

铝硅熔体与镀覆 Q235 钢的润湿行为

刘汉麟, 徐前刚, 林浩

(沈阳航空航天大学, 沈阳 110136)

摘要: **目的** 探究锡锌合金镀层对铝硅熔体与 Q235 钢润湿行为的影响。**方法** 通过磁控溅射法和热浸镀法在 Q235 钢基底表面镀覆不同厚度 (190~5 500 nm) 的锡锌合金镀层。采用改良座滴法测试 700 °C 下铝硅熔体与不同表面处理的 Q235 钢基底的润湿行为。利用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线能谱仪 (EDS) 对凝固润湿试样截面和表面组织及成分进行表征分析。**结果** 700 °C 时铝硅熔体与未镀覆基底为部分润湿, 初始接触角和终态接触角分别为 88° 和 66°。施加 190 nm 锡锌合金镀层后, 初始铺展速率明显增大, 终态接触角约为 13°, 并在铺展前沿形成前驱膜; 随着镀层厚度的增加, 终态接触角减小, 熔体铺展速率及前驱膜宽度增大, 1 680 nm 时趋于完全润湿 (终态接触角约为 2°)。铝硅熔体与未镀覆钢基底界面反应产物为 Fe_2Al_5 相和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相, 反应层垂直界面向熔体侧快速生长而隔离熔体铺展前沿与基底的接触。施加镀层会促进反应层 (Fe_2Al_5 相和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相) 沿铺展前沿快速生长, 前驱膜表层主要为 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相。镀层过厚 (5 500 nm) 的凝固润湿试样界面附近存在分离的低熔点锡相。**结论** 锡锌合金镀层主要通过改变界面反应层生长及润湿三相线组态而影响铝硅熔体与 Q235 钢的润湿行为。锡锌合金镀层能有效改善铝硅熔体与 Q235 钢的润湿性, 有助于铺展前沿前驱膜的形成。随着镀层厚度的增加, 熔体铺展速率增大, 终态接触角减小。趋于完全润湿 (1 680 nm 镀层) 后继续增大镀层厚度对润湿行为无明显影响, 但过厚的镀层会促进低熔点锡相在凝固界面附近形成, 这会弱化界面结合。

关键词: Q235 钢; 铝硅熔体; 锡锌合金镀层; 润湿性; 接触角; 铺展

中图分类号: TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0352-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.033

Wetting Behavior of Al-Si Melt and Coated Q235 Steel

LIU Han-lin, XU Qian-gang, LIN Hao

(Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

ABSTRACT: To explore the effect of Sn-Zn alloy coating on the wetting behavior of Al-Si melt and Q235 steel, in this paper, an improved sessile drop method was used to study the wetting of Al-Si melt on uncoated Q235 steel substrate and coated Q235 steel substrates with different coating thickness at 700 °C. Various thicknesses (190-5 500 nm) of Sn-Zn alloy coatings were deposited on the surface of Q235 steel substrate by magnetron sputtering and hot-dip plating. Scanning electron microscope

收稿日期: 2021-11-28; 修订日期: 2022-05-20

Received: 2021-11-28; Revised: 2022-05-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50704001)

Fund: National Natural Science Foundation of China (50704001)

作者简介: 刘汉麟 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属熔体润湿行为。

Biography: LIU Han-lin (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: wetting behavior of molten metals.

通讯作者: 徐前刚 (1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属熔体润湿行为。

Corresponding author: XU Qian-gang (1972-), Male, Doctor, Professor, Research focus: wetting behavior of molten metals.

引文格式: 刘汉麟, 徐前刚, 林浩. 铝硅熔体与镀覆 Q235 钢的润湿行为[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 352-359.

LIU Han-lin, XU Qian-gang, LIN Hao. Wetting Behavior of Al-Si Melt and Coated Q235 Steel[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 352-359.

(SEM) and energy dispersive X-ray (EDS) were used to characterize and analyze the composition and microstructures at the cross-section and surface of the solidified wetting sample. Experimental results showed that the Al-Si melt and the uncoated substrate were partially wetted at 700 °C, and the initial and final contact angles were 88° and 66°, respectively. By applying 190 nm Sn-Zn alloy coating on the steel substrate, the initial spreading rate increased significantly and the final contact angle was about 13°, and a precursor film was formed at the spreading front of molten Al-Si alloy on the coated Q235 steel substrate. With the increase of the coating thickness, in the wetting of Al-Si alloy melt on coated Q235 steel substrate, the final contact angle decreased, the melt spreading rate and the width of the precursor film increased, and it tended to be completely wetted at 1 680 nm coated substrate(the final contact angle was about 2°). The interfacial reaction products between Al-Si melt and uncoated steel substrate were Fe_2Al_5 phase adhering to the substrate side and $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ phase close to the melt side. The reactive layer grew rapidly towards the melt side perpendicular to the interface, which isolated the contact of the melt spreading front with the substrate and inhibited the melt spreading. The application of the Sn-Zn alloy coating promoted the rapid growth of the reaction layers (Fe_2Al_5 phase and $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ phase) along the spreading direction on the coated substrate surface. The surface layer of the precursor film was mainly composed of $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}$ phase. Some isolated low-melting tin phases exist near the interface of the solidified Al-Si/coated Q235 wetting specimen with an excessively thick coating (5 500 nm). The effect mechanism of Sn-Zn alloy coating on the wetting behavior of Al-Si melt and Q235 steel was analyzed based on interfacial reaction, wetting triple line configuration and wetting driving force. The Sn-Zn coating affects the wetting behavior of Al-Si melt and Q235 steel mainly by changing the growth of the interface reaction layer and the configuration of the triple wetting line. The tin-zinc alloy coating can effectively improve the wettability of Al-Si melt and Q235 steel, and contribute to the formation of the precursor film at the spreading front. As the coating thickness increases, the melt spreading rate increases and the final contact angle decreases. Continuing to increase the coating thickness after tending to complete wetting (Al-Si/1 680 nm coated steel substrate) has no significant effect on the wetting behavior, but an excessively thick coating will promote the formation of a low melting point tin phase near the solidification interface, which will weaken the interface bonding.

