

封堵用 Bi-Sn 低熔点合金研究进展

朱威承¹ 马凤翔² 赵跃² 林涛² 刘志伟¹

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院金属材料强度全国重点实验室, 西安 710049; 2. 国网安徽省电力有限公司电力科学研究院, 合肥 230601)

摘要 随着能源与环境领域工程需求增长, 传统封堵材料在服役可靠性和环保性方面显现不足。Bi-Sn 合金因其具有良好的可熔性、润湿性与稳定性, 在满足快速响应与可靠封堵方面表现出潜在优势。综述了 Bi-Sn 合金在封堵应用中的研究进展, 重点探讨其凝固膨胀机制、熔化行为、润湿性及力学性能, 分析了合金元素及纳米颗粒添加对合金微观组织与性能的调控效果。结果表明, 成分设计与工艺控制可影响 Bi-Sn 合金凝固膨胀行为; 微量元素或纳米颗粒添加可改善 Bi-Sn 合金润湿性并提高界面结合力; Bi-Sn 合金力学性能可通过固溶强化、弥散强化及组织细化等方式实现强韧性平衡。

关键词 低熔点合金; Bi-Sn 合金; 封堵; 膨胀特性; 润湿性

中图分类号 TB31; G353.11

文献标志码 A

DOI: 10.15980/j.tzzz.T20250372

Research Progress in Bi-Sn Low-melting-point Alloys for Plugging

ZHU Weicheng¹, MA Fengxiang², ZHAO Yue², LIN Tao², LIU Zhiwei¹

(1. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049; 2. State Grid Anhui Electric Power Research Institute, Hefei 230601)

Abstract: With the increment engineering demands in the energy and environmental sectors, traditional sealing materials show limitations in service reliability and environmental compatibility. Low-melting-point alloys emerge and exhibit potential advantages in terms of rapid response and reliable sealing due to the low melting points, rapid solidification, and excellent stability. The research progress in Bi-Sn alloys for plugging was reviewed, and the solidification expansion mechanism, melting behavior, wettability, as well as mechanical properties were emphasized. The regulation effects of additions of alloying elements and nanoparticle on microstructure and performance of alloy were also discussed. The results indicate that composition design and process control can affect the solidification expansion behavior of Bi-Sn alloys. Trace element or nanoparticle additions can improve wettability and enhance interfacial bonding strength. The mechanical properties of Bi-Sn alloys achieve a balance between strength and toughness through solid-solution strengthening, dispersion strengthening, and grain refinement.

Key Words: Low-melting-point Alloys, Bi-Sn Alloys, Plugging, Expansion Characteristics, Wettability

随着资源开采、能源传输及环境保护等国家关键战略领域技术的发展, 工业封堵技术面临更高的性能要求与更严格的服役规范。传统的封堵材料, 如水泥、树脂和高熔点金属合金等, 逐渐显露出施工难度大、密封可靠性不足、环境风险高等明显缺陷, 亟需开发新型封堵材料^[1-3]。低熔点合金由于其熔点低、耐蚀性高、凝固速度快等特点, 逐渐成为现代封堵工程中具有发展潜力的关键材料^[4]。

低熔点合金是指熔点在 300 ℃ 以下的金属及其合

金, 通常由 Bi、Sn、Pb 和 In 等低熔点金属元素组成^[5]。常见的低熔点金属元素包括 Bi、Pb、Sn、Cd、In 与 Ga 等, 其中部分金属的资源稀缺性、成本及潜在毒性等因素对其工程化应用造成一定限制。Ga 虽然熔点极低, 但其价格昂贵, 产量有限, 且具有毒性; In 资源稀缺、价格高昂, 无法满足大规模应用的需求; Sn 虽然储量丰富, 但凝固时产生体积收缩效应, 密封可靠性受限; Pb 尽管价格低廉, 但存在较高毒性和环境污染风险。相比之下, Bi 在低熔点合金中展现出明显优势。首先, Bi

收稿日期: 2025-10-14; 修订日期: 2025-11-30

基金项目: 国家电网有限公司总部管理科技资助项目(52120025002D-169-ZN)

第一作者: 朱威承, 男, 2000 年出生, 硕士研究生, E-mail: Zhuweicheng@stu.xjtu.edu.cn

通信作者: 马凤翔, 男, 1987 年出生, 高级工程师, E-mail: njumfx@foxmail.com

刘志伟, 男, 1981 年出生, 教授, E-mail: liuzhiwei@xjtu.edu.cn

引用格式: 朱威承, 马凤翔, 赵跃, 等. 封堵用 Bi-Sn 低熔点合金研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2026, 46(5): 664-671.

ZHU W C, MA F X, ZHAO Y, et al. Research progress in Bi-Sn low-melting-point alloys for plugging[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2026, 46(5): 664-671.

的全球储量丰富,年产量稳定在 1.6~1.9 万 t。中国是 Bi 生产主导国,占比超过 85%,Bi 的供应链稳定可靠,适合大规模工程应用。其次,Bi 元素无毒,被誉为绿色金属,可替代传统铅基封堵材料,满足当今世界日益严格的环保要求,顺应我国绿色发展与无铅替代的国家战略需求。更为重要的是,Bi 及其合金在冷却凝固时可发生体积膨胀,可以主动填充微小缝隙并产生足够的膨胀压力,达到长期密封和防漏的目的。

近年来,国家战略层面对 Bi 金属给予了高度关注,并将其作为重点开发方向之一。Bi-Sn 合金体系基于其优异的理化特性与良好的环境适应性^[6-7],已成为封堵材料研究的重点之一。然而,尽管其应用前景广阔,Bi-Sn 合金在长期服役过程中的结构稳定性、界面结合可靠性以及大规模施工工艺的可行性等方面仍面临诸多挑战,亟需进一步深入研究,以实现其在复杂工程环境中的可靠推广与应用。本综述从 Bi-Sn 合金作为封堵材料的角度出发,系统总结近年来国内外关于不同 Bi-Sn 合金体系的研究进展,并进一步探讨其在国家战略领域中的工程应用前景和未来研究方向,旨在为 Bi 合金封堵材料的进一步开发和规模化应用提供参考。

