

稀土元素对 Al-Si-Cu 合金导电导热性能的影响

栗长朝^{1, 2}, 贾元祥¹, 张庆海¹, 江泽佐^{3, 4}, 韦春华^{1, 2}, 汤宏群^{1, 2}

(1. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004; 2. 广西高校高性能结构材料及热表加工重点实验室, 广西南宁530004; 3. 广西国盛稀土新材料有限公司, 广西崇左 532200; 4. 广西国宸稀土金属材料有限公司, 广西崇左 532200)

摘要: 铝合金作为市场上应用最广泛的散热器制造材料之一, 其导电导热性能与该行业未来的发展密切相关。本文以Al-Si-Cu压铸铝合金体系中的ADC12合金作为研究对象, 采用正交实验法向合金中添加不同含量的La、Ce、Er三种稀土元素, 研究各稀土元素含量对合金的显微组织、硬度及导电导热性能的影响。结果表明: 添加稀土金属元素会使合金中的Si相和 α -Al基体产生不同程度的细化, 并且能在一定程度上提高合金的硬度及导电导热性能。当稀土添加量为0.04%La、0.06%Ce、0.13%Er时, 观察到合金的显微组织排列最规整, 电导率从原来的24.84%IACS提升到了32.93%IACS, 而热导率也从96.69W/(m·K)提升到了119.53 W/(m·K), 合金的导电导热性能都得到了较大的提升。

关键词: Al-Si-Cu合金; 稀土; 显微组织; 导热性能; 硬度

作者简介:

栗长朝(1999-), 男, 硕士生, 主要从事材料加工与制备方向。电话: 15778486476, E-mail: 15778486476@163.com

通信作者:

汤宏群, 女, 教授, 博士生导师。E-mail: hqtang@gxu.edu.cn

中图分类号: TG146.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2025)03-0310-06

基金项目:

广西科技重大专项(桂科AA22068083); 大学生创新创业项目(S202310593325)。

收稿日期:

2024-05-13 收到初稿,
2024-08-13 收到修订稿。

近年来, 随着科技的高速发展, 无论是发动机、家电用器, 还是高端精密产品的散热设备, 都面临着一个共同的问题: 设备功能增多, 内存扩大, 使用功率变大, 产生的热量也随之增加, 但散热却无法及时跟上, 导致产品容易过热, 影响使用^[1-2]。同时, 人们对产品的小型化、紧凑化和高效化的追求也日益增加, 这对于材料的散热性能是一个更大的挑战^[3-4]。因此, 为了提高这些产品设备的质量和性能, 各国研究学者们开始重视研究具有优越导热性能的材料。铝合金因其密度小, 能够满足小型化和轻量化要求, 以及其良好的导热性能、较低的生产成本和良好的成形性能, 已经成为当前市场上应用最广泛的散热器制造材料之一^[5-7]。

Al-Si-Cu系铝合金具有强度高和散热性好的优点, 是制造散热器的理想导热材料^[8-9]。高导热压铸铝合金大多是通过改进Al-Si-Cu合金制造出来的。目前国外高导热压铸铝合金产品已经发展了两代, 正在走向第三代, 而中国目前因为受制于专利技术的局限, 仍然在使用第一代高端高导热压铸铝合金产品, 即ADC12。ADC12能应用于基本的CPU、显卡和LED灯的散热部件, 能有效解决它们的散热问题, 但对于超大功率的LED和其他对散热要求比较高的电子设备来说明显不足^[10-11]。因此, 改进提高Al-Si-Cu铝合金的使用性能具有重大意义。

Al-Si-Cu铝合金的导电导热性的强化方式主要是调整优化合金基础的成分参数、稀土等变质剂改性和热处理等, 其机理主要是细化合金中的粗大相, 即Si相和 α -Al相等, 通过变质处理来改善这些相的形态, 使其分布均匀, 尺寸细小, 从而使合金的综合性能大幅度提高^[12-14]。稀土是一种常用的变质剂, 添加适量的稀土可以改善合金中的粗大组织的尺寸、形貌、分布, 减少二次枝晶臂间距^[15-16]。添加的稀土还能与Si和Fe等元素反应, 生成分布在晶界的过渡性化合物有利于提高合金的整体性能^[17]。

