

含 B 高导电 Al-Si 合金显微组织的观察与分析

刘红伟¹, 贺小龙², 杨 昭², 王光旭², 徐雪璇², 路建宁²

(1. 中国兵器科学研究院 宁波分院, 浙江 宁波 315103)

(2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 通过电导率测量、金相观察、扫描电镜分析、透射电镜分析、X 射线衍射分析和电子探针微量分析, 研究了 B 的添加对铸造 Al-Si 合金晶格常数、晶粒尺寸和导电性能的影响。研究结果表明: 当 B 的质量分数低于 0.02% 时, Al 基体内各杂质元素 Ti、Cr、Mn、V 均以硼化物的形式从 Al 基体内析出, Al 基体内的晶格畸变程度明显降低, 电导率提高了 6.45%; 当 B 的质量分数超过 0.02% 时, B 与 Ti 作用形成 TiB₂, TiB₂ 促进 Al₃Ti 相的形成, TiB₂ 和 Al₃Ti 共同促进晶粒细化, 晶界增多, 电子散射几率增加, 同时过量的 B 固溶在 Al 基体内, 电导率下降了 2.55%; 当 B 的质量分数为 0.02% 时, 在保证合金的抗拉强度不降低的同时, 合金的电导率达到最好, 为 33.00% IACS。

关键词: Al-Si 合金; Al-B 中间合金; 电导率; 晶格常数

中图分类号: TG146.2^{†1}

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2300-06

随着材料技术的发展, 特别是制造水平以及工艺水平的不断提高, 铝合金的种类越来越多样化, 成为了除钢铁以外的第二大金属材料。铝合金的性能十分优异, 不仅满足了国民经济发展的需要, 而且在日常生活中发挥着举足轻重的作用。科学技术发展日新月异, 传统铝合金已逐渐无法满足高新技术应用的需求, 许多新的要求相继提出。铝硅系合金由于强度高、质量轻、导电导热性能优良等一系列的优点而为人们所熟知^[1]。铸造铝硅系合金广泛应用于电力行业, 其中 ZAlSi7Mg 合金铸造性能优良, 导电率高, 广泛应用于超高压输电设备中, 如三峡工程的 552kV GIS 产品等^[2-4]; 常用的 ZL101A 由于力学性能好, 导电率高, 被用作断路器上的触头座及内装导体类零件^[5,6]。

已有研究^[7-11]表明, 微量的合金化元素添加到铝合金中, 合金的电性能明显降低。本课题组在前期实验中, 对合金元素 Si、Cu 对 Al-Si 合金性能的影响^[12]进行了阐述, 但是在实验过程中发现添加适量的 B 对合金的电性能和力学性能都会产生较大的增幅。Sedat Karabay^[13]研究了 AlB₂ 的形成对再生棒材挤压铸坯的直冷铸造 AA-6101 导线在人工时效过程中消除不连续析出的影响; Nafisi 等^[14]研究了 B 对传统铸造 Al-Si 合金晶粒细化的影响以及其机制研究; Setzer 等^[15]研究了 Al-B 中间合金对铝合金电导率的影响; 王桂芹等^[16]研究了硼对工业纯 Al 导电性的影响; 上海电缆研究

所^[4,17]曾对 B 在导电铝中的作用做过一些研究, 但是关于加 B 处理对 Al-Si 合金电导率的影响机理的相关研究较少。因此本研究在 Al-9.8Si-2.0Cu (质量分数, %) 的基础上添加适量的 B, 从晶格畸变和晶粒细化的角度探究 B 的添加对铸造 Al-Si 合金导电性能的影响机理。

1 实 验

Al-9.8Si-2.0Cu 合金的制备过程如下: 将工业纯铝 (≥99.7%), 单质 Si, Al-50Cu 中间合金, Al-3.8B 中间合金按照表 1 的成分配料, 在井式电阻炉内的石墨坩埚中进行熔炼, 铝锭加热到 800 °C 后先后加入 Si 及中间合金, 待合金完全熔化后, 温度降至 720 °C, 通入氩气进行除气、除渣, 720 °C 保温静置 10 min, 浇入预热温度为 200 °C 的模具中, 铸成标准拉伸试样。

