原位自生TiB₂颗粒作用下偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金的液相分离规律研究

王宝剑, 翟薇*, 吴文华, 魏炳波

西北工业大学物理科学与技术学院, 西安 710072

* E-mail: zhaiwei322@nwpu.edu.cn

收稿日期: 2021-07-06; 接受日期: 2021-09-15; 网络版发表日期: 2022-03-15

国家自然科学基金(批准号: 52088101, 51922089和51727803)和陕西省重点研发计划(编号: 2020ZDLGY13-03)资助项目

摘要 在三元Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}偏晶合金中原位反应合成不同含量的TiB₂颗粒, 研究了其对液相分离过程中第二液相L₂(Sn)形核、长大和迁移的作用机制. 实验表明, 当掺杂1%TiB₂颗粒时, 液相分离引发的宏观偏析程度显著降低, 而进一步增加颗粒含量时, 宏观偏析降低程度趋缓. 同时, 掺杂TiB₂颗粒后初生θ(Al₂Cu)相和第二(Sn)相组织明显细化. 在液相分离过程中, 与合金熔体具有良好润湿性的原位自生TiB₂颗粒促进了第二L₂(Sn)相的异质形核, 通过阻碍元素扩散和液滴迁移限制L₂(Sn)相的扩散长大, 并改变合金熔体的黏度和密度以及L₂(Sn)液滴形状, 从而降低Stokes沉降速度, 最终减弱组织偏析. 因此, 合金拉伸力学性能随着原位自生TiB₂颗粒质量分数的增加而显著提高.

关键词 偏晶合金, TiB₂颗粒, 液相分离, Stokes运动, 组织偏析

1 引言

偏晶合金因其优异的物化性能在耐磨材料、电触头材料和超导材料等领域受到广泛关注^[1~3]. 偏晶相图中存在一个液态组元的不混溶区域, 随着熔体温度的降低, 均匀的单一液相会分离成两个不互溶的液相^[4,5]. 在常规凝固条件下, 两个液相会因为密度差而形成宏观偏析, 甚至形成上下分层的组织, 这严重地制约了偏晶合金的工业应用^[6~8]. 因此, 如何促进第二相液滴的形核, 并限制其扩散长大和Stokes沉积等, 以降低凝固组织的偏析程度, 是偏晶合金能被广泛应用所

亟需解决的重要问题.

目前, 已有多种方法用于偏晶合金的凝固研究中, 包括快速凝固技术、定向凝固技术和超声凝固技术等^[9~11]. 近年来, 研究人员提出了在偏晶合金中掺杂第三组元的方法, 通过掺杂物调控合金的液相分离过程, 使第二相尺寸降低, 并均匀弥散分布于凝固组织中^[12~15]. 在二元Al-Bi和Al-In偏晶合金中加入TiC颗粒, 可以限制液相分离中第二L₂(Bi)和L₂(In)液滴的凝并长大, 并通过改变液滴的形状降低其沉积速度^[13]. 在二元Al-Bi偏晶合金中掺杂少量的Ti元素, 合金凝固过程中首先原位形成Al₃Ti金属间化合物, 长针状的Al₃Ti相

引用格式: 王宝剑, 翟薇, 吴文华, 等. 原位自生TiB₂颗粒作用下偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金的液相分离规律研究. 中国科学: 技术科学, 2022, 52: 1679–1691
Wang B J, Zhai W, Wu W H, et al. Phase separation mechanism of liquid Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8} monotectic alloy modulated by *in situ* synthesized TiB₂ particles (in Chinese). Sci Sin Tech, 2022, 52: 1679–1691, doi: 10.1360/SST-2021-0272

有效地阻碍了随后液相分离中第二 $L_2(\text{Bi})$ 相的凝并和沉降, 有助于(Bi)相在凝固组织中弥散分布^[14]。然而, 现有研究中偏晶合金偏析程度微弱, 主要探究微量掺杂对第二液相形核的作用规律。因此, 对于严重偏析的偏晶合金, 通过改变掺杂量是否具备消除宏观偏析的能力, 以及掺杂物对液相分离过程中第二液相形核、长大和迁移的作用规律亟待深入探索。

TiB₂颗粒具有高熔点、优异的强度和良好的化学稳定性, 且采用原位方法制备的TiB₂颗粒不仅与铝合金熔体具有良好的润湿性, 可以促进晶粒异质形核, 而且与基体相之间界面干净, 结合强度高^[16,17]。基于此, 本文采用金属盐反应法在具有层状严重宏观偏析的偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金中原位合成TiB₂颗粒。探索了掺杂不同含量TiB₂颗粒对偏晶合金宏观偏析的减弱能力, 以及对微观组织形貌的影响规律, 分析了原位自生TiB₂颗粒对第二 $L_2(\text{Sn})$ 相的形核、长大和沉降的作用机理, 并研究了合金拉伸力学性能。

2 实验

三元Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}偏晶合金由99.99%纯度的Al, Sn和Cu元素配置而成, 重为300 g。实验过程中, 采用电阻炉熔化母合金。保温30 min后, 将质量为0, 22.3, 44.6和66.9 g摩尔比为1:2.2的K₂TiF₆和KBF₄混合盐粉末分别加入熔融合金中。Al熔体与两种盐的反应温度控制在1073 K, 它远高于偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金的液相线温度 $T_L=872$ K, 如图1(a)所示。TiB₂颗粒形成的反应过程如下^[18]。

原位生成的TiB₂颗粒理论含量分别为试样总质量的0%, 1%, 2%和3%。经过40 min的反应, 除去熔体表面的熔渣, 将熔体浇入内部尺寸为40 mm×40 mm×50 mm, 温度为500 K的铸铁模具中。

凝固结束后, 将实际尺寸为40 mm×40 mm×40 mm试样沿高度方向从中心面切开, 进行金相处理。采用Rigaku D/max2500 X射线衍射仪、Verios G4扫描电镜、FEI Talos F200X透射电镜对凝固组织进行分析表征。采用GNT100电子万能试验机测试凝固试样的室温

图1 (网络版彩图)取样位置与拉伸试样示意图。(a) 纵向取样位置; (b) 拉伸试样形状与尺寸

Figure 1 (Color online) Schematic diagrams of sampling point and tensile sample. (a) Longitudinal sampling position; (b) the shape and size of tensile sample.

