5,15-16,18,20]。由于钢背表面 经讨了打毛处理,其表面凸凹不平;因此,在浸镀助焊剂时,造 成助焊剂膜层的厚度在凸起处 h 小,而在凹陷处 H 大,如 图 2-20所示。当浸镀助焊剂后的钢背表面与铝 20 锡合金液接 触时,随着助焊剂膜层熔化分解,凸起处的钢背表面首先与铝 20 锡合金液接触,发生漫流、润湿和扩散反应等复合行为。由 干铝原子的扩散和能量的传递是垂直钢背表面切线方向的,而凸 起处铝原子的扩散方向和能量的传递方向又是集中指向钢基内部 的曲率中心的 (如图 2-20 所示): 所以凸起处的温度和铝原子 的浓度要比其他方法采用的较为平直界面处的高得多,因此该处 形成的铁铝化合物的含铝量也就相应高一些,并且其形状是指向 凸起处的曲率中心的(如图 2-20 所示)。而凹陷处的钢背表面 需在助焊剂膜层完全融化分解后才能与铝 20 锡合金液接触,此 时由于热能已经通过凸起处传入钢基内部一大部分,所以铝 20 锡合金液的温度已相对低了一些,另外由干凹陷处铝原子的扩散 方向和能量的传递方向又是分散的;因此凹陷处的温度和铝原子 的浓度要远远低于凸起处的,只能形成铁铝固溶体。由于实施了 快速冷却,钢基内部的能量和铝原子来不及进行相互交换,所以 冷却前的界面结构直接被保留下来。

88



**图** 2 - 20 **复合断面示意图** 

### 3. 复合时间的确定

复合时间对于钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合非常重要, 复合时间过短,则钢背表面助焊剂膜层不能完全分解脱离;复合 时间过长,则铝原子会在钢基内发生横向扩散,形成连续的界面 化合物层。所以,必须确定出不同复合条件下能够实现非平衡固 液相浸镀复合的合理复合时间。

所谓合理复合时间就是指从复合开始到钢背表面助焊剂膜层 较为充分地脱离后没有形成连续界面化合物层的这段时间。钢背 铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合需要依靠钢背表面凸凹处的助焊 剂膜层分解脱离上的差异来造成铝原子在钢基内扩散上的差异, 因此钢背的预热温度不易太高,非平衡特征较为突出的理想温度 为 150 ℃~180 ℃。

表 2 - 8 为在钢背预热温度为 160 ℃条件下的合理复合时间 范围。如果取合理复合时间的平均值为合理复合时间,则合理复 合时间与铝 20 锡合金液温度之间的关系如图 2 - 21 所示,经过 理论回归,其方程为式(2 - 7)。

表 2-8 复合温度与合理复合时间

铝 20 <b>锡合金液温度</b> / ℃	合理复合时间/s
670	5.2~9.2
690	4.7~8.6
710	4.3~8.4
730	3.7~8.1
750	3.9~7.8
770	3. 4~7. 2
790	3.3~6.4
810	2.8~5.6

T = 20.3 - 0.02t (2 - 7)

式中,*T*——合理复合时间(平均值);

t----铝 20 锡合金液温度。



图 2-21 合理复合时间与铝 20 锡合金液温度的关系

4. Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub> 牙形相最大长度与复合时间的关系

在钢背预热温度为 160 °C、铝 20 锡合金液温度为 750 °C条 件下,钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合界面上 Al<sub>13</sub> Fe<sub>4</sub> 牙形 相最大长度(平均值)与复合时间的关系,如图 2 – 22 所示。可 见,当复合时间超过 5 s 之后, Al<sub>13</sub> Fe<sub>4</sub> 牙形相的最大长度基本 上不发生变化,其最大值约为 6~7  $\mu$ m 左右。



图 2-22 Al<sub>13</sub> Fe<sub>4</sub> 牙形相最大长度与复合时间的关系

# 2.4 固液相浸镀复合性能

对于钢背铝 20 锡自润滑复合板材,界面的复合性能取决于 复合界面的结构,因此,影响复合界面构成的钢背预热温度、铝 20 锡合金液温度、复合时间、冷却方式等复合条件是影响界面 复合性能的主要因素。

## 2.4.1 常规固液相浸镀铸轧复合性能

常规固液相浸镀铸轧复合装置示意图如图 2-5 所示,采用

铝 20 锡合金液和表面经过浸镀氟锆酸钾的 08Al 钢板进行固液相 铸轧复合。钢背的浸镀工艺为:将钢背在浓度为 7%(质量分 数)的 90 °C氟锆酸钾助焊剂水溶液中浸镀 1 min,在钢背表面浸 镀 15  $\mu$ m(平均值)厚的助焊剂膜层;浸镀后,在 200 °C高温下 烘干 1 min 以排除助焊剂膜层中的水分;复合成形的冷却速度为 200 °C/min。

1. 钢背预热温度的影响

图 2 - 23 所示的是主要固液相浸镀复合条件为铝 20 锡合金 液温度在 750 ℃、复合时间为 18 s 条件下的钢背预热温度与复合 板界面剪切强度(平均值)的关系。



图 2-23 钢背预热温度与界面剪切强度的关系

经过理论回归,得到其关系方程为式 (2−8)。 S=11.4+0.19t−2.2×10<sup>-4</sup>t<sup>2</sup> (2−8)

式中,S——复合界面剪切强度;

*t*——钢背预热温度。

可见,当钢背预热温度低于 400 ℃时,复合板的界面剪切强

度随着钢背预热温度的升高而得到提高;当钢背预热温度在 400℃~500℃范围时,复合板的界面剪切强度较高,在53 MPa 左右;当钢背预热温度高于 500℃时,复合板的界面剪切强度随 着钢背预热温度的升高而降低。

当钢板预热温度过低时,铝20锡合金液与钢背表面接触后, 由于铝 20 锡合金液为钢背提供的能量有限, 钢背表面的肋焊剂 膜层分解脱离得不彻底,铝原子向钢基内的扩散受到影响,没有 在较大面积的复合界面上形成冶金结合,因此复合界面的结合性 能较低。随着钢背预热温度的不断提高,钢背表面的助焊剂膜层 分解脱离得越来越彻底,复合界面上形成的冶金结合越来越多, 所以复合界面的结合性能逐渐提高,如图 2-23 中 50 ℃~400 ℃ 范围所示。但是,当钢背预热温度过高时,铝20锡合金液中的 铝原子在钢基内与铁原子形成的铁铝化合物层过厚,脆化了钢背 和铝 20 锡合金覆层之间已经达到冶金结合的复合界面,所以复 合界面的结合性能有所降低;钢背预热温度越高,界面脆化越严 重,因此复合界面的结合性能逐渐降低,如图 2-23 中 550 ℃~ 650 ℃范围所示。当钢背预热温度适中时,钢背与铝 20 锡合金 覆层之间,形成脆化作用较小的铁铝化合物的冶金结合,所以复 合板材的界面结合性能较高,如图 2 - 23 中 400 ℃ ~ 500 ℃ 范围 所示。

2. 铝 20 锡合金液温度的影响

图 2-24 所示的是主要固液相浸镀复合条件为钢背预热温度 在 500 ℃、复合时间为 18 s 条件下的铝 20 锡合金液温度与复合 板界面剪切强度(平均值)的关系。

经过理论回归,得到其关系方程为式(2-9)。

 $S = -1\ 779.\ 4 + 4.\ 84t - 0.\ 003\ 2t^2 \qquad (2 - 9)$ 

式中,S----复合界面剪切强度;



图 2-24 铝 20 锡合金液温度与界面剪切强度的关系

*t*——铝 20 锡合金液温度。

可见,当铝 20 锡合金液温度低于 730 ℃时,复合板的界面 剪切强度随着铝 20 锡合金液温度的升高而得到提高;当铝 20 锡 合金液温度在 730 ℃~770 ℃范围时,复合板的界面剪切强度较 高,在 53 MPa 左右;当铝 20 锡合金液温度高于 770 ℃时,复合 板的界面剪切强度随着铝 20 锡合金液温度的升高而降低。

当铝 20 锡合金液温度过低时,铝 20 锡合金液与钢背表面接 触后,由于铝 20 锡合金液为钢背提供的能量有限,钢背表面的 助焊剂膜层分解脱离得不彻底,铝原子向钢基内的扩散受到影 响,没有在较大面积的复合界面上形成冶金结合,因此复合界面 的结合性能较低。随着铝 20 锡合金液温度的不断提高,钢背表 面的助焊剂膜层分解脱离得越来越彻底,复合界面上形成的冶金 结合越来越多,所以复合界面的结合性能逐渐提高,如图 2 - 24 中 650 ℃~730 ℃范围所示。但是,当铝 20 锡合金液温度过高 时,铝 20 锡合金液中的铝原子在钢基内与铁原子形成的铁铝化 合物层过厚,脆化了钢背和铝 20 锡合金覆层之间已经达到冶金 结合的复合界面,所以复合界面的结合性能有所降低;铝 20 锡 合金液温度越高,界面脆化越严重,因此复合界面的结合性能逐 渐降低,如图 2 - 24 中 770 ℃~850 ℃范围所示。当铝 20 锡合金 液温度适中时,钢背与铝 20 锡合金覆层之间,形成脆化作用较 小的铁铝化合物的冶金结合,所以复合板材的界面结合性能较 高,如图 2 - 24中 730 ℃~770 ℃范围所示。

3. 复合时间的影响

图 2 - 25 所示的是主要固液相浸镀复合条件为钢背预热温度 在 500 ℃、铝 20 锡合金液温度为 750 ℃条件下的复合时间与复 合板界面剪切强度(平均值)的关系。



图 2-25 复合时间与界面剪切强度的关系

经过理论回归,得到其关系方程为式(2-10)。

 $S = -13.8 + 6.1t - 0.136t^2 \qquad (2 - 10)$ 

式中, S——复合界面剪切强度;

*t*——复合时间。

可见,当复合时间小于16s时,复合板的界面剪切强度随

着复合时间的延长而得到提高;当复合时间在 16~22 s 范围时, 复合板的界面剪切强度较高,在 53 MPa 左右;当复合时间大于 22 s 时,复合板的界面剪切强度随着复合时间的延长而降低。

