

AlN 变质对 Al-4Si-0.45Mg 合金性能的影响

张 浩¹ 毛红奎¹ 刘洪斌² 闫志义² 曹美文² 马瑞林¹ 肖 璐¹ 王 宇¹

(1.中北大学材料科学与工程学院;2.山西柴油机工业有限责任公司)

摘 要 在亚共晶 Al-4Si-0.45Mg 合金中添加微量 AlN,以改善合金的显微组织并提高其力学性能和导热性能。结果表明,未添加 Sr 和 AlN 的合金,其抗拉强度为 167.3 MPa,伸长率为 10%,热导率为 149.5 W/(m·K);添加 Sr 后的抗拉强度为 176.2 MPa,伸长率为 20%,热导率为 166.8 W/(m·K),抗拉强度和热导率分别提高了 5.4%、11.6%;添加 AlN 后的合金抗拉强度为 194.8 MPa,伸长率为 16%,热导率为 170.1 W/(m·K),抗拉强度和热导率分别提高了 16.4%、13.8%。力学性能的提高主要与 α-Al 的晶粒细化、二次枝晶臂间距(SADS)的减小和 Si 的变质有关。加入 Sr 和 AlN 后,共晶 Si 由片状变成块状和球状,Sr 变质后共晶 Si 的尺寸明显减少,且 AlN 变质后共晶 Si 的平均尺寸更小,说明热导率的提高主要与共晶 Si 相的形态变化有关。其机制为细小的 Si 使得电子通道增加,电子散射概率降低,平均自由程增加,从而提高了热导率。

关键词 Al-4Si-0.45Mg 合金;Si 变质;AlN;热导率

中图分类号 TG146.21;TG113.22⁺3

文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2023.02.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of AlN Modification on Properties of Al-4Si-0.45Mg Alloy

Zhang Hao¹, Mao Hongkiu¹, Liu Hongbing², Yan Zhiyi², Cao Meiwen², Ma Ruiling¹, Xiao Lu¹, Wang Yu¹
(1.School of Materials Science and Engineering, North University; 2.Shanxi Diesel Engine Industry Co., Ltd.)

Abstract: Trace AlN was added to the hypoeutectic Al-4Si-0.45Mg alloy to modify the microstructure and improve the mechanical properties and thermal conductivity. The results indicate that the tensile strength, elongation and thermal conductivity of the alloy before Sr and AlN addition reach 167.3 MPa, 10%, and 149.5 W/(m·K), respectively. After Sr addition, the tensile strength and elongation reach 176.2 MPa and 20%, which are enhanced by 5.4% and 11.6%, respectively, and thermal conductivity is 166.8 W/(m·K). After AlN addition, the tensile strength and elongation of the alloy reach 194.8 MPa and 16%, which are enhanced by 16.4% and 13.8%, respectively, and thermal conductivity is 170.1 W/(m·K). The improvement of mechanical properties is mainly related to the α-Al grain refinement, the reduction of secondary dendrite arm spacing(SADS) and Si modification. After adding Sr and AlN, the eutectic silicon is transformed from flake to block and spherical. The dimension of eutectic Si after modification is significantly reduced, and the average size of the eutectic Si after the AlN modification is smaller, indicating that the increase of coefficient is mainly related to the morphology evolution of eutectic Si phase. The mechanism is that the electron channel is increased by fine Si, leading to decrease of electron scattering probability and increase of mean free path, thereby improving the thermal conductivity.