通过惠斯通双桥法, 对不同 B 含量的 Al-Si 合金试样进行电导率测试; 样品室温拉伸测试在 MTS 810 拉伸试验机进行, 无引伸计, 预紧速率为 0.2 mm/min, 拉伸速率为 2 mm/min; 铸态试样通过 POU5-PMG3 型金相显微镜对其组织进行观察; 用 Quanta MK2-200 环境扫描电镜进行显微组织观察和能谱分析; 在日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪上对合金进行物相分析, 衍射仪额定功率 3 kW、Cu 靶、管压 35 kV、测试范围是 10°~80°(2θ); 用 Jade 5.0 软件分析晶格常

收稿日期: 2016-08-21

基金项目: 宁波市创新团队 (2014B82001)

作者简介: 刘红伟, 男, 1980 年生, 博士, 研究员, 中国兵器科学研究院宁波分院, 浙江 宁波 315103, E-mail: 13586517687@139.com

数；在 JXA-8230 型电子探针分析仪进行合金成分探测分析，钨灯丝电子枪、加速电压范围 0~30 kV (步长 ≤0.1 kV)、探针电流范围 10^{-8} ~ 10^{-7} A、分析元素范围 5B~92U；用 TECNAI G2 F20 高分辨透射电镜进行显微组织观察和电子衍射分析。透射电镜薄膜试样先经机械减薄后，再在 Gatan 691 型离子减薄仪进行离子减薄，工作气氛为 Ar，技术参数为电子枪角度 7°、电压 5 kV/2 h 和电子枪角度 3°、电压 3.5 kV/1 h，电流 0.2 mA。

2 实验结果

2.1 B 加入量对合金性能的影响

表 1 列出了 B 含量在 0% 到 0.05% 波动范围内 Al-9.8Si-2Cu 合金的电性能和力学性能。从表中可以看出，B 对 Al-Si 合金的电性能和力学性能的影响比较显著。当 B 含量从 0% 增加到 0.02% 时，合金的电导率从 31%IACS 增大到 33%IACS，提高了 6.45%，抗拉强度从 185 MPa 增大到 226 MPa，提高了 18.14%；当 B 含量从 0.02% 增加到 0.05% 时，电导率和抗拉强度均呈现下降趋势；当 B 含量为 0.02% 时，电导率和抗拉强度同时达到最大值，分别为 33%IACS 和 226 MPa。

2.2 B 对合金组织的影响

如图 1 为不同 B 含量 Al-Si 合金的铸态金相组织。从图 1a 中看出，当不加 B 时，合金的铸态组织中初

表 1 合金试样的成分和电导率及抗拉强度

Table 1 Composition, electrical conductivities and tensile strength of alloy samples

Composition, $\omega/\%$				Conductivity/	Tensile strength/
Si	Cu	B	Al	%IACS	MPa
9.8	2	0	Bal.	31.00	185
9.8	2	0.01	Bal.	32.75	208
9.8	2	0.02	Bal.	33.00	226
9.8	2	0.03	Bal.	32.35	183
9.8	2	0.05	Bal.	32.18	194

生 α (Al) 枝晶比较明显，呈现粗大的树枝状，取向无规律；共晶组织呈针片状或者长条状分布。当 B 含量为 0.02% 时，与图 1a 组织相比，图 1c 组织中出现少量的等轴晶；合金晶粒尺寸开始变小，枝晶间原来大块连续的共晶相被细小的枝晶抑制、分割为非连续的共晶相。当 B 含量为 0.05% 时，与图 1c 组织相比，初生 α (Al) 枝晶进一步等轴化，形态更加密实；晶粒进一步细化，如图 1f 所示。从图 1 还可以看出，随着合金中 B 含量的增加， α (Al) 枝晶的数量降低，共晶硅相由板条状逐渐变成针状。合金通过硼化处理后，对共晶硅形态有一定影响，已有文献[18]表明 B 不会直接影响共晶硅的生长而是以间接方式，共晶硅的大小受硅相的生长条件控制，共晶硅相的生长受枝晶间空隙