当复合时间过短时,铝 20 锡合金液与钢背表面接触后,由 于铝 20 锡合金液为钢背提供的能量有限,钢背表面的助焊剂膜 层分解脱离得不彻底,铝原子向钢基内的扩散受到影响,没有在 较大面积的复合界面上形成冶金结合,因此复合界面的结合性能 较低。随着复合时间的不断延长,钢背表面的助焊剂膜层分解脱 离得越来越彻底,复合界面上形成的冶金结合越来越多,所以复 合界面的结合性能逐渐提高,如图 2 - 25 中  $5 \sim 16$  s 范围所示。 但是,当复合时间过长时,铝 20 锡合金液中的铝原子在钢基内 与铁原子形成的铁铝化合物层过厚,脆化了钢背和铝 20 锡合金 覆层之间已经达到冶金结合的复合界面,所以复合界面的结合性 能有所降低;复合时间越长,界面脆化越严重,因此复合界面的 结合性能逐渐降低,如图 2 - 25 中  $22 \sim 35$  s 范围所示。当复合时 间适中时,钢背与铝 20 锡合金覆层之间,形成脆化作用较小的 铁铝化合物的冶金结合,所以复合板材的界面结合性能较高,如 图 2 - 25 中  $16 \sim 22$  s 范围所示。

4. 常规固液相浸镀铸轧复合条件的合理范围

可见,在常规钢背铝 20 锡固液相浸镀铸轧复合成形中,钢 背预热温度、铝 20 锡合金液温度和复合时间对钢背铝 20 锡自润 滑复合板的界面剪切强度都分别存在一定的影响,各自存在一个 对界面剪切强度最有利的取值范围。钢背预热温度应取在 400 ℃~500 ℃温度范围,铝 20 锡合金液温度应取在 730 ℃~ 770 ℃温度范围,复合时间应取在 16~22 s 时间范围。按照上述 复合条件的取值进行钢背铝 20 锡固液相浸镀铸轧复合成形,可 以得到较高钢背铝 20 锡自润滑复合板材的复合性能,界面剪切 强度较高达到了 50 MPa 以上,比钢背铝 20 锡常规固液相复合 界面结合性能 30 M~40 MPa 有了较大幅度的提高。也就是说, 采用简单方便的浸镀助焊剂膜层工艺替代在钢背表面轧或镀铝层 工艺,不但简化了复合工艺,而且还进一步提高了钢背铝 20 锡 自润滑复合板材的复合性能。可见,钢背铝 20 锡固液相浸镀铸 轧复合成形方法是制备高性能钢背铝 20 锡复合板材的一条途径。

# 2.4.2 非平衡固液相浸镀复合性能

图 2 - 26 所示的是在钢背预热温度为 160 ℃、铝 20 锡合金 液温度为 750 ℃条件下钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合界面 剪切强度(平均值)与复合时间的关系。



图 2-26 复合时间与界面剪切强度的关系

**经过理论回归**,得到其关系方程为式 (2-11)。 S=-23.1+22.2t-1.5t<sup>2</sup> (2-11)

式中,S——复合界面剪切强度;

*t*───复合时间。

可见,当复合时间小于 7 s 左右时,随着复合时间的延长, 复合板的界面剪切强度逐渐提高;当复合时间为 7 s 左右时,复 合板的界面剪切强度达到最大值,在 58 MPa 左右,当复合时间 大于 7 s 左右时,随着复合时间的延长,复合板的界面剪切强度 开始降低。

当复合时间过短时,铝20锡合金液与钢背表面接触后,由 干铝 20 锡合金液为钢背提供的能量有限,位于凸凹不平钢背表 面凹陷处较厚的肋焊剂膜层分解脱离得不彻底,铝原子向钢基内 的扩散反应只是发生在钢背表面的凸起处,没有在较大面积的复 合界面上形成冶金结合,因此复合界面的结合性能较低。随着复 合时间的不断延长,钢背表面凹陷处较厚的肋焊剂膜层分解脱离 得越来越彻底,钢背表面凹陷处也开始了铝原子向钢基内的扩 散,复合界面上形成的冶金结合越来越多,而且没有在整个复合 界面上形成铁铝化合物层,所以复合界面的结合性能逐渐提高, 如图 2-26 中 4~7 s 范围所示。当复合时间为 7 s 左右时,复合 界面上形成的铁铝化合物既发挥了冶金强结合作用又避免了铁铝 化合物层状结构对复合界面的脆化作用,所以复合板的界面剪切 强度达到最大值。但是,当复合时间过长时,铝20锡合金液中 的铝原子在钢基内的纵向和横向上的扩散进行得非常充分,在复 合界面上形成了铁铝化合物厚层状结构,使得钢背与铝 20 锡合 金覆层之间牢固冶金结合界面产生了脆化,所以复合界面的结合 性能有所降低;复合时间越长,界面脆化越严重,因此复合界面 的结合性能随着复合时间的延长逐渐降低,如图 2-26 中 7 s 以 后范围所示。

可见,在钢背预热温度为 160 ℃、铝 20 锡合金液温度为 750 ℃条件下,钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合的复合时间 应该选在 7 s 左右。钢背铝 20 锡非平衡固液相浸镀复合方法可 以实现非平衡扩散思想,较好地解决了常规固液相复合中存在的 "复合界面脆化"问题,进一步提高了钢背铝 20 锡自润滑复合板 材的复合性能。

参考文献

- [1] 吴人洁. 复合材料的未来发展. 材料科学与工程, 1994 (4): 1-5.
- [2] 张鹏,崔建忠,杜云慧.钢一铝固液相复合中浸镀助焊剂的应用 研究.金属学报,1997,33(8),869-872.
- [3] 李国喜. 热浸镀铝保护剂的研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 1985.
- [4] 顾国成,刘邦津. 热浸镀. 北京:化学工业出版社,1988.
- [5] 郭军,吴元康. 热浸镀铝低碳钢的力学性能和耐腐蚀性能研究. 机械工程材料,1995,19 (5): 20-22.
- [6] 段世铎. 界面化学. 北京. 高等教育出版社, 1993.
- [7] 利亚霍维奇. 金属和合金的化学热处理手册. 上海:上海科学技术出版社,1986.
- [8] 董允.现代表面工程技术.北京.机械工业出版社,2000.
- [9] 富江涛,崔建忠. 铝一不锈钢液固相压力复合的工艺研究//有色 金属冶金及材料国际学术会议论文集,1996. 196-201.
- [10] 钱苗根.现代表面技术.北京:机械工业出版社,1999.
- [11] 柳祥训. 化学热处理问答. 北京: 国防工业出版社, 1991.
- [12] 华勤, 戚飞鹏. 钢铁零件热浸镀铝技术的发展. 机械工程材料, 1995, 19 (1): 32-36.
- [13] 吴元康. 含稀土抗氧化剂的热浸镀铝工艺研究. 材料科学与工艺, 1994, 2 (4): 1-5.
- 「14〕 刘邦津. 钢材的热浸镀铝. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
- [15] 嵯峨卓郎. 高温浸セキアルミニヮム被覆钢について. 金属表 面技术,1992,13 (2):70-81.
- [16] 何明奕. 铸铁热浸镀铝技术国内发展概述. 铸造生产, 1988 (2): 58-63.
- 「17〕 孙珍宝. 合金钢手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
- [18] 朱忠扬. 钢的渗铝. 北京. 机械工业出版社, 1985.
- [19] 高文录,李国喜. 钢材热浸镀铝技术的发展与应用. 金属热处

理,1991 (6):11-15.

- [20] JOMING W E. American Patent. 2671737.
- [21] 高文录. 热浸镀铝用水溶性助镀剂:中国,88105051.2.1989-10-18.
- [22] 虞万钟. 电解活化助镀剂法热镀铝锌合金工艺:中国, 8810523.9.1989-10-04.
- [23] 罗伯特 D J. 熔融镀覆金属的预处理:中国,90100425.1.1990-08-15.
- [24] 史蒂文 L B. 热浸镀铝的铬合金钢:中国, 89106964. X. 1990-03-28.
- [25] NEWKIRK J B. High-temperature materials coatings and surface interactions. Israel Freund Publishing House, 1980.
- [26] WILLIAN G. Wood metal handbook. Vol. 5. 9th ed. Ohio: ASM, 1982.
- [27] 吴元康. 钢与铸铁件的热浸镀铝新工艺研究. 东南大学学报, 1995, 25 (2): 55-60.
- [28] 富江涛. 不锈钢一铝固液相压力复合研究 [D]. 沈阳. 东北大 学, 1996.
- [29] 荀玉伟. 钢一铝固液相复合的研究 [D]. 沈阳: 东北大 学, 1994.
- [30] ZHANG PENG, DU YUNHUI. Study on the flux in steel-aluminum solid to liquid bonding//Proceedings of international conference on metallurgy of non-ferrous metals and materials. Shenyang, 1996: 229-231.
- [31] 倪红军. Al-Pb 合金轴瓦材料的发展综述. 特种铸造及有色合 金, 1994 (5): 29-32.
- [32] 冯志军,马春江,沈桂荣. 铝一钢双金属复合铸件研制. 铸造, 1994 (12): 1-6.
- [33] 康嘉华. 铝合金挤压铸造镶圈内冷活塞的研究. 兵器工程材料, 1993 (7): 21-25.
- [34] 黄熙. 渗铝热镀锡铝铁双金属低压铸造. 铸工, 1971 (1):

25 - 29.

