

- 高性能铸造铝合金及其应用 High-performance Cast Aluminium Alloys and Their Application ●
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2024.4073

添加第三组元调控 Al-Bi 偏晶合金 凝固组织研究进展

杨翠翠¹, 范玉虎², 王 帅³, 余申卫², 贡诗睿¹, 岳锦岩¹, 何一诺¹, 吕思雨¹,
张国宇¹, 刘志伟¹, 董其娟⁴, 魏作山⁴

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049; 2. 中国船舶集团有限公司第十二研究所, 陕西 兴平 713102; 3. 长安望江工业集团有限责任公司, 重庆 401120; 4. 山东省先进铝基材料与技术重点实验室滨州魏桥国科高等技术研究院, 山东 滨州 256606)

摘 要: Al-Bi 偏晶合金熔体冷却过程中由均一的液相经液-液相转变为两互不混溶的液相, 在常规重力铸造条件下极易形成宏观偏析严重的凝固组织, 极大限制其工业应用, 因此有必要对 Al-Bi 偏晶合金凝固组织进行有效调控(细化和均匀化)。近年来, 研究者对如何改善 Al-Bi 等偏晶合金偏析组织开展了大量研究, 如快速凝固、施加外场和添加第三组元等, 其中添加第三组元最有可能实现其低成本/规模化制备。基于此, 本文主要综述了 Al-Bi 偏晶合金添加第三组元(合金元素、Al-(Ti)-(B)体系、陶瓷颗粒)的相关研究进展, 其中添加含陶瓷颗粒的第三组元能够有效细化和均匀化富 Bi 相, 获得弥散型 Al-Bi 基偏晶合金, 该研究对于实现其大规模工业应用具有重大意义。

关键词: Al-Bi 偏晶合金; 液-液相分离; 第三组元; 凝固组织调控; 组织细化; 组织均匀化

中图分类号: TG146; TG2

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2024)05-0403-08

Research Progress on Controlling the Solidification Microstructure of Al-Bi Monotectic Alloy by Adding Third Elements

YANG Cuicui¹, FAN Yuhu², WANG Shuai³, YU Shenwei², GONG Shirui¹, YUE Jinyan¹, HE Yinuo¹,
LYU Siyu¹, ZHANG Guoyu¹, LIU Zhiwei¹, DONG Qijuan⁴, WEI Zuoshan⁴

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. CSSC No.12 Research Institute, Xingping 713102, China; 3. ChanganWangjiang Industry Group Co., Ltd., Chongqing 401120, China; 4. Binzhou Institute of Technology, Shandong Key Laboratory of Advanced Aluminium Materials and Technology, Binzhou 256606, China)

Abstract: During the cooling process of an Al-Bi monotectic alloy melt, the homogeneous liquid phase transforms into two immiscible liquid phases. Under conventional gravity casting conditions, a solidification microstructure with severe macroscopic segregation easily forms in Al-Bi monotectic alloys, which limits their industrial application. Therefore, it is necessary to effectively control the solidification microstructure (refinement and homogenization) of Al-Bi monotectic alloys. In recent years, researchers have conducted extensive studies on how to improve or avoid the segregation microstructure of Al-Bi and other monotectic alloys, such as rapid solidification, the application of external fields and the addition of third elements. Among them, the addition of third elements is most likely to achieve low-cost and scalable preparation of Al-Bi based monotectic alloys with fine and uniform microstructures. In this regard, this paper mainly

收稿日期: 2024-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(52174372, 51974224); 咸阳市秦创原科技创新专项(L2022-QCYZX-GY-008); 教育部产学研协同育人项目(220406429275922)

作者简介: 杨翠翠, 1992 年生, 博士研究生. 研究方向为铝合金及其凝固. Email: yang1992gyjz@163.com

通讯作者: 刘志伟, 1981 年生, 博士, 教授. 研究方向为铝、镁合金及其复合材料, 金属凝固/铸造, 核能屏蔽材料.
Email: liuzhiwei@xjtu.edu.cn

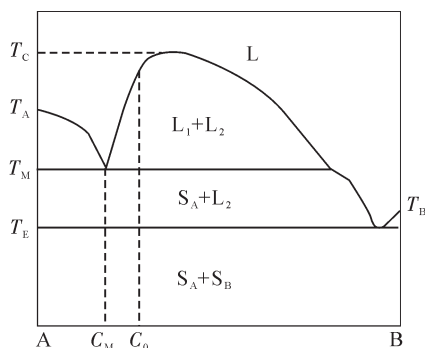
引用格式: 杨翠翠, 范玉虎, 王帅, 余申卫, 贡诗睿, 岳锦岩, 何一诺, 吕思雨, 张国宇, 刘志伟, 董其娟, 魏作山. 添加第三组元调控 Al-Bi 偏晶合金凝固组织研究进展[J]. 铸造技术, 2024, 45(5): 403-410.

YANG C C, FAN Y H, WANG S, YU S W, GONG S R, YUE J Y, HE Y N, LYU S Y, ZHANG G Y, LIU Z W, DONG Q J, WEI Z S.
Research progress on controlling the solidification microstructure of Al-Bi monotectic alloy by adding third elements[J]. Foundry Technology, 2024, 45(5): 403-410.

reviews the research progress on the addition of third elements, such as alloying elements, Al-(Ti)-(B) systems and ceramic particles, to Al-Bi based monotectic alloys. It can be concluded that the third element containing ceramic particles can effectively refine and homogenize the Bi rich phase in the Al-Bi based alloy. This related research is highly important for achieving large-scale industrial applications of Al-Bi based monotectic alloys.

