

Al-Bi-Ce-Cu 难混溶合金的凝固组织和耐磨性

满田因^{1,2}, 张林¹, 项兆龙^{1,2}, 王文斌^{1,2}, 黄明浩^{1,2}, 王恩刚¹

(1. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110006)

(2. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110006)

摘要: 研究了 Al-Bi-Ce-Cu 难混溶合金的凝固组织和耐磨性能。实验结果表明, 添加 Ce 到 Al-Bi 合金中, 原位生成的棒状化合物 Bi₂Ce 作为异质形核质点, 促进了 Bi 相的形核, 所制备难混溶合金中富 Bi 相颗粒弥散分布。添加 Cu 到 Al-Bi-Ce 合金中生成了硬质相 Al₂Cu, 硬质相增强了基体的硬度, 进而提高了合金的耐磨性能, 降低了合金的耐磨性系数。因此 Al-Bi-Ce-Cu 合金不仅具有富 Bi 相颗粒弥散分布的组织, 同时还具有高的耐磨性能, 有很强的实际应用价值。

关键词: 难混溶合金; 异质形核; 凝固组织; 耐磨性

中图分类号: TG132.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)12-3716-05

偏晶合金是指发生了 $L \rightarrow S + L_1$ 偏晶反应的一类合金, 其属于难混溶合金, 合金的凝固组织由于发生液液分离, 极易导致宏观偏析^[1-5], 致使合金失去应用价值。当合金中第二相弥散分布在基体中时, 显现出优异的性能, 合金可作为耐磨材料、电触头材料、超导材料和自润滑轴瓦材料等^[6-8]。由于难混溶合金特殊的结构特点, 常规的铸造技术极易造成合金的偏析, 致使合金的应用价值受到限制, 因此找到适当的方法来制备第二相弥散分布的凝固组织, 已成为制备难混溶合金亟待解决的问题。

难混溶合金的凝固过程受到了形核、扩散、凝并、Ostwald 熟化、Marangoni 凝并等影响, 产生凝固组织偏析, 使合金失去使用价值^[9-11]。近年来, 很多用于制备第二相弥散分布的难混溶合金方法被研究, 但大多数制备过程对加工设备和制备过程有很高的要求, 因此找到一种既可抑制合金的偏析又可工业化生产的方法已成为研究者重点研究的方向^[12-14]。Budai 等^[15]在 Al-Cd 难混溶合金中添加了 Sr 元素, 在 Al/Cd 界面处生成的 Al₄Sr, 使 Cd 液滴稳定存在于 Al 基体中, 得到了均匀分布的 Al-Cd 合金。孙倩等^[11]研究了微量元素 Bi 对 Al-Pb 合金凝固过程和显微组织的影响, 结果表明微量元素 Bi 减小了界面能, 提高了富 Pb 相的形核率, 得到了 Al-Pb 弥散型凝固组织。

Al-Bi 难混溶合金在金属基固体自润滑材料中有十分广泛的应用, 固体自润滑材料是将固体润滑剂添加到基体中, 制备具有一定强度和自润滑性能的复合

材料。其中, 基体赋予材料强度、抗氧化性和腐蚀等性能, 固体润滑剂赋予材料自润滑性能, 不需要再添加其他的润滑剂或润滑脂^[16,17]。本研究以 Al-Bi 合金为实验合金, 将稀土金属 Ce 添加到 Al-Bi 难混溶合金中, 制备了富 Bi 相颗粒弥散分布的难混溶合金, 再添加 Cu 增强基体的强度, 提高合金的耐磨性, 进而探讨 Al-Bi-Ce-Cu 合金作为金属基固体自润滑材料的应用的可行性。

1 实验

实验合金成分为 Al-20%Bi (质量分数, 下同)。采用纯度为 99.9%的 Al 和 Bi 作为原料, 同时添加 99.5%的 Ce 和电解 Cu。用分析天平称取配比原料, 样品重约 50 g, 放入直径为 20 mm, 高为 80 mm 的刚玉坩埚, 将适量的 Ce 用铝箔包裹, 再放入到坩埚中, 防止稀土金属 Ce 氧化。在 Ar 的保护下, 采用感应加热熔炼, 加热至温度达到合金液态组元互溶温度之上并保温 10 min, 保温中充分搅拌使熔体混合均匀。熔炼结束后, 关闭感应加热电流, 使合金随炉冷却。

