

0347-350

# 第三组元对 Al-Bi 偏晶合金凝固组织的影响\*

张宏闻 洗爱平

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

**摘要** 采用控制铸造技术制备了减摩擦轴瓦材料 Al-Bi 偏晶合金, 并通过添加第三组元的方法, 研究了 Si, Sn 和 Pb 对 Al-Bi 合金凝固组织的影响. 合金加热至 1000 °C 后采用控制铸造技术制得均匀铸锭. 金相分析结果显示, 第三组元 Pb, Sn 对偏晶合金中 Bi 粒子的尺寸及形貌有很大的影响.

**关键词** 偏晶合金, 铸造, Al, Bi, 轴瓦材料

中图分类号 TG146.2, U465.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2000)04-0347-04

凝固组织

铝铋合金

## EFFECT OF THE THIRD ELEMENT ON THE STRUCTURE OF CASTING Al-Bi IMMISCIBLE ALLOYS

ZHANG Hongwen, XIAN Aiping

Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: XIAN Aiping, professor, Tel: (024)23843531-55522, Fax: (024)23891320,

E-mail: ap.xian@imr.ac.cn

Manuscript received 1999-08-27, in revised form 2000-01-20

TG292  
TG146.2

**ABSTRACT** Al-Bi immiscible alloy is an antifriction bearing alloy being studied. Using control-casting technique, Al-Bi alloys adding the third elements have been produced. The effects of adding the third elements, Si, Sn and Pb on solidification structure of Al-Bi alloy have been studied. Melting at 1000 °C, alloy ingots with uniformity were produced by control-casting technique. Analysis of structure shows that the addition of third elements has strong effects on the size and appearance of Bi particles.

**KEY WORDS** immiscible alloy, cast, Al, Bi, bearing material

Al-Bi 合金<sup>[1]</sup>与 Al-Pb<sup>[2]</sup>类似, 是一种典型的偏晶合金. 由于 Al 中 Pb, Bi 等软相的存在, 以及其与钢之间的化学不相溶性, 这种轴瓦材料能够在很大程度上降低其与钢轴间的摩擦系数<sup>[3,4]</sup>, 同时亦具有作为轴瓦材料的其它几种优越的综合性能指标<sup>[5,6]</sup>, 故为汽车工业中一种理想的轴瓦材料. 然而与 Al-Pb 合金一样, Al-Bi 合金的二元相图中存在一个液相不互溶区<sup>[1]</sup>, 高温单相熔体进入该区时由于两液相不相溶, 以及 Al 和 Bi 二者间密度相差较大, 在重力作用下密度较大的 Bi 滴将下沉, 从而引发冷却时液相迅速分离<sup>[7]</sup>, 使密度较大的 Bi 相沉淀于铸锭的底部, 所以常规铸造技术难以制备这种偏晶合金.

随着空间材料科学的发展, 人们发现: 在微重力条件下, 重力作用所掩盖的 Marangoni 对流效应与熔体中的

界面张力梯度有关. 而后者直接取决于熔体中存在的温度梯度<sup>[8]</sup>. 因此, 只要有足够大的温度梯度使 Marangoni 力大于或等于重力作用, 在原理上可用于抑制重力偏析, 制备出均匀的偏晶合金. 在此基础上发展起来的控制铸造技术已提供了具体的途径<sup>[9]</sup>. 此外, 添加第三组元改变合金的凝固组织也是一种有效的方法<sup>[10]</sup>, 本文对此进行了初步探索.

### 1 实验方法

实验材料为工业纯的 Al, Bi, Pb, Sn 和 Si. 合金的名义成分见表 1. 样品重约 30 g, 所有材料均用天平(精

表 1 实验样品的名义成分

Table 1 Nominal composition of the samples

Sample No.	(mass fraction, %)				
	Al	Bi	Si	Sn	Pb
1	89.2	10.8			
2	85.1	9.7	5.2		
3	86.6	10.4		3.0	
4	90.6	4.2			5.2

\* 国家自然科学基金资助项目 59571043

收到初稿日期: 1999-08-27, 收到修改稿日期: 2000-01-20

作者简介: 张宏闻, 男, 1975 年生, 博士生

确度为 0.1 g) 称重. 实验中使用箱式马弗炉, 加热元件为 SiC 棒. 炉温升至 1000 °C 后将 Al 块置于石墨坩埚中熔化, 待其完全熔化后, 再添加合金元素 Bi 及第三组元元素, 以避免过度氧化. 熔态合金在该温度下保温约 10 min, 以使液态合金均匀, 然后进行浇铸. 铸锭尺寸为直径 20 mm 的圆棒. 浇铸采用控制铸造的专利技术进行<sup>[9]</sup>, 其主要原理是利用表面张力梯度引起的 Marangoni 效应来平衡由重力引起的 Stocks 沉淀运动. 在浇铸过程中对浇铸速度、熔体预冷却和铸模冷却进行控制. 这一过程的技术原理及实验细节详见文献 [9,11].