拉伸力学性能。沿试样纵向截取长度为36 mm, 直径为8 mm拉伸试样, 如图1(a)中圆柱棒#1所示位置。其中, 标距段长度为12 mm, 直径为5 mm, 如图1(b)所示。拉伸测试在1.0 mm/min的恒定速率下进行。此外, 纵向截取直径为6 mm的圆柱棒, 如图1(a)中圆柱棒#2所示位置, 根据阿基米德原理测定偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金的密度。

3 结果与讨论

3.1 凝固组织与宏观偏析

3.1.1 相组成分析

三元Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}偏晶合金在相图^[19]中的位置用圆圈进行了标注, 如图2(a)所示。可以看出, 在平衡凝固条件下, 当温度降低到872 K时, 液态Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金首先发生液液相分离: $L \rightarrow L_1(\text{Al-rich}) + L_2(\text{Sn-rich})$ 。随后, 在温度下降到801 K时, 偏晶反应发生: $L_1(\text{Al-rich}) \rightarrow L_2(\text{Sn-rich}) + (\text{Al}) + \theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 。最后, 当温度降到501 K时, 发生三元共晶反应: $L_2(\text{Sn-rich}) \rightarrow (\text{Al}) + \theta(\text{Al}_2\text{Cu}) + (\text{Sn})$ 。图2(b)为在偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金中原位合成

不同含量 TiB_2 颗粒后凝固试样的XRD衍射图谱. 可以看出, 其凝固组织主要由 (Al) , $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 和 (Sn) 相组成, 原位形成的 TiB_2 颗粒不改变合金的凝固相组成.

3.1.2 宏观偏析特征

图3(a)为未掺杂 TiB_2 颗粒时 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 偏晶合金凝固试样的宏观组织形貌. 合金试样的上部是富Al区, 下部是富Sn区, 且上下两层具有清晰的分界面, 说明凝固组织中存在严重的宏观偏析. 随着 TiB_2 颗粒含量的增加, 宏观偏析程度逐渐降低. 图3(b)为掺杂3%

TiB_2 颗粒后合金的宏观组织形貌. 可以看出, 试样下方的富Sn区厚度明显变薄. 为了定量表征偏晶合金凝固组织中宏观偏析与 TiB_2 颗粒掺杂量之间的关系, 定义宏观偏析度

$$S_h = \frac{H_{\text{Sn}}}{H_0} \times 100\%, \quad (4)$$

其中, H_{Sn} 为试样下方富Sn区的高度, H_0 代表整个试样的高度. 宏观偏析度随 TiB_2 颗粒含量增加时的变化趋势如图3(c)所示. 当 TiB_2 颗粒的含量从0%增加到1%时, 宏观偏析度快速从48.8%降低到34.5%, 而从1%增加到

图2 (网络版彩图)合金成分选择与相组成分析. (a) 偏晶 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 合金在Al-Sn-10%Cu截面图^[19]中的位置; (b) XRD图谱
Figure 2 (Color online) Alloy composition selection and phase constitution analysis. (a) The location of monotectic $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ alloy at Al-Sn-10%Cu vertical section ^[19]; (b) XRD patterns.

图3 (网络版彩图) TiB_2 颗粒含量对偏晶 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 合金宏观偏析的影响. (a) 0% TiB_2 ; (b) 3% TiB_2 ; (c) 宏观偏析度
Figure 3 (Color online) The macrosegregation of monotectic $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ alloy versus TiB_2 content. (a) 0% TiB_2 ; (b) 3% TiB_2 ; (c) macrosegregation degree.

3%时, 宏观偏析度缓慢从34.5%降低到31.4%, 表明进一步增加TiB₂颗粒对合金宏观偏析的减弱作用有限. 根据宏观偏析度随TiB₂颗粒掺杂量的变化曲线, 采用幂函数对其进行拟合, 得到的拟合方程为

$$S_h = 23.34 \times f_p^{-0.085}, \quad (5)$$

其中, f_p 为TiB₂颗粒的质量分数. 基于以上结果可知, 在偏晶合金中掺杂少量陶瓷颗粒时, 其对宏观偏析的减弱效果较为明显, 如果将此方法应用于工业轴瓦合金中, 如Al-(3~5)wt.%Sn-Cu合金^[20], 有可能获得组织均

匀的高强自润滑颗粒增强铝基偏晶复合材料.

