

Al-Bi 难混溶合金快速连续凝固的实验研究 *

何 杰 赵九洲 王晓峰 李中原
(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 采用 Al-(3.4—15)%Bi(质量分数) 难混溶合金进行了快速连续凝固实验, 研究了 Bi 含量和凝固速率对快速连续凝固组织的影响. 结果表明, 少量富 Bi 相粒子尺寸随着 Bi 含量的增加而增大, 提高凝固速率有助于制备少量富 Bi 相粒子均匀分布的难混溶合金. 通过分析富 Bi 粒子尺寸分布, 发现沿试样轴向和径向方向粒子平均直径变化不大, 试样表层处粒子尺寸较小. 研究表明, 快速连续凝固是制备均质难混溶合金的有效途径.

关键词 Al-Bi 难混溶合金, 快速连续凝固, 凝固速率, 显微组织

中图分类号 TG146, TG224 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2006)01-0067-06

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE RAPID CONTINUOUS SOLIDIFICATION OF Al-Bi IMMISCIBLE ALLOY

HE Jie, ZHAO Jiuzhou, WANG Xiaofeng, LI Zhongyuan

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: HE Jie, Tel: (024)23971905, E-mail: JieHe@imr.ac.cn; Jiuzhouzhao@imr.ac.cn

Supported by National Nature at Science Foundation of China (Nos.50271076 and 50371092) and the Sino-Germany Science Foundation (GZ032/1)

Manuscript received 2005-06-29, in revised form 2005-09-06

ABSTRACT The experiment of rapid continuous solidification of Al-Bi immiscible alloys with composition ranged from 3.4% to 15% (mass fraction) Bi has been carried out. The influences of the Bi content and the casting rate on the microstructure evolution during the rapid continuous solidification have been investigated. It has been indicated that the average size of the Bi-rich particles increases with the increase of the Bi content. Increasing the casting rate is in favor of the preparation of immiscible alloy with dispersed microstructure. The size distribution of the Bi-rich particles has been analyzed, and it was shown that the size variation of the Bi-rich particles along the axial and radial directions of the sample is not distinct, while on the sample surface the particle size is relative small. It is indicated that the rapid continuous solidification is a potential technique to be used in the manufacturing of immiscible alloy.

KEY WORDS Al-Bi immiscible alloy, rapid continuous solidification, solidification rate, microstructure

难混溶合金是一类存在液-液相变的合金, 该类合金种类很多, 当少量相粒子弥散分布于基体中时, 许多难混溶合金具有独特的性能, 如 Al-Bi, Al-Pb 和 Cu-Pb 合金, 这些合金是优良的轴瓦材料^[1-4]. 然而在液-液相变中, 少量相以小液滴的形式分布于液态基体中, 它们一方面通过溶质扩散而长大, 另一方面由两液相间比重差

导致 Stokes 沉积和在温度梯度或浓度梯度作用下进行 Marangoni 迁移^[5,6]. 因此, 通常情况下很难制备出少量相粒子均质分布的难混溶合金.

近年来, 人们越来越重视对难混溶合金液-液分离机制的研究, 开展了各种凝固实验和计算机模拟工作, 分析了影响最终凝固组织的各种因素, 例如, 少量相液滴的形核、扩散长大、液滴的空间运动、相间界面能、冷却速率以及由液滴运动导致的碰撞凝并等^[7-12]. 研究表明, 如果能降低少量相液滴的运动速度和提高试样冷却速率, 则有望获得少量相均匀分布的组织^[4,13-17]. 本文研究了 Al-Bi 难混溶合金的快速连续凝固过程, 利用弥散相液滴的 Stokes 运动与 Marangoni 迁移相互牵制以减缓液滴

* 国家自然科学基金项目 50271076 和 50371092 及中德科学基金项目 GZ032/1 资助

收到初稿日期: 2005-06-29, 收到修改稿日期: 2005-09-06

作者简介: 何 杰, 男, 1976 年生, 博士生

的运动, 结合快速凝固的优点, 探索制备弥散相均匀分布的难混溶合金. 研究了合金中 Bi 含量和下拉速率对 Al-Bi 难混溶合金凝固组织的影响, 探讨了液滴平均半径沿试样轴向和径向变化的规律. 此研究将为工业制备难混溶合金提供重要的依据.

