

表面处理对液固复合铜合金 / 球墨铸铁 双金属界面结合性能的影响

姚鹏鹏, 尹延国, 方小亮

(合肥工业大学机械工程学院, 安徽合肥 230009)

摘要: 结合性能是铜/球墨铸铁双金属能否在恶劣条件下使用的关键因素。本文采用不同的球墨铸铁表面处理方式制备了铜/球墨铸铁双金属。通过SEM和EDS等对结合处显微组织进行微观组织和元素分析, 并开展相应力学性能检测与分析。结果表明, 正火工艺可以减少或者除去球墨铸铁表面的石墨颗粒, 熔铸过程使得熔化的铜液可以渗透进入石墨凹槽内, 增加了双金属界面性能, 界面结合强度提高。

关键词: 铅青铜; 球墨铸铁; 双金属; 液固复合; 界面性能

随着工业对于零部件的综合性能要求越来越高, 双金属材料因其综合两种金属的材料优点并弥补单一材料的劣势的特殊属性让其成为近年来工业研究和应用的重点对象之一, 双金属的选材和制备工艺也逐渐成为研究的关键内容^[1-3]。

铅青铜是铜合金的一种, 铜本身就具有优秀的摩擦性能^[4], 又因其富含铅, 而铅元素不能溶于 α -Cu基体中, 以游离态存在于枝晶之间, 在摩擦过程中形成第三体摩擦层, 使其减摩耐磨性能得到进一步的提升^[5]。由于钢铁材料具有高强度, 同时铜和铁的晶格类型、晶格常数和外电子原子数非常接近, 因此具有很好的复合冶金相容性^[6], 于是, 既具有钢铁材料高强度又具有铜合金良好摩擦学性能的铜/钢双金属材料便成为高强重载摩擦条件下的重点应用材料, 广泛应用于发动机轴瓦和柱塞泵缸体等关键摩擦副中。由于球墨铸铁相比于普通的钢具有更高的强度, 抗冲击性, 且价格比钢更低廉, 已有很多用其代替钢制备双金属材料的应用研究^[7-9]。熔铸工艺是利用两种金属的不同熔点, 使熔点低的一方先熔化附着在高熔点基体材料上并通过高温下长时间的保温来促进元素扩散, 形成良好的冶金结合^[10]。熔铸工艺凭借其操作简单, 金属结合良好, 易于成形复杂结构零件等优点成为比较典型的铜/钢双金属材料成形法之一^[11]。

提高铜/钢双金属材料结合强度, 防止使用过程中产生剥落等重大危害, 是充分发挥铜/钢双金属材料高强度与良好摩擦学性能的基础。采用球墨铸铁来代替钢背, 由于球墨铸铁表层含有大量石墨颗粒, 而铜在石墨上的润湿性很差^[12], 所以与铜合金的结合强度会大大降低。而正火工艺通过高温脱碳的方式不仅可以减少表面石墨, 还可以改变组织中珠光体的含量, 提升球墨铸铁强度^[13-14], 在改善铜合金/球墨铸铁双金属材料的结合强度的同时, 还可以增加球墨铸铁基体本身的硬度。本文采用熔铸成形工艺方法制备铜合金/球墨铸铁双金属材料, 主要探究正火工艺等不同球墨铸铁表面处理方式对于铜合金/球墨铸铁双金属材料结合性能的影响, 为制备具有良好结合强度的铜/球墨铸铁双金属材料提供理论依据。

作者简介:

姚鹏鹏 (2001-), 男, 硕士, 主要研究方向为具有优秀特性的铜 / 球墨铸铁双金属材料的制备。E-mail: 1487932508@qq.com

通讯作者:

尹延国, 男, 教授, 博士生导师。电话: 0551-62901359, E-mail: abyin@sina.com

中图分类号: TG17;

TG255

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024)

12-1659-08

收稿日期:

2024-06-19 收到初稿,
2024-09-26 收到修订稿。

1 试验材料及方法

试验所选球墨铸铁材料为QT600-3, 所选铜合金为ZCuPb10Sn10, 表1为球墨铸

表1 QT600-3球墨铸铁的主要成分
Table 1 Chemical composition of the nodular cast iron

$w_B/\%$					
C	Si	Mn	S	P	Fe
3.0~3.5	2.4~2.8	0.3~0.5	0.03~0.035	<0.1	余量

铁的化学成分,表2为铜合金的化学成分。将球墨铸铁加工为内部圆槽 $\Phi 38\text{ mm} \times 15\text{ mm}$,壁厚5 mm,底部厚10 mm,铜合金加工为 $\Phi 28\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ 的圆柱块,如图1所示。球墨铸铁表面处理方式共分为4组,分别为:未正火+未喷砂、未正火+喷砂、正火+喷砂、正火+喷砂+酸洗。正火条件为将同批次球墨铸铁以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率加热至 $950\text{ }^\circ\text{C}$,保温1 h后取出空冷。采用喷砂工艺除去正火后球墨铸铁表面氧化皮。将表面处理过的球墨铸铁全部用酒精清洗后分别放入酒精清洗后的铜块,然后加入适量硼砂,盖上陶瓷保温盖板送入SGL-1400-II管式炉中进行熔铸。熔铸条件为:以 $8\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的加热速率加热至 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ 然后保温30 min,加热过程中始终通入氮气保护气氛,然后取出试样空冷。为研究双金属复合材料的力学性能,采用CMT4304电子万能试验机测量材料的剪切强度,剪切试样横截面加工为表面 $2\text{ mm} \times 15\text{ mm}$,铜层3 mm,铸铁层10 mm共长13 mm的长方体,如图2所示,将试样铜层放入剪切试样压头之下,结合界面与压头平齐,通过试验机在结合处施加力使试样断裂。每组试样制备3组剪切试样取平均值作为最终结果。采用MHVS-10A维氏硬度计在试验载荷为 2.94 N ,保荷时间10 s的条件下来测量显微硬度。采用蔡司Sigma 300电子显微镜观察双金属结合面和剪切断口微观形貌以及元素分析。

表2 ZCuPb10Sn10铜合金的主要成分
Table 2 Chemical composition of the copper

$w_B/\%$			
Cu	Sn	Pb	Fe (杂质)
余量	9~11	9~11	0.009

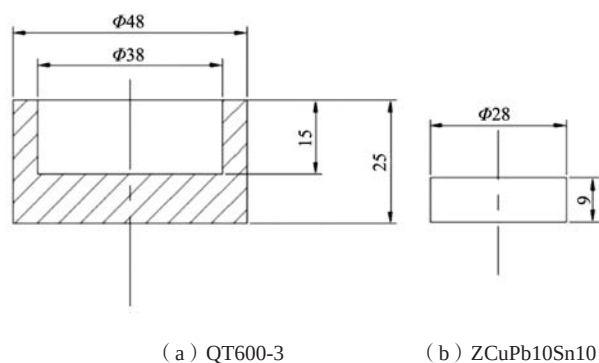


图1 球墨铸铁和铜合金试样示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ductile iron and copper alloy specimens

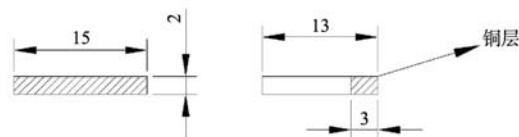


图2 剪切试样

Fig. 2 Schematic diagram of shear specimen

2 试验结果与分析

2.1 正火处理对球墨铸铁表面形貌和基体组织的影响

图3为正火前后,球墨铸铁表面SEM图,图3a为正火前的球墨铸铁表面形貌,对照碳元素面扫描图可以发现石墨颗粒大小不一,大部分呈现球状,均匀地分布在球墨铸铁表面,整个面的碳含量达到了25.8%,铁元素含量为72.2%。图3b为仅正火后的球墨铸铁表面SEM图,通过SEM图可以看出,仅正火后表面产生很多形状不规则的凹坑,对其进行面元素扫描可以发现石墨颗粒被大量除去,仅残余部分石墨,碳含量也降低到了8.7%,而铁元素则升高到了81.8%,并且出现了6.5%的氧元素,这是因为正火使球墨铸铁表面氧化,产生氧化铁。长时间的高温环境使球墨铸铁表面的碳元素处于活泼状态并与渗入晶界中的空气中的氧气和二氧化碳等气体反应,生成气体溢出基体,产生脱碳现象,从而导致表面碳元素的下降,而石墨下铁基体得以暴露出来,使铁元素含量上升。石墨颗粒的去除为熔铸过程中铜合金的渗入创造了条件。图4为正火前后球墨铸铁基体组织图,图4a为正火前球墨铸铁组织图,图4b为正火后的球墨铸铁组织图。从图4a中可以看出,未正火的球墨铸铁基体主要为大量的白色铁素体、少量的黄色的珠光体和黑色的石墨颗粒。球墨铸铁经过正火之后基体组织变为图4b所示的形式,白色的铁素体的含量迅速下降,大部分为黄色的珠光体,这是因为在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 保温下,铁素体和珠光体全部变为奥氏体,石墨中的碳元素在高温下由于浓度梯度不断向奥氏体中扩散,导致奥氏体碳含量升高,经过空冷后形成了更多的含碳量高的珠光体。观察图4b还可以发现,在球墨铸铁基体的表层出现了氧化脱碳层,平均脱碳层深度约为 $104.988\text{ }\mu\text{m}$,这是因为空气中的 O_2 、 CO_2 和 H_2O 等气体从晶界渗入到球墨铸铁靠近表面的基体组织中,与基体中的碳元素发生反应生成气体逸出表面,从而在表面生成脱碳层。

2.2 不同表面处理方式对结合面微观形貌的影响

图5为不同表面处理方式下球墨铸铁与铜合金结合界面处的微观形貌。如图5a和图5b所示,未经过正火的球墨铸铁表面含有大量的黑色石墨颗粒,有一部分镶嵌在结合面处,对比图5a和b发现,喷砂工艺并不影