Key Words: Al-4Si-0.45Mg Alloy, Si Modification, AlN, Thermal Conductivity

随着社会的不断发展,5G 通信基站无线电遥控密封腔体外壳和新能源汽车电池组冷却模块所用材料的散热性能在新兴产业中受到广泛关注^[1]。因此,研究高导热铸造铝合金具有重要的工程意义和应用价值。颗粒增强铝基复合材料具有比强度高、耐磨性好、热膨胀系数低和机械加工性能好等特点,在铸造性能、耐磨性、低热膨胀性和可加工性方面具有明显的优势,被广泛应

用于汽车和航空航天领域^[2]。一般铝基复合材料的增强颗粒多为 SiC、Al₂O₃、AlN 等^[3-4]。其中,AlN 由于具有高弹性模量、高热导率[单晶的理论热导率高达 320 W/(m·K)]和低热膨胀系数等优异性能,尤其是良好的热稳定性,已越来越多地被用作 Al-Si 合金的增强体^[5],与其他典型增强体(如 Al₂O₃)相比,熔融的铝对 AlN 的润湿效果更好,而且 AlN 与熔融的铝不发生反

收稿日期:2022-05-17;修改稿收到日期:2022-06-27
基金项目:山西省自然科学基金资助项目(201801D121108)
第一作者简介:张浩,男,1997 年出生,硕士研究生,太原(030051),E-mail:1185173248@qq.com
通信作者:毛红奎,男,1977 年出生,副教授,太原(030051),E-mail:maohk@nuc.edu.cn
引用格式:张浩,毛红奎,刘洪斌,等. AlN 变质对 Al-4Si-0.45Mg 合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2023,43(2):236-240.
ZHANG H, MAO H K, LIU H B, et al. Effects of AlN modification on properties of Al-4Si-0.45Mg alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2023, 43(2):236-240.

应,从而避免 Al-SiC 和 Al-Al₂O₃ 等常见的界面反应和界面不良问题^[6]。

对 Al-Si 系合金的电导率和热导率的研究多以 Si 的变质为主^[7]。Sr 可以将共晶 Si 相从粗片状转变为细纤维状,进而改善 Al-Si 合金的力学性能^[8],还发现 Sr 的添加也能提高亚共晶 Al-Si 合金的热导率,并认为共晶形态的转变是提高热导率的主要原因^[9]。HU K Q 等^[10]研究了 AlN 颗粒对 Al-12Si 合金中 Si 相的形态转变机制,发现 Si 相由片状变为块状,改善了其力学性能。虽然目前已有许多将 AlN 作为 Al-Si 系合金的增强体的研究^[11],但有关 AlN 颗粒和 Sr 对 Al-Si 系合金热导率影响的研究较少。因此本研究选择 Al-4Si-0.45Mg 为基体^[12],采用搅拌铸造的方法研究 AlN 颗粒和 Sr 对亚共晶 Al-4Si-0.45Mg 合金力学性能和热导率的影响。

1 试验方法与材料

试验用材料为:纯 Al(99.7%,质量分数,下同)、纯 Si(99.99%)、纯 Mg(99.9%)、AlN 粉末和 Al-10Sr 中间合金,制备 Al-4Si-0.45Mg (试样 1)、添加 0.3% 的 Al-10Sr(试样 2)和添加 0.6% 的 AlN (试样 3)。

制备步骤:①将材料和模具置于 200 ℃ 的烘箱中 1 h 除湿,AlN 粉末预热温度为 220 ℃;②将干燥的纯 Al 在(750±10) ℃ 熔化,然后依次加入纯 Si、纯 Mg(用铝箔包裹压到熔体底部,减少烧损)和 Al-10Sr 或 AlN (AlN 加入温度为 710 ℃ 并机械搅拌 10 min);③在 750 ℃ 时加入 0.6% 的 C₂Cl₆ 进行除气,静置一段时间后将熔体倒入已经预热的金属型中,获得铸态试样。3 个试样的化学成分见表 1。

从浇注好的铸锭底部取样,根据 XRD、金相制备程序研磨和抛光,将试样在 Keller 试剂中腐蚀约 10 s。使用带有偏光的金相显微镜(ZEISS-Image)分析合金铸态组织的晶粒度、形貌。通过 X 射线衍射(Rigaku SmartLab)鉴定试样的相组成。使用维氏硬度测试仪器测试试样硬度,每个试样测试 6 次取平均值。在电子拉

