TCB_p及AIN_p对AI-9Si-3Cu合金导热及 力学性能的影响

张冬青¹,赵 凯¹,李道秀¹,刘桂亮²,刘相法¹

(1.山东大学材料液固结构演变与加工教育部重点实验室,山东济南 250061;2.山东吕美熔体技术有限公司,山东济南 250061)

摘要:采用B掺杂型TiC粒子(TCB_p)及纳米AIN粒子(AIN_p)对AI-9Si-3Cu合金进行晶粒细 化及强化处理,通过光学显微镜、场发射扫描电镜、万能试验机、激光导热测试仪等对AI-9Si-3Cu合金的微观组织、力学及导热性能进行测试和分析。结果表明:以晶种合金形式添加 TCB_p及纳米AIN_p后,AI-9Si-3Cu合金的 α -AI晶粒明显细化,AIN_p分布于合金共晶区;铸态合 金的抗拉强度和伸长率由209 MPa和4.5%提高至228 MPa和7.3%,分别提高了9.1%和62.2%。 经180 ℃时效6 h后,抗拉强度及伸长率进一步提升至239 MPa和9.6%;添加晶种合金并经时 效处理后,AI-9Si-3Cu合金的热导率由197.2 W/(m·K)提升至198.2 W/(m·K)。基于TCB_p及 纳米AIN_p的协同作用制备了一种高导热高强韧AI-9Si-3Cu合金。 **关键词:**AI-9Si-3Cu; 晶粒细化;力学性能;热导率

随着电子信息、5G通讯领域的快速发展,电子元器件趋向高功率、集成化、 轻量化,这对电子设备的强塑性以及导热性提出了更高的要求^[1-2]。铝合金具有密度 低、比强度高、导电导热性好等优点,已成为电子通讯等行业的重要组成部分^[3-5]。 因此,高强韧、高导热的铝合金新材料设计极具发展前景^[6-7]。

近几年,高导热高屈服强度铸造Al-Si系合金备受关注。徐国祥等¹⁸通过控制Si、 Fe、Sr等元素的含量使铝合金的热导率达160 W/(m·K)。李新豪等¹⁹通过成分设计 以及引入变质剂和纳米材料,制备了兼顾力学性能和导热性能的Al-Si合金,其热导 率超过170 W/(m·K)。杜军等¹¹⁰利用成分设计和微合金化,制备了高导热和高强 度的通讯散热类器件用低Si铸造铝合金,其热导率达180.3 W/(m·K)。由此可见, Al-Si合金在改善合金导热性方面具有较大的潜力。Al-9Si-3Cu是典型的压铸铝合金, 主要用于汽车零部件和通讯基站散热部件,不仅具有良好的铸造性能、加工性能和 导热性能,而且具有较高的强度^[11-13]。因此,本文以Al-9Si-3Cu合金为研究对象,通 过熔体晶种处理法,进一步优化该合金的导热及强韧性。

颗粒增强是提高铝合金强度的重要方法^[14],常见的增强相包括SiC、TiC、TiB₂、 Al₂O₃、AlN等^[15]。其中,AlN具有极高的熔点(2 200 ℃)和弹性模量(310 GPa), 在改善铝合金的室温及高温力学性能方面具有较大的优势。此外,AlN单晶的理论热 导率可达320 W/(m·K),被广泛应用于导热、散热领域。因此,AlN是提高铝合金 强度及导热性能的理想增强相^[16]。

晶粒细化不仅可以减少缩松、偏析等凝固缺陷,还可以同时提高材料的强度和 塑性^[17-18]。对于Al-Si合金,工业上主要使用Al-Ti-B中间合金细化α-Al晶粒,但会 发生Si致细化"中毒"现象。本课题组通过B掺杂TiC_p空位(TCB_p)的原理研制出Al-TCB晶种合金,彻底解决了Al-Si合金中的Si致细化"中毒"难题。如李道秀等^[19]利用 Al-TCB晶种合金制备了具有细晶组织遗传性的A356铝合金,重熔后平均晶粒尺寸 为74.9 μm,在此基础上设计的细晶Al-Si-Mg合金,抗拉强度和屈服强度分别达到

作者简介:

张冬青(1997-),男,硕 士生,研究方向为铝硅合
金强韧化及导电、导热性
能。电话:17853432933,
E-mail: Zhangdq1015@163.
com
通讯作者:
刘相法,男,教授,博士。
E-mail: xfliu@sdu.edu.cn

中图分类号:TG292 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2022) 01-0022-06