La^[18]、Ce^[19-20]和Er^[21]稀土元素作为铝合金制备过程中常用的变质剂, 在促进合金晶粒细化、提高导电导热性能方面都表现出了优异的性能, 并且Er、La和Ce稀土

元素的分布广泛，储量丰富，价格低廉。本课题在优化原有的ADC12成分的基础上，复合添加La、Ce、Er三种稀土元素进行适当的变质处理，旨在能够探寻出导电导热性能更优异的Al-Si-Cu铝合金。

1 试验部分

1.1 试验材料

本试验所用的材料见表1，ADC12合金的化学成分见表2，合金试样中添加稀土的含量见表3。

表1 试验材料
Tab. 1 Experimental materials

试验原料	成分	厂家
工业纯镁	≥99.54%	苏州市荣千稀有金属制品有限公司
工业纯锌	≥99.85%	苏州市荣千稀有金属制品有限公司
工业纯锰	≥99.7%	苏州市荣千稀有金属制品有限公司
工业纯铝	≥99.7%	广西国瑞稀钪新材料科技有限公司
工业纯硅	≥99.47%	广西国瑞稀钪新材料科技有限公司
铝铜中间合金	Al-20% Cu	广西国瑞稀钪新材料科技有限公司
铝铁中间合金	Al-20% Fe	广西国瑞稀钪新材料科技有限公司
铝镧中间合金	Al-15% La	广西国瑞稀钪新材料科技有限公司
铝铈中间合金	Al-15% Ce	广西国瑞稀钪新材料科技有限公司
铝铒中间合金	Al-5% Er	广西国瑞稀钪新材料科技有限公司

表2 合金成分表
Tab. 2 Alloy composition w_B /%

Si	Mg	Cu	Zn	Mn	Fe	Al
11	0.85	1.50	0.6	0.4	0.8	余量

表3 合金中的稀土含量
Tab. 3 Rare earth content in alloy w_B /%

合金	La	Ce	Er
0 [#]	-	-	-
1 [#]	0.040	0.030	0.07
2 [#]	0.040	0.045	0.10
3 [#]	0.040	0.060	0.13
4 [#]	0.055	0.030	0.10
5 [#]	0.055	0.045	0.13
6 [#]	0.055	0.060	0.07
7 [#]	0.070	0.030	0.13
8 [#]	0.070	0.045	0.07
9 [#]	0.070	0.060	0.10

1.2 试验方法

将配置好的试验原料研磨成碎块，并将除Mg外的所有原料和模具放入200 ℃的烘干箱中进行预热和干

燥。随后将干燥好的铝片放置于井式电阻炉中升温，设定电阻炉温度为760 ℃左右，保温30 min。当铝完全熔化后，同时加入Cu、Fe和Mn三种元素并进行搅拌使其混合均匀，随后加入Si元素。并升温至800 ℃保温10 min。将温度降至740 ℃后，加入用铝箔包好的工业纯镁和工业纯锌，待其熔化后再加入稀土中间合金并进行搅拌使其混合均匀，然后加入覆盖剂，保温30 min。出炉前需要进行扒渣，清除熔体表层氧化夹杂，然后再加入除气剂搅拌，保温5 min后再扒渣即可将熔体浇注到模具中，使合金自然冷却凝固。

将熔铸好的铸锭切割出15 mm×15 mm×10 mm尺寸的试样，经砂纸打磨、抛光和腐蚀后在显微镜下观察合金组织形貌；采用HVT-1000显微硬度计测量试样的显微硬度，测试时使用的载荷为0.2 kgf，保压时间为10s，结果用HV0.2表示，每个试样均匀选取8个位置进行测试，并去除测试的最大值和最小值后计算平均值；采用D60K数字金属电导率测试仪测量试样的电导率，每个试样进行5次测量取平均值，并根据魏德曼弗兰兹定律^[22]计算合金的热导率：

$$\lambda = \sigma LT \tag{1}$$

式中： λ 为热导率，W/(m·K)； σ 为电导率，MS/m； T 为温度，K； L 为洛伦兹常数，铝合金中 $L=2.1 \times 10^{-8}$ W·Ω/K²。