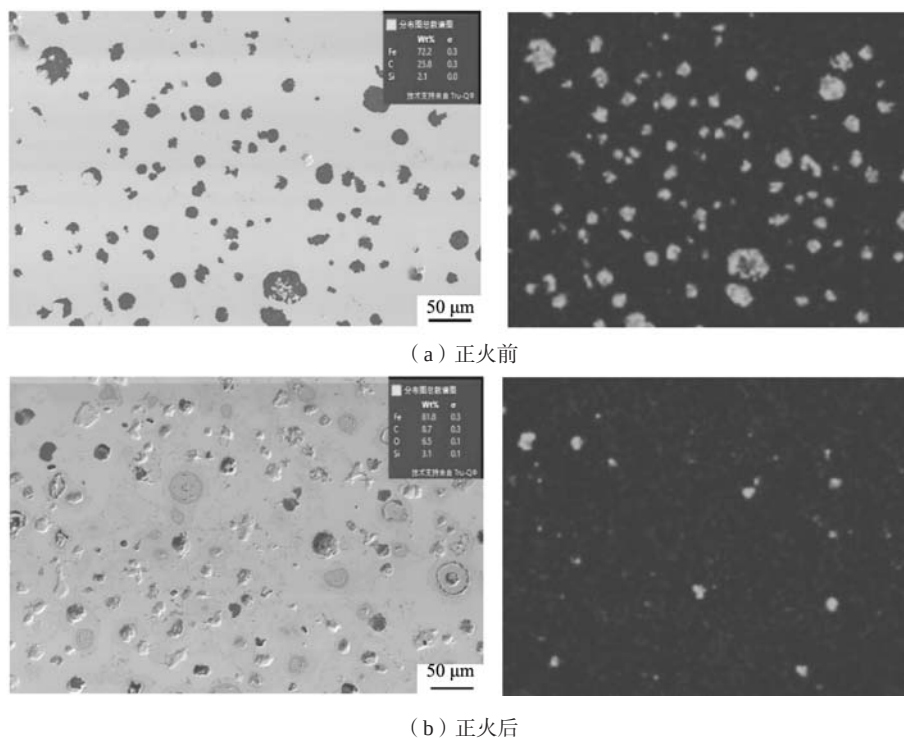


图3 正火前后球墨铸铁表面SEM和EDS图

Fig. 3 SEM and EDS images of the surface of ductile iron before and after normalizing

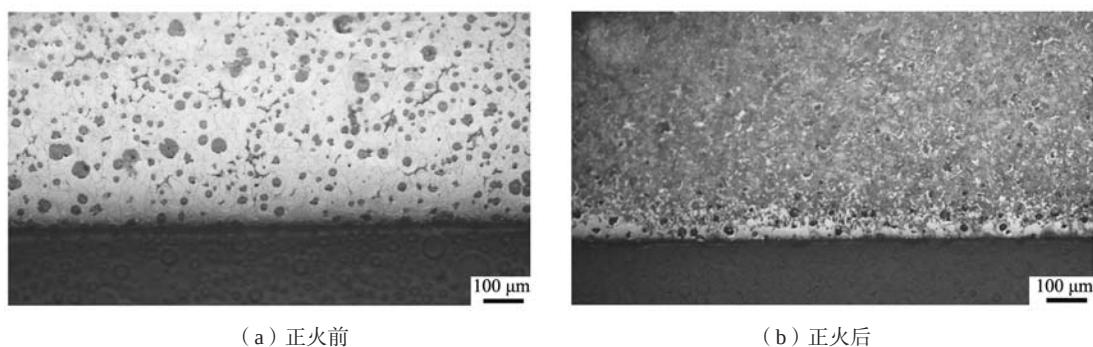


图4 正火前后球墨铸铁基体金相图

Fig. 4 Phase diagram of ductile iron matrix metal before and after normalization

响石墨颗粒的存在，石墨仍牢牢嵌在球墨铸铁表面。图5c和图5d为正火喷砂之后球墨铸铁与铜合金结合界面结合处的微观形貌，可以看出正火后的球墨铸铁表层产生了脱碳现象，石墨颗粒尺寸减小很多或者直接被去除，产生凹坑，对比图5c和图5d可以发现，酸洗工艺对表面形貌几乎没有影响。为确认熔铸后凹槽内部元素分布，对熔铸后的结合处放大进行EDS面扫描，扫描结果如图6所示，通过面扫描谱图可以发现，未正火组的大型石墨颗粒阻挡了铜液，使双金属结合仅存在于球墨铸铁表面，而经过正火，石墨减小或者被去除后，在熔铸过程中，熔化的铜液可以填充进入石墨凹槽内，经冷却后凝固，提高了与基体的结合面积。球墨铸铁正火工艺使铜合金与铸铁间的冶金结合区变

得更多，改善了双金属复合材料的界面结合状态。通过观察图5还可以发现，铜合金与球墨铸铁基体结合处结合紧密，无孔洞和剥离现象，部分石墨颗粒在高温下由于浓度梯度和元素扩散的缘故进入到了铜基体之中，影响双金属的结合强度。

