

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2016.05.015

4043/6061铝合金-Q235钢的反应润湿行为与 前驱膜形成机制*

靳 鹏, 林巧力, 曹 睿, 陈剑虹

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: 铝在钢表面的润湿行为及润湿性直接关系到热浸铝工艺所制备涂层的质量。采用座滴法在高真空条件下研究了熔融4043和6061铝合金分别在Q235钢表面的润湿行为及界面结构。结果表明: 4043/6061铝-Q235钢为典型的反应润湿体系, 且润湿性随着温度的升高而改善。反应过程中生成的金属间化合物替代基板表面的氧化膜, 形成洁净的界面进而促进熔滴铺展。铝合金化学成分不同导致界面结构不同, 进一步导致铺展动力学规律不同, 其中6061和4043铝合金在Q235钢表面润湿的活化能分别为86 kJ/mol和8 kJ/mol。6061铝合金中Mg的挥发可以还原钢表面的氧化膜, 使铝熔滴更容易润湿钢板并形成前驱膜, 其形成机制为“皮下渗透机制”。4043铝合金中的Si在固-液界面有较高的亲和力, 因此在反应层出现了明显的Si富集。

关键词: 界面; 反应润湿; 毛细力; 表面改性; 前驱膜

中图分类号: O647.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)05-0116-06

Reactive Wetting Behavior of Q235 Steel by Molten 4043/6061 Al Alloys and Formation Mechanism of Precursor Film

JIN Peng, LIN Qiao-li, CAO Rui, CHEN Jian-hong

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract: Wetting behavior and final wettability of steel by molten Al directly determine the quality of the coating in the hot dip aluminizing process. In this study, wetting of Q235 steel by two industrial grades Al alloys (4043 and 6061) was investigated by the modified sessile drop method at temperatures between 600 and 750 °C under high vacuum. Al alloys (4063 and 6061)-Q235 steel is typical reactive wetting, and the wettability was improved with the increase of the temperature. The formation of intermetallics leads to the replacement of the oxidized surface by a clean surface, and further induces the spreading. Different chemical compositions in Al alloys also lead to the different interfacial structures and spreading dynamics, and the activation energies for wetting of Q235 steel by molten 6061 and 4043 Al alloys are 86 kJ/mol and 8 kJ/mol, respectively. The Mg in 6061 Al alloy reduces the oxide film and then makes molten Al infiltrate into the steel substrate easily, as a subcutaneous infiltration mechanism. The high affinity of the Si in 4043 Al alloy at Al-steel interface induces the segregation of Si in the reaction layer.

Keywords: interface; reactive wetting; capillarity; surface modification; precursor film

收稿日期: 2016-04-06; 修回日期: 2016-08-29; 基金项目: *国家自然科学基金(51665031)

通讯作者: 林巧力(1983—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 表面改性; Tel: (0931) 2866 639; E-mail: lqllinqiaoli@163.com

网络出版日期: 2016-09-30 13:52; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160930.1352.010.html>

引文格式: 靳鹏, 林巧力, 曹睿, 等. 4043/6061铝合金-Q235钢的反应润湿行为与前驱膜形成机制[J]. 中国表面工程, 2016, 29(5): 116-121. JIN P, LIN Q L, CAO R, 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.

0 引 言

铝-钢体系是典型的反应润湿体系, 在热浸铝工业中起着至关重要的作用。铝和铁具有高的反应性, 铝熔滴与钢板短时间(20 ms内)的接触就会在界面处产生金属间化合物^[1]。此外, 润湿过程中出现在三相线前沿的薄膜(先驱膜)往往具有较好的润湿性。目前, 大多数关于先驱膜的研究集中于室温润湿体系, 选择化学成分单一的液滴且避免润湿过程中基板和熔滴之间发生反应^[2-3]。在高温、高反应性的润湿体系中, 先驱膜的形成机理与动力学规律有待于进一步研究。