1 实验方法

本实验采用 Al-3.4%Bi 偏晶合金和 Al-(6, 9, 15)%Bi 过偏晶合金 (质量分数). 用纯度为 99.99% 的 Al 以及 99.99% 的 Bi 作为原料, 进行快速连续凝固实验. 装置原理如图 1 所示, 装置主要包括 SWP 温度记录仪、电阻炉、冷却系统和传动系统等. 待炉膛温度升至 1073 K 时, 在氩气的保护下先将 Al 放入石墨坩锅中, 当 Al 完全熔化后再将用铝箔包好的 Bi 加入其中, 并搅拌合金熔体. 通过热电偶 1 自动控制炉膛温度, 不同成分的合金均加热到其液态组元互溶温度之上 100 K 并保温 20 min. 充分搅拌合金熔体使合金成分充分溶解, 待熔体镇静后, 开启恒定磁场和冷却系统, 在传动系统的作用下使合金熔体快速连续凝固. 采用直径为 0.1 mm 的 NiCr-NiSi 热电偶 2 和 SWP 温度记录仪进行连续测温. 快速连续凝固实验制备直径为 12 mm, 长为 150 mm 棒状样品. 样品沿轴向切割, 抛光后在扫描电子显微镜下观察显微组织. 通过图像分析软件, 定量分析少量相粒子尺寸分布和平均直径. 部分工艺参数如表 1 所示.

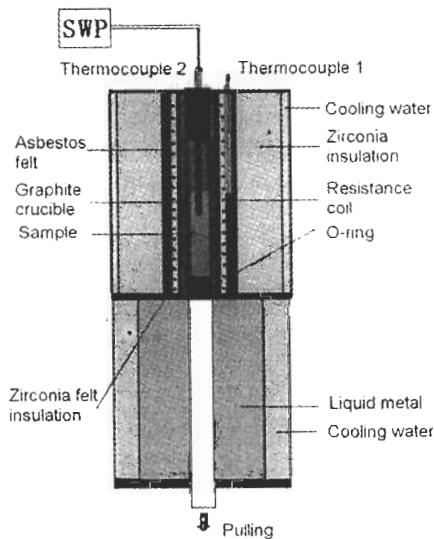


图 1 快速连续凝固装置原理图

Fig.1 Schematic illustration of the apparatus used for investigating the rapid continuous solidification behavior of immiscible alloy

2 实验结果与讨论

图 2 给出了试样在连续凝固过程中的动态冷却曲线, 可知冷却穿越液态组元不混溶温度区间时的冷却速率约为 150 K/s, Al-6%Bi 合金冷却穿越不混溶区域所需时间约为 0.5 s. 冷却速率越大, 合金冷却穿越液态组元

表 1 合金成分及部分工艺参数

Table 1 Alloy compositions and the processing parameters

| Composition mass fraction, % | Withdrawn rate mm/s | Heating temperature K |
|---------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Al-3.4Bi | 8 | 1073 |
| Al-6Bi | 4, 8, 16, 24 | 1173 |
| Al-9Bi | 8 | 1203 |
| Al-15Bi | 8 | 1243 |