2.3 不同表面处理方式对元素扩散的影响

为探究不同表面处理方式对元素扩散的影响，对四组试样分别进行了线扫描，为了避免石墨颗粒的影响，选取了远离石墨的结合区进行线扫描，扫描结果如图7所示。上方绿色曲线代表铜元素的扩散曲线，下方黄色为铁元素的扩散曲线，由图7可以发现喷砂可以显著提高元素的扩散距离，这是因为喷砂能够除去球

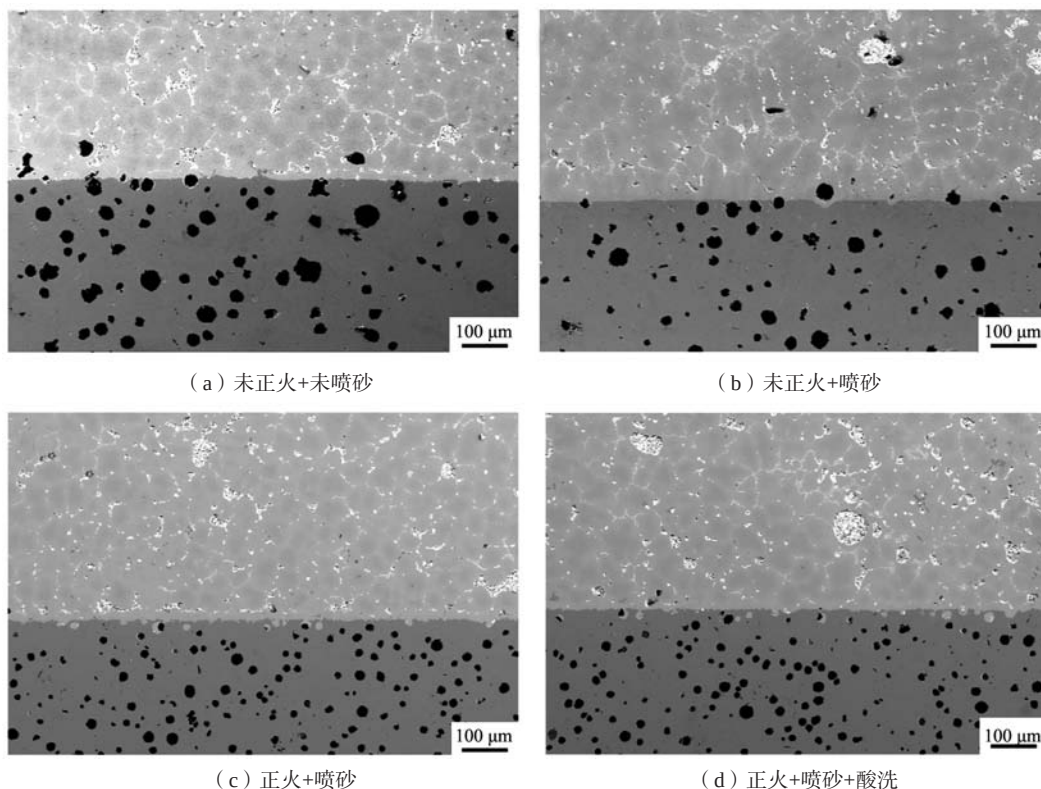


图5 不同表面处理方式下的双金属结合面形貌

Fig. 5 Microstructure of bimetal under different surface treatment methods

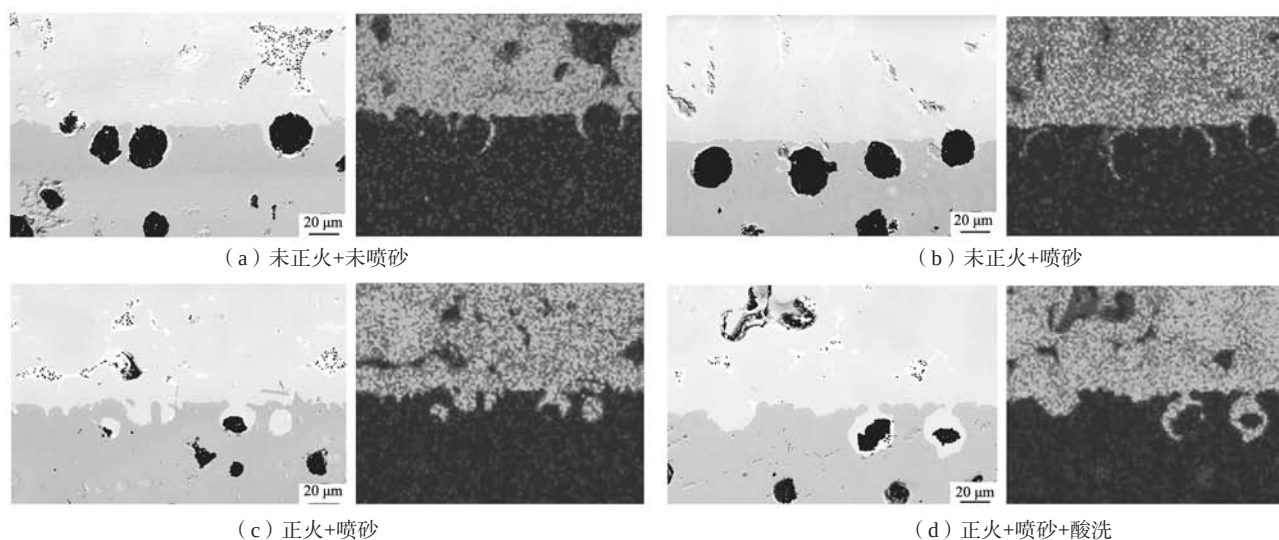


图6 不同表面处理方式下的结合面微观形貌和铜元素面扫描图

Fig. 6 SEM and EDS analysis of bimetallic composite under different surface treatment methods