KEY WORDS: Q235 steel; Al-Si melt; tin-zinc alloy coating; wettability; contact angle; spreading

在液/固双金属复合铸造过程中可以形成机械结合和冶金结合两种类型的结合界面,而异种金属间连续致密且性能良好的冶金结合界面有利于力、热、电的传导,一直是多金属铸造研究者关注的重点和追求的目标。尽管铝/铁双金属铸件在汽车、船用、重工等领域具有广泛应用^[1-5],但对于铝合金(1)/铸铁(s)、铝合金(1)/钢(s)等异种材料热物理性能差异较大的双金属铸造的大量实践和研究表明^[6-9],由于铝和铁的热膨胀系数与熔点差异较大、两者表面均易形成氧化膜、界面易形成硬脆的铁铝金属间化合物相,以及热处理过程中在界面易形成空位等原因,不对嵌件采用表面处理及镀覆技术很难在铁铝双金属铸件中形成连续致密的冶金结合界面。为此,多种表面镀覆技术和材料,如热浸镀 Al、Zn、Sn,化学浸 Zn,电镀 Cu、Ni、Zn,冷喷涂 Ti 等,被用于双金属复合铸造的嵌件表面预处理,这些表面镀层在不同程度上促进了铝铁双金属冶金结合界面的形成,改善了界面结合强度^[9-16]。但这些实践多依赖于经验,如何更科学地选择金属镀层材料和镀层厚度,如何更合理地设计双金属铸造工艺会更有利于连续冶金结合界面的形成,这些重要问题一直困扰着相关研究者,制约着双金属复合铸造技术的应用和发展。因此,研究镀层对液-固双金属间润湿行为的影响有助于明晰液固双金

属铸造中的润湿与复合机理,为镀层的合理设计提供依据。本文通过磁控溅射法和热浸镀法在 Q235 钢基底表面镀覆锡锌合金,研究镀层对铝硅熔体与 Q235 钢润湿行为的影响,探究锡锌合金镀层对铝硅熔体与 Q235 钢的润湿作用机理及其厚度对润湿性的影响规律。

1 试验

润湿试验所用基片为 30 mm×30 mm×4 mm 的 Q235 钢基片,采用磁控溅射和热浸镀的方法,通过调节沉积和热浸时间来控制镀层厚度,分别在 Q235 钢基片上沉积不同厚度的锡锌合金(Sn-10%Zn)镀层。溅射镀膜时工艺室的背底压力为 5×10^{-4} Pa,溅射压力为 0.5 Pa,溅射功率为 100 W,氩气流量为 15 mL/min。热浸镀时热浸温度为 315 °C,热浸时间为 1 min。

采用改良的座滴法测试铝硅熔体与镀覆钢基底的润湿行为。润湿试验均在 1.5×10^{-3} Pa 的真空条件下进行,在润湿温度(700 °C)下,通过真空室外磁力驱动铝硅熔体从小孔挤出,滴落在水平基底上,通过摄像机记录熔体铺展过程,试验设备及详细过程参见文献[17]。用金刚石线切割机将凝固润湿试样沿中心剖面切开,镶样后研磨抛光,在扫描电子显微镜下对

润湿试样表面及剖面进行微观形貌观察及 EDS 能谱分析。

2 试验结果

图 1a 和图 1b 分别为 700 °C 下长时间 (1 h) 和短时间 (10 s) 内铝硅熔体与不同 Q235 钢基底润湿接触角随时间变化的曲线。铝硅熔体与未镀覆基底的初始接触角约为 88°, 终态接触角约为 66°, 为部分润湿, 初始 10 s 内接触角变化极小 (约下降 4°), 这表明极短时间内铝硅熔体难以在基底表面润湿。施加 190 nm 镀层后, 铝硅熔体与镀覆基底的初始接触角约为 65°, 10 s 后为 48°, 终态接触角约为 13°, 与未镀覆基底相比, 施加镀层明显改善铝硅熔体与基底的润湿性, 促进熔体短时间内快速铺展。随着镀层厚度的增加, 熔体初始接触角和终态接触角进一步减小, 铺展速率明显加快, 熔体在 1 180 nm 的镀覆基底上 2 s 时已接近 40°, 终态时趋于完全润湿 (终态接触角约为 2°), 呈现出极好的润湿性。1 680 nm 后继续增加镀层厚度对熔体润湿行为没有明显影响。

图 2 为铝硅熔体与不同 Q235 钢基底凝固润湿试样表面宏观形貌。相比于未镀覆基底, 铝硅熔体在镀覆基底表面具有较大的铺展面积, 同时在铺展前沿形成了明显的晕圈 (通常称之为前驱^[18]), 铺展面积与前驱膜宽度随镀层厚度的增加呈现出增大的趋势。在凝固润湿试样基底表面的未润湿区域, 较厚镀层的基底表面均匀光滑, 而 190 nm 镀层基底表面则均匀分布许多细小的白色凸出颗粒状物质 (图 2b)。

铝硅/Q235 钢凝固润湿试样中部及润湿前沿剖面界面形貌如图 3 所示。铝硅熔体与未镀覆基底铺展前沿界面反应层的生长明显越过基底表面, 反应层将铝硅熔体与基底隔开, 熔体前沿的进一步铺展需要越过反应层。EDS 成分分析结果表明, 铺展前沿靠近钢侧反应层成分与 Fe_2Al_5 化合物相似 (70%Al+28%Fe+

2%Si, 原子数分数), 靠铝硅侧反应层成分与 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物相近 (69%Al+19%Fe+12%Si, 原子数分数), 故铺展前沿反应层应由 Fe_2Al_5 相和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相两部分组成。

