

Si、Cu 和热处理工艺对 Al-Si 合金电导率的影响

李 斌¹, 杨 昭^{1,2}, 杨续跃¹, 李绍康², 许德英²

(1. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

(2. 广州钢铁集团, 广东 广州 510381)

摘 要: 通过电导率测量、金相观察、扫描电镜分析和 X 射线衍射分析, 研究了 Si 含量、Cu 含量和热处理工艺对 Al-Si 系铸造合金晶格常数和电性能的影响规律。结果表明: Si 和 Cu 元素的添加会减小合金的电导率; 当 Si 含量超过固溶极限后, Si 含量的变化对晶格畸变程度影响不大, 合金的电导率受 Si 相的体积百分数控制; 而 Cu 在固溶极限内时, 随其含量的增加, 晶格畸变程度增大, 合金的电导率可根据铝基体晶格常数的偏离量来评估; 经过 450 °C, 5 h+250, 2 h 热处理工艺, 晶格畸变程度明显降低, 合金的电导率有明显提高, 增幅最高可达 32%。

关键词: 晶格畸变; 电导率; Al-Si 合金

中图分类号: TG146.2^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2857-05

Al-Si 合金具有优良的铸造性能和焊接性能, 是交通运输、建筑、电力通讯、航空航天及其他领域的重要材料^[1-4]。在通讯领域中, Al-Si 合金是重要的导电及散热材料, 华为技术公司、中兴通讯电子产品的关键零部件采用 Al-Si 合金制成, 其年用量高达几千吨; 在电力领域里, Al-Si 合金用途非常广泛, 德国西门子公司制造的高压电器开关采用 AlSi10Mg 合金压铸而成^[5], 国家电网一直采用 AlSi7Mg 合金作为高压线路中的线夹^[6,7]。国家电网在“十二五”期间, 将在全国建立 500 座智能变电站, 对 Al-Si 合金的性能提出了更加严格的要求。但是目前该类合金的电学性能尚不尽人意, 因此, 在不降低其力学性能的同时提高铸造铝合金的电性能, 是未来一段时间内该领域学者研究的重要课题^[8]。

已有研究^[9]表明合金元素是影响铝合金综合性能的主要因素之一, 许多学者对 Si、Cu 元素的影响进行了初步探究, H. F. Mahmoud 等^[10,11]认为 Si 含量在 18% (质量分数) 以内可以提高铝合金的铸造流动性, 郑子樵等^[12,13]阐明了 Cu 元素对 Al-Si 合金的强化作用, 但是国内外鲜有报道 Si 元素和 Cu 元素对 Al-Si 合金电性能的影响规律与机理, 尤其是元素的加入对晶格畸变的影响规律。为了使 Al-Si 合金在电力领域得到更好的应用, 本研究以 Al-Si 系铸造铝合金为研究对象, 针对 Si、Cu 元素的加入对其组织和电性能的影响进行了研究; 同时, 探究了热处理工艺对 Al-Si 合金

显微组织、电导率的影响, 探讨了合金的导电机理, 以期工业化生产高导电 Al-Si 合金提供理论和实验依据。

1 实 验

Al-Si 合金的制备过程如下: 将工业纯铝, 单质 Si, Al-50%Cu 中间合金按照表 1 的成分配料, 在电阻炉中进行熔炼, 铝锭加热到 800 °C 后放入硅和中间合金, 待合金完全熔化后, 降温, 通入氮气进行除气、除渣, 以 720 °C 保温 10 min, 浇入预热温度为 200 °C 的模具中, 铸成标准拉伸试样。然后, 将部分铸态试样置于箱式电阻炉中进行固溶与峰时效处理 (T6 态), 固溶工艺为: (450±5) °C 保温 5 h, 水淬; 时效工艺为: (250±5) °C 保温 2 h, 空冷。