3.1.3 凝固组织细化

在未掺杂TiB₂颗粒时, 偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金凝固试样上部富Al区由初生 θ (Al₂Cu)相、第二(Sn)相和三元(Al)+ θ (Al₂Cu)+(Sn)偏晶组织构成, 如图4(a)所示. 其中, 三元(Al)+ θ (Al₂Cu)+(Sn)偏晶组织中的(Al)和 θ (Al₂Cu)相以协同方式生长, 具有规则的条带形态, 如图4(a)中插图所示. 图4(b)为未掺杂TiB₂颗粒时, 偏晶合金试样下部富Sn区的微观组织形貌. 可以看出, 在

图4 (网络版彩图)微观组织形貌与特征尺寸随TiB₂颗粒掺杂量的变化规律. (a), (b) 0% TiB₂; (c), (d) 3% TiB₂; (e), (f) 富Al区第二(Sn)相和初生 θ (Al₂Cu)相的长度分布

Figure 4 (Color online) Microstructural morphology and typical size versus TiB₂ content. (a), (b) 0% TiB₂; (c), (d) 3% TiB₂; (e), (f) the average length of secondary (Sn) phase and primary θ (Al₂Cu) phase in top Al-rich part.

下部的富Sn区中, 少量的(Al)枝晶和 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相分布于(Sn)基体相中. 随着 TiB_2 颗粒含量的增加, 富Al区中的初生 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相和第二(Sn)相逐渐细化, 而偏晶组织和富Sn区组织没有明显变化. 当在合金中掺杂3% TiB_2 颗粒时, 富Al区中初生 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相演变为细小的块状, 第二(Sn)相得到进一步的细化, 如图4(c)所示. 图4(d)为合金凝固试样下部富Sn区组织. TiB_2 颗粒的加入对富Sn区中(Al)和 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相的形貌和尺寸没有明显影响, 其中(Al)枝晶的平均长度保持在100 μm 左右. 图4(e)和(f)为试样上部富(Al)区中第二(Sn)相和初生 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相的特征尺寸随 TiB_2 颗粒含量增加时的变化规律. 可以看出, 当 TiB_2 颗粒含量从0%增加到3%时, 第二(Sn)相和初生 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相的平均长度分别由220和115降低到76和37 μm . 因此, 在偏晶 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 合金中掺杂 TiB_2 颗粒有助于凝固组织的细化.

3.1.4 TiB_2 颗粒分布

图5(a)为掺杂3% TiB_2 颗粒后, 偏晶合金凝固试样上部富Al区中 TiB_2 相的形貌与分布. 可以看出, TiB_2 相以颗粒状存在, 且主要存在于(Sn)相中, 少量分布于(Al)相中. 随着 TiB_2 颗粒含量的增加, 凝固组织中颗粒的数量和尺寸均增大. 当 TiB_2 颗粒的含量从1%增加到3%时, 其平均直径由481增加到711 nm, 如图5(b)所示. 图6(a)和(b)为富Al区中分布于(Sn)晶粒内部的 TiB_2 颗粒TEM形貌及其选区电子衍射花样, 其所在的晶带轴为 $[0\bar{1}0]$. 图6(c)和(d)为富Al区中分布于(Al)晶粒内部

的 TiB_2 颗粒TEM形貌及其选区电子衍射花样, 其所在的晶带轴为 $[1\bar{1}1]$. 此结果证明了分布于(Sn)和(Al)晶粒内部的颗粒是 TiB_2 相. 同时, 根据图5和6可知, 原位自生 TiB_2 颗粒与(Sn)和(Al)相的界面干净, 结合良好.

图7(a)为掺杂3% TiB_2 颗粒后合金凝固试样中Ti元素的纵向分布. 在上部富Al区中Ti元素的含量达到3.3%, 而在下部富Sn区中Ti元素的含量仅为0.3%, 表明 TiB_2 颗粒主要分布于试样上部的富Al区. 根据阿基米德原理测定了偏晶 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 合金的密度, 约为 4.758 g/cm^3 , 这与 TiB_2 颗粒的密度($\rho_0=4.50 \text{ g/cm}^3$)^[21]非常接近, 表明原位自生 TiB_2 颗粒可以均匀分散于熔融合金中. 液相分离发生后, 形成的 $L_1(\text{Al})$ 和 $L_2(\text{Sn})$ 液相的密度分别为 3.08 和 6.98 g/cm^3 , 在重力和浮力作用下, TiB_2 颗粒和 $L_1(\text{Al})$ 相将向上运动, $L_2(\text{Sn})$ 相向下运动, 从而导致 TiB_2 颗粒主要分布于试样上部的富Al区. 图7(b)为富Sn区中的EDS扫描区域, 图7(c)和(d)为其组织中Ti和B元素的面分布. 据此可知, 在合金试样的富Sn区中, TiB_2 颗粒也主要存在于(Sn)相中.

3.2 TiB_2 颗粒作用下液相分离机制

3.2.1 液相分离的运动学分析

图8(a)为三元 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 偏晶合金液相分离过程的示意图, 其偏析组织的形成可总结为如下三个过程. 首先, 第二 $L_2(\text{Sn})$ 相在均匀的单一液相中形核, 如图8(a1)和(a2)所示. 随后, 第二 $L_2(\text{Sn})$ 液滴经历扩散长

图5 (网络版彩图)富Al区中 TiB_2 颗粒形貌与尺寸分布. (a) 掺杂3% TiB_2 颗粒形貌; (b) TiB_2 颗粒直径分布

Figure 5 (Color online) Morphology and size of TiB_2 particles in top Al-rich part. (a) TiB_2 morphology with 3% content; (b) size distribution of TiB_2 particles.