1 Bi-Sn 合金的膨胀特性

具有良好膨胀特性的材料在关键部件的封堵与密封中发挥着重要作用。在高温、高压及温度骤变等复杂工况下,封堵材料在液-固相变过程中可实现有效的体积增加,确保间隙的完全填充和密封面的紧密贴合,从而维持系统的安全与稳定运行^[2]。Bi 及其合金在凝固过程中表现出显著的体积膨胀特性,可在需密封部位迅速形成致密且可靠密封层(并产生径向压力)^[1],已成功应用于油气井封堵。

纯 Bi 的体积膨胀率约为 3.32%^[8],在凝固过程中,Bi 原子由液态下较为致密的局域结构重新排列为固态相对疏松的结构,从而导致平均原子间距增加、密度降低,最终表现为体积膨胀。当 Bi 与其他金属形成合金时,其凝固膨胀率受 Bi 含量与其他组元比例的影响。Bi 含量(质量分数,下同)超过 55% 时,合金在凝固过程中通常表现出体积膨胀。在 Bi-Sn 合金体系中,这一现象尤为突出,液-固相变过程中原子配位数的变化使得体积分数增加,从而产生明显的凝固膨胀^[9]。这一特性在多种 Bi-Sn 合金中均得以保留,并可通过成分调控实现优化。

ABDELAL G 等^[10]研究了低熔点 Bi-42Sn-1Ag 合金的封堵潜力,发现该熔融合金在井下充填后冷却凝固过程中产生显著的体积膨胀,并在套管约束作用下

转化为接触压力,实现快速密封,其膨胀性能随时间变化呈现明显的阶段性特征,见图 1。可以看出,在凝固初期合金迅速膨胀并快速建立了塞体与井壁的干涉配合,随后膨胀速率逐渐减缓并进入稳态,外部压力与井筒约束共同作用,确保长期密封性能。HMADEH L 等^[11]发现 Bi-Sn 共晶合金凝固过程中,常压固化下晶粒粗大,富 Bi 的脆性相增多,而受压固化下的组织则更加均匀、细化,表现出更优的力学性能,从而增强界面稳定性与密封能力。

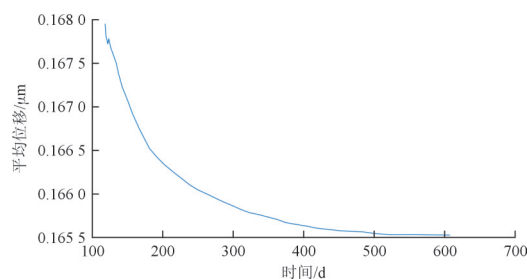
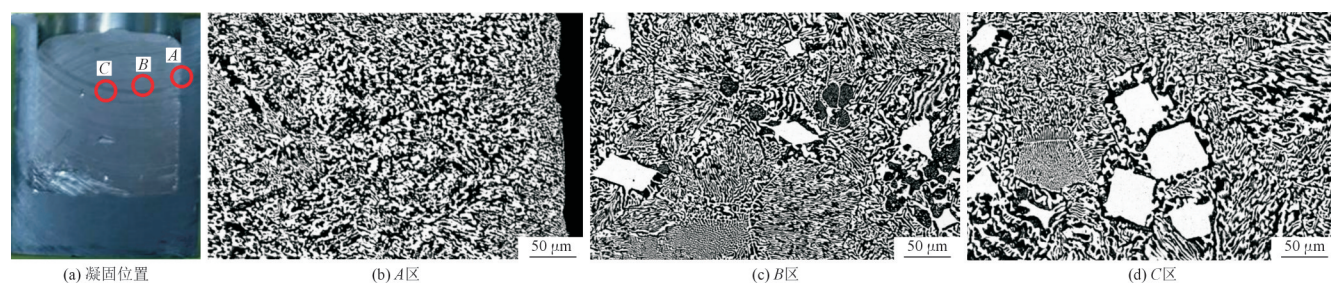


图 1 Bi-42Sn-1Ag 表面随时间膨胀曲线^[10]

Fig.1 Expansion curve of Bi-42Sn-1Ag surface with time^[10]

MANATAKI A 等^[12]发现 Bi-Sn 共晶合金的膨胀封堵能力主要体现为物理填充效应,见图 2。可以看出,在凝固过程中,合金自模壁向内部逐步结晶,并形成了由粗晶区向细晶区过渡的过渡层,该组织特征与凝固膨胀密切相关。Sn 富集区域首先结晶,为富 Bi 相的析出提供形核位点,随后 Bi 在其晶界处析出,最终形成复杂的层片结构。在部分区域观察到大量粗大的 Bi 晶体,见图 2d,其脆性较大,会导致合金整体力学性能下降。此外,研究还发现 Bi 合金凝固膨胀虽有利于密封性能的实现,但过度粗化的富 Bi 相可能引起力学性能的弱化。MANATAKI A 等^[13]进一步讨论了井温对合金的凝固组织及其膨胀行为的影响,发现低温条件下形成的细小均匀组织有助于膨胀效应有效转化为径向密封压力,而在高温条件下,合金易形成粗大的初晶相,导致组织非均匀化,从而削弱力学性能与密封能力。

综上,Bi 合金独特的凝固膨胀特性为油气井封堵完整性问题提供了全新的材料学思路与工程解决方案。与传统封堵材料相比,Bi 合金在封堵效果上表现出更优异的界面致密性和抗渗透性。然而,这种膨胀行为也具有显著的双重性,在合理控制条件下,膨胀可有效封堵裂缝与微环隙,从而提升井筒完整性,但若膨胀应力分布不均或过大,则可能诱发水泥环或邻近结构开裂,对长期完整性造成不利影响。此外,Bi 合金在多场耦合作用下的凝固组织演化仍存在不确定性,局部组织粗化、富 Bi 相聚集等现象难以准确预测,进一步增加了膨胀行为的可控性难度。为充分发挥 Bi 合金的封堵优势并规避其潜在风险,未来研究必须在成

