DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.02.002

Al–Si–Cu 三元共晶合金组织及性能影响因素研究

赵　娟,李　辰,仲莹莹,朱　琳
(航天科工防御技术研究试验中心,北京 100854)

摘　要:采用扫描电镜、能谱分析及力学性能表征,研究了微量合金元素、Si 的变质工艺、热处理工艺对 Al-Si-Cu 三元共晶合金组织和力学性能的影响。结果表明,微量合金元素 Ni 含量在 0.1%以下时,合金中的 θ 相为连续分布,而添加量为 0.25%试样中 θ 相明显从连续分布变为断续分布;在 Si 经变质处理后,合金中的 Si 变为蠕球状,仍然存在的枝晶状、片状和初生 Si 的边缘部分也变得圆滑;固溶处理可进一步减少 θ 相对材料塑性的影响;当合金经过 θ 相的分布调整、Si 变质、固溶、400 ℃高温等处理后,伸长率提高 8.5%以上。

关键词:Al-Si-Cu 三元共晶; 微量合金元素; 变质; 热处理

中图分类号: TG425　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2021)02-0075-06

Influencing Factors on Microstructure and Mechanical Properties of Al–Si–Cu Ternary Eutectic Alloy

ZHAO Juan, LI Chen, ZHONG Yingying, ZHU Lin
(Aerospace Science and Industry Defense Technology Research Testing Center, Beijing 100854, China)

Abstract: The effects of microalloying elements, modification process of Si and heat treatment process on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu ternary eutectic alloy were studied by SEM, EDS and mechanical properties characterization. The results show that the θ phase distribution in the alloy is continuous when the Ni content is less than 0.1%, while the θ phase distribution in the alloy with the Ni content of 0.25% is obviously discontinuous. After modification, the Si in the alloy becomes vermicular, and the edges of the existing dendritic, flaky and primary Si also become smooth. The effect of θ on material plasticity can be further reduced by solution treatment. After θ phase distribution adjustment, Si modification, solid solution and 400 ℃ high temperature treatment, the elongation of the alloy increases by more than 8.5%.

Key words: Al-Si-Cu alloy; microalloying element; modification; heat treatment

熔点为 520~560 ℃的铝基钎料一直以来是铝基钎料研究的重点,多年以来国内外对此进行了大量研究同时取得了一定的成果[1]。目前此温度段钎料的研制大多是在 Al-Si 共晶高温铝钎料的基础上进行改性,取得较多成果的主要是 Al-Si-Cu 系[2]和 Al-Si-Cu-Ge 系[3]钎料,这两种合金成分的钎料熔点均能控制在 520~560 ℃。

铝合金钎料要想得到实际应用,除钎料熔点要满足钎焊要求外,更重要的一点是能加工成满足钎焊需求的型材。根据目前铝合金钎焊的焊接工艺,铝合金钎焊主要利用的是钎料熔化后在铝合金焊接缝隙间的毛细作用达到焊接的目的。因此,要求铝钎料必须加工成一定规格的丝状或箔状。而 Al-Si-Cu 系和 Al-Si-Cu-Ge 钎料由于钎料组织中除 α 相外还存在树枝状的 β 相（Si 相）和 $CuAl_2$ 的 θ 相。无论 β 相还是 θ 相由于均为脆性相，导致上述两种合金的塑性都很差，无法满足钎料型材的加工[4-6]。为此有些研究采用粉末冶金和快冷技术生产箔状带材,采用该种技术不仅无法生产丝状钎料,而且箔状型材的规格受到一定限制。同时由于成本过高,采用该种技术的钎料一直没有得到应用。

一般钎料型材加工由熔炼、浇铸、热挤压（热轧）、冷拔(冷轧)、退伙、冷拔(冷轧)几道工序组成,而合金的塑性将直接影响钎料热挤压、冷拔(冷轧)的效果，提高合金的塑性是保证钎料型材加工的前提条件[7]。