图6 (网络版彩图)富Al区中TiB₂颗粒的TEM分析结果. (a), (b) (Sn)相中的TiB₂颗粒及其选区电子衍射; (c), (d) (Al)相中的TiB₂颗粒及其选区电子衍射

Figure 6 (Color online) TEM analysis results of TiB₂ particles in top Al-rich part. (a), (b) Morphology and SAED of TiB₂ particle in (Sn) phase; (c), (d) morphology and SAED of TiB₂ particle in (Al) phase.

大, 包括碰撞、凝并和Ostwald熟化等^[21,22], 如图8(a3)所示. 与之同时, L₂(Sn)液滴发生迁移与沉降, 最终聚集在试样底部, 形成分层组织, 如图8(a4)和(a5)所示.

第二液相的迁移主要受到Stokes和Marangoni运动的控制. 球形液滴的Stokes和Marangoni运动速度可以通过以下方程计算^[23,24].

$$U_s = \frac{2g(\rho_2 - \rho_1)(\eta_1 + \eta_2)}{3\eta_1(2\eta_1 + 3\eta_2)} \cdot r^2, \quad (6)$$

$$U_{Mt} = \frac{2k_1}{(2k_1 + k_2)(2\eta_1 + 3\eta_2)} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot r, \quad (7)$$

$$U_{Mc} = \frac{2D_1}{(2D_1 + D_2)(2\eta_1 + 3\eta_2)} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial r} \cdot r, \quad (8)$$

其中, U_s 为Stokes运动速度, U_{Mt} 和 U_{Mc} 分别代表温度梯度和溶质浓度梯度导致的Marangoni迁移速度. P , η , k 和 D 分别代表密度、黏度、热导率和扩散系数. r 为球形L₂(Sn)液滴的半径. $\partial \sigma / \partial T$ 和 $\partial \sigma / \partial c$ 分别为界面张力的温度系数和浓度系数, $\partial T / \partial r$ 为温度梯度, $\partial c / \partial r$ 为溶质浓度梯度. 下角标1和2分别代表L₁(Al)相和L₂(Sn)液滴. 计算中所用物性参数见表1^[11,19,21,25,26], 计算结果如图9(a)所示. 可以看出, 溶质浓度梯度引起的Marangoni迁移速度 U_{Mc} 比温度梯度引起的Marangoni迁移速度 U_{Mt} 更大. 同时, Stokes运动速度 U_s 显著大于溶质浓度梯度和温度梯度引起的Marangoni迁移速度 U_{Mt} 和 U_{Mc} , 且随着L₂(Sn)液滴的长大, U_s 比 U_{Mt} 和 U_{Mc} 增长的更快. 当液滴

图 7 (网络版彩图)富Sn区中TiB₂颗粒的分布特征. (a) Ti元素纵向分布; (b) EDS扫描区域; (c), (d) 图(b)中Ti和B元素的面分布
Figure 7 (Color online) Distribution profiles of TiB₂ particles in bottom Sn-rich part. (a) Longitudinal distribution of Ti element; (b) EDS scanning area; (c), (d) surface distribution of Ti and B elements in (b).

图 8 (网络版彩图)掺杂TiB₂颗粒前后偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金液相分离机制. (a) 未掺杂TiB₂颗粒; (b) 掺杂TiB₂颗粒
Figure 8 (Color online) Liquid phase separation mechanism of ternary Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8} monotectic alloy (a) without and (b) with TiB₂ particles.

半径为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 时, U_{M1} 为 $1.2\times 10\text{ }\mu\text{m/s}$, U_{Mc} 为 $1.1\times 10^2\text{ }\mu\text{m/s}$, U_{Mc} 约为 U_{M1} 的10倍. 而此时, U_s 为 $1.0\times 10^4\text{ }\mu\text{m/s}$, U_s 比 U_{Mc} 约高出两个数量级, 比 U_{M1} 约高

出三个数量级. 因此, 在常规凝固条件下, 偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金宏观偏析的形成主要由Stokes沉降主导, 这与图3(a)中纵向分层组织形态相吻合.

图9 (网络版彩图)掺杂TiB₂颗粒前后第二L₂(Sn)相的形核、长大和迁移特征。(a) 未掺杂时Marangoni和Stokes运动速度;(b) 异质形核能垒变化;(c) 熔体黏度随温度变化关系;(d) Stokes运动速度

Figure 9 (Color online) Nucleation, growth and movement features of secondary L₂(Sn) phase. (a) Velocity of Marangoni motion and Stokes motion without TiB₂ particles; (b) heterogeneous nucleation energy barrier; (c) melt viscosity versus temperature; (d) velocity of Stokes motion.

3.2.2 第二液相的形核机制

当在液态Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金中原位合成TiB₂颗粒时, 它将对液相分离过程中第二L₂(Sn)相的形核产生重要影响, 如图8(b)所示。以前, 偏晶合金液相分离中第二液相的形核多数认为是一种均质形核。然而, 在Al-Pb、Al-Bi和Al-In等偏晶合金中掺杂Al₂O₃、TrO₂和TiB₂等陶瓷颗粒将引起第二相的数量增加和尺寸降低^[24]。根据经典形核理论, 如果第二液相可以在陶瓷颗粒表面异质形核, 那么存在于基体液相中的陶瓷颗粒必须与第二液相具有良好的润湿性, 即第二液相与陶瓷颗粒的接触角满足 $0^\circ \leq \theta < 180^\circ$ 条件。异质形核因子可以表示为^[27]

$$f(\theta) = \frac{G_{Het}}{G_{Hom}} = \frac{1}{4}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2, \quad (9)$$