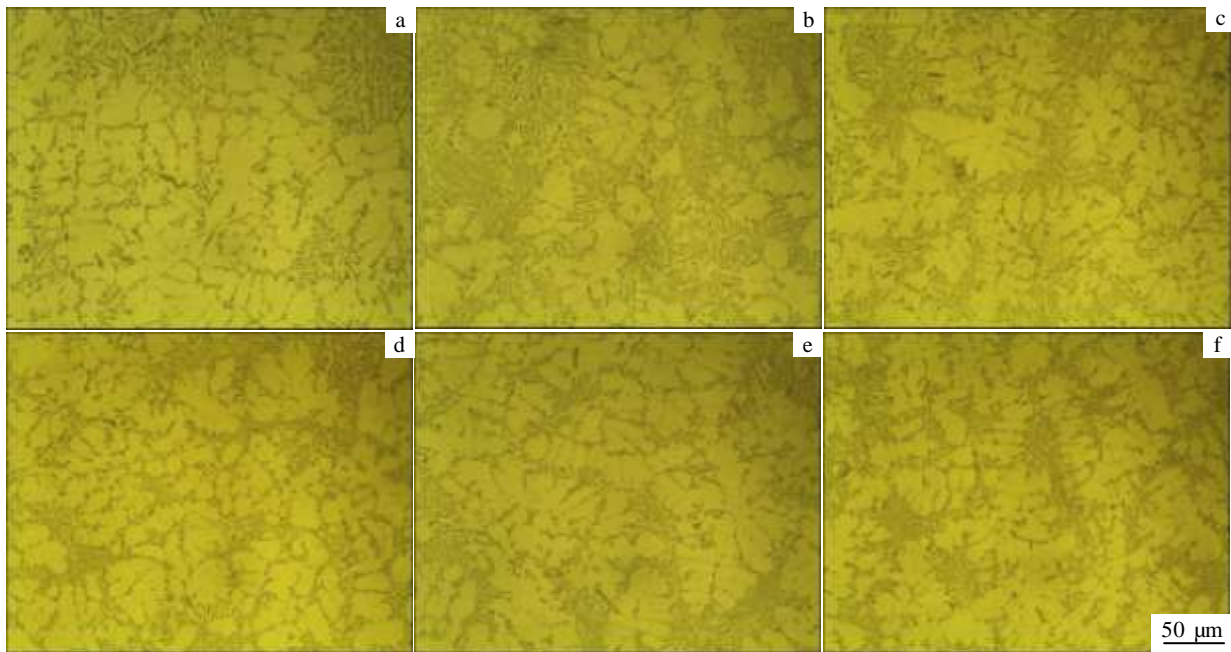


图 1 B 含量不同的 Al-Si 合金铸态金相组织

Fig.1 Optical microstructures of the as-cast Al-Si alloys with various B contents: (a) 0%B, (b) 0.01%B, (c) 0.02%B, (d) 0.03%B, (e) 0.04%B, and (f) 0.05%B

距离的限制，晶粒尺寸随着这一间距的减小而减小。当 B 的添加量超过一定程度后，晶粒尺寸和枝晶间距减小且大块状共晶硅的形成受到抑制，因此晶粒细化效果显著。

图 2 为不同 B 含量 Al-Si 合金的 SEM 照片，并对其特定部位进行能谱分析，分析结果如表 2 所示。图 2a~2c 是 Al-Si 合金铸态的组织，深灰色的基底为 Al 基体，共晶硅相呈现灰白色。TEM 分析如图 3 所示，图 3a 和 3c 是 TEM 的明场像，图 3b 电子衍射花样为 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相和 Al 基体，图 3d 电子衍射花样为 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相和 Al_3Ti 相。这说明了 Ti 已经从 Al 基体内析出并且与 Al 相互作用形成 Al_3Ti 相，为晶粒细化提供了一定的基础。结合图 3 的 TEM 形貌与选区电子衍射花样分析可知，亮度较亮的白色颗粒状为 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相。