图 4 为铝硅/190 nm 镀覆 Q235 钢凝固润湿试样铺展前沿微观形貌及 EDS 能谱分析结果。从试样铺展前沿的剖面形貌及 EDS 能谱分析结果 (图 4a、图 4b) 可以看出, 铺展前沿的反应层也包括 Fe_2Al_5 化合物层 (68%Al+27%Fe+4%Si+1%Sn、Zn, 原子数分数) 和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物层 (69%Al+19%Fe+12%Si, 原子数分数), 与未镀覆试样铺展前沿化合物层的垂直界面快速向熔体方向生长不同, 镀覆锡锌合金后反应层明显表现出沿铺展方向的快速生长, 在熔体铺展前沿基底表面形成了较为平直均匀的反应层。表面形貌及能谱分析结果 (图 4c) 也表明在铺展前沿基底表面形成了约 600 μm 厚的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物层, 其为前驱膜的主要组成。在前驱膜的前沿, 可以观察到一些灰白色圆环 (图 4d), 尺寸大小上近似于宏观形貌中的白色颗粒 (图 2b), 该区域成分与 FeSn 化合物相近 (65%Fe+34%Sn+1%Zn, 原子数分数); 灰色区域成分约为 92%Fe+8%Sn (原子数分数), 主要为 Fe 元素, 可近似为钢基底。这表明极薄镀层试样润湿试验后, 基底表面未润湿区域由均匀细小的颗粒状 FeSn 化合物和钢基底两部分组成, 铺展前沿为两种不同相组成的复合表面。与圆环周围灰色区域相比, 熔体在圆环处优先铺展。

铝硅/1 180 nm 镀覆 Q235 钢凝固润湿试样铺展前沿微观形貌及 EDS 能谱分析结果如图 5 所示。厚镀层试样润湿后, 熔体铺展前沿反应层也表现出沿铺展方向快速生长的趋势, 反应层平直均匀亦由 Fe_2Al_5 相和 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 相组成。该厚度试样铺展前沿基底表面 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物层 (前驱膜) 宽度约为 2 400 μm (图 5c), 与极薄镀层试样相比, 前驱膜宽度明显增加。试样铺展前沿表面形貌 (图 5d) 显示前驱膜前沿基

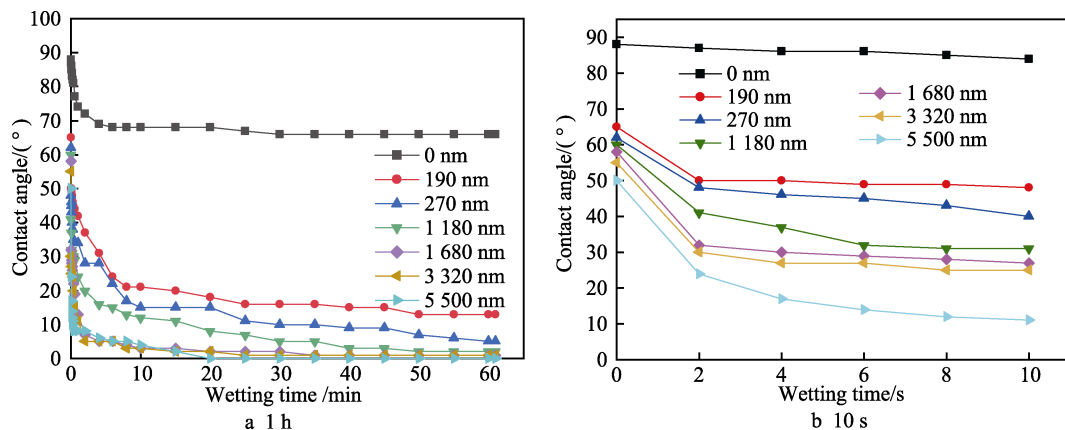


图 1 700 °C 下铝硅熔体与不同 Q235 钢基底润湿接触角变化曲线

Fig.1 Variation of macroscopic contact angle with time during the isothermal wetting of aluminum-silicon melts on different Q235 steel substrates at 700 °C: a) 1 h; b) 10 s