将制备的试样纵向剖开, 进行机械磨平并抛光, 在 JSM-6360LV 型场发射扫描电镜上分析试样的微观凝固组织, 并用 EDS 测定试样的组元成分。用 D/Max-2500PC 型 X 射线衍射仪分析测定相成分, 选用 Cu K α 射线。硬度测试在 FM-700 显微硬度计上进行, 载荷选用 0.5 N, 保压时间为 10 s, 硬度值取 8 个点的平均值。耐磨性能测试在 MMU-5G 型销盘磨损试

收稿日期: 2017-12-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51674083, 50901019); 高等学校学科创新引智计划 (B07015)

作者简介: 满田因, 女, 1988 年生, 博士, 东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110006, 电话: 024-83681739, E-mail: 2810567782@qq.com

验机上进行,施加载荷为 100 N,转速为 32 mm/s,在室温下进行实验,每个试样进行 3 次实验,取平均值,并观察磨损表面形貌。

2 实验结果

2.1 Al-Bi-Ce-Cu 合金的凝固组织

Al-Bi 合金凝固过程受 Stokes 和 Marangoni 运动的影响,大尺寸的液滴向重力方向迁移,运动过程中不断地发生碰撞凝并,在试样底部形成了更大的富 Bi 相颗粒,使不同尺寸的富 Bi 相颗粒沿重力方向不均匀分散在 Al 基体中。图 1 给出了 Al-20%Bi-2%Ce-2%Cu 合金凝固后试样上、中、下纵向抛面的凝固组织扫描电镜背散射电子像。图中白色的球状颗粒为富 Bi 相,黑色相为 α -Al 基体。从低倍的凝固组织中可看出,Al-Bi-Ce-Cu 合金中富 Bi 相颗粒凝固后大部分呈球状弥散分布,且富 Bi 相颗粒的尺寸小数量多,均匀弥散分布在 Al 基体中。与 Al-Bi 合金相比^[18],Ce 和 Cu 的添加减轻了 Al-Bi 合金的宏观偏析。

2.2 元素 Ce 和 Cu 在合金中的存在形式及作用

图 2a 为 Al-Bi-Ce-Cu 合金凝固组织高倍数的扫描电镜背散射电子像。从高倍数的图片中可看到,富 Bi 相颗粒中的有棒状结构的组织存在。结合相图和 EDS 分析证明,其棒状结构的组织是由元素 Bi 和 Ce 原位生成的金属间化合物 Bi_2Ce 。由于三相接触角很难通过实验测得,文献中用 TEM 或 SEM 照片来证明三相的润湿性^[10,19]。棒状的 Bi_2Ce 化合物存在于富 Bi 相颗粒中,富 Bi 相在 Bi_2Ce 化合物上的润湿性较好,因此 Bi 相在 Bi_2Ce 化合物上形核。在二元相图^[18]中可知 Bi_2Ce 化合物具有较高的熔点,在冷却过程中,原位生成的高熔点的 Bi_2Ce 化合物作为异质形核质点,促进 Bi 相形核,减少了富 Bi 相颗粒的沉降和碰撞凝并,减轻了合金的宏观偏析,细化了合金的凝固组织。