- [35] 洪锦均. 新铅基轴承合金 ZChPbSb10-6. 机械工程材料, 1981 (3): 23-27.
- [36] DYBKOV V I. Interaction of 18Cr-10Ni stainless steel with liquid aluminum alloy. J. Mater. Sci., 1986, 21: 3078-3089.
- [37] NEWKIRK J B. High-temperature materials coatings and surface interactions. Israel Freund Publishing House, 1980.
- [38] ZHANG PENG, DU YUNHUI, CUI JIANZHONG. Study on interface structure in steel-aluminum bonding//Proceedings of international conference on metallurgy of non-ferrous metals and materials. Shenyang, 1996: 260-263.
- [39] 沈宁一. 表面处理新技术. 上海: 上海科学技术文献出版 社, 1987.
- [40] 陈学定. 表面涂层技术. 北京: 机械工业出版社, 1994.
- [41] 王福贞. 表面沉积技术. 北京. 机械工业出版社, 1989.
第3章 半固态复合成形

针对钢背与铝 20 锡合金液固液相复合成形中存在的"铝 20 锡合金覆层内重金属锡宏观偏析"和"复合界面脆化"问题,著 者于 20 世纪 90 年代后期提出了解决"铝 20 锡合金覆层内重金 属锡宏观偏析"的局部偏析技术思想和解决"复合界面脆化"的 非均匀扩散技术思想<sup>[1-2]</sup>,并形成了钢背与铝 20 锡合金半固态 浆料进行复合的钢背铝 20 锡半固态复合成形方法。

# 3.1 概述

#### 3.1.1 局部偏析技术思想

对于铝 20 锡合金,低熔点的锡在铝液中的溶解度很小,在 700 °C温度下,其溶解度仅为 2%<sup>[3-4]</sup>,多余的锡以液滴的形式 存在于铝锡合金液中。另外,锡和铝的密度差别很大,铝的密度 为 2. 7×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>,锡的密度为 7. 2×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>,在铝 20 锡合 金液的凝固过程中,重金属锡会在自身的重力作用下迅速向铝锡 合金液底部移动,并在相遇后聚集成大液滴,直到被已凝固的固 态铝阻挡、封住为止,如图 3-1 (a)所示。

可想而知,如若预先将固态铝均匀地分布在铝锡合金液中, 利用固态铝将铝锡合金液均匀分开,那么在铝锡合金液的凝固过 程中,重金属锡的移动、偏析将只能发生在被均匀分开的局部铝 锡合金液中;而在整体铝 20 锡合金液凝固后,尺寸相当的锡颗 粒将均匀地分布在整体铝 20 锡合金内,纯液态凝固过程中存在 的重金属锡的宏观偏析将被均匀分布的局部偏析所取代。此即为 消除铝 20 锡合金覆层内重金属锡宏观偏析的局部偏析技术思想, 如图 3-1 (b)所示。



图 3-1 重金属锡的移动

## 3.1.2 非均匀扩散技术思想

钢背铝 20 锡固液相复合界面上的铁铝化合物 FeAl<sub>3</sub> 和

Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> 是铝原子向钢基内扩散并与铁原子发生反应的结果。由 于固液相复合时,复合温度较高,液态铝原子在钢基纵向上进行 了充分的扩散,并且在横向上形成了较为均匀的扩散浓度,因此 铁铝化合物形成了连续的层状结构,导致了复合界面脆化,如 图 3 - 2所示。



图 3-2 固液相复合的均匀扩散

如若在进行钢背铝 20 锡复合时,铝原子向钢基内的扩散在 横向上不是均匀的,那么,在复合界面上生成的铁铝化合物的分 布状态会大不相同,将只会在扩散浓度高的地方形成铁铝化合 物,这样就可以改变钢背铝 20 锡复合界面脆性铁铝化合物的层 状结构(如图 3-3 所示),进而消除铁铝化合物厚层对复合界面 的脆化作用。此即为消除钢背铝 20 锡复合界面脆化的非均匀扩 散技术思想。

#### 第3章 半固态复合成形



#### 3.1.3 技术思想的实施

半固态加工技术是美国麻省理工学院的 Flemings 教授在 20世纪 70 年代初期开发的<sup>[35]</sup>,该技术的基本思想是:对处 于凝固过程中的金属熔体进行强烈的搅拌,充分打碎树枝状 的初生固相,得到一种在金属液中均匀地悬浮着球状或椭球 状初生固相的非枝晶半固态浆料,然后再对半固态浆料进行 加工。

对于铝 20 锡半固态浆料,与铝 20 锡合金液相比,含有一定 数量的初生铝固相,与固态铝 20 锡合金板相比,又含有一定数 量的液相;因此当铝 20 锡半固态浆料与钢背表面接触后,铝 20 锡半固态浆料中的初生铝固相和液相分别按一定的比例与钢背表 面接触。由于固相铝原子的扩散反应能力远小于液相铝原子的扩 散反应能力,再加上半固态浆料中的初生铝固相与钢背表面的接 触远没有液相与钢背表面的接触那么紧密;因此,复合界面上铝 原子的扩散反应状态非常不均匀,所以,复合界面上形成的铁铝 化合物的结构将不是连续的层状,这样就可望实现非均匀扩散技 术思想。

另外,当铝 20 锡半固态浆料的固相率达到一定范围时,半 固态浆料中均匀分布的初生铝固相,可将铝锡合金液均匀地分

开。在半固态浆料凝固过程中,锡的移动、偏析将只发生在被均 匀分开的局部铝锡合金液中,而在半固态浆料完全凝固后,尺寸 相当的锡颗粒将均匀分布在整体铝 20 锡合金内,这样就可望实 现局部偏析技术思想。

因此,采用固态钢背与铝 20 锡半固态浆料进行复合,不但 能够解决钢背铝 20 锡复合界面脆化问题,而且也能够解决铝 20 锡合金覆层内重金属锡宏观偏析问题。

# 3.2 半固态浆料的制备技术

制备半固态浆料是开展半固态加工成形的基础,从 20 世纪 70 年代以来,世界各国分别投入了大量的人力和物力,对半固 态浆料的制备进行了较为系统的研究,先后开发出了半固态浆料 的电磁搅拌技术、机械搅拌技术、单辊旋转技术、超声振动技 术、低过热度浇注技术、电磁机械复合搅拌技术等技术。

#### 3.2.1 电磁搅拌制备技术

电磁搅拌技术是目前制备金属半固态浆料的一种较为理想的 技术,在实际金属半固态成形应用中占有重要地位。电磁搅拌技 术是 20 世纪瑞典人德雷富斯首先开发的,随后在朗金贝格、泡普 麦尔等人的推动下,该技术逐步在金属的半固态成形中得到了较 为广泛的应用<sup>[5-7]</sup>。

电磁搅拌技术的工作原理是:采用单相或二相以上线圈绕 组,在接通交流电流后,产生感应旋转磁场;然后,再利用该旋 转磁场,对处于其内部空间的金属熔体产生周向电磁力作用,进 而实现对金属熔体的搅拌。

1. 交流感应旋转磁场的产生

以带有铁芯的三相绕组线圈和三相交流电产生的交流感应旋

转磁场为例。圆桶形的铁芯上开有6个槽孔。 槽孔中排列互成 120°的三相对称绕组线圈  $U_1U_2$ 、 $V_1V_2$ 、 $W_1W_2$ , 如图 3-4所示。将这 三相绕组线圈按星形接法连接,并将三相绕 组线圈的 3 个接线头分别与三相正弦交流电 源相连接,绕组线圈中通入的三相对称电流 图 3-4 如式 (3-1) 所示<sup>[8]</sup>。



线圈的分布

$$i_{\rm U} = I_{\rm m} \sin \omega t$$

$$i_{\rm V} = I_{\rm m} \sin(\omega t - 120^\circ)$$
$$i_{\rm W} = I_{\rm m} \sin(\omega t + 120^\circ) \qquad (3-1)$$

式中, $i_{\rm U}$ 、 $i_{\rm W}$ 、 $i_{\rm W}$ ——U<sub>1</sub>U<sub>2</sub>、V<sub>1</sub>V<sub>2</sub>、W<sub>1</sub>W<sub>2</sub>绕组线圈中的瞬时 由流:

 $I_m$ ——交流电源电流的幅值:

∞───交流电的角频率;

t----时间。

三相绕组线圈的接法和绕组中交流电的波形如图 3-5 所示。 取绕组线圈从始端到末端的方向为电流的参考方向,也就是,在 电流的正半周时, 电流的实际流动方向与参考方向一致; 在电流 的负半周时、电流的实际流动方向与参考方向相反。



#### 图 3-5 线圈的接法和交流电的波形

在 ωt=0 时,绕组线圈中的电流方向如图 3-6 (a) 所示。 这时  $i_U=0$ ;  $i_V$  为负,其电流方向与参考方向相反,即电流从  $V_2$ 到  $V_1$ ;  $i_W$  为正,其电流方向与参考方向相同,即电流从  $W_1$  到  $W_2$ 。将每相电流所产生的磁场叠加,便得出三相电流的合成磁 场,如图 3-6 (a) 中的虚线所示,该合成磁场轴线的方向从  $U_1$ 指向  $U_2$ 。

在  $\omega t = 60^{\circ}$ 时,  $i_{U}$ 为正,其电流方向与参考方向相同,即电流 从  $U_1$  到  $U_2$ ;  $i_V$  为负,其电流方向与参考方向相反,即电流从  $V_2$ 到  $V_1$ ;  $i_W = 0$ 。将每相电流所产生的磁场叠加,便得出三相电流的 合成磁场,如图 3 - 6 (b)中的虚线所示,该合成磁场轴线的方向 自  $W_2$  指向  $W_1$ 。

在  $ωt = 90^{\circ}$ 时, $i_{U}$ 为正,其电流方向与参考方向相同,即电流从 U<sub>1</sub> 到 U<sub>2</sub>; $i_{V}$ 为负,其电流方向与参考方向相反,即电流从 V<sub>2</sub> 到 V<sub>1</sub>; $i_{W}$ 为负,其电流方向与参考方向相反,即电流从 W<sub>2</sub> 到 W<sub>1</sub>。将每相电流所产生的磁场叠加,便得出三相电流的合成磁场,如图 3 – 6 (c)中的虚线所示,该合成磁场轴线的方向从右指向左。



图 3-6 旋转磁场

可见,三相交流电的角频率转过了 90°,其合成磁场也转过 了 90°。同理,若三相交流电的角频率转过 360°,则其合成磁场 也将转过 360°。也就是说,随着三相交流电角频率的周期变化, 三相电流的合成磁场也会随着进行周期继续旋转,这样就在圆桶 形的铁芯和绕组线圈的内部空腔中形成了一个旋转磁场。

2. 旋转磁场的方向

旋转磁场的旋转方向与交流电通入绕组线圈的相序有关, 图 3-6 (c)所示是 U<sub>1</sub> 相电流等于峰值  $I_m$  的情况,这时旋转磁 场的轴线方向与 U<sub>1</sub> 相绕组线圈的轴线一致。在图 3-6 的三相交 流电流中,电流出现峰值的顺序为 U<sub>1</sub>  $\rightarrow$  V<sub>1</sub>  $\rightarrow$  W<sub>1</sub>,因此,产生的 旋转磁场的旋转方向亦为这个顺序。如果将图 3-6 的绕组线圈 端子的任意两根导线对调位置,但不改变三相电源端子的相序, 则通入绕组线圈的三相交流电的相序将被改变。例如将 V<sub>1</sub> 相与 W<sub>1</sub> 相对调,则旋转磁场将按反向旋转,如图 3-7 所示。



图 3-7 旋转磁场的反转

#### 3. 旋转磁场的旋转速度

旋转磁场的旋转速度是由旋转磁场的极数决定的,旋转磁场 的极数又与绕组线圈的排列密切相关。在图 3-4 的绕组线圈中, 每相绕组只有 1 个线圈,各个绕组线圈的始端之间相差 120°,产 生的旋转磁场只有 1 对磁极,即 p=1。若将绕组线圈按图 3-8 排列,即每相绕组有 2 个线圈串联,各个绕组线圈始端之间相差 60°,则产生的旋转磁场就有 2 对磁极,即 p=2,如图 3-9 所示。