墨铸铁表面的氧化层,使冶金结合更为紧密。正火工艺仅能改善表面石墨的存在情况,并不能增加扩散层的深度。酸洗工艺可以通过去除表面氧化薄膜的方式略微提高扩散层的深度,但是由于去除氧化膜后又会再空气中重新被氧化,所以增加的幅度比较小。

图8为不同表面处理方式对双金属结合面两侧显

微硬度的影响,X轴0点处为结合面所在位置,左侧为铜层硬度,右侧为球墨铸铁侧硬度,球墨铸铁的显微硬度明显大于铜侧硬度。由图可以看出,不同的表面处理方式对铜层显微硬度的影响不大,但距离结合面越近,整体硬度呈现升高的趋势。而在球墨铸铁基体侧,正火喷砂并酸洗组的显微硬度最大,在距离结合

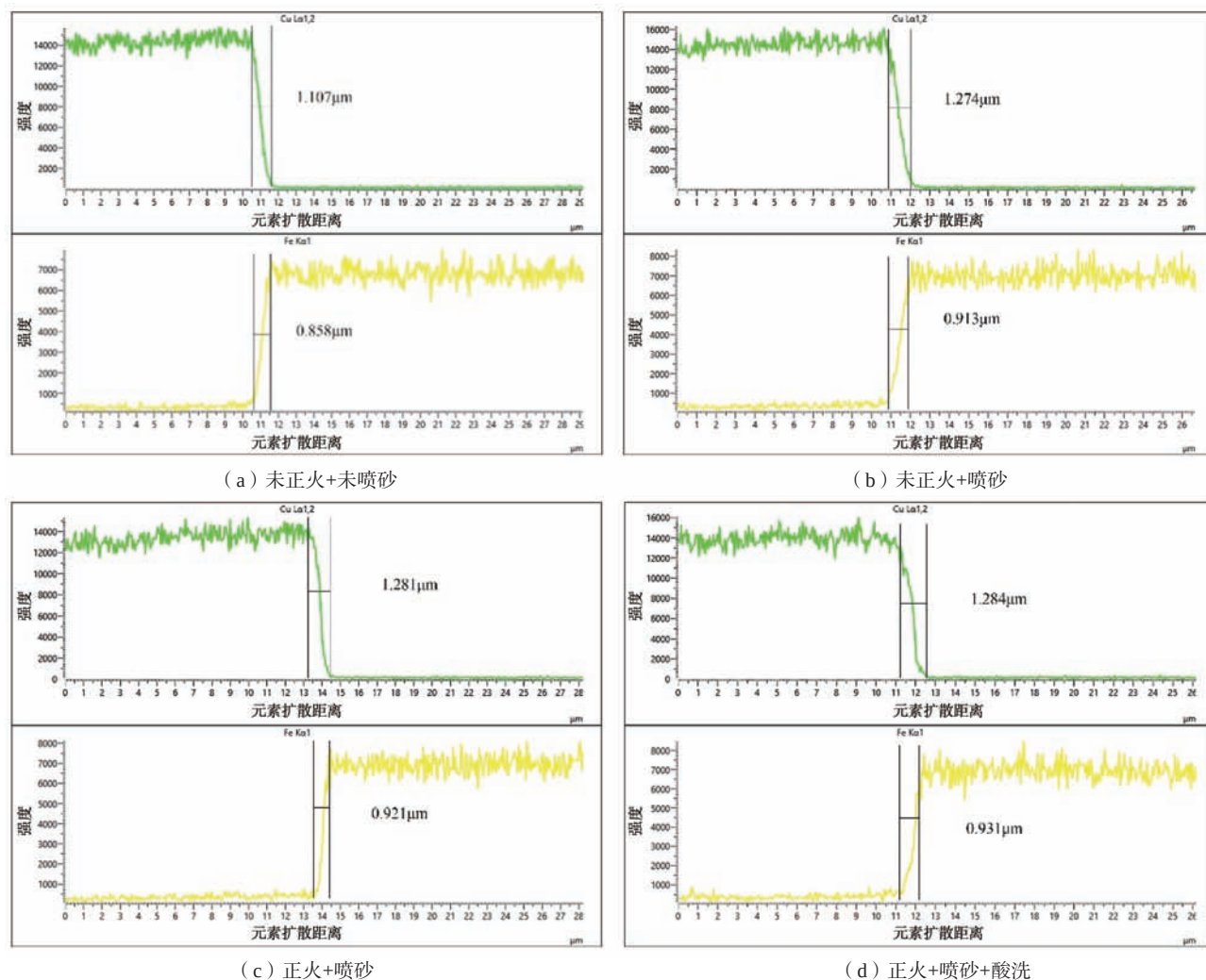


图7 不同表面处理方式下的元素扩散图

Fig. 7 Microhardness distribution on both sides of the bonding surface

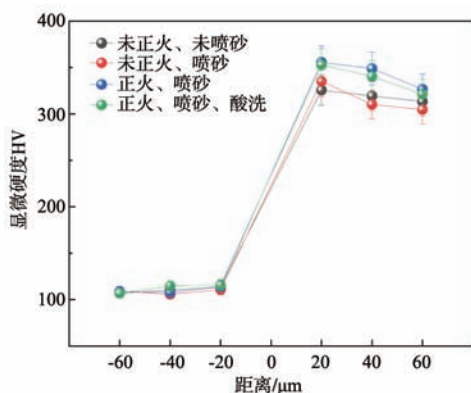


图8 结合面两侧显微硬度分布

Fig. 8 Microhardness distribution on both sides of the bonding surface

面20 μm 处达到了HV355.65, 仅正火喷砂组的与其相近为HV352.72。未正火组的硬度则低很多, 未正火喷砂组的显微硬度为HV335.22, 未正火且未喷砂组的硬度最低为HV325.85, 四组球墨铸铁硬度随着距离结合面

距离增加而降低, 整体上正火组的硬度都要大于未正火组的硬度。这是因为正火处理可以通过高温和长时间保温来提高基体珠光体含量从而提高基体的硬度, 此外石墨颗粒中的碳在高温下也会因为浓度梯度的缘故扩散进入到铁素体之中, 导致球墨铸铁珠光体含量升高, 从而提高基体的硬度^[15]。而进行喷砂处理可以去除球墨铸铁表面的氧化层, 促进元素的扩散, 部分铜和锡等元素扩散到球墨铸铁基体中, 形成固溶强化, Cu的加入使原子之间结合能的大小、晶格畸变程度、扩散激活能值大小及固溶体的稳定性等发生了变化, 从而提高了球墨铸铁基体的硬度^[16]。而随着距离结合面距离的增加, 元素扩散性能逐渐减弱, 固溶强化现象随之减弱, 硬度也逐渐下降, 最终跟基体的硬度相近, 因此球墨铸铁基体侧的硬度呈现逐渐降低的趋势。

