

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^[1]与 Al-Pb^[2]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^[3,4], 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^[5,6], 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^[1], 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^[7], 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^[8]. 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^[9]. 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^[10], 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^[9], 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^[12] 合金属于共晶系, 液态下可完全互溶, 而 Si-Bi^[13] 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^[14] 和 Al-Pb^[2] 均为偏晶合金, 而 Bi-Sn^[15] 和 Bi-Pb^[16] 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.

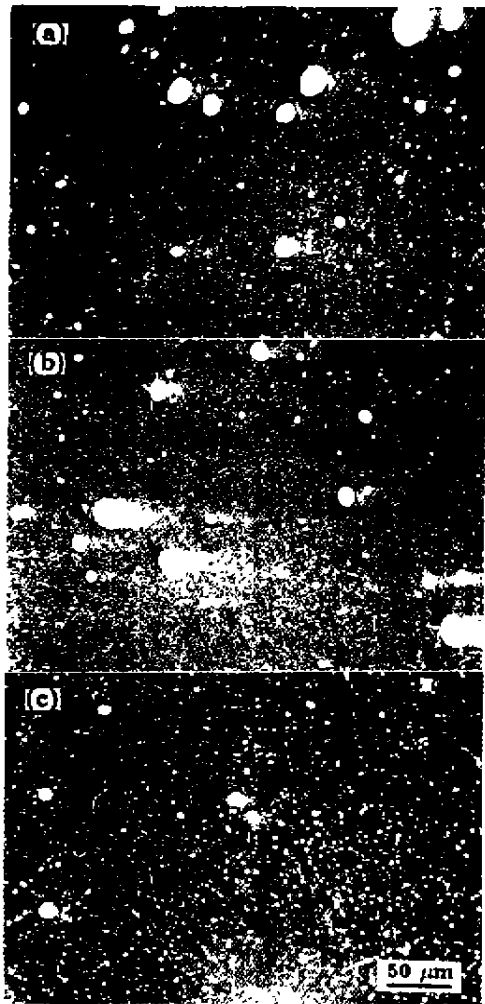


图 1 Al-Bi 铸锭纵向切片的上、中、下部分的金相组织

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

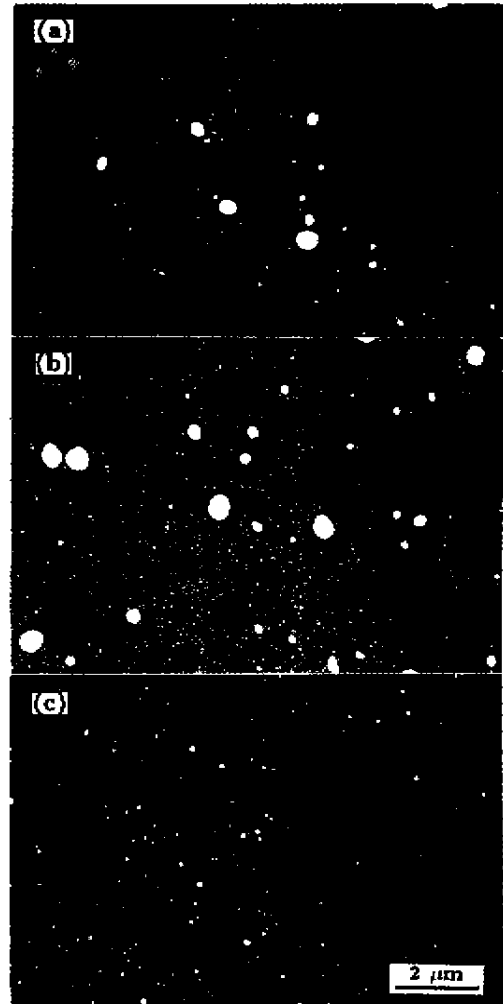


图 2 直径为 20 mm 的 Al-Bi-Si, Al-Bi-Pb 和 Al-Bi-Sn 合金铸锭组织

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

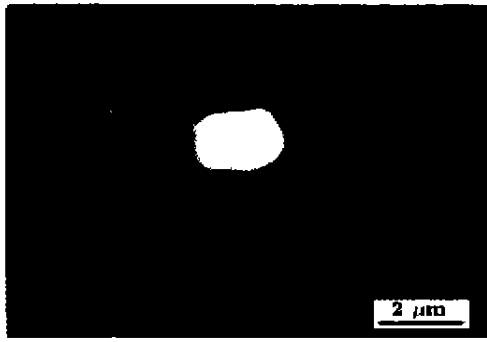


图 3 Al-Sn-Bi 铸锭中 Bi-Sn 粒子的凝固组织
Fig.3 Structure of Bi-Sn drop in Al-Sn-Bi ingot

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 μm 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 μm 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 μm 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 ϵ 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¹⁷⁻¹⁹。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^[20]。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 ¹⁾	98.11	0.48 ¹⁾	68.46	10.19	0.64 ¹⁾	27.70
Si			2.21	-					
Sn						22.92	73.29		
Pb								0.34 ¹⁾	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^[5]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; ω_{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; Ω_{BC} 和 Ω_{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 ω_{AC} , ω_{BC} 为负值(即 $u_{AC} < (1/2)(u_{AA} + u_{CC})$ 和 $u_{BC} < (1/2)(u_{BB} + u_{CC})$) 时, Ω_{BC} 和 Ω_{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