表 2 图 2 中 Al-Si 合金铸态组织的 EDS 能谱分析结果

Table 2 EDS results of as-cast Al-Si alloy in Fig.2

Position		Al K	Cu K	Si K	Fe K	Phase
A	$\omega/\%$	59.57	35.09	04.61	00.74	Al_2Cu
	at%	75.17	18.8	05.58	00.45	
B	$\omega/\%$	59.64	28.99	10.70	00.68	$\text{Al}_{8.5}\text{Si}_{2.4}\text{Cu}$
	at%	72.24	14.91	12.45	00.40	
C	$\omega/\%$	60.81	26.23	12.43	00.52	$\text{Al}_{8.5}\text{Si}_{2.4}\text{Cu}$
	at%	72.27	13.24	14.2	00.30	

部分 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 相分布在 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶的晶界处，随着 B 含量的增加， $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 被熔断而且更加细小、弥散均匀地包覆在 $\alpha(\text{Al})$ 枝晶周围。从 SEM 组织中可以更清晰看到，当 B 含量超过 0.02% 时，随着 B 含量的增加，

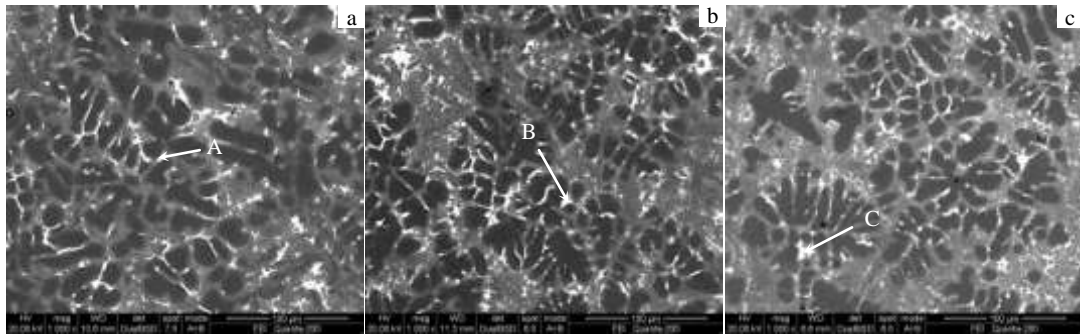


图 2 B 含量不同的 Al-Si 合金铸态 SEM 组织图

Fig.2 SEM images of the as-cast Al-Si alloy with various B contents: (a) 0% B, (b) 0.02% B, and (c) 0.05% B

