



添加 Mn 和 Mg 对喷射沉积 Al-12Si 合金 微观组织与性能的影响

张 辉¹, 郭彷鹤², 许春停¹, 吴 瑛¹, 王日初^{2,3}, 蔡志勇^{2,3}

(1. 中国电子科技集团第三十八研究所, 合肥 230088;
2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410000;
3. 湖南省电子封装与先进功能材料重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 针对微波组件用 Al-12Si 合金盖板材料中存在粗大针状 Si 相导致强度不足的问题, 采用喷射沉积-热压法制备 Al-12Si 和 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金, 对比分析添加 1%Mn 和 0.6%Mg 对合金微观组织、力学和热物理性能的影响。结果表明: 热处理后, Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金组织中 Si 相呈近球形颗粒均匀分布于 Al 基体, 平均尺寸为 $(4.4 \pm 0.2) \mu\text{m}$, 基体中形成细小的 Mg_2Si 、 β'' 和 Al_6Mn 析出相。相对于 Al-12Si 合金, Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金在保持良好热物理性能的情况下, 显微硬度、抗拉强度和伸长率分别达