实验中第三组元的选择依据是根据二元相图中第三组元与 Al 及 Bi 元素的作用而定. 对于元素 Si, 由于 Al-Si<sup>[12]</sup> 合金属于共晶系, 液态下可完全互溶, 而 Si-Bi<sup>[13]</sup> 则属偏晶系. 二者不互溶. 第三组元 Si 与基体 Al 的亲合力远大于与 Bi 的亲合力. 另类添加元素为 Sn 和 Pb.

Al-Sn<sup>[14]</sup> 和 Al-Pb<sup>[2]</sup> 均为偏晶合金, 而 Bi-Sn<sup>[15]</sup> 和 Bi-Pb<sup>[16]</sup> 则属于共晶系. 这一系统中, 第三组元 Sn 和 Pb 与基体 Al 的亲合力小, 但是与合金元素 Bi 的亲合力较大.

沿铸锭纵向进行切割, 机械磨平并抛光后, 观察低倍铸态组织. 然后在扫描电镜上对微观结构进行高倍观察. 同时用电子探针测定样品中各组元的成分分布.

## 2 实验结果与讨论

图 1 为 Al-Bi 合金铸锭纵向截面的顶部, 中部和底部的低倍像. 显示采用目前的技术可以制得 Bi 粒子基本分布均匀的铸锭. 图 2a, b, c 为一组添加第三组元的凝固组织扫描电镜的背散射电子像.

图 3 为 Al-Sn-Bi 合金中 Bi-Sn 共晶粒子的 SEM 背反射电子像.

表 2 为一组电子探针的相成分分析结果.

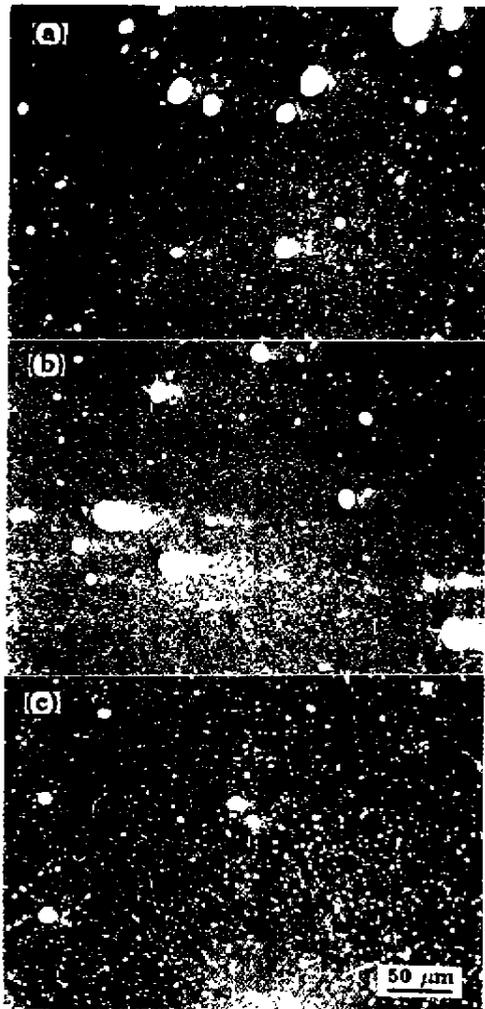


图 1 Al-Bi 铸锭纵向切片的上、中、下部分的金相组织

Fig.1 Longitudinal structures of the upper (a), middle (b) and bottom (c) sections of diameter 20 mm Al-Bi ingot