图 3-8 两对磁极旋转磁场的绕组线圈排列



图 3-9 两对磁极的旋转磁场

依此类推,要产生 3 对以上磁极的旋转磁场,即  $p \ge 3$ ,每 相绕组要有 3 个以上线圈串联,各个绕组线圈始端之间相差  $120^{\circ}/p$ 。

由图 3-6 可知,如果旋转磁场的磁极为 1 对,当电流从  $\omega t = 0^{\circ}$ 到  $\omega t = 60^{\circ}$ ,则旋转磁场在空间也旋转了  $60^{\circ}$ ;当电流经历 一个  $2\pi$  弧度的周期时,旋转磁场在空间也旋转了一周;设交流 电的频率为  $f_1$ ,即电流每分钟交变  $60f_1$ 次,则旋转磁场每分钟 的转速为  $n_0 = 60 f_1$ , 单位为 r/min。再由图 3 - 9 可知, 如果旋 转磁场的磁极为 2 对,当电流从  $\omega t = 0^\circ$ 到  $\omega t = 60^\circ$ ,旋转磁场在 空间只旋转了 30°;当电流经历一个  $2\pi$  弧度的周期时,旋转磁场 在空间只旋转了半周,即旋转磁场每分钟的转速为  $n_0 = 60 f_1/2$ 。 同理,当旋转磁场的磁极对数为 p 时,旋转磁场每分钟的转速 如式 (3 - 2) 所示。

$$N_0 = 60 f_1 / p$$
 (3-2)

4. 旋转磁场中的搅拌

由电磁感应理论可知,当导体在磁场中运动并切割磁力线 时,导体中将产生感应电动势;如果该导体构成回路,则在该回 路中将产生感应电流,如图 3 – 10 所示<sup>[9]</sup>。当金属熔体位于电磁 搅拌器的旋转磁场中时,合金熔体相当于无数个薄壁同心圆柱 管,每个薄壁圆柱管又可分为数个导体条,这些导体条平行于搅 拌器的轴线,如图 3 – 11 所示。这些无数的导体条垂直于合成旋 转磁场的磁感应强度 *B*,当合成旋转磁场扫过金属熔体时,在金 属熔体中便会产生相应的感应电动势,又由于合金熔体本身就构 成了回路,合金熔体中便产生了感应电流,该感应电流又受到旋 转磁场的作用力,即洛伦兹力的驱动,合金熔体就跟着旋转磁场 一起旋转,从而产生电磁搅拌的周向运动,如图 3 – 12 所示。 图 3 – 12中 N、S 表示二极旋转磁场,中间为合金熔体,只表示



图 3-10 导体切割磁力线产生感应电流

了二根导体条<sup>[10]</sup>。如果改变旋转磁场的旋转方向,合金熔体的 旋转方向也跟着改变,即合金熔体的旋转方向永远与旋转磁场的 旋转方向相同。



图 3-12 电磁感应的洛伦兹力

在旋转磁场中,金属熔体的搅拌强度与金属熔体所受的电磁 力即洛伦兹力 F 成正比,金属熔体所受的电磁力 F 越大,金属 熔体的搅拌强度就越大。金属熔体所受的电磁力 F 与金属熔体 的感应电流密度 I 和旋转磁场的磁感应强度 B 之间的关系如 式 (3-3) 所示<sup>[11]</sup>。

$$F = I \times B \tag{3-3}$$

式中,*F*——金属熔体所受的电磁力;

*I*——金属熔体的感应电流密度;

*B*——旋转磁场的磁感应强度。

金属熔体的感应电流密度的大小可用式(3-4)表示。

$$I = \lambda(v \times B) \tag{3-4}$$

式中, I----金属熔体的感应电流密度;

 $v \longrightarrow k$ 旋转磁场相对于金属熔体的运动速度;

B——旋转磁场的磁感应强度;

λ——金属熔体的电导率。

由式(3-4)和式(3-3)可知,影响金属熔体搅拌强度的 因素主要有旋转磁场的磁感应强度、旋转磁场与金属熔体的相对 速度及金属熔体的电导率。但是,当电磁搅拌处于相对稳定状态 时,旋转磁场与金属熔体的相对速度不再发生变化,此时影响金 属熔体搅拌强度的主要因素只有旋转磁场的磁感应强度和金属熔 体的电导率。在相同磁感应强度的旋转磁场下,金属熔体的电导 率越大,金属熔体的感应电流密度越大,金属熔体的电导率不 变情况下,旋转磁场的磁感应强度越大,金属熔体的感应电流密 度越大,金属熔体所受的电磁力就越大,金属熔体的搅拌强度也 就越大。因此,提高旋转磁场的磁感应强度是提高金属熔体搅拌 强度的有效措施。另外,旋转磁场的磁感应强度主要与绕组线圈 的输入功率及电源的频率有关。绕组线圈的输入功率或输入电压 越大,旋转磁场的磁感应强度就越高,金属熔体的搅拌强度就越 大;电源的频率越高,旋转磁场的透入深度越浅,金属熔体的搅

拌效果越差。因此,提高绕组线圈的输入电压和选择适当的频率 也是提高电磁搅拌强度的有效手段。

5. 电磁搅拌制备技术适用范围

采用电磁搅拌制备技术制备的半固态浆料的外来成分污染较小,质量较高,适用范围较广,已经应用于低熔点有色金属(如 A356、A357 铝合金等)半固态浆料的制备,以及高熔点黑色金 属(如 304、316、440C 不锈钢和 M7、M4、M2 高速钢等)半 固态浆料的制备<sup>[12-18]</sup>,在实际应用中占据主导地位;但是电磁 搅拌制备技术存在电磁搅拌功率较大、效率较低、能耗高、半固 态浆料制备成本较高等尚需解决的技术问题。

### 3.2.2 机械搅拌制备技术

机械搅拌制备技术是最早用于制备金属半固态浆料的技术, 该技术是美国麻省理工学院 Flemings 等人在 20 世纪 70 年代初 期刚刚开始进行半固态研究时期发明的,其工作原理是:利用旋 转的机械叶片或搅拌棒,对处于凝固过程中的金属熔体进行搅 拌,通过改变初生晶粒的枝晶生长状态,来获得球状或类球状的 初生晶粒均匀悬浮于液相中的非枝晶半固态浆料<sup>[19-24]</sup>。

制备半固态浆料的基本机械搅拌装置如图 3-13 所示,将金 属液 8 放入熔化坩埚 9 中,然后再将坩埚 9 放置在炉体 7 中,通 过电阻炉控制金属的熔化、降温和凝固;搅拌器为反向转动的一 对叶片 14,通过电动机 2 带动,转速为 300~500 r/min;坩埚 9 还可以通过另一个电动机 10 带动,来强化金属熔体的搅拌作用, 转速为 5~10 r/min;在制备金属半固态浆料时,可以从金属液 相线温度以上开始搅拌,也可以先凝固到某一固相分数下再开始 搅拌,这两种搅拌方式都可以用于制备半固态浆料。

金属半固态浆料的机械搅拌制备技术,其装置结构简单、造 价低、操作方便、剪切速率易于控制,非常适合于实验室的研究



图 3-13 机械搅拌装置示意图 1-炉温控制器; 2, 10-电动机; 3, 4, 11, 13-轴承; 5-齿轮; 6-浇勺; 7-炉体; 8-金属液; 9-坩埚; 12-传动轮; 14-叶片; 15-热电偶

工作。所以,在实验室条件下,研究人员利用机械搅拌技术几乎 可以制备出所有适合半固态成形的金属系列半固态浆料,如铝合 金、铜合金、镁合金、锌合金、钢铁、高温合金、复合材料等。 但是,机械搅拌技术在制备高熔点金属半固态浆料时,搅拌室、 搅拌叶片、搅拌棒材料的损蚀较大,搅拌设备的寿命短,半固态 浆料的成分污染较大,这成为了机械搅拌技术的主要缺点;所以 机械搅拌技术通常只适合于实验室的研究工作,无法满足商业生 产的需要。

#### 3.2.3 单辊旋转制备技术

单辊旋转制备技术是金属半固态浆料机械搅拌制备技术的一 种变化形式,是日本学者 Kiuchi 等人在 20 世纪 90 年代前后开 发的,其工作原理是:利用一个高速旋转的机械辊轮,对浇在弧 状结晶壁上的金属液进行剪切,将经过冷却凝固的初生枝晶不断 碾下、破碎,并与未凝固的金属液混在一起,进而形成半固态 浆料<sup>[25-27]</sup>。

单辊旋转制备技术的基本制备装置如图 3-14 所示,主要包括:机械辊轮 8,冷却水箱 4,驱动装置 3 和 12。冷却水箱 4 上 设置一个弧状冷却板 5,主要功能是快速冷却金属液体,其冷却 能力通过冷却水 2 的流量来调节;冷却水箱 4 的弧状冷却板与机 械辊轮 8 之间的间隙大小是一个重要的参数,通过驱动装置 3 调 节;机械辊轮 8 的转动,通过驱动装置 12 带动;绝热板 6、11 组成金属液熔池,防止金属液的侧流和金属液在弧状冷却板 5 上



图 3-14 单辊旋转装置示意图 1,6,9,11-绝热板;2-冷却水;3,12-驱动装置;4-冷却水箱; 5-弧形冷却板;7-金属液;8-机械辊轮;10-半固态浆料

方凝固;绝热板11、9和1组成半固态浆料的排出收集器。

单辊旋转制备技术的设备结构较为简单,其设计、制造、运转及操作比较容易,辊轮表面与金属熔体进行周期性的接触,温 度较低且易于控制,但半固态浆料的制备过程较难控制,稳定性 较差,所以目前该技术仍处在研究之中,有待完善。

### 3.2.4 超声振动制备技术

超声振动制备技术的基本原理是:在金属液的凝固过程中, 对金属液施加超声振动,以打碎初生枝晶,来获得球状或类球状 初生晶粒悬浮于液相中的半固态浆料。施加超声振动的方法一般 有两种:一是超声振动器直接作用于金属熔体;二是超声振动器 先作用于型模,再通过型模作用于金属熔体<sup>[28-30]</sup>。