Note: holding 20 min at each heating temperature

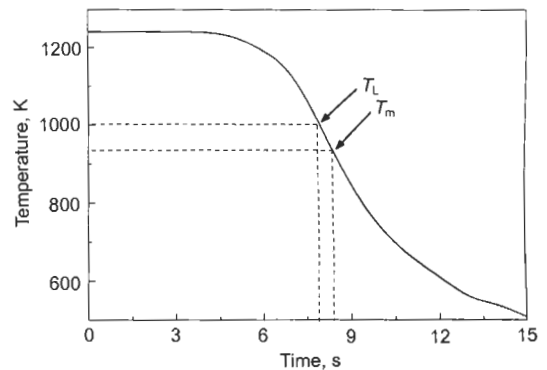


图 2 抽拉速率 $v=8$ mm/s 时 Al-6%Bi 合金试样的冷却曲线

Fig.2 The cooling curve of Al-6%Bi alloy when with drawn rate $v=8$ mm/s, T_L and T_m are the binodal temperature and monotectic reaction temperature, respectively

不混溶温度区间的时间越短, 少量相液滴来不及充分粗化和碰撞凝固, 最终形成少量相粒子弥散分布的合金组织.

图 3 给出了不同成分的 Al-Bi 合金快速连续凝固后的显微组织, 白色颗粒和黑色区域分别是富 Bi 相和基体 α -Al. 由图可见, 即使合金中 Bi 含量从 3.4% 变化到 15%, 凝固组织中富 Bi 相仍均匀地分布于基体中. 偏晶成分的单相液态合金在冷却过程中不穿越液态组元不混溶区域, 直接发生偏晶反应 $L_1 \leftrightarrow S+L_2$. 在定向凝固条件下, 偏晶成分合金的凝固组织主要取决于凝固速率和界面前沿的温度梯度^[18]. 当 G/R 的值大于 1×10^9 $K \cdot s \cdot m^{-2}$ 时, 偏晶合金定向凝固后, 少量相以纤维状或棒状沿试样凝固生长方向等间距排列; 当 G/R 的值小于 1×10^9 $K \cdot s \cdot m^{-2}$ 时, 少量相以球形粒子形式分布于基体中; 当值接近 1×10^9 $K \cdot s \cdot m^{-2}$ 时, 少量相以粒子形式了近似规则地沿凝固生长方向排列于基体相中, 形成了串状组织^[18,19]. 本实验中 G/R 的值在 0.588×10^6 — 3.53×10^6 $K \cdot s \cdot m^{-2}$ 范围内, 偏晶成分合金在快速连续凝固后富 Bi 相以球形粒子形式均匀地分布于基体 α -Al 中, 如图 3a 所示. 随着 Bi 浓度从 3.4% 变化到 15%, Al-Bi 合金所对应的液态组元互溶温度逐渐升高. 在相同的冷却条件下, 凝固