Key words: Al-Bi monotectic alloy; liquid liquid phase separation; third elements; controlling solidification microstructure; microstructural refinement; microstructural homogenization

偏晶合金(monotectic alloy)^[1-3]是指在合金熔体冷却凝固过程中发生偏晶反应($L_1 \rightarrow S_A + L_2$)的一类合金,因其在冷却过程中发生液-液相转变($L \rightarrow L_1 + L_2$),即由均一的液相 L 转变为两不混溶的液相 L_1 和 L_2 ,因此偏晶合金也被称为难混溶合金(immiscible alloy),如 Al-Pb、Al-Bi、Al-In、Cu-Pb、Ni-Ag 等,其典型相图示意图如图 1 所示。偏晶合金熔体冷却过程中首先发生液-液相转变,在常规重力铸造条件下易形成相偏析严重甚至两相分层的微观组织,从而导致其失去工业应用价值。研究表明,偏晶合金液-液相转变/相分离过程十分复杂,包括少量相液滴形核、长大、Ostwald 粗化、碰撞凝并、两液相空间分离以及基体熔体对流等,这些过程对偏晶合金的凝固组织演变起重要作用^[4-6]。



T_A, T_B -Melting temperature of pure element A and B. T_C -Critical temperature. T_M -Monotectic temperature. T_E -Eutectic temperature. C_M -Composition in the monotectic point. C_0 -Specific composition. L- Homogeneous liquid phase. L_1, L_2 -A-rich and B-rich liquid phases. S_A, S_B -A-rich and B-rich solid phases

图 1 二元 A-B 偏晶合金典型相图示意图^[1]
Fig.1 Typical phase diagram of binary A-B monotectic alloys^[1]

Al-Bi 合金是典型的偏晶合金,它是一种潜在的无铅环保型轴承合金,若凝固形成小尺寸富 Bi 相粒

子弥散分布的均匀组织,则赋予其以优异的润滑性能,能够替代传统的 Cu-Sn-Pb 轴承材料,其中弥散分布的低熔点富 Bi 相起到优异的自润滑作用,可降低材料摩擦系数,提高材料耐磨性^[7-8]。然而,Al-Bi 合金存在很宽的液-液不混溶区(图 2a),常规重力铸造条件下 Al-Bi 均一熔体冷却至液-液不混溶区后经历复杂的液-液相转变/相分离过程:富 Bi 相液滴形核、生长/粗化、碰撞凝并、空间分离等;Al、Bi 存在密度差($\rho_{Al} \approx 2.7 \text{ g/cm}^3, \rho_{Bi} \approx 9.78 \text{ g/cm}^3$),易发生 Stokes 沉降。以上因素导致 Al-Bi 合金极易形成富 Bi 相偏析严重甚至富 Al、富 Bi 两相分层的凝固组织,如图 2b 所示为 Al-20Bi(除特别说明外,均为质量分数)常规凝固组织照片,其中白色相为富 Bi 相,沉淀到坩埚底部^[9];黑色相为 α -Al 基体。由图 2a Al-Bi 二元相图可知,当 Bi 含量小于 T_C 对应的 Bi 浓度时,Al-Bi 合金液-液不混溶区随着 Bi 含量的增加而扩大,在相同冷速条件下,随着 Bi 含量的增加,Al-Bi 合金熔体经历液-液不混溶区的时间增加,液-液相转变/相分离过程加剧,因此,Al-Bi 合金中富 Bi 相粒子尺寸随着 Bi 含量的增加而增大^[10],同时可以推测 Bi 含量高的 Al-Bi 合金更易偏析。这极大限制了该类合金的工业开发与应用。因此,如何改善或避免液-液相转变/相分离导致的宏观偏析,制备富 Bi 相均匀分布在铝基体中的弥散型 Al-Bi 基偏晶合金,是材料科学与技术领域的研究热点之一。

学者们基于如何改善偏晶合金宏观偏析凝固组织开展了大量研究,如空间微重力^[12-13]和地面重力条件下的研究,后者包括快速^[14]/亚快速^[15-16]冷却凝固、施加外场作用(磁场^[15]、超声场^[17-18]、电场^[19])、添加第三组元^[2-3]等。其中,添加第三组元是最容易实现低成

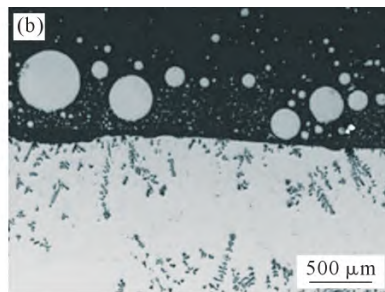
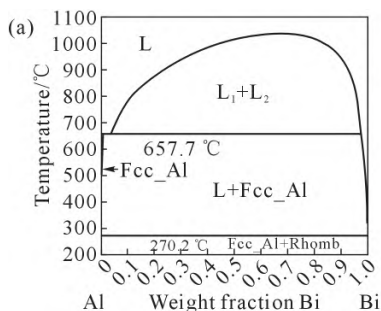


图 2 Al-Bi 偏晶合金:(a) Al-Bi 二元相图;(b) 常规凝固条件下 Al-20Bi 合金的 SEM 照片^[9,11]

Fig.2 Al-Bi monotectic alloy: (a) Al-Bi binary phase diagram; (b) SEM image of Al-20 wt. %Bi alloy under conventional solidification conditions^[9,11]

本/规模化制备弥散型偏晶合金的方法。在该研究领域,国内外众多学者做了大量研究,取得一系列重要成果。第三组元包括合金元素(如 Sn^[7,20-26]、Ce^[27-28]、Nd^[29]、La^[30]、Sm^[31]、W^[32])、Al-(Ti)-(B)体系(如 Al-5Ti-1B^[33-34]、Ti^[33-35]、B^[36])、陶瓷颗粒(如 Al₂O₃^[37]、ZrO₂^[33]、TiC_{0.7}N_{0.3}^[9,38-39]、TiC^[6,10,40-42]、TiB₂^[33,43-44])等。研究表明,第三组元的加入可以改善偏晶合金中少量相(如富 Bi 相)液滴的形核特性、长大特性以及空间运动特性,从而制备出具有细小弥散型凝固组织的偏晶合金,有利于实现工业应用价值。

本文从 Al-Bi 偏晶合金液-液相转变/相分离行为出发,主要阐述不同第三组元作用下 Al-Bi 基偏晶合金的凝固组织演变及其作用机理,为推动其实现低成本/规模化制备和工业应用提供参考。