超声振动技术的基本制备装置如图 3-15 所示。铁坩埚 4 的 侧面和底面放置绝热材料 2 和 8,以保证金属液 5 的温度更加均



图 3-15 超声振动装置示意图 1-支撑物; 2,8-绝热材料;3-热电偶; 4-铁坩埚;5-金属液;6-超声振动头;7-超声发生器

匀,试样中央插入热电偶3进行测温和记录冷却曲线,由超声发 生器7产生的超声振动,先经过超声振动头6作用在铁坩埚的侧 壁上,然后再经过坩埚侧壁作用于坩埚内的金属液体上。

超声振动技术拥有诸多优点:工艺简单,易于实施,成本 低,超声振动可以一直施加在金属熔体上,直至金属熔体完全凝 固,还可以清除熔体中的气体,减少金属熔体内的氧化物夹杂, 改善熔体的均匀性。超声振动技术的缺点主要在于,在金属熔体 中,超声振动的衰减较为严重,超声振动不易到达较深或较远的 区域;因此这种技术仍然处于研究探索之中,尚未进入实际商业 应用。

### 3.2.5 低过热度浇注技术

低过热度浇注技术的基本原理是,在液相线温度附近,通过 控制金属液浇注温度、浇注高度和凝固冷却速度来制备半固态浆 料。该技术不需要外加搅拌,所以制备工艺得到简化<sup>[31—39]</sup>。

浇注高度的增加,增强了铸型中金属液的流动,使金属液的 温度场进一步均匀,同时凝固的区域加大。如果浇注温度较低, 则增强的金属液流动还会促使刚刚析出的细小枝晶晶粒运动到铸 型的各处,致使铸型各处能够在较短时间内处于凝固状态。由于 金属液温度场的均匀,同时凝固区域的增大,致使凝固潜热的释 放进一步集中,这同时也强化了细小枝晶的熔断,更好地促进了 初生晶粒转变为球状或粒状。因此,在较大的浇注高度下,可以 适当提高金属液的浇注温度,浇注过程更易于操作。

凝固冷却速度过快,初生固相为细小枝晶;凝固冷却速度过 慢,初生固相为粗大的球状晶粒;只有凝固冷却速度适中时,初 生固相才能够呈现为细小、等轴的"非枝晶",并且均匀地分布 在未凝固的液相中。因此,液相线浇注存在一个合适的冷却速 度,冷却速度太快或太慢都不利于良好半固态组织的获得。 低过热度浇注技术制备金属半固态浆料的工艺简单,成本较低,如果能够得到应用,将会进一步降低半固态成形件的价格, 扩大半固态金属的应用范围;但目前仍有许多基本问题需要研究 解决,尚需深入研究。

#### 3.2.6 电磁机械复合搅拌技术

电磁机械复合搅拌技术是著者在 20 世纪末期针对组分物性 (尤其是密度与熔点)差别较大金属液(如铝 20 锡合金等)的半 固态浆料的制备开发的,其工作原理是:利用电磁搅拌装置产生 的周向运动,打碎金属液凝固过程中形成的初生枝晶;借助于机 械搅拌器及其上下移动控制装置,不断地将周围的金属熔体移到 内部,将下部的金属熔体移到上部,利用半固态浆料的高黏度和 半固态浆料中的初生固相颗粒来阻止重金属组分的离心与沉淀运 动,得到重金属组分分布均匀的半固态浆料<sup>[40-42]</sup>。

像铝 20 锡合金这样的金属材料,由于铝和锡的密度与熔点存 在较为悬殊的差别,铝的密度为 2.7×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>,而锡的密度为 7.2×10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup>,铝的熔点为 660 ℃,而锡的熔点为230 ℃;这 样,在长时间或剧烈的电磁搅拌、机械搅拌或单辊旋转过程中, 半固态浆料中的液态锡会在离心力的作用下向搅拌室或冷却弧板 的边缘偏聚,而在低过热度浇注或超声振动不易到达较深区域的 超声振动等相对静止的冷却凝固过程中,重金属锡又会直接在合 金液中产生沉淀运动,造成成分偏析。所以,前述的 5 种较为典 型的半固态浆料制备技术,不适合于像铝 20 锡合金这样的组分 物性差别较大金属材料的半固态浆料的制备。

电磁机械复合搅拌技术就是在进行电磁搅拌时,采取上下运动的机械搅拌器来改变半固态浆料在搅拌室内的规则周向流动, 使液态锡能够随着半固态浆料的流动不断地均匀分布在浆料内 部,而这种半固态浆料在搅拌室内的流动对半固态浆料中的初生 铝固相颗粒的均匀分布也能起到积极作用。所以,这种电磁机械 复合搅拌技术,一方面能够避免诸如像铝 20 锡合金这样的组分 物性差别较大金属材料在搅拌时的成分偏析,另一方面能够确保 半固态浆料中的初生铝固相均匀分布。其搅拌装置的示意图如 图 3-16所示。图中的特制机械搅拌器 7 是用来改变电磁搅拌时





**图** 3 - 16 **电磁机械复合搅** 

拌装置示意图

1—石墨坩埚; 2—半固态浆料;
3—电磁极对; 4—外罩; 5—加热管;
6—冷却管; 7—机械搅拌器; 8—Ar 气管;
9—上盖; 10—热电偶; 11—堵塞

半固态浆料2在石墨坩埚1内流动的装置,它可以在石墨坩埚内 沿垂直方向进行上下移动,这样可以使整个石墨坩埚内的半固态 浆料均可进行大范围流动。特制机械搅拌器的上下移动是由电机 控制的。电磁搅拌是由3对相对放置的电磁极对3产生的周向电 磁力对半固态浆料进行搅拌来实现的。石墨坩埚上的冷却孔和加 热孔是用于放置冷却管5和加热管6,这些器件的作用是为了精 确控制半固态浆料的温度,以便得到固相率稳定的半固态浆料。

# 3.3 铝 20 锡半固态浆料的制备

#### 3.3.1 半固态浆料制备工艺

采用电磁机械复合搅拌技术制备铝 20 锡合金半固态浆料, 具体制备工艺如下。

① 按质量百分比(即 17.5%~22.5%的锡、0.8%~1.2% 的铜、0.7%的铁、0.5%~1.0%的硅,其余为铝)制备铝 20锡 合金液;除气后,不断进行强烈搅拌;合金液温度保持在 700℃。

② 接通电磁机械复合搅拌装置的加热管,将石墨坩埚预热 至 500 ℃;倒入制备好的铝 20 锡合金液,盖上上盖;吹入 Ar 气,以防氧化;连接机械搅拌器后,接通电磁机械复合搅拌装置 进行搅拌。

③ 通入冷却液,将石墨坩埚内的铝 20 锡合金熔体的温度降 至所需温度。

④ 关闭冷却液,接通加热管,使石墨坩埚内的铝 20 锡合金 熔体的温度保持不变(精度为±0.5℃);进行等温搅拌。

⑤ 电磁机械复合搅拌一定时间后,打开堵塞,放出部分半 固态浆料,进行快速冷淬,制备不同电磁机械复合搅拌条件下的 铝 20 锡合金半固态浆料试样。

⑥ 进行微观分析,确定不同电磁机械复合搅拌条件下铝 20 锡合金半固态浆料的固相率、微观组织等,为确定合理的铝 20 锡合金半固态浆料电磁机械复合搅拌制备条件提供依据。

3.3.2 浆料固相率与搅拌条件的关系

铝 20 锡合金的凝固区间为 660 ℃~230 ℃,其半固态浆料 的固相率(初生固相占整个半固态浆料体积的百分数)主要取决 于搅拌温度。快速冷淬结果表明,通常对铝 20 锡熔体进行 10~ 20 min的电磁机械复合搅拌,便可得到初生铝固相和锡液滴均匀 分布在液相中的铝 20 锡合金半固态浆料。

表 3-1 所示的为采用电磁机械复合搅拌技术制备铝 20 锡合 金半固态浆料时的搅拌温度与半固态浆料固相率。对其进行理论 回归分析,得到回归方程式 (3-5)。

 $f_s = 1\ 683 - 4.\ 86\ t + 0.\ 003\ 5t^2$  (3 - 5)

式中,  $f_s$ ——铝 20 锡合金半固态浆料固相率;

*t*——搅拌温度。

试样	固相率/%	搅拌温度/ ℃	
1	1.3	655	
2	4.2	650	
3	4.4	645	
4	6.7	640	
5	8. 2	635	
6	11.6	630	
7	12. 7	625	

表 3-1 铝 20 锡合金半固态浆料固相率与搅拌温度

试样	固相率/%	搅拌温度/ ℃
8	16.4	620
9	17.9	615
10	21. 2	610
11	23.8	605
12	28.9	600
13	30.4	595
14	34.2	590
15	37.7	585
16	43.6	580
17	45.7	575
18	50.4	570
19	54.4	565
20	61.3	560

续表

## 3.3.3 半固态组织研究

对于铝 20 锡合金半固态浆料,作为润滑剂的重金属锡在铝 20 锡合金半固态浆料凝固后组织中的分布将直接影响其润滑性 能:如果分布均匀,则可以充分发挥其润滑功能;否则,将会导 致润滑性能的迅速恶化。

为了确定重金属锡在铝 20 锡合金半固态浆料凝固后组织中 的分布情况,研究人员开展了铝 20 锡合金半固态浆料的常规凝 固研究,并且对铸锭的微观组织形貌进行了分析。

铝 20 锡合金半固态浆料的常规凝固铸锭为直径 100 mm、高

200 mm 的圆柱铸锭,该铸锭的凝固冷却速度约为 200 ℃/min。 可想而知,在铝 20 锡合金半固态浆料的常规凝固铸锭不同高度 上的微观组织中,如果重金属锡颗粒的尺寸差别较大,则说明该 铸锭在凝固过程中存在由于重金属锡的沉淀、汇聚导致的宏观偏 析;如果铸锭不同高度上的微观组织中重金属锡颗粒的尺寸相近 或相同,则说明该铸锭在凝固过程中基本上不存在重金属锡的宏 观偏析。因此,铝 20 锡合金半固态浆料铸造组织中重金属锡的 分布可以针对铸锭不同高度上的微观组织中重金属锡颗粒的尺寸 与铝 20 锡合金半固态浆料固相率的关系开展,其目的就是确定 出不存在重金属锡宏观偏析,也就是可实现重金属锡局部偏析的 铝 20 锡合金半固态浆料固相率的合理范围。因此,该研究分别针 对不同固相率的铝 20 锡合金半固态浆料常规凝固铸锭的顶部、中 部和底部等部位凝固组织中的重金属颗粒的平均尺寸进行研究。