2.4 不同表面处理方式对剪切性能的影响

图9为不同表面处理方式对剪切强度的影响。由图9可以看出,未正火且喷砂组相对于未喷砂组的剪切强度得到了提高,正火后的试样相对于未正火组的剪切强度也得到了提高,表面酸洗可以略微提高剪切强度。喷砂工艺一方面可以去除掉球墨铸铁正火后表面的氧化皮和铁基体氧化产生的氧化膜,还可以增加球墨铸铁基体表面的粗糙度,增加与铜液接触的面积,从而提高结合强度^[17]。正火工艺通过对球墨铸铁表面石墨的去除,让铜液渗进石墨小坑中,增加结合面积,提高了结合强度。酸洗工艺可以去除球墨铸铁表

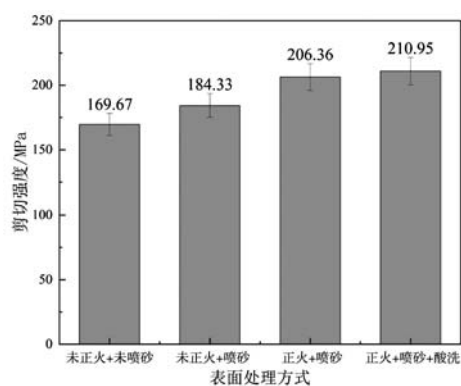


图9 不同表面处理方式下的双金属复合材料剪切强度

Fig. 9 Shear strength of bimetallic composite materials under different surface treatment methods

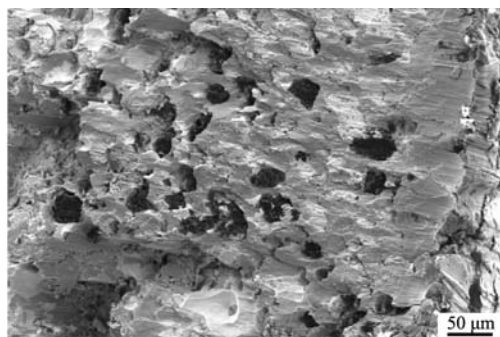
面的氧化膜,从而促进元素扩散,但是由于酸洗后并不能第一时间进行熔铸试验,球墨铸铁表面又会重新氧化形成新的一层氧化薄膜,导致其剪切强度并未得到大幅度的增加。

图10为4组试样的剪切断口形貌和对应的碳元素面扫描图片,图11为每组断口对应的碳元素面扫描图片。从图10中可以看出4组试样的剪切断裂全部发生在铜侧。图10a和图10b分别为未正火、未喷砂、未正火和喷砂的铜/球墨铸铁双金属剪切断口,断口表面明显含有大量的黑色颗粒,对比元素扫描可以断定为石墨颗粒,图10c和图10d为正火之后的试样断口,可以看出,经正火脱碳之后的断面仅剩少许石墨颗粒。表3为各组剪切断面对应的碳元素含量,可以得知未处理试样的剪切断口碳含量为26.2%,仅喷砂组碳含量为18.1%。而经过正火脱碳后的试样剪切断面碳含量都降低在10%以下,远远低于未正火组,这一数据更加验证