图2 合金在管道内不同区域凝固的SEM图^[12]Fig.2 SEM images of alloy solidified in different areas of pipeline^[12]

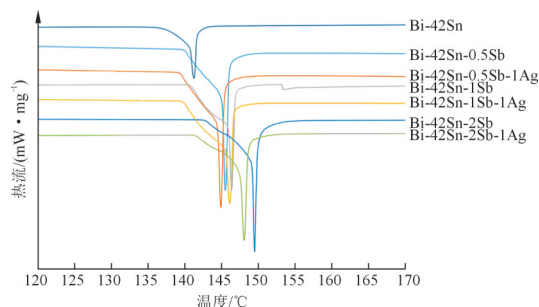
分设计、组织调控、多场耦合模拟与工程可控策略之间实现深度协同:①包括通过调控Bi、Sn比与引入强化元素构建更稳定的组织结构,研发新型多组元低熔点合金体系。②建立准确的多场耦合模型以预测膨胀应力与界面稳定性。③优化冷却速率、固化压力与井筒预处理工艺以实现膨胀压力均匀化。通过材料科学、数值模拟和工程技术的协同发展,Bi合金封堵技术有望向更高可靠性、更强可控性和更高水平的智能化方向持续演进。

2 Bi-Sn合金的熔化特性

Bi合金在凝固过程中展现出显著的体积膨胀特性,低熔点是其在多类工程应用中备受关注的重要优势。低温熔化特性使Bi合金能够在较低温度下实现熔融并快速凝固,结合凝固膨胀效应,可在复杂服役条件下提供可靠的密封性能。因此,低熔点特性与膨胀特性在Bi合金中相辅相成,共同提升了其作为封堵密封材料的应用潜力。

元素的合金化对Bi-Sn二元合金的熔化行为具有重要影响。WU Y等^[14]研究了Sb和Ag添加对共晶型Bi-Sn合金的熔化与凝固行为影响,见图3。发现随着Sb含量的增加,合金的熔点从136.3℃(无Sb)升高至142.8℃(2%Sb),同时过冷度降低,从15℃降至4℃,表明Sb能够提升熔点并降低过冷度。相比之下,Ag的引入对熔点的影响有限,仅提高至138.2℃,且对过冷度的降低作用不明显。此外,高Sb含量合金在首次热循环后熔点有所降低,说明Sb在熔融过程中的分配变化对熔点具有显著影响。WANG Z等^[15]发现In的加入能够同时降低Bi-Sn合金的固相线与液相线温度,而Ag的作用依然有限。YAO Z X等^[16]发现添加低于1%的Cu对Bi-41.5Sn-0.5Ag合金熔点影响不大。SUNGKHAPHAITOON P等^[17]也指出添加0.5%的Ni对熔点几乎无明显影响。OH S T等^[18]探讨了Pd、Co、Zn及Ni对Bi-42Sn-0.4Ag合金热性能的影响,发现Pd的加入能够降低熔化温度及过冷度。HO C Y等^[19]

对Bi-Sn-xZn三元合金的熔化行为进行了研究,发现Zn均匀分布在Sn相中,细化Bi晶粒、降低Bi/Sn相的体积分数,并通过增加晶界数量提升界面能,从而降低固相线与液相线温度并整体降低熔点。不同Zn含量的对比研究还显示,Zn能够在一定程度上调节熔程,影响凝固路径。ZHOU S Q等^[20]讨论了Ti的引入对Bi-Sn共晶合金的影响,发现添加0.5%或1%的Ti后,合金熔点约为139℃,表明Ti对熔化温度影响有限。但Ti在熔体中优先形成 Ti_6Sn_5 和 Ti_2Sn_3 相,在二次熔化时作为异质形核核心,促进Bi-Sn基体相的成核,从而降低凝固过程中的过冷度。KANG H等^[21]系统总结了多种Bi-Sn合金的固相线温度、液相线温度及凝固区间,见表1。

图3 Bi-42Sn-xSb-yAg合金的DSC曲线^[14]Fig.3 DSC curves of Bi-42Sn-xSb-yAg alloys^[14]

已有研究表明,纳米颗粒的添加对Bi-Sn合金的熔化温度影响相对有限,这主要归因于氧化物在合金熔化状态下具有较高的稳定性和惰性,且其添加量通常较低^[22]。CHEN C等^[23]对Bi-42Sn-xMg复合材料的熔化特性进行了研究,其差示扫描量热(DSC)结果见表2。可以看出,Mg颗粒的引入对合金的熔点未产生显著影响,其中Bi-42Sn-0.8Mg合金的最低熔化温度为142.4℃,仅比Bi-42Sn低2.3℃。一般认为,适量Mg颗粒的添加不会影响合金的正常使用性能,其熔点轻微下降可能与低熔点镁的掺杂效应有关,从而在一定程度上降低了合金熔化所需的热量。JIANG N等^[24]也指出,Ti纳米颗粒对合金的熔化行为同样影响有限。SINGH A等^[25]讨论了 Al_2O_3 纳米颗粒对Bi-42Sn合金

表 1 各种 Bi-Sn 合金的固相线温度、液相线温度和凝固间隔^[21]

Tab.1 Solidus temperature, liquidus temperature, and solidification interval for various Bi-Sn alloys^[21]

合金	固相线温度/℃	液相线温度/℃	凝固区间/℃
Bi-42Sn	139.0	143.1	4.1
Bi-45Sn	138.0	144.0	6.0
Bi-41.5Sn-0.5Ti	138.9	142.7	3.8
Bi-41Sn-1Ti	139.1	143.4	4.3
Bi-41.9Sn-0.1Ag	136.2	139.7	3.5
Bi-42Sn-0.4Ag	137.0	142.0	5.0
Bi-41.5Sn-0.5Ag	135.7	138.2	2.5
Bi-41Sn-1Ag	137.0	142.0	5.0
Bi-40Sn-2Ag	139.1	145.4	6.3
Bi-38Sn-4.0Ag	138.1	145.5	7.4
Bi-41.4Sn-0.5Ag-0.1RE (RE = Ce, La)	136.6	139.1	2.5
Bi-41.9Sn-0.1RE (RE = Ce, La)	136.2	139.7	3.5
Bi-40Sn-1Ag-1In	133.0	137.0	4.0
Bi-38Sn-2Ag-2In	131.2	136.0	4.8
Bi-38Sn-1Ag-3In	125.0	133.0	8.0
Bi-40Sn-2.0In	129.8	135.0	5.2
Bi-39Sn-3.0In	119.9	140.5	20.6

