

# B 和 Y 对含 Mn 的 Al-7Si-1Fe 合金电导率的协同影响机制

刘 静 罗 干 温 澄 杜 军  
(华南理工大学材料科学与工程学院)

**摘 要** Mn 是商用铝合金中最为常见的合金化元素之一,但其会显著降低铝合金的导电性能。通过添加 B 和 Y 对含 Mn 的 Al-7Si-1Fe 合金进行变质处理,揭示其对合金电导率的影响规律和内在机理。结果表明,B 和 Y 能有效提高合金的电导率,其中,Y 可将粗大的板条状共晶 Si 转变为细小的珊瑚状,同时细化合金中的长针状富 Fe 相,并促进固溶的 Si 以  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Y}$  形式析出;而 B 则通过硼化处理,将固溶在 Al 中的 Mn 吸附在  $\text{AlB}_2$  上,并形成相应的硼化物析出。当 B 和 Y 复合变质时, $\text{AlB}_2$  吸附 Mn 和 Y 并形成  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Y}$  吸附层,同时富余的 Y 对共晶 Si 和富 Fe 相进行细化,进一步提升含 Mn 的 Al-7Si-1Fe 合金的导电性能。但随着熔体静置保温时间的延长, $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Y}$  吸附层的厚度增大,Y 含量的减少导致其对共晶 Si 的变质效果被削弱,使合金导电性能发生显著下降。

**关键词** 铝合金;电导率;变质;硼化处理;吸附

中图分类号 TG146.21 文献标志码 A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.009

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Synergistic Effects of B and Y Elements on Electrical Conductivity of Al-7Si-1Fe Alloy Containing Mn

Liu Jing, Luo Gan, Wen Cheng, Du Jun

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

**Abstract:** Mn is one of the most common alloying elements in commercial Al alloys, which, however, can significantly reduce the electrical conductivity of Al alloys. The Al-7Si-1Fe alloy containing Mn was modified by B and Y elements to reveal the influences on its electrical conductivity as well as the modification mechanism. The results indicate that B and Y elements can effectively improve the electrical conductivity of the alloys, where the coarse plate-like eutectic silicon is transformed into the fine coral-like under the condition of Y. Meanwhile, the long needle-like Fe-rich phase in the alloy is refined and the solution Si is precipitated in the form of  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{Y}$ . Element B can promote Mn adsorption onto  $\text{AlB}_2$  to form borides. Under the compound modification of B and Y, Mn and Y elements are adsorbed by  $\text{AlB}_2$  to generate  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Y}$  adsorption layer. Moreover, surplus Y element can refine the eutectic silicon and iron-rich phases, further enhancing the electrical conductivity of the Mn-containing Al-7Si-1Fe alloys. With the melt holding time prolonging, the thickness of the  $\text{Al}_{10}\text{Mn}_2\text{Y}$  adsorption layer is increased. Modification effect on eutectic Si is weakened due to the Y content reduction in the melt, leading to the significant decrease of conductivity consequently.

**Key Words:** Aluminum Alloy, Electrical Conductivity, Modification, Boron Treatment, Adsorption

Al-Si 合金具有优良的铸造性能、流动性和收缩率小等特点,被广泛用于压铸散热薄壁器件<sup>[1,2]</sup>,但其导热性能较低,难以满足电子通讯行业对压铸器件散热能力的需求<sup>[3]</sup>。对于金属材料而言,其导电和导热性能成正比,可通过测试其导电性能反映其导热性。变质处理是目前常用的一种提高铸造 Al-Si 系合金导电/导热性能的手段<sup>[4]</sup>,常见的变质元素主要有 Sr、B、Sb 和稀土元素等<sup>[5,6]</sup>。前期研究发现,不同含量的 Sr、B、RE、Sb

可显著改善 Al-Si 合金中共晶 Si 的形貌,并对合金电导率有不同程度提升<sup>[7]</sup>。相关研究表明,B 可使部分过渡族元素与 Al-B 化合物形成掺杂型硼化物,降低 Al 基体的晶格畸变<sup>[8,9]</sup>,但有研究者认为硼化处理对 Mn 的析出并无效果<sup>[10]</sup>,而稀土元素在高导电铝导线领域中的应用亦备受关注。辛明康等<sup>[11]</sup>研究了微量稀土元素对 1070 纯铝电阻率的影响,发现当 La、Ce 添加量低于 0.3% 时,可有效降低 1070 纯铝的电阻率。DING W