图 2c 中呈灰色的网状的组织为 Al- Al_2Cu 形成的共晶组织。元素间形成化合物的能力一般通过电负性

的差值来判断,两元素电负性差值越大,越容易形成金属间化合物。Al 的电负性为 1.61, Cu 的电负性为 1.9,根据电负性计算,Al 和 Cu 的电负性差值 0.29 较大,因此 Cu 更容易和 Al 形成化合物。元素 Al 和 Cu 生成了金属间化合物 Al_2Cu ,化合物以 Al- Al_2Cu 共晶组织的形式存在,弥散分布在基体中。弥散分布的 Al- Al_2Cu 组织提高了合金基体的强度,其形貌和分布对合金的性能有重要的影响。根据微观凝固组织观察可知,Cu 的添加不仅形成了 Al- Al_2Cu 共晶组织,提高了基体的硬度;同时没有破坏形核质点 Bi_2Ce 的原位生成,富 Bi 相颗粒仍呈弥散型分布在基体中。

图 3 为 Al-Bi-Ce-Cu 合金的 X 射线衍射图谱。由 XRD 数据分析表明,合金组织中主要由 Al、Bi 和 Al_2Cu 相构成。由于 Bi_2Ce 的衍射峰比较弱或者被 Bi 相的峰掩盖,XRD 中并未看到 Bi_2Ce 的峰。金属间化合物的生成,没有改变合金中 Al 和 Bi 相组成成分。

2.3 Al-Bi-Ce-Cu 合金的硬度测试

图 4 为不同合金的硬度测试对比图。由于 Al-Bi 难混溶合金特殊的凝固组织,大尺寸的软质富 Bi 相颗粒偏聚在试样底部,因此试样底部的硬度 (HV) (146.8 MPa) 小于试样上部的硬度 (272.74 MPa)。添加 Ce 到 Al-Bi 合金后,富 Bi 相颗粒弥散分散在基体中,使试样上部和底部的硬度一致,为 266.96 MPa。添加 Cu 到 Al-Bi-Ce 合金中,合金的硬度提高到 466.94 MPa,其硬度比未加 Cu 的合金的硬度提高了 75%。Cu 添加生成的 Al_2Cu 硬质相,增强了基体的硬度,同时 Ce 的存在使 Al- Al_2Cu 共晶组织更加致密,进而也提高了基体的硬度。

合金的耐磨性与其硬度有着密切的关系。硬度较高的材料对微切削起到很好的抑制作用,基体中的硬质相可阻止磨粒的嵌入,而嵌入的磨粒被硬质相挤碎或磨损而减弱切削能力。基体中的硬质相承担主要的磨损应力,所以硬质相的存在提高了材料的耐磨性能。

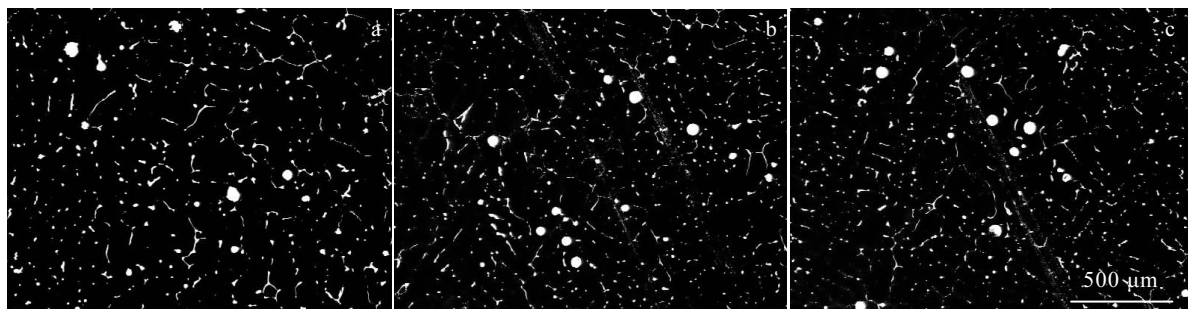


图 1 Al-Bi-Ce-Cu 合金不同位置的凝固组织

Fig.1 SEM-BSE images of different positions of Al-Bi-Ce-Cu alloy: (a) upper, (b) middle, and (c) lower