熔化特性的影响,发现当添加 3% 的纳米颗粒后,合金的熔点从 139 ℃ 提高到 143.44 ℃,其原因在于具有高活性的 Al₂O₃ 纳米颗粒会富集在合金表面,提高了合金的熔化能,使合金的熔点升高。

表 2 Bi-42Sn-xMg 复合材料 DSC 数据^[23]
Tab.2 DSC datas of Bi-42Sn-xMg composites^[23]

合金	温度/℃
Bi-42Sn	144.7
Bi-42Sn-0.1Mg	144.5
Bi-42Sn-0.2Mg	143.6
Bi-42Sn-0.4Mg	143.4
Bi-42Sn-0.6Mg	143.0
Bi-42Sn-0.8Mg	142.4

相比传统封堵材料,Bi-Sn 合金体系在较低温度即可实现熔融流动,并在外界热输入有限的条件下迅速完成液固转变,使其在复杂环境内具备更高的适应性与工作效率。微合金化与纳米颗粒的引入在一定程度上增强了其组织调控能力,提高了合金材料在封堵处的可控性与可靠性。为充分发挥低熔点 Bi-Sn 合金体系的工程优势并避免其潜在风险,可通过纳米颗粒与微合金化协同策略,利用纳米颗粒提升组织稳定性与力学性能的同时通过微合金化适度调节熔化区间,从而在熔点、膨胀特性、润湿性能和力学性能之间实现更合理的综合平衡,实现 Sn-Bi 基低熔点合金熔化行为的可预测、可调控与可设计化,提供在不同温区需求下的适配材料。

3 Bi-Sn 合金的润湿性

在封堵工艺中,润湿性是决定封堵材料与基体之间能否形成连续、致密且牢固界面的关键因素。通常,表面张力与接触角被认为是熔融金属在曲率界面上扩散与铺展的主要驱动力^[26-27]。理想的封堵材料在固化或凝固过程中应表现出较小的接触角,以实现更大的铺展面积和更高的界面结合强度,此类特征能够使熔融金属充分铺展并覆盖基体表面,从而显著提升密封的可靠性与耐久性。在焊接材料中,润湿性及其机理研究已较为系统和深入。尽管这些规律主要源于焊接环境,但对于理解 Bi 合金在其他复杂服役条件下的界面行为仍具有重要的理论参考价值,尤其是在 Bi 合金封堵体系的润湿性研究中,可为机理阐释和性能优化提供有益借鉴。

研究发现,180 ℃ 时,以铜为基底材料时 Bi-42Sn 合金的润湿角为 26°,表明其具有良好的润湿性。龚留奎等^[28]依据 GB/T11364-2008 测得 Bi-42Sn 合金的铺展系数为 81.54%,进一步表明了其优良的铺展特性。李小蕴等^[29]依据 GB/T11364-1989 对熔体转换前后的 Bi-43Sn 在铜基底上的润湿性进行了研究,发现该合金在经历熔体结构转变后,润湿行为显著改善,铺展面积较转变前提高了约 4.7%,接触角则减小至 8.4%。这主要归因于熔体结构转变过程中形成了更多的易于被打破的 Bi-Sn 团簇,从而降低了液-固界面张力,促进合金在铜基体表面的铺展与润湿。后续研究发现,Bi-Sn 合金的润湿性能够通过引入特定合金元素进行调控与优化,不同元素的引入会在润湿角、界面能、表面张力等层面产生显著影响^[30]。CHEN X 等^[31]研究了 In 元素对 Bi-42Sn 合金润湿性的影响,发现随着 In 含量的增加和 Bi 含量的降低,润湿性先降低后增加。少量 In 的引入会导致液态合金表面氧化,阻碍润湿过程,但随着 In 含量增加,合金熔化温度降低,液态合金流动性增强,从而提升了铺展率。HOU Z Z 等^[32]采用熔盐包覆技术制备了含 Te 的 Bi-Sn 共晶合金,通过阿伦尼乌斯方程计算发现合金的润湿反应活化能降低了 163 J/mol,表明了润湿反应优先发生。Te 的掺杂不仅能够提高润湿力、缩短润湿时间,还可通过降低表面张力和改变界面能状态来改善润湿性能。马一鸣等^[33]对添加了 Ag 和 Zn 元素的 Bi-Sn 共晶合金进行润湿平衡试验,测量其润湿时间与最大润湿力。结果表明,单独添加 Ag 或 Zn 均未能显著改善润湿性,而二者同时添加时反而导致润湿性能下降。WANG Z 等^[15]进一步研究了 3.0% 的 In 和 4.0% 的 Ag 单独或组合添加到 Bi-Sn 共

晶合金中得到其在铜基底上的润湿性,发现In的引入可以显著提高Bi-Sn和Bi-Sn-Ag合金的润湿性,见图4。SUNGKHAPHAITON P等^[17]通过接触角和铺展率评价了0.5%的Cu、0.5%的Ni元素对Bi-Sn共晶合金在铜基底上润湿性的影响,发现较小的接触角和较大的铺展率会增加合金的润湿性,少量Cu和Ni的引入能够降低熔体表面张力,增加合金铺展率并减小润湿角,从而提升润湿性能。DONG W X等^[34]研究了Ag和稀土元素(RE)对Bi-Sn共晶合金在铜基底上铺展性能的影响,发现二者均能改善合金的润湿性。其中,Ag的添加可以减缓界面反应的扩散过程并加快润湿反应速率,从而增强合金的润湿性,而具有较高表面活性的稀土元素则可在合金表面分散并沉积,进一步促进润湿。然而,当稀土元素的添加量超过一定阈值时,其易发生氧化反应并生成氧化夹杂物,导致合金流动性降低,从而显著削弱Bi-Sn合金润湿性能。