图 3-17 为不同固相率的铝 20 锡合金半固态浆料常规凝固 铸锭的顶部、中部和底部等部位凝固组织中的重金属锡颗粒的平 均尺寸与铝 20 锡合金半固态浆料固相率之间的关系图。由 图 3-17可以看出,当半固态浆料固相率大于 30%以后,铸锭的 顶部、中部和底部等部位凝固组织中的重金属锡颗粒的平均尺寸



图 3-17 Sn 颗粒尺寸与半固态浆料固相率的关系

基本上相近。也就是说,当半固态浆料固相率大于 30%以后,可以实现重金属锡的局部偏析,铝 20 锡合金在铸造中的重金属 锡的宏观偏析问题可以得到解决。

图 3-18 和图 3-19 分别为固相率为 0%即纯液态铝 20 锡合 金常规凝固铸锭顶部和底部的组织,图中白色部分为铝,黑色部 分为锡,可见重金属锡的宏观偏析非常严重。图 3-20、 图 3-21、图 3-22 分别为固相率为 35%铝 20 锡合金半固态浆



图 3-18 纯液态铝 20 锡合金 常规凝固铸锭顶部组织



图 3-19 纯液态铝 20 锡合金 常规凝固铸锭底部组织

料常规凝固铸锭重金属锡的分布组织,其底部、中部、顶部的组 织几乎相同,可见铸锭中已实现了重金属锡的局部偏析,铝 20 锡合金中锡的分布已经不存在宏观偏析问题。



图 3-20 固相率为 35%铝 20 锡合金半固态浆 料铸锭顶部组织



图 3-21 固相率为 35%铝 20 锡合金半固态浆 料铸锭中部组织



图 3-22 固相率为 35%铝 20 锡合金半固态 浆料铸锭底部组织

图 3-23 为铝 20 锡合金半固态浆料固相率大于 30%以后半 固态浆料固相率与铸锭中重金属锡颗粒的尺寸(铸锭顶部、铸锭 中部和铸锭底部重金属锡颗粒尺寸的平均值)之间的关系图。对 其进行理论回归分析,得到回归关系方程式(3-6)。



图 3-23 固相率与锡颗粒尺寸的关系

t----铝 20 锡合金半固态浆料固相率。

在铝 20 锡合金半固态浆料中,初生铝固相颗粒在宏观上是 均匀地分布在液相中的。这样,在微观上,就相当于铝固相颗粒 将液相均匀地分割包围起来。半固态浆料固相率不同,被铝固相 颗粒分割包围的液相的体积及包围液相的铝固相颗粒的紧密程度 也就不同。当固相率为0%时,也就是整个铝20锡合金液为一 个整体,由于铝与锡物性之间的差别,则液态锡在铝 20 锡合金 中的重力沉淀、汇聚运动发生在整个铝 20 锡合金体积内;所以 当固相率为0%时,铝20锡合金常规凝固铸锭组织中重金属锡 的宏观偏析非常严重。而随着半固态浆料固相率的不断增大,半 固态浆料中的初生铝固相颗粒不断增多,铝固相颗粒之间的距离 逐渐缩小,固相颗粒对整个液相中重金属锡的重力沉淀、汇聚运 动的阻挡作用越来越大。当固相率为 30%以后时,半固态浆料 中的铝固相颗粒已经能够充分阻挡重金属锡在整个液相中的重力 沉淀、汇聚运动,使得锡的重力沉淀、汇聚运动只发生在初生铝 固相颗粒所分割包围的那部分体积的液相内,而且固相率越大, 被分割包围起来的液相的体积越小;所以铝 20 锡合金半固态浆 料固相率大于 30%以后,半固态浆料固相率与铸锭中重金属锡 颗粒的尺寸存在式(3-6)所示的关系。

# 3.4 半固态铸轧复合工艺

钢背铝 20 锡半固态铸轧复合工艺就是指采用表面经过脱脂、 除锈、浸镀助焊剂、预热等预处理的钢背与铝 20 锡合金半固态 浆料进行铸轧复合的工艺。钢背铝 20 锡半固态铸轧复合工艺如 图 3 - 24 所示。将采用电磁机械复合搅拌技术制备的铝 20 锡合 金半固态浆料通过浇嘴浇注在由预热装置预热到所需温度的表面 经过预处理的钢背上,经过铝 20 锡合金半固态浆料与钢背相互 浸润、铺展、吸附、扩散和化学反应形成复合界面,达到钢背与 铝 20 锡覆层的结合,再利用轧机对钢背和铝 20 锡合金半固态浆 料进行铸轧,形成钢背铝 20 锡复合板材。



图 3-24 钢背铝 20 锡半固态铸轧复合示意图

具体工艺步骤如下。

① 处理钢背表面。首先,对钢背表面进行脱脂、除锈处理 以便获得新鲜表面。然后,在助焊剂(K₂ZrF₀)水溶液中浸镀 钢板表面。助焊剂水溶液的浓度为7%(质量分数),温度为 90℃,浸镀时间为1min,这样可在钢背表面形成一层10~ 15µm厚的助焊剂层,它可以防止新鲜的钢背表面在高温预热过 程中发生氧化。最后,在200℃下对钢背进行1min的烘干,以 排除其表面助焊剂层中的水分。

② 制备铝 20 锡合金半固态浆料。采用电磁机械复合搅拌技 术来制备铝 20 锡合金半固态浆料,固相率精度为±1%。

③ 进行钢背铝 20 锡半固态铸轧复合成形。浇嘴长度为 200 mm,轧辊直径为 320 mm,温度精度为±1℃,速度精度为 ±0.1 mm/s,钢背铝 20 锡复合板的厚度为 2.5 mm。

④ 采用线切割方法将复合板切成力学检测试样和 SEM 组织 微观分析试样。力学检测试样如图 3-25 所示; SEM 组织微观 分析试样为 10 mm×10 mm×2.5 mm 的方块,其侧壁断面须仔 细磨制、抛光、腐蚀、清洗和干燥,腐蚀液的体积成分为: 0.5% (HF)、1.5% (HCl)、2.5% (HNO<sub>3</sub>) 和 95.5% (H<sub>2</sub>O)。



图 3-25 力学实验试样

⑤ 在万能材料试验机上进行力学检测,以测量界面剪切强 度;进行 SEM 组织微观分析,以观察和确定复合界面结构。

# 3.5 半固态复合界面

### 3.5.1 横断面结构

图 3-26 为典型的钢背铝 20 锡半固态铸轧复合界面横断面 结构。图中右侧为钢基; 左侧为铝 20 锡合金覆层,其中白色呈 球形或椭球形的部分为铝 20 锡合金半固态浆料中的初生铝固相, 其他部分为半固态浆料中的液相生成的后生固相; 而中间部分为 复合界面。从图 3-26可以看出,钢背铝 20 锡半固态铸轧复合 界面由位于钢基内的 1、2、3 区组成,其中 1 区和 3 区分别与铝 20 锡合金覆层中的后生固相也就是铝 20 锡合金半固态浆料中的 液相相接触,2 区与铝 20 锡合金覆层中的初生铝固相相接触。1 区和 3 区又分别由靠近铝 20 锡合金覆层的层状部分和靠近钢基 内部的齿状部分构成。为确定复合界面的结构,对复合界面进行 了多点成分分析,结果为:1区和3区中的层状部分为 FeAl<sub>3</sub>, 齿状部分为 Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>,而2区的综合结果为含铝量小于3.5%的铁 铝固溶体。可见复合界面是由铁铝化合物和铁铝固溶体交替构 成的。



图 3-26 钢背铝 20 锡半固态铸轧复合界面

### 3.5.2 复合板撕裂表面的结构

图 3-27 为钢背铝 20 锡半固态铸轧复合板的界面剪切撕裂 表面钢背一侧形貌的俯视扫描电镜照片。SEM 多点成分分析的 结果表明,图 3-27 中白色部分为铁铝化合物,而黑色部分为含 铝量小于 3.5%的铁铝固溶体。可见,钢背铝 20 锡半固态铸轧 复合板的界面剪切撕裂表面是一个铁铝化合物网,其网眼处为铁 铝固溶体,这与图 3-26 是一致的。因此,钢背铝 20 锡半固态 铸轧复合界面不是由完整的铁铝化合物层构成的,它是由铁铝化 合物和铁铝固溶体交替构成的。

在钢背与铝 20 锡合金半固态浆料进行复合时,由于铝 20 锡 合金半固态浆料中初生铝固相颗粒是均匀分布的;所以当钢背表



图 3-27 界面剪切撕裂表面

面与铝 20 锡合金半固态浆料接触后,在钢背与半固态浆料的接 触面上、初生铝固相与液相分别按一定的比例与钢背表面接触。 因为液态高能铝原子的扩散反应能力大于固态低能铝原子的扩散 反应能力[43]: 所以在钢背表面与液态铝 20 锡合金接触处, 由于 铝原子大量地向钢基内扩散,而日与铁原子的反应也非常剧烈, 所以此处与正常的钢背铝 20 锡固液相复合一样生成铁铝化合物, 而在钢背表面与初生铝固相颗粒接触处,由于固态铝原子的扩散。 反应能力差,再加上初生铝固相颗粒与固态钢基之间的接触不像 液态铝 20 锡合金与钢背之间接触得那么紧密,所以此处铝原子 向钢基内的扩散非常有限,而只有在轧辊对铝 20 锡合金半固态 浆料加压后,初生铝固相颗粒与钢背之间才能在轧制压力的作用 下达到紧密接触,开始进行扩散行为,但是由于此时温度已经低 于铁铝化合物的生成温度,所以只能生成铁铝固溶体。因此,在 进行钢背铝 20 锡半固态复合时,由于复合界面上铝原子的非均 匀扩散使得复合界面形成了是由铁铝固溶体和铁铝化合物交替构 成的新型结构。

#### 3.5.3 界面变化规律

钢背铝 20 锡半固态铸轧复合界面由铁铝固溶体和铁铝化合物交替构成,该界面结构具有周期性,因此可以利用单个周期来 定量地确定钢背铝 20 锡半固态铸轧复合的界面结构。把 $L_1/L$ 定义为界面铁铝化合物比率,如图 3 - 28 所示, $L_1$  为单个周期 内铁铝化合物区的长度,L 为单个周期的长度即 $L_1$  与 $L_2$  (单个 周期内铁铝固溶体区的长度)的总和。如果界面铁铝化合物比率 为 0,说明此时的复合界面上完全没有铁铝化合物;如果界面铁 铝化合物比率为 1,说明此时的复合界面完全由铁铝化合物 构成。