2 结果与讨论

2.1 铸态合金的微观组织

试验设置了10组不同La、Ce、Er含量的铝合金，它们的铸态合金显微组织形貌图分别对应于图1（a）-（j）。

观察图1可知，所有铝合金试样的组织均由白色的α-Al基体、灰色的Si相组成。从图1（a）中可以看出，未添加稀土元素的0[#]铝合金中Si相主要是以针状的形式存在，同时存在部分的颗粒状和片条状形态，α-Al基体也比较粗大难以分辨。观察对比图1（b）-（j），在添加稀土元素的合金中，除了6[#]铝合金的针状Si相变得更粗大更多以外，其余铝合金的Si相都呈现不同程度的细化与球化，合金中α-Al晶粒轮廓相对于0[#]合金更为清晰。

观察图1（b）-（d），即1[#]到3[#]组La质量分数固定为0.04%的铝合金显微组织图；随着Ce和Er的含量都逐渐增加，合金组织排列越规整。其形貌变化整体为：α-Al基体由不规则变得较为规则有边界，Si相基本上没有针状且排列变得规整，可推测合金中除α-Al基体以外的第二相组织都随着Ce和Er的含量增加而细化且分布均匀。观察图1（e）-（g），即4[#]到6[#]组La质量分数固定为0.055%的铝合金显微组织图；Ce含量一直增