收稿日期:2021-06-29;修改稿收到日期:2021-07-28  
第一作者简介:刘静,女,1996 年出生,硕士研究生,广州(510640),E-mail:804142417@qq.com  
通信作者:杜军,男,1975 年出生,教授,广州(510640),E-mail:jundu@scut.edu.cn  
引用格式:刘静,罗干,温澄,等. B 和 Y 对含 Mn 的 Al-7Si-1Fe 合金电导率的协同影响机制[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):46-50.  
LIU J, LUO G, WEN C, et al. Synergistic effects of B and Y elements on electrical conductivity of Al-7Si-1Fe alloy containing Mn[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):46-50.

等<sup>[12]</sup>发现稀土 Y 的加入有助于将  $\beta$ -AlFeSi 相变成  $\alpha$ -AlFeSi 相,并减少晶界富 Fe 相的杂质。

在铝合金中,Mn 是最常见的合金化元素之一,可将粗大的长针状富 Fe 相转变为汉字状的  $\alpha$ -Al(Fe, Mn)Si 相,显著改善合金的力学性能,提升合金的耐腐蚀性能<sup>[13,14]</sup>。但 Mn 的加入会导致铝合金的导电性能急剧下降,而目前针对 Mn 快速降低铝合金导电性的有效调控手段缺乏系统的研究。因此,本课题研究了 B 和 Y 对 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金电导率的影响,重点分析了变质元素与合金元素间的交互作用,研究了 B 和 Y 对含 Mn 铝合金导电性能的影响规律及变质机理。

1 试验方法

选用工业纯铝、Al-3B 和 Al-10Y 中间合金为原料,配制 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金(质量分数,下同),并对其进行 B、Y 变质处理,其中 B 和 Y 的最高含量分别为 0.3% 和 0.5%。将 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金放进电阻炉中加热至 700 ℃,待基体完全熔化后加入 Al-3B 和 Al-10Y 中间合金,并对熔体进行充分搅拌,随后浇注得到薄壁试样(尺寸为 40 mm×20 mm×3 mm),待试样冷却后,在室温(25 ℃)下按照 GB/T 12966 标准采用 First FD-101 型涡流导电仪进行电导率测量,在试样上随机取 10 个点进行测量,去掉最高值和最低值后取平均值。

为探究合金元素与变质元素间的交互作用,采用静置沉降试验提取合金析出相。将充分熔化后的合金熔体搅拌均匀,于 700 ℃ 下静置保温 3 h 后空冷,对试样底部组织进行观察和分析。合金组织采用 Leica DMI3000-M 型光学显微镜(OM)和 Zeiss Merlin 型超高分辨率场发射扫描电镜(SEM)进行观察。通过计算机辅助热分析技术(CA-CCA)测试获得凝固冷却曲线和对应的凝固特征温度,冷却速度为 0.2 ℃/s。并采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对试样进行物相分析,靶材为 Cu-K $\alpha$ ,扫描速度为 5°/min,扫描角度为 30°~70°。

2 试验结果与分析

2.1 B 和 Y 对 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金电导率的影响

图 1 为 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金电导率随 B 和 Y 含量的变化。对含 Mn 的 Al-7Si-1Fe 铝合金进行单一元素变质时,其电导率随着变质元素含量的增加呈先上升后下降的趋势,在 0.2% 的 B 或 0.3% 的 Y 时电导率达到最佳值,分别为 18.05 MS/m 和 18.72 MS/m,较未变质的合金提升了 13.7% 和 17.9%。当 B 和 Y 复合变质时,在 Y 含量为 0.3% 时,电导率随着 B 含量增加而略

有降低。而在 B 含量为 0.2% 时,合金的电导率则随 Y 含量的增加呈上升趋势,并在 0.2% 的 B+0.5% 的 Y 复合变质时达到最高值 19.27 MS/m,较未变质的提升了 21.3%。