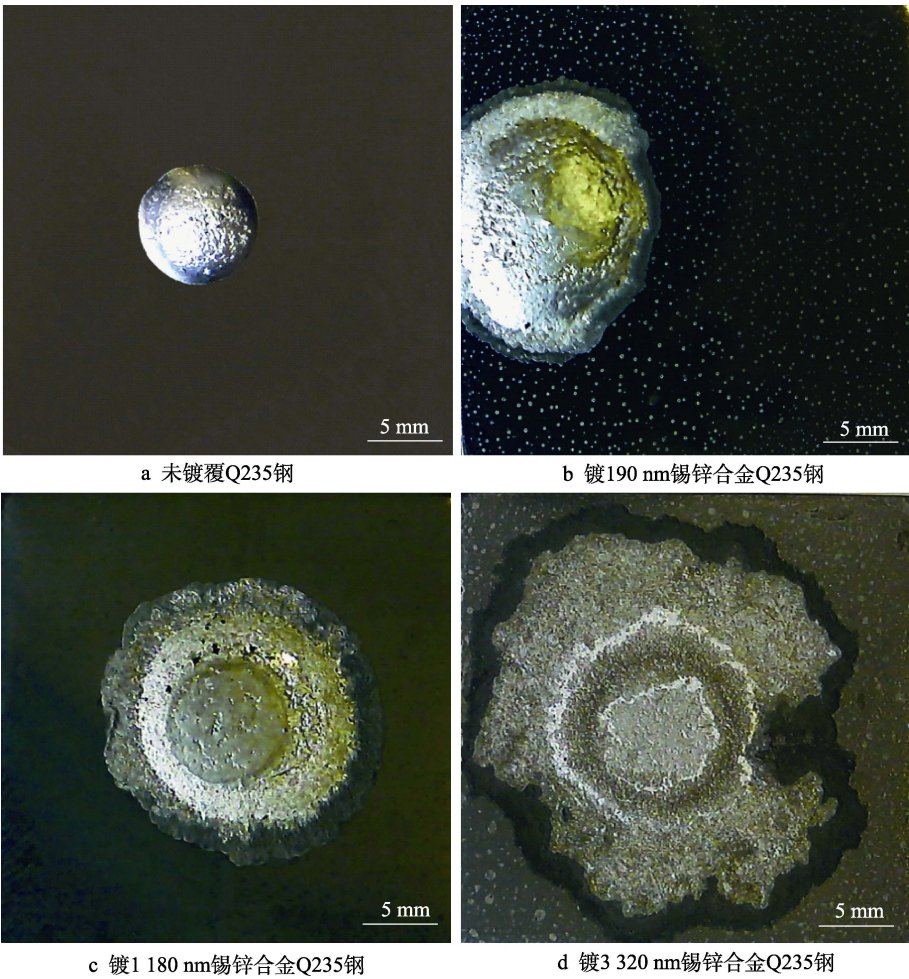


图 2 铝硅熔体与不同 Q235 钢基底凝固润湿试样表面宏观形貌

Fig.2 Top-view macrographs of aluminum-silicon melts on different Q235 steel substrate after Wetting: a) Q235 steel; b) tin-zinc alloy coated Q235 steel with film thickness of 190 nm; c) tin-zinc alloy coated Q235 steel with film thickness of 1 180 nm; d) tin-zinc alloy coated Q235 steel with film thickness of 3 320 nm

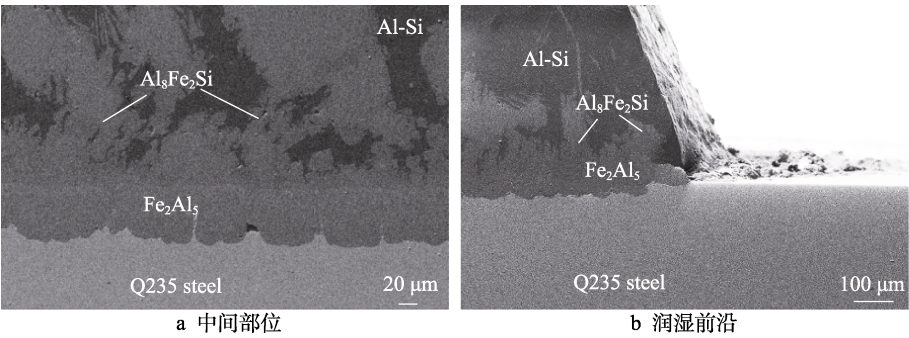


图 3 铝硅/Q235 钢凝固润湿试样中部及润湿前沿剖面界面形貌

Fig.3 Morphologies at the cross-sectional interface of the center and spreading frontier of Q235 steel for the solidified wetting sample: a) the center, b) spreading frontier

底与表面锡锌镀层反应后形成了成分均匀的表层, 约含有 48%Fe+51%Sn+1%Zn (原子数分数), 与极薄镀层试样由两种不同相组成的复合表面不同, 基底表面由 FeSn 一种相组成。

图 6 为铝硅/5 500 nm 镀覆 Q235 钢凝固润湿试样中部及润湿前沿剖面界面形貌。当镀层厚度过厚时,

铺展前沿表层主要为含有微量 Fe、Al 和 Zn 的 Sn 层 (98%Sn+0.4%Fe+0.6%Al+1%Zn, 原子数分数), Sn 层下为极薄的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物层和较厚的 Fe_2Al_3 化合物层, 这些层基本与基底平行, 这与该润湿体系趋于完全润湿的结果一致。在试样中部剖面 Fe_2Al_3 化合物层更厚, 在化合物层中亦有少量分散的高 Sn 相存在。

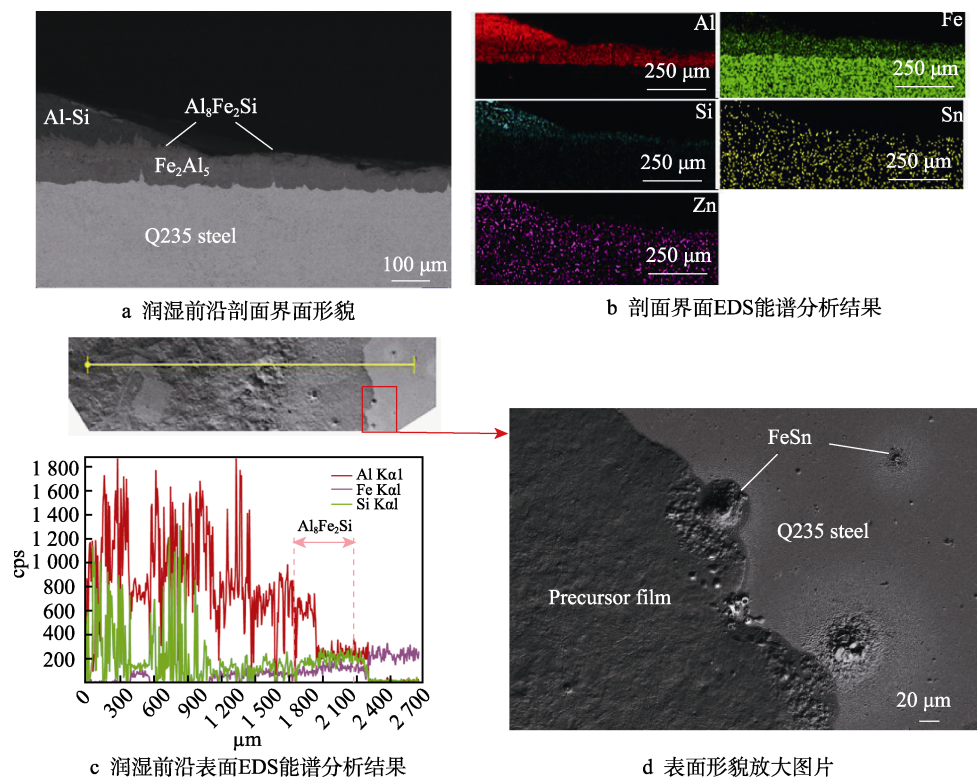


图4 铝硅/190 nm 镀覆 Q235 钢凝固润湿试样铺展前沿微观形貌及 EDS 能谱分析结果

Fig.4 EDS analysis of the spreading frontier of solidified wetting sample, aluminum-silicon melts on tin-zinc alloy coated Q235 steel with a film thickness of 190 nm: a) the cross-sectional interface on spreading frontier; b) EDS analysis of the cross-sectional interface on spreading frontier; c) EDS analysis of the surface on spreading frontier; d) magnified surface image