1　试验部分

1.1　钎料合金成分的初步确定

Al-Si-Cu 三元合金中当合金成分为 Al-28Cu-5.5Si 时合金为三元共晶态[1],此时合金的熔点为 525 ℃。但合金中存在大量的 θ 脆性相和枝晶状 Si，合金具

收稿日期: 2020-11-22

作者简介: 赵　娟(1989-),女,安徽阜阳人,博士,高级工程师.主要从事新材料与新工艺方面的工作.
电话:010-68195282,E-mail:juanzhao13@fudan.edu.cn

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有极大的脆性,根本无法满足后续型材加工。初步确定合金化学成分为 w (%):10~22 Cu,7.0~10.0 Si,Al 余量。

1.2 钎料合金配比和熔炼

1.2.1 钎料熔炼

主要参照铝 Si 系铸造铝合金熔炼工艺,具体熔炼过程如图 1。

原料:高精铝;铝 Si14 中间合金;铝铜 50 中间合金。

熔炼工艺:按照合金配比分别称取相应的高精铝、铝 Si 中间合金和铝铜中间合金。采用喷砂工艺对材料表面进行处理,去除材料表面油污、氧化皮等杂质。将处理好的原料置于坩埚后升温,炉温控制在 750 ℃。

1.2.2 配比试验

按照方案确定的合金范围,调整合金铜和 Si 的成分进行熔炼。用直读光谱仪进行成分分析,用热重分析仪对合金进行液固相线测定,最终确定合金成分范围。

从表 1 中看出当合金中 Si 含量低于 8.0%、铜含量低于 16.0%时合金的虽然固相线也能达到 511 ℃,但液相线均在 550 ℃以上。而且从热重分析曲线可以看出,试样的吸热峰在液相线附近出现两次以上的吸热现象,导致液相线出现拖延,特别是在铜含量低于 15%时。此种现象同样出现在单一 Si 元素含量低于 7.5%或单一铜元素含量低于 17.0%时。根据研究目标,满足今后武器装备生产需求,合金最终成分确定在 w (%):8.0~10.0 Si,19.5~21.5 Cu,Al 余量。

2 试验结果及讨论

2.1 微量合金元素对合金脆性相分布影响

2.1.1 微量合金元素的确定及添加工艺

前期研究表明,元素 Zn、Ni、Mn 等元素均对铝合金中 $CuAl_2\theta$ 相的大小和分布的改善起到一定作用[8]。Zn 元素的加入会降低合金的耐蚀性,Mn 元素的加入虽能进一步减少合金中 Fe 元素的不利影响,但同样的加入量 Mn 元素对 θ 相的作用相对较低。本研究通过添加 Ni 元素来改善合金中 θ 相的形态和分布,从而达到提高合金塑性的目的。

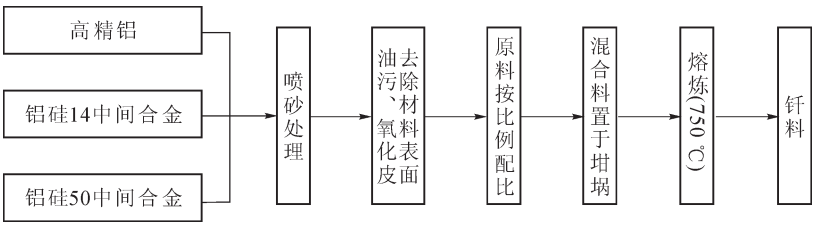


图 1 Al-Si-Cu 合金炉料配比和熔炼过程

Fig.1 Furnace charge and melting process of Al-Si-Cu 合金

表 1 合金配比及液固相线

Tab.1 Chemical composition, liquidus and solidus of Al–Si–Cu alloy

批次		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
成分	Si	9.54	9.27	8.91	8.86	8.54	8.31	8.31	8.05	7.85	7.49
w(%)	Cu	18.64	16.02	10.75	20.09	20.66	21.23	15.82	21.09	12.35	18.77
固相线 /℃		512.0	511.5	511.9	510.3	511.4	511.5	510.2	511.5	511.6	510.3
液相线 /℃		543.4	553.1	568.7	539.8	545.4	545.9	554.4	549.2	575.2	552.1