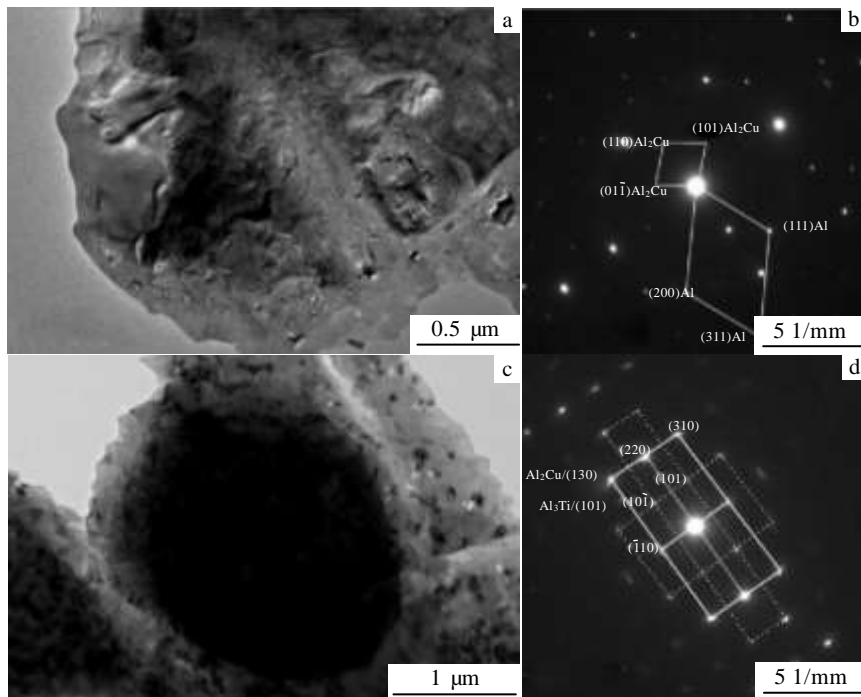


图 3 不同 B 含量 Al-Si 合金 TEM 明场像以及相应的选区电子衍射花样

Fig.3 TEM bright-field images (a, c) and corresponding SAED patterns (b, d) of Al-Si alloys with 0% B (a, b) and 0.02% B (c, d)

枝晶等轴化、晶粒细化明显。

2.3 B 对合金晶格常数的影响

图 4 为 Al-Si 合金的电性能和晶格常数随 B 含量变化的关系曲线。从图 4 可以看出，随着 B 含量的渐增，电导率和铝基体的晶格常数均呈现先上升后下降的变化趋势，当 B 含量为 0.02% 时，样品电导率达到最优，为 33% IACS；此时铝基体的晶格常数为 0.40 477 nm，最接近纯铝的晶格常数 0.40 494 nm。

2.4 B 对合金中微量元素分布的定性分析

不同 B 含量的合金 EPMA 线扫描位置及结果如图 5 所示。扫描经过共晶硅 2 位置和金属间化合物 3 位置时，显示共晶硅和金属间化合物含有 Al、Si、Cu、Mn、Ti 这些元素，特别是在 3 位置处，与不加 B 的图 5a 和 5d 相比，加入 0.02%B 和 0.05%B 后，Mn 和 Ti 含量有明显的波动，如图 5b、5e 和图 5c、5f 所示，

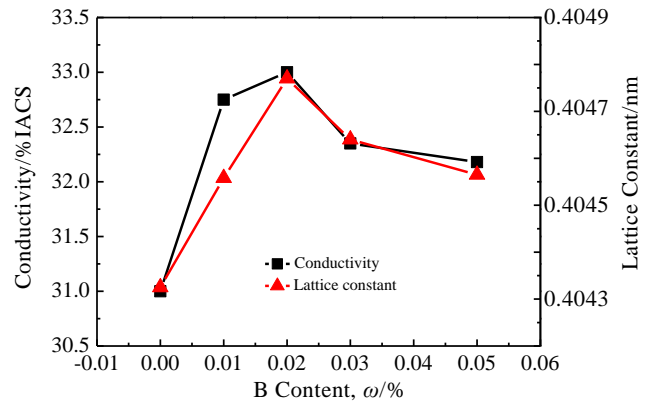


图 4 Al-Si 合金中 B 含量与电导率和晶格常数的关系
Fig.4 Electrical properties and lattice constants versus B content of the Al-Si alloy