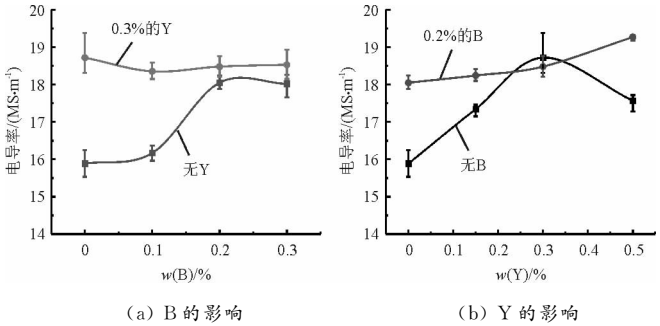


图 1 B 和 Y 变质对 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金电导率的影响  
Fig.1 Effect of B and Y modification on the electrical conductivity of Al-7Si-1Fe-0.4Mn alloy

图 2 为静置沉降试验中保温时间对合金电导率的影响。可以看出,当 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金熔体保温 3 h 后,0.2% 的 B+0.5% 的 Y 复合变质后的合金电导率显著下降,且降幅远大于其他变质合金。因此测量了不同保温时间下 Al-7Si-1Fe-0.4Mn-0.2B-0.5Y 合金的电导率(见图 2b),发现随着保温时间的延长,复合变质后 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金的电导率呈指数趋势下降,在 2.5 h 时下降速度逐渐减缓。

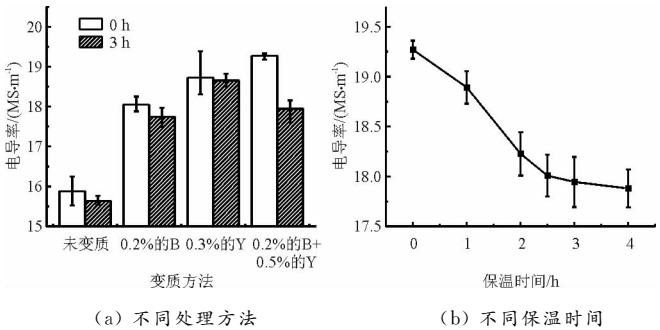


图 2 熔体静置保温时间对 0.2% B 和 0.5% Y 复合变质后的 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金电导率的影响  
Fig.2 Effects of melt holding time on the electrical conductivity of Al-7Si-1Fe-0.4Mn alloy modified by 0.2% B and 0.5% Y

2.2 B 和 Y 对 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金组织的影响

变质前后 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金的显微组织见图 3。可以发现,在未变质的合金中,共晶 Si 主要以粗大的板条状形貌存在,且存在大量的长针状  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi 和汉字状  $\alpha$ -Al<sub>15</sub>(Fe, Mn)<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> 相,严重破坏  $\alpha$ -Al 基体的连续性,见图 3e。经过 0.3% 的 Y 变质后的合金组织显著细化,板条状的共晶 Si 转变为细小的纤维状,其三维结构为珊瑚状(见图 3g),且长针状的  $\beta$ -Al<sub>5</sub>FeSi 有所细化。相反地,B 的加入对富 Fe 相和共晶 Si 均具有粗化的作用,见图 3d 和图 3h,共晶 Si 呈粗大的板状结构。

对于 0.2% 的 B+0.5% 的 Y 复合变质后的 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金, Y 对共晶 Si 的变质效果远大于 B 的粗化