2.1.2 微量元素 Ni 的添加试验

分别采用纯金属 Ni、Al-Ni 中间合金的形式进行添加试验。Al-Ni 中间合金又采用与其他中间合金同时熔化和先熔化其他中间合金,再在炉温 750 ℃条件下加入的不同两种添加方式。采用直读光谱仪对添加效果进行分析确认。

表2 Ni元素添加量

Tab.2 Ni element addition

添加方式	纯 Ni	Al-Ni 中间合金方式 1	Al-Ni 中间合金方式 2
含量(%)	0.035	0.070	0.240

注:不进行 Ni 元素添加时合金中 Ni 含量≤0.005%。

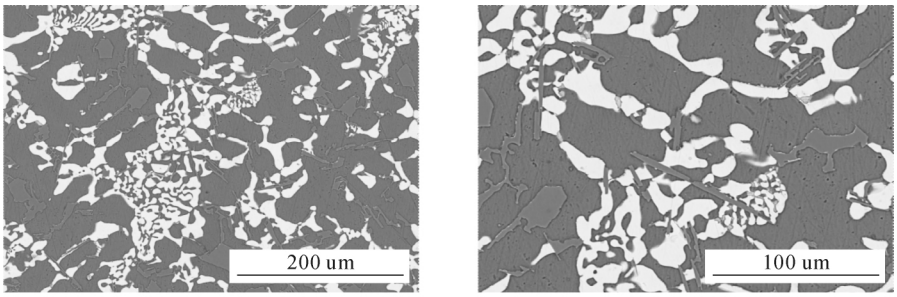
通过表 2 可以看出 3 种添加方式均可达到添加 Ni 元素的目的。但采用添加 Al-Ni 中间合第二种方式能够更好地控制 Ni 元素的添加量。

2.1.3 微量元素 Ni 对合金中 θ 相分布的影响

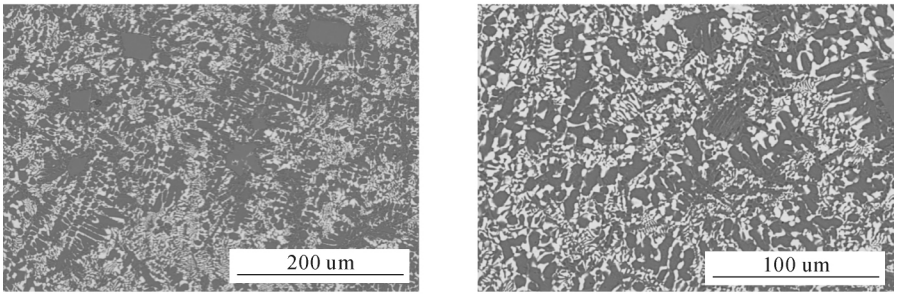
分别对上述 3 种添加方式试样进行金相组织分析见图 2,能谱分析见图 3。

图 2(a)为 Ni 含量 0.07%时合金中 θ 相分布图,图 3(b)为 Ni 含量 0.25%时合金中 θ 相分布。图 3(a)为 Ni 含量 0.07%时合金的能谱分析图,图 3(b)为 Ni 含量 0.25%时合金的能谱分析图。从图中可以明显看出,Ni 含量在 0.1%以下时,合金中的 θ 相为连续