高温下, 金属润湿体系中的先驱膜现象更为复杂, 形成机制仍没有统一论。Webb等人^[4]利用模拟方法研究了先驱膜控制润湿的Pb-Cu体系, 而模拟结果中产生的先驱膜(在原子尺度范围内)在试验过程中很难被观察到^[5-6]。在金属-陶瓷的润湿体系中, Xian^[7]提出了先驱膜的产生机制为快速吸附-薄层漫流, 且这种Sn基钎料在润湿Sialon陶瓷过程中出现的前驱膜还需要满足熔体中含有微量活性元素、特定的温度等条件。此外, Lin等人^[8]提出先驱膜的形成还需要满足熔体中的活性组分在固-液界面的作用大于与溶剂的相互作用, 同时又能保持弱的界面反应性, 先驱膜(吸附膜)是典型吸附润湿的特征之一。尽管先驱膜的出现总是伴随较好的润湿性, 但其形成机制在金属-金属和金属-陶瓷体系中可能有所不同。采用特定方法来诱发先驱膜的产生并掌握其形成机制对目前的工业生产具有重要的指导意义。

文中采用座滴法在高真空条件下研究了熔融4043/6061铝合金(两者既是广泛应用的商用铝合金, 又是钢热浸铝应用的典型铝合金, 前者中主要合金元素硅表现为界面活性; 后者中主要合金元素镁则表现为表面活性)分别在Q235钢表面的润湿行为, 并建立先驱膜形成机制与界面结构之间的联系, 揭示体系的铺展动力学特征。

1 试 验

4043/6061Al合金由相应牌号的焊丝真空熔炼而成(经DSC测试两者熔点分别为578 ℃和590 ℃), Q235钢板(20 mm×20 mm×1 mm), 化学成分如表1所示。Q235钢板由机械打磨并抛光至最终平均粗糙度约为10 nm(测量范围为2 mm)。

表 1 试验材料的化学成分								
Table 1	Chemical composition of the materials (w / %)							
Materials	Fe	Si	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
Al 4043	0.80	5.00	0.30	0.05	0.05	0.10	0.20	Bal.
Al 6061	0.70	0.60	0.15	0.15	0.90	0.25	0.15	Bal.
Q235 Steel	Bal.	0.01		0.39		0.25		

润湿试验在高真空(1.0×10^{-4} Pa)环境中, 采用了与文献^[9]类似的改良座滴法, 试验装置示意图如图1所示。润湿试验前, 将Q235钢板和铝合金分别放入丙酮中超声清洗3次, 然后将Q235钢板置于真空管式炉内, 抽真空及加热, 加热速率为20 ℃/min。待温度及真空度稳定后将铝熔滴滴到钢板上同时利用高分辨率(2 896×1 944 pixels)摄像机监测整个润湿铺展过程, 铺展开始后每隔30 s拍一次照片。

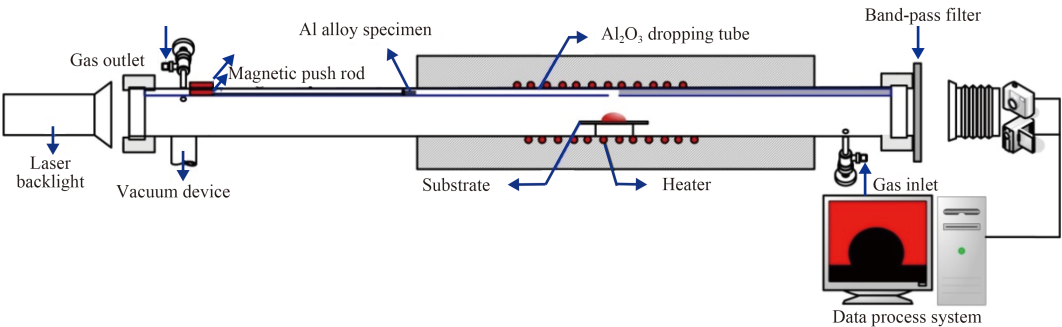


图 1 润湿试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the wetting experimental apparatus