其中, ΔG_{Het} 和 ΔG_{Hom} 分别为第二液相异质形核和均质形核所需克服的能垒。根据(9)式可知, 当润湿角 $\theta = 0^\circ$ 时, $\Delta G_{Het} = 0$ J, 第二液相不需要克服能垒可以直接在陶瓷颗粒表面生长。当 $\theta > 180^\circ$ 时, 第二液相与陶瓷颗粒不润湿, 这是外加陶瓷颗粒普遍面临的难题, 也是原位自生陶瓷颗粒兴起的原因。均质形核能垒表达式为^[27]

$$G_{Hom} = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{G_V^2}, \quad (10)$$

其中, σ 为第二液相的单位面积表面自由能, ΔG_V 为形成单位体积第二液相时的吉布斯自由能变化。 ΔG_V 可以表示为^[27]

$$G_V = \frac{H_L}{T_L} T_L, \quad (11)$$

表 1 计算中所用物性参数

Table 1 Physical parameters used for calculations

Physical parameter	Value
Density of $L_1(\text{Al})$ phase ρ_1 (kg m^{-3})	3081 ^[25]
Density of $L_2(\text{Sn})$ phase ρ_2 (kg m^{-3})	6980 ^[25]
Viscosity of $L_1(\text{Al})$ phase η_1 (Pa s)	1.63×10^{-3} ^[25]
Viscosity of $L_2(\text{Sn})$ phase η_2 (Pa s)	1.85×10^{-3} ^[25]
Viscosity of the matrix alloy melt η_m (Pa s)	1.71×10^{-3}
Thermal conductivity of $L_1(\text{Al})$ phase k_1 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	102.8 ^[25]
Thermal conductivity of $L_2(\text{Sn})$ phase k_2 ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	30.0 ^[25]
Diffusion coefficient of $L_1(\text{Al})$ phase D_1 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	5.05×10^{-9} ^[25]
Diffusion coefficient of $L_2(\text{Sn})$ phase D_2 ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	3.05×10^{-6} ^[25]
Temperature dependent coefficient of interfacial energy $\partial\sigma/\partial T$ ($\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$)	3×10^{-4} ^[11]
Concentration dependent coefficient of interfacial energy $\partial\sigma/\partial c$ (J m^{-2})	3.63×10^{-3} ^[22]
Transverse temperature gradient $\partial T/\partial r$ (K m^{-1})	1×10^3 ^[11]
Solute concentration gradient $\partial c/\partial r$ (m^{-1})	2×10^3 ^[26]
Density of TiB_2 phase ρ_0 (kg m^{-3})	4500 ^[21]
Enthalpy change for liquid demixing H_L (J g^{-1})	155.75 ^[19]
Surface tension of $L_2(\text{Sn})$ phase σ (N m^{-1})	0.56 ^[25]

其中, ΔH_L 为形成单位体积第二液相的焓变, T_L 为液相分离开始的温度, ΔT_L 为液滴形核过冷度. 原位自生 TiB_2 颗粒与合金熔体具有良好的润湿性, 可以作为第二 $L_2(\text{Sn})$ 相的异质核心, 那么它们之间的润湿角满足 $0^\circ < \theta < 180^\circ$ 关系. 根据相图, 三元 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 偏晶合金液相分离的温度区间为 71 K, 因此 $L_2(\text{Sn})$ 液滴形核的过冷度 $\Delta T_L = 0 \sim 71$ K. 根据方程(9)~(11) 计算了 $L_2(\text{Sn})$ 液滴异质形核能垒与润湿角和过冷度的关系, 结果如图9(b)所示. 可以看出, $L_2(\text{Sn})$ 液滴的形核功随过冷度的增大而快速下降, 这正是快速凝固技术制备均质偏晶合金的优势. 然而, 在常规凝固条件下, 过冷度较小, 第二液相液滴形核所需克服的能垒较大, 则形核率不高. 为了提高其常规凝固条件下的形核率, 只能通过改善第二液相液滴与杂质颗粒的润湿性, 如图9(b)所示. 当过冷度 ΔT_L 为 1 K 时, $L_2(\text{Sn})$ 液滴均质形核所需克服的能垒为 2.3×10^{-12} J. 如果润湿角为 60° , 则异质形核能垒将降低到均质形核能垒的 $5/32$. 因此, 通过改变熔体中可润湿陶瓷颗粒的数密度可以调控第二液相液滴的形核数量^[15], 即通过提高原位自生 TiB_2 颗粒的含量可以促进更多第二 $L_2(\text{Sn})$ 相液滴的形成, 如图8(b1)和(b2)所示.

3.2.3 宏观偏析的调控机制

第二 $L_2(\text{Sn})$ 相在形核之后将通过碰撞、凝并和 Ostwald 熟化等过程扩散长大, 快速聚集在一起, 并在 Stokes 运动下形成偏析组织. 原位自生 TiB_2 颗粒不仅可以促进第二液相异质形核, 而且可以限制其扩散长大和 Stokes 沉积. 悬浮于合金熔体中的 TiB_2 颗粒不仅可以阻碍 Sn 原子的扩散, 还可以改变熔体黏度和密度, 以及通过分布于 $L_2(\text{Sn})$ 液滴内部或依附于 $L_2(\text{Sn})$ 液滴表面^[12,21] 改变液滴形状, 从而降低液滴的迁移速度, 发挥限制第二液相扩散长大和阻碍其 Stokes 沉积的作用, 如图8(b3)和(b4)所示.