表 1 Al-4Si-0.45Mg 合金成分

Tab.1 Chemical composition of Al-4Si-0.45Mg alloy %					
试样 编号	w _B				
	Si	Mg	Sr	AlN	Al
1	4.05	0.46	—	—	余量
2	4.02	0.44	0.03	—	余量
3	4.03	0.46	—	0.6	余量

伸试验机(Instron 3382)上以 1 mm/min 的速度测试拉伸性能。用 LFA 467 激光闪射仪、DSC 204 差示扫描量热仪和电子天平测量导热数据,每个试样测 5 次取平均值。利用扫描电镜(SU-5000)分析合金的微观组织,采用能谱分析(JSM-7900F)定性分析各相的成分。

2 试验结果与分析

图 1 为试样 3 和试样 1 的显微组织及 XRD 图谱。从图 1 可以看到,尺寸为 50~100 nm 的 AlN 分布在 Si 相边界上。XRD 结果也证明了 AlN 的存在,见图 1c。为了分析 AlN 在合金中的分布情况,对合金进行 EDS 面分析,见图 2。发现分布在共晶 Si 周围的是 AlN 颗粒。对比图 1a 和图 1b 可以发现,加入纳米 AlN 后,共晶 Si 的形态发生了变化(从片状到块状)。

图 3 为 3 个试验的应力-应变曲线和硬度值,曲线中拐点是移除引伸计后载荷下降造成的。结果表明,纳米 AlN 和 Sr 的添加都可以提高 Al-4Si-0.45Mg 合金的力学性能。Sr 添加后合金抗拉强度从 167.3 MPa 提高到 176.2 MPa,提高了 5.3%。AlN 添加后合金抗拉强度拉高到 194.8 MPa,提高了 16.4%。Sr 的加入使伸长率从 10% 提高到 20%,AlN 的加入使合金伸长率提高到 16%。同时,Sr 和 AlN 使 Al-4Si-0.45Mg 合金的硬度增加,其中 AlN 的影响更显著,见图 3b。

力学性能的提高与 α-Al 晶粒的细化以及二次枝晶臂间距(SADS)的减小有很大的关系,见图 4。可以看到,Al-4Si-0.45Mg 合金的晶粒尺寸最大,添加 Sr 后 α-Al 晶粒细化,平均晶粒尺寸从 386.5 μm 减小到 223.4 μm,添加 AlN 后平均晶粒尺寸减小到 194.6 μm。此外,Al-4Si-0.45Mg 的二次枝晶臂间距为 33.75 μm,

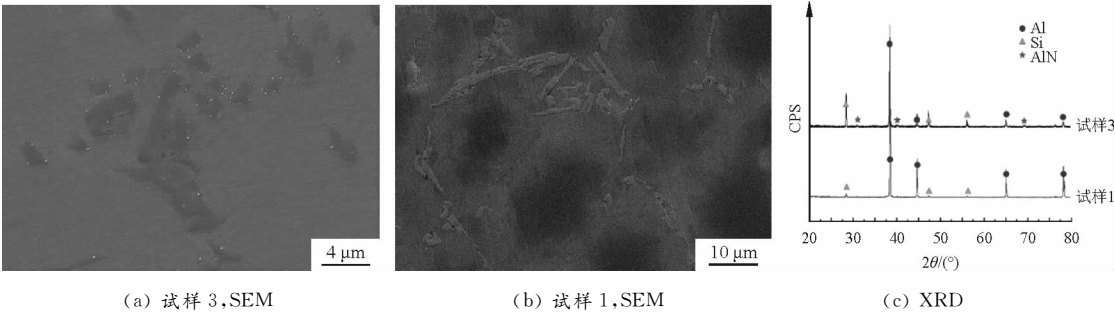


图 1 试样 1 和试样 3 的 SEM 图像和 XRD 图谱
Fig.1 SEM images and XRD results of specimen 1 and 3