1 添加第三组元调控 Al-Bi 基偏晶合金凝固组织

材料的性能取决于其凝固组织,而材料的凝固组织取决于其凝固过程(由材料成分和铸造工艺决定)。由 Al-Bi 偏晶合金不混溶区的液-液相转变特点可知,富 Bi 相液滴形核/长大/空间运动特性是影响其最终凝固组织的关键因素。提高富 Bi 相液滴形核率、抑制富 Bi 相液滴长大、降低其空间迁移率是减小/消除富 Bi 相宏观偏析、获得均匀弥散型 Al-Bi 合金的有效途径。

添加不同的第三组元(材料成分)可通过影响富 Bi 相液滴的形核、长大、空间运动等液-液相转变/相分离过程,起到调控 Al-Bi 基偏晶合金凝固组织的作用。下面将根据所添加第三组元的种类,分别从合金元素、Al-(Ti)-(B)体系以及陶瓷颗粒 3 个方面来介绍 Al-Bi 基偏晶合金凝固组织的调控方法及其作用机理。

1.1 合金元素

在 Al-Bi 二元偏晶合金基础上,学者们主要研究了添加微量合金元素或常量合金元素对凝固行为和组织的影响规律。Kaban 等^[7,20]、Yang 等^[23]、赵九洲研究团队^[24-26]分别研究了 Sn、Si、Cu 等元素添加对 Al-Bi 合金液-液相转变过程、富 Bi 相尺寸/分布、合金力学性能的影响。研究发现,Sn 元素倾向于吸附在 Al-Bi 合金熔体的液-液界面上,导致 Al-Bi 合金液-液相分离温度降低、液-液不混溶区(宽度和高度)缩小,有助于液-液界面张力降低,从而提高富 Bi 相液滴形核率(细化富 Bi 相粒子),降低其迁移率,促进合金形成弥散型凝固组织。Cu、Si 元素与 Sn 的作用相反,Cu、Si 均倾向于熔于富 Al 液相中,导致液-

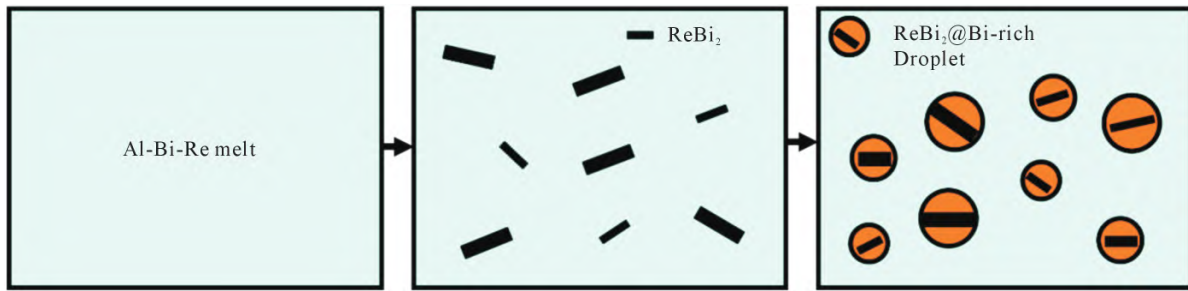
液相分离温度显著增大,液-液不混溶区也显著扩大,从而导致 Al-Bi-Cu (Si) 体系中富 Al-富 Bi 液相间界面张力增加,造成合金偏析加重;但 Si(共晶 Si 强化)、Cu(Al₂Cu 强化)可强化 Al 基体进而提升合金力学性能。在 Al-Bi-Sn 合金基础上,进一步地,Jia 等^[21]研究了成分变化(Al_{100-x}(Bi₄₅Sn₅₅)_x, $x=5\sim35$)对 Al-Bi-Sn 三元合金凝固行为和组织的影响。Jie 等^[22]以三元难混溶 Al₇₀Bi₁₀Sn₂₀ 合金为研究对象,研究常规凝固条件下冷却速率对其组织的影响。结果表明,冷却速率对 Al₇₀Bi₁₀Sn₂₀ 合金中少量相的形貌和分布有显著影响;冷速越大,宏观偏析越小。Reyes 等^[45]研究了添加 3%Cu 对 Al-3.2Bi 拉伸力学性能和耐磨性能的影响,发现 Cu 可以显著提高 Al-Bi 合金的强度同时保持一定的塑性,另外 Cu 也可显著提高 Al-Bi 合金的耐磨性能。因此,可以通过优化合金成分及凝固参数,达到调控 Al-Bi 基偏晶合金凝固组织,进而获得均匀弥散型组织、提高性能的目的。需要特别指出的是,赵九洲研究团队^[24-25]近期基于合金热力学原理,建立了 A-B 偏晶合金体系冷却凝固过程中微合金元素 i 在液-液界面的偏析行为及其对液-液界面张力影响的热力学分析模型如下:

$$K_A < K_i < K_B \quad (1)$$

$$-L_{B-A} < (L_{A-i} - L_{B-i}) < L_{A-B} \quad (2)$$

式中, K_x 为分配系数,是元素 x (x 代表 A、B 或 i) 在富 B 熔体与在富 A 熔体中摩尔浓度的比值; L_{m-n} (m 和 n 代表 A、B 或 i ,且 $m \neq n$) 是 $m-n$ 合金熔液在富 m 一角的相互作用能参数。满足热力学条件(1)和(2)的合金元素 i 能够作为 A-B 偏晶合金有效的界面活性元素,从而降低 A-B 合金熔体的液-液界面张力,起到细化和均匀化凝固组织的作用。针对该热力学分析模型,赵九洲研究团队^[24-25]采用不同微合金元素(Sn、Ag、Cu、Si)对 Al-Bi 合金进行实验验证,结合 Kaban 等^[7,20]的实验结果,证明该热力学模型的准确性,该模型可作为偏晶合金成分设计的一种普适性准则。

此外,学者们研究了添加稀土元素对 Al-Bi 基偏晶合金凝固组织和性能的影响。研究者分别对 Al-20Bi 合金添加稀土元素 Ce (不同含量:0、1%、2%、4%)^[27-28]和 Nd(1%)^[29]、Al-25Bi- x La($x=0,1,2$ 和 4)偏晶合金体系^[30]进行了相关研究。研究发现添加稀土元素 Re(Ce、Nd、La)生成短棒状 ReBi₂ 相,可作为富 Bi 相液滴的异质形核核心,起到细化富 Bi 相、促进组织均匀化的作用;同时,ReBi₂ 相作为硬质相有利于提高合金力学性能。Al-Bi-Re 基偏晶合金的凝固过程演变示意图如图 3 所示。需要注意的是,过量