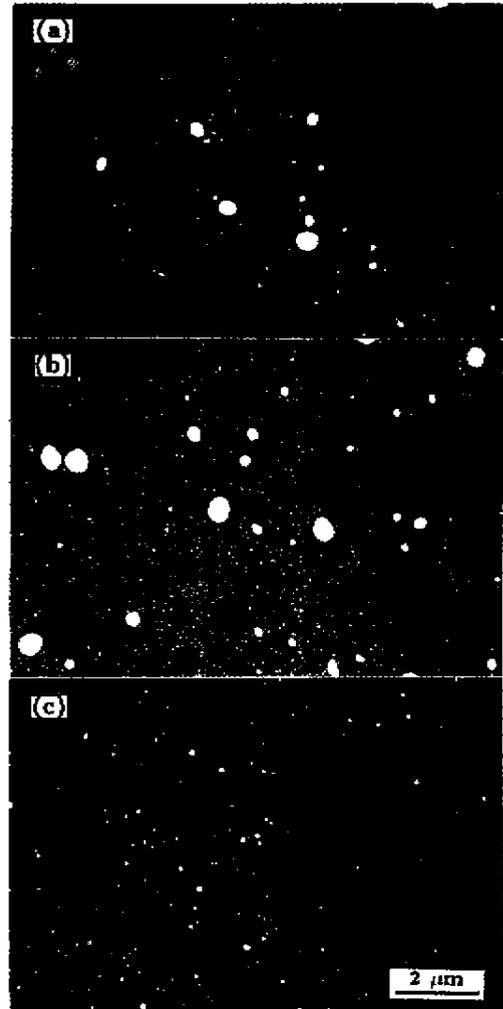


图 2 直径为 20 mm 的 Al-Bi-Si, Al-Bi-Pb 和 Al-Bi-Sn 合金铸锭组织

Fig.2 The ingot structures of Al-Bi-Si (a), Al-Bi-Pb (b) and Al-Bi-Sn (c) alloys with 20 mm diameter

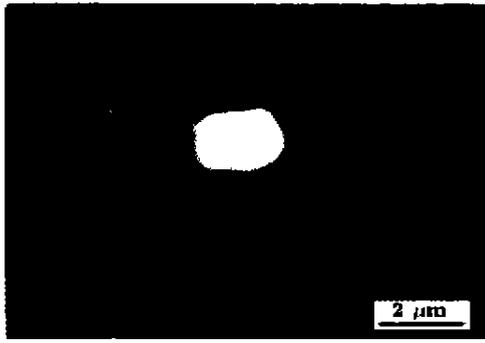


图3 Al-Sn-Bi 铸锭中 Bi-Sn 粒子的凝固组织  
Fig.3 Structure of Bi-Sn drop in Al-Sn-Bi ingot

纵截面金相分析表明, 样品中均存在着粒径相差明显的大小两种尺寸的粒子。对 Al-10.8%(质量分数)Bi 合金, Bi 粒子为球状, 大粒子半径在 25—125  $\mu\text{m}$  之间。加入一定量的 Si 后, 大多数 Bi 相仍呈球状, 粒径分布在 10—40  $\mu\text{m}$  之间; 少量 Bi 相呈无规则状。Si 组元只存在于 Al 基体中, 这与相图中的特点一致。当在 Al-Bi 合金中加入一定量的 Sn 后, Bi 相粒子仍呈球状, 粒子中存在 Bi-Sn 共晶组织, 颗粒中的亮区为富 Bi 相, 暗区为富 Sn 区, 其粒径约在 5—30  $\mu\text{m}$  之间。成分分析表明, Sn 组元几乎只存在于 Bi 相中, 在基体中含量非常少。从相图上看, Sn 与 Al 和 Bi 在液态下均完全互溶, 但凝固组织中, 基体中 Sn 的含量极低说明在其凝固过程中, Sn 在 Bi 及 Al 中的分配比有明显差异。当用一部分 Pb 去替代 Bi 时, 尽管 Pb 与 Al 的不混溶区更宽, Pb 与 Al 的密度差更大, 但合金样品中 Pb 和 Bi 的分布仍比较均匀, 而且粒子半径比 Al-Bi, Al-Si-Bi 和 Al-Sn-Bi 合金中的 Bi 粒子半径小很多。同时, Pb 组元基本只存在于 Bi 相中, 从成分分析来看, 形成的是 Bi 含量在 27.7%—40.2% 的  $\epsilon$  相。

不同组元的添加, 使其凝固组织不同, 这主要是由于

各种合金的凝固过程不同。

首先, 尺寸不同的两类粒子是在不同凝固阶段形成的。大粒子是熔体冷却时从熔体偏聚出的 Bi 相液滴长大后形成的。在其生长过程中, 液滴受到多种生长机制的共同作用, 如 Stokes 运动、Marangoni 对流、Ostwald 熟化及液滴碰撞生长等<sup>17-19</sup>。而小粒子则是在基体冷却过程中从基体中析出的二次相。