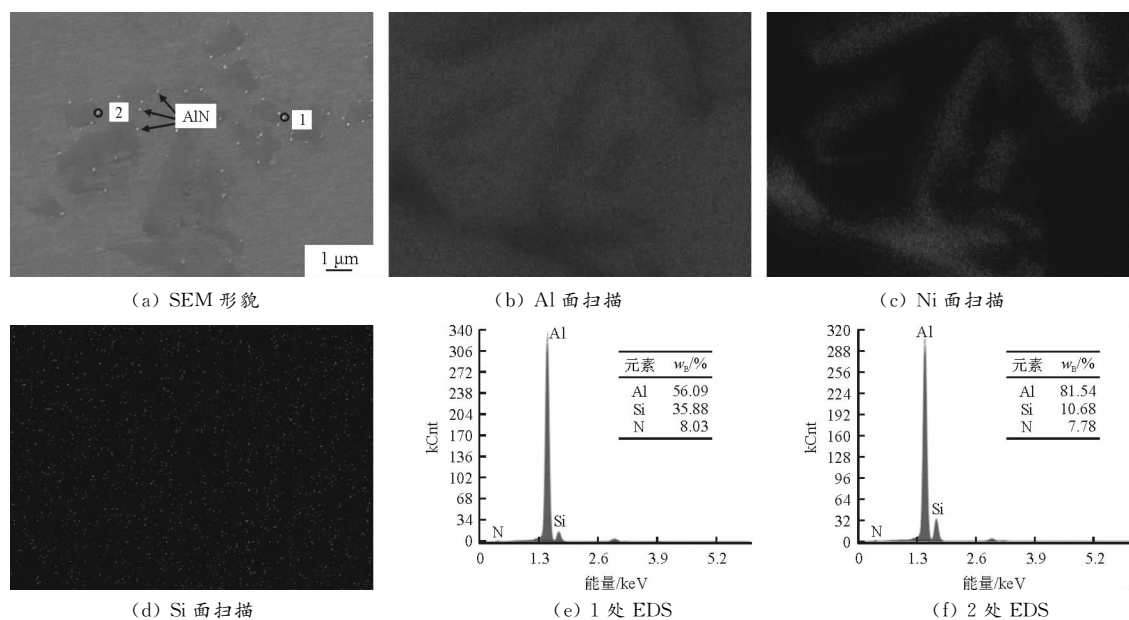


图 2 试样 3 的 SEM 图像和 EDS 分析结果
Fig.2 SEM images and EDS result of specimen 3

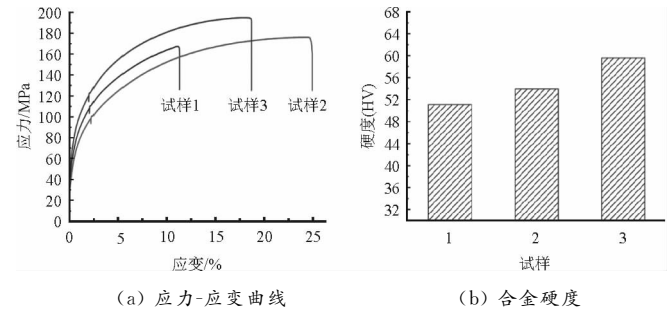


图 3 3 种试样的应力-应变曲线和硬度
Fig.3 Stress-strain curves and hardness of the three kinds of alloys

加入 Sr 后二次枝晶臂间距减小到 $22.56\text{ }\mu\text{m}$, 添加 AlN 后二次枝晶臂间距减小到 $17.82\text{ }\mu\text{m}$ 。因此, 添加 Sr 和 AlN 可以细化 Al-4Si-0.45Mg 合金中的 α -Al 晶粒和二次枝晶臂间距, 从而减少偏析, 最终提高合金的力学性能。添加 Sr 和 AlN 后, Al-4Si-0.45Mg 合金铸态组织中的片状共晶 Si 相变成块状和球状, 使共晶 Si 的尖端变得更加光滑, 减小了变形时产生应力集中的倾向, 因此合金的抗拉强度和硬度提高, 见图 5。