用惠斯通双桥法进行电导率测量; 用 OLYMPOUS-PMG3 型金相显微镜对铸态和热处理态的试样组织进行观察; 用 Quanta MK2-200 环境扫描电镜进行显微组织观察和能谱分析; 用日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 衍射仪额定功率 3 kW、Cu 靶、加速电压 35 kV、电流 250 mA、石墨单色器、2 θ 测试范围是 10°~80°; 用 Jade5.0 软件分析晶格常数。

2 结果与分析

2.1 Si、Cu 加入量对电性能的影响

收稿日期: 2014-11-20

基金项目: 广州钢铁集团和广州金邦有色金属有限公司合作资助项目

作者简介: 李 斌, 男, 1989 年生, 硕士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, E-mail: zyang@csu.edu.cn

表 1 列出了 Si 从 7%~12.8%, Cu 从 0%~3% 的 Al-Si 合金试样铸态和 T6 热处理态的电性能。从表中可以看出, Cu 和 Si 元素对铝硅合金的电导率的影响比较明显; 当 Cu 含量为 0 时, 随着 Si 含量的递增, 铸态和热处理态合金的电导率呈递减趋势; 当 Si 含量固定为 9.8% 时, 随着 Cu 含量的递增, 铸态和热处理态合金的电导率呈现递减趋势。从表 1 中还可以看出, 热处理可以提高合金的电导率, 2 号样品经热处理后的电导率较铸态样品提高了 32%。

2.2 Si 含量对电性能的影响

图 1 为不同 Si 含量的 Al-Si 合金铸态下的金相组织。从图 1a 中看出, 当 Si 含量为 9.8% 时, 铸态合金的组织中, 初生 α (Al) 枝晶比较明显, 呈现树枝状, 取向无规律; 共晶组织呈针片状或者长条状分布, 含量较少。图 1c 为 Si 含量 11.8% 的 Al-Si 合金。图中可

见共晶组织增多, 有少量的初晶硅产生。图 1d 为 Si 含量 12.8% 的 Al-Si 合金, Si 含量超过了共晶点, 初晶硅增多, 共晶组织呈粗大针片状分布, 破坏了 Al 基体的连贯性; 与图 1a 相比, Al 基体的连续性被撕裂得更加明显。

图 2 为无 Cu 的 Al-Si 合金电性能和晶格常数随 Si 含量变化的关系曲线。从图 2 可以看出, 含硅量 7% 的样品电导率最好, 铸态为 34.19%IACS, 热处理态为 44.80%IACS; 含硅量 12.8% 的导电率最差, 铸态为 31.87%IACS, 热处理态为 41.58%IACS。从图中还可以看出, Si 含量在 7% 到 12.8% 之间变化时, 随着 Si 含量的递增, 电导率的递减趋势接近线性变化; 然而, 铝基体的晶格常数整体波动不大, 波动幅度从 0.404 80 nm 到 0.404 89 nm, 小于测量误差范围。因此可以认为 Si 含量在 7%~12.8% 之间变化时, Si 元素对晶格畸变影响不显著。

晶格畸变是由于溶质原子和溶剂原子之间存在尺寸差异, 使得周围的溶剂原子排列的规则性在一定范围内受到干扰, 产生畸变^[14]。在 Al-Si 合金中, Si 元素和 Al 元素形成置换固溶体, 但是硅元素在铝中的溶解度很小, 共晶温度下为 1.65%, 室温时仅为 0.05%, 本实验的样品 Si 含量较高(大于 7%), 极少量的硅固溶在铝基体中, 绝大部分的硅以游离态的形式存在, 而引起晶格畸变的主要原因是溶质原子的固溶, 因此 Si 在 7%~12.8% 之间波动时, 基体的晶格畸变程度很小, 且变化不明显。

由文献[15]可知, 复合材料电导率的上下限介于平行排列方式电流流动和垂直排列方式电流流动之间。在忽略相界对电子散射的影响时, 其中平行排列方式电导率为:

$$\sigma_{(+)} = \sigma_{(\text{parallel})} = \sigma_m(1 - V_f) + \sigma_f V_f \quad (1)$$

垂直排列方式电导率为:

表 1 合金试样的成分及不同状态下的电导率

Table 1 Compositions and electrical conductivities of alloy samples at different conditions