作用, 因此共晶 Si 由板条状转变为珊瑚状结构, 且富 Fe 相得到了明显的细化。

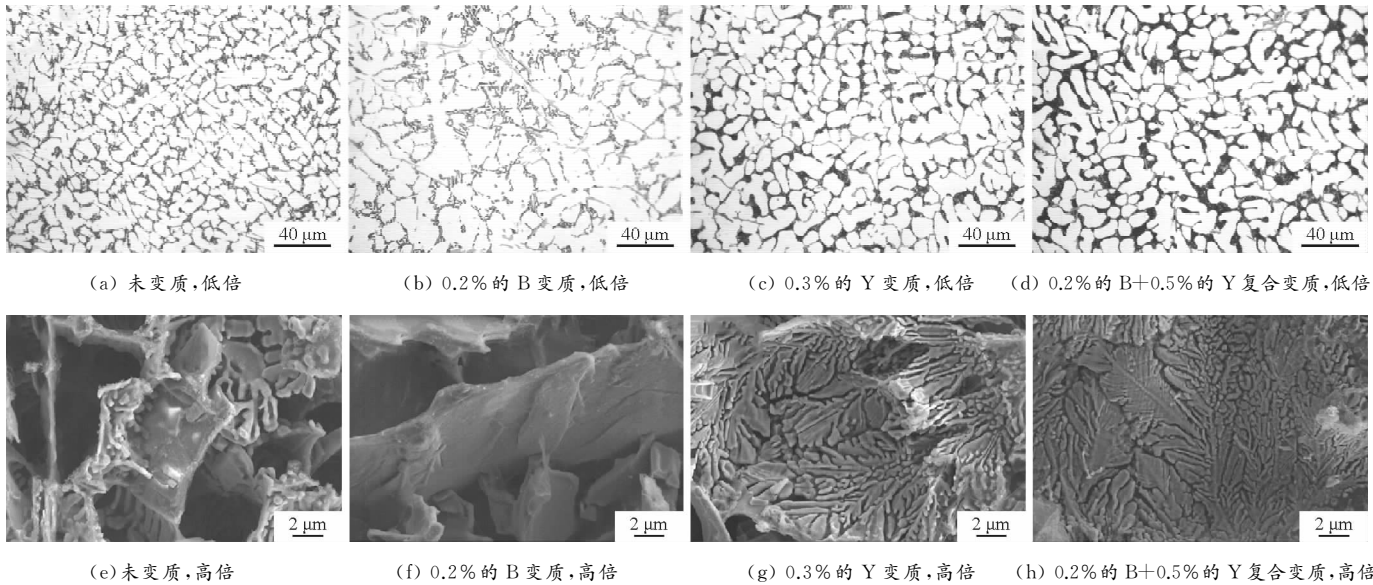


图 3 B、Y 变质前后 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金的显微组织

Fig.3 Microstructure of Al-7Si-1Fe-0.4Mn alloy before and after modification by B and Y elements

2.3 凝固热分析

图 4 为经 B 和 Y 变质前后 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金中共晶 Si 相对应的凝固冷却曲线及其一阶导数和二阶导数曲线。其中,  $T_N$  为共晶 Si 的初始形核温度;  $T_{Min}$  为形核最低温度;  $T_G$  为再辉温度, 即共晶 Si 成核时释放

的结晶潜热, 使得熔体温度升高后再稳定时的温度。  $T_N$  由二阶导数曲线与零基线的第一交点确定,  $T_{Min}$  和  $T_G$  由一阶导数曲线的零点确定, 两者的差为再辉过冷度  $\Delta T_G$ , 能够表征发生再辉现象后的熔体过冷度。表 1 为 4 种不同变质方法对应的合金中共晶 Si 的特征温度

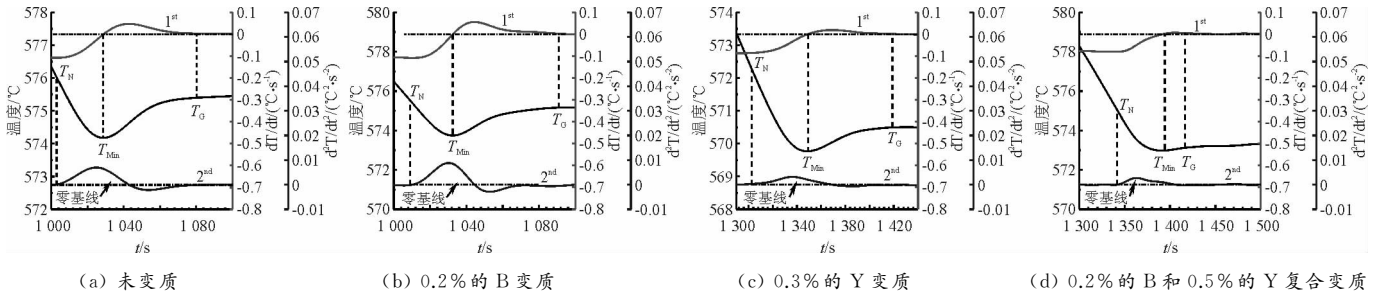


图 4 B 和 Y 变质前后 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金中 Si 相对应的冷却曲线及其一阶、二阶导数曲线