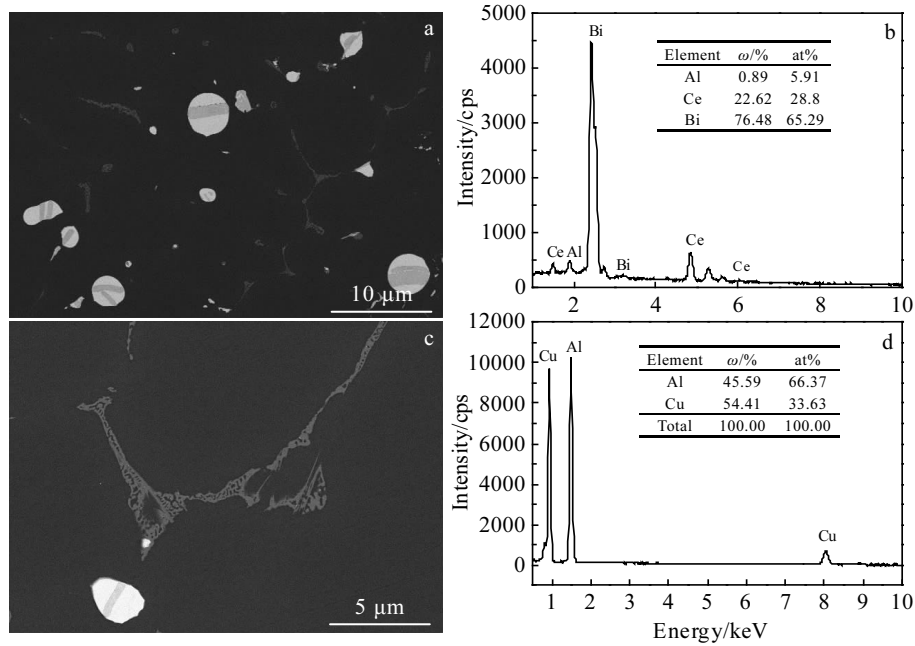


图 2 Al-Bi-Ce-Cu 合金的凝固组织及 EDS 分析

Fig.2 Microstructures (a, c) and EDS analyses (b, d) of Al-Bi-Ce-Cu alloy: (a, b) Bi-rich phase and (c, d) Al-Al₂Cu eutectic structure

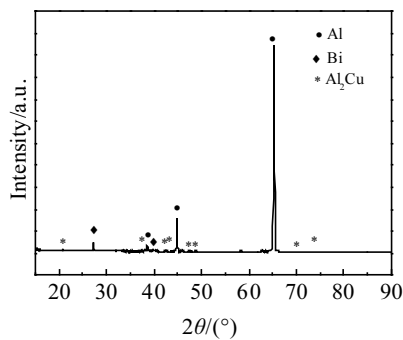


图 3 Al-Bi-Ce-Cu 合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Al-Bi-Ce-Cu alloy