基金项目: 国家自然科学基金(52071189)。 收稿日期: 2021-07-01收到初稿, 2021-07-28收到修订稿。

7 語浩

有色合金

386.4 MPa和352.9 MPa。但对于含Si量较高的压铸铝合 金Al-9Si-3Cu, TCB_p能否有效细化其中的 α -Al晶粒, AlN_p能否有效同时提升该合金的导热性能和强度,本 文围绕以上两个问题展开研究,为研制新型高导热高 强韧压铸铝合金开辟新思路。

1 试验材料与方法

试验用原材料包括工业纯铝(99.7%,质量分数,下同)、工业纯硅(99.9%)、工业纯铜(99.95%)、 Al-3B中间合金、Al-10Sr中间合金、富含TCB_p粒子的 铝基晶种合金(以下简称Al-TCB晶种合金)、Al-9Si-2AlN晶种合金(以下简称ASN晶种合金),以上原料 均由山东吕美熔体技术有限公司提供。

Al-TCB晶种合金对Al-9Si-3Cu合金的晶粒细化行为。首先,将工业纯铝锭置入井式电阻炉中的石墨粘 土坩埚内,待其熔化后,依次加入工业纯Si、工业纯 Cu,并在750 ℃下保温30 min;然后,对熔体进行精炼 处理,以改善铸件品质,待熔体温度回升至730 ℃后, 加入Al-TCB晶种合金并搅拌15 s,保温15 min;最后, 将熔体浇入KBI环形模具,模具预热温度为300 ℃, 待铸锭凝固后根据底部宏观晶粒尺寸判断晶粒细化效 果。其中,KBI环形模具为美国KBI公司研制的一种快 速评价晶粒细化剂特性的试验工具^[20]。Al-TCB晶种合 金添加量分别为0、1%和2%。

高强韧、高导热Al-9Si-3Cu合金设计。为进一步 提高合金导热及力学性能,在Al-TCB晶种合金细化 晶粒的基础上,向Al-9Si-3Cu合金中引入纳米AlN_p。 首先,配制Al-9Si-3Cu合金并在750℃下保温15 min, 向熔体中添加ASN晶种合金(纳米AlN_p加入量约为 0.1%)和2.0% Al-3B中间合金(与过渡族金属元素形成 硼化物),保温30 min后去除底部硼化物;然后,加入 0.6% Al-10Sr中间合金进行变质处理,保温15 min,对 合金进行精炼处理;当熔体温度回升至730℃时,加入 1.0% Al-TCB晶种合金,保温15 min后浇入拉伸试样模 具中,模具预热温度为300℃。



有色合金

、待告

图1 拉伸试棒尺寸及实物图 Fig. 1 Sizes and object pictures of tensile bars

将毛坯件加工成如图1所示的抗拉试棒后,进行热处理及力学性能测试。时效热处理工艺为180 ℃下保温6h后空冷。为对比晶种合金熔体处理及热处理工艺前后Al-9Si-3Cu合金力学及导热性能的变化,下文将对Al-9Si-3Cu合金(N1合金)、添加晶种合金但未时效处理的Al-9Si-3Cu合金(N1合金)、添加晶种合金并经时效处理的Al-9Si-3Cu合金(N1-T4合金)予以讨论。

试样经镶嵌、磨抛后,使用Keller试剂(VHCl: VHNO₃:VHF:VH₂O=5:3:2:190)腐蚀样品表 面,然后在光学显微镜(OM,Leica DM2700M)及配 有能谱仪(EDS)的SU-70场发射扫描电镜(FESEM, Hitachi SU-70)下进行微观组织观察。热导率测试样 品,经线切割、机械抛光后制成10 mm×10 mm×2 mm 正方形薄片,在激光导热测试仪器(Linseis LFA 1000) 上进行热导率测试。从导电模具上取下10 mm厚试样, 经过磨抛后,在涡流式导电率测试仪器(Sigma 2008) 上测试样品的导电率。合金力学性能测试则通过万能 拉伸试验机(CMT 4204)完成,拉伸速率为2.0 mm/min。

2 试验结果与分析

2.1 AI-TCB及ASN 晶种合金的微观组织

Al-TCB晶种合金的SEM组织如图2a所示,该晶种 合金中的粒子呈近球状并弥散分布于铝基体上,利用 Image J图像处理软件进行统计,得到粒子的平均粒径 为0.46 µm。对单个粒子进行EDS面扫描分析,如图2b 所示,粒子主要由Ti和C元素构成,其中还掺杂少量 B元素。这种B掺杂改型的TiC粒子结构更加稳定,在