Fig.4 Cooling curves and their first and second order derivatives of Al-7Si-1Fe-0.4Mn alloy before and after modification by B and Y elements

表 1 B、Y 变质前后 Si 相的初始形核温度  $T_N$ 、最低形核温度  $T_{Min}$ 、再辉温度  $T_G$  和再辉过冷度  $\Delta T_G$

Tab.1 The initial nucleation temperature( $T_N$ ), minimum nucleation temperature( $T_{Min}$ ), lowest temperature( $T_G$ ) and lowest undercooling( $\Delta T_G$ ) of eutectic silicon before and after modification by B/Y elements

| 变质工艺              | $T_N/^\circ\text{C}$ | $T_{Min}/^\circ\text{C}$ | $T_G/^\circ\text{C}$ | $\Delta T_G/^\circ\text{C}$ |
|-------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|-----------------------------|
| 未变质               | 576.06               | 574.17                   | 575.39               | 1.22                        |
| 0.3% 的 Y          | 572.28               | 569.76                   | 570.49               | 0.73                        |
| 0.2% 的 B          | 575.55               | 573.74                   | 575.16               | 1.42                        |
| 0.2% 的 B+0.5% 的 Y | 575.07               | 572.98                   | 573.09               | 0.11                        |

和再辉过冷度  $\Delta T_G$ 。

经过 0.3% 的 Y 变质后的合金中共晶 Si, 其形核初

始温度  $T_N$  和最低温度  $T_{Min}$  分别降低至  $572.28^\circ\text{C}$  和  $569.76^\circ\text{C}$ , 而再辉过冷度  $\Delta T_G$  减小至  $0.73^\circ\text{C}$ , 说明经 Y 变质后的共晶 Si 相的形核过冷度增大, 熔体中的异质形核核心增加, 使 Si 相得到显著细化。对于 0.2% 的 B 变质的共晶 Si, 其形核温度与未变质的相当, 但是再辉过冷度  $\Delta T_G$  增加了  $0.2^\circ\text{C}$ , 此时熔体中发生明显的再辉现象, 熔体温度升高, Si 相形核过冷度减小, 导致熔体中的新的异质形核不断减少, 而后形核过程逐渐停止, 使共晶 Si 相粗大, 这与合金的微观组织观测结果一致。值得注意的是, 经过 0.2% 的 B 和 0.5% 的 Y 复合变质后, Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金中共晶 Si 相的再辉过冷度  $\Delta T_G$  减小至  $0.11^\circ\text{C}$ , 此时熔体中几乎没有发生再辉现

象,共晶 Si 的形核过冷度大,细化效果显著。

3 分析与讨论

根据电导率的测量结果可知,0.2% 的 B+0.5% 的 Y 复合变质的 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金电导率较单一元

素变质提升效果更佳,且合金中的组织形貌得到显著的改善。基于静置沉降试验和沉降产物 XRD 分析,进一步探究合金元素和变质元素间的交互作用,从而揭示微观组织和导电性能之间的相关性。图 5 为变质前后 4 种 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金的静置沉降试验试样底部的