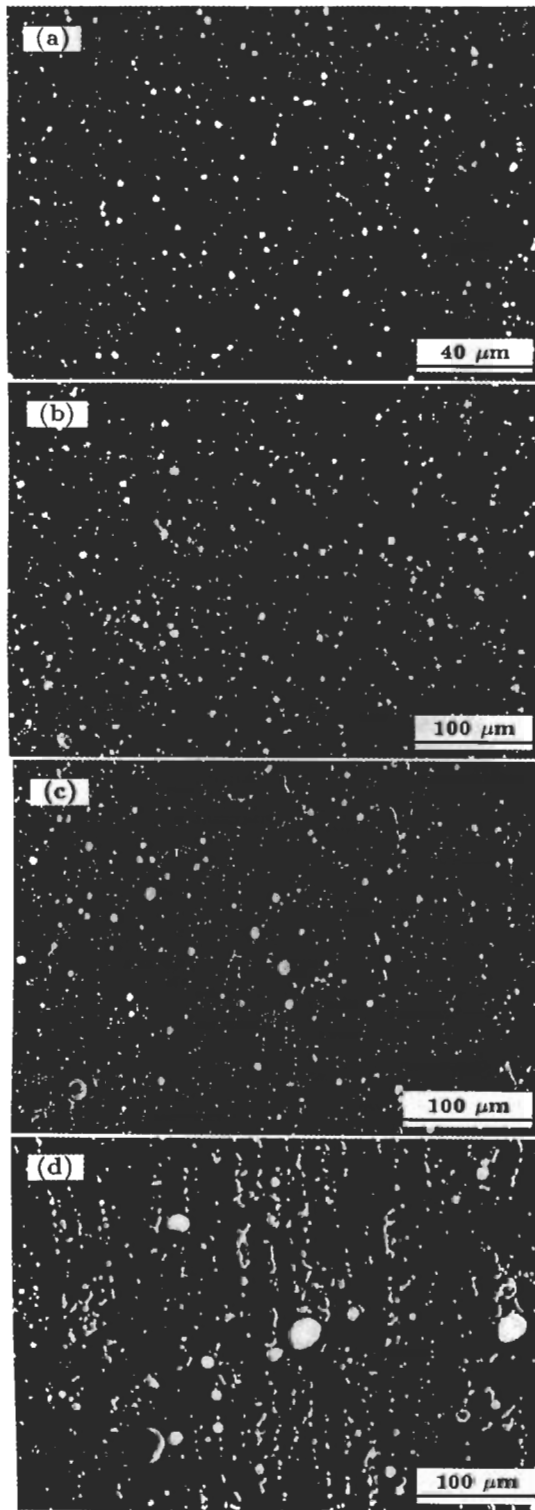


图 3 $v=8$ mm/s 时不同成分的 Al-Bi 合金凝固组织

Fig.3 Microstructures of Al-Bi alloys with 3.4%Bi (a), 6%Bi (b), 9%Bi (c) and 15%Bi (d) at $v=8$ mm/s. White particles and dark background corresponding to the Bi-rich phase and α -Al matrix, respectively, in Fig.3d the particles of Bi-rich phase aligned along solidified direction

所需的时间增长, 富 Bi 液滴间的碰撞凝并几率增大, 富 Bi 粒子的粗化程度增加, 如图 3b—d 所示. 对 Al-3.4%Bi 和 Al-9%Bi 合金快速连续凝固组织中富 Bi 粒子的尺寸分布进行了定量分析, 结果如图 4 所示. 从中可以看出, 偏晶成分合金中富 Bi 粒子尺寸分布较均一, 富 Bi 粒子直径在 0.3 到 3.9 μm 范围内变化, 其平均直径为 1.14 μm ; 过偏晶合金 Al-9%Bi 中富 Bi 粒子的尺寸分布较宽, 粒子直径变化范围从 0.6 到 10.7 μm , 其平均直径为 3.1 μm . 比较图 4a, b, 可知, 在 Al-3.4%Bi 和 Al-9%Bi 合金中, 尺寸小于 2 μm 的富 Bi 粒子数量分别占总数的 90% 和 50%. 随着 Bi 含量的增加, 小尺寸的富 Bi 粒子数量密度减小, 大尺寸的粒子数量密度增加. 图 4b 中存在两个峰值, 直径为 5 μm 附近的峰主要是由过偏晶合金液-液相变过程中少量相液滴 Ostwald 熟化和富 Bi 液滴间碰撞凝并导致的; 直径为 2 μm 附近峰的形成主要是因为发生偏晶反应的结果, 在实验研究中发现, 过偏晶合金在快速连续凝固条件下也形成了富 Bi 粒子沿凝固生长方向近似规则排列的组织, 见图 3d. 分析认为, 在快速凝固过程中, 凝固界面在推进过程中呈枝晶或胞晶状时, 少量相粒子被捕获在枝晶臂间或胞状晶间而导致该类组织形成 [20]. 图 5 给出了合金成分与富 Bi 粒子平均尺寸的对对应关系. 可见, 合金中随着 Bi 含量的增加, 富 Bi