图2 Al-TCB晶种合金的SEM组织(a)及EDS面扫描分析(b) Fig. 2 SEM(a) and EDS analyses(b) of Al-TCB master alloy



Al-Si合金中细化效果显著,具有抗Si致细化"中毒"的作用^[21]。图3为ASN晶种合金的SEM图片及相应的EDS面扫描分析结果。如图所示,AlN_p多依附于Si相分布,形状不规则,具有纳米和亚微米两种尺度。

2.2 AI-TCB 与 ASN 晶种合金对 AI-9Si-3Cu 合金凝固组织的影响

图4为添加Al-TCB晶种合金前后,Al-9Si-3Cu合金 宏观晶粒尺寸分析,样品分析表面取自KBI铸锭底部。 如图4a所示,未添加Al-TCB晶种合金时,晶粒大小均 在毫米级,平均晶粒尺寸约为3 302 μm;添加1.0% Al-TCB晶种合金后,晶粒明显细化,且大小均匀,形貌 规则,平均晶粒尺寸约为383.9 μm;继续提高Al-TCB 晶种合金添加量至2.0%,Al-9Si-3Cu合金晶粒进一步细 化至219.4 μm。根据Wiedeman-Franz定律,金属材料热 导率与电导率的比值是无关金属性质的普适常量(洛 伦兹数L)。因此,可以利用电导率估算出热导率。对 三种合金的电导率进行测试,发现1.0% Al-TCB的添 加量不会引起电导率的显著变化,维持在28% ± 0.3% IACS。而Al-TCB晶种合金的添加量增至2.0%时,其电 导率会急剧下降到25.7% IACS。因此,综合考虑晶粒 细化和电导率,Al-TCB添加量确定为1.0%。

图5a、d分别为N0和N1合金的金相组织照片,其中N0合金晶粒粗大,二次枝晶异常发达,随机选取5个二次枝晶间距进行统计,平均值为(29.13 ± 4) μ m。添加Al-TCB和ASN晶种合金后,N1合金的晶粒明显细化,且二次枝晶不明显。这是由于Al-TCB晶种合金中的TCB_p可作为 α -Al的异质形核衬底,促进 α -Al形核。此外,通过ASN晶种合金引入的AlN_p富集在 α -Al液固界面处,会抑制 α -Al晶粒的生长,从而起到细化晶粒的作用。由于进行了Sr变质,共晶Si呈现颗粒状或短棒状(三维形貌为珊瑚状)。图5b、e分别为N0和N1合金



图3 ASN晶种合金的SEM组织(a)及相应的能谱面分布(b-d) Fig. 3 SEM(a) and EDS mapping analyses(b-d) of ASN master alloy



(a)未添加(b)添加1.0% Al-TCB(c)添加2.0% Al-TCB图4 Al-TCB晶种合金添加前后,Al-9Si-3Cu合金宏观晶粒组织对比Fig. 4 Microstructures comparison of Al-9Si-3Cu alloys with or without Al-TCB master alloy additions



的SEM组织图片,对比发现,N1合金中的AlN_p主要依 附于共晶Si分布,并在一定程度上对共晶硅起到变质的 作用^[22]。根据图5(f4)中N元素的分布,确定了AlN_p 的存在。另外,Al₂Cu以两种形貌存在,分别为弥散分 布的颗粒状(Point 1)和骨骼状(Point 2)。

对N1合金进行低温时效处理(180 ℃,6 h)。如 图6所示,低温时效对 α -Al晶粒和共晶Si相的尺寸、分 布无明显影响。然而,N1-T4合金中的部分Al₂Cu被熔 断,骨骼状Al₂Cu尺寸减小,这是由于部分Cu原子在Al 基体上发生扩散,偏离了原来位置,导致部分Al₂Cu发 生断裂。这与施欣星等^[23]研究结果相似。

2.3 AI-TCB 与 ASN 晶种合金对 AI-9Si-3Cu 合金导热及力学性能的影响

N0、N1、N1-T4合金的拉伸性能及热导率测试 结果如图7所示。N0合金的抗拉强度(UTS)和伸长 率(EL)分别为209 MPa和4.5%。添加Al-TCB及ASN 晶种合金后(N1),其UTS及EL分别为228 MPa和 7.3%,提高了9.1%和62.2%。经时效处理,N1-T4合金 的UTS及EL进一步提升至239 MPa和9.6%,相比于N0 合金,分别提高了14.4%和113%。