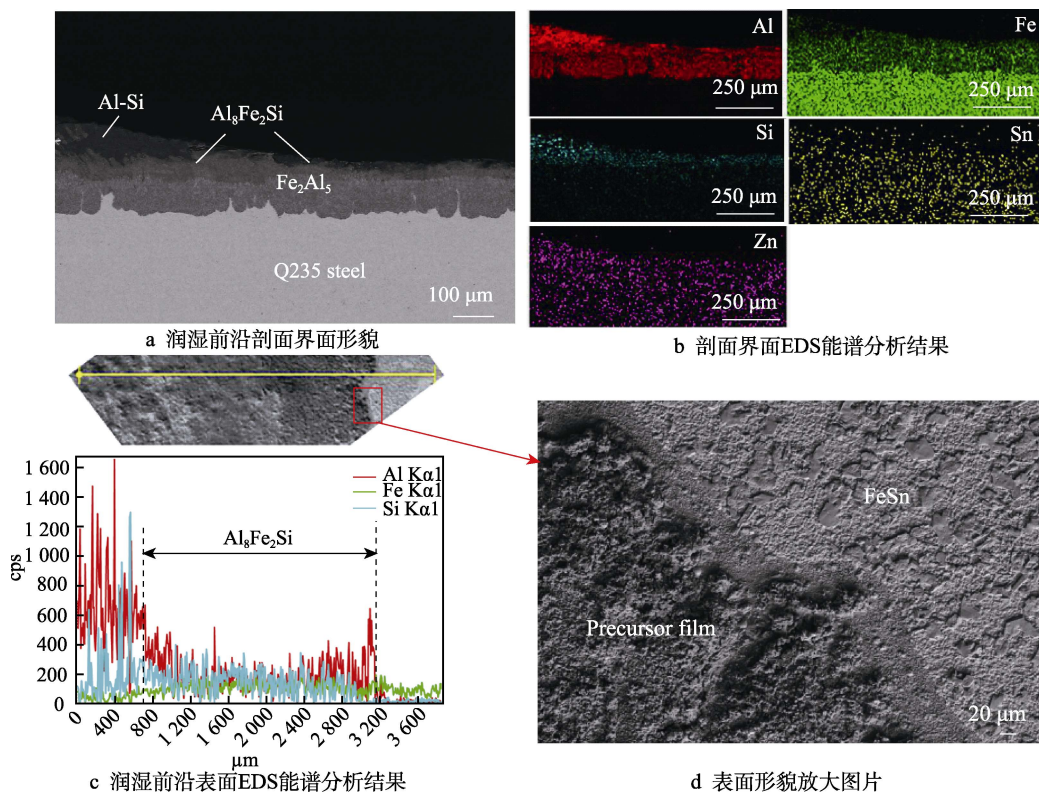


图5 铝硅/180 nm 镀覆 Q235 钢凝固润湿试样铺展前沿微观形貌及 EDS 能谱分析结果

Fig.5 EDS analysis of the spreading frontier of solidified wetting sample, aluminum-silicon melts on tin-zinc alloy coated Q235 steel with a film thickness of 180 nm: a) the cross-sectional interface on spreading frontier; b) EDS analysis of the cross-sectional interface on spreading frontier; c) EDS analysis of the surface on spreading frontier; d) magnified surface image

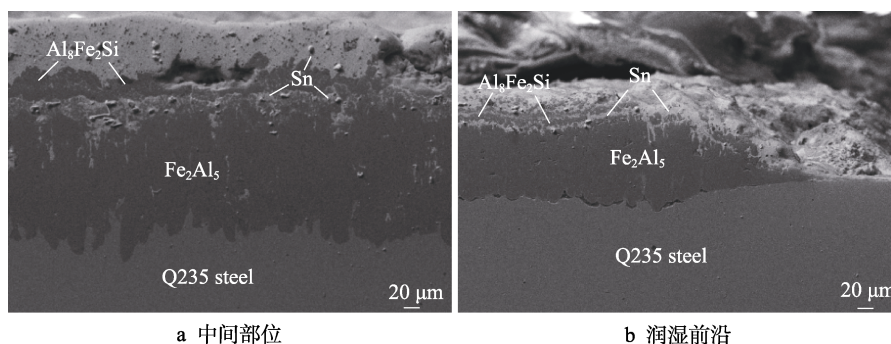


图 6 铝硅/5 500 nm 镀覆 Q235 钢凝固润湿试样中部及润湿前沿剖面界面形貌
Fig.6 Morphologies at the cross-sectional interface of spreading frontier and the center of tin-zinc alloy coated Q235 steel with a film thickness of 5 500 nm for the solidified wetting sample: a) spreading frontier; b) the center

3 结果分析

上述试验结果表明, 锡锌合金镀层能显著改变铝硅熔体与 Q235 钢的润湿行为, 促进铝硅熔体的快速铺展和终态接触角的降低, 且随着镀层厚度的增加, 铺展速率变大、终态接触角变小。以下将结合界面反应、润湿三相线组态、润湿驱动力及黏度来分析锡锌合金镀层对铝硅熔体与 Q235 钢润湿行为的影响。