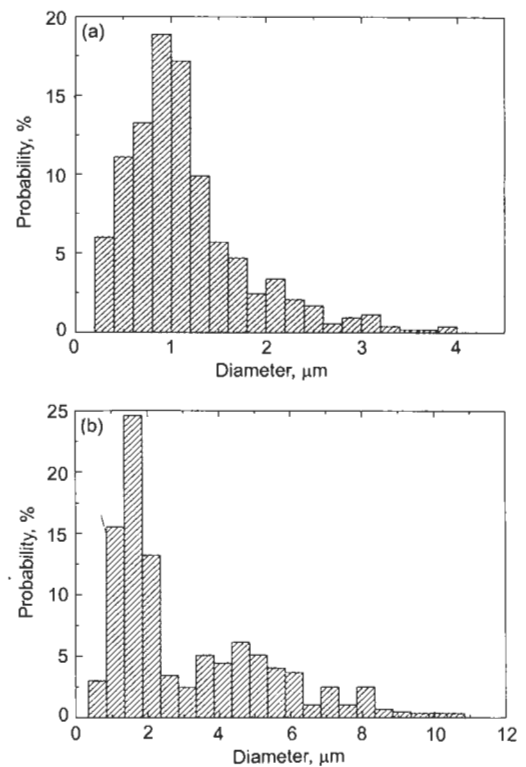


图 4 $v=8$ mm/s 时两种成分的 Al-Bi 合金凝固组织中富 Bi 粒子的尺寸分布

Fig.4 Size distributions of Bi-rich particles in Al-3.4%Bi (a) and Al-9%Bi (b) alloys at $v=8$ mm/s

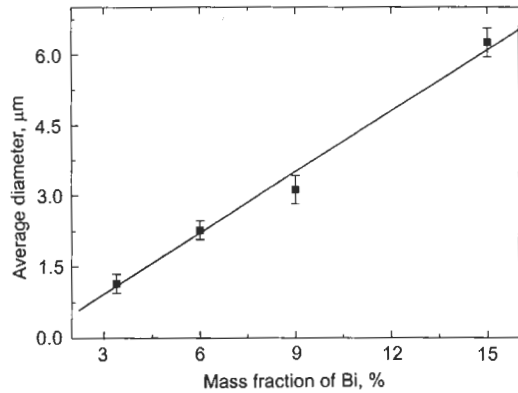


图5 $v=8$ mm/s 时 Al-Bi 合金凝固组织中富 Bi 粒子平均直径随合金成分的变化关系

Fig.5 Relationship between average diameter of Bi-rich particles and Bi content in Al-Bi alloys with drawn rate $v=8$ mm/s

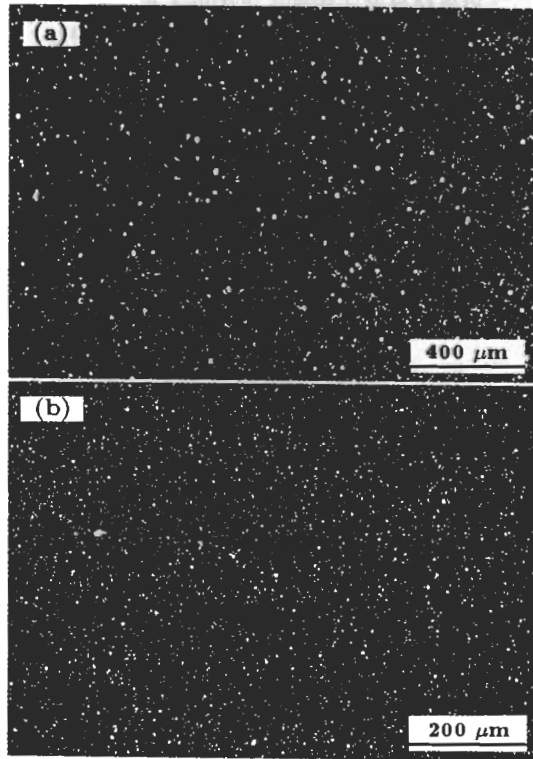


图6 不同下拉速度时 Al-6%Bi 合金的凝固组织

Fig.6 Microstructures of Al-6%Bi alloy at $v=4$ mm/s (a), and 16 mm/s (b)