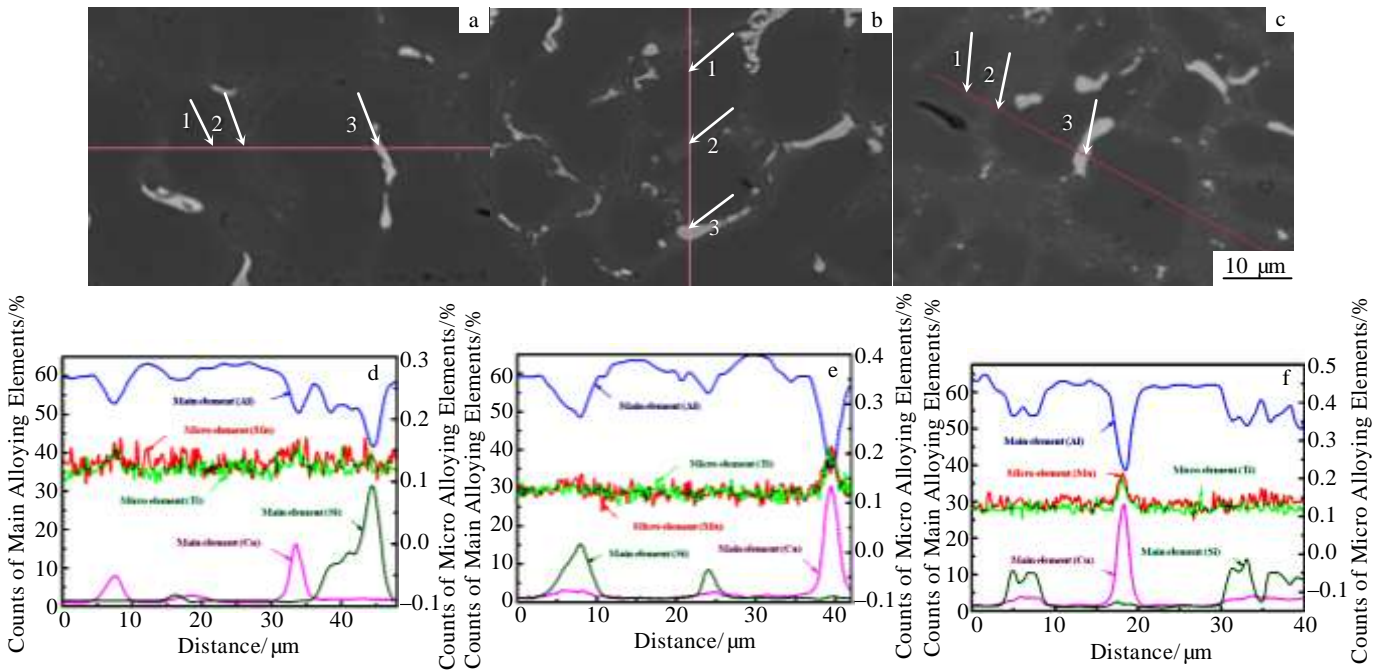


图 5 不同 B 含量合金各元素的 EPMA 线分析

Fig.5 EPMA line scan positions and results of precipitates in Al-Si alloy with different contents of B: (a, d) 0% B, (b, e) 0.02% B, (c, f) 0.05% B (1- α (Al); 2-eutectic silicon particles; 3-intermetallics)

使 Mn、Ti 等元素的分布发生了变化，Mn、Ti 等元素由晶内向晶界析出富集。通过添加微量 B 处理，使得杂质元素从 Al 基体内沉淀析出，Al 基体内的晶格畸变程度降低，使得电阻率降低，电导率升高。

3 分析与讨论

根据 Moriceau^[19]的研究结果：硼化物在纯 Al 中不起晶粒细化作用，而在 Al-Si 合金中却能很有效地

细化晶粒。该结论与本研究结果基本一致：当 B 含量低于 0.02% 时，B 主要和各杂质元素 Ti、Cr、Mn、V 反应生成硼化物沉淀析出，在富 Cu 相的周围富集，所以晶粒基本不发生细化；当 B 含量高于 0.02% 时，合金中的 Ti 和 B 反应生成 TiB_2 ，一般来说 TiB_2 颗粒不能单独作为 α (Al) 异质形核核心，但是如果有足够的可用溶质钛原子在熔体中，钛原子可以分离到 TiB_2 熔体的界面，从而导致 Al_3Ti 层的析出^[20]。与未加 B 的