铝-钢是典型的反应润湿体系, 与 Al/Fe 二元反应偶 700 °C 时在界面形成 Fe_2Al_5 和 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 两个化合物层^[19-20]类似, 铝硅/Q235 钢润湿体系的界面反应层也包括两个相层: 靠近钢基底的 Fe_2Al_5 化合物层和靠近熔体的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ (τ_5) 化合物层, 这与 Valizadeh 等^[8]及 Kucera 等^[21]的研究结果一致。根据 D'Heurle 提出的化合物相形成规则, 在铝硅/Q235 钢界面将优先形成低熔点组元含量最高的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物^[22]。由 Dybkov 反应偶界面反应层的生长规律可知^[23], 当优先生成的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物相层达到一定厚度时, 通过化合物层扩散到达 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ /Q235 钢界面的 Al 原子数不足, 将不能维持 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物继续生长, 这时 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物通过与钢基底进行 Al、Si、Fe 原子的互扩散, 在界面形成 Fe_2Al_5 化合物相, 伴随着 Fe_2Al_5 化合物相的生成, $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 化合物相层逐渐变薄。 Fe_2Al_5 化合物层的形成表明 Si 原子在 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 中的扩散速率较小, 尽管 Al-Fe-Si 三元系具有近 10 个三元化合物^[24], 由于扩散限制了界面的 Si 含量, 这些三元化合物难以在 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ /Q235 钢界面形成。铝硅熔体与未镀覆 Q235 钢基底的润湿过程中, 在润湿开始初期, 熔体直接在基底表面铺展, 其润湿三相组态为: 铺展前沿的 Q235 钢与真空的接触线、铝硅液滴与 Q235 钢的液-固接触线、铝硅液滴与真空的接触线。根据 Young^[25]的杨氏平衡方程 (1) 推导可知, 熔体的润湿驱动力 F_d 为 $\gamma_{\text{Fe(s)}} - \gamma_{\text{Fe(s)AlSi(l)}} - \gamma_{\text{AlSi(l)}} \cos\theta$, 由于铝硅熔体具有较大的表面张力^[26], 故 $\gamma_{\text{Fe(s)AlSi(l)}}$ 和 $\gamma_{\text{AlSi(l)}}$ 较大, 此时铺展驱动力大于零但相对较小, 润湿初期熔体铺展速度较慢, 铝硅/Q235 钢界面反应层

的生长主要受铝原子和铁原子在金属间化合物层中扩散速率的影响, 反应层在界面的快速形成并沿熔体侧生长, 这有利于铝硅熔体前期快速铺展; 但随着润湿的进行, 润湿接触角度 θ 减小, $\cos\theta$ 变大, 润湿驱动力 F_d 减小, 熔体的铺展速率逐渐下降, 且小于三相线处界面反应层的生长速度, 反应层在铺展前沿的生长会越过基底表面, 并逐渐将铝硅熔体与基底隔开, 这时熔体铺展前沿将被反应层包覆, 熔体的进一步铺展需要越过反应层 (图 7), 铺展阻力明显增加; 同时由于基底未镀覆金属镀层, 其表面可能存在氧化膜, 进一步阻碍润湿的进行, 最终导致铝硅熔体停止铺展。

$$\gamma_{\text{sv}} = \gamma_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lv}} \cos\theta \quad (1)$$

式中: θ 为润湿角度, γ_{sv} 、 γ_{sl} 和 γ_{lv} 分别为固-气界面张力、固-液界面张力和液-气界面张力。

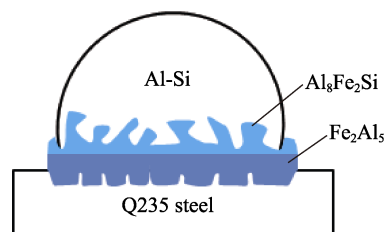


图 7 铝硅/Q235 钢润湿凝固试样剖面形貌示意图
Fig.7 Schematic diagram of the cross-sectional interface of solidified wetting sample, aluminum-silicon melts on Q235 steel substrates after wetting

对于镀覆锡锌合金的 Q235 钢基底, 在加热到 700 °C 的过程中, 低熔点锡锌合金镀层将熔化、润湿并与钢基底发生反应。锡锌合金镀层熔化后将在钢基底表面形成液膜, 根据 Maxwell 构造的基底-液膜体系的自由能与液膜厚度关系图^[27]可知, 对于液膜与基底非完全润湿的体系, 存在一个液膜临界厚度, 低于临界厚度的液膜不稳定, 将出现去润湿和液膜破碎现象^[28-29]。由于锡锌合金熔体与 Q235 钢基底在试验温度下为非完全润湿, 因此, 当镀层较薄时, 锡锌合金液膜将发生去润湿和破碎现象, 在基底表面形成许多

冠状的液滴；而对于大于临界厚度的液膜，锡锌合金液膜将能稳定存在于 Q235 钢基底表面。在铝硅熔体润湿试验之前，锡锌合金熔体还将与钢基底发生界面反应。对于 Fe-Sn 二元体系^[30]，铁在锡中具有一定的溶解度，约为 2.1%，可能存在的化合物有 Fe_3Sn_2 和 FeSn 。根据 D'Heurle^[22]提出的化合物相形成规则，将在界面优先形成低熔点组元含量最高的 FeSn 化合物。由于镀层中的锌含量较少，同时 Fe-Sn 化合物层的形成可能会成为扩散屏障而抑制 Fe-Zn 相的生长，最终导致界面处无 Fe-Zn 相生成。从上述分析可以看出，在铝硅熔体滴落之前，对于厚镀层的 Q235 钢基底，其表面为薄的 FeSn 化合物反应层及其上的未来得及反应的锡锌液膜层；而对于极薄镀层的 Q235 钢基底，其表面应为液膜去润湿和破碎后形成的由 Q235 钢表面与冠状锡锌微滴组成的异质表面。