传热在热力学中是一个矢量, 通过传导、对流和辐射来实现^[13]。合金的热传导是通过分子振动和自由电

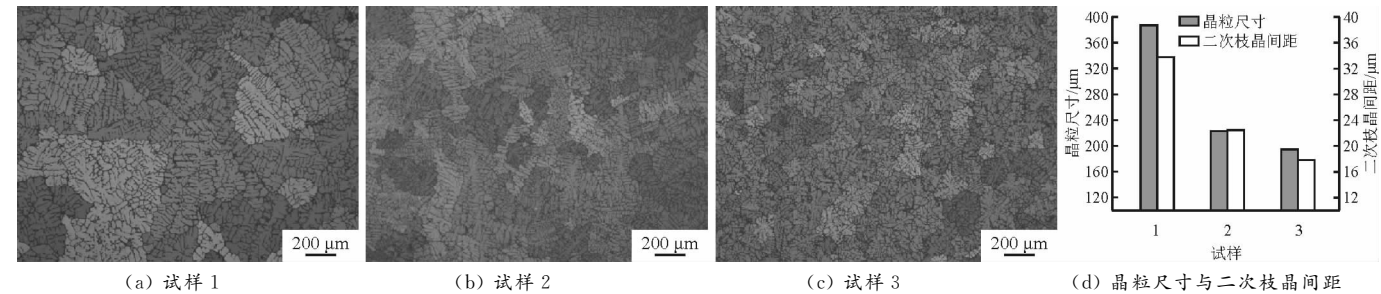


图 4 3 种试样阳极覆膜偏振光下的组织及晶粒尺寸
Fig.4 Microstructure of alloy anode coated with polarized light

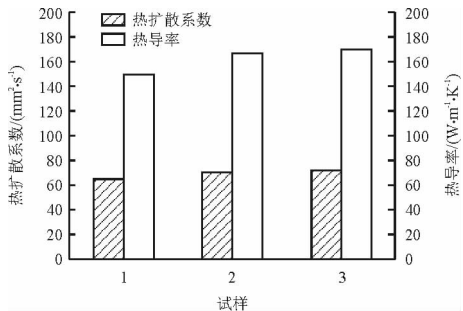


图 5 Thermal diffusion coefficient and thermal and conductivity of alloys

子能量传递共同作用。材料的热性能, 一般指热导率、热扩散率和比热容, 对于工业应用非常重要^[14]。材料的热导率代表其固有特性, 是指在一个表面上的单位面积上的热流量, 主要是根据傅里叶定律计算的。热导率也是热电阻率的倒数, 热电阻率代表抵抗传热的能力。热导率 κ 可以用下式计算^[15]:

$$\kappa = -Q \cdot L / (A \cdot \text{grad}T) = -\vec{q} / \text{grad}T \quad (1)$$

式中, Q 为热流, W; L 为长度或厚度, m; A 为试验横截面积, m^2 ; q 为热流密度, W/m; $\text{grad}T$ 为温度梯度, K。众所周知, 热传递主要是通过自由电子在晶体中运动

(电子热导率 κ_e) 和声子在晶格位置振动(声子热导率 κ_p)来实现的。总热导率(κ)为^[16]:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_p \quad (2)$$

纯金属的电子热导率 κ_e 占主导地位,而合金的声子热导率 κ_p 相对较大。通常,总热导率由热扩散系数 α 、密度 ρ 和比热容 c_p 的乘积确定^[17]:

$$\kappa = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (3)$$

3 个试验的密度和比热容相差不大,热导率的不同主要由三者的热扩散系数决定。从图 5 中可以看到,Sr 和 AlN 的加入都可以提高 Al-4Si-0.45Mg 的热导率,加入 Sr 后热导率由 149.5 W/(m·K) 提高到 166.8 W/(m·K),提高了 11.6%;而 AlN 的加入使得 Al-