Alloy No.	Composition, $\omega/\%$			Conductivity/%IACS	
	Si	Cu	Al	F	T6
1	7.0	0	Bal.	34.19	44.80
2	9.8	0	Bal.	33.00	43.68
3	10.8	0	Bal.	32.35	42.95
4	11.8	0	Bal.	32.18	41.79
5	12.8	0	Bal.	31.87	41.58
6	9.8	0.2	Bal.	32.39	41.68
7	9.8	1	Bal.	31.55	38.79
8	9.8	2	Bal.	31.25	38.51
9	9.8	3	Bal.	30.86	37.35

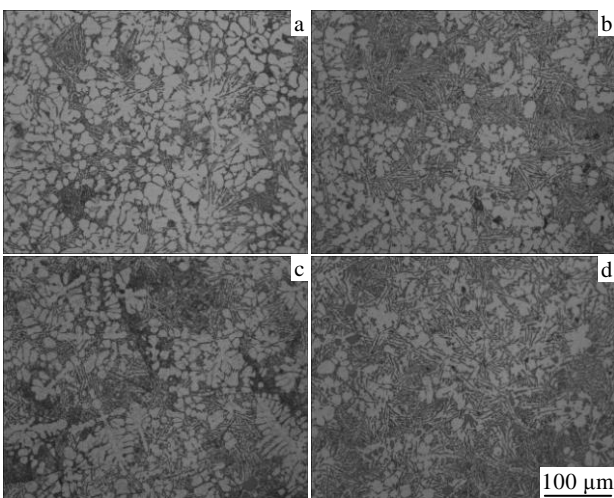


图 1 Si 含量不同的合金铸态金相组织

Fig.1 Optical microstructures of as-cast alloys with addition of various Si contents: (a) 9.8% Si, (b) 10.8% Si, (c) 11.8% Si, and (d) 12.8% Si

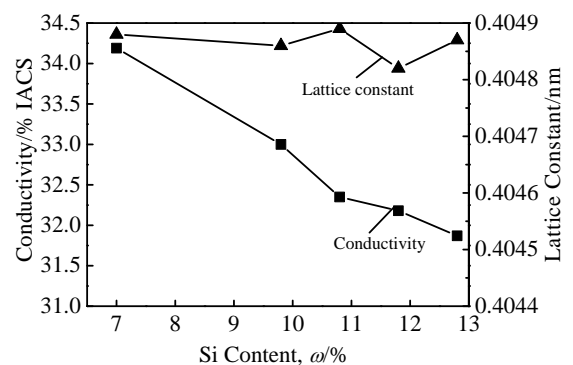


图 2 无 Cu 的 Al-Si 合金中 Si 含量和电性能、晶格常数的关系

Fig.2 Relationship between Si content and electric properties, as well as lattice constants of the Al-Si alloy without Cu

$$\sigma_{(-)} = \sigma_{(\text{vertical})} = \frac{1}{\frac{(1-V_f)}{\sigma_m} + \frac{V_f}{\sigma_f}} \quad (2)$$

式中, $\sigma_{(+)}$ 为复合材料电导率的上限, $\sigma_{(-)}$ 为复合材料电导率的下限, σ_m 、 σ_f 、 V_m 与 V_f 分别为基体与增强颗粒的电导率与体积分数。

Si 元素在铝基体中的固溶度非常低, 因此对于 Si 含量大于 5% 的 Al-Si 合金, 可以认为是两相系统, 其中共晶组织中的硅可被看成是复合材料中复合颗粒, 铝则可被看成基体, 因此可以用它们的体积分数来计算其电阻率^[16]。铝基体的电阻率在 2.7~4.0 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 范围内, 硅的电阻率在 80~85 $\times 10^3 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 范围内, 硅的电阻率比铝的电阻率高 4 个数量级, 而电导率为电阻率的倒数, 因此 Si 的电导率 $\sigma_{\text{Si}}(\sigma_f)$ 远小于铝的电导率 $\sigma_{\text{Al}}(\sigma_m)$, 可近似为 0。在忽略相界对电子散射的影响时, 由公式(1)和(2)得到:

$$\sigma_{(+)} = \sigma_{\text{Al}}(1-V_{\text{Si}}) \quad (3)$$

$$\sigma_{(-)} = \frac{\sigma_{\text{Si}}}{V_{\text{Si}}} \quad (4)$$

由于 Al-Si 合金中铝基体是连续的, 若把 Al-Si 合金看成由 Al 和 Al/Si 垂直排列的复合组织组成的平行排列组织, 其电导率分别为 σ_{Al} 和 $\sigma_{(-)}$, Al/Si 垂直排列的复合组织的体积比 $V_{\text{Al/Si}}$ 。由于 $V_{\text{Al/Si}} > V_{\text{Si}} > 0.07$, 且 $\sigma_{(-)}$ 比 σ_{Al} 小 3 个数量级, 由式(3)和(4)可得到 Al-Si 合金的电导率为:

$$\sigma = \sigma_{\text{Al}}(1-V_{\text{Al/Si}}) = \sigma_{\text{Al}}(1-kV_{\text{Si}}) \quad (5)$$

其中, k 为大于 1 的系数, 由于 $V_{\text{Al/Si}}$ 和 V_{Si} 近似呈线性关系, 故 Al-Si 合金电导率和硅的体积分数呈线性关系变化, 随着硅体积分数的增加, 合金的电导率降低, 这点和图 2 的试验结果相吻合。

2.3 Cu 含量对电性能的影响

图 3 为 Si 含量固定为 9.8%, Cu 含量不同的 Al-Si 合金在铸态下的金相组织。从图 3 中可以看出, 当 Cu 含量为 1% 和 3% 时, 其铸态合金的金相组织比较接近, 初生 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶都比较明显, 呈现树枝状, 取向无规律;

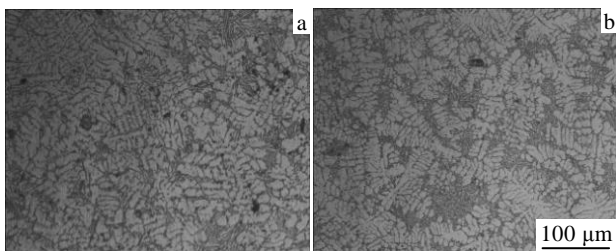


图 3 Cu 含量不同的合金铸态金相组织

Fig.3 Optical microstructures of as cast alloys with addition of various Cu contents: (a) 1% Cu and (b) 3% Cu

图 3a 中的初晶组织粗大, 共晶组织呈针片状或者长条状分布, 含量和图 3b 相比较, 较少。

图 4 为合金的电性能和晶格常数随 Cu 含量变化的关系曲线。含 0%Cu 的样品电导率最佳, 为 33% IACS, 其晶格常数为 0.404 86 nm, 最接近纯 Al 的晶格常数 0.404 94 nm^[14]。含 3%Cu 的样品电导率最差, 为 30.7%IACS, 其晶格常数为 0.404 54 nm, 偏离 Al 的晶格常数最远。随着 Cu 含量的递增, 电导率呈线性递减趋势, Al 的晶格常数也呈线性下降趋势, 部分样品的 X 射线衍射图谱见图 5。

在合金中, 溶质原子和溶剂原子形成置换固溶体, 在置换式固溶体中, 晶格常数随着溶质原子成分的变化而连续变化, 当溶质原子的半径小于溶剂原子的时候, 固溶体的晶格常数随着溶质原子含量的增加而减小^[14]。在上述合金中, 溶质原子 Cu 在铝合金中的平衡溶解极限为 5.7%, 且 Cu 的原子半径小于 Al 原子的半径, 所以随着 Cu 含量的增大, 铝基体的晶格常数减小, 从而引起的晶格畸变增大, 电导率下降。