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



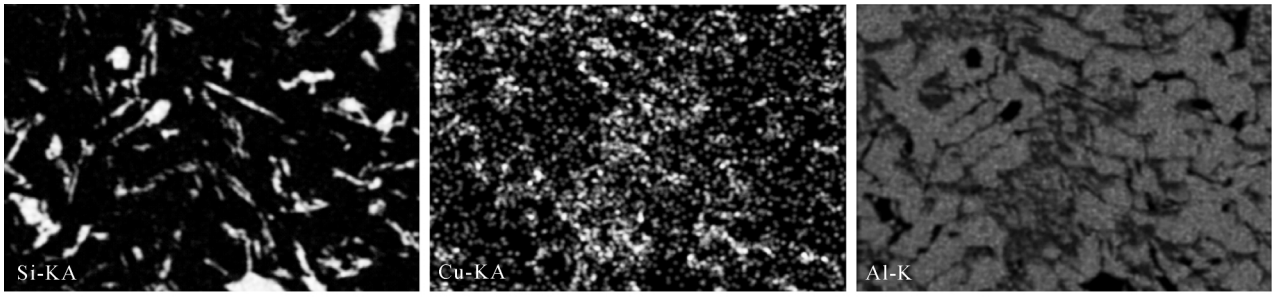
(a)Ni含量0.07%



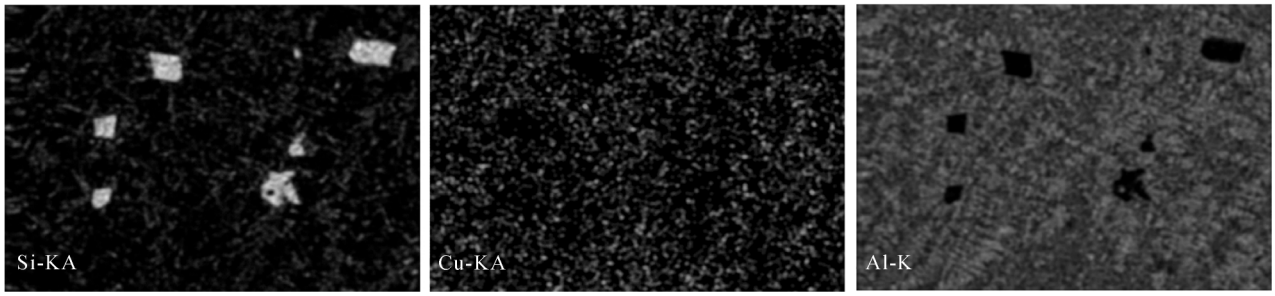
(b)Ni含量0.25%

图 2　微量元素 Ni 对合金中 θ 相分布影响扫描电镜图

Fig.2　SEM images of Al-Si-Cu alloy with different Ni



(a)Ni含量0.07%



(b)Ni含量0.25%

图 3　微量元素 Ni 对合金中 θ 相分布影响的能谱分析图

Fig.3　EDS results showing the influence of Ni on θ phase distribution of Al-Si-Cu alloy

分布，而添加量为 0.25%试样中 θ 相明显从连续分布变为断续分布。最终将改善合金塑性微量元素确定为 Ni，微量元素的添加采用中间合金添加方式。添加时炉温保持在 750 ℃。微量元素的添加量应在 0.20%~0.35%。

2.2　Si 的变质工艺对合金组织的影响

由于 Al-Si 合金又较好的流动性和抗蚀性能，目前国内外高温铝钎料和次高温铝钎料均含有较高含量的 Si。本研究确定的合金成分中同样含有 8.5%以上的 Si，Si 在合金中主要以共晶和亚共晶状态存在于合金中。一般情况下合金以粗大的枝晶状存在，因此具有很高的脆性。为降低枝晶状 Si 带来的脆性，通常经过变质处理的方式将枝晶状 Si 变为蠕球状 Si，从而大大提高合金塑性[9]。Si 的变质通常采用 P 或 Na。而 P 和 Si 均属于短效变质且对合金的性能有一定的不利影响[10,11]。相关研究表明元素 Sr[12] 和稀土元素 La[13]具有更好的变质效果，同时由于稀土元素可与合金中一些有害元素，如 H、O 等生成稳

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

定的化合物减少这类元素对材料的影响，因此采用稀土元素和元素 Sr 对 Si 进行变质处理成为发展方向。利用前期在高温铝 Si 焊料中对 Si 变质处理取得的经验，采用自研 LaCl-KCl 长效变质剂和金属 Sr，参照高 Si 铝合金钎料变质工艺进行 Si 的变质处理。Sr 用量为 0.05%，变质剂盐用量为 1.0%。图 4A、B 分别为未变质处理和变质处理试样的金相图，能谱分析见图 5。