润湿试验后, 利用液滴形状分析软件提取接触角、铺展半径随时间变化的数据。选取典型的试验样品取横截面抛光, 用扫描电子显微镜(SEM,

FEG 450, 荷兰)及XRD(D8 Advance, BrukerAXS, Karlsruhe, 德国)对界面、三相线微观结构及化学组分、物相进行了分析。

2 结果与讨论

4043和6061铝合金在Q235钢表面接触角及归一化接触半径随时间的变化如图2所示。4043/6061铝-Q235钢为典型的反应润湿体系,接触角随润湿时间的增加而逐渐变小,升高温度后Fe-Al反应性增强,润湿性改善,750℃时两组4043铝合金润湿试验对比可知润湿试验有较好的重复性,如图2(a)所示。4043铝及6061铝合金润湿初始平均接触角分别为96°、116°。4043铝合金中Si的作用使得熔融铝合金表面张力减小,因此初始接触角较小。4043铝合金润湿Q235钢过程中,接触半径随时间变化可以用指数函数来描述:

$$R_d/R_0 = R_e/R_0 - a \exp[-(t/\tau)^m] \quad (1)$$

式中 a 、 τ 及 m 为拟合参数; R_e 、 R_d 及 R_0 分别为最终、动态及初始接触半径^[9], m 。润湿平衡后6061铝合金试样的润湿性明显较好,且铺展动力学规律与4043铝合金完全不同。6061铝合金中微量的Mg以蒸汽形式还原钢表面的氧化膜促进Fe-

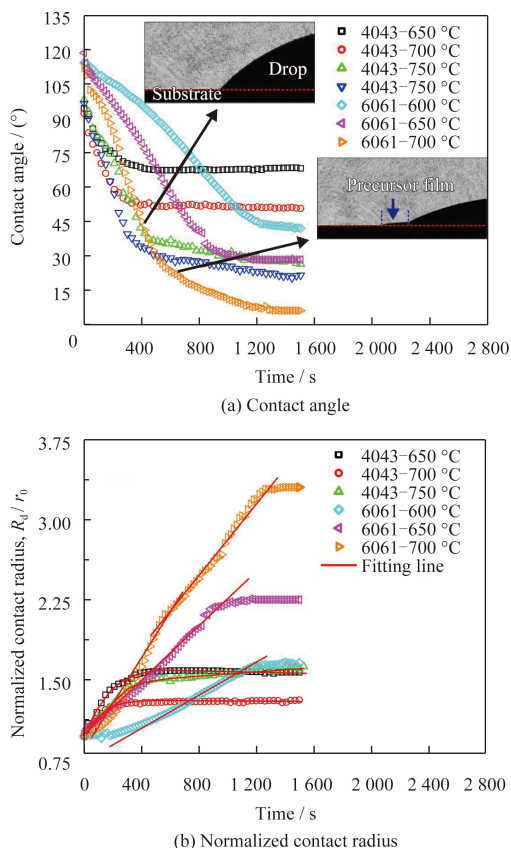


图2 接触角和接触半径随时间的变化

Fig. 2 Variation of contact angle and normalized contact radius with time

Al反应;4043铝合金中Si虽然在铝合金熔体中可以降低表面张力,为表面活性元素,但在本体系统中Si在界面的富集而非铝表面表明其界面活性要大于表面活性,Si在界面富集降低固液界面能并提高反应性。虽然两者都为反应润湿,但三相线附近的反应机制不同导致了铺展动力学规律不同(如图2(b)所示,4043铝合金呈指数铺展,6061铝合金呈线性铺展)。尤其在700℃时,6061Al合金在钢表面的铺展有两个线性铺展阶段,第一阶段结束时产生前驱膜,并且超过三相线向周围延伸,如图2(b)所示。