其次, 不同合金系的凝固过程也并不相同。过热的 Al-Bi-Sn 合金熔体在冷却过程中首先析出过饱和 Bi 相液滴, 同时由于 Bi 中可以溶解 Sn, 因此过热熔体中的 Sn 也将逐渐溶入 Bi 液滴中。随着温度的进一步降低, Al 基体开始凝固, Bi 和 Sn 从基体中析出而形成 BiSn 共熔体, 由于凝固点非常低(共晶温度为 139  $^{\circ}\text{C}$ ), 所以, 在 Al 基体凝固后, 共熔体内部成分仍在变化, 形成了富 Bi 区和富 Sn 区。又由于 Sn 与 Al 的亲合力相对较大, 在化学润湿的作用下, Sn 偏析在第二相粒子与基体的界面处。由于 Sn 与 Al 及 Bi 的作用使直径为 20 mm 的 Al-Bi-Sn 铸锭中的第二相粒子的平均粒径小于直径 20 mm 的 Al-Bi 铸锭中的粒子的粒径。

对于 Al-Bi-Si 合金, 由于 Si 与 Al 的亲合力远大于 Si 与 Bi 的亲合力, 故在过热单相熔体冷却进入液态不互溶区时, 偏聚的液滴基本为纯 Bi 相。当温度进一步降低时, 首先凝固的是 Al-Si 相, 这与测定的基体成分一致。凝固中 Al-Si 形成空间网格, Bi 相填充在网格中<sup>[20]</sup>。同时也导致二次 Bi 相被迫在网格的空隙处析出。另外, Al-Bi-Si 合金中的第二相粒子相对大些, 这可能与 Al-Si 共晶的凝固点(577  $^{\circ}\text{C}$ ) 较纯 Al 的凝固点(660  $^{\circ}\text{C}$ ) 低, 在加热温度相同的条件下合金过热度较大有关系。后者可使第二相 Bi 有更长的时间生长, 并导致 Bi 粒子粒径的增大。

Al-Pb-Bi 合金中, Pb 的引入并未产生大的偏析聚集, 这一现象暗示添加适量成分的 Bi 有助于 Al-Pb 合金的制备。与 Al-Pb 合金的铸造过程不同, 在 Al-Pb-Bi

表 2 凝固组织的电子探针成分分析结果

Table 2 The composition of the solidification microstructure measured by EPXA

	(mass fraction, %)								
	Al-Bi		Al-Si-Bi		Al-Sn-Bi			Al-Pb-Bi	
	Matrix	Bi drop	matrix	Bi drop	Matrix	Bi drop		Matrix	Bi drop
					Light	Dark			
Al	95.63	1.23	7.76	1.89	97.91	8.62	16.52	97.55	2.35
Bi	4.37	98.77	0.02 <sup>1)</sup>	98.11	0.48 <sup>1)</sup>	68.46	10.19	0.64 <sup>1)</sup>	27.70
Si			2.21	-					
Sn						22.92	73.29		
Pb								0.34 <sup>1)</sup>	69.85

1) reference data

中, Bi 和 Pb 的含量(质量分数)在此样品中均降至 5% 左右, 而 Bi 和 Pb 的共存并未产生加和效应, 反而起到了细化第二相的作用. 同时, 粒子中主要成分是 Bi 与 Pb, 这表明在熔体的凝固过程中发生了 Bi 与 Pb 的共同析出.

添加第三组元可对 Al-Bi 偏晶合金组织中的第二相产生细化作用, 分析如下: 首先, 是由于第三组元与 Al 或 Bi 的作用导致系统的自由能降低. 三元体系的过剩自由能表达式<sup>[5]</sup>为

$$G^E = x_A x_B \Omega_{AB} + x_B x_C \Omega_{BC} + x_C x_A \Omega_{CA} \quad (1)$$

式中,  $\Omega_{AB} = N_0 Z \omega_{AB}$ . 其中,  $N_0$  为阿氏常数;  $Z$  为配位数;  $\omega_{AB}$  为 A, B 原子相互作用系数,  $\omega_{AB} = u_{AB} - (1/2)(u_{AA} + u_{BB})$ ,  $u_{AB}$ ,  $u_{AA}$  和  $u_{BB}$  分别为 AB, AA 和 BB 原子间的亲合能;  $\Omega_{BC}$  和  $\Omega_{AC}$  依此类推. 当第三组元与基体合金或第二组元的原子相互作用系数  $\omega_{AC}$ ,  $\omega_{BC}$  为负值(即  $u_{AC} < (1/2)(u_{AA} + u_{CC})$  和  $u_{BC} < (1/2)(u_{BB} + u_{CC})$ ) 时,  $\Omega_{BC}$  和  $\Omega_{AC}$  均为负值. 由式(1)可知体系自由能下降. 由于自由能的变化对偏晶合金系的不互溶区的形状将产生一定影响, 因而可能导致合金相图双结点线温度的降低, 后者将抑制第二相液滴的生长, 第二相组织被细化.