4Si-0.45Mg 合金的热导率提高到 170.1 W/(m·K),提高了 13.8%。可以看出,AlN 比 Sr 对 Al-4Si-0.45Mg 合金热导率的影响更大。

利用 Nano Measurer 软件对 Si 的尺寸进行统计,结果见图 6。发现经 Sr 变质后共晶 Si 的最大尺寸从 69.77 μm 显著减小到 12.2 μm ,经 AlN 变质后共晶 Si 的最大尺寸减小到 13.61 μm 。另外,Al-4Si-0.45Mg 合金的共晶 Si 尺寸主要分布 10~30 μm ,经 Sr 和 AlN 变质后的 Al-4Si-0.45Mg 合金的共晶 Si 尺寸主要分布在 1~4 μm ,但 AlN 变质后共晶 Si 的平均尺寸更小,可以看出 AlN 的添加使合金中 Si 的尺寸明显变小,且细化效果比 Sr 稍好。

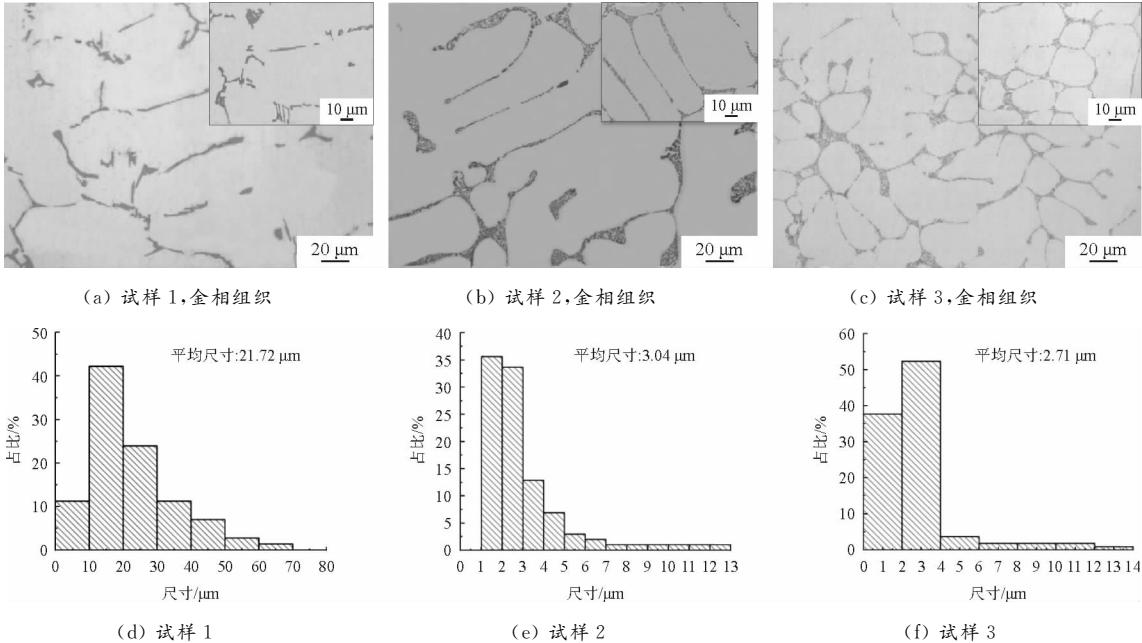


图 6 合金微观组织和共晶 Si 粒径分布

Fig.6 Microstructure of alloy and size distribution of eutectic Si grain^[18]

基质与第二相之间的界面可以散射自由电子,缩短电子的平均自由程:

$$\rho^1 = \rho_0(T) \left[1 + \frac{3}{16} (1 - p) \lambda_0(T) \frac{P}{S} \right] \quad (4)$$

