DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.10.004

金属型铸造 Al-9Si-xCu 合金的组织及传热性能

朱慧颖,翁文凭,王东涛,长海博文,王亚婧,黄鹏宇
(苏州大学 沙钢钢铁学院 江苏 苏州 215137)

摘要:本文采用水冷铜模铸造 Al-9Si-xCu 合金,分析了 Cu 含量对 Al-9Si 合金组织结构及传热性能的影响规律。结果表明,Al-9Si 合金的导热性能随 Cu 含量的不同,呈现出不同的下降趋势。当 Cu 从 0 增至 0.83%(质量分数)时,Cu 元素以置换固溶体形式存在于基体,引起晶格畸变并导致自由电子散射几率增加,恶化导热性能,热导率从 164.54 W/(m·K)降至 149.02 W/(m·K);当 Cu 从 0.83%增至 2.00%(质量分数),Cu 在基体已达饱和状态,以含 Cu 相存在,对热导率的影响相对较小;当 Cu 超过 2.65%(质量分数)时,含 Cu 相数量减少,并进一步长大,其形貌、数量和分布上的变化有利于自由电子传输,一定程度减缓了合金热导率随 Cu 含量增加而下降的幅度。

关键词:Al-Si 合金;Cu 元素;显微组织;热导率

中图分类号: TG146

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2022)10-0869-06

Microstructure and Heat Transfer Performance of Al-9Si-xCu Alloys for Permanent Mold Casting

ZHU Huiying, WENG Wenping, WANG Dongtao, HIROMI Nagaumi, WANG Yajing, HUANG Pengyu
(School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou 215137, China)

Abstract: The effect of Cu on the microstructure and heat transfer properties of Al-9Si alloys achieved by water-cooled copper mold casting has been investigated. The results show that the decreasing trend of thermal conductivity with various Cu contents is different. When the Cu content increases from 0 to 0.83%, the presence of Cu in the matrix as a replacement solid solution causes lattice distortion and increases the chance of free electron scattering, deteriorating the thermal conductivity from 164.54 W/(m·K) to 149.02 W/(m·K). As the Cu content increases from 0.83% to 2.00%, the added Cu reaches the saturated state and exists as a Cu-rich phase in the matrix, which has relatively little effect on the thermal conductivity. When the Cu content exceeds 2.65%, Cu-rich phases grow further and decrease in number. The changes in morphology, number and distribution of Cu-rich phases are conducive to free electron transport, thus slowing down the decrease in thermal conductivity with increasing Cu content.

Key words: Al-Si alloy; Cu element; microstructure; thermal conductivity

Al-Si 合金铸造性能优异,并具有良好的导热导电性,典型 Al-12Si 合金室温热导率可达 172 W/(m·K)^[1],常用于电子通讯产品散热零部件^[2]。近年来电子行业对 Al-Si 散热材料的热传导性能提出了更高的要求,因此迫切需要在不降低其力学性能的基础上提高 Al-Si 合金的导热性^[3-4]。

文献表明,Cu、Mg 和 Mn 等强化元素可显著提高 Al-Si 合金强度^[5-7],同时强化元素的添加会迅速

恶化合金导热导电性能。Chen 和 Kim 等^[8-9]分析了 Si、Cu、Mg 和 Mn 等强化元素对 Al-Si 合金热导率的影响,发现同等添加量下 Cu 元素对 Al-Si 合金热导率的影响最小。Zhang 等^[10]通过 CALPHAD 数值模型理论计算并比较 Al₂Cu、Mg₂Si 对 Al 基体导热导电性能的影响,结果表明在同等条件下,Al₂Cu 相对 Al 基体的热导率降低程度小于 Mg₂Si 相。因此,采用适量 Cu 元素对 Al-Si 合金进行强化,更有利于实现散热用 Al-Si 合金力学性能与导热性能的平衡。但上述研究大多集中在接近平衡凝固状态下的结果,进一步研究较高冷却速率下的 Cu 元素对 Al-Si 合金组织结构及其热传导性能的影响规律,将对高导热 Al-Si 合金成分设计及组织性能调控具有指导作用。

本文采用水冷铜模制备 Al-9Si-xCu 实验合金,在较高冷却速率条件下分析了不同 Cu 含量对 Al-9Si 合金的组织结构及导热性能的影响规律,为

收稿日期:2022-08-29

基金项目:国家自然科学基金青年基金(52004168)

作者简介:朱慧颖(1998—),硕士生,研究方向:高强高导热铸造铝合金。电话:17751139859,

Email:916605953@qq.com

通讯作者:翁文凭(1978—),博士,副教授,研究方向:高性能铸造铝合金材料制备及组织性能调控研究。

Email:wenpingweng@suda.edu.cn

散热用 Al-Si-Cu 合金的成分设计与组织性能调控提供参考。

1 实验材料与方法

1.1 材料制备

实验合金原料为纯 Al(99.9%)、Al-20Si 中间合金、纯 Cu(99.9%)，采用电阻炉和中频感应炉进行合金熔炼。首先，将 Al 锭、Al-20Si 中间合金在电阻炉中预热至 200 °C；随后转移到中频炉中升温至 720 °C 待其完全熔化，加入纯 Cu 进行搅拌；接着进行精炼、除气，将熔体温度稳定在 720 °C 左右；最后将铝合金液体浇注到水冷铜模中，制备出 200 mm×100 mm×20 mm 的铸锭。将铸锭头尾锯切，在中心处取样，采用直读光谱仪测定实验合金的成分含量，结果如表 1 所示。

表 1 实验合金成分检测结果
Tab.1 Composition of experimental alloys

Alloy No.	Mass fraction/%			
	Cu	Si	Fe	Al
1	0	8.42	0.11	Bal.
2	0.83	8.49	0.11	Bal.
3	1.42	8.22	0.13	Bal.
4	2.00	8.24	0.12	Bal.
5	2.65	8.44	0.11	Bal.
6	3.14	8.42	0.12	Bal.

1.2 测试方法

首先，分别用 600#、1000#、2000#、3000# 和 5000# 的砂纸对切割好的试样进行打磨，使试样表面光滑

平整；再使用粒度为 1.5 μm 的金刚石抛光膏进行粗抛处理；随后使用 OP-S 抛光液进行精抛处理；最后用酒精清洗，吹干备用。

采用 GX53 光学显微镜和台式扫描电镜 Phenom XI 观察合金显微组织；采用 Leiden 自动显微硬度仪测试显微硬度；热导率采用 NETZSCHLFA467 激光闪射仪测得；使用 Ultima 型多功能 X 射线衍射仪进行物相分析，仪器靶材为铜靶(Cu_{Kα}，λ=0.154 059 8 nm)，测试步长为 0.02°，扫描速率为 20 (°)/min，扫描范围 2θ 为 10°~90°；最后利用 MDI Jade 6.0 软件计算晶格常数。

2 实验结果

2.1 显微组织

通过光学显微镜拍摄实验合金显微组织，结果如图 1 所示。从图中可以看出，合金显微组织主要由 α-Al(灰白色)、共晶 Si(灰黑色)组成。随着 Cu 元素含量的增加，实验合金中共晶 Si 相尺寸与形状均有较明显的变化：当实验合金中 Cu 元素含量低于 0.83% (质量分数，下同) 时，合金中共晶 Si 相为粗大层片状，呈局部聚集状分布(图 1(a~b))；当 Cu 元素含量达到 1.42% 及以上时，共晶 Si 相逐步向短小棒状转变，同时开始呈现均匀分散状态(图 1(c~f))。

为进一步评价 Cu 含量对共晶 Si 相形状的影响，本文采用 Image-Proplus 6.0 软件对多张金相照片进行形状因子计算，计算结果如图 2 所示。由图 2 可知，未添加 Cu 元素时，合金中共晶 Si 相的形状因

图 1 实验合金中共晶 Si 相
Fig.1 Eutectic Si phase of experimental alloys

子为 6.12;当 Cu 元素添加量为 0.83%时,形状因子下降为 5.46;当 Cu 含量继续增加至 1.42%时,形状因子大幅降低至 3.64,降幅较大,为 33.33%;当 Cu 元素含量进一步增加至 3.14%时,形状因子降为 3.21,降低幅度相对较小。共晶 Si 相形状因子计算结果的变化趋势与图 1 中共晶 Si 相显微组织的变化趋势相吻合。

图 2 实验合金中共晶 Si 相形状因子

Fig.2 Form factor of eutectic Si in experimental alloys

2.2 传热性能

实验合金的热导率测试结果如图 3 所示。由图可知,实验合金的热导率随 Cu 元素增加而显著降低。未添加 Cu 元素时,合金热导率为 164.54 W/(m·K);当 Cu 元素添加量为 0.83%时,合金的热导率迅速降至 149.02 W/(m·K),降幅达到 9.43%;当 Cu 元素含量从 0.83%增加至 2.00%时,合金热导率降为 134.96 W/(m·K),热导率降低的趋势相对减缓;当 Cu 含量从 2.65%增加到 3.14%时,热导率从 132.31 W/(m·K)降为 128.90 W/(m·K),降幅进一步减小为 2.58%。由此说明,在 Al-9Si 合金中加入 Cu 元素会显著降低合金热传导性能,但合金热导率随着 Cu 元素添加量的增加而降低的趋势逐渐平缓。

3 分析与讨论

3.1 Cu 固溶体对实验合金热导率的影响

分析认为,当少量 Cu 元素加入 Al-Si 合金中

时,Cu 原子将以置换固溶体的形式存在于 Al 基体中。由于 Cu、Al 原子半径的差异,固溶在 Al 基体中的 Cu 原子将对周围点阵周期性造成破坏,引起晶格畸变,导致合金热导率迅速下降^[11-13]。理论上室温下 Cu 元素的固溶度仅为 0.05%,过量的 Cu 元素将在基体中析出^[14-15]。由于本实验采用水冷铜模,将具有较高的冷却速率。在浇注过程中,利用 LR8401-21 数据记录仪实时采集熔体温度-冷却时间变化数据。表 2 为温度最高点开始 10 s 内的温度变化,计算实验合金水冷铜模铸造冷却速率大约为 40 °C/s,接近压铸或挤压铸造冷却速率^[16-17]。在此冷却速率下,Cu 元素来不及完全析出,大量固溶在基体中,形成过饱和固溶体^[18],固溶度远超理论值。

表 2 实验合金凝固过程的温度-冷却时间数据

Tab.2 Temperature-cooling time data during solidification of experimental alloys

冷却时间 /s	温度 /°C
410.5	685
411.0	656
411.5	627
412.0	605
412.5	586
413.0	570
413.5	556
414.0	545

随后本文对实验合金进行 XRD 测试,结果如图 4 所示。图 4 中可以看到,在不同 Cu 含量条件下,实验合金中的物相组成基本一致,主要由 α -Al、共晶 Si、Al₂Cu 组成,且当 Cu 元素含量在 0.83%以上时,Al₂Cu 相的衍射峰逐渐显现。为了进一步分析 Cu 元素对 Al 基体晶格畸变的影响,采用 MDI Jade 6.0 软件对实验合金的 XRD 图谱(图 4)进行分析,计算并统计 α -Al 的平均晶格常数,结果如图 5 所示。图 5 中可以看出,未添加 Cu 元素时,实验合金的晶格常数为 4.0492 Å,与纯 Al 的晶格常数 4.0496 Å 最为接近;当 Cu 元素从 0 增至 1.42%时,实验合金晶格

图 3 实验合金的热导率测试结果图

Fig.3 Test results of thermal conductivity of experimental alloys

图4 实验合金 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the experimental alloys

常数显著降至 $4.0471 \text{ \AA}$, 下降幅度较明显; 当 Cu 元素添加量从 1.42% 增加至 3.14% 时, 实验合金的晶格常数降为 $4.0463 \text{ \AA}$, 与纯 Al 的晶格常数相差最大, 但下降幅度明显减小。由此可以认为, 少量 Cu 元素添加至 Al-9Si 合金中时, Cu 原子以固溶体形式存在, 造成晶格畸变程度增加, 并减小合金晶格常数; 随着 Cu 含量进一步增加, 其在基体中固溶程度趋于饱和, 对晶格常数的影响也趋于平缓。将实验合金热导率与晶格常数变化趋势对照分析(图 5), 发现两者变化趋势非常接近。

图5 实验合金热导率与晶格常数变化趋势

Fig.5 Trends of thermal conductivity and lattice constant of experimental alloys

Cu 元素在基体中形成置换固溶体, 从而降低合金导热能力, 可以采用如下机理解释: 对于金属材料而言, 主要依靠自由电子的运动迅速实现热量传递, 自由电子与离子实或其他散射中心发生碰撞构成金属热阻的物理本质^[19-20]。合金导热导电性能与电子运动的平均自由程息息相关。当 Cu 原子在 Al-9Si 合金中以置换固溶体形式存在时, 由于两者半径差异明显(Cu 原子半径为 128 pm , Al 原子半径为 143 pm), 基体点阵周期性排列受到干扰破坏, 此时自由电子在随机运动中发生碰撞的几率显著增加, 其平均自由程大幅减小, 因而导致合金热导率迅速降低, 其影响机制如图 6 所示。图 6 展示了自由电子在 Al 基体中的两条传输路径, 路径 a 为电子-缺陷散射运动, 路径 b 为理想状态无缺陷时电子运动, 当 Cu 以置

换固溶体形式存在 Al 基体时, 将造成严重晶格畸变, 如图 6 中深绿色原子所示, 从而使自由电子运动过程中散射行为增加, 平均自由程减小, 降低了合金的导电导热能力。

图6 Cu 固溶体对 Al 基体自由电子散射行为的影响机制
Fig.6 Mechanism of Cu solid solution on the free electrons scattering behavior in Al matrix

3.2 含 Cu 相对实验合金热导率的影响

当 Cu 元素从 0.83% 增加至 3.14% 时, 热导率进一步持续降低。理论上认为, 当 Cu 元素达到饱和后, 主要以第二相析出。为了进一步分析第二相形貌、数量对热导率的影响, 本文采用扫描电镜观察实验合金第二相, 并用能谱分析其元素组成, 结果如图 7、表 3 所示。由 SEM 结果可知, 实验合金中亮白色析出物主要由蜂窝状 Al_2Cu 相和不规则块状 $\text{Al}_7\text{SiCu}_2\text{Fe}$ 相组成。图 8 是实验合金的扫描电镜结果。图 8 中可以看出, 当 Cu 元素添加量从 0 增至 0.83% 时, 合金组织中开始出现零星分布的含 Cu 相, 且尺寸较小(图 8(b)); 当 Cu 元素含量继续增加至 2.00% 时, 含 Cu 相的数量显著增加, 但尺寸变化不明显(图 8(c~d)); 进一步添加 Cu 元素至 2.65% 以上时, 含 Cu 相的数量和尺寸均显著增加(图 8(e~f))。

图7 Al-9Si-2.65Cu 合金 SEM 结果
Fig.7 SEM result of Al-9Si-2.65Cu alloy

表3 Al-9Si-2.65Cu合金EDS结果%(原子分数)
Tab.3 EDS results of Al-9Si-2.65Cu alloy

No.	Al	Si	Cu	Fe	推测分子式
1	65.42	8.28	15.24	11.06	$\text{Al}_7\text{SiCu}_2\text{Fe}$
2	65.29		34.71		Al_2Cu

为进一步分析实验合金中含 Cu 相的数量及尺寸变化对其热导率的影响, 本文选取 10 张倍数相同

图8 实验合金扫描电镜结果

Fig.8 Scanning electron microscopy results of experimental alloys

的不同视场下的 SEM 图片,利用 Image-Proplus 6.0 软件对含 Cu 相的数量、面积进行统计计算,计算结果如图 9 所示。当 Cu 含量添加量较多时,大量含 Cu 相有进一步聚集和长大的趋势,与此同时其平均面积逐步增加(图 9(b))。在此情况下,含 Cu 相数量减少而平均面积增加,自由电子的散射几率变化不明显。由此可见,较高 Cu 含量时,实验合金固溶体数量达到饱和,大量 Cu 元素以含 Cu 相存在时,合金热导率降低程度大幅减轻,此外含 Cu 相数量、尺寸的变化将在一定程度上减小热导率下降的幅度。

4 结论

本文采用水冷铜模制备 Al-9Si-xCu 实验合金,结果显示,在水冷铜模 40 °C/s 较高冷却速率下,控制 Cu 元素含量在不同范围时,Cu 元素在 Al-9Si 合金中呈现固溶体、析出相两种方式,对 Al-9Si 合金

的导热性能呈现不同的影响规律:

(1)Cu 含量从 0 增至 0.83%时,合金热导率从 164.54 W/(m·K)降至 149.02 W/(m·K)。分析认为是由于金属型铸造冷却速率较高,大量 Cu 元素固溶在基体中,形成过饱和固溶体,造成严重晶格畸变,导致电子散射几率增加,降低自由程,显著恶化合金导热性能。

(2)当 Cu 含量超出 0.83%时,Cu 元素在基体中达到饱和,固溶体不再增加,主要以含 Cu 相形式析出基体,对晶格畸变的影响不再显著,从而对合金电子散射的影响相对减小,热导率降幅减小。

(3)当 Cu 含量达到 2.65%以上时,含 Cu 相有聚集长大趋势,且数量减少,平均尺寸增大,晶界面积有所减少,对自由电子散射的影响降低,有利于减缓合金热导率随 Cu 含量增加而下降的幅度。

图9 实验合金含 Cu 相的面积、数量统计结果

Fig.9 Number, total area and mean size of Cu-rich phase of experimental alloys

参考文献:

- [1] 张瑞忠,张保存,邹纯,等. 高导热 AlSi12Fe 铸造铝合金的组织性能[J]. 轻合金加工技术, 2018, 46(8): 18-23.
- [2] 杨永福, 闫亮明. 铸造铝硅合金及其热处理工艺的研究与进展[J]. 铸造工程, 2022, 46(3): 43-48.
- [3] 甘俊旗, 潘梦鹏, 王锋, 等. 高导热(电)/高强度铸造 Al-Si 合金的开发及研究进展[J]. 金属功能材料, 2022, 29(3): 53-61.
- [4] HUANG Y Y, HU Z L, WANG J J. Research progress on the aluminum alloy with high thermal conductivity[J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 574: 396-400.
- [5] 高青, 赵忠魁, 刘波祖, 等. 铸造 Al-Si 系合金中的合金元素的作用[J]. 材料导报, 2014, 28(9): 74-78, 91.
- [6] OKAYASU M, OHKURA Y, TAKEUCHI S, et al. A study of the mechanical properties of an Al-Si-Cu alloy (ADC12) produced by various casting processes [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 543(2): 185-192.
- [7] HWANG J Y, DOTY H W, KAUFMAN M J. The effects of Mn additions on the microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu casting alloys [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 488(1): 493-506.
- [8] CHEN J K, HUNG H Y, WANG C F, et al. Thermal and electrical conductivity in Al-Si/Cu/Fe/Mg binary and ternary Al alloys [J]. Journal of Materials Science, 2015, 50: 5630-5639.
- [9] KIM Y M, CHOI S W, HONG S K. The behavior of thermal diffusivity change according to the heat treatment in Al-Si binary system[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 687: 54-58.
- [10] ZHANG C, DU Y, LIU S H, et al. Thermal conductivity of Al-Cu-Mg-Si alloys: Experimental measurement and CALPHAD modeling[J]. Thermochimica Acta, 2016, 635: 8-16.
- [11] 李斌, 杨昭, 杨续跃, 等. Si、Cu 和热处理工艺对 Al-Si 合金电导率的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(11): 2857-2861.
- [12] YANG Z, HE X L, LI B, et al. Influence of Si, Cu, B, and trace alloying elements on the conductivity of the Al-Si-Cu Alloy[J]. Materials, 2022, 15(2): 426-440.
- [13] CHOI S W, KIM Y M, KIM Y C, et al. Effects of alloying elements on mechanical and thermal characteristics of Al-6wt-%Si-0.4wt-%Mg- (Cu) foundry alloys [J]. Materials Science and Technology, 2019, 35(11): 1365-1371.
- [14] 王元庆, 邓天泉, 陈强, 等. 热处理工艺对高强铸造 Al-Si-Cu-Mg 合金力学性能的影响[J]. 铸造技术, 2010, 31(10): 1303-1306.
- [15] ZHANG D F, PENG J, HUANG G J, et al. Microstructure evolution of cast Al-Si-Cu alloys in solution treatment [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Material Science Edition, 2008, 23(2): 184-188.
- [16] SHI Y J, LIU L J, ZHANG L, et al. Effect of squeeze casting process on microstructures and flow stress behavior of Al-17.5Si-4Cu-0.5Mg alloy[J]. Journal of Iron and Steel Research (International), 2017, 24(9): 957-965.
- [17] ZUO L J, YE B, FENG J, et al. Microstructure, tensile properties and creep behavior of Al-12Si-3.5Cu-2Ni-0.8Mg alloy produced by different casting technologies[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(7): 1222-1228.
- [18] 赵娟, 李辰, 仲莹莹, 等. Al-Si-Cu 三元共晶合金组织及性能影响因素研究[J]. 铸造技术, 2021, 42(2): 75-80.
- [19] GAN J Q, HUANG Y J, WEN C, et al. Effect of Sr modification on microstructure and thermal conductivity of hypoeutectic AlSi alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(11): 2879-2890.
- [20] BAKHTIYAROV S I, OVERFELT R A, TEODORESCU S G. Electrical and thermal conductivity of A319 and A356 aluminum alloys[J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(19): 4643-4648.