图 8 为铝硅熔体与镀锡锌合金 Q235 钢基底润湿机理示意图。当铝硅熔体滴落到厚镀层的 Q235 钢基底时（图 8b），铝硅熔体将首先与锡锌液膜层接触，由于 700 °C 时 Sn、Zn 能完全溶于铝硅熔滴中^[30]，因此锡锌液膜将快速与铝硅熔滴互溶，锡锌液膜下的 FeSn 反应层也将快速溶解于铝硅熔体，随后含 Sn、Zn 等元素的铝硅熔体将与 Q235 钢基底的 Fe 元素发生反应。从铝硅熔滴与厚镀层的 Q235 钢基底的相互作用分析可以看出，在润湿初期，铝硅熔体是在锡锌液膜层上铺展，其润湿三相线组态为铺展前沿的锡锌液膜与真空的接触线、铝硅液滴与锡锌液膜的液-液接触线、铝硅液滴与真空的接触线，初始润湿驱动力 F_d 为 $\gamma_{\text{SnZn(l)}} - \gamma_{\text{AlSi(l)SnZn(l)}} - \gamma_{\text{AlSi(l)}} \cos \theta$ 。由于 700 °C 时锡锌熔体与铝硅熔体能完全互溶，同时 Bainbridge^[31]的研究表明液态金属会随着其他金属元素（第五族）的溶入而降低熔体表面张力，故 $\gamma_{\text{AlSi(l)SnZn(l)}}$ 将比铝硅熔体小。因此铝硅熔体初始铺展具有极大的驱动力，锡锌熔体与铝硅熔体的完全互溶将极大降低系统自由能，故在润湿初期铝硅熔体在厚镀层的 Q235 基底上具有极大的铺展速度。随着铝硅熔体的快速铺展和底层 FeSn 反应层的快速溶解，铝硅熔体将与 Q235 基底反应形成厚的 Fe_2Al_5 层和薄的 $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ 层，由于快速铺展后形成的铝硅熔体层较薄，即铝硅熔体的铺展速度快于反应层的生长速度，这会限制 Fe_2Al_5 层的快速向上生长。格外是趋于完全润湿时，铺展前沿薄的铝硅液相将会被反应耗尽，因此不同于铝硅/Q235 钢体系中出现 Fe_2Al_5 层快速向上生长包覆熔体前端的现象，而形成较为平直均匀的 Fe_2Al_5 层。

对于铝硅熔滴与极薄镀层的 Q235 钢基底的润湿，由于 700 °C 下基底表面为液膜去润湿和破碎后形成的由 Q235 钢表面与冠状锡锌微滴组成的异质表面（图 8a），因此，其润湿具有异质表面的润湿特性。对于由 α 和 β 两相组成的异质表面，终态接触角与各相所占表面积分数 f^a 、 f^b 及各相与液滴的平衡接

触角 θ^a 、 θ^b 有关。Eustathopoulos 等人从润湿体系热力学理论推导出了异质表面润湿的平衡接触角方程（2），该方程类似于粗糙表面润湿的 Cassie-Wenzel 方程，因此其平衡接触角标采用了字母 c，其与一些异质表面润湿及复合材料表面润湿的试验结果一致^[32]。由于铝硅熔体与 Q235 钢基底表面为部分润湿，而与冠状锡锌微滴则具有极好的润湿性，因此，铝硅熔体将优先沿冠状锡锌微滴铺展。相比于厚镀层，铝硅熔体的铺展速度同样快于反应层的生长速度，会在铺展前沿形成平直均匀的 Fe_2Al_5 层，但相较于基底表面均匀的液膜，铝硅熔体在异质表面的铺展驱动力较小，终态接触角介于铝硅熔体与未镀覆 Q235 基底的终态接触角及铝硅熔体与厚镀层 Q235 基底的终态接触角之间。

$$\cos \theta_c = f^a \cos \theta^a + (1 - f^a) \cos \theta^b \quad (2)$$

熔体的铺展速率除与界面毛细力提供的润湿驱动力有关外，也与熔体的黏度有关。由于低熔点镀层中锡、锌元素在铝硅熔体中具有极大的互溶度，低熔点元素的溶入会降低熔体组分合金的熔点，这相当于增大了熔体的过热度，从而导致熔体黏度降低和流动性增大，铺展黏滞阻力降低。因此，与未镀钢基底相比，铝硅熔体在镀锡锌合金钢基底表面具有更大的铺展速率。随着镀层厚度的增加，铺展黏滞阻力会进一步减小。从铺展动力学曲线（图 1）来看，当镀层达到一定厚度后，熔体黏滞阻力可能会趋于稳定。

但对于极厚的锡锌镀层的 Q235 基底，有过多的 Sn 存在于凝固后的样品之中（图 8c），由于 Sn 的低熔点和低强度，这将极大地损害复合结构的性能。综上所述，在复合铸造基底表面锡锌镀层的设计过程中，应该选择合理的镀层厚度，太薄则不利于润湿性的改善，太厚则会在凝固界面形成较多低熔点、低强度的锡相而影响界面性能。

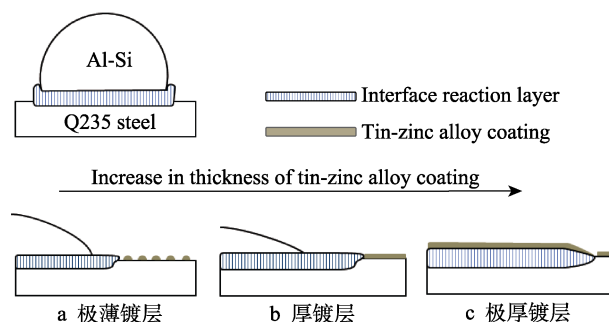


图 8 铝硅熔体与镀锡锌合金 Q235 钢基底润湿机理示意图

Fig.8 Schematic of wetting mechanism for the spreading of aluminum-silicon melts on tin-zinc alloy coated Q235 steel substrates: a) Q235 steel substrate with extremely thin tin-zinc alloy thickness; b) Q235 steel substrate with thick tin-zinc alloy thickness; c) Q235 steel substrate with extremely thick tin-zinc alloy thickness