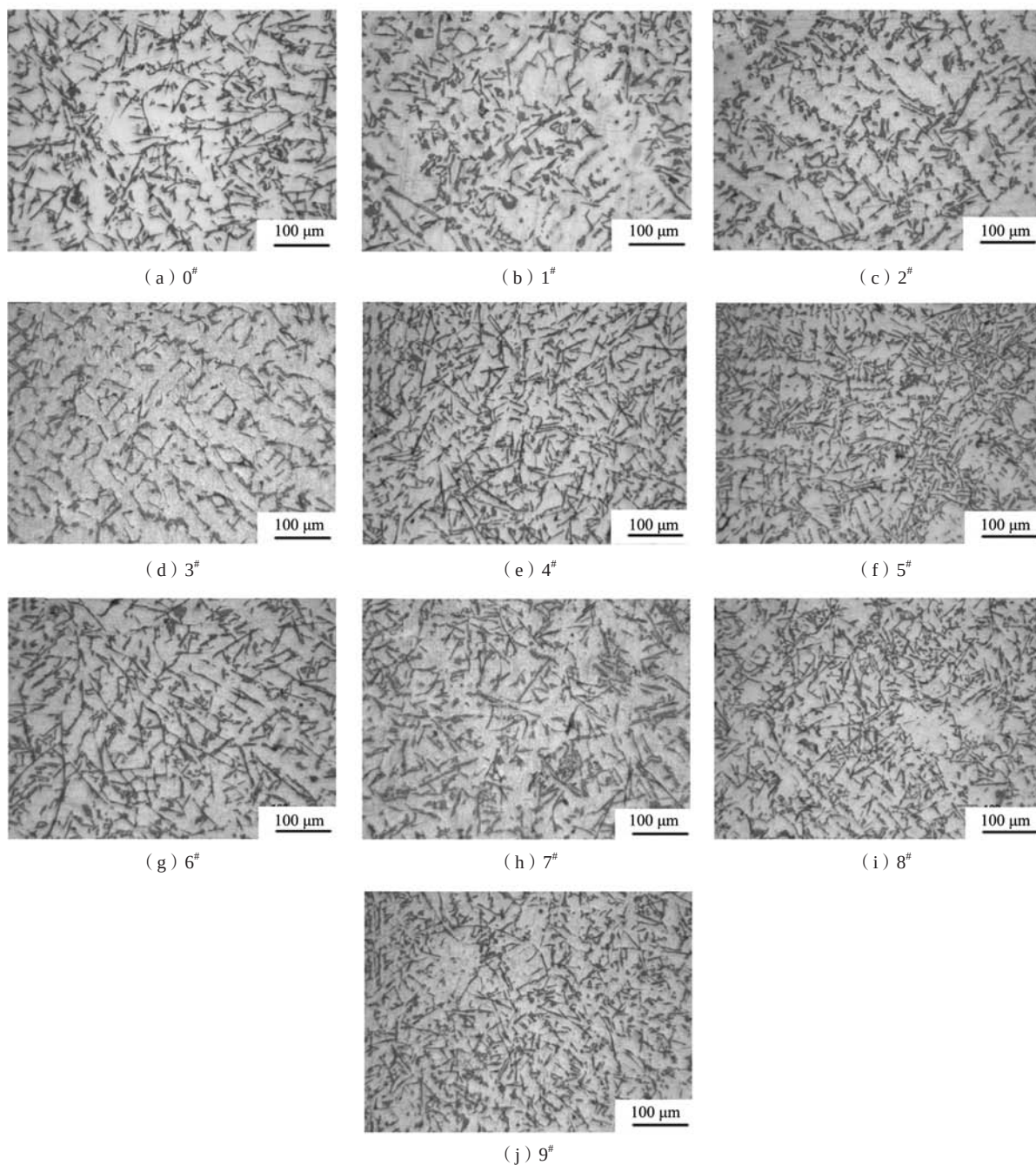


图1 铸态Al-Si-Cu合金的显微组织

Fig. 1 Microstructure of Al-Si-Cu alloy as-cast

加, Er含量先增加后降低, 其组织变化为Si相出现长针状, 尺寸变小且二次枝晶臂间距有明显减小, α -Al基体细化程度更高; 可推测La的增加会导致针状Si相的增加, 叠加Ce和Er含量的增加可以抑制针状Si相的出现且减小组织的二次枝晶臂间距, 细化组织。随着Er含量的减少相应的降低抑制针状Si相的程度和细化程度。观察图1(h)-(j), 即7#到9#组La质量分数固定为0.07%的铝合金显微组织图, Ce的含量增加, Er的含量下降, 其组织变化为Si相数量与4#到6#组的数量差不

多, 但尺寸变小且针状相明显减少, α -Al基体细化效果较好。稀土元素能够细化晶粒, 是由于稀土中间合金加入进铝合金溶液中后, 能够作为 α -Al的异质形核位点, 从而促进 α -Al相的异质形核, 使枝晶细化。而关于Al-Si合金中共晶硅的变质机理目前还没有统一的定论, 大部分人所接受的是孪晶学说中杂质诱导理论(IIT)和孪晶凹谷机制(TPRE), 即变质剂加入Al-Si合金中后, 会促使共晶硅发生孪晶现象, 使共晶硅向多个方向生长, 从而使Si相由细长的针状转变为短棒

状和颗粒状。通过以上的试验结果,可以推测不同的稀土添加组合可以对铝合金的组织产生不同的细化效果,改善铝合金的整体形态。

2.2 铸态合金的硬度

表4为各试验组铝合金的硬度测试结果,根据表4得到合金的硬度变化曲线如图2所示。从图2中可以看出除了2[#]、4[#]、5[#]合金的硬度比0[#]合金的硬度高以外,其余6组合金的硬度均低于0[#]合金,合金硬度总体呈下降趋势,但下降幅度并不大,仅5HV0.2之差。其中添加0.055%La、0.045%Ce、0.13%Er的5[#]合金的硬度

值相对最高,达到了115.3HV0.2;而添加0.04%La、0.06%Ce、0.13%Er的3[#]合金的硬度测试结果最低,为94.6HV0.2。将铝合金硬度测试结果与0[#]、3[#]、5[#]合金的显微组织图结合分析:3[#]试样析出的第二相数量少于0[#]试样,且第二相组织排布较为规律,对位错运动的阻碍效果较差,因此强度硬度低于0[#]试样;而相比0[#]试样,5[#]试样中的第二相数量最多,晶粒尺寸最小,组织得到细化即二次枝晶臂间距最小,根据弥散强化和细晶强化的原理,两种强化效果叠加,从而使5[#]试样的硬度优于其他试验组铝合金试样。

表4 合金硬度测试结果
Tab. 4 Alloy hardness test results

HV0.2

合金	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]
硬度	111.1	95.0	114.0	94.6	112.1	115.3	108.4	105.8	108.8	103.4