其次, 第三组元的加入可导致界面性质的改变, 也会对组织形貌产生影响, 从而细化了第二相组织. 例如, 第三组元的加入可改变界面的润湿性, 使 Al-Bi 相互作用能改变, 导致其亲合力增强, 抑制了 Bi 的偏析, 细化了组织. 目前, 尚少见添加第三组元以细化偏晶合金第二相组织的报道, 因此对此现象的详细解释尚需进一步研究.

### 3 结论

(1) 加入第三组元 Si, Sn 和 Pb, 对 Al-Bi 合金中富 Bi 相粒子的形态及半径大小均有不同的影响, 且不同程度降低了 Bi 相粒子的半径. 其中, Pb 最有效, Sn 次之, Si 则影响较小.

(2) 合金中 Si, Sn 和 Pb 组元在凝固组织中存在的形式各不相同. 其中, Si 主要存在于基体中, 而 Sn 和 Pb 主要存在于 Bi 相中.

### 参考文献

[1] McAlister A J. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1984; 5: 247

- [2] McAlister A J. *Bull Alloy Phase Diagrams*, 1984; 5: 69
- [3] Ashok S T, Rajan T V. *Wear*, 1996; 197: 105
- [4] Tiwari S N, Pathak J P, Malhotra S L. *Alum Bear Alloys*, 1985; 11: 139
- [5] Ratke L, Diefenbach S. *Mater Sci Eng*, 1995; R15: 338
- [6] *Automotive Engineering*, 1981; 97(12): 21
- [7] Predel B, Ratke L, Fredriksson H. In: Walter H U ed., *Fluid Science and Materials Science in Space*. Berlin: Springer, 1978: 517
- [8] Young N O, Goldstein J S, Block M J. *J Fluid Mech*, 1959; 6: 350
- [9] Xian A P, Zhang X M, Li Z Y, Liu Q Q, Chen J Z, Li Y Y. *Appl Chm Pat*, ZL 94112581.5, 2000 (洗爱平, 张修睦, 李忠玉, 刘清泉, 陈继志, 李依依. 中国专利, ZL 94112581.5, 2000)
- [10] Cahn J W, Hilliard J E. *J Chem Phys*, 1958; 28: 258
- [11] Xian A P, Zhang X M, Li Z Y, Liu Q Q, Chen J Z, Li Y Y. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 113 (洗爱平, 张修睦, 李忠玉, 刘清泉, 陈继志, 李依依. 金属学报, 1996; 32: 113)
- [12] Murray J L, McAlister A J. In: Massalski T B ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. I, 2nd Edition, ASM International, 1996: 211
- [13] Olesinski R W, Abbaschian G J. In: Massalski T B ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. I, 2nd Edition, ASM International, 1996: 792
- [14] McAlister A J, Kahan D J. In: Massalski T B ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. I, 2nd Edition, ASM International, 1996: 215
- [15] Massalski T B ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. I, 2nd Edition, ASM International, 1996: 794
- [16] Massalski T B ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. I, 2nd Edition, ASM International, 1996: 772
- [17] Kneissl A, Fischmeister H. *Particle Coarsening in Immiscible Alloys Under Microgravity*. 5th European Symposium on Material Sciences Under Microgravity, ESA SP-222, 1984: 63
- [18] Otto G. *Stability of Metallic Dispersions*. 5th European Symposium on Material Sciences Under Microgravity, ESA SP-222, 1984: 379
- [19] Ahlborn H, Lohberg K. *Influence Affecting Separation in Monotectic Alloys Under Microgravity* 5th European Symposium on Material Sciences Under Microgravity, ESA SP-222, 1984: 55
- [20] Prinz B, Romero A R. In: Ratke L ed., *Immiscible Liquid Metals and Organic*, Oberursel: DGM-Informationsgesellschaft, 1993: 281