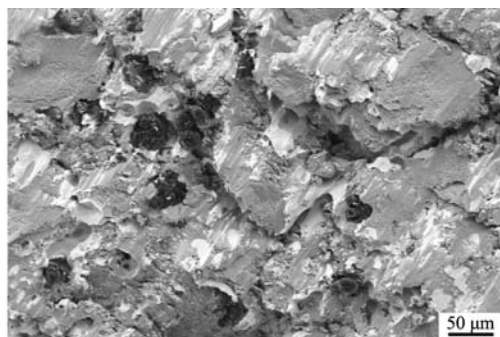
表3 剪切断面的碳元素含量

Table 3 Element content of carbon in shear section

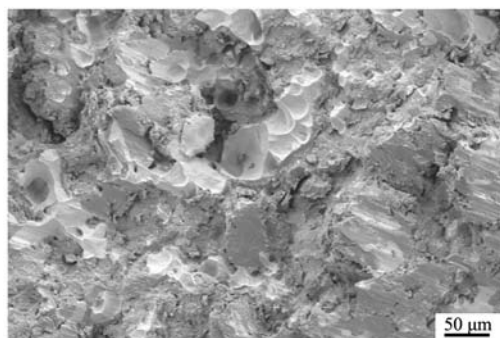
表面处理方式	C/%
未正火+未喷砂	26.2
未正火+喷砂	18.1
正火+喷砂	5.4
正火+喷砂+酸洗	9.6



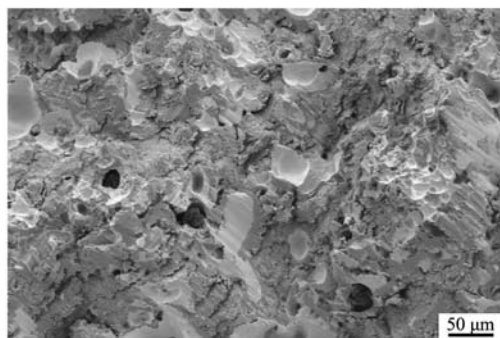
(a) 未正火+未喷砂



(b) 未正火+喷砂



(c) 正火+喷砂



(d) 正火+喷砂+酸洗

图10 剪切断口SEM图

Fig. 10 SEM of shear fracture

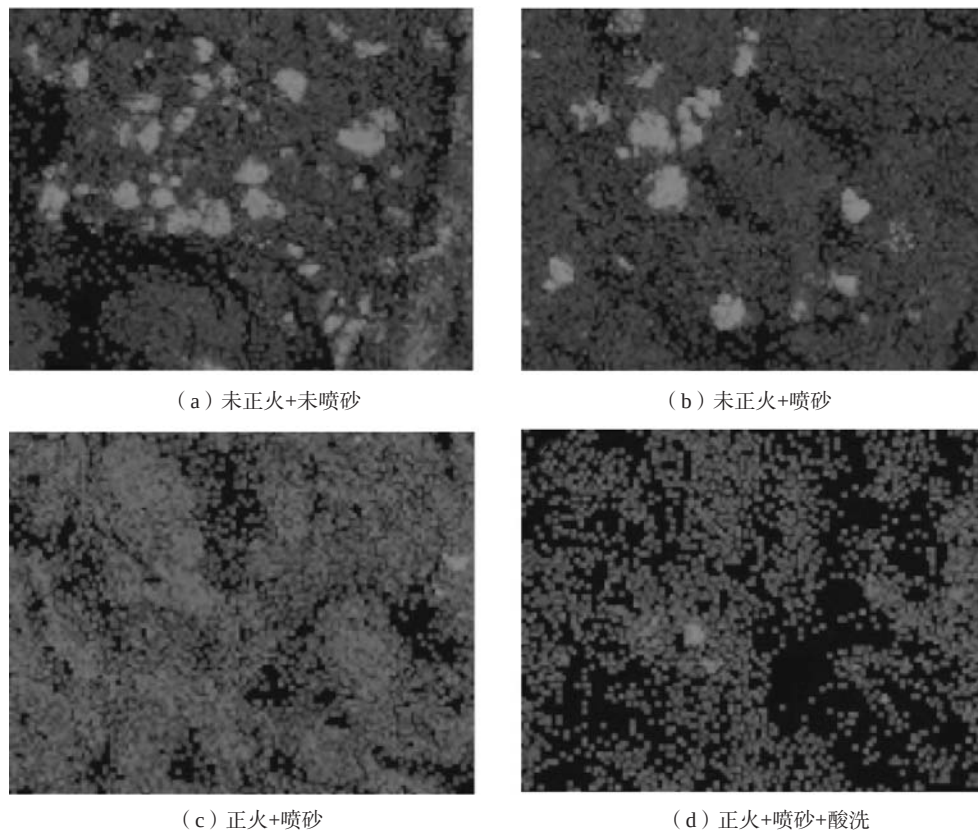


图11 碳元素分布图

Fig.11 Distribution of carbon

了正火脱碳可以减少球墨铸铁表面石墨，减少熔铸过程石墨对铜-铁界面的阻隔，增加了界面结合强度。

3 结论

(1) 通过正火工艺可以去除球墨铸铁表面石墨并且使球墨铸铁出现脱碳层，熔铸过程铜元素填充到石墨凹坑，促进了双金属的结合，此外有部分石墨颗粒进入了铜层。喷砂和酸洗工艺并不影响脱碳效果。