粒子的平均直径逐渐变大。

过偏晶合金的凝固过程中,液-液相变生成的两液相存在较大的密度差。通常条件下,少量相将沉积于试样的底端或上浮到试样的顶端。快速连续凝固过程中,固/液界面沿试样轴向向上推进,当凝固达到稳态时,固/液界面位置相对保持不变,此时凝固界面生长速度等于下拉速度。Al-Bi 合金快速连续凝固过程中,液-液相变生成富

Bi 液滴同时作向下的 Stokes 运动和向上的 Marangoni 迁移。由于这两种运动方向相反,它们会互相减轻由对方所导致的相偏析,促进形成弥散相均匀分布的组织。凝固速率越大,少量相液滴的扩散长大和碰撞凝并持续的时间越短,凝固后少量相粒子尺寸越小,分布越弥散。图 6 给出了 Al-6%Bi 合金在下拉速度分别为 4 和 16 mm/s 时的凝固组织。由图可见,增大下拉速度有助于细化富 Bi 粒子。图 7 给出了不同下拉速度时 Al-6%Bi 合金快速连续凝固组织中富 Bi 粒子的粒度分析结果。图 7a, b 中的富 Bi 粒子平均直径分别为 3.26 μm 和 1.56 μm , 尺寸变化范围分别为 0.3 到 12.1 μm 和 0.3 到 5.3 μm 。可以看出,随凝固速度的增加,少量相粒子尺寸更加均一,其分布宽度变窄。图 8 给出了富 Bi 粒子平均直径与凝固界面生长速度的对应关系。

对整个试样中富 Bi 粒子尺寸沿试样轴向和径向的变化关系进行了图像分析,结果如图 9 所示。Al-6%Bi 合金快速连续凝固后,绝大部分试样中富 Bi 粒子尺寸沿轴向分布比较均匀,平均直径约为 2.26 μm 。在靠近试样底端的位置,存在一个富 Bi 粒子尺寸的峰值,如图 9a 所示。这主要是因为,当试样开始下拉冷却时,底端形成

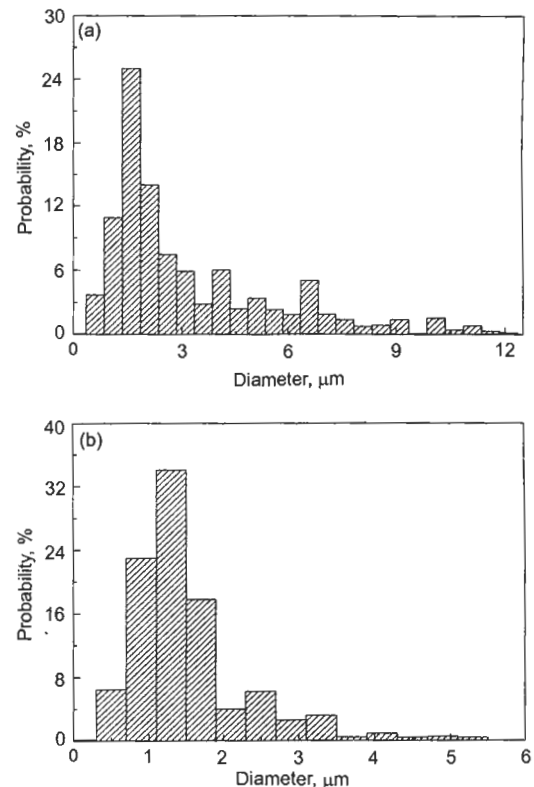


图7 不同下拉速度时 Al-6%Bi 合金凝固组织中富 Bi 粒子的尺寸分布

Fig.7 Size distributions of Bi-rich particles in Al-6%Bi alloy at $v=4$ mm/s (a) and 16 mm/s (b), the average diameters are 3.26 μm for Fig.7a and 1.56 μm for Fig.7b