第二 $L_2(\text{Sn})$ 相在液相分离过程中受到的下沉力 F_B 可以表示为^[28]

$$F_B = g(\rho_2 - \rho_1). \quad (12)$$

由于 TiB_2 颗粒的密度 $\rho(\text{TiB}_2)$ 介于基体液相 $\rho(L_1)$ 和第二液相 $\rho(L_2)$ 的密度之间, 即

$$\rho(L_1) < \rho(\text{TiB}_2) < \rho(L_2). \quad (13)$$

当大量 TiB_2 颗粒分布于基体液相和第二液相中时, $\rho(L_1)$ 将增大, 而 $\rho(L_2)$ 将降低, 则 $\Delta\rho = \rho(L_1) - \rho(L_2)$ 减小. 根据方

程(12)和(13)可知, TiB₂颗粒的存在将通过改变基体液相和第二液相的密度使L₂(Sn)液滴的下沉力降低, 从而限制液滴在熔体中的沉积运动。

同时, 第二L₂(Sn)相在液相分离过程中受到的黏滞力F_D可以表示为^[28]

$$F_D = 2\pi r \eta_1 (U_2 - U_1) \frac{2\eta_1 + 3\eta_2}{\eta_1 + \eta_2}, \quad (14)$$

其中, U₁和U₂分别为基体液相和第二液相的运动速度。颗粒增强复合材料熔体的黏度可用下式估算^[29]:

$$\eta_c = \eta_m (1 + 2.5V_p + 10.5V_p^2), \quad (15)$$

$$\eta_m = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (16)$$

其中, V_p为增强颗粒的体积分数, η_c和η_m为复合材料熔体和基体液相的黏度。图9(c)为未掺杂和掺杂3% TiB₂颗粒后偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金熔体的黏度随温度的变化关系。计算结果表明, 当TiB₂颗粒含量从0%增加到3%时, 合金熔体的黏度至少提高8.4%。因此, 掺杂TiB₂颗粒将提高合金熔体的黏度, 从而增加第二液相的运动阻力, 降低液滴的迁移速度。在仅考虑TiB₂颗粒对合金熔体黏度的影响时, 掺杂3% TiB₂颗粒后L₂(Sn)液滴的Stokes沉降速度随液滴半径变化的规律如图9(d)中的实线所示。可以看出, 当球状L₂(Sn)液滴的半径r=40 μm时, 掺杂3% TiB₂颗粒后, L₂(Sn)液滴的Stokes下沉速度将由未掺杂时的10 mm/s降低到8.8 mm/s。

此外, TiB₂颗粒的存在可能使L₂(Sn)液滴由球形变为椭球形等不规则形状^[13]。根据流体动力学定律, 椭球形L₂(Sn)液滴的Stokes运动速度可以通过以下方程进行计算^[30]:

$$U_{SE} = \frac{g(\rho_2 - \rho_1)(\eta_1 + \eta_2)}{2\pi\eta_1(2\eta_1 + 3\eta_2)} \cdot \frac{V}{r_z}, \quad (17)$$

其中, V为L₂(Sn)液滴体积, r_z为椭球形L₂(Sn)液滴的纵向半径。根据方程(17)经计算可知, 当r=40 μm的球状L₂(Sn)液滴变为r_z=70 μm的椭球状液滴时, 其Stokes运动速度将由10 mm/s降低到5.7 mm/s。因此, 原位自生TiB₂颗粒可以通过促进第二L₂(Sn)相的异质形核, 限制L₂(Sn)液滴的扩散长大, 以及阻碍其Stokes沉积, 降低偏晶合金的偏析程度, 如图8(b5)所示。

3.3 掺杂TiB₂颗粒的偏晶合金力学性能

图10(a)为掺杂不同含量TiB₂颗粒后偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金的拉伸应力-应变曲线。可以看到, 所有曲线均以台阶方式上升, 这归因于材料的屈服变形。由于所得材料存在严重的宏微观偏析, 导致材料的性能不均匀。整个拉伸过程可以分为三个阶段。第一阶段是整个试样的弹性变形和某个位置处(记为位置P₁, 如图1(b)所示)发生塑性变形, 同时产生变形硬化。当位置P₁处因变形硬化而使其强度高于另一个位置处(记为位置P₂, 如图1(b)所示)的强度时, 位置P₂处将发生塑性变形, 这为第二阶段。之后, 当位置P₂处也因变形硬化而导致强度再一次高于位置P₁处的强度时, 位置P₁处

图10 (网络版彩图)偏晶Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8}合金的拉伸性能随TiB₂颗粒掺杂量的变化规律。(a) 应力-应变曲线; (b) 极限强度和延伸率

Figure 10 (Color online) Effect of TiB₂ content on tensile properties of monotectic Al_{62.5}Sn_{28.7}Cu_{8.8} alloy. (a) Stress-strain curves; (b) ultimate tensile strength and elongation rate.

会进一步发生塑性变形,直到断裂,这为第三阶段。

图10(b)为合金的极限强度和延伸率随 TiB_2 颗粒含量增加时的变化规律。可以看出,随着 TiB_2 颗粒含量的增加,极限强度显著增强,而延伸率具有先增加后减小的趋势。在未掺杂 TiB_2 颗粒时,合金的极限强度和延伸率分别为52.6 MPa和10.1%,而掺杂 TiB_2 颗粒后,合金的极限强度和延伸率最大值分别为100.2 MPa和15.6%。极限强度提高了90.5%,延伸率提高了54.5%。材料拉伸性能的提高归因于陶瓷颗粒的弥散分布和凝固组织的细化。

4 结论

在三元 $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ 偏晶合金中原位反应合成不同含量的 TiB_2 颗粒,研究了其对液相分离过程的作用机制,主要结论如下。

(1) 随着 TiB_2 颗粒含量的增加,偏晶合金的宏观偏析程度先快速降低,而后减弱程度趋缓,同时初生 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相和第二(Sn)相组织显著细化。

(2) 原位自生 TiB_2 颗粒主要分布于试样上部富Al区的(Sn)相中,少量分布于(Al)相和试样下部富Sn区的(Sn)相中。

(3) TiB_2 颗粒通过促进第二 $L_2(\text{Sn})$ 相的异质形核,限制 $L_2(\text{Sn})$ 液滴的扩散长大和Stokes沉积,从而降低液相分离引发的宏观偏析程度。

(4) 合金的拉伸力学性能随着 TiB_2 颗粒含量的增加明显提高,其中极限强度最大提高了90.5%,延伸率最大提高了54.5%。

(5) 在偏晶合金中掺杂少量陶瓷颗粒可以显著减弱宏观偏析,如果将此方法用于工业轴瓦合金制备中,有可能获得组织均匀的高强自润滑颗粒增强偏晶复合材料。

致谢 感谢胡亚杰、常宇和王旭等同事在实验及分析过程中给予的有益帮助。感谢西北工业大学分析测试中心提供的先进表征设备和测试服务。

参考文献

- 1 Mirković D, Gröbner J, Schmid-Fetzer R. Liquid demixing and microstructure formation in ternary Al-Sn-Cu alloys. *Mater Sci Eng-A*, 2008, 487: 456–467
- 2 Jiang H X, Li W, Zhang L L, et al. Progress in the solidification of monotectic alloys under the microgravity condition of space (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2020, 50: 047005 [江鸿翔, 黎旺, 张丽丽, 等. 空间微重力条件下偏晶合金凝固研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 047005]
- 3 Bertelli F, Brito C, Ferreira I L, et al. Cooling thermal parameters, microstructure, segregation and hardness in directionally solidified Al-Sn-(Si; Cu) alloys. *Mater Des*, 2015, 72: 31–42
- 4 Sun X J, He J, Wang Z Y, et al. Liquid-liquid phase separation and two-phase bulk metallic glasses of Ce-Zr based alloys (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2018, 48: 1413–1421 [孙小钧, 何杰, 王中原, 等. Ce-Zr基金液-液相分离机制及双相块体非晶合金研究. 中国科学: 技术科学, 2018, 48: 1413–1421]
- 5 Ozawa S, Motegi T. Solidification of hyper-monotectic Al-Pb alloy under microgravity using a 1000-m drop shaft. *Mater Lett*, 2004, 58: 2548–2552
- 6 Ruan Y, Hu L, Yan N, et al. Recent advances and future perspectives of space materials science (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2020, 50: 603–649 [阮莹, 胡亮, 闫娜, 等. 空间材料科学研究进展与未来趋势. 中国科学: 技术科学, 2020, 50: 603–649]
- 7 Lucchetta M C, Saporiti F, Audebert F. Improvement of surface properties of an Al-Sn-Cu plain bearing alloy produced by rapid solidification. *J Alloys Compd*, 2019, 805: 709–717
- 8 Liu X R, Lu X Y, Wei B B. Rapid monotectic solidification under free fall conditions (in Chinese). *Sci Sin Tech*, 2004, 34: 1234–1246 [刘向荣, 鲁晓宇, 魏炳波. 自由落体条件下快速偏晶凝固. 中国科学: 技术科学, 2004, 34: 1234–1246]
- 9 Zhang X H, Ruan Y, Wang W L, et al. Phase separation and rapid solidification of ternary Fe-Sn-Ge and Cu-Pb-Ge monotectic alloys (in Chinese). *Sci China G-Phys Mech Astron*, 2007, 37: 359–366 [张雪华, 阮莹, 王伟丽, 等. 三元Fe-Sn-Ge和Cu-Pb-Ge偏晶合金相分离与快速凝