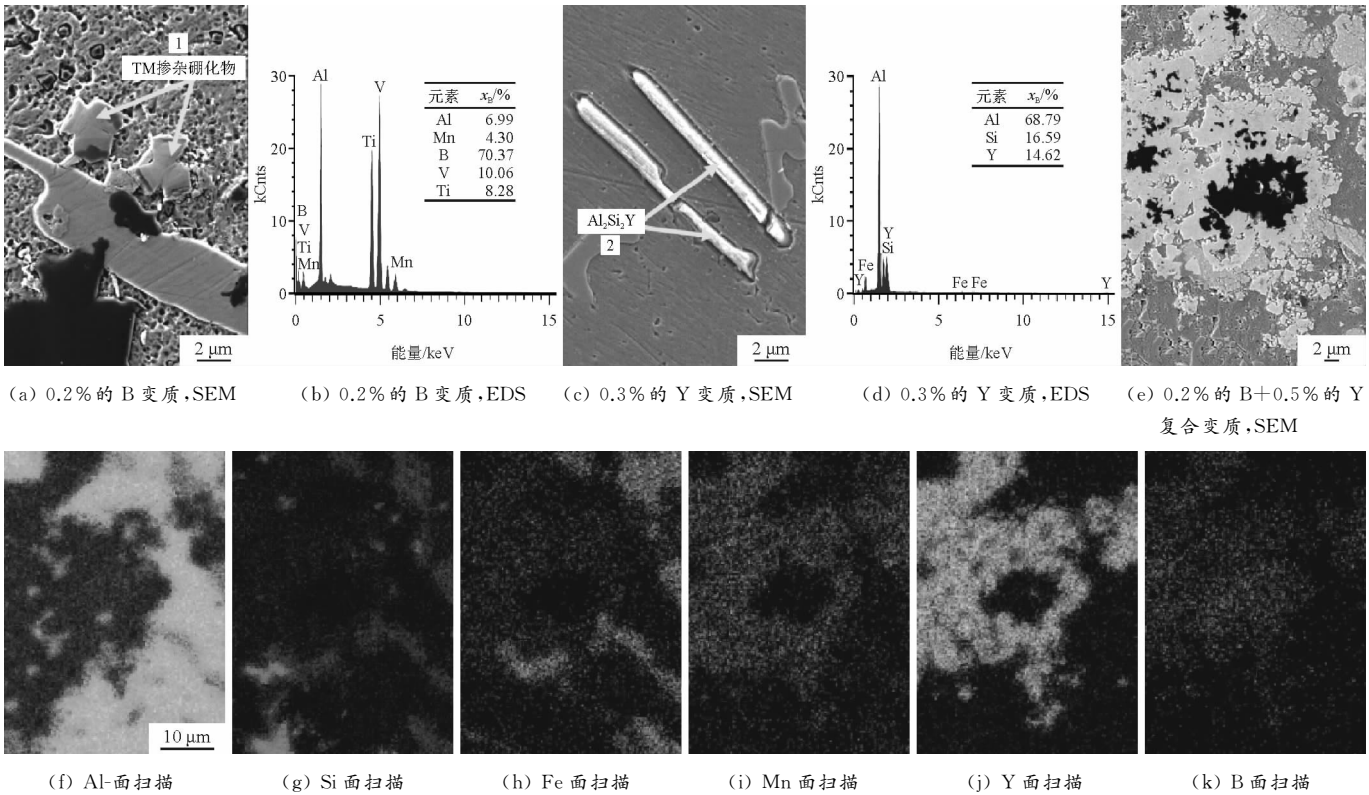


图 5 不同 B 和 Y 含量的 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金静置沉降试验 SEM 和 EDS 结果

Fig.5 SEM images and EDS results of static sedimentation experiments for Al-7Si-1Fe-0.4Mn alloy with different B and Y content 微观组织及其 EDS 分析结果。

结合铸态组织可以发现,对于单一 B 变质的合金,由于共晶 Si 相和富 Fe 相的粗化,合金中自由电子的运动将受到阻碍,从而降低合金的电导率。但已有研究表明,B 能够在 Al 合金中发生硼化作用<sup>[9]</sup>,即  $AlB_2$  吸附固溶在 Al 合金中的 Mn 元素及其他的过渡族杂质元素,并形成相应的掺杂型硼化物,见图 5a 和图 5b,且固溶元素对电导率的影响远大于第二相的影响,因此 B 变质仍能在一定程度上提高合金的电导率。而经过 0.3% 的 Y 变质后,一方面合金中的共晶 Si 由粗大的板条状转变为细小的珊瑚状组织,增大了与  $\alpha$ -Al 的接触面积和电子传输路径,从而减少电子散射的概率。另一方面,从静置沉降试验结果来看,Y 的加入能够促进固溶在 Al 中的 Si 元素析出,结合 EDS 和 XRD 分析结果可知该析出相为  $Al_2Si_2Y$  相,见图 5c、图 5d 和图 6,以上两个方面的影响对 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金的电导率发生显著的协同提升作用。