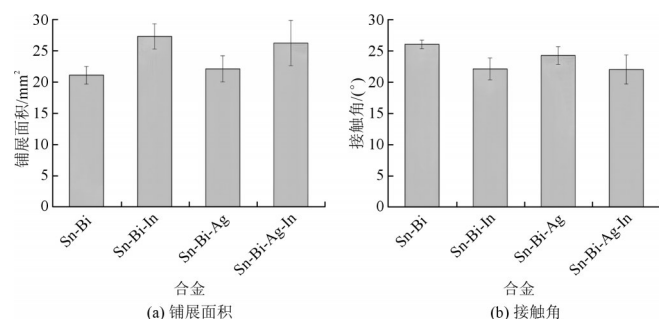


图4 不同Sn-Bi合金在铜片上的润湿性^[15]

Fig.4 Wettability of different Sn-Bi alloys on copper sheets^[15]

研究发现,纳米颗粒的引入会显著影响Bi-Sn合金的润湿性与铺展行为^[35]。适量添加纳米颗粒能够在界面处富集,从而降低表面张力,提升熔融合金的流动性与界面润湿性。HUANG X等^[36]通过机械搅拌法研究了Mg颗粒(平均粒径为20 μm)对Bi-Sn共晶合金在铜基底与镍基底上的润湿性能。发现Mg颗粒的引入增强了合金对基体的润湿性,当Mg含量为0.4%时在铜基底上润湿性改善效果最为显著,含量为0.1%时在镍基底上润湿性改善效果最为显著。其机理主要在于Mg颗粒能够降低金属间化合物的厚度,增强熔体组织的均匀性,促进熔融态合金的流动和膨胀,有利于熔融合金在基体表面扩展,从而增强界面结合性能。然而,当Mg含量超过最佳值时,Mg颗粒会在基体中过饱和析出生成MgO膜,阻碍熔体铺展降低润湿性。

CHEN C等^[23]发现Bi-Sn共晶合金在铜基底上的润湿性随B₄C纳米颗粒含量的增加呈“先升高后降低”的规律,其中在B₄C含量为0.6%时铺展面积达到最大值,相比未添加纳米颗粒时提高了35.44%,表现出最优润湿性。适量的B₄C纳米颗粒可增强熔融合金中的

毛细作用,促进合金的铺展并优化熔滴曲率形貌,从而提高界面结合能力并改善润湿行为,同时为焊点形成提供更为均匀和稳定的界面条件。当B₄C纳米颗粒添加量过高时,颗粒团聚会阻碍熔体流动,损害润湿效果。后续研究发现,超声辅助作用可通过空化效应与机械振荡去除基底表面氧化膜,降低表面张力并引入局部高温高压,加速合金扩散与渗透,从而进一步改善合金在铜基底上的润湿性。RAJENDRAN S H等^[37]研究也证实,在超声辅助分散条件下,ZnO纳米颗粒能够通过降低界面能显著提升合金的润湿性能,其作用同样呈现“先增强后劣化”的规律,最优添加量为0.1%,见图5。当添加过量的ZnO纳米颗粒则会因颗粒团聚抑制毛细流动而削弱其铺展能力,见图5b。WANG X等^[38]发现AlN陶瓷颗粒在Bi-Sn共晶合金中能够显著改善润湿性能,其主要原因是AlN陶瓷颗粒的吸附作用,能够有效降低液/气与固/液界面张力,从而促进熔融合金在基体表面的铺展。

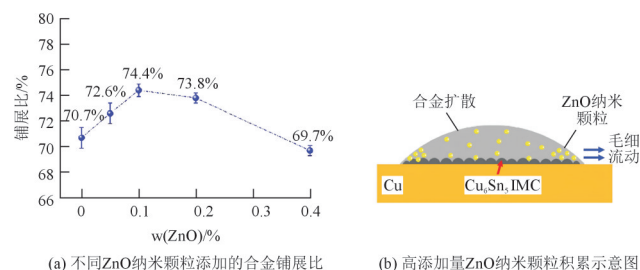


图5 ZnO纳米颗粒对Bi-43Sn合金的润湿性影响示意图^[37]

Fig.5 Schematic diagram of effect of ZnO nanoparticles on wettability of Bi-43Sn alloy^[37]

整体上,Bi-Sn合金润湿性的形成与调控涉及界面张力、熔体结构、元素作用机制及颗粒分散行为的多因素耦合,当前研究多基于焊料体系的标准化平面基底试验,难以完全反映封堵体系中高压、高温梯度与强流体扰动条件下的真实界面润湿行为。为全面提升Bi-Sn基合金在封堵应用中的界面可靠性,有必要从热力学与界面科学原理出发,构建契合封堵工况特征的润湿行为试验体系,以实现复杂封堵条件下润湿性与界面结合机制的准确表征,从而确保材料在实际封堵环境中的密封性能与服役可靠性。

4 Bi-Sn合金的力学性能

Bi合金在固化后的力学性能是其作为封堵材料的重要优势之一。与传统封堵材料相比,Bi合金不仅能够提供更优异的密封效果,还能表现出更高的机械强度,对于维持封堵体系的长期稳定性与运行安全性具有重要意义。优良的力学性能既能确保密封效果的持