结合图 2 和图 4 可知, 当硅含量远远超过固溶度时, 硅含量的变化不会引起铝基体的晶格常数波动,

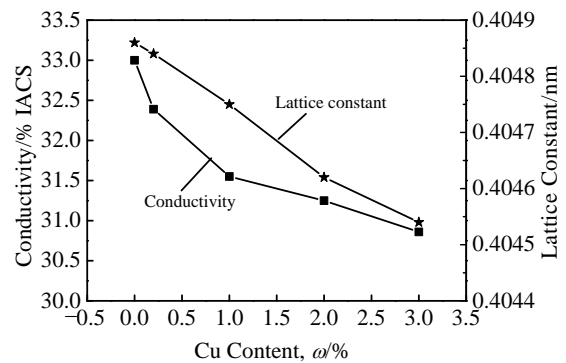


图 4 Cu 含量和电性能、晶格常数的关系

Fig.4 Relationship between Cu content and electric properties, as well as lattice constants

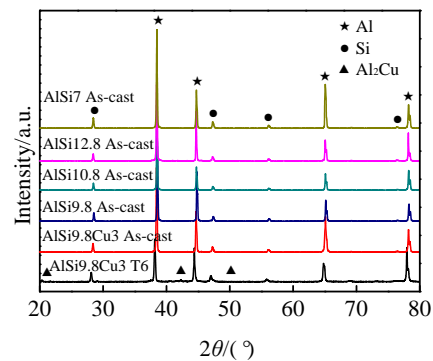


图 5 Al-Si 合金的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Al-Si alloy samples

而在铜元素固溶度范围内，随着其含量的增加，铝基体的晶格常数呈现陡降趋势。Cu 对基体晶格常数的影响比 Si 显著，原因可以分两点阐述。第 1，是由于 Cu 元素在铝基体里的固溶度比 Si 元素的大；第 2，由于几种元素原子半径存在差异，Cu、Si、Al 原子的半径分别为 0.1180、0.1316、0.1602 nm，Si 原子半径和基体 Al 的差别较小，所以基体晶格常数下降趋势不显著。Cu 原子半径和基体 Al 的差别最大，对基体晶格常数的影响也就越大，引起的晶格畸变程度就越大，宏观表现就是对电导率的影响也越大。

2.4 热处理工艺对电性能的影响

为了进一步分析热处理对合金电性能的影响，选择 Cu 含量最高的 5 号样品进行扫描电镜观察，并对特定部位进行能谱分析。图 6a 和图 6b 为 AlSi9.8Cu3 (9 号合金) 铸态下的 SEM 组织。可见，深灰色的基底为 Al 基体；呈灰白色并以针状或片状不规则地分布的为共晶组织中 Si 相；亮度较亮的白色颗粒状的为 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相。图 6c 和图 6d 为经过 T6 热处理后合金的 SEM 组织。可见，大块灰白色的 Si 相基本消失，并以粒状的形态呈弥散状分布，亮白色的 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相较热处理前，呈现弥散分布，并且比较均匀。扫描电镜的观察结果表明，合金在热处理后非平衡组织弱化，合金成分更为均匀，这有利于改善离子电场的规整性，使电导率回升，因此热处理后合金电导率得到了提高。

AlSi9.8Cu3 (9 号合金) 铸态和热处理态的 X 射线衍射结果如图 5 最下面 2 条谱线所示。结果表明，合金铸态和热处理态均由 $\alpha(\text{Al})$ 、Si 和少量的 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相组成。将 T6 热处理的合金和铸态合金的 X 射线图

谱进行对比，发现前者的谱线相对于后者的谱线向左有一定的偏移，说明合金经过固溶及时效热处理后，其微观结构和物相含量发生了变化。从图 5 中可以看出， $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相析出量较热处理前有一定的增多。当合金处于铸态时，组织为非平衡的过饱和固溶体，其电导率较低。铸态合金经过热处理，亚稳的过饱和固溶体中析出 θ 相，合金基体的固溶程度降低，晶格畸变程度降低，对电子的散射影响降低。因此，其电导率上升。