式中, ρ^1 为电阻率; ρ_0 是体电阻率; λ_0 为电子的体相平均自由程,它不同于多晶相的平均自由程 λ_i (由于声子和

缺陷的本征散射),这是由于在晶界的附加散射, ρ_0 和 λ_0 主要是由声子散射引起的; p 为界面散射或镜面反射因子; P 和 S 分别为第二相的周长和截面积。第二相的横截面尺寸对合金的电阻率有显著影响,随着 P/S 的增大,合金的电阻率增大。用 Image J 软件对三者中 Si 的 P/S 值进行统计(见图 7), Al-4Si-0.45Mg 合金中

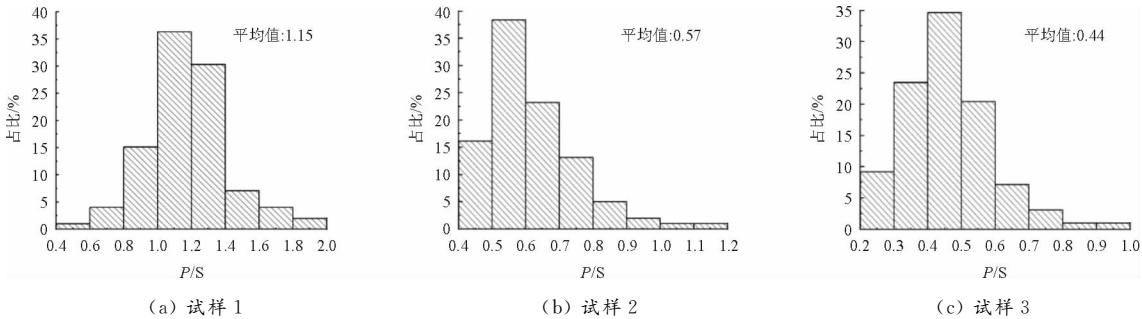


图 7 3 种试样 P/S 统计结果

Fig.7 P/S statistical results of three kinds of alloys

Si 的 P/S 为 1.15, 经 Sr 变质后变为 0.57, 经 AlN 变质后为 0.44。 P/S 越小, 电阻率越小, 电导率和热导率越大, 与试验结果一致。铝基体是导体, Si 是半导体, 电子与 Si 碰撞会产生散射, 电子在 Si 基体传输的过程中, 粗大的 Si 会造成更多的电子散射。未加 AlN 的合金中共晶 Si 呈片状, 相互连接的共晶 Si 减少了电子传输通道, 降低了电子流通过率。通过 AlN 改性后的合金中 Si 的尺寸变小, 电子散射的概率降低, 更多的电子可以自由通过 Al 基体, 使得电子平均自由程增加, 提高了热导率。

3 结 论

(1) 添加 Sr 和 AlN 后, Al-4Si-0.45Mg 合金的力学性能提高。添加 Sr 后 Al-4Si-0.45Mg 的抗拉强度由 167.3 MPa 提高到 176.2 MPa, 伸长率由 10% 到 20%; 添加 AlN 后抗拉强度提高到 194.8 MPa, 伸长率增至 16%。力学性能的增加是由 α -Al 的晶粒细化、二次枝晶臂间距的减小以及共晶 Si 的变质引起的。

(2) 经变质后 Al-4Si-0.45Mg 合金导热性能提高, 加入 Sr 后热导率由 149.5 W/(m·K) 提高到 166.8 W/(m·K), 提高了 11.6%; 而 AlN 的加入使得热导率提高到 170.1 W/(m·K), 提高了 13.8%。导热性能的提高主要与 Si 的形貌有关, AlN 和 Sr 通过变质 Si 相, 使共晶 Si 的尺寸明显减小, 使得电子通道增加, 减少电子散射, 增加平均自由程, 从而提高热导率。