图3 Al-Bi-Re 偏晶合金的凝固过程演变示意图^[29]Fig.3 Diagram of the solidification evolution of the Al-Bi-Re monotectic alloy^[29]

的稀土元素 Re 会生成针状 ReBi_2 ，对性能不利；因此稀土元素的添加量需控制在合适的范围内。此外，Man 等^[31]研究了添加稀土元素 Sm 对 Al-Bi 合金组织和自润滑性能的改善。Sm 加入到 Al-Bi 合金中可以形成 BiSm 金属间化合物， BiSm 可润湿富 Bi 相，因此可作为富 Bi 相的异质形核核心，细化富 Bi 相；组织的改善有利于 Al-Bi 合金的硬度和自润滑性能提高（摩擦系数和磨损率降低）。

1.2 Al-(Ti)-(B)体系

众所周知，在铝合金中加入晶粒细化剂（变质剂）是一种常规且有效的细化组织、提高强韧性的方法。基于此，Kaban 等^[33]从 Al-Bi 和 Al-Pb 偏晶合金中少量相液滴形核特性出发，提出在偏晶合金基体中加入变质剂的方法，其思想是少量相液滴在变质剂粒子表面非均匀形核，其形核率大大提高，从而抑制其长大和凝并，达到组织细化和均匀化目的。

根据经典形核理论^[33]，偏晶合金中少量相液滴均匀形核率 I 可表示为：

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}}{kT}\right) \quad (3)$$

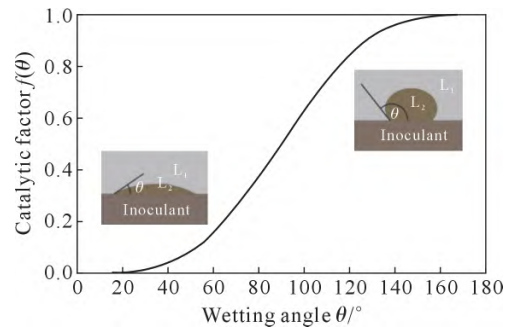
$$\Delta G_{\text{hom}} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma_{L_1 L_2}^3}{\Delta G_v^2} \quad (4)$$

式中， I_0 为指前因子； k 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度； ΔG_{hom} 为均匀形核的临界晶核形成功； ΔG_v 为形成 L_2 液滴时的单位体积吉布斯自由能变； $\sigma_{L_1 L_2}$ 为 L_1 和 L_2 两液相间的界面张力。非均匀形核中，变质剂为少量相液滴形核提供了有利的表面，使形核能垒降低。非均匀形核的临界晶核形成功表达式如下：

$$\Delta G_{\text{het}} = \Delta G_{\text{hom}} f(\theta) \quad (5)$$

$$f(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4 \quad (6)$$

式中， θ 为润湿角。如图 4，少量相液滴在变质剂上越润湿，润湿角越小，催化因子 $f(\theta)$ 越小，非均匀形核的能垒越小，细化/均匀化作用越强。Kaban 等^[33]将 Al-5Ti-B（添加量等效于 1%5Ti-1B）和 Al-10Ti（添加量等效于 1%Ti）变质剂加入到 $\text{Al}_{91}\text{Pb}_9$ 合金中，变质剂能够对富 Pb 液滴起到异质形核、细化尺寸的作用；

图4 A-B 偏晶合金中变质剂对少量相液滴异质形核的催化因子 $f(\theta)$ ^[33]Fig.4 The catalytic factor $f(\theta)$ for heterogeneous nucleation of minority phase droplets with inclusions (inoculant particles) in the A-B monotectic alloy^[33]

且 Al-10Ti 对富 Pb 粒子的细化效果优于 Al-5Ti-B。Wang 等^[34]采用同步 X 射线显微断层扫描技术观察添加了不同变质剂（1%Al-5Ti-B、Al-3B 或 Al-3Ti）Al-20Bi 合金的三维组织演变，结果表明，变质剂有利于 Al-20Bi 基体中富 Bi 粒子的细化和均匀分布。其中，添加 Al-3Ti 的合金中富 Bi 粒子分布更均匀，尺寸更细小。同时通过摩擦磨损试验验证微观组织与磨损行为之间的关系，结果显示，添加 Al-3Ti 的 Al-20Bi 合金的耐磨性优于添加 Al-3B 和 Al-5Ti-B 的 Al-20Bi 合金，Al-20Bi 合金耐磨性最差，这说明富 Bi 相粒子尺寸越细小，分布越均匀，合金的耐磨性越高。Zhu 等^[46]向 $\text{Al}_{92}\text{Bi}_8$ 合金中添加 16.7/31.4%Al-5Ti-B，研究富 Bi 相的均匀化和细化机理，作者认为 TiB_2 颗粒首先作为形核位点促进富 Bi 液滴形核，然后在富 Bi 液滴和铝熔液基体的界面上阻碍富 Bi 液滴的碰撞和凝聚，即阻碍富 Bi 液滴长大/粗化。满田因等^[35]研究了添加 4%Ti 元素对 Al-20Bi 难混溶合金组织和力学性能的影响。Ti 元素和 Al 原位生长针状 Al_3Ti ，针状 Al_3Ti 均匀分布在 Al 基体中，穿插在富 Bi 颗粒间，有效阻碍富 Bi 粒子的碰撞、长大、凝并和沉降^[31,35]，从而获得富 Bi 颗粒弥散分布的 Al-Bi 合金。此外，均匀分布的 Al_3Ti 金属间化合物有助于提高 Al-Bi 合金的强度、硬度和耐磨性。

1.3 陶瓷颗粒

陶瓷颗粒^[47-48]通常具有高熔点、高模量等特点，

在金属基体中添加微/纳米陶瓷颗粒是一种重要的材料改性方法。陶瓷颗粒在材料制备/塑性变形过程中扮演着重要作用,赋予材料以优异的性能。国内外学者深入研究了偏晶合金添加陶瓷颗粒后的凝固机制,寻求获得弥散型偏晶合金的有效方法,并取得显著效果。