从图 4 看出未经变质处理试样中的 Si 以枝晶状、片状存在，同时存在较多数量的初生 Si。经变质处理后，试样中部分 Si 变为蠕球状，仍然存在的枝晶状、片状和初生 Si 的边缘部分也变得圆滑。出现变质不足现象的原因可能与变质剂用量和保温时间不足、变质剂过量烧蚀有关。

最终确定变质处理工艺为：首先采用 LaCl-KCl 长效变质剂进行变质处理，变质处理时炉温保持在 700~750 ℃，保温时间 40 min。第二步采用金属 Sr 变质处理，变质处理时炉温保持在 700~750 ℃，保温时间 20 min。变质剂用量：LaCl-KCl 长效变质剂用量 4.0%，Sr 用量 0.1%。

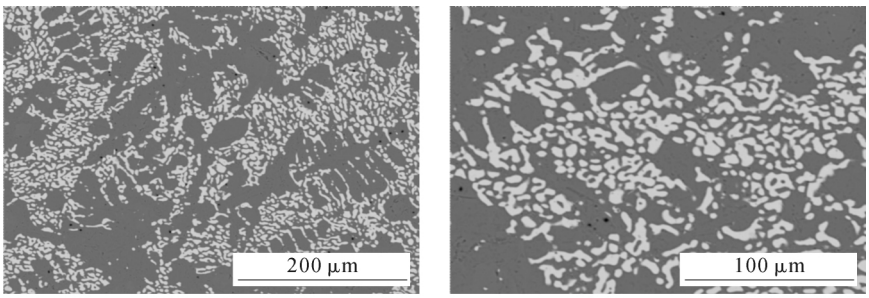
2.3 热处理工艺对合金中脆性相分布影响

通过添加微量合金元素 Ni 虽然达到了改变合金中 θ 相的目的，但从金相组织可以看出合金中 θ 相仍沿基体 α 相晶界边缘分布，相的边缘部分见棱见角。因此此种组织仍会对材料的塑性造成不利影响。

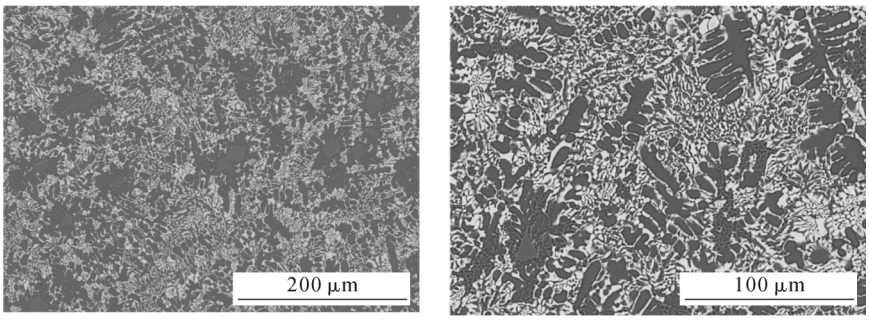
研究决定采用固溶处理的手段进一步减少 θ 相对材料塑性的影响。根据热重分析得出的材料液固相线范围，同时参照变形铝合金固溶处理工艺对材料进行固溶处理。由于合金液固相线在 510~545 ℃，因此固溶温度选定为 520 ℃，固溶时间为 4 h，采用水淬，图 6 为固溶处理前后金相组织对比图，能谱分析见图 7。

2.4 各影响因素对对合金力学性能的影响

为研究微量合金元素、Si 的变质工艺、热处理工艺对合金力学性能的影响，进行了相应的拉伸对照试验，试验结果见表 3。



(a)未变质处理



(b)变质处理

图 4 Si 的变质工艺对合金组织的影响

Fig.4 SEM images showing the influence of Si modification on microstructure of Al-Si-Cu alloy