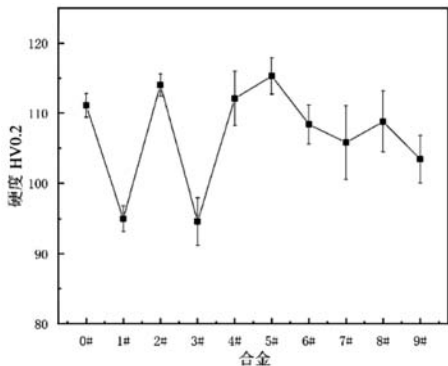


图2 合金维氏硬度变化曲线

Fig. 2 Variation curve of alloy Vickers hardness

2.3 铸态合金的导电导热性能

电导率测试及热导率计算结果如表5所示,因为本课题主要研究合金的导热性,而热导率是通过电导率计算所得,两者变化率相同,所以主要选择导热数值来进行分析。根据维德曼-弗兰兹定律所述,铝合金的电导率与热导率的大小成正比^[16]。以热导率为指标,设计 $L_9(3^3)$ 三因素三水平正交实验表,根据正交试验表进行极差分析,结果如表6所示。从表中可以看出稀土元素对热导率的影响主次顺序为A>B>C,即对电导率影响最大的元素是La,其次是Ce,影响最小的元素是Er。从表6中也可以确定出在所选的稀土添加范围内的最优方案为A1B3C3,其稀土元素添加量分别为0.04%La、0.06%Ce和0.13%Er,即3[#]试验样品的稀土添加量为最佳方案。

共晶硅相的形貌改变对Al-Si合金的导电导热性能有较大的影响,因为第二相是降低导热系数的热能载流子散射中心,更细的第二相能够降低载流子碰撞的概率。通过观察图3可知,复合添加稀土元素的合金的

表5 铸态合金电导率与热导率
Tab. 5 Electrical conductivity and thermal conductivity of alloy as-cast

合金	电导率/%IACS	$\sigma / (\text{MS} \cdot \text{m}^{-1})$	热导率/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
0 [#]	24.84	15.00	96.69
1 [#]	28.00	16.85	108.62
2 [#]	29.43	17.68	113.95
3 [#]	30.93	18.54	119.53
4 [#]	26.20	15.82	101.98
5 [#]	26.20	15.81	101.88
6 [#]	25.51	15.41	99.26
7 [#]	26.00	15.69	101.14
8 [#]	26.93	16.22	104.55
9 [#]	26.60	16.04	103.55

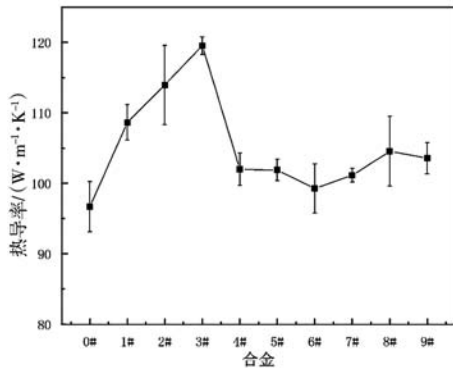


图3 合金热导率变化曲线

Fig. 3 Change curve of alloy thermal conductivity

电导率和热导率均比未添加稀土的0[#]合金的高,当稀土添加量为0.04%La、0.06%Ce、0.13%Er时的3[#]合金取得最大值。结合图1分析,在稀土元素的变质作用下,3[#]

表6 正交设计及结果 $L_9(3^3)$
Tab. 6 Orthogonal design and results $L_9(3^3)$

合金	A (La)	B (Ce)	C (Er)	热导率/ $(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
1 [#]	1 (0.04)	1 (0.03)	1 (0.07)	108.62
2 [#]	1 (0.04)	2 (0.045)	2 (0.10)	113.95
3 [#]	1 (0.04)	3 (0.06)	3 (0.13)	119.53
4 [#]	2 (0.055)	1 (0.03)	2 (0.10)	101.98
5 [#]	2 (0.055)	2 (0.045)	3 (0.13)	101.88
6 [#]	2 (0.055)	3 (0.06)	1 (0.07)	99.26
7 [#]	3 (0.07)	1 (0.03)	3 (0.13)	101.14
8 [#]	3 (0.07)	2 (0.045)	1 (0.07)	104.55
9 [#]	3 (0.07)	3 (0.06)	2 (0.10)	103.55
K1	114.03	103.91	104.14	
K2	101.04	106.79	106.49	
K3	103.08	107.45	107.52	
R	12.99	3.53	3.37	
因素主次				A > B > C
最优方案				A1B3C3