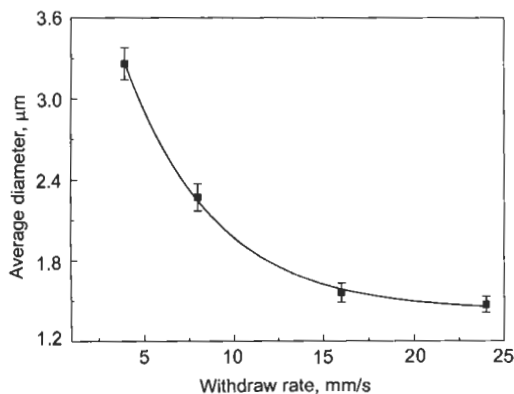


图 8 Al-6%Bi 合金凝固组织中富 Bi 粒子平均直径与下拉速度的关系曲线

Fig.8 Relationship between the average diameter of Bi-rich particles in Al-6%Bi alloy and the withdrawn rate

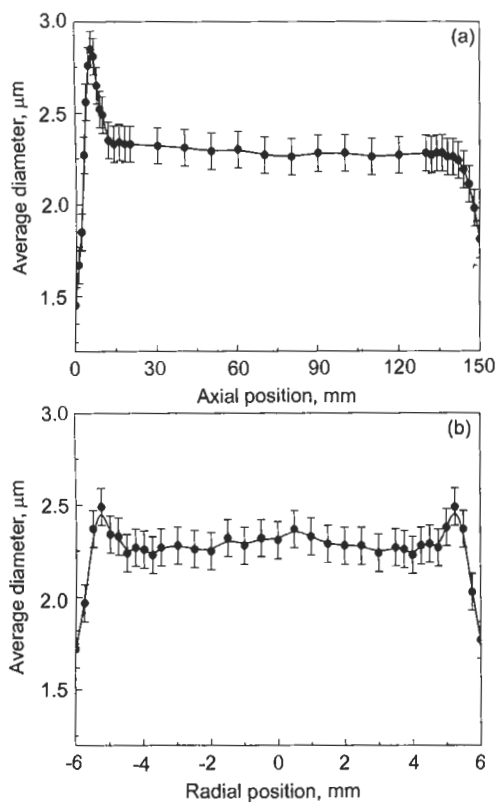


图 9 $v=8$ mm/s 时 Al-6%Bi 合金凝固试样轴向和径向不同位置处富 Bi 粒子的平均直径

Fig.9 Average diameters of Bi-rich particles along the axial (a) and radial (b) directions of solidified sample of Al-6%Bi alloy at $v=8$ mm/s

较大的温度梯度, 弥散相液滴产生向上的空间运动, 从而导致液滴间发生碰撞凝并的结果. 从试样径向来看, 中心部分 Bi 粒子尺寸偏大. 这是试样在冷却过程中, 由径向温度梯度引起的 Marangoni 迁移导致碰撞凝并的原故. 在试样的顶端和底端以及外侧, 富 Bi 粒子的尺寸明显较小, 这一结果与 Zhao 等人^[21] 的数值计算结果吻合较

好. 在试样的底端和外侧, 温度梯度的作用导致弥散相液滴产生 Marangoni 迁移, 从而使这些区域形成了贫 Bi 相区域. 该区域基体中的 Bi 原子, 一方面通过基体溶质扩散迁移到化学位较低的区域, 另一方面由富 Bi 液滴扩散长大而被消耗掉. 由于冷却速度较大, 贫 Bi 区域基体中的 Bi 原子来不及扩散迁移, 因此, 冷却过程中试样的底端和外侧溶质的过饱和度再次增大, 出现重复形核的现象^[22]. 在试样的顶端, 弥散相液滴以向下的 Stokes 运动为主, 顶端亦形成贫 Bi 相区域, 从而亦出现重复形核现象. 因此, 当试样凝固后, 其底端和顶端以及外侧处的富 Bi 粒子尺寸较其它位置处要明显小些.