久性,同时也能增强材料在复杂工况下的服役可靠性。

适量的合金元素添加可以显著改善 Bi-Sn 合金的力学性能,但不同元素和添加量造成的效果差异明显。CHEN X 等^[31]研究了 In 元素对 Bi-Sn 共晶合金力学性能的影响,发现由于 Sn 与 In 具有相近的晶体结构和原子尺度,In 在凝固过程中易固溶于 Sn 基体,削弱了 Bi 的固溶强化效应并导致基体软化,使合金的延展性提升了 122.5%。但当 In 含量接近或超过溶解极限时,会形成 Bi-In 金属间化合物,同时伴随 Bi 相的粗化与层片间间距增大的现象,二者共同作用导致塑性下降。这一研究表明 In 在改善合金韧性方面有显著的效果,但其强化能力有限。HU T H 等^[39]研究进一步发现 Ag 与 In 的协同添加对力学性能具有显著提升作用,少量 Ag (约 0.4%) 能够与 Sn 形成细小弥散的 Ag_3Sn 相,抑制富 Bi 相的粗化并通过弥散强化提升合金强度;适量 In (约 1.5%) 则主要溶入 Sn 基体细化共晶组织并软化 Sn 基体,二者结合使强度与延展性实现同步优化,见图 6。

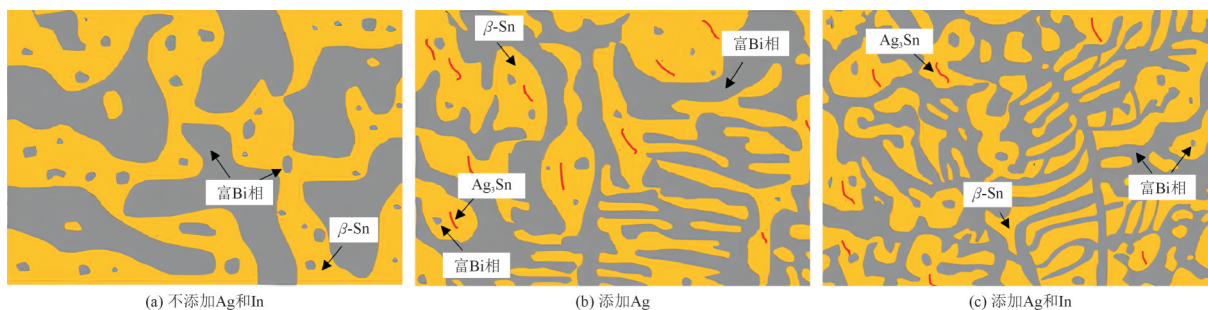


图 6 Ag 和 In 对 Bi-Sn 合金的微观结构和力学性能的耦合效应的示意图^[39]

Fig.6 Schematic diagram of coupled effect of Ag and In addition on microstructure and mechanical properties of Bi-Sn alloy^[39]

研究表明,纳米颗粒的引入在改善 Bi-Sn 系合金的力学性能方面具有积极作用。GAIN A K 等^[42]发现 Ni 纳米颗粒能够在合金中转化为细小的 Sn-Ni 金属间化合物(IMC)颗粒,通过第二相弥散强化机制提高合金的力学性能。该作用不仅使材料表现出更高的弹性模量和硬度,还增强了应力-应变承载能力及韧性。BASHIR M N 等^[43]发现 Sn 颗粒的引入可同时提升 Bi-Sn 共晶合金的强度与延展性,其机理主要在于 Sn 颗粒溶解形成等轴形状的 Sn 颗粒弥散分布增强了基体韧性,阻碍裂纹扩展并细化组织,从而有效改善了 Bi-Sn 共晶合金的力学性能和可靠性。SINGH A 等^[44]研究了 2% 的 Mo 纳米颗粒对 Bi-Sn 共晶合金力学性能的影响,发现 Mo 纳米颗粒的引入进一步增强了材料的抗载荷能力。作为硬质颗粒,Mo 在压痕过程中难以被穿透,促使外加载荷在颗粒周围循环,从而提高了变形阻力。此外,Mo 添加细化并致密化了 Bi-Sn 合金的层状组织,为承载分担提供更大表面积,从而提升硬度。ZHU W B 等^[45]发现少量 Al_2O_3 纳米颗粒的弥散分布能

但当 In 含量过高时,富 Bi 相重新粗化并引起固溶软化,恶化力学性能。杨添淇等^[40]发现 Cu 与 Sb 的协同添加更倾向于提升 Sn-Bi 共晶合金的强度。分析表明,合金基体内部形成了块状的 SnSb 相和长条形的 Cu_6Sn_5 相与 Cu_3Sn 相,产生了明显的第二相强化效应,使抗拉强度得到提升,但合金的塑性随着 Cu、Sb 元素的添加先增加后减小。牛诚超等^[41]报道了 Ag、Cu、Zn、Sb、Ni 元素对 Sn-Bi 系低温钎料力学性能的影响,发现 Zn 的微量加入可有效抑制 Bi-Sn 原子的扩散并细化组织,从而提升伸长率和抗拉强度,但 Zn 含量过高则导致熔点升高、氧化加剧,对力学性能不利。ZHOU S Q 等^[20]发现少量 Ti 的添加能够起到固溶强化作用,同时促进组织细化,使 Bi 相分布更加均匀,抑制粗大 Bi 析出相的形成,改善基体强化效果,使抗拉强度和延展性同步提升,但随着 Ti 含量增加,会生成脆性 Ti-Sn 相,裂纹易在相界处萌生和扩展,导致延展性显著降低削弱塑性,从而降低合金的整体力学性能。

够通过位错钉扎作用与组织细化效应,提高 Bi-Sn 共晶合金的抗拉强度、延展性和显微硬度。然而,当 Al_2O_3 含量超过 1.0% 时,颗粒团聚会导致应力集中并诱发脆性断裂,从而使延展性显著下降。

Bi-Sn 合金体系的力学性能显著优于传统封堵材料,其高强度、良好延展性及较稳定的组织结构使其在复杂封堵工况下具备更好的承载能力与界面可靠性。然而,从封堵工程的实际需求出发,Bi-Sn 封堵材料的力学研究数据大多尚未充分考虑封堵体系中温度梯度、复杂约束、多轴应力与循环载荷等真实工况。为解决现有问题,可通过构建涵盖温度梯度、复杂约束、多轴载荷与循环扰动的工况模拟试验体系,并结合多场耦合模型与失效准则的标定,实现材料力学行为在实际封堵环境下的准确性。