4 结论

1) 在 Q235 钢表面镀覆锡锌合金能有效改善铝硅熔体与 Q235 钢的润湿性。

2) 随着 Q235 钢表面锡锌合金镀层厚度的增加, 润湿初期铝硅熔体铺展速率加快, 终态润湿角度变小。在熔体趋于完全润湿后, 继续增加镀层厚度对润湿行为无明显影响。

3) 当锡锌合金镀层过厚时, 过厚的镀层会促进低熔点锡相在凝固界面附近形成。

参考文献:

- [1] GULLINO A, MATTEIS P, D'AIUTO F. Review of Aluminum-to-Steel Welding Technologies for Car-Body Applications[J]. *Metals*, 2019, 9(3): 315.
- [2] 刘洋. 汽车发动机缸体铝/铁双金属复合工艺及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2015.
LIU Yang. Study on Composite Technology and Properties of Al/Fe Bimetal Composite in Automobile Engine Cylinder[D]. Jinan: Shandong University, 2015.
- [3] KAYA Y. Microstructural, Mechanical and Corrosion Investigations of Ship Steel-Aluminum Bimetal Composites Produced by Explosive Welding[J]. *Metals*, 2018, 8(7): 544.
- [4] VERSTRAETE K, PRÉVOND L, HELBERT A L, et al. Magnetic Shielding at Low Frequencies: Application for an Aluminum/Steel Composite Elaborated by Accumulative Roll Bonding[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(4): 1800967.
- [5] LOMBARDI A, D'ELIA F, RAVINDRAN C, et al. Replication of Engine Block Cylinder Bridge Microstructure and Mechanical Properties with Lab Scale 319 Al Alloy Billet Castings[J]. *Materials Characterization*, 2014, 87: 125-137.
- [6] VIALA J C, PERONNET M, BARBEAU F, et al. Interface Chemistry in Aluminium Alloy Castings Reinforced with Iron Base Inserts[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2002, 33(10): 1417-1420.
- [7] JIANG Wen-ming, FAN Zi-tian, LI Chi. Improved Steel/Aluminum Bonding in Bimetallic Castings by a Compound Casting Process[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 226: 25-31.
- [8] VALIZADEH A. A Study of the Bonding of Aluminium Alloys to Mild Steel Prepared by an Overcasting Process [D]. London: Brunel University, 2020.
- [9] SODERHJELM C. Multi-Material Metal Casting: Metallurgically Bonding Aluminum to Ferrous Inserts[D]. Worcester: Worcester Polytechnic Institute, 2017.
- [10] CHOE K H, PARK K S, KANG B H, et al. Study of the Interface between Steel Insert and Aluminum Casting in EPC[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2008, 24(1): 60-64.
- [11] BAO Zi-ming, WANG Sheng, HAN Ren-heng, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum/Steel Bimetal Using Compound Casting with Electroless Nickel Plating[J]. *Materials Research Express*, 2021, 8(1): 016517.
- [12] KOERNER C, SCHWANKL M, HIMMLER D. Aluminum-Aluminum Compound Castings by Electroless Deposited Zinc Layers[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(5): 1094-1101.
- [13] GUO Zhi-lin, LIU Min, BIAN Xiu-fang, et al. An Al-7Si Alloy/Cast Iron Bimetallic Composite with Super-High Shear Strength[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(3): 3126-3136.
- [14] DURRANT G, GALLERNEAULT M, CANTOR B. Squeeze Cast Aluminium Reinforced with Mild Steel Inserts[J]. *Journal of Materials Science*, 1996, 31(3): 589-602.
- [15] SPRINGER H, SZCZEPANIAK A, RAABE D. On the Role of Zinc on the Formation and Growth of Intermetallic Phases during Interdiffusion between Steel and Aluminium Alloys[J]. *Acta Materialia*, 2015, 96: 203-211.
- [16] CHELLADURAI S J S, ARTHANARI R, SELVARAJAN R, et al. Optimisation of Dry Sliding Wear Parameters of Squeeze Cast AA336 Aluminium Alloy: Copper-Coated Steel Wire-Reinforced Composites by Response Surface Methodology[J]. *International Journal of Metalcasting*, 2019, 13(2): 354-366.
- [17] 徐前刚, 徐雪源. 铝熔体与镀铬氧化铝的润湿行为[J]. *中国表面工程*, 2019, 32(2): 79-87.
XU Qian-gang, XU Xue-yuan. Wetting Behavior of Molten Aluminum on Cr-Coated Alumina[J]. *China Surface Engineering*, 2019, 32(2): 79-87.
- [18] 靳鹏, 林巧力, 曹睿, 等. 4043/6061 铝合金-Q235 钢的反应润湿行为与先驱膜形成机制[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(5): 116-121.
JIN Peng, LIN Qiao-li, CAO Rui, et al. Reactive Wetting Behavior of Q235 Steel by Molten 4043/6061 Al Alloys and Formation Mechanism of Precursor Film[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(5): 116-121.
- [19] WINDMANN M, RÖTTGER A, THEISEN W. Phase Formation at the Interface between a Boron Alloyed Steel Substrate and an Al-Rich Coating[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 226: 130-139.
- [20] HE Huan, GOU Wen-qin, WANG Sheng-xiang, et al. Kinetics of Intermetallic Compound Layers during Initial Period of Reaction between Mild Steel and Molten Aluminum[J]. *International Journal of Materials Research*, 2019, 110(3): 194-201.
- [21] KUCERA V, CABIBBO M, PRUSA F, et al. Phase Composition of Al-Si Coating from the Initial State to the Hot-Stamped Condition[J]. *Materials*, 2021, 14(5): 1125.
- [22] D'HEURLE F M. Interface Reactions with Formation of a Solid Phase on a Solid Substrate: A Short Overview[J]. *Materials Science Forum*, 1994, 155-156: 1-14.

(下转第 368 页)