Budai 等^[37]研究了在 Al-Bi 合金熔液中 SiC 和 Al_2O_3 对富 Bi 液滴的润湿行为,结果发现 Al-Bi 合金熔体中 Al_2O_3 颗粒可以完美润湿富 Bi 液滴(润湿角 $\theta=0^\circ$);富 Bi 液滴在 SiC 颗粒上的润湿角是 $\sim 88^\circ$ 。基于经典形核理论, Al_2O_3 可作为 Al-Bi 合金中富 Bi 液滴的变质剂。进一步地,Kaban 等^[33,43]系统地研究了 Al-Bi 和 Al-Pb 偏晶合金熔液中少量相液滴在不同陶瓷颗粒作用下的异质形核行为。在富铝基体熔体(L_1)中,陶瓷颗粒必须优先润湿少量相液滴(L_2),才能起到促进 L_2 液滴形核的作用。Kaban 分别测量了 ZrO_2 、 TiB_2 在 Al-Bi 和 Al-Pb 偏晶合金中的润湿角($660\sim 670^\circ\text{C}$)。结合显微组织观察,证明 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 TiB_2 这 3 种陶瓷颗粒均能作为 Al-Pb 合金的变质剂(润湿角 θ 均小于 30°),细化富 Pb 相,促进其弥散分布。而对于 Al-Bi 合金,由于润湿实验测试所用探针与 Al-Bi- ZrO_2 (TiB_2)发生反应,无法得到可靠的润湿角数据。而刘博骁^[49]制备了 Al-20Bi-4TiB₂ 复合材料,研究发现其较 Al-20Bi 合金组织更均匀,且富 Bi 相得到极大细化,从实验结果上说明 TiB_2 可以细化富 Bi 相粒子。

Chen 等^[9]采用超声辅助陶瓷颗粒外加法制备了 Al-20Bi-2% $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ (体积分数)合金。在纳米 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 颗粒作用下,极缓慢冷速($\sim 1\text{ K/s}$)凝固即可实现细小富 Bi 粒子均匀弥散分布于 Al 基体中,如图 5 所示。研究指出,Al-20Bi 合金熔体冷却过程中,先形核的富 Bi 液滴快速生长,消耗周围熔体中的过饱和溶质,并通过释放潜热使周围熔体温度升高;由于缺乏足够的过饱和/过冷,即使熔体中存在有效的孕育颗粒,周围的熔体也无法继续形核;因此,Al-20Bi 合金熔体中形核总数主要受限于冷却初始形核数

量。而在 Al-20Bi-2% $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 合金中,由于纳米 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 颗粒在富 Bi 液滴表面致密分布,因此可以有效阻碍小的富 Bi 液滴进一步扩散生长;由于纳米颗粒有效限制先形核的富 Bi 液滴对过饱和溶质的消耗,并显著减少了潜热的释放,周围熔体可以获得足够的过饱和/过冷,因而整个冷却过程中富 Bi 液滴持续形核。因此,Al-20Bi-2% $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 合金熔体中形核总数远远高于不含陶瓷颗粒的 Al-20Bi 合金,这将导致其形成更细小、更均匀的凝固组织。在 Al-20Bi-2% $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 合金基础上,Cao 等^[39]通过添加 Cu 元素和 Al-5Ti-1B 变质剂,进一步细化合金凝固组织并提高其力学性能。

基于以上对 Al-Bi 合金添加 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 陶瓷颗粒的研究,Cao 等^[42]进一步研究添加 TiC 陶瓷颗粒对 Al-Bi 合金凝固组织的影响,发现 TiC 对富 Bi 相的调控作用同 $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ (促进形核、抑制长大)。在 TiC 纳米颗粒和高冷速协同作用下,富 Bi 相粒径达到亚微米尺度;此外,Cu 元素添加和冷轧工艺可进一步提高合金力学性能。Zhang 等^[40]在 Al-20Bi 合金基体中添加 Al-4Ti-1C(仅 TiC)和 Al-5Ti-0.25C(商用)中间合金,合金熔体中 TiC 颗粒能够阻碍富 Bi 相扩散长大、碰撞凝并和沉积,从而使 Al-Bi 合金的凝固组织得到有效调控(富 Bi 粒子呈细小、弥散分布)。Li 等^[41,50-51]系统研究了 TiC_x 颗粒不同尺寸及 C/Ti 比对 Al-Bi 基合金组织的影响规律^[51]以及不同 TiC 含量和 Cu 元素添加对性能(拉伸力学性能/摩擦系数)的影响规律^[41]。研究发现, TiC_x 粒径越小,C/Ti 比越高,富 Bi 相分布越均匀,并从显微组织角度探讨了富 Bi 相细化的机理;Cu 与 TiC 协同作用可提高材料的强度、塑性和摩擦系数,其中 Al-8Bi-3Cu-1TiC 具有最高的拉伸强度和最小的摩擦系数/磨损率。

以上主要是从实验手段出发,研究添加陶瓷颗粒如何调控 Al-Bi 基合金凝固组织。而赵九洲研究团队则在实验研究基础上,建立理论模型进行机理研究^[10]。首先制备并观察微量 TiC_p 作用下 Al-Bi 偏晶合金(Al-5/9Bi-0~0.252TiC)的凝固组织演变,然后

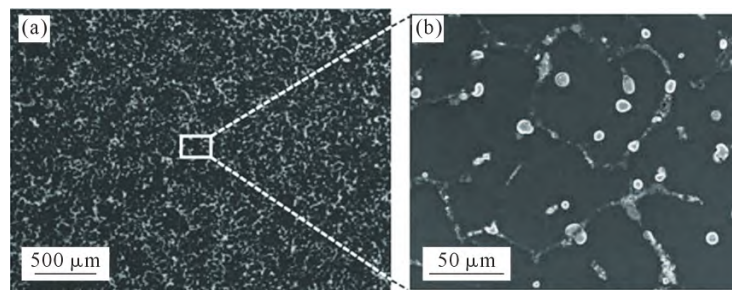


图 5 常规凝固条件下 Al-20Bi-2% $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ 偏晶合金的 SEM 照片:(a) 低倍;(b) (a)中标注区域放大^[9]
Fig.5 SEM images of Al-20Bi-2 vol. % $\text{TiC}_{0.7}\text{N}_{0.3}$ monotectic alloy under conventional solidification conditions: (a) low-magnification image; (b) enlarged image of the marked area in (a)^[9]