2.4 强化机制及导热分析

Al-TCB晶种合金中的TCB_p可以作为α-Al的形核 衬底,提高其形核率,细化Al-9Si-3Cu合金中的α-Al 晶粒。此外,固液界面处的AlN_p可进一步抑制晶粒生 长。根据细晶强化机制,晶粒越细小,其对位错运动 的阻碍作用越强。而且,晶粒细化使变形更加均匀, 降低了材料因应力集中提前失效的风险。此外,通过 ASN晶种合金引入的微纳米AlN_p,可发挥第二相强化 的作用,有利于提高合金的强度。因此,相比N0合 金,N1合金强度和伸长率同步提高。时效处理后,



图5 N0合金(a-c)及N1合金(d-f)的微观组织及相应的EDS谱图 Fig. 5 Microstructures and EDS analyses of N0 alloy (a-c) and N1 alloy (d-f)



(a) 光镜照片

(b) SEM照片

图6 N1-T4合金凝固组织照片 Fig. 6 Microstructures of N1-T4 alloy



N1-T4合金的抗拉强度和伸长率相对于N1合金进一步提高。一方面是由于时效处理后部分初生的骨骼状Al₂Cu 相熔断,减小了合金应力集中的倾向,提高了合金的 塑性。另一方面是由于固溶在基体中的Cu元素在时效 过程中以Al₂Cu弥散相析出,起到了弥散强化的作用。 图8为Al-9Si-3Cu合金室温拉伸断口SEM图片。如图8a 所示,铸态Al-9Si-3Cu合金断口存在较多的解理面,韧 窝较少,可以观察到大尺寸的共晶硅,故合金的塑性 较差且强度较低。添加晶种合金后晶粒得到细化,如 图8b、c,断口的解理面明显减少,韧窝增多且深度增加。

由图7可知,N0合金的热导率为197.2 W/(m·K), 添加晶种合金后,N1合金的热导率虽略有下降,由 197.2 W/(m·K)降至196.2 W/(m·K),但时效处理后 Al-9Si-3Cu热导率升高至198.2 W/(m·K)。合金热导 率的变化是晶种合金及时效处理综合作用的结果。添 加Al-TCB晶种合金后,晶粒发生细化,阻碍了电子和 声子的传输,导致合金热导率下降;而AlN粒子属于高 导热增强相(理论热导率高达320 W/(m·K))^[16],加 入后会提高Al-9Si-3Cu的热导率。此外,合金经时效处 理,粗大的骨骼状Al₂Cu部分熔断,而且固溶在铝基体中的Cu原子以纳米Al₂Cu的形式析出,对热导率的提高有着积极作用。综上,Al-9Si-3Cu合金的强韧性及热导率在晶种合金及时效处理的协同作用下,得到同步提升。

3 结论

(1) Al-TCB晶种合金对Al-9Si-3Cu合金中α-Al晶 粒具有明显的细化效果,添加量1%时,晶粒平均尺寸 可由未添加时的3 302 μm细化至383.9 μm。

(2)经B化处理及Sr变质,Al-9Si-3Cu合金
 的热导率可达197.2 W/(m·K),继续引入TCB_p及
 AlN_p,并经时效热处理后Al-9Si-3Cu的热导率升高
 至198.2 W/(m·K)。

(3) Al-9Si-3Cu合金中引入TCB_p及AlN_p后力学 性能得到明显改善。其抗拉强度和伸长率由209 MPa 和4.5%,提升至228 MPa和7.3%,分别提升了9.1%和 62.2%。经过时效处理后抗拉强度和伸长率进一步提升 至239 MPa和9.6%。



图8 Al-9Si-3Cu室温拉伸断口形貌 Fig. 8 Room temperature tensile fracture morphologies of Al-9Si-3Cu alloys

参考文献:

[1] 王梦洁. AlN, /Al₃BC, 对铸造 Al-Si系合金导电导热性和力学性能的影响与调控 [D]. 济南:山东大学, 2020.

[2] 王慧,李元东,罗晓梅,等.高导热铝合金的开发与研究进展[J].铸造,2019,10(68):1104-1110.

[3] HIRSCH J, Al-SANMMAN T. Superior light metals by texture engineering: Optimized aluminum and magnesium alloys for automotive

applications [J]. Acta Materialia, 2013, 61 (3): 818-843.

- [4] 张瑞忠,张保存,邹纯,等.高导热AlSil₂Fe铸造铝合金的组织和性能 [J]. 轻合金加工技术,2018,46(8):18-23.
- [5] 陈定贤. 高导热铝合金设计中亚共晶Al-Si合金与共晶Al-Si合金的分析研究 [J]. 资源再生, 2019, 198(1): 55-57.
- [6] CUI X L, WU Y Y, LIU X F, et al. Effects of grain refinement and boron treatment on electrical conductivities and mechanical properties of AA1070 aluminum [J]. Materials & Design, 2015, 86 (5): 397–403.