(3) AlN 和 Sr 通过变质 Al-4Si-0.45Mg 合金中 Si 相, 都可以减少共晶 Si 的尺寸。通过统计发现, 经 Sr 变质后 Si 的平均尺寸变为 3.04 μm , AlN 变质后 Si 的平均尺寸变为 2.71 μm , AlN 的变质效果更好, 热导率更高。

参 考 文 献

- [1] BRANDT R, NEUER G. Electrical resistivity and thermal conductivity of pure aluminum and aluminum alloys up to and above the melting temperature[J]. International Journal of Thermophysics, 2007, 28(5): 1 429-1 446.
- [2] LI J H, ALBU M, HOFER F, et al. Solute adsorption and entrapment during eutectic Si growth in Al-Si-based alloys[J]. Acta Materialia, 2015, 83: 187-202.
- [3] ZHAO N, NASH P, YANG X. The effect of mechanical alloying on SiC distribution and the properties of 6061 aluminum composite[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 170(3): 586-592.
- [4] SON H T, KIM T S, SURYANARAYANA C, et al. Homogeneous dispersion of graphite in a 6061 aluminum alloy by ball milling[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A348(1-2): 163-

- 169.
- [5] BALOG M, KRIZIK P, SVEC P, et al. Industrially fabricated in-situ Al-AlN metal matrix composites (part A): Processing, thermal stability, and microstructure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 883: 160 858.
- [6] HATCH J E. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy[M]. USA: ASM International, 1996.
- [7] QIU K, WANG R C, PENT C Q, et al. Effects of Mn and Sn on microstructure of Al-7Si-Mg alloy modified by Sr and Al-5Ti-B[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(11): 3 546-3 552.
- [8] LIN Y C, LUO S C, JIANG X Y, et al. Hot deformation behavior of a Sr-modified Al-Si-Mg alloy: Constitutive model and processing maps[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(4): 592-603.
- [9] GAN J, HUANG Y, DU J, et al. Synchronous improvement in thermal conductivity and mechanical properties of Al-7Si-0.6Fe-0.5Zn cast alloy by B/La/Sr composite modification[J]. Materials Research Express, 2020, 7(8): 086 501.
- [10] HU K Q, XIA M, GAO T, et al. Morphological transformation mechanism of eutectic Si phases in AlSi alloys by nano-AlN_p[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 765: 113-120.
- [11] MA X, ZHAO Y F, TIAN W J, et al. A novel Al matrix composite reinforced by nano-AlN_p network[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 34 919.
- [12] FALE S, LIKHTE A, BHATT J. Compressive, tensile and wear behavior of ex situ Al/AlN metal matrix nanocomposites[J]. Journal of Composite Materials, 2015, 49(16): 1 917-1 928.
- [13] WANG M, WANG P, LIU S, et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Mg-Si-Zn system[J]. Calphad, 2011, 35(2): 183-190.
- [14] ŘEHÁČKOVÁ L, NOVÁK V, SMETANA B, et al. Possibilities of complex experimental study of thermophysical and thermodynamic properties of selected steels[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(4): 3 635-3 643.
- [15] BAYRAM Ü, MARAŞLI N. Thermal conductivity and electrical resistivity dependences on growth rate in the directionally solidified Al-Cu-Ni eutectic alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 695-702.
- [16] HUANG L, LIU S, DU Y, et al. Thermal conductivity of the Mg-Al-Zn alloys: Experimental measurement and CALPHAD modeling[J]. Calphad, 2018, 62: 99-108.
- [17] ZHONG L, WANG Y, LUO H, et al. Evolution of the microstructure, texture and thermal conductivity of as-extruded ZM60 magnesium alloy in pre-compression[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 775: 707-713.
- [18] TIAN L, ANDERSON I, RIEDEMANN T, et al. Modeling the electrical resistivity of deformation processed metal-metal composites[J]. Acta Materialia, 2014, 77: 151-161.

(编辑: 栗万仲)