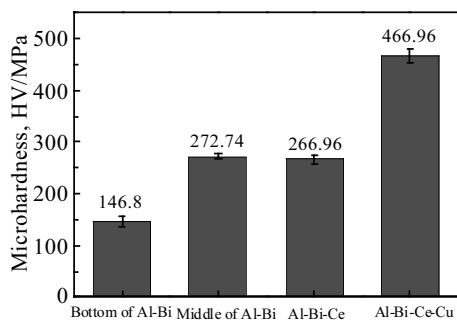


图 4 添加 Cu 与 Ce 元素前后 Al-Bi 合金的硬度

Fig.4 Microhardness of Al-Bi alloys with Ce and Cu adding

2.4 Al-Bi-Ce-Cu 合金的耐磨性测试

图 5 为合金试样在载荷为 100 N，加载速度为 32 mm/s 下耐磨性测试的磨损表面形貌。图 5a 为 Al-Bi-Ce 合金的磨损表面，由图可知，滑动方向因发生塑性变形而产生的变形堆砌层，伴有犁沟状磨损痕迹，试样发生变形，其耐磨性系数为 0.2498。Al 基体的磨损机制主要为黏着的剥层磨损，这是由于在摩擦过程中，摩擦热不能快速消散在接触点产生高温，在切向应力作用的破坏下，使大的金属块转移，磨损表面上会有塑性形变发生的变形堆砌层，变形严重。图 5b 为 Al-Bi-Ce-Cu 合金的磨损表面，由图可知，滑动方向塑性变形形成的堆砌层减少，伴有较浅的犁沟状磨损痕迹，磨损面上有很少的磨屑，其耐磨性系数为 0.2183。这是由于基体中 Al₂Cu 硬质相在材料中形成支架，在磨损过程中不易脱落，在摩擦过程中露出来的硬质相承担了部分载荷，减少了局部的应力，保护了基体而提高了材料的耐磨性，无变形情况出现。同时弥散分布的固体润滑剂 Bi 相，在摩擦过程中，Bi 相被不断地均匀地向外挤出，形成均匀完整的润滑膜，保护基体不受到磨损，从而降低摩擦因数。

固体自润滑复合材料的润滑性能主要取决于 3 个因素^[17]：一是润滑膜的耐磨性，主要取决于固体润滑剂与基体的匹配程度。二是基体的硬度，基体的硬度小，剪切力会深入材料内部，基体发生撕裂和剥落，

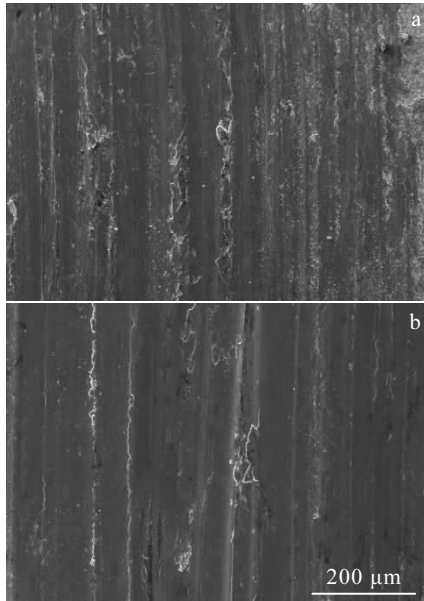


图 5 Al-Bi-Ce 和 Al-Bi-Ce-Cu 合金磨损表面形貌

Fig.5 Wear surface images of Al-Bi-Ce alloy (a) and Al-Bi-Ce-Cu alloy (b)

润滑膜失去润滑作用。三是固体润滑膜的自修复能力,当润滑膜剥落后,基体内的弥散分布的固体润滑剂会不断被排挤出,满足润滑膜的剂量。Al-Bi 难混溶合金的自润滑性是依靠 Al 基体中均匀分布的软质 Bi 相而实现,当软质相含量一定,其粒径越小,在基体中分布越均匀,越有利于提高合金的自润滑性能,从而摩擦系数越低。Ce 的添加不仅使富 Bi 相颗粒得到细化,分布也更加均匀。弥散分布的富 Bi 相颗粒作为固体润滑剂,在摩擦过程中不断受到挤压变形而逐渐被挤出,形成低剪切强度的润滑膜保护基体不受摩擦损伤,从而降低摩擦因数。Cu 的添加生成了 Al-Al₂Cu 共晶组织,共晶组织中 Al₂Cu 硬质相有效地阻止了磨粒的嵌入,而嵌入的磨粒与 Al₂Cu 碰撞,挤碎或磨损磨粒而减弱切削能力,同时 Al₂Cu 的存在增加了铝基体的承载能力,增加了基体的硬度进而提高了合金的耐磨性能。Al-Bi-Ce-Cu 合金的耐磨性优于 Al-Bi 合金的原因是基体硬度的提高和弥散分布的富 Bi 相颗粒。

3 分析与讨论

根据溶质再分配理论可知,Al-Bi 合金凝固时,Bi 相被不断地排出,在固-液界面前沿液相内将发生溶质富集,溶质富集层内熔体处于过饱和状态,少量相液滴倾向于形核析出。在溶质边界层形成初期,少量相液滴形核率及数量密度较低,添加 Ce 后生成的金属间化合物 Bi₂Ce 可作为异质形核质点,促进了 Bi 相