图 5e~图 5k 为经 0.2% 的 B+0.5% 的 Y 复合变质后保温 3 h 的合金微观组织及其 EDS 面扫描结果。

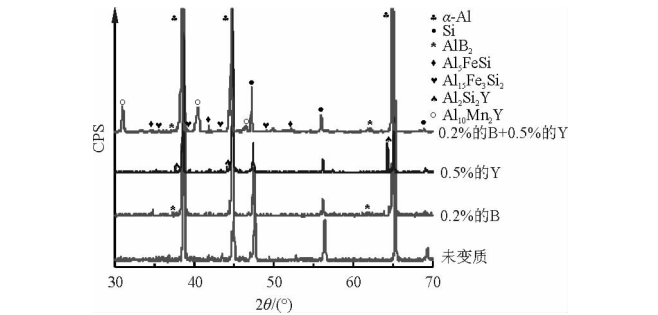


图 6 变质前后的 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金静置沉降试样底部 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the bottom of Al-7Si-1Fe-0.4Mn alloy sedimentation specimens before and after modification

$AlB_2$  周围同时吸附了 Mn 和 Y 原子,且两者分布基本一致,根据图 6 的 XRD 分析结果可知,B 和 Y 复合变质后的合金中出现了  $Al_{10}Mn_2Y$  相。可见,在 B 和 Y 元素复合变质时,一方面, $AlB_2$  相先于  $\alpha$ -Al 析出,同时吸附熔体中的 Mn 和 Y,促使其形成  $Al_{10}Mn_2Y$  相,显著降低  $\alpha$ -Al 中 Mn 的固溶度;另一方面,富余的 Y 将板条状的共晶 Si 转变为珊瑚状结构,同时细化长针状的富 Fe 相。因此,在 B 和 Y 复合变质时,以上两方面因

素协同作用,共同提升 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金的导电性能。

值得注意的是,随着保温时间延长,合金的电导率均有所降低,部分原因在于合金中的第二相在 720 ℃ 的保温条件下有充分的温度和时间长大,但其中 B 和 Y 复合变质的合金电导率降幅尤为显著。结合上述结果,对复合变质试样底部的微观形貌进行分析发现,当保温时间为 0 时,AlB<sub>2</sub> 周围的吸附层厚度仅为 2 μm 左右,而保温 3 h 后,AlB<sub>2</sub> 周围的 Al<sub>10</sub>Mn<sub>2</sub>Y 吸附层厚度则增加至 6~8 μm。因此分析认为,随着保温时间增长,AlB<sub>2</sub> 周围吸附的 Mn 和 Y 越多,导致合金中的 Mn、Y 含量不断减少,此时 Y 对共晶 Si 相的变质效果被削弱,产生了 B 和 Y 的毒化现象,导致复合变质对 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金电导率的提升效果发生衰退,其变质机制机理见图 7。

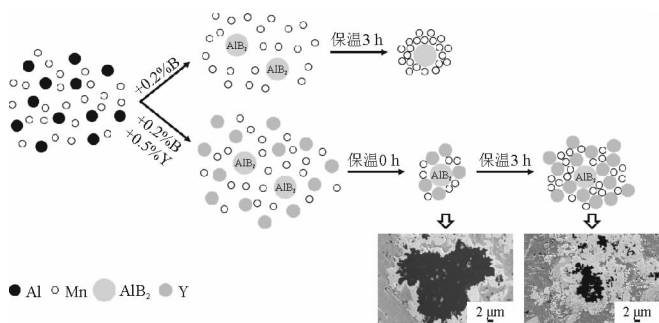


图7 AlB<sub>2</sub>化合物吸附 Mn、Y 的机制示意图

Fig.7 Schematic diagram of the mechanism of Mn and Y adsorption by AlB<sub>2</sub>

## 4 结 论

(1)在 B 和 Y 单一元素变质时,Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金的电导率得到提升,在 0.2% 的 B 或 0.3% 的 Y 时达到最高值,分别为 18.05 MS/m 和 18.72 MS/m;复合变质时,0.2% 的 B+0.5% 的 Y 复合变质的效果最佳,合金电导率较未变质时提升 21.3%。