建立理论模型来分析 Al-Bi 偏晶合金液-液相转变过程中 TiC_p 的动力学行为及其对凝固组织的作用机制。研究指出, Al-Bi 合金中富 Bi 液滴均匀形核, 过冷度大($\sim 22\text{ K}$), 形核率低; 而 Al-Bi- TiC_p 体系中富 Bi 液滴为异质形核, 过冷度较小($\sim 5\text{ K}$), 形核率较高, 揭示 TiC_p 可以作为 Al-Bi 合金液-液相转变过程中富 Bi 液滴的异质形核核心。其中决定形核效率的是冷却到液-液相分离温度时熔体中 TiC 颗粒的数量密度(N_{TiC}); 只有 N_{TiC} 足够高(微量情况下), 才能对富 Bi 相起到显著的细化和均匀化作用。

基于以上综述内容, 可见陶瓷颗粒对偏晶合金中少量相具有细化和均匀化作用。添加陶瓷颗粒的偏晶合金凝固机理主要有 2 个观点: 一是 Kaban 和赵九洲等研究团队认为陶瓷颗粒可以作为偏晶合金中少量相液滴的异质形核核心, 使形核率大大提高, 进而细化和均匀化凝固组织(促进形核); 二是相关研究表明陶瓷颗粒分布在少量相表面, 能够阻碍少量相液滴碰撞凝并, 从而细化/均匀化凝固组织(抑制长大)。然而, 当前实验/理论研究对于阐明液相分离动力学机制至关重要的液相结构演化认识不足。针对这一点, 卢温泉等^[44]进行了相关研究: 通过采用原位高能 X 射线衍射和逆蒙特卡洛方法从原子尺度上研究了 Al-60Bi-(0.1TiB₂) 体系的熔体结构演变。结果表明, TiB₂ 通过使富 Bi 液滴的第一层 Bi 原子无序化来阻碍液-液相分离的发生及随后富 Bi 液滴的形核。这一发现打破了“含陶瓷颗粒第三组元促进少量相液滴形核”的传统认知, 提出了一个关于“含陶瓷颗粒第三组元抑制偏晶合金中少量相液滴形核”的全新视角。

2 总结与展望

基于偏晶合金液-液相分离特征极易导致形成严重宏观偏析凝固组织的特点, 综述了近年来 Al-Bi

偏晶合金中添加不同种类第三组元及其对凝固组织演变的作用机理的相关研究进展。如表 1 所示, 总结了 Al-Bi 偏晶合金添加不同种类第三组元的代表性组元、凝固过程中的作用机理及其对组织的影响。在不同的合金元素中, 针对 Al-Bi-Sn 研究最多, 已有大量实验证明 Sn 对富 Bi 相粒子的细化和均匀化作用; 而 Cu 和 Si 的添加对 Al-Bi 组织无改善作用, 但可以提高合金的强度和硬度; 稀土元素与 Bi 形成的金属间化合物可作为富 Bi 液滴的异质形核核心, 细化组织, 但稀土元素价格普遍偏贵, 应结合成本和组织性能改善效益综合考虑。向 Al-Bi 合金中添加 Al-(Ti)-(B)体系是受铝合金晶粒细化剂启发, 可以发现其对富 Bi 相同样起到异质形核作用。而含陶瓷颗粒第三组元通过对富 Bi 液滴异质形核、抑制长大作用来细化富 Bi 相, 并有效减小富 Bi 相沉降, 在常规冷却凝固条件下可获得富 Bi 相细小的均匀组织; 其中 TiB₂ 颗粒可通过 Al-TiB₂ 中间合金(由成熟的 Al-K₂TiF₆-KBF₄ 体系通过成熟的熔盐反应法制备)原位添加到 Al-Bi 基体中, 最易实现 Al-Bi 基偏晶合金的低成本/规模化制备。

未来可将陶瓷颗粒添加与合金元素或 Al-(Ti)-(B)体系添加、制备加工工艺等相结合, 并利用数值模拟等理论手段进一步深入研究偏晶合金凝固机理, 进一步调控偏晶合金凝固组织和性能, 以实现高性能 Al-Bi 基偏晶合金(复合材料)的低成本/规模化制备。

参考文献:

- [1] ZHAO J Z, AHMED T, JIANG H X, HE J, SUN Q. Solidification of immiscible alloys: A review[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2017, 30: 1-28.
- [2] 赵九洲, 江鸿翔, 孙倩, 黎旺, 何杰. 偏晶合金凝固过程及凝固组织控制方法研究进展[J]. 中国材料进展, 2017, 36(4): 12-21, 48.
ZHAO J Z, JIANG H X, SUN Q, LI W, HE J. Progress of research

表 1 Al-Bi 偏晶合金添加不同种类第三组元的总结(富 Bi 相为少量相)

Tab.1 Summary of adding different kinds of third components to Al-Bi monotectic alloys where Bi-rich phase is the minority phase

Type	Representative component	Mechanism of solidification	Effect on microstructure (size and distribution of the Bi-rich droplet)
Alloy element	Sn, Ag	Reducing the liquid-liquid interfacial tension and increasing the nucleation rate	Refinement; homogenization
	Cu, Si	Increased liquid-liquid interfacial tension	-
	Ce/Nd/La; Sm	Ce/Nd/LaBi ₂ ; BiSm: heterogeneous nucleation	Refinement; homogenization
Al-(Ti)-(B) system	Al-Ti, Al-B, Al-5Ti-B, Ti	Heterogeneous nucleation(+large Al ₃ Ti)inhibition of growth)	Refinement; homogenization
Ceramic particle	Al ₂ O ₃ , TiB ₂ , TiC _{0.7} N _{0.3} , TiC	Slight content: heterogeneous nucleation	Refinement; homogenization
		High content: heterogeneous nucleation+inhibition of growth	