6061及4043铝合金在650℃等温润湿后形成的界面结构有明显差异,如图3(a)和图4(a)所示。6061铝合金试样反应层相对较厚,钢侧反应层形貌不规则并向钢中延伸,部分反应层延伸为前驱膜,如图3(a)所示。铝侧可观察到针状或棒状相,EDS线分析表明反应层中没有不同相产生,主要成分为Al和Fe。EDS点分析(图3(a)(b)(c)中叉号)表明反应层及前驱膜主要为 Fe_2Al_5 ,针状或棒状相为 FeAl_3 ,如图3(c)所示。650℃时润湿过程中产生的前驱膜长度超过1mm,熔滴与前驱膜有明显的边界(即三相线),如图3(d)所示。该前驱膜与金属/陶瓷体系形成的前驱膜有所不同(例如,Sn基钎料润湿sialon陶瓷^[7]),前驱膜连续且完整,如图3(e)所示。从三维形态图可以看出,前驱膜上没有岛状液滴停驻,如图3(f)所示。700℃润湿平衡后前驱膜表面XRD分析可知,前驱膜主要成分为 Fe_2Al_5 ,与EDS点分析结果一致,如图3(g)所示。

4043铝合金试样在650℃等温润湿后形成的界面相对平直且没有前驱膜出现,如图4(a)(b)所示;在750℃才出现宽度十分有限的前驱膜,如图4(c)(d)所示,其主要相组成同样为 Fe_2Al_5 。由图4(b)中EDS线分析可知,Al-Fe反应层中有Si的富集,图4(e)中EDS的Si元素面分布图同样表明反应层中夹杂着富Si相,反应层主要为 Fe_2Al_5 相,如图4(b)所示。反应层上铝侧可以观察到棒状 FeAl_3 。图4(a)(b)中可观察到连续的裂缝,可能是由于界面处Si的富集使脆性增加^[10]。矩形框中前驱膜放大图像与6061铝合金试样的前驱膜类似,前驱膜上没有岛状液滴停驻,如图4(c)(d)所示。

高温下Al-Fe体系化学反应方程式如下:



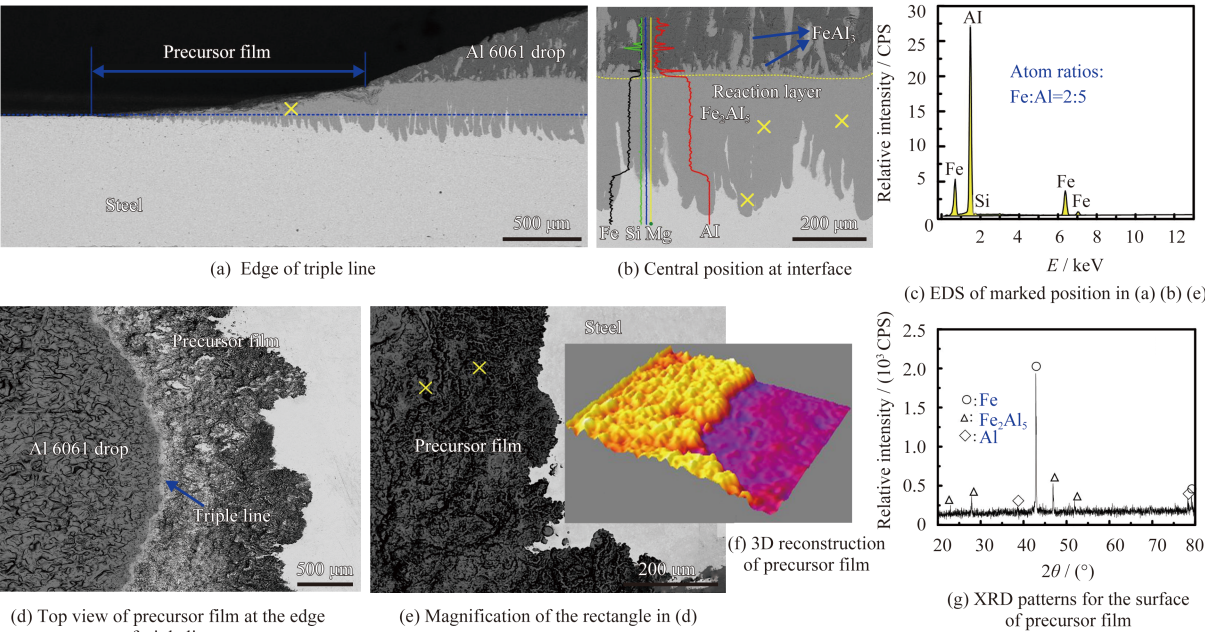


图 3 6061/Q235 润湿试样横截面形貌和 XRD 图谱
Fig. 3 Cross section morphologies and XRD patterns of 6061/Q235 wetting sample

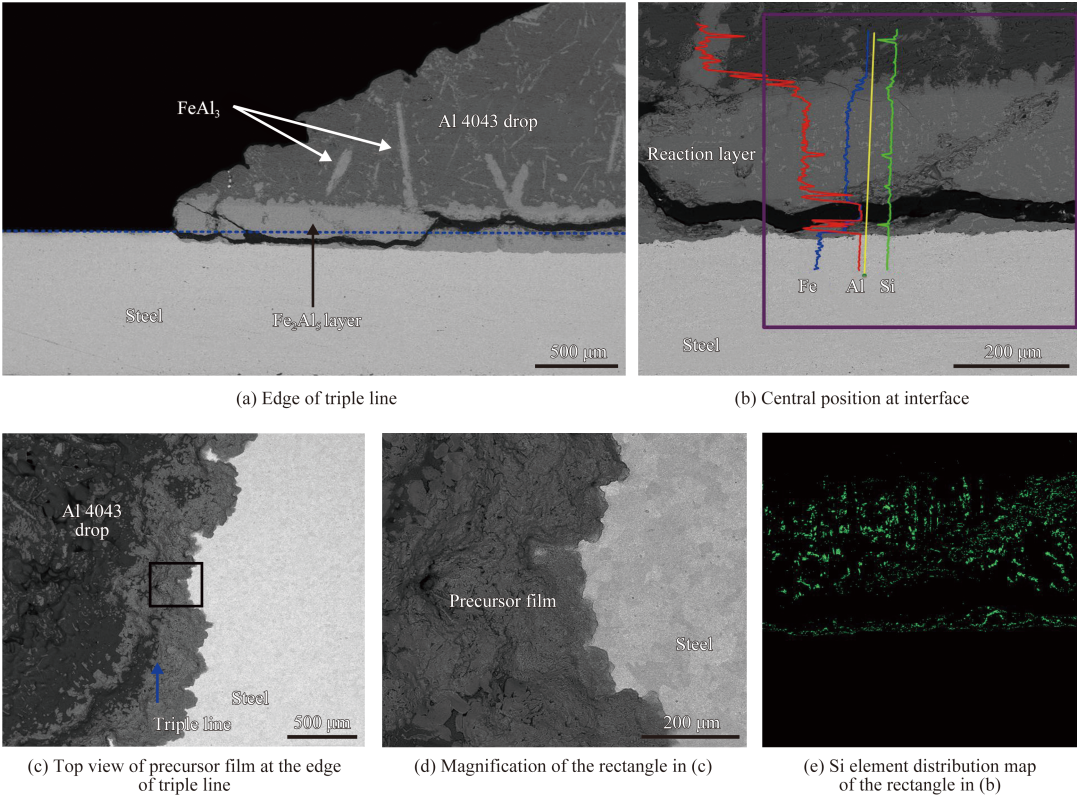


图 4 4043/Q235 润湿试样横截面形貌和 XRD 图谱
Fig. 4 Cross section morphologies and XRD patterns of 4043/Q235 wetting sample

式中反应生成单位摩尔 Fe_2Al_5 及 FeAl_3 的反应吉布斯自由能分别为 -25 kJ/mol 、 -21 kJ/mol , 与试验结论相符合(图3(b)与图4(a)中EDS结果显示, 反应层为 Fe_2Al_5 相, 铝侧生成 FeAl_3 相)。Al-Fe体系