Al-Si 合金相比,合金中加入一定量的 B 后促进了 Al_3Ti 相的形成, Al_3Ti 成为 $\alpha(\text{Al})$ 形核核心,如图 2 和图 3 所示,它们共同促使合金晶粒细化过程的进行。因此,当铝导体中的 Ti、Cr、Mn、V 杂质元素处于固溶态时,很容易吸收导体材料内的自由电子来填充它们不完整的电子层,这种传导电子数目的减少导致了合金的电导率降低,铝导体中添加微量 B 能够使之与其微量杂质元素反应生成硼化物,各硼化物由固溶态转变成析出态,从而有效地降低铝导体的电阻率;同时当 B 含量超过 0.02% 时, B 在 Al 中引起了晶粒组织的细化,增加了晶界,增加了电子散射几率,电导率降低。

合金中 TiB_2 颗粒的存在促进了 Al_3Ti 相的形成,同时 Al_3Ti 富集在富 Cu 相的周围,两者有着相似的晶体结构,有效地促使 $\theta(\text{Al}_2\text{Cu})$ 颗粒的沉积。证明了 Ti、Mn 与 B 相互反应生成相应的硼化物从基体内析出,在富 Cu 相的周围富集,因此提高了合金的电导率。

引起晶格畸变的主要原因是原子热振动和运动,掺进了其他金属异类原子,在合金中组织的变化以及存在各种晶格不完整性,异类原子的存在引起金属晶格的破坏,从而导致电阻增加。根据量子自由电子理论^[21],实际金属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,从而产生电阻。无论是晶格缺陷还是杂质,凡是能够对金属内部组织产生不均匀性者,都能够增加电子波的散射,从而降低电导率。也就是说凡是能够减少晶体缺陷和增加内部组织均匀性的因素都能够提高电导率,通过添加 0.02%B,使得 Al 基体内的杂质元素由固溶态到析出态沉淀出来,此时铝基体的晶格常数为 0.40477 nm,最接近纯铝的晶格常数 0.40494 nm,Al 基体内的晶格畸变程度最低,故而能够有效地提高合金的电导率;当 B 含量超过 0.02% 时,过量的 B 以异类原子的形式溶入 Al 基体内,使 Al 基体的晶格常数偏离纯铝的晶格常数,增大 Al 基体的晶格畸变程度,电导率降低。

已有金属导电理论^[21]表明:(1)晶体越完整,异类原子等引起的晶格畸变、晶界等缺陷越少,其电阻越小。(2)杂质元素在金属中以固溶态存在 Al 基体内时,对导体电阻率的增大作用远大于析出态。Al-Si 合金中加 B 后,一方面 B 与 Al 中杂质元素反应生成硼化物,使杂质元素由固溶态转变为析出态,Al 基体中的晶格畸变程度减弱,使得电导率升高;另一方面 B 在 Al 中引起了晶粒组织的细化,增加了晶界,增加了电子散射几率,且 B 继续加入使得 B 以异类原子的形式溶入 Al 基体中,增大 Al 基体的晶格畸变程度,从而降低了 Al-Si 合金的导电性能。当 B 含量为 0.02% 时, B 对 Al 基体杂质元素的作用已经达到极限,Al 基体内部的

杂质元素脱离固溶,使得 Al 基体内晶格更具完整性,同时,晶粒基本不发生细化,从而电导率达到最优。

4 结 论

1) 当 B 含量低于 0.02% 时,加 B 处理可以改变铝硅合金中各杂质元素 Ti, Cr, Mn, V 的分布,尤其可使各杂质元素由固溶态转变成析出态,减小各杂质元素的不利影响,晶格畸变程度降低,这是合金电导率上升的主要原因。

2) 当 B 含量超过 0.02% 时,随着 B 的继续添加,一方面 B 与 Al 基体内杂质元素的作用达到了极限,继续加入 B,使得 B 作为异类原子固溶在基体内,增大 Al 基体的晶格畸变;另一方面 B 在 Al-Si 合金中又引起了晶粒组织的细化,增加了晶界,增加了电子散射几率,使得合金的电导率下降。