试验样品中已经基本上没有粗大的板条状和细纤维状共晶硅存在了，取而代之的是短杆状和颗粒状。当合金中的Si相呈现短棒状和颗粒状存在且分布均匀时，合金的导电热导率随Ce和Er的添加量增加而上升。这是

因为适量的稀土复合添加能使共晶硅变质效果优良，降低合金的晶格畸变，减弱自由电子的散射作用，根据晶体学位向排布，组织分布均匀的合金，有利于自由电子的运动，从而提升合金的导电导热性。此外当针状共晶Si数量增多时，会对合金基体产生割裂作用，也会减弱自由电子散射作用，使导电导热性减弱。

3 结论

(1) 添加稀土元素La、Ce、Er后的铝合金组织形貌相较于未添加稀土元素的铝合金的组织均有所细化，分布也更为均匀，说明适量的稀土可以有效细化合金的整体组织，改善组织形态。

(2) 稀土元素La、Ce、Er加入铝合金中，对铝合金的硬度有较大影响。当稀土元素添加量为0.055% La、0.045%Ce和0.13%Er时，铝合金第二相分布最密集，组织最细小，铝合金表现出的硬度最高，为115.3 HV0.2。

(3) 添加稀土元素La、Ce、Er后的铝合金，电导热性能均比未添加稀土元素的铝合金高。在添加0.04% La、0.06%Ce和0.13%Er时，铝合金表现出的导电导热性能最优异，其电导率和热导率分别为30.93%IACS和113.06 W/(m·K)。

参考文献:

[1] 张鹏居, 钱钊, 刘相法. Al-B-C晶种合金对6201铝合金导热及力学性能的作用机理分析 [J]. 材料导报, 2021, 35 (9): 9028–9032.

[2] 汤涛, 张旭, 许仲梓. 电子封装材料的研究现状及趋势 [J]. 南京工业大学学报 (自然科学版), 2010, 32 (4): 105–110.

[3] WANG Q, LI Y. Research advances in preparation, mechanism and application of thermally conductive and electrically insulating polymer composites in thermal management materials: a review [J]. High Performance Polymers, 2023, 35 (7): 665–685.

[4] 蒋晓虞, 周玥丹, 周捷. 5G无线网功耗分析及优化策略 [J]. 通信世界, 2019 (26): 31–33.

[5] 王功, 张晓萍. 汽车散热器用新型铝合金的铸造工艺及组织性能研究 [J]. 热加工工艺, 2020, 49 (19): 80–82.

[6] CHEN Y L, CHANG J K, HUANG C, et al. Development of radiator with thermoplastic polymer and insert-molded aluminum alloy parts for light-emitting diode headlights [J]. Applied Sciences, 2022, 12 (11): 5385.

[7] 李文辉, 雪冰峰, 张勇. 新型铝合金通讯散热器挤压工艺的优化研究 [J]. 热加工工艺, 2022, 51 (19): 88–92.

[8] 顾琪, 周鹏飞. Cu含量以及Cu/Mg比对Al-Si-Cu-Mg合金组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2024, 73 (2): 180–186.

[9] GAO C, ZHANG B R, LI Y M, et al. Synergistic effect of Zr and Mo on precipitation and high-temperature properties of Al-Si-Cu-Mg alloys [J]. China Foundry, 2024, 21 (1): 71–81.

[10] 黄锋, 王广, 赵劲锋, 等. La+Ce混合变质及热处理对ADC12铝合金导热性能的影响研究 [J]. 表面工程与再制造, 2023, 23 (5): 24–28.

[11] 周嘉昶, 吴健强, 武婵, 等. Sr、B含量对LED散热器用ADC12合金导电导热性能影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40 (8): 911–914.

[12] 顾琪, 周鹏飞, 孙瑜. Zr对铸造Al-Si-Cu-Mg合金时效硬化行为的影响 [J]. 铸造, 2023, 72 (8): 1004–1009.

[13] 马文斌, 吴晗. 高压铸造参数对汽车用Al-Si-Cu铸造铝合金微观组织的影响 [J]. 热加工工艺, 2024, 53 (17): 114–117.

[14] ZHANG S B, SU Y, GONG W G. Effects of rare earth elements on microstructure and tensile properties of Al-Si-Cu alloy at 250 °C [J].

- China Foundry, 2021, 18 (5): 474–480.
- [15] 张亚琴, 徐涛, 陈善荣, 等. RE对Al-Si-Cu合金组织性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2019, 39 (9): 932–935.
- [16] TANG P, LI W F, ZHAO Y J, et al. Influence of strontium and lanthanum simultaneous addition on microstructure and mechanical properties of the secondary Al-Si-Cu-Fe alloy [J]. Journal of Rare Earths, 2017, 35 (5): 485–493.
- [17] HU Z, YAN H, RAO Y S. Effects of samarium addition on microstructure and mechanical properties of as-cast Al-Si-Cu alloy [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23 (11): 3228–3234.
- [18] 卢明, 叶中飞, 郑秋菊, 等. 微合金化元素La对Al-0.6Mg-0.6Si合金组织及性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41 (12): 1494–1499.
- [19] 甘佰辉, 赵愈亮, 刘欢, 等. 微量Ce添加对Al-Si-Fe铝合金微观组织及导热性能的影响 [J]. 铸造技术, 2024, 45 (5): 466–474.
- [20] 郭江, 李荣, 牛海云. 钽对6063铝合金组织和综合性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 2021, 39 (2): 275–281.
- [21] 邵明星, 马永泉, 张鸿武. 稀土Er对6201导电铝合金微观组织和性能的影响 [J]. 金属材料与冶金工程, 2018, 46 (6): 13–18.
- [22] CHEN J K, HUANG H Y, WANG C F, et al. Effects of casting and heat treatment processes on the thermal conductivity of an Al-Si-Cu-Fe-Zn alloy [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 105: 189–195.

Effect of Rare Earth Elements on the Electrical and Thermal Conductivity of Al-Si-Cu Alloy

SU Chang-chao^{1,2}, JIA Yuan-xiang¹, ZHANG Qing-hai¹, JIANG Ze-zuo^{3,4}, WEI Chun-hua^{1,2}, TANG Hong-qun^{1,2}

(1. School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China; 2. Guangxi Higher Education Key Laboratory of High Performance Structural Materials and Heat Treatment & Surface Processing, Nanning 530004, Guangxi, China; 3. Guangxi Guosheng Rare Earth New Material Co., Ltd., Chongzuo 532200, Guangxi, China; 4. Guangxi Guochen Rare Earth Metal Materials Co., Ltd., Chongzuo 532200 Guangxi, China)

Abstract:

Aluminum alloy is one of the most widely used materials for radiator manufacturing in the market, and its electrical and thermal conductivity properties are closely related to the future development of the industry. In this study, the ADC12 alloy in the Al-Si-Cu die-cast aluminum alloy system was selected as the research object. The orthogonal experimental method was used to add different amounts of La, Ce, and Er three rare earth elements to the alloy, and the effects of the content of each rare earth element on the microstructure, hardness, and electrical and thermal conductivity properties of the alloy were studied. The results showed that the addition of rare earth metal elements could refine the Si phase and α -Al matrix in the alloy to varying degrees, and could also improve the hardness and electrical and thermal conductivity properties of the alloy to some extent. When the rare earth addition amounts were 0.04% La, 0.06% Ce, and 0.13% Er, the microstructure of the alloy was observed to be most regular. The electrical conductivity increased from the original 24.84% IACS to 32.93% IACS, and the thermal conductivity also increased from 96.69 W/(m·K) to 119.53 W/(m·K). The electrical and thermal conductivity properties of the alloy were greatly improved.

Key words:

Al-Si-Cu alloy; rare earth; microstructure; thermal conductivity; hardness