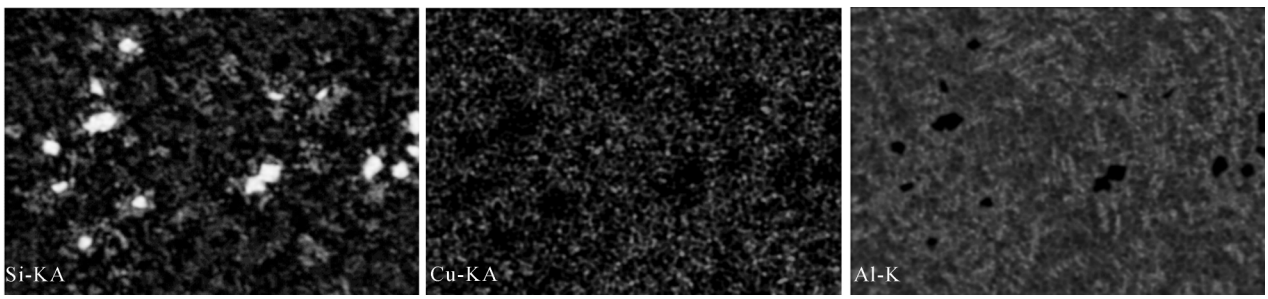
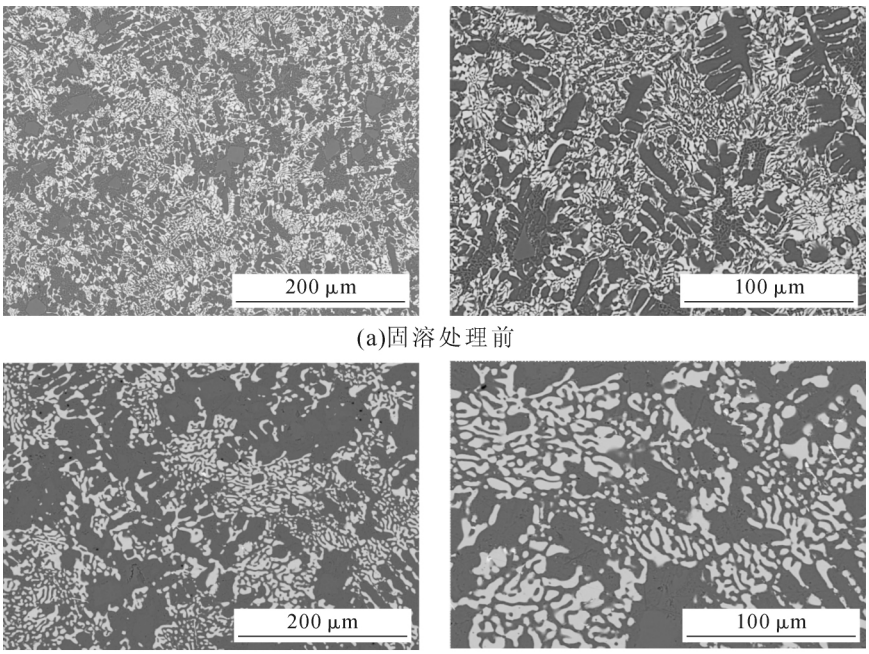