3) 当 B 含量为 0.02% 时,在保证不降低抗拉强度的同时合金的电导率达到最优,为 33.00% IACS。

参考文献 References

- [1] Tian Rongzhang(田荣璋). *Cast Aluminum Alloy*(铸造铝合金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2000: 1
- [2] Zhang Jiye(张冀粤), Huang Jirong(黄积荣), Wang Zhimin(王智民). *Journal of Xi'an University of Technology*(西安理工大学学报)[J], 1999, 15(1): 106
- [3] Hou Junling(侯峻岭), Ge Yuli(葛毓立), Song Hongwu(宋鸿武) et al. *Foundry*(铸造)[J], 2006, 55(6): 572
- [4] Zhu Zhengdong(朱正冬), Hu Jianming(胡建明). *Electric Wire & Cable*(电线电缆)[J], 2002(6): 17
- [5] 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
- [6] 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
- [7] Yang Dixin(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
- [8] Shi Xia(史霞), Yao Sanjiu(姚三九), Bai Xiao(白霄) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2010, 30(12): 1162
- [9] Mulazimoglu M H, Drew R A L, Gruzleski J E. *Metallurgical Transactions A*[J], 1989, 20(3): 383
- [10] Stadler F, Antrekowitsch H, Fragner W et al. *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 560: 481
- [11] Huang Xiaofeng(黄晓锋), Feng Kai(冯凯), Xie Rui(谢锐).

- The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(8): 2196
- [12] Li Bin(李斌). *Thesis for Master*(硕士论文). Changsha: Central South University[D], 2014
- [13] Sedat Karabay. *Materials and Design*[J], 2008, 29(7): 1364
- [14] Nafisi S, Ghomashchi R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2007, 452-453: 445
- [15] Setzer W C, Boone G W. *Light Metals*[C]. Warrendale, PA: TMS, 1992: 837
- [16] Wang Guiqin(王桂芹), Liu Shunhua(刘顺华), Gao Hongwu(高洪吾) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2000, 36(6): 597
- [17] Huang Chongqi(黄崇祺). *Electric Wire & Cable*(电线电缆)[J], 2013(2): 4
- [18] Geng Huiyuan(耿慧远), Li Yanxiang(李言祥), Chen Xiang(陈祥) *et al. Proc 2004 Annual Conf Special Casting & Nonferrous Alloys*[C]. Wuhan: Editorial Office of Special Casting & Nonferrous Alloys, 2004: 11
- [19] Moriceau J. *Rev Aluminium*[J], 1972, 49: 977
- [20] Mohanty P S, Gruzleski J E. *Acta Metallurgica et Materialia*[J], 1995, 43(5): 2001
- [21] Lian Fazeng(连法增). *Physical Properties of Materials*(材料物理性能)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2005: 95

Observation and Analysis of Microstructure of the B-Containing Highly Conductive Al-Si Alloy

Liu Hongwei¹, He Xiaolong², Yang Zhao², Wang Guangxu², Xu Xuexuan², Lu Jianning²

(1. Ningbo Branch of China Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, China)

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

Abstract: The effects of B addition on the lattice constant, grain size and electrical property of Al-Si cast alloys were investigated by Wheatstone bridge conductivity measurement, optical microscope, scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD) and electron probe micro-analyzer (EPMA) analysis. Results indicate that impurities of Ti, Cr, Mn, V are converted from solid solution state to boride in the Al matrix when B content is below 0.02%; meanwhile, the degree of lattice distortion decreases which results in the increase of the conductivity by 6.45%. When the B content is over 0.02%, TiB₂ from the reaction of B and Ti, promotes the formation of Al₃Ti phase with the increase of B content; TiB₂ and Al₃Ti lead to finer grains and more crystal distortion, enhance the risk of electron scattering and the excess B dissolves in the Al matrix simultaneously; as a result, the conductivity decreases by 2.55%. When the B content is 0.02%, the electrical property of the alloy is the best and the conductivity is 33.00%IACS, based on the premise that the tensile strength is not reduced.

Key words: Al-Si alloys; Al-B master alloy; electrical conductivity; lattice constant

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