的铺展动力学规律为典型的化学反应促进铺展, 但铺展活化能却有较强的差异。高温下, 典型的反应产物控制铺展呈线性铺展规律^[11], 对应于6061铝/Q235钢体系。线性铺展的活化能可以由

Eustathopoulos提出的公式计算^[11]:

$$\frac{dR_d}{dt} = k_1 = C \exp\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

式中, C 为常数, 与反应溶质的活度、反应产物的摩尔体积有关; ΔE_a 为铺展活化能, kJ ; R 为气体常数; T 为温度, K 。 dR_d/dt 为铺展速率, 可由图2(b)中线性拟合得到(斜率用 k_1 表示)。700 °C时, k_1 取两个线性阶段斜率的平均值。另一种化学反应控制铺展模型由Desellus提出^[12], 适用于4043Al合金中的指数铺展形式。活化能由如下拟合公式获得:

$$\cos \theta_e - \cos \theta = (\cos \theta_e - \cos \theta_0) \exp(-k_2 t) \quad (5)$$

式中, θ_0 、 θ 及 θ_e 分别为初始、动态及平衡接触角; k_2 为动力学常数, 表达形式与(3)式相同, 可由图2(a)中 θ - t 的数据拟合得出。 k_1 、 k_2 分别取对数后得到与 $1/T$ 的关系, 即Arrhenius表达形式, 如图5所示。

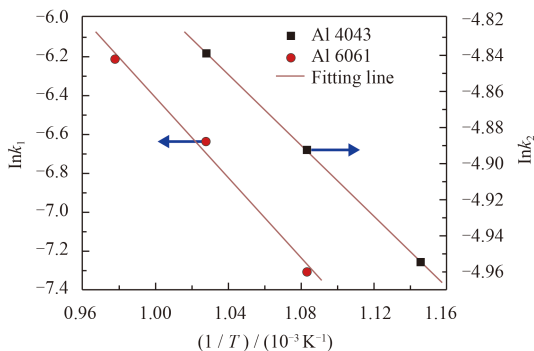


图5 动力学常数 k_1 和 k_2 的Arrhenius曲线(k_1 对应6061铝合金试样, k_2 对应4043铝合金试样)

Fig. 5 Arrhenius plot of the kinetic constant k_1 and k_2 (k_1 for Al 6061 sample, k_2 for Al 4043 sample)

活化能可由直线的斜率求出, 6061和4043铝合金的活化能分别为86 kJ/mol 和8 kJ/mol 。因此, 6061铝合金中的表观活化能比4043铝合金几乎大一个数量级。Ishida^[13]对纯铝在低碳钢表面的铺展研究中得出, 活化能为21.8 kJ/mol 。显然, 铝合金中不同的化学成分导致了活化能的差异。4043铝合金润湿钢时, Si在固-液界面富集, 提高了反应性, 导致活化能相对较小。因此, 在润湿初期4043铝/Q235钢的润湿角低于6061铝/Q235钢的润湿角。6061铝合金中的Mg不与Fe反应, 但能以蒸汽的形式还原Fe-O氧化膜, Al与Fe反应生成的Fe-Al金属间化合物又可以破除氧化膜, 两种机制都

可以促进熔滴铺展, 使得铝合金熔滴容易沿氧化膜下面渗透并参与反应形成 Fe_2Al_5 金属间化合物(前驱膜), 即所谓的“皮下渗透机制”^[14]。因此, 在润湿后期反而6061铝/Q235钢的润湿角低于4043铝/Q235钢的润湿角。700 °C时6061铝合金两个线性铺展阶段, 体现上述两种反应机制, 即在第二阶段, Mg的还原反应占主导并促进熔滴铺展及前驱膜形成。4043铝合金只在750 °C时产生了有限宽度的前驱膜, 与温度升高, 铝的蒸汽压也同时变大有关。液滴周围所笼罩的Al蒸汽可进一步还原钢表面的氧化膜, 进而诱发前驱膜的产生。