- on solidification process and microstructure control of immiscible alloys[J]. *Materials China*, 2017, 36(4): 12-21, 48.
- [3] 赵九洲,江鸿翔. 偏晶合金凝固过程研究进展[J]. *金属学报*, 2018, 54(5): 682-700.
- ZHAO J Z, JIANG H X. Progress in the solidification of monotectic alloys[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(5): 682-700.
- [4] ZHAO J Z, LI H L, ZHANG X F, HE J. Nucleation determined microstructure formation in immiscible alloys[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(21-22): 3779-3781.
- [5] SCHAFFER P L, MATHIESEN R H, ARNBERG L. L_2 droplet interaction with α -Al during solidification of hypermonotectic Al-8 wt.% Bi alloys[J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(10): 2887-2895.
- [6] SUN Q, JIANG H X, ZHAO J Z, HE J. Effect of TiC particles on the liquid-liquid decomposition of Al-Pb alloys[J]. *Materials & Design*, 2016, 91: 361-367.
- [7] KABAN I G, HOYER W. Characteristics of liquid-liquid immiscibility in Al-Bi-Cu, Al-Bi-Si, and Al-Bi-Sn monotectic alloys: Differential scanning calorimetry, interfacial tension, and density difference measurements [J]. *Physical Review B*, 2008, 77 (12-15): 125426.
- [8] GHANDVAR H, FARAHANY S, ABU BAKAR T A. A novel method to enhance the performance of an ex-situ Al/Si-YSZ metal matrix composite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 823: 153673.
- [9] CHEN L Y, XU J Q, CHOI H, KONISHI H, JIN S, LI X C. Rapid control of phase growth by nanoparticles[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3879.
- [10] SUN Q, JIANG H X, ZHAO J Z, HE J. Microstructure evolution during the liquid-liquid phase transformation of Al-Bi alloys under the effect of TiC particles[J]. *Acta Materialia*, 2017, 129: 321-330.
- [11] NIU C J, LI C R. Assessment of the Al-Bi-Mg system and extrapolation to the Al-Bi-Mg-Sn quaternary system[J]. *Calphad*, 2018, 60: 37-49.
- [12] LI W, JIANG H X, ZHANG L L, LI S X, HE J, ZHAO J Z, AI F. Solidification of Al-Bi-Sn immiscible alloy under microgravity conditions of space[J]. *Scripta Materialia*, 2019, 162: 426-431.
- [13] ZHAO J Z, SUN H, ZHANG L L, JIANG H X, YANG L J, HE J. In-situ composite microstructure formation of immiscible alloy solidified in space[J]. *National Science Review*, 2022, 10(2): nwac261.
- [14] HE J, ZHAO J Z, RATKE L. Solidification microstructure and dynamics of metastable phase transformation in undercooled liquid Cu-Fe alloys[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1749-1757.
- [15] HE J, ZHAO J Z, LI H L, ZHANG X F, ZHANG Q X. Directional solidification and microstructural refinement of immiscible alloys [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39: 1174-1182.
- [16] DE ALFAIA M Â O, OLIVEIRA R, LIMA T S, MARIANI F E, CASTELETTI L C, CHEUNG N, GARCIA A. Effects of cooling rate and microstructure scale on wear resistance of unidirectionally solidified Al-3.2 wt.%Bi-(1; 3) wt.%Pb alloys[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 25: 101659.
- [17] LIU J M, WU W H, ZHAI W, WEI B. Ultrasonic modulation of phase separation and corrosion resistance for ternary Cu-Sn-Bi immiscible alloy[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 54: 281-289.
- [18] WU W H, WANG J Y, ZHAI W, WEI B B. A computational and experimental study of ultrasonicated phase separation process for liquid Al-Bi immiscible alloy[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2023, 54: 1845-1857.
- [19] JIANG H X, HE J, ZHAO J Z. Influence of electric current pulses on the solidification of Cu-Bi-Sn immiscible alloys[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12680.
- [20] KABAN I, HOYER W. Effect of Cu and Sn on liquid-liquid interfacial energy in ternary and quaternary Al-Bi-based monotectic alloys[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 495 (1-2): 3-7.
- [21] JIA P, LI Y, HU X, ZHANG J Y, TENG X Y, ZHAO D G, CHEN Q F, ZUO M, LIU Q, YANG C. Formulation of Al-Bi-Sn immiscible alloys versus the solidification behaviors and structures [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54: 4384-4399.
- [22] JIE J C, ZHENG Z L, LIU S C, YUE S P, LI T J. Solidification structure evolution of immiscible Al-Bi-Sn alloys at different cooling rates[J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34: 2563-2571.
- [23] YANG Q, SUN Z P, WANG Z M. Effects of Sn, Si, and Cu addition on the microstructure and properties of hypermonotectic $Al_{92}Bi_8$ alloy[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 756: 71-81.
- [24] ZHANG L L, YANG L J, ZHAO J Z, JIANG H X, HE J. Selection of a micro-alloying interface active component to stabilize the interface between droplets and liquid matrix in monotectic alloys[J]. *Acta Materialia*, 2023, 250: 118823.
- [25] YANG L J, ZHANG L L, ZHAO J Z, JIANG H X, HE J. A simple criterion for the selection of interfacial active element to control liquid-liquid decomposition of immiscible alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2024, 238: 115753.
- [26] CHEN S, JIANG H X, ZHAO J Z. The influences of micro-alloying element Sn and magnetic field on the microstructure evolution of Al-Bi immiscible alloys[J]. *Metals*, 2023, 13(11): 1867.
- [27] MAN T N, ZHANG L, XU N K, WANG W B, XIANG Z L, WANG E G. Effect of rare-earth Ce on macrosegregation in Al-Bi immiscible alloys[J]. *Metals*, 2016, 6(8): 177.
- [28] 满田园,张林,项兆龙,王文斌,黄明浩,王恩刚. Al-Bi-Ce-Cu 难混溶合金的凝固组织和耐磨性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(12): 3716-3720.
- MAN T N, ZHANG L, XIANG Z L, WANG W B, HUANG M H, WANG E G. Microstructure and wear resistance of Al-Bi-Ce-Cu immiscible alloys[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(12): 3716-3720.
- [29] MAN T N, ZHANG L, XIANG Z L, WANG W B, HUANG M H, WANG E G. Improvement of microstructure and wear property of Al-Bi alloys by Nd addition[J]. *JOM*, 2018, 70: 1344-1348.
- [30] JIA P, ZHANG J Y, GENG H R, TENG X Y, ZHAO D G, YANG Z X, WANG Y, HU S, XIANG J, HU X. High-efficiency inhibition of gravity segregation in Al-Bi immiscible alloys by adding lanthanum[J]. *Metals and Materials International*, 2018, 24: 1262-1274.
- [31] MAN T N, ZHANG L, NONG Z S, LU S W, WANG E G. Achieving high self-lubricating performance of Al-Bi-Sm-Ti alloys based