图 3-28 界面铁铝化合物比率示意图

对于由铁铝固溶体和铁铝化合物交替构成的钢背铝 20 锡半 固态复合界面,界面铁铝化合物比率十分重要。当界面铁铝化合 物比率较小时,也就是复合界面上铁铝化合物较少而铁铝固溶体 较多时,由于铁铝化合物在复合界面上形成的是强结合,而铁铝 固溶体在复合界面上形成的是弱结合,所以复合界面的力学性能 较低;而当界面铁铝化合物比率较大时,也就是复合界面上铁铝 化合物较多而铁铝固溶体较少时,复合界面的力学性能较高;而 当界面铁铝化合物比率过大时,也就是复合界面上铁铝化合物过 多而铁铝固溶体过少时,复合界面的力学性能也较低,这是由于 过多的铁铝化合物造成了复合界面的脆化,所以界面铁铝化合物 比率从一定意义上讲反映了复合界面的脆化程度。

复合界面上的铁铝固溶体和铁铝化合物是铝 20 锡合金半固态浆料中的铝原子向钢基内扩散和与铁原子反应的结果,因此钢 背铝 20 锡半固态铸轧复合界面的结构是由影响复合过程中原子 扩散反应的诸多因素决定的,其中最主要的影响因素有钢背预热 温度、铝 20 锡合金半固态浆料的固相率,以及轧制速度也就是 复合时间。

1. 钢背预热温度的影响

图 3-29 为铝 20 锡合金半固态浆料固相率为 34%、轧制速 度为 10 mm/s 条件下钢背预热温度与界面铁铝化合物比率(为 相同 复 合 条件下 10 个 试样 的 平均 值 )之间 的 关 系 图。由 图 3-29可以看出,随着钢板预热温度的提高,界面铁铝化合物 比率逐渐增大。对钢板预热温度与界面铁铝化合物比率进行理论



图 3-29 钢背预热温度与界面铁铝化合物比率的关系

回归分析,得到回归方程式(3-7)。

$$y = -54.5 \pm 0.25t$$
 (3 - 7)

式中, y----界面铁铝化合物比率;

*t*——钢板预热温度。

当钢板预热温度较低时,铝 20 锡合金半固态浆料与钢基之 间的整体扩散温度较低,由于铝原子向钢基内的扩散和在钢基内 与铁原子的反应非常有限,所以复合界面处铁铝化合物比率很 小。随着钢板预热温度不断提高,铝 20 锡合金半固态浆料与钢 基之间的整体扩散温度不断提高,铝原子向钢基内的扩散和在钢 基内与铁原子的反应逐渐增强,所以界面铁铝化合物比率逐渐增 大,因此存在回归方程式(3-7)的关系。

2. 半固态浆料固相率的影响

图 3 - 30 为钢背预热温度为 550 ℃、轧制速度为 10 mm/s 条件下铝 20 锡合金半固态浆料固相率与界面铁铝化合物比率(为相同 复 合 条 件 下 10 个 试 样 的 平 均 值 ) 之 间 的 关 系 图。由 图 3 - 30可以看出,当半固态浆料固相率小于 10%时,界面铁铝



图 3-30 半固态浆料固相率与界面铁铝化合物比率的关系

化合物比率均为 1。也就是说,当半固态浆料固相率小于 10% 时,复合界面完全由铁铝化合物构成。当半固态浆料固相率大于 10%时,随着半固态浆料固相率的增大,界面铁铝化合物比率逐 渐减小。对半固态浆料固相率与界面铁铝化合物比率进行理论回 归分析,得到回归方程式 (3-8)。

$$y = 118.2 - 1.37 f_s$$
 (3 - 8)

式中, y----界面铁铝化合物比率;

f<sub>s</sub>——铝 20 锡合金半固态浆料固相率。

当铝 20 锡合金半固态浆料固相率较小时,半固态浆料中的 液相较多,与钢基之间的扩散温度也较高。由于铝原子向钢基内 的扩散和在钢基内与铁原子的反应非常充分,所以复合界面处铁 铝化合物比率很大。当半固态浆料固相率小于 10%时,复合界 面铁铝化合物比率为1。然而,随着半固态浆料固相率的不断增 大,半固态浆料中的液相逐渐减少,而固相逐渐增多,与钢基之 间的扩散温度不断降低,铝原子向钢基内的扩散和在钢基内与铁 原子的反应逐渐受到了限制;所以界面铁铝化合物比率逐渐减 小,因此存在回归方程式(3-8)的关系。

3. 轧制速度的影响

图 3 - 31 是钢背预热温度为 550 ℃、铝 20 锡合金半固态浆 料固相率为 34%条件下轧制速度与界面铁铝化合物比率(为相 同复合条件下 10 个试样的平均值)的关系图。由图3 - 31可以看 出,当轧制速度小于 2 mm/s 时,界面铁铝化合物比率均为 1, 也就是说,当轧制速度小于 2 mm/s 时,复合界面完全由铁铝化 合物构成。对轧制速度大于 2 mm/s 时的轧制速度与界面铁铝化 合物比率进行理论回归分析,得到回归方程式(3 - 9)。

 $y = 101.2 - 3.05v (v \ge 5)$  (3-9)

式中, y----界面铁铝化合物比率;



图 3-31 轧制速度与界面铁铝化合物比率的关系

当轧制速度较小时,铝 20 锡合金半固态浆料与钢基之间的 扩散时间较长,由于铝原子向钢基内的扩散和在钢基内与铁原子 的反应非常充分,所以复合界面处铁铝化合物比率很大。当轧制 速度小于 2 mm/s 时,复合界面铁铝化合物比率为 1。然而,随 着轧制速度的不断增大,铝 20 锡合金半固态浆料与钢基之间的 扩散时间不断缩短,铝原子向钢基内的扩散和在钢基内与铁原子 的反应逐渐受到了限制,所以界面铁铝化合物比率逐渐减小,因 此存在回归方程(3-9)的关系。图 3-32 为轧制速度为 2 mm/s 的复合界面,可见,在这种轧制速度较小时,整个复合界面完全 由铁铝化合物构成。图 3-33 为轧制速度为 15 mm/s 的复合界 面。由图可见,在这种轧制速度较大的情况下,复合界面上只有 部分区域形成了铁铝化合物。


图 3-32 轧制速度为 2 mm/s 的复合界面



图 3-33 轧制速度为 15 mm/s 的复合界面

# 3.6 半固态复合性能

对于钢背铝 20 锡半固态铸轧复合,复合界面是由铁铝固溶 体和铁铝化合物交替构成的新型结构。其中的铁铝化合物形成的 是冶金强结合,而铁铝固溶体形成的是弱结合。但正是由于铁铝 固溶体的存在,才使得复合界面上的铁铝化合物由厚层结构被分 隔为网状结构,因而避免了复合界面的脆化。不过如果复合界面 上形成的铁铝固溶体过多的话,钢背和铝 20 锡合金覆层之间的 弱结合面积过大,使得复合界面的结合以铁铝固溶体弱结合为 主,那么复合界面剪切强度会显著降低。所以钢背铝 20 锡半固 态铸轧复合界面的力学性能是由复合板的界面结构决定的,构成 复合界面的铁铝固溶体和铁铝化合物的量一定要控制在一定范 围。由于复合界面上的铁铝固溶体和铁铝化合物是铝 20 锡合金 半固态浆料中的铝原子向钢基内扩散和与铁原子反应的结果,因 此钢背铝 20 锡半固态铸轧复合界面的力学性能是由影响复合过 程中原子扩散反应的诸多因素决定的,其中最主要的影响因素有 钢背预热温度、铝 20 锡合金半固态浆料的固相率和轧制速度。

# 3.6.1 钢背预热温度的影响

图 3-34 所示的是复合条件分别为铝 20 锡合金半固态浆料 固相率为 34%、轧制速度为 10 mm/s(由于半固态浆料进入轧 辊轧制区以前在浇嘴内的运动距离为 200 mm,所以复合时间为



#### 图 3-34 钢背预热温度与界面剪切强度的关系

20 s)条件下的钢背预热温度与相应的复合界面剪切强度(为相同复合条件下 10 个试样的平均值)的关系。对钢背预热温度与复合界面剪切强度进行理论回归分析,得到回归方程式(3-10)。

S=-19.2+0.26 *t*-0.000 22 *t*<sup>2</sup> (3-10) 式中, S----复合界面剪切强度:

*t*——钢背预热温度。

当钢背预热温度过于低时,如图 3 - 34 中 300 ℃以下温度范 围,与钢背表面接触的铝 20 锡合金半固态浆料中的铝原子在钢 背表面助焊剂层脱离后,没有足够的能力扩散到钢基内与铁原子 形成化合物,也就是说,复合界面的结合以铁铝固溶体弱结合为 主,所以复合界面的剪切强度较低;当钢背预热温度过于高时, 如图 3 - 34 中 600 ℃以上温度范围,与钢背表面接触的铝 20 锡 合金半固态浆料中的铝原子在钢背表面助焊剂层脱离后,具有过 大的扩散能力,与钢基内的铁原子反应后形成了铁铝化合物层, 脆化了复合界面,所以复合界面的剪切强度亦有所降低;当钢背 预热温度适合时,如图 3 - 34 中 500 ℃~600 ℃温度范围,复合 界面上的铁铝化合物层被铁铝固溶体分隔成网状结构,既发挥了 铁铝化合物形成的强的冶金结合作用,又消除了铁铝化合物层对 复合界面的脆化作用,所以此时复合界面剪切强度较大。

#### 3.6.2 半固态浆料固相率的影响

图 3-35 所示的是复合条件分别为钢背预热温度为 550 ℃、 轧制速度为 10 mm/s 条件下的铝 20 锡合金半固态浆料固相率与 相应的复合界面剪切强度(为相同复合条件下 10 个试样的平均 值)的关系。对铝 20 锡合金半固态浆料固相率与复合界面剪切 强度进行理论回归分析,得到回归方程式 (3-11)。

 $S=36.6+1.22f_{s}-0.018f_{s}^{2} \qquad (3-11)$ 

式中, S----复合界面剪切强度;

f<sub>s</sub>——铝 20 锡合金半固态浆料固相率。



图 3-35 半固态浆料固相率与界面剪切强度的关系

当铝 20 锡合金半固态浆料固相率过小时,如图 3 - 35 中 25%以下范围,与钢背表面接触的铝 20 锡合金半固态浆料中的 液相占绝大部分,液态铝原子在钢背表面助焊剂层脱离后,具有 过大的扩散能力,与钢基内的铁原子反应后形成了铁铝化合物 层,脆化了复合界面,所以复合界面的剪切强度较低;当铝 20 锡合金半固态浆料固相率过大时,如图 3 - 35 中 45%以上范围, 与钢背表面接触的铝 20 锡合金半固态浆料中的初生铝固相占绝 大部分,固态铝原子在钢背表面助焊剂层脱离后,没有足够的能 力扩散到钢基内与铁原子形成化合物,也就是说,复合界面的结 合以铁铝固溶体弱结合为主,所以复合界面的剪切强度亦有所降 低;当铝 20 锡合金半固态浆料固相率适合时,如图 3 - 35 中 25%~45%范围,复合界面上的铁铝化合物层被铁铝固溶体分隔 成网状结构,既发挥了铁铝化合物形成的强的冶金结合作用,又 消除了铁铝化合物层对复合界面的脆化作用,所以此时复合界面 剪切强度较大。