综上, 铝合金中微量组元的不同导致了界面反应机制的不同, 最终导致了铺展动力学规律的不同与前驱膜的产生。同等条件下, 出现前驱膜的润湿体系, 其最终润湿性往往要好于无前驱膜的体系。采用适当手段来诱发前驱膜的产生对需要改善润湿的实际生产工艺具有一定的指导意义。

3 结 论

采用座滴法研究了高真空条件下熔融4043和6061铝合金分别在Q235钢表面的润湿行为。该体系为典型的反应润湿体系, 生成的金属间化合物替换基板表面的氧化膜, 形成洁净表面, 进而促进润湿。铝合金中微量的成分变化导致了界面结构和铺展动力学规律的不同: 6061铝合金中的Mg可还原钢表面氧化膜, 使得熔融铝合金更容易渗入钢表面的氧化膜参与反应, 并形成前驱膜(其形成机制为皮下渗透机制, 前驱膜主要成分为 Fe_2Al_5), 前驱膜形成后能够促进润湿; 4043铝合金中的Si在铝-钢界面上具有较高的亲和力, 促使Si在反应层中富集。6061铝合金润湿过程中, 在Mg的还原作用和Al-Fe反应双重机制的作用下使得铺展表观活化能比4043铝合金高一个数量级。

参考文献

- [1] DURANDET Y, STREZOV L, EBRILL N. Formation of Al-Zn-Si coatings on low carbon steel substrates[C]. Proceedings of the 4th International Conference on Zinc and Zinc alloys Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), 1998: 147.
- [2] BLAKE T D, HAYNES J M. Kinetics of liquid/liquid displacement[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1969, 30(3): 421-423.
- [3] TANNER L H. The spreading of silicone oil drop on horizontal surfaces[J]. Journal of Physics D: Applied Physics,

- 1979, 12: 1473-1484.
- [4] WEBB E B, GREST G S, HEINE D R. Precursor film controlled wetting of Pb on Cu[J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(23): 236102.
- [5] WANG H Q, GAO F, MA X, et al. Reactive wetting of solders on Cu and $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}$ substrates using wetting balance[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(9): 823-826
- [6] WANG H Q, MA X, GAO F, et al. Sn concentration on the reactive wetting of high-Pb solder on Cu substrate[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 99(2/3): 202-205.
- [7] XIAN A P. Precursor film of tin-based active solder wetting on ceramics[J]. *Journal of Materials Science*, 1993, 28(4): 1019-1030.
- [8] LIN Q, QIU F, SUI R. Characteristics of precursor film in the wetting of Zr-based alloys on ZrC substrate at 1253 K[J]. *Thin Solid Films*, 2014, 558: 231-236.
- [9] SHEN P, LIN Q L, JIANG Q C, et al. Reactive wetting of polycrystalline TiC by molten $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ metallic glass alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(7): 2420-2427.
- [10] LEMMENS B, CORLU B, DE STRYCKER J, et al. The effect of Si on the intermetallics formation during hot dip aluminizing[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 922: 429-434.
- [11] EUSTATHOPOULOS N, NICHOLAS M G, DREVET B. Wettability at high temperatures[M]. Elsevier, Oxford, 1999: 175-197.
- [12] DEZELLUS O, HODAJ F, EUSTATHOPOULOS N. Progress in modelling of chemical-reaction limited wetting[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(15): 2797-2803.
- [13] ISHIDA T. Spreading kinetics of liquid metals on mild steel[J]. *Materials Science and Technology*, 1988, 4(9): 830-835.
- [14] 庄鸿寿, 罗格夏特. 高温钎焊[M]. 北京: 国防工业出版社, 1989: 163-168.
- ZHUANG H S, LUGSCHEIDER E. High temperature brazing[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1989: 163-1680 (in Chinese).

(责任编辑: 王文字)