有色合金

- [7] 张建新,高爱华. 热处理工艺对Al-Mg-Si系合金导热性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2011, 31 (10): 911-913.
- [8] 徐国祥,金婷.一种高导热压铸铝合金材料及其制备方法:111218589A [P]. 2020-06-02.
- [9] 李新豪,陈苏坚,李升,等.一种高强高导热压铸铝合金材料及其制备方法: 110983119A [P]. 2020-04-01.
- [10] 杜军,温澄,罗干,等.一种高导热高强度低Si铸造铝合金及其制备方法:111485146A [P]. 2020-08-04.
- [11] 杨裕国. 压铸条件和淬火时效对GD-AlSi₉Cu₃合金力学性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金,1996(4):15-18.
- [12] ZHANGY J, WANG S H, LORDEN E, et al. Improve mechanical properties of high pressure die cast Al₉Si₃Cu alloy via dislocation enhanced precipitation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 1015–1022.
- [13] 汪闵,赵玉涛,陶然,等. Sr对AlSi₉Cu₃合金组织与力学性能的影响 [J]. 铸造技术, 2018, 39(6): 1153-1160.
- [14] 杨佳,曹风江,谭建波.颗粒增强铝基复合材料的研究现状 [J]. 铸造设备与工艺, 2017, 10 (5): 69-72.
- [15] 吴孟武,林华,周建新,等.导热铝合金及铝基复合材料的研究进展[J].材料导报,2018,32(5):1486-1495.
- [16] 江期鸣,黄惠宁,孟庆娟,等.高导热陶瓷材料的研究现状与前景分析[J].陶瓷,2018(2):12-22.
- [17] GUO T B, WANG B, ZHANG Z F, et al. Effect of micro-acale Er on the microstructure and fluidity of ZL205A alloy [J]. Materials , 2019, 12 (10) : 1688.
- [18] LIU Y, DING C, LI Y X. Grain refining mechanism of Al-3B master alloy on hypoeutectic Al-Si alloys [J]. Science Direct, 2011, 21 (7): 1435–1440.
- [19] 李道秀,韩梦霞,张将,等.细晶Al-Si-Mg合金的组织遗传性与高屈服强度设计 [J]. 材料导报,2021 (9):9003-9008.
- [20] 高晶丽,高泽生. KBI晶粒细化效果试验方法 [J]. 轻金属, 1985(11): 55-57.
- [21] 王芳,陆峰华,王奥,等.变形对Al-Ti-C-B晶种合金晶粒细化行为的影响机理 [J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(8): 916-919.
- [22] HU K Q, MA X, GAO T, et al. Morphological transformation mechanism of eutectic Si phases in Al-Si alloys by nano-AlNp [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765: 113–120.
- [23] 施欣星. 原位(TiB₂+ZrB₂)颗粒增强AlSi₉Cu₃基复合材料的制备及性能研究 [D]. 镇江:江苏大学, 2016.

Effect of TCB_p and AlN_p on Heat Conduction and Mechanical Properties of Al-9Si-3Cu Aluminum Alloy

ZHANG Dong-qing¹, ZHAO Kai¹, LI Dao-xiu¹, LIU Gui-liang², LIU Xiang-fa¹

(1. Key Laboratory for Liquid–Solid Structure Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, Shandong, China; 2. Shandong Al&Mg Melt Technology Company Limited, Jinan 250061, Shandong, China)

Abstract:

The Al-9Si-3Cu alloy was refined and strengthened by B doped TiC particles (TCB_p) and nano AlN particles (AlN_p). The microstructure and properties were evaluated through optical microscope, field emission scanning electron microscopy, universal testing machine and laser thermal conductivities testing instrument. The results showed that α -Al grains were obviously refined and the AlN_p particles were distributed in eutectic region. The tensile strength and elongation increased from 209 MPa and 4.5% to 228 MPa and 7.3%, which increased by 9.1% and 62.2%, respectively. After aging at 180 °C for 6 h, the tensile strength was further increased to 239 MPa and the elongation was increased to 9.6%. After adding both of the master alloys and aging treatment, the thermal conductivities of the Al-9Si-3Cu alloy was also optimized from 197.2 W/(m · K) to 198.2 W/(m · K). Therefore, the improved Al-9Si-3Cu alloy with higher thermal conductivities and mechanical properties was prepared.

Key words:

Al-9Si-3Cu; grain refinement; mechanical properties; thermal conductivities