

Mg 对 Al-22Si-10Ni 合金组织和热学性能的影响

李鹏宇, 张瑜璐, 李乙庚, 隋明冉, 南邵骏, 杜 军

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: Al-22Si-10Ni合金具有较高的导热性和较低的热膨胀特性, 但硬度偏低, 对其进行Mg合金化, 研究Mg对该合金凝固组织和热学性能的影响。研究显示, Mg的加入主要影响合金的末期凝固进程, 合金凝固末期反应由Al-Si-Al₃Ni三元共晶反应向Al-Si-Mg₂Si三元共晶反应转变; 热处理促进Mg₂Si析出, 少量Mg加入后Al-22Si-10Ni合金的热导率小幅上升, 继续添加Mg后, 热导率出现下降; Mg对合金热膨胀系数影响较小, 可显著提升合金的硬度。Al-22Si-10Ni-0.5Mg合金表现出优异的综合性能, 其室温热导率130.3 W/(m·K), 25~100 °C范围内平均热膨胀系数为 13×10^{-6} /K, 硬度达到HV144, 性能较为接近喷射沉积制备的高含量Al-50Si合金, 具有成为电子封装材料的潜能。

关键词: Al-22Si-10Ni合金; 凝固特性; 热导率; 热膨胀系数; 硬度

作者简介:

李鹏宇(2002-), 男, 本科生, 主要研究方向为金属材料。
E-mail: 202066271251@mail.scut.edu.cn

通讯作者:

杜军, 教授, 博士。电话: 13005146669, E-mail: tandujun@sina.com

中图分类号: TG113;
TG146.2

文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2024)
02-0174-06

基金项目:

国家级大学生创新创业研究项目(No.202210561005)。

收稿日期:

2023-08-19 收到初稿,
2023-11-01 收到修订稿。

随着电子与通讯领域的快速发展, 集成电路和电子元器件趋于微型化与高度集成化, 实现高效的热管理对于电子器件寿命甚为关键, 须保证电子元器件与热管理器件间的热学性能匹配^[1]。兼具高导热与低膨胀特性的高Si含量(>50%) Al-Si合金材料备受关注, 并被用于制造电子领域热管理器件。该材料主要采用喷射沉积与热等静压相结合的方法进行成形, 其Si含量最高可达70%, 导热率约100 W/(m·K), 在25~100 °C间的平均热膨胀系数为 $(10\sim 12) \times 10^{-6}$ /K。但喷射沉积方法设备昂贵, 制备工艺复杂, 成本高, 目前主要用于尖端工业领域, 难以满足普通民用领域的市场需求^[2]。高Si含量铝合金熔点高, 易于形成粗大组织, 材料塑韧差, 加工困难, 也限制了该材料的推广使用^[3]。

Ni对铝合金的导热影响小, 可生成低膨胀的Al₃Ni相, 且可降低Al-Si合金的熔点, 具有基于普通铸造成形制备低成本热管理材料的前景。Liu^[4]等人研究发现, Al-22Si-10Ni过共晶合金表现出较为优异的综合性能。但该合金体系中无时效强化相, 经热处理后会软化。在确保合金高导热和低热膨胀系数前提下, 如何有效改善合金硬度, 值得关注。因Mg与Si会反应生成Mg₂Si相^[5], 是铝合金最为有效的强化相^[6]。本文主要研究Mg对Al-22Si-10Ni合金的组织形貌、凝固过程和性能的影响。以为高导热低膨胀热管理材料的研究与开发提供一定的应用参考。

1 试验材料与研究方法

本文以Al-22Si-10Ni为基础合金, 调整Mg含量, 制备了六种合金。合金成分为Al-22Si-10Ni-xMg (Mg质量分数为 $x=0, 0.1\%, 0.3\%, 0.5\%, 1\%, 2\%$) 合金。Al-22Si-10Ni合金熔点约为760 °C, 实际熔炼温度为820 °C。熔化后将熔体浇铸入水冷铜模, 模具尺寸为100 mm × 60 mm × 5 mm。试样经520 °C × 6 h固溶后水淬, 然后经220 °C × 10 h时效处理。

合金的热导率为热扩散系数、密度、比热三者求积得到, 其中热扩散系数通过闪光法用激光导热仪 (Netzsch LFA457) 测得, 合金的密度通过密度天平 (XHB-

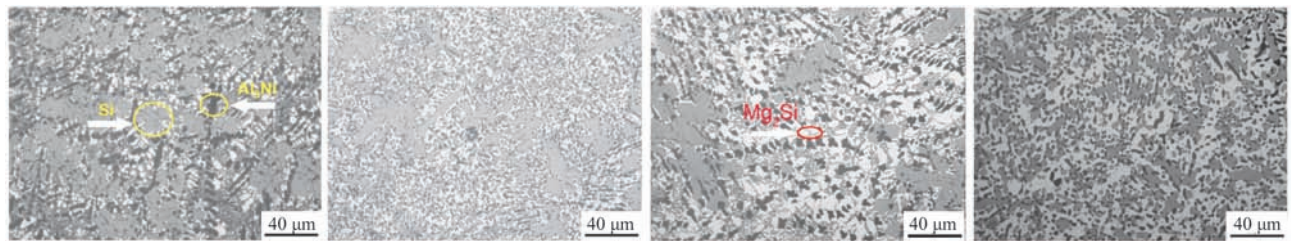
3000Z II) 测量, 比热通过Jmatpro软件计算获得。采用DMI3000-M型光学显微镜进行金相观察; 采用Merlin Compact型超高分辨率场发射扫描电镜进行微观组织观察及能谱分析; 采用型号为HVS-10A数显维氏硬度计进行硬度测量, 载荷选择1 000 gf, 保荷10 s, 取5次结果平均值作为试验值。采用型号为TA-Q400热机械分析仪(TMA)测试材料的热膨胀系数, 样品的尺寸为80 mm×40 mm×5 mm板材, 测试温度范围为25~210 ℃, 压力选择0.2 N。采用National Instruments公司生产的热分析设备, 通过NI 9212温度传感器和NI

cDAQ-9171温度采集器收集信号输入电脑, 使用计算机辅助热分析法(Computer-aided cooling curve thermal analysis, CA-CCTA)获得凝固冷却曲线。

2 试验结果

2.1 Mg元素对合金微观组织的影响

图1所示为Al-22Si-10Ni和Al-22Si-10Ni-0.5Mg合金铸态和热处理态光学显微组织。图2所示为利用Image-Pro软件模拟计算在不同Mg含量下合金中Si相(图2a)



(a) Al-22Si-10Ni-铸态 (b) Al-22Si-10Ni-热处理态 (c) Al-22Si-10Ni-0.5Mg-铸态 (d) Al-22Si-10Ni-0.5Mg-热处理态

图1 Al-22Si-10Ni和Al-22Si-10Ni-0.5Mg合金的光学显微组织

Fig. 1 Optical microstructures of Al-22Si-10Ni and Al-22Si-10Ni-0.5Mg alloys

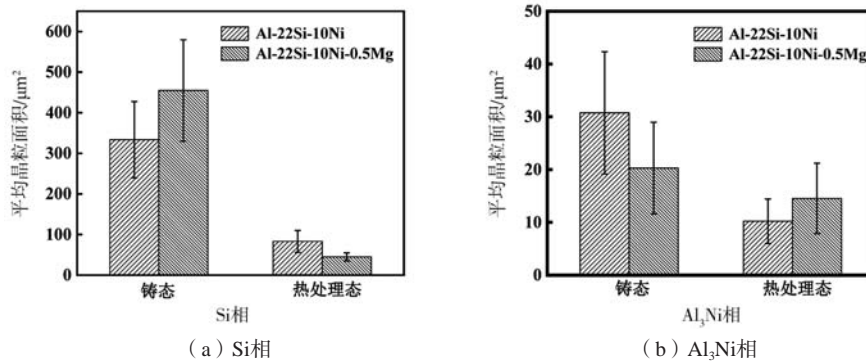


图2 不同Mg含量Si相(a)和Al₃Ni相(b)铸态和热处理态的平均晶粒面积

Fig. 2 Average grain area of Si (a) and Al₃Ni (b) as cast and heat treated states with different Mg addition contents

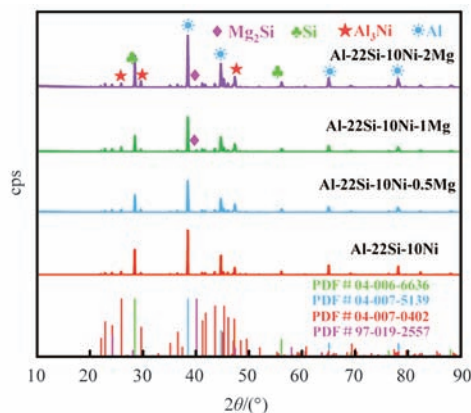


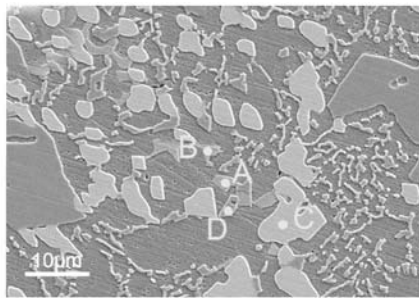
图3 不同Mg含量Al-22Si-10Ni-xMg合金的XRD衍射图谱(热处理态)
Fig. 3 XRD diffraction patterns of as heat-treated Al-22Si-10Ni alloys with different Mg addition contents

和Al₃Ni相(图2b)铸态与热处理态的平均晶粒面积。图3所示为不同Mg含量的Al-22Si-10Ni-xMg(x=0、0.5%、1%、2%)合金热处理后的XRD分析结果, 结果显示, 合金中均存在Al₃Ni、Si、Al相, 随着Mg含量的增加, 合金中析出Mg₂Si相。

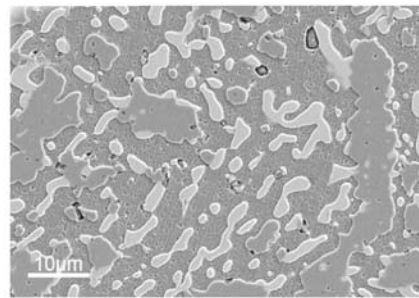
对于Al-22Si-10Ni合金, 其铸态组织存在明显的暗灰色初生Si相和黑色条状Al₃Ni相(图1a), 此外还存在共晶组织。该合金经热处理后, Al₃Ni相的平均晶粒面积由30.74 μm²细化至10.22 μm², 初生Si相的平均晶粒面积由333 μm²细化至45 μm²(图1b), 初生Si相的形貌并无明显变化。

加入Mg元素后, 合金中基体分布着少量, 呈灰色颗粒状的Mg₂Si相^[7](如图1c所标区域), 随着Mg含

量的增加, 利用JMatPro软件模拟计算各相的相对质量分数变化, Si相含量由22%降低至20%, 基体中析出的 Mg_2Si 相增加至3.2%。该合金经热处理后, 合金的各相组织变得更加细小均匀^[8], 其中 Al_3Ni 相的平均晶粒面积由 $20.28 \mu m^2$ 细化至 $14.52 \mu m^2$, 初生Si相的平均晶粒面积由 $455 \mu m^2$ 细化至 $20 \mu m^2$, 初生Si相边缘发生钝化, 共晶Si相发生了球化^[9]。



(a) 铸态



(b) 热处理态

图4 Al-22Si-10Ni-1Mg合金SEM组织

Fig. 4 SEM images of Al-22Si-10Ni-1Mg alloy

表1 Al-22Si-10Ni-1Mg合金铸态组织中物相EDS能谱结果 (图4a中所示各点)

Table 1 EDS point analysis results of phases denoted by A to D (Fig. 4a) in as-cast Al-22Si-10Ni-1Mg alloy

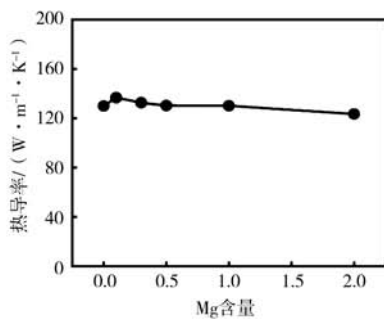
位置	Al/at.%	Si/at.%	Ni/at.%	Mg/at.%
A	65.51	19.96	2.49	12.04
B	64.58	19.18	2.93	13.31
C	72.25	1.46	26.29	0
D	64.76	33.72	1.52	0

2.2 Mg元素对性能的影响

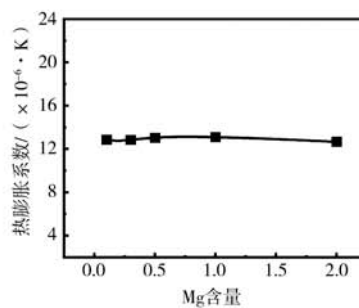
图5为Mg元素对Al-22Si-10Ni合金热处理态性能的影响, 包括热导率、热膨胀系数和硬度。随着Mg含量

图4为Al-22Si-10Ni-1Mg合金铸态与热处理态SEM组织, 表1为图中所示点的EDS分析结果(原子分数, at.%)。由图4可知, 合金基体中存在小块状或条状的灰色相(A、B), 结合EDS和XRD衍射图谱分析可知, 该相为 Mg_2Si 相。相较于 Mg_2Si 相, 颜色相对较浅区域为 Al_3Ni 相(点C)。经过固溶时效热处理后, 基体中 Mg_2Si 相增多。

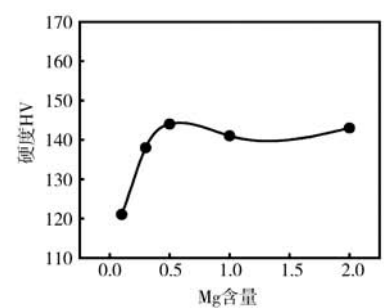
增加, 合金热导率先小幅上升随后稍微下降。Al-22Si-10Ni合金热导率为 $129.9 W/(m \cdot K)$, 添加0.1%Mg时上升到 $136 W/(m \cdot K)$, 添加0.5%Mg后, 合金的热导率小幅下降至 $130.3 W/(m \cdot K)$, Mg含量增加到2%后合金的热导率下降到 $123.5 W/(m \cdot K)$ (图5a)。相对而言, Mg对合金热膨胀系数影响不显著, 25~100℃范围内的平均热膨胀系数均在 $13 \times 10^{-6}/K$ 左右(图5b)。但值得注意的是, Mg对合金硬度的影响较为显著, 添加0.5%Mg后硬度从HV 126提升到HV 144, 提升了14%。继续增加Mg后, 硬度总体维持不变。可见, Mg的加入对Al-22Si-10Ni热学性能的影响较小, 但可以实现其硬度显著提升。其中Mg含量为0.5%时表现出优异的综合性能, 与商用Al-50Si合金性能相当^[10]。



(a) 热导率



(b) 热膨胀系数



(c) 硬度

图5 Mg含量对Al-22Si-10Ni合金热处理态性能的影响

Fig. 5 Effect of Mg content on thermal conductivity of as heat-treated Al-22Si-10Ni alloy

3 分析和讨论

3.1 组织转变分析

图6为不同Mg含量Al-22Si-10Ni合金的凝固热分析曲线及其一阶和二阶导数曲线，其中一阶导数曲线与0线的截点代表了初晶生长温度 T_g ，二阶导数曲线与0线的截点代表了初始形核温度 T_n ，一阶导数曲线可观察到共晶反应析出峰。表2为图中各相的析出温度。对于Al-22Si-10Ni合金，由其凝固热分析曲线的一阶导数分析可知，熔体依次析出初生Si相（750℃）、 Al_3Ni 相（628℃），以及发生Al-Si- Al_3Ni 三元共晶反应（567℃）。由Al-Mg-Si合金富Al角处的三元相图可知，在富铝角

处合金仅存 $\alpha-Al$ 、 Mg_2Si 和Si三种相，除Al-Si二元共晶反应外还有Al-Si- Mg_2Si 三元共晶反应，反应温度为555℃，三元共晶质量分数成分点为Al-12.95Si-4.97Mg。添加0.5%Mg后，合金的凝固曲线产生变化， Al_3Ni 相的析出温度降低至612℃。添加2%Mg后，Si相的析出温度降低至726℃，并且除初生Si相和 Al_3Ni 相析出反应外，存在两个三元共晶平台。首先出现Al-Si- Al_3Ni 三元共晶平台，随后逐渐向Al-Si- Mg_2Si 三元共晶平台转变。因此可以认为Mg元素的加入会使合金在Al-Si- Al_3Ni 三元共晶反应后发生Al-Si- Mg_2Si 三元共晶反应，共晶 Mg_2Si 相在此阶段析出。随着Mg含量的增加，

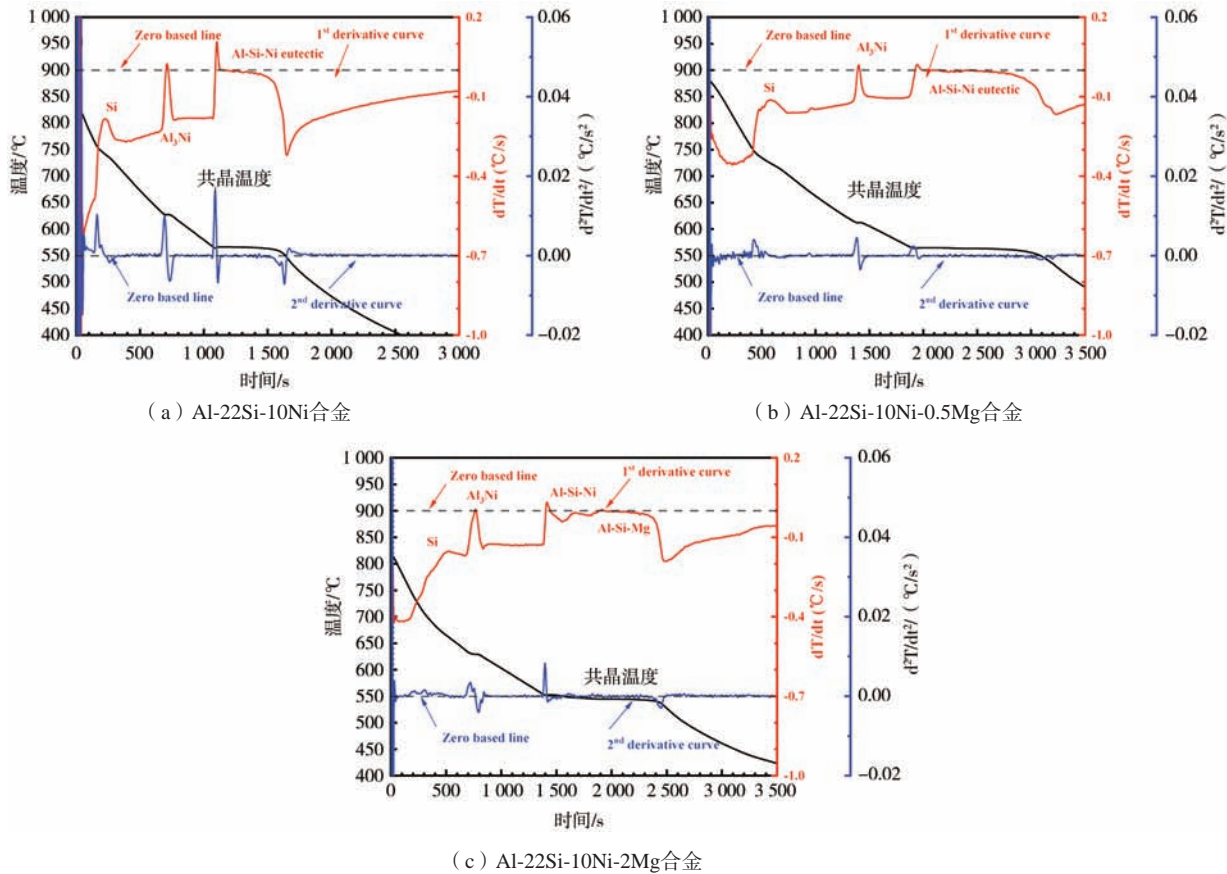


图6 不同Mg含量Al-22Si-10Ni合金的凝固热分析曲线及其一阶和二阶导数曲线

Fig. 6 Solidification analysis curves of Al-22Si-10Ni alloy with different Mg addition contents

表2 不同Mg含量Al-22Si-10Ni合金的凝固热分析曲线各相析出温度

Table 2 Precipitation temperature of each phase in the solidification heat analysis curve of Al-22Si-10Ni alloy with different Mg addition contents $^{\circ}C$

合金成分	Si	Al_3Ni	Al-Si-Ni	Al-Si-Mg
Al-22Si-10Ni	745	627	567	-
Al-22Si-10Ni-0.5Mg	745	612	567	-
Al-22Si-10Ni-2Mg	726	628	567	542

合金凝固过程中Al-Si- Al_3Ni 三元共晶反应减弱，Al-Si- Mg_2Si 三元共晶反应增强， Mg_2Si 相析出量增多。

3.2 性能影响机制

金属中电子导热占据主导地位，其热导率可表示为 $\lambda_e = \frac{1}{3} n v l c_v$ 。式中 n 是有效自由电子的数量， v 是自由电子的平均运动速度， c_v 是电子的比热容， l 是电子的平

均自由程。对于金属而言, c_v 是金属的固有属性, 热导率主要取决于有效的自由电子数和平均自由程。研究发现, Mg元素主要以 Mg_2Si 相的形式弥散析出, 并且合金元素固溶在基体中对于热导率的影响比第二相阻碍作用对于热导率的影响高出几个数量级^[11]。

少许Mg加入后生成的 Mg_2Si 相会降低Si的固溶度, 有助于热导率的提升, 并且Mg元素有助于共晶Si相变质^[12], Si相形态由板条状变质为纤维或者颗粒状, 可以降低电子散射, 提升热导率。而随着Mg含量进一步增大, 会增加Mg的固溶度, 从而导致其热导率开始小幅下降。而对于热膨胀性能而言, 只有当合金含量大幅增加, 生成大量合金相时相对合金的热膨胀性能的影响才较为显著。通常来说, 加入热膨胀系数小于基体的溶质时, 合金的热膨胀系数变小, 反之则变大^[13]。Al-22Si-10Ni合金其热膨胀系数处于较低水平, 25~100 °C温度范围的平均热膨胀系数在 $13 \times 10^{-6} / K$ 左右。随着Mg含量的增大, 合金的热膨胀系数基本无变化, 一方面由于基体中生成大量细小弥散 Mg_2Si 相, 可以有效阻止位错运动, 原子之间的结合能增大, 热膨胀系数降低^[14]; 同时 Mg_2Si 相可减少Al基体固溶的Si相含量, Si相的热膨胀系数小于Al相热膨胀系数, 使得合金的热膨胀系数增大。二者相互影响, 最终导致合金的热膨胀系数随Mg含量增加无显著变化。

Mg加入后, Al-Si-Ni合金在固溶时效时会弥散析

出 Mg_2Si 相, Mg_2Si 相为高硬度相, 其与周围基体形成一个应力场, 起到沉淀强化的作用^[15]。在实际凝固的过程中, Mg元素富集在固/液生长的前沿, 有效的阻碍共晶Si相的生长, 使共晶Si细化, 并且发生钝化, 减少了应力集中, 合金受力更加均匀^[16], 合金硬度快速上升。但是由于Mg元素在铝合金中的溶解度较小, 当掺杂含量过高时, 多余的Mg元素不能全部固溶, 造成 Mg_2Si 相的粗化, 使得合金硬度无法继续提升, 进而保持稳定。

4 结论

(1) Mg加入后主要以 Mg_2Si 相的形式在合金凝固末期析出。随着Mg含量的增加, 合金凝固末期的反应由Al-Si- Al_3Ni 三元共晶反应向Al-Si- Mg_2Si 三元共晶反应转变, 并且可以显著细化共晶Si相, 经过热处理后, 细小的 Mg_2Si 相弥散析出。

(2) 少量Mg加入后Al-22Si-10Ni合金的导热小幅上升, 继续添加后小幅下降。Mg加入后对合金的热膨胀系数影响较小, 可有效抑制热处理软化, 显著提升合金的硬度性能。

(3) Al-22Si-10Ni-0.5Mg合金表现出优异的综合性能, 其室温热导率 $130.3 W / (m \cdot K)$, 25~100 °C间平均热膨胀系数为 $13 \times 10^{-6} / K$, 硬度达到HV 144。

参考文献:

- [1] 白光宇. Al-Si-W合金电子封装材料制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [2] 田甜. 喷射成形制备新型第三代粉末高温合金的组织与性能 [D]. 北京: 北京科技大学, 2020.
- [3] 张财伟. 粉末冶金法制备AlMgSi_x高硅铝合金工艺及组织性能的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2021.
- [4] LIU X H, ZHOU X, MO L L, et al. Microstructural evolution and thermophysical properties of hypereutectic Al-22Si-xNi alloys prepared by sub-rapid solidification [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 905-915.
- [5] 吴奇. Mg含量对轨道车辆Al-7Si-xMg铝合金显微组织与力学性能的影响 [J]. 铸造, 2023, 72 (2): 160-166.
- [6] 官鑫, 薛林涛. Mg和Cu对铸造Al-Si-Cu-Mg合金组织与性能的影响 [J]. 铸造技术, 2018, 39 (3): 543-545.
- [7] 张辉, 郭枋鹤, 许春停, 等. 添加Mn和Mg对喷射沉积Al-12Si合金微观组织与性能的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2022, 32 (2): 322-331.
- [8] 李梦妮, 罗干, 杜军. 合金元素与退火处理对Al-7Si-0.8Fe铸造铝合金导电和力学性能的协同影响 [J]. 中国有色金属学报, 2022, 32 (6): 1571-1578.
- [9] 吴亮, 柯华波, 周红云, 等. 汽车用AlSi7Mg铸造铝合金的组织与性能研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (12): 1525-1528.
- [10] 李海军, 宗福春, 胡增武, 等. 硅含量对硅铝合金电子封装材料性能的影响 [J]. 电子与封装, 2022, 22 (12): 21-26.
- [11] EIVANI A R, AHAMED H, ZHOU J, et al. Correlation between electrical resistivity, particle dissolution, precipitation of dispersoids, and recrystallization behavior of AA7020 aluminum alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, 40 (10): 2435-2446.
- [12] 石帅, 闫俊, 范卫忠, 等. 铸造高锌AlZnSiCu合金的力学性能与热导率研究 [J]. 铸造, 2022, 71 (12): 1511-1518.

- [13] 刘梦鸽. 合金元素及热处理工艺对铝硅合金热膨胀系数的影响 [D]. 西安: 西安工业大学, 2021.
- [14] 王娟, 杨忠, 孟祥松, 等. Al-Cu-Fe-Ce准晶中间合金的显微组织及热膨胀系数研究 [J]. 西安工业大学学报, 2021, 41 (4): 438-446.
- [15] 余珠华. 6063铝合金热挤压工艺及其材料的组织与性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
- [16] 常亮. 细化变质处理对Al-Si-Mg合金微观组织及力学性能的影响 [D]. 天津: 河北工业大学, 2022.

Effect of Mg on Microstructure and Thermal Properties of the Al-22Si-10Ni Alloy

LI Peng-yu, ZHANG Yu-lu, LI Yi-geng, SUI Ming-ran, NAN Shao-jun, DU Jun

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract:

Al-22Si-10Ni alloy possesses high thermal conductivity and low thermal expansion properties. However, its hardness is relatively low. In this paper, Mg element was added to study the effect on the solidification structure and thermal properties of the Al-22Si-10Ni alloy. The addition of Mg mainly affected the final solidification process of the alloy, which changed from Al-Si-Al₃Ni ternary eutectic reaction to Al-Si-Mg₂Si ternary eutectic reaction. Heat treatment promoted the precipitation of Mg₂Si, and the thermal conductivity of Al-22Si-10Ni alloy increased slightly by adding small amount of Mg, then decreased gently as the content increased further. The addition of Mg could significantly improve the hardness while having little effect on the thermal expansion coefficient of the alloy. Al-22Si-10Ni-0.5Mg alloy exhibited excellent comprehensive properties. Thermal conductivity was 127.8 W/(m · K) at room temperature, the average thermal expansion coefficient was about $13 \times 10^{-6} / \text{K}$ at 25-100 °C, and the HV hardness reached 144. The performance of Al-22Si-10Ni-0.5Mg was comparable to the current commercial Al-50Si alloys in the electronic packaging industry.

Key words:

Al-22Si-10Ni alloy; solidification characteristic; thermal conductivity; thermal expansion coefficient; hardness