通过晶格常数的计算，也可以验证上述观点的正确性。由于 9 号合金成分为 9.8%Si, 3%Cu，故其铸态下的晶格存在一部分的畸变，晶格常数为 0.404 538 nm，经过热处理，晶格常数为 0.404 950 nm，和纯铝的晶格常数 (0.404 94 nm) 非常接近。9 号合金不同状态下的电导率和晶格常数如表 2 所示。

根据量子自由电子理论，合金中的自由电子在晶体点阵中按照波动力学的规律运动，在运动过程中各个波在原子点被散射，然后相互干涉并形成电子波。而实际合金内部存在缺陷和杂质，缺陷和杂质产生的静态点阵畸变和热振动引起的动态点阵畸变对电子波造成散射。因此，金属的实际电导率^[17]可以表示为：

$$\sigma = \frac{N_e \times e^2}{2m} \cdot \frac{1}{\rho} \tag{6}$$

式中， N_e 表示单位体积内参与导电的有效电子， m 为电子质量， e 为单个电子电荷量， ρ 为单位时间内散射的次数，称为电子波的散射几率。由公式 (6) 可以看出，对一般合金来说，其电导率随着散射几率的变化而变化，散射几率越小，电导率就越大。当电子波通过一个理想晶体的时候，它不受到散射，只有当晶体内部存在缺陷或杂质的时候，其点阵完整性受到破坏，电子波才会发生散射。

凡是能够减小金属内部缺陷和增加组织均匀性的因素都能够提高电导率，当样品中 Cu 含量为 0 时，其显微组织和其他成分合金相比比较均匀，内部缺陷较少，内部没有由于 Cu 原子所产生的电子波散射，晶格畸变程度较低，所以其电导率高于其他成分的同组合金；热处理的过程就是使基体中的溶质原子从过饱和固溶体中析出，以减小溶质原子对晶体晶格所造成的晶格畸变，使合金组织更加均匀，所以经过热处理的合金电导率都得到了提高。

表 2 AlSi9.8Cu3 (9 号合金) 不同状态下的电导率和晶格常数
Table 2 Electric properties and lattice constants of AlSi9.8Cu3 (No.9) in as-cast and heat-treated state

Alloy state	Conductivity/%IACS	Lattice constant of Al/nm
F	30.860	0.404 538
T6	37.375	0.404 950

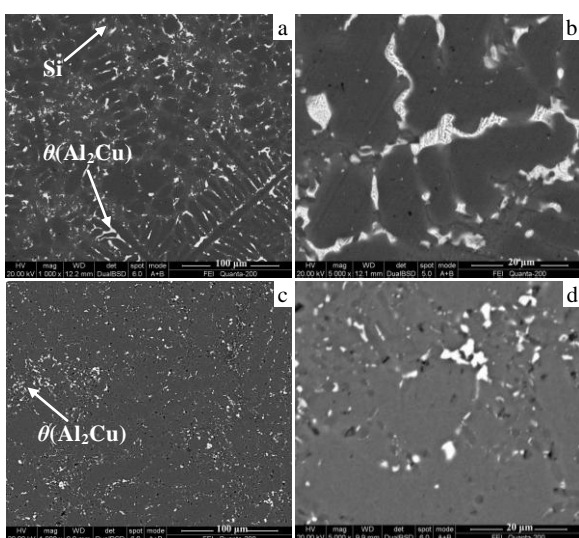


图 6 AlSi9.8Cu3(9 号合金)铸态和热处理态的扫描显微组织
Fig.6 SEM images of AlSi9.8Cu3 (No.9): (a, b) as-cast and (c, d) heat-treated

3 结 论

1) 当 Si 在 7%~12.8% 之间变化时, Al-Si 合金的电导率取决于硅在合金中的含量, 合金的电导率和 Si 的体积百分数呈线性递减关系变化。

2) 当 Cu 在 0%~3% 之间变化时, 随着 Cu 含量的增加, 合金的晶格畸变程度增大, 引起合金电导率下降, Cu 元素对电导率的影响比 Si 元素显著。