- on the intermetallic compounds[J]. *Metals*, 2023, 13(11): 1836.
- [32] CAO C Z, CHEN L Y, XU J Q, ZHAO J Z, POZUELO M, LI X C. Phase control in immiscible Zn-Bi alloy by tungsten nanoparticles [J]. *Materials Letters*, 2016, 174: 213-216.
- [33] KABAN I, KÖHLER M, RATKE L, HOYER W, MATTERN N, ECKERT J, GREER A L. Interfacial tension, wetting and nucleation in Al-Bi and Al-Pb monotectic alloys [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(18): 6880-6889.
- [34] WANG T M, CAO F, CHEN Z N, KANG H J, ZHU J, FU Y N, XIAO T Q, LI T J. Three dimensional microstructures and wear resistance of Al-Bi immiscible alloys with different grain refiners [J]. *Science China Technological Sciences*, 2015, 58: 870-875.
- [35] 满田圀, 张林, 项兆龙, 王文斌, 高建文, 王恩刚. 添加 Ti 对 Al-Bi 难混溶合金组织和性能的影响 [J]. *物理学报*, 2018, 67(3): 036101.
- MAN T N, ZHANG L, XIANG Z L, WANG W B, GAO J W, WANG E G. Effects of adding Ti on microstructure and properties of Al-Bi immiscible alloy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(3): 036101.
- [36] MAN T N, XIANG X L, ZHANG L, WANG E G. Effect of in situ phases on microstructure and properties in Al-Bi immiscible alloy [J]. *Materials Science and Technology*, 2020, 36(12): 1250-1256.
- [37] BUDAI I, KAPTAY G. Wettability of SiC and alumina particles by liquid Bi under liquid Al [J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 2090-2098.
- [38] CHEN L Y, XU J Q, LI X C. Controlling phase growth during solidification by nanoparticles [J]. *Materials Research Letters*, 2015, 3 (1): 43-49.
- [39] CAO C Z, CHEN L Y, XU J Q, CHOI H, LI X C. Strengthening Al-Bi-TiC_{0.7}N_{0.3} nanocomposites by Cu addition and grain refinement [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 651: 332-335.
- [40] ZHANG K, BIAN X F, LI Y M, YANG C C, YANG H B, ZHANG Y. High-efficiency control of phase separation in Al-based immiscible alloys by TiC particles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 639: 563-570.
- [41] LI C M, YIN Y G, CAO G, XU M, LIU C, LI R R, ZHANG G T, CHEN Q, YANG B X. Effect of TiC on microstructure and strength of Al-Bi-Cu alloys [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022, 31: 524-533.
- [42] CAO C Z, LIU W Q, LIU Z W, XU J Q, HWANG I, DE ROSA I, LI X C. Scalable manufacturing of immiscible Al-Bi alloy by self-assembled nanoparticles [J]. *Materials & Design*, 2018, 146: 163-171.
- [43] KABAN I, KÖHLER M, RATKE L, NOWAK R, SOBCZAK N, MATTERN N, ECKERT J, GREER A L, SOHN S W, KIM D H. Phase separation in monotectic alloys as a route for liquid state fabrication of composite materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2012, 47: 8360-8366.
- [44] CAO S C, LU W Q, HU Q D, YU P F, GE X, LAI P S, LI J G. Atomic tuning effect of TiB₂ particles on the liquid phase separation behavior of an Al-Bi immiscible alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2022, 209: 114365.
- [45] REYES R A V, GARCIA A, SPINELLI J E. Evaluating microstructure, wear resistance and tensile properties of Al-Bi(-Cu, -Zn) Alloys for lightweight sliding bearings [J]. *Metals*, 2021, 11(1): 153.
- [46] ZHU C J, WANG Z M, SUN Z P, WANG X L, TANG B T. Effect of TiB₂ on the second Bi-rich phase in immiscible Al-Bi alloy [J]. *Materials Today Communications*, 2023, 37: 107432.
- [47] XIAO P, GAO Y M, YANG C C, LI Y F, HUANG X Y, LIU Q K, ZHAO S Y, XU F X, GUPTA M. Strengthening and toughening mechanisms of Mg matrix composites reinforced with specific spatial arrangement of in-situ TiB₂ nanoparticles [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 198: 108174.
- [48] ZAN Y N, ZHOU Y T, ZHAO H, LIU Z Y, WANG Q Z, WANG D, WANG W G, XIAO B L, MA Z Y. Enhancing high-temperature strength of (B₄C+Al₂O₃)/Al designed for neutron absorbing materials by constructing lamellar structure [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 183: 107674.
- [49] 刘博骁. Al-Bi-TiB₂ 复合材料组织及性能的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2023.
- LIU B X. Study on microstructure and properties of Al-Bi-TiB₂ composites [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2023.
- [50] LI C M, YIN Y G, XU M, CHENG J F, SHEN L, ZHANG G T, CHNE Q, YANG B X. Effect of TiC on coarsening and macrosegregation of Al-Bi alloys [J]. *International Journal of Materials Research* [J]. 2020, 111(7): 607-615.
- [51] LI C M, YIN Y G, XU M, LI R R, LIU C, MIAO J L, ZHANG G Y, CHEN Q, SONG R H. In situ preparation of TiC_x particles with different sizes and self-assembly behavior analysis of TiC_x/Al-Bi alloy [J]. *JOM*, 2023, 75: 2828-2840.