5 总结与展望

从膨胀特性、熔点、润湿性和力学性能等方面综述

了合金元素和纳米颗粒加入Bi-Sn合金的影响。Bi-Sn合金在液固相变过程中具有可观的体积膨胀,尤其在Bi含量时能转化为有效的径向压力,填充并提升密封性能。然而,膨胀应力的分布和方向受冷却速率、固化压力及界面约束条件显著影响,需精细化控制。合金熔点低、熔化速度快,适于低温环境下快速封堵。Bi-Sn的熔化温度受纳米颗粒的影响不大,然而,合金元素对熔化温度有显著影响,可调节其熔点与凝固间隔,降低过冷度并改善凝固组织。良好的润湿性是封堵界面致密结合的关键。微量元素In、Te、Cu、Ni及纳米颗粒可显著改善润湿铺展性能,但存在最佳加入量,过量可能导致性能劣化。通过合金化与纳米颗粒引入,可改善Bi-Sn合金的组织均匀性、细化富Bi相、抑制脆性相生成,实现强度与延展性的平衡。但过量的强化相或粗大组织可能导致脆性断裂,应权衡强化与塑性之间的关系。

随着全球能源结构转型、深地与海洋资源开发的加速以及绿色低碳战略的推进,封堵材料正向高可靠性、长寿命、环境友好与功能集成化的方向快速演进。作为兼具低熔点、无毒环保与独特凝固膨胀特性的功能性金属材料,Bi-Sn合金在油气井封堵、废井弃置以及极端环境密封等领域已显示出广阔前景。然而,在迈向复杂工程场景大规模应用的过程中,其性能优化与工程适配性仍有大量科学与技术问题亟待解决。

在成分设计与材料结构调控方面,应打破传统二元/三元Bi-Sn体系的局限,发展多元高性能Bi基合金和纳米复合体系,利用合金化、第二相强化及界面能调控等手段,实现凝固膨胀性、熔点可控性、润湿性与强韧性之间的平衡。同时,可借助高通量计算、数据模拟以及机器学习等方法,加速成分筛选与组织性能预测,形成面向不同工程工况的多体系合金。

综上,Bi-Sn低熔点合金的封堵技术未来将进入新的发展阶段,其科学价值与工程潜力将在能源、环境与高端制造等领域持续释放,对保障能源安全、推动绿色转型具有重要的战略意义。

参 考 文 献

- [1] ASLANI F, ZHANG Y F, MANNING D, et al. Additive and alternative materials to cement for well plugging and abandonment: A state-of-the-art review [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, B215: 110-128.
- [2] HMADEH L, JACULLI M A, ELAHIFAR B, et al. Development of bismuth-based solutions for well plugging and abandonment: A review [J]. *Petroleum Research*, 2024, 9(2): 250-264.
- [3] 杜宝帅,张忠文,乔亚霞,等.气体绝缘金属封闭开关设备漏气缺陷与在线封堵技术研究进展[J].*电力科学与工程*, 2020, 36(2): 34-41.
- [4] ZHA C Q, ZHANG Z Y, WANG W, et al. Study on the sealing performance of a composite plugging system comprising cement and Sn58Bi alloy for wellbore applications [J]. *Materials*, 2025, 18(10): 2301.
- [5] 沈国勇.低熔点合金的性能、用途和发展[J].*机械工程材料*, 1981(4): 30-34.
- [6] JIANG N, ZHANG L, GAO L L, et al. Recent advances on SnBi low-temperature solder for electronic interconnections [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 22731-22759.
- [7] 辛艳梅,么聪菲,缪煜清.铋的特殊性质及其在高新技术领域的应用前景[J].*有色金属材料与工程*, 2020, 41(5): 38-45.
- [8] MUDRY S, SHTABLAUVYI I, LIUDKEVYCH U, et al. Structure and thermal expansion of liquid bismuth [J]. *Materials Science-Poland*, 2015, 33(4): 767-773.
- [9] 栾吉森,胡晓燕.提高Bi-Sn低熔点合金性能的研究[J].*模具技术*, 1985(1): 30-34.
- [10] ABDELAL G, CARRAGHER P, CLARK B. Investigating creep performance of Well-lok BiSn plug for sealing of offshore wells [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2024, 242: 213-253.
- [11] HMADEH L, MANATAKI A, JACULLI M A, et al. A sealability study on bismuth-tin alloys for plugging and abandonment of wells [J]. *SPE Journal*, 2024, 29: 3500-3515.
- [12] MANATAKI A, KONTIS P, SANGESLAND S. Investigation of the microstructure of bismuth alloy and its interaction with cement and steel casing [C]//*Proceedings of the ASME 2023 42nd International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering (OMAE2023)*, Melbourne, Australia, 2023.
- [13] MANATAKI A, HMADEH L, SØRENSEN B E, et al. The effect of well temperature on the microstructure and the mechanical performance of bismuth-based plugs in well plugging and abandonment operations [J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2024, 242: 213-245.
- [14] WU Y, FOWLER H N, WEDDINGTON N, et al. Effect of Sb and Ag additions on the melting and solidification of Sn-Bi solder alloys [J]. *MRS Advances*, 2024, 9(1-2): 2-6.
- [15] WANG Z, ZHANG Q K, CHEN Y X, et al. Influences of Ag and In alloying on Sn-Bi eutectic solder and SnBi/Cu solder joints [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 18524-18538.
- [16] YAO Z X, LING D Y, LIU Y K, et al. Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of Sn-58Bi-0.5Ag solder alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2022, 51: 3552-3559.
- [17] SUNGKHAPHAITOON P, CHANTARAMANEE S. Effects of minor addition of Cu and Ni on the microstructure, thermal and mechanical properties, and wettability of Sn-58Bi solder alloys [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2025, 54: 4154-4165.
- [18] OH S T, LEE J H. Microstructural, wetting, and mechanical characteristics of Sn-57.6Bi-0.4Ag alloys doped with metal-organic compounds [J]. *Electronic Materials Letters*, 2014, 10: 473-478.
- [19] HO C Y, CHOU H W, CHI H Y, et al. Microstructures of ternary Sn-Bi-xZn alloys on mechanical and electrochemical properties analysis for connection packaging [J]. *Journal of Alloys and Com-*