(2) 喷砂工艺可以通过去除表面氧化层的方式来增加元素的扩散距离，正火工艺对元素扩散影响不大，酸洗工艺可以略微提高元素扩散距离。

(3) 正火脱碳可以减少球墨铸铁表面石墨，减少熔铸过程石墨对铜-铁界面的阻隔，增加界面结合强度，喷砂可以除去球墨铸铁表面的氧化层，提高元素的扩散距离，也促进界面结合强度提高。

参考文献:

- [1] 黄华贵, 季策, 杜凤山. 双金属复合管固-液铸轧复合轧制力模型研究 [J]. 机械工程学报, 2017, 53 (10): 10-17.
- [2] 尹延国, 唐红跃, 焦明华, 等. 无铅含镍铜-钢双金属轴承材料的摩擦学特性 [J]. 中国有色金属学报, 2017, 27 (6): 1189-1198.
- [3] GUO Z, LIU M, BIAN X, 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.
- [4] HUANG Y T, ZHOU X L, HUA N B, et al. High temperature friction and wear behavior of tungsten - copper alloys [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2018, 77: 105-112.
- [5] LESHOK A V, DYACHKOVA L N, ILYUSHCHENKO A F, et al. Influence of copper frictional material composition on structure and tribotechnical properties [J]. Journal of Friction and Wear, 2019, 40 (6): 495-500.
- [6] 高禄, 栗卓新, 李国栋, 等. 铜-钢异种金属焊接的研究现状和进展 [J]. 焊接, 2006 (12): 16-19.
- [7] ZHAO H, LI J, ZHENG Z, et al. The microstructures and tribological properties of composite coatings formed via PTA surface alloying of copper on nodular cast iron [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286: 303-312.

- [8] 郭兆东. 双金属光杠齿轮套的铸造工艺优化 [J]. 现代铸铁, 2015, 35 (5): 77-79.
- [9] RAMADAN M, HAFEZ K M, ALGHAMDI A S, et al. novel approach for using ductile iron as substrate in bimetallic materials for higher interfacial bonding bearings [J]. International Journal of Metalcasting, 2022, 16 (2): 987-1000.
- [10] WANG Y, GAO Y, LI Y, et al. Review of preparation and application of copper-steel bimetal composites [J]. Emerging Materials Research, 2019, 8 (4): 538-551.
- [11] 任冰冰, 王元龙, 张吉贤, 等. 熔铸工艺对铜钢双金属复合材料组织性能作用规律 [J]. 铸造, 2021, 70 (5): 515-520.
- [12] 舒鑫, 刘洋, 曾大海, 等. 铜镀层对石墨-铜复合材料摩擦磨损性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2021, 42 (12): 142-150.
- [13] 刘欣, 徐英杰. 球墨铸铁热处理工艺的分析与研究 [J]. 科协论坛 (下半月), 2011 (8): 46-47.
- [14] 温长浩, 修俊杰. 低温退火中保温时间对QT500球墨铸铁微观组织及力学性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2024, 53 (22): 1-4.
- [15] 赵岩, 侯晓霞. 低温热处理对铁素体基体球墨铸铁组织和性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2020, 49 (12): 124-127.
- [16] 曹悦, 张弛, 杨志刚, 等. 镍对Fe-Cu-Ni合金中铜析出行为的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2012, 24 (1): 54-58. DOI: 10.13228/j.boyuan.issn1001-0963.2012.01.007.
- [17] 张来启, 张少杰, 曾红杰, 等. 喷砂预处理对HVOF喷涂TiAl-Nb/NiCrAl涂层结合强度的影响 [J]. 材料热处理学报, 2011, 32 (12): 105-109.

Effect of Surface Treatment on the Bonding Performance of Liquid Solid Composite Copper Alloy/Ductile Iron Bimetallic Interface

YAO Peng-peng, YIN Yan-guo, FANG Xiao-liang

(School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, Anhui, China)

Abstract:

The bonding performance is a key factor in whether copper/ductile iron bimetallic materials can be used under harsh conditions. This article uses different surface treatment methods to prepare copper/ductile iron bimetallic materials. Perform microstructure and elemental analysis of the joint microstructure through SEM, EDS, etc., and carry out corresponding mechanical property testing and analysis. The results indicate that the normalizing process can reduce or remove graphite particles on the surface of ductile iron. The melting process allows molten copper to penetrate into the graphite grooves, increasing the bimetallic interface performance and enhancing the interface bonding strength.

Key words:

lead bronze; ductile iron; bimetallic composite; liquid-solid composite; interface performance