- 固研究. 中国科学G辑: 物理学 力学 天文学, 2007, 37: 359–366]
- 10 Silva A P, Spinelli J E, Garcia A. Thermal parameters and microstructure during transient directional solidification of a monotectic Al-Bi alloy. *J Alloys Compd*, 2009, 475: 347–351
- 11 Wang B J, Wu W H, Liu J M, et al. Ultrasonic cavitation and acoustic streaming effects during liquid phase separation and dynamic solidification of ternary Al-Sn-Si immiscible alloy. *Appl Phys A*, 2020, 126: 112
- 12 Chen L Y, Xu J Q, Choi H, et al. Rapid control of phase growth by nanoparticles. *Nat Commun*, 2014, 5: 3879
- 13 Zhang K, Bian X F, Li Y M, et al. High-efficiency control of phase separation in Al-based immiscible alloys by TiC particles. *J Alloys Compd*, 2015, 639: 563–570
- 14 Man T N, Zhang L, Xiang Z L, et al. Effects of adding Ti on microstructure and properties of Al-Bi immiscible alloy (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2018, 3: 169–175 [满田因, 张林, 项兆龙, 等. 添加Ti对Al-Bi难混溶合金组织和性能的影响. 物理学报, 2018, 3: 169–175]
- 15 Sun Q, Jiang H X, Zhao J Z, et al. Microstructure evolution during the liquid-liquid phase transformation of Al-Bi alloys under the effect of TiC particles. *Acta Mater*, 2017, 129: 321–330
- 16 Mandal A, Maiti R, Chakraborty M, et al. Effect of TiB₂ particles on aging response of Al-4Cu alloy. *Mater Sci Eng A*, 2004, 386: 296–300
- 17 Harpal S, Ankush R, Mir I U H. Effect of TiB₂ on mechanical and tribological properties of aluminium alloys—A review. *Mater Today*, 2018, 5: 17982–17988
- 18 Gao Q, Wu S S, Lü S L, et al. Improvement of particles distribution of *in-situ* 5 vol% TiB₂ particulates reinforced Al-4.5Cu alloy matrix composites with ultrasonic vibration treatment. *J Alloys Compd*, 2017, 692: 1–9
- 19 Zhai W, Hu L, Geng D L, et al. Thermodynamic properties and microstructure evolution of ternary Al-10%Cu-x%Sn immiscible alloys. *J Alloys Compd*, 2015, 627: 402–409
- 20 Xu M, Yi Y G, Li C M, et al. Macroseggregation of Sn in squeeze-cast Al-Sn-Cu sleeve based on orthogonal experiment (in Chinese). *Chin J Nonferrous Met*, 2020, 30: 79–87 [许明, 尹延国, 李聪敏, 等. 基于正交试验的液态模锻Al-Sn-Cu轴套中Sn的宏观偏析. 中国有色金属学报, 2020, 30: 79–87]
- 21 Cao C Z, Liu W Q, Liu Z W, et al. Scalable manufacturing of immiscible Al-Bi alloy by self-assembled nanoparticles. *Mater Des*, 2018, 146: 163–171
- 22 Dai F P, Cao C D, Wei B B. Metastable liquid phase separation and rapid solidification of ternary Cu₆₀Fe₃₀Co₁₀ peritectic alloy (in Chinese). *Sci China G-Phys Mech Astron*, 2007, 37: 376–384 [代富平, 曹崇德, 魏炳波. 三元Cu₆₀Fe₃₀Co₁₀包晶合金的亚稳液相分离与快速凝固. 中国科学G辑: 物理学 力学 天文学, 2007, 37: 376–384]
- 23 Liu J M, Wu W H, Zhai W, et al. Ultrasonic modulation of phase separation and corrosion resistance for ternary Cu-Sn-Bi immiscible alloy. *Ultrason Sonochem*, 2019, 54: 281–289
- 24 Jia P, Zhang J Y, Geng H R, et al. Effect of melt superheating treatment on solidification structures of Al₇₅Bi₉Sn₁₆ immiscible alloy. *J Mol Liquids*, 2017, 232: 457–461
- 25 Gale W F, Totemeir T C. *Smithells Metals Reference Book*. 8th ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004
- 26 Wang W L, Li Z Q, Wei B. Macroseggregation pattern and microstructure feature of ternary Fe-Sn-Si immiscible alloy solidified under free fall condition. *Acta Mater*, 2011, 59: 5482–5493
- 27 Kaban I, Köhler M, Ratke L, et al. Phase separation in monotectic alloys as a route for liquid state fabrication of composite materials. *J Mater Sci*, 2012, 47: 8360–8366
- 28 Zhang L, Man T N, Wang E G. Influence of dispersed solid particles on the liquid-liquid separation process of Al-Bi alloys (in Chinese). *Acta Metall Sin*, 2018, 55: 103–113 [张林, 满田因, 王恩刚. 弥散固态颗粒对Al-Bi合金液-液相分离过程的影响. 金属学报, 2018, 55: 103–113]
- 29 Srivastava N, Chaudhari G P. Strengthening in Al alloy nano composites fabricated by ultrasound assisted solidification technique. *Mater Sci Eng-A*, 2016, 651: 241–247
- 30 Yan N, Hong Z Y, Geng D L, et al. Phase separation and structure evolution of ternary Al-Cu-Sn immiscible alloy under ultrasonic levitation condition. *J Alloys Compd*, 2012, 544: 6–12

Phase separation mechanism of liquid $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ monotectic alloy modulated by *in situ* synthesized TiB_2 particles

WANG BaoJian, ZHAI Wei, WU WenHua & WEI BingBo

School of Physical Science and Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China

TiB_2 particles with different contents were *in situ* synthesized in liquid $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ monotectic alloy. The nucleation, growth, and migration mechanisms of the secondary liquid $L_2(\text{Sn})$ phase during liquid phase separation were investigated by experimental observations and theoretical analyses. When 1% TiB_2 particles were added to this ternary monotectic alloy, macrosegregation induced by liquid phase separation was significantly reduced, whereas, when TiB_2 content was further increased, there was only a little enhancement in the reduction of macrosegregation degree. Meanwhile, the secondary (Sn) phase and primary $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ phase structures were refined after TiB_2 particles were incorporated into the alloy melt. During liquid phase separation, the *in situ* synthesized TiB_2 particles promoted the heterogeneous nucleation of the secondary $L_2(\text{Sn})$ phase, resulting in the formation of a large number of $L_2(\text{Sn})$ droplets. In addition, TiB_2 particles restricted the diffusion growth of $L_2(\text{Sn})$ droplets by impeding element diffusion and droplet migration, and hindered Stokes sedimentation of $L_2(\text{Sn})$ droplets by changing the viscosity and density of the alloy melt as well as the droplet shape. The tensile property of monotectic $\text{Al}_{62.5}\text{Sn}_{28.7}\text{Cu}_{8.8}$ alloy was improved as TiB_2 content increased.

monotectic alloy, TiB_2 particles, liquid phase separation, Stokes movement, segregated structure

doi: [10.1360/SST-2021-0272](https://doi.org/10.1360/SST-2021-0272)