- pounds, 2024, 1 002: 175-288.
- [20] ZHOU S Q, YANG C H, LIN S K, et al. Effects of Ti addition on the microstructure, mechanical properties and electrical resistivity of eutectic Sn58Bi alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2019, A744: 560-569.
- [21] KANG H, RAJENDRAN S H, JUNG J P. Low melting temperature Sn-Bi solder: Effect of alloying and nanoparticle addition on the microstructural, thermal, interfacial bonding, and mechanical characteristics[J]. Metals, 2021, 11(2): 364.
- [22] LAI Z M, YE D. Microstructure and properties of Sn-10Bi-xCu solder alloy/joint[J]. Journal of Electronic Materials, 2016, 45: 3 702-3 711.
- [23] CHEN C, ZHANG L, WANG X, et al. Microstructure and properties of Sn58Bi/Ni solder joint modified by Mg particles[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 514-526.
- [24] JIANG N, ZHANG L, LIU Z Q, et al. Influences of doping Ti nanoparticles on microstructure and properties of Sn58Bi solder[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30: 17 583-17 590.
- [25] SINGH A, EFZAN E, DURAIRAJ R, NIAKAN A. Influence of Nano-3% Al₂O₃ on the properties of low temperature Sn-58Bi (SB) lead-free solder alloy[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Bristol:IOP Publishing, 2017.
- [26] LIANG J, DARIIVACH N, CALLAHAN P, et al. Metallurgy and kinetics of liquid-solid interfacial reaction during lead-free soldering[J]. Materials Transactions, 2006, 47(2): 317-325.
- [27] KUMAR G, PRABHU K N. Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces[J]. Advances in Colloids and Interface Science, 2007, 133(2): 61-89.
- [28] 龚留奎, 廖金发, 袁继慧, 等. 稀土 Y 对 Sn-58Bi 焊料合金组织性能的影响[J]. 航空材料学报, 2018, 38: 101-108.
- [29] 李小蕴, 吴炜, 陈红圣, 等. Sn-Bi 系无铅焊料熔体结构转变及其对凝固组织及润湿性的影响[J]. 金属功能材料, 2010, 17(6): 36-39.
- [30] 徐衡, 罗登俊, 颜炎洪, 等. 微量元素添加对多元 Sn-Bi 系焊料合金组织与性能的影响[J]. 微纳电子技术, 2021, 58(2): 124-130.
- [31] CHEN X, XUE F, ZHOU J, et al. Effect of In on microstructure, thermodynamic characteristic and mechanical properties of Sn-Bi based lead-free solder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 633: 377-383.
- [32] HOU Z Z, ZHAO X C, GU Y, et al. Enhancement mechanism of Te doping on microstructure, wettability and mechanical properties of Sn-Bi-based solder [J]. Materials Science and Engineering, 2022, A848: 143-445.
- [33] 马一鸣, 储继君, 吕晓春, 等. Ag 和 Zn 对 Sn58Bi 钎料润湿性及焊点组织的影响[J]. 焊接, 2020(12): 11-15, 61.
- [34] DONG W X, SHI Y W, XIA Z D, et al. Effects of trace amounts of rare earth additions on microstructure and properties of Sn-Bi-based solder alloy [J]. Journal of Electronic Materials, 2008, 37: 982-991.
- [35] 梁东成, 陈东东, 白海龙, 等. 第二相粒子改善 Sn-Bi 无铅焊料性能的研究现状[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2021, 46(3): 27-38.
- [36] HUANG X, ZHANG L, CHEN C, et al. Comprehensive analysis of Sn58Bi/Cu solder joints reinforced with Mg particles: Wettability, thermal, mechanics, and microstructural characterization [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 27: 2 641-2 655.
- [37] RAJENDRAN S H, KANG H, JUNG J P. Ultrasonic-assisted dispersion of ZnO nanoparticles to Sn-Bi solder: A study on microstructure, spreading, and mechanical properties[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30: 3 167-3 172.
- [38] WANG X, ZHANG L, LI M L, et al. Enhancement of structure and properties of Sn₅₈Bi solder by AlN ceramic particles[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 2 584-2 595.
- [39] HU T H, LI S, LI Z, et al. Coupled effect of Ag and In addition on the microstructure and mechanical properties of Sn-Bi lead-free solder alloy[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 26: 5 902-5 909.
- [40] 杨添淇, 赵修臣, 程荆卫, 等. Cu 和 Sb 元素添加对 Sn-Bi 共晶合金性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(2): 621-626.
- [41] 牛诚超, 王凤芹, 宋卓斐. Sn-Bi 系低温钎料的研究现状与展望[J]. 热加工工艺, 2025, 54(9): 1-5.
- [42] GAIN A K, ZHANG L. Growth mechanism of intermetallic compound and mechanical properties of nickel nanoparticle doped low melting temperature tin-bismuth solder[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, 27: 781-794.
- [43] BASHIR M N, SAAD H M, RIZWAN M, et al. Effects of tin particles addition on structural and mechanical properties of eutectic Sn-58Bi solder joint[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33: 22 499-22 507.
- [44] SINGH A, DURAIRAJ R, NATARAJAN E, et al. Thermal, microstructure, and hardness properties of molybdenum nanoparticles added tin-bismuth solder alloy for low-temperature soldering application[C]//Materials, Design and Manufacturing for Sustainable Environment. Singapore: Springer, 2023.
- [45] ZHU W B, MA Y, LI X Z, et al. Effects of Al₂O₃ nanoparticles on the microstructure and properties of Sn₅₈Bi solder alloys[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29: 7 575-7 585.

(编辑:刘晨辉)

欢迎登陆期刊官网

投稿、查稿、审稿

欢迎登陆《特种铸造及有色合金》杂志官方网站投稿、阅读、审稿,期刊论文彩色版本均可在网站免费在线阅读或下载 pdf 文件,并可体验 AI 导读功能,网址:www.special-cast.com,欢迎访问!