3 结论

(1) 通过快速连续凝固可以制备弥散相均质分布的难混溶合金. 沿试样轴向和径向方向, 粒子平均直径变化较小, 在试样表层处粒子尺寸相对较小.

(2) 随着 Al-Bi 合金中富 Bi 含量的增加, 凝固组织中 Bi 粒子的尺寸增大, 凝固过程中易形成近似规则排列的串状组织. 偏晶点成分合金凝固过程中, 形成的是弥散分布的组织而不是纤维状组织.

(3) 提高凝固速率、增大凝固界面推进速度, 能够细化弥散相粒子和减小少量相的偏析程度.

参考文献

- [1] Guo J J, Cui H B, Su Y Q, Bi W S, Jia J, Fu H Z. *Spec Cast Nonfer Alloys*, 2004; (1): 1
(郭景杰, 崔红保, 苏彦庆, 毕维生, 贾均, 傅恒志. 特种铸造及有色合金, 2004; (1): 1)
- [2] Zheng H X, Xie H, Chen Z L, Yang G C, Guo X F. *Chin J Rare Met*, 2002; 26(1): 15
(郑红星, 谢辉, 陈倬麟, 杨根仓, 郭学锋. 稀有金属, 2002; 26(1): 15)
- [3] Zhu D Y, Yang X H, Han X J, Wei B B. *The Chin J Nonfer Met*, 2003; 13: 328
(朱定一, 杨晓华, 韩秀君, 魏炳波. 中国有色金属学报, 2003; 13: 328)
- [4] Rudrakshi G B, Srivastava V C, Pathak J P, Ojha S N. *Mater Sci Eng*, 2004; A383: 30
- [5] Yang S, Liu W J. *J Mater Sci*, 2001; 36: 5351
- [6] Zhang H W, Xian A P. *Acta Metall Sin*, 1999; 35: 1187
(张宏闻, 洗爱平. 金属学报, 1999; 35: 1187)
- [7] Guo J J, Liu Y, Su Y Q, Jia J, Ding H S, Zhao J Z. *Mater Sci Technol*, 2002; 18: 71286
- [8] Alkemper J, Ratke L. *Z Metallkd*, 1994; 85: 365
- [9] Wu M H, Ludwig A, Ratke L. *Modell Simul Mater Sci Eng*, 2003; 11: 755
- [10] Zhao J Z, Ratke L. *Scr Mater*, 2004; 50:543
- [11] Ratke L, Diefenbach S. *Mater Sci Eng*, 1995; R15: 263

- [12] Jia J, Zhao J Z, Guo J J, Liu Y. *Immiscible Alloy and Preparation Technology*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2002: 1
(贾 均, 赵九洲, 郭景杰, 刘 源. 难混溶合金及其制备技术. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2002: 1)
- [13] He J, Zhao J Z. *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 407
(何 杰, 赵九洲. 金属学报, 2005; 41: 407)
- [14] He J, Zhao J Z. *Mater Sci Technol*, 2005; 21: 759
- [15] He J, Zhao J Z. *Mater Sci Eng*, 2005; A404: 85
- [16] He J, Zhao J Z, Wang X F, Gao L L. *Metall Mater Frans*, 2005; 36A: 2449
- [17] Zhao J Z, He J, Hu Z Q, Laoke L. *Z Metallkd*, 1998; 89: 241
- [18] Kamio A, Kumai S, Tezuka H. *Mater Sci Eng*, 1991; A146: 105
- [19] Derby B, Favier J J. *Acta Metall*, 1983; 31: 1123
- [20] Ratke L, Korekt G, Drees S. *ESA Symposium Proceedings on Space Station Utilisation*, 1996: 385
- [21] Zhao J Z, Ratke L. *Z Metallkd*, 1998; 89: 241
- [22] Zhao J Z, Ratke L. *Scr Mater*, 1998; 39:181