图 5 Si 变质处理后合金的能谱分析图

Fig.5 EDS results of the Al-Si-Cu alloy by Si modification

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a)固溶处理前

(b)固溶处理后

图 6 热处理工艺对合金中脆性相分布影响的扫描电镜图

Fig.6 SEM images showing the influence of heat treatment on the brittle phase

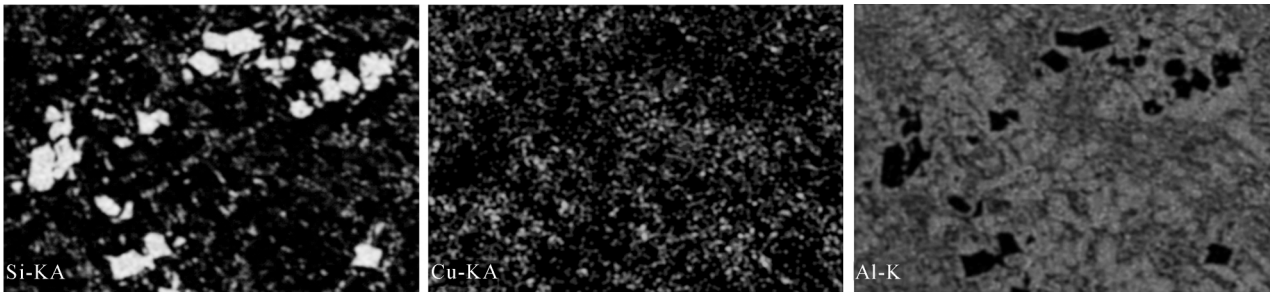


图 7 固溶处理后合金的能谱分析图

Fig.7 EDS results of the Al-Si-Cu alloy after solid solution treatment

表 3 未处理试样与处理试样伸长率

Tab.3 Elongation of untreated samples and treated samples

	未处理		变质处理		变质处理加热处理	
成分（%）	Si:9.94;Cu:22.2;Ni:0.25		Si:9.90;Cu:22.0;Ni:0.25		Si:9.90;Cu:22.0;Ni:0.25	
伸长率（%）	1#	0.8	1#	1.2	1#	2.8
	2#	0.9	2#	1.6	2#	2.4
	3#	0.6	3#	1.9	3#	2.9
	4#	0.5	4#	1.5	4#	2.1
	5#	0.6	5#	2.0	5#	2.6
	平均值	0.7	平均值	1.6	平均值	2.6

从表 3 看出加入微量合金元素 Ni 虽然改变了合金中 θ 相的分布,但合金塑性仍然很低。通过对合金中 Si 的变质处理合金的伸长率提高一倍,但仍然较低。经过进一步的固溶处理后,合金的伸长率进一步提高,部分试样伸长率接近 3%,达到部分变形铝合金的塑性要求。但改善效果仍不理想。经过分析认为,造成这种现象的原因一是合金中主要成分 Si 处于确定范围的上限,Cu 已超出确定范围的上限。此配比虽可对液固相线的进一步降低有力（从对试样热重分析数据可以看出，上述试样的固相线分别为:509.9、510.2、510.2 ℃，液相线分别为:534.3、534.6、537.8 ℃。液固相线均低于合金元素确定范围样品值),但造成合金中脆性的组织同样会增加。此外通过对合金中 Sr 和 La 的分析，两个元素的含量均低于 0.05%。因此显微组织图中可以看出合金中的 Si 变质不足,同时存在一定数量的初生 Si。

合金经过 θ 相的分布调整、Si 变质、固溶等处理后,合金塑性得到很大提高。但合金的塑性仍不能满足今后钎料型材加工过程中热挤压和热轧工艺要求。为此开展了高温条件下对合金伸长率影响的试验。首先根据合金的固相线为 510 ℃,同时参照变形铝合金的去应力退火温度，选择一批经过变质和固溶处理的试样在 350 ℃下进行高温拉伸试验，试验结果见表 4。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表4 350 ℃条件下拉伸试验数据
Tab.4 Tensile test results data at 350 ℃

样品	1#	2#	3#	平均值
伸长率(%)	2.9	2.7	2.6	2.7

从拉伸数据可以看出，在此温度条件下合金的伸长率没有显著提高。从试样拉伸图谱和试样断裂无缩颈现象也可以看出材料的塑性同室温下相比无明显改变。

针对上述试验现象决定将高温条件设为合金固相线的80%处，即400 ℃。在此条件下分别对变质处理和未变质处理试样进行拉伸试验，试验结果见表5。

表5 400 ℃条件下拉伸试验数据
Tab.5 Tensile test results data at 400 ℃

样品	1#	2#	3#	平均值
未变质处理样品伸长率(%)	5.8	5.5	5.2	5.5
变质处理样品伸长率(%)	9.4	8.8	8.5	8.9

注：上述样品均经固溶处理。

从表5中看出在400 ℃条件下，经过变质处理的样品伸长率达到8.5%以上，未经变质处理的样品伸长率也达到5.0%以上。对于该配比下的合金，当温度达到400 ℃时伸长率发生极大变化，断裂由接近脆断变为塑性断裂。