#### 3.6.3 轧制速度的影响

图 3 - 36 所示的是复合条件分别为钢背预热温度为 550 ℃、 铝 20 锡合金半固态浆料固相率为 34%条件下的轧制速度与相应 的复合界面剪切强度的关系。对轧制速度与复合界面剪切强度进 行理论回归分析,得到回归方程式 (3 - 12)。

$$S=50.7+1.41v-0.008v^2$$
 (3-12)

式中, S----复合界面剪切强度;



图 3-36 轧制速度与界面剪切强度的关系

当轧制速度过于慢时,如图 3-36 中 5 mm/s 以下范围,与 钢背表面接触的铝 20 锡合金半固态浆料中的铝原子在钢背表面 助焊剂层脱离后,有足够的时间扩散到钢基内与铁原子形成化合 物层,脆化了复合界面,所以复合界面的剪切强度较低;当轧制 速度过于快时,如图 3-36中 15 mm/s 以上范围,与钢背表面接

142

触的铝 20 锡合金半固态浆料中的铝原子在钢背表面助焊剂层脱 离后,当扩散到钢基内时没有足够的时间与铁原子发生反应,只 能形成铁铝固溶体,也就是说,复合界面的结合以铁铝固溶体弱 结合为主,所以复合界面的剪切强度亦有所降低;当轧制速度适 合时,如图 3-36 中 5~15 mm/s 范围,复合界面上的铁铝化合 物层被铁铝固溶体分隔成网状结构,既发挥了铁铝化合物形成的 强的冶金结合作用,又消除了铁铝化合物层对复合界面的脆化作 用,所以此时复合界面剪切强度较大。

可见,在钢背铝 20 锡半固态铸轧复合时,钢背预热温度、 铝 20 锡合金半固态浆料固相率和轧制速度对复合板界面剪切强 度都分别存在一定的影响,各自存在一个对界面剪切强度最有利 的取值范围。钢背预热温度应取在 500 ℃~600 ℃温度范围,铝 20 锡合金半固态浆料固相率应取在 25 %~45 % 范围,轧制速度 应取在 5~15 mm/s 范围。按照上述复合条件进行钢背铝 20 锡 半固态铸轧复合成形,可以较好实现解决"铝 20 锡覆层中重金 属锡宏观偏析"的局部偏析技术思想和解决"复合界面脆化"的 非均匀扩散技术思想,也就是说,钢背铝 20 锡半固态铸轧复合 成形是解决钢背铝 20 锡固液相复合成形存在的"铝 20 锡覆层中 重金属锡宏观偏析"和"复合界面脆化"等科学问题的一条行之 有效的途径。

参考文献

- [1] 张鹏,杜云慧.电磁一机械复合场对合金凝固组织影响的研究.
  物理学报,2002,51 (3):696-699.
- [2] 张鹏,杜云慧.钢—Al-20Sn复合板的非均匀扩散复合研究.复合材料学报,2002,19(1):46-49.
- [3] 虞莲莲. 实用有色金属材料手册. 北京: 机械工业出版社, 2002.

### 钢背铝 20 锡自润滑复合板材的成形

- 「4] 黄德彬. 有色金属材料手册. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [5] 毛卫民,赵爱民.非枝晶半固态 ZL101 合金的电磁搅拌及触变 成形研究.铸造,1999(2):5-8.
- [6] **玷适祖.** 电磁旋转搅拌对金属铸态组织的影响. 钢铁, 1979, 11 (4): 18-25.
- [7] 韩致成. 电磁冶金学.北京:冶金工业出版社,2001.
- [8] 秦曾煌. 电工学. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [9] 赵凯华. 电磁学. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [10] 毛卫民. 非枝晶 AlSi7Mg 合金半固态坯料组织形成规律及成形研究 [D]. 北京:北京科技大学,1999.
- [11] 胡盘新. 普通物理学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [12] 崔成林,毛卫民. 非枝晶 AlSi7Mg 合金半固态触变成形研究. 材料科学与工艺,2001,9 (2):122-125.
- [13] NUSSBAUM A I. Semi-solid forming of aluminum and magnesium. Light Metal Age, 1996, 54 (5): 6 - 22.
- [14] 刘国钧,张奎. 半固态 AlSi7Mg 合金的连续制备实验研究. 金属学报,1999,35 (2):141-143.
- [15] 于平,李子全. 旋转磁场对 ZA27 合金组织的影响. 特种铸造 及有色合金, 1997 (4): 1-3.
- [16] FLEMINGS M C. Behavior of metal alloys in the semi-solid state. Metal Trans A, 1991, 22A (5): 957-981.
- [17] 杨卯生,赵爱民. 60Si2Mn 钢半固态初生相形成与演变机制. 金属学报,2002,38(7):689-693.
- [18] 赵爱民,张了平. 1Cr18Ni9Ti的流变浆料制备和直接轧制实
  验.特种铸造及有色合金,2001(5):3-6.
- [19] FLEMINGS M C, MEHRABIAN R. Composition and methods for preparing liquid-solid alloys for casting methods employing the liquid-solid alloys: US, 3948650.1976.
- [20] BROOK G B. Improving the quality of aluminum diecastings by novel techniques. Mater in Eng, 1982 (3): 558 565.
- [21] YOUNG K P, RIEKR G, FIEMINGS M C. Structure and properties

144

of thixocast steels. Metals Technology, 1979, 6 (4): 130-137.

- [22] FIEMINGS M C, MEHRABIAN R. Continuous process for an alloy containing non-dendritic solids: US, 3902544. 1975.
- [23] RIEK R G, VRACHNOS A. Machine casting of partially solidified high copper content alloy. AFS Trans, 1975, 83: 25 -30.
- [24] KENNEY M P, COURTOIS J A. Metals handbook. ASM International, Metals Park, OH, 1988.
- [25] KIUCHIM, HIRAI M. Process and apparatus fir the production of semi-solidified metal composition: US, 5110547.1992.
- [26] 木内学,杉山澄雄. 塑性と加工,1996,37 (11):1219-1225.
- [27] KIUCHI M, SUGIYAMA S. Characterization of semi solid alloys made by SCR-process// KIRKWOOD D H, KAPRANOS P. Proc of the 4<sup>th</sup> Int. Conf. on semi-solid processing of alloys and composites. UK: Department of Engineering Materials, University of Sheffield, 1996, June 19 - 21: 197 - 201.
- [28] GABATHULER J P, BUXMANN K. Process for producing a liquid-solid metal alloy phase for further processing as material in the thixotropic state: US, 5186236.1993.
- [29] DOBATKIN V I, ESKIN G I. Ingots of aluminum alloys with non-dendritic structure produced by ultrasonic treatment for deformation in the semi - solid state// KIRKWOOD D H, KAPRANOS P. Proc of the 4<sup>th</sup> Int. Conf. on semi-solid processing of alloys and composites. UK: Department of Engineering Materials, University of Sheffield, 1996, June 19 – 21: 193 – 196.
- [30] LIU C, PAN Y. Microstructure evolution of semi solid Al-7Si-0. 4Mg alloy by short time supersonic vibration// BHASIN A K, MOORE J J, YOUNG K P, et al. Proc of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. on semi-solid processing of alloys and composites. Golden: Colorado School of Mines, 1998, June 23 - 25: 439 - 447.
- [31] PAN Y, AOYAMA S, LIU C. Spherical structure and formation

# 钢背铝 20 锡自润滑复合板材的成形

conditions of semi-solid Al-Si-Mg alloy// SUN G X, YUAN H Y, YAO R B, et al. Proc of the 5<sup>th</sup> Asian foundry congress. Nanjing: Southeast University Press, 1997, Sept 23 – 25: 443 – 451.

- [32] 毛卫民,杨继莲. 浇注温度对 AlSi7Mg 合金半固态组织的影响. 北京科技大学学报,2001,23 (1):38-41.
- [33] 杨继莲. 浇注温度对 AlSi7Mg 合金组织的影响 [D]. 北京:北 京科技大学,1999.
- [34] 刘丹,崔建忠. 无搅拌制浆新技术一液相线铸造. 铸造技术, 1998(6):44-46.
- [35] MAO WEI MIN, CUI CHENG LIN. Effect of pouring process on the microstructures of semi-solid AlSi7Mg alloy. J Mater Sci & Tech, 2001, 17 (6): 615-619.
- [36] TAUSING G, XIA K. Rheocasting and semi-solid forming of a usually wrought aluminum alloy// KIRKWOOD D H, KAPRANOS P. Proc of the 4<sup>th</sup> Int. Conf. on semi-solid processing of alloys and composites. UK: Department of Engineering Materials, University of Sheffield, 1996, June 19 21; 290 295.
- [37] 刘丹,崔建忠.液相线铸造铝合金 2618 显微组织.东北大学学 报,1999,20 (2):173-176.
- [38] TAUSING G, XIA K. Thixoforming of a liquidus cast aluminum alloy// BHASIN A K, MOORE J J, YOUNG K P, et al. Proc of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. on semi-solid processing of alloys and composites. Golden: Colorado School of Mines, 1998, June 23 – 25: 473 – 480.
- [39] LIU DAN, CUI JIAN ZHONG. Non-dendritic structural 7075 aluminum alloy by liquidus cast and its semi-solid compression behavior. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10 (2): 192-195.
- [40] PENG ZHANG, DUYUNHUI. Influence of solid fraction on structure of QTi3. 5-15Graghite slurry. J. Mater. Sci. Technol., 2004, 20 (4): 486-489.
- [41] 张鹏,杜云慧. 电磁—机械复合场对合金凝固组织影响的研究.

物理学报,2002,51 (3):696-698.

- [42] PENG ZHANG, DU YUNHUI. Influence of solid fraction on gravity segregation of Sn in Al-20Sn alloy casting. J. Mater. Sci. Technol., 2000, 16 (6): 577 - 580.
- [43] 方俊鑫. 固体物理学. 上海: 上海科技出版社, 1980.