的形核,提高了 Bi 相的形核率。该形核可用经典的非均匀形核理论描述,非均匀形核理论可用下式计算^[20]:

$$I_{\text{heter}} = I_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{hom}}}{KT}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{heter}} = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_1 + 4\pi r^2 \sigma_{L_1 L_2}\right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3}\right) \quad (2)$$

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

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SL_1} - \sigma_{SL_2}}{\sigma_{L_1 L_2}} \quad (3)$$

式中, I_{heter} 为异质形核速率, I_0 为均匀形核速率, K 为 Boltzmann 常数, T 为温度, ΔG_{heter} 为异质形核功, ΔG_{hom} 为均匀形核功, r 为半径, Δg_1 为自由能, $f(\theta)$ 为接触角的函数, σ_{SL_1} 为固-L₁液界面能, σ_{SL_2} 为固-L₂液界面能, $\sigma_{L_1 L_2}$ 为 L₁-L₂液液界面能, θ 为润湿角。根据等式可知润湿角的大小直接影响着非自发形核的难易程度,形核功与润湿角成正比。润湿角越小,夹杂界面的形核能力愈高。虽然润湿角在非自发形核中有着重要作用,但较难采用实验方法测定润湿角。扫描电镜的组织观察表明,富 Bi 相将金属间化合物 Bi₂Ce 包在内部,表现为完全润湿。因此 Bi₂Ce 可作为 Bi 相液滴的形核质点促进形核。

将金属 Cu 加入到难混溶合金是为了提高合金基体的硬度,在凝固过程中 Cu 与 Al 之间形成了 Al₂Cu 相,以 Al-Al₂Cu 共晶形式弥散分布在基体中,其形貌和分布对合金的性能有重要的影响^[21]。析出强化可以用 Orowan 公式表述为^[22]:

$$\sigma_{\text{Orowan}} = \frac{2Gb}{2\pi(1-\nu)^{1/2}} \cdot \frac{1}{\lambda} \ln(D/d) \quad (4)$$

其中, σ_{Orowan} 为界面能, b 为柏氏矢量, G 为剪切模量, ν 为泊松比, λ 为析出相的间距, D 为析出相的平均尺寸, d 为粒子间距。根据公式(4)可知,析出相的尺寸越小,含量越多,材料的屈服强度增加得就越快。在合金变形中,析出相会阻碍位错运动。由于析出相的相对高的硬度,位错要通过析出相时,只能从两个粒子间弯曲过去,从而形成了位错环引起了位错增殖,阻止了位错源放出位错,因此弥散的非共格的第二相强化了基体,提高了合金的强度^[23]。同时 Ce 的存在增强了合金中 Al 和 Cu 之间的交互作用,有利于促进合金中 Al 和 Cu 之间形成 Al₂Cu 析出相,同时使析出相的尺寸更小,数量更多,分布更均匀,并且提高了析出相的热稳定性^[24]。

4 结论

1) Al-Bi-Ce-Cu 难混溶合金不仅减轻了 Al-Bi 难混溶合金的宏观偏析,同时合金的耐磨性也得到了提高。

2) Al-Bi-Ce-Cu 难混溶合金中, 原位生成的棒状金属间化合物 Bi_2Ce 作为异质形核质点, 促进了 Bi 相形核, 不仅减小了富 Bi 相颗粒的尺寸, 还增加了富 Bi 相颗粒的数量, 使富 Bi 相颗粒弥散分布在 Al 基体中。

3) 生成 Al- Al_2Cu 共晶组织有效地增强了基体的硬度, 增加了铝基体的承载能力, 提高了合金的耐磨性能, 降低了合金的耐磨性系数。

4) Cu 的加入并没有干扰形核质点 Bi_2Ce 的生成及作用; Ce 的存在还提高了 Al 和 Cu 的交互作用, 促使金属间化合物 Al_2Cu 的生成, 进一步提高了合金的耐磨性。