3 结论

(1)微量合金元素添加量：Ni含量在0.1%以下时，合金中的θ相为连续分布，而添加量为0.25%试样中θ相明显从连续分布变为断续分布，确定合金中Ni的添加量为0.25。

(2)Si的变质工艺：首先采用LaCl-KCl长效变质剂进行变质处理，变质处理时炉温保持在700~750 ℃，保温时间40 min。第二步采用金属Sr变质处理，变质处理时炉温保持在700~750 ℃，保温时间20 min。变质剂用量：LaCl-KCl长效变质剂用量4.0%，Sr用量0.1%。

(3)热处理工艺：采用水淬，固溶温度选定为520 ℃，固溶时间为4 h。

(4)当Al-Si-Cu三元共晶合金经过θ相的分布调整、Si变质、固溶、400 ℃高温等处理后，伸长率提高8.5%以上。

参考文献：

[1] 蒙多尔福. F(美). 铝合金的组织与性能[M]. 王祝堂，张振录译. 北京：冶金工业出版社，1988.
[2] 廖云飞，杨成刚，黄忠宝，等. Cu、Zn、La对Al-Si基钎料钎焊性能的影响[J]. 热加工工艺，2016，45(21): 166-168.
[3] 张晓丽，贺定勇，李晓延，等. Al-Si-Cu-Ge钎料性能的研究[J]. 焊接，2009 (11): 28-30.
[4] 郭永春，桑英明，杨通，等. Al-Si-(Cu，Mg)合金时效析出相分析[J]. 热加工工艺，2012，41(18): 213-216.
[5] 张福礼，李晓延，王志升，等. 新型Al-Si-Cu-Ge系钎料研究[J]. 电子工艺技术，2005(2): 68-70.
[6] 胡志，闫洪，饶远生. 稀土Sm元素对铸态Al-Si-Cu合金组织和力学性能的影响(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China，2013，23 (11):3228-3234.
[7] 段成银. 铝合金钎焊箔材复合轧制规律及工艺优化[D] .重庆：重庆大学，2007.
[8] 蒋会荣. 快速凝固Al-Cu-Si钎料薄带脆性的研究 [D]. 兰州：兰州理工大学，2003.
[9] 张学萍，水丽. 不同变质剂对Al-18Si过共晶合金组织和耐磨性的影响[J]. 热加工工艺，2018，47(7): 86-88.
[10] 武宏发，程和法，秦晓雄，等. P、La变质处理对过共晶Al-Si合金的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2017，37(9): 1037-1040.
[11] 李龙，薛喜丽，周德敬. Na变质处理对Al-10.5Si合金共晶硅尺寸及性能的影响[J]. 铸造，2017，66(8): 854-858.
[12] 童文辉，刘雨林，刘玉坤，等. Sr-Y复合变质对过共晶Mg-Si-Zn合金组织与性能的影响[J]. 热加工工艺，2019，48(22): 81-85.
[13] 李浩，林冲，费卓铭，等. La变质对Al-8.5Si-3.5Cu-1.2Fe合金组织和性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金，2020，40(6): 684-689.

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

《铸件均衡凝固技术及应用实例》由西安理工大学魏兵教授编著。共8章：1 铸铁件均衡凝固与有限补缩；2 铸铁件冒口补缩设计及应用；3 压边浇冒口系统；4 浇注系统大孔出流理论与设计；5 铸件均衡凝固工艺；6 铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7 浇注系统当冒口补缩设计方法；8 铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书320页，特快专递邮购价280元。

邮购咨询：李巧凤 029-83222071，技术咨询：13609155628

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net