3) 经过热处理, 过饱和铝基固溶体中析出 Al₂Cu 相和硅相, 晶格畸变程度明显降低, 合金的电导率有明显提高, 增幅最高可达 32%。

4) Si 和 Cu 对共晶点附近的 Al-Si 合金电性能的影响机制不同。Si 含量的变化对晶格畸变程度影响不大, Si 的影响可依据复合材料电阻率计算公式推导; 而 Cu 的影响可根据 Al 基体的晶格常数偏离量来评估。

参考文献 References

- [1] Wang Tiebao(王铁宝), Qi Xiangqian(齐向前), Wang Xiaodong(王晓东) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 425
- [2] Chen Zhiguo(陈志国), Yang Wenling(杨文玲), Wang Shiyong(王诗勇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1499
- [3] Shi Xia(史霞), Yao Sanjiu(姚三九), Bai Xiao(白霄) et al. *Special Casting & Non-ferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2010, 30(12): 1162
- [4] Yuan Shengping(袁生平), Pu Xiong(蒲雄), Zhang Guojun(张国君) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals Society*(中国有色金属学报)[J], 2010, 20(11): 2070
- [5] Xu Jiping(徐纪平), Liao Qiuhui(廖秋慧), Fu Ziqing(傅子卿). *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2005, 25(2): 78
- [6] Liu Yan(刘岩), Gao Shuge(高淑阁). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2001, 29(12): 35
- [7] Hu Zhengdong(朱正冬), Hu Jianming(胡建明). *Wire and Cable*(电线电缆)[J], 2002, 6: 17
- [8] Huang Chongqi(黄崇祺). *Wire and Cable*(电线电缆)[J], 2013, 2: 4
- [9] Yang Diexin(杨涤心), Xia Qing(夏青), Yang Liushuan(杨留栓) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2002(4): 58
- [10] Mahmoud H F, Toshiro K. *Journal of Japan Institute of Light Metals*[J], 1994, 44(1): 28
- [11] Wu Yaping, Wang Shujun, Li Hui et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477(1-2): 139
- [12] Wang Zhixiu(王芝秀), Li Hai(李海), Gu Jianhua(顾建华) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(12): 3348
- [13] Zhou Ming(周明), Li Shichen(李世晨), Zheng Ziqiao(郑子樵) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(8): 1336
- [14] Zheng Ziqiao(郑子樵). *Material Science*(材料科学)[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 38
- [15] Lian Fazeng(连法增). *Physical Properties of Materials*(材料物理性能)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2005: 95
- [16] Mulazimoglu M H, Drew R A L, Gruzleski J E. *Metallurgical Transactions A*[J], 1989, 20(3): 383
- [17] Mondolfo L F. *Aluminium Alloys Structure and Properties*[M]. London-Boston: Butter Worths, 1976: 35

Effect of Cu, Si and Heat Treatment on the Conductivity of Al-Si Alloys

Li Bin¹, Yang Zhao^{1,2}, Yang Xuyue¹, Li Shaokang², Xu Deying²

(1. Central South University, Changsha 410083, China)

(2. Guangzhou Iron and Steel Group, Guangzhou 510381, China)

Abstract: The effects of the content of Cu and Si elements as well as heat treatment on the lattice constant and electrical properties of Al-Si alloys were investigated by Wheatstone bridge conductivity measurement, optical microscope, scanning electron microscope and X-ray diffraction analysis. The results indicate that increasing the content of Si and Cu can decrease the conductivity of Al-Si alloy. When Si content is larger than its solubility in Al, variation of Si content has less influence on the lattice constant, and the resistivity of Al-Si alloy is determined by the volume percentage of Si. When Cu content is within its solubility in Al, the increase of Cu content would increase the distortion of aluminum lattice; consequently, the influence of Cu can be estimated according to Al lattice constant deviation. After heat treatment (450 °C×5 h+250 °C×2 h), the distortion of the matrix lattice decreases significantly, and the electrical conductivity of Al-Si alloys improves obviously with the increment up to 32%.

Key words: lattice distortion; electrical conductivity; Al-Si alloy

Corresponding author: Yang Zhao, Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: zyang@csu.edu.cn