参考文献 References

- [1] Kaban I, Köhler M, Ratke L *et al.* *Journal Materials Science* [J], 2012, 47(24): 8360
- [2] Grugel R N, Lograsso T A, Hellawell A. *Metallurgical Transactions A*[J], 1984, 15(6): 1003
- [3] Sun Q, Jiang H X, Zhao J Z *et al.* *Acta Materialia*[J], 2017, 129: 321
- [4] He J, Mattern N, Tan J *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(6): 2102
- [5] Kaban I, Köhler M, Ratke L *et al.* *Acta Materialia*[J], 2011, 59(18): 6880
- [6] Fang F, Zhu M, Deng H Q *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2004, 108(3): 253
- [7] Inoue A, Yano N, Matsuzaki K *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 1987, 22(1): 123
- [8] Zuo Xiaowei(左小伟), Wang Engang(王恩刚), Han Huan(韩欢) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(10): 1219
- [9] Yang Zhizeng(杨志增), Sun Qian(孙倩), Zhao Jiuzhou(赵九州). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2014, 50(1): 25
- [10] Chen L Y, Xu J Q, Choi H *et al.* *Nature Communications*[J], 2014, 9(5): 3879
- [11] Sun Qian(孙倩), Jiang Hongxiang(江鸿翔), Zhao Jiuzhou(赵九州). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2016, 52(4): 497
- [12] Fu M W, Li H, Lu J *et al.* *Computational Materials Science* [J], 2009, 46(4): 1058
- [13] Zhang Lin(张林), Wang Engang(王恩刚), Zuo Xiaowei(左小伟) *et al.* *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2008, 44(2): 165
- [14] Sun Q, Jiang H X, Zhao J Z *et al.* *Materials and Design*[J], 2016, 91: 361
- [15] Budai I, Kaptay G. *Intermetallics*[J], 2011, 19(3): 423
- [16] Feng Xiaoming(冯小明), Zhang Congcai(张崇才). *Composites* (复合材料)[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 2007: 1
- [17] Wang Changchun(王常川), Wang Richu(王日初), Peng Chaoqun(彭超群) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(7): 1945
- [18] Man T N, Zhang L, Xu Naikang *et al.* *Metals*[J], 2016, 6(8): 177
- [19] Budai I, Kaptay G. *J Mater Sci*[J], 2010, 45(8): 2090
- [20] Ratke L, Diefenbach S. *Materials Science Engineering R: Report*[J], 1995, 15(7-8): 263
- [21] Mabuchi M, Higashi K. *Acta Materialia*[J], 1996, 44(11): 4611
- [22] Guo Z L, Sha W. *Materials Transactions*[J], 2002, 43(6): 1273
- [23] Yu Yongning(余永宁). *Principles of Metallography*(金属学原理)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013: 797
- [24] Vončina M, Medved J, Bončina T *et al.* *Trans Nonferrous Met Soc China*[J], 2014, 24(1): 36

Microstructure and Wear Resistance of Al-Bi-Ce-Cu Immiscible Alloys

Man Tiannan^{1,2}, Zhang Lin¹, Xiang Zhaolong^{1,2}, Wang Wenbin^{1,2}, Huang Minghao^{1,2}, Wang Engang¹

(1. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110006, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110006, China)

Abstract: The microstructure and wear resistance of Al-Bi-Ce-Cu alloys were investigated. The intermetallic compounds Bi_2Ce form and act as heterogeneous nucleation sites of Bi-rich droplets, which promote the nucleation of Bi phase and obtain a dispersed microstructure. The intermetallic compounds Al_2Cu locate in the Al-rich matrix and enhance the hardness of the matrix. The wear resistance of alloys is not only dependent on the size of Bi-rich droplets but also dependent on the hardness of the matrix. The refined microstructure and the strengthened hardness improve the wear resistance of Al-Bi alloys. Therefore, Al-Bi-Ce-Cu immiscible alloys is useful as a wear resistance material.

Key words: immiscible alloys; heterogeneous nucleation; microstructure; wear resistance

Corresponding author: Wang Engang, Ph. D., Professor, Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China, Tel: 0083-24-83681739, E-mail: egwang@mail.neu.edu.cn