(2)Y 变质一方面能将 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金共晶 Si 相由粗大的板条状转变为细小的珊瑚状,降低自由电子的散射概率;另一方面能与固溶在 Al 中的 Si 元素形成 Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Y 相,降低 Si 在 Al 中的固溶度,两方面因素协同提升合金的导电性能。B 变质一方面会粗化 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金共晶 Si 相和富 Fe 相,另一方面 AlB<sub>2</sub> 吸附固溶在 Al 中的 Mn 及其他过渡族杂质元素,形成掺杂硼化物,提高合金的导电性能。

(3)当 B 和 Y 复合变质 Al-7Si-1Fe-0.4Mn 合金时,AlB<sub>2</sub> 同时吸附 Mn 和 Y 并析出 Al<sub>10</sub>Mn<sub>2</sub>Y,显著降低 Mn 在 Al 中的固溶度,同时富余的 Y 可变质共晶 Si 相

形貌和细化富 Fe 相,二者协同提升合金的导电性能。但随着保温时间延长,AlB<sub>2</sub> 吸附造成合金中 Y 含量降低,其对 Si 相的变质效果被削弱,发生 B 和 Y 的毒化现象,导致合金电导率显著下降。

## 参 考 文 献

- [1] GUO Y, WANG Y, YANG J, et al. A study of the mechanical and thermal characteristics of an Al-Si-Fe alloy fabricated by rolling and heat treatment[J]. Metals, 2019, 9(1): 9-16.
- [2] QI M, KANG Y, LI J, et al. Improvement in mechanical, thermal conductivity and corrosion performances of a new high-thermally conductive Al-Si-Fe alloy through a novel R-HPDC process[J]. J. Mater. Process Tech., 2020, 279: 116 586-116 590.
- [3] RAUTA V, CINGI C, ORKAS J. Effect of annealing and mtallurgical treatments on thermal cnductivity of aluminium alloys[J]. International Journal of Metalcasting, 2016, 10(2): 1-15.
- [4] 张佳虹, 邢书明. Al-Si 合金变质元素及其交互作用[J]. 材料导报, 2018, 32(11): 1 870-1 877.
- [5] KIM C W, CHO J I, CHOI S W, et al. The effect of alloying elements on thermal conductivity and casting characteristic in high pressure die casting of aluminum alloy[J]. Advanced Materials Research, 2012, 813: 175-178.
- [6] LIN G Y, KUN L I, FENG D, et al. Effects of La-Ce addition on microstructure and mechanical properties of Al-18Si-4Cu-0.5Mg alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(8): 1 592-1 600.
- [7] WEN C, GAN J Q, LI C B, et al. Comparative study on relationship between modification of Si phase and thermal conductivity of Al-7Si alloy modified by Sr/RE/B/Sb elements[J]. International Journal of Metalcasting, 2020, 15(1): 1-12.
- [8] KARABAY S, UZMAN I. A study on the possible usage of continuously cast aluminium 99.6% containing high Ti, V, and Cr impurities as feedstock for the manufacturing of electrical conductors[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2005, 20: 231-243.
- [9] CUI X, WU Y, HONG W C, et al. The improvement of boron treatment efficiency and electrical conductivity of AA1070Al achieved by trace Ti assistant[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 735(2): 62-67.
- [10] 李丰庆. 硼对铝中杂质元素的作用及其对电导率的影响[D]. 辽宁大连:大连理工大学, 2003.
- [11] 辛明康, 康福伟, 汪恩浩, 等. 微量稀土元素对 1070 纯铝电阻率的影响[J]. 热加工工艺, 2020, 49(2): 45-49.
- [12] DING W, ZHAO X, CHEN T, et al. Effect of rare earth Y and Al-Ti-B master alloy on the microstructure and mechanical properties of 6063 aluminum alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 830(6): 154 685.
- [13] ARANDA V, FIGUEROA I, GONZALEZ G, et al. Effect of small additions of Cr, Ti, and Mn on the microstructure and hardness of Al-Si-Fe-X alloys[J]. Metals, 2019, 9(2): 136-141.
- [14] GAO T, HU K, WANG L, et al. Morphological evolution and strengthening behavior of α-Al(Fe,Mn)Si in Al-6Si-2Fe-xMn alloys[J]. Results in Physics, 2017(7): 1 051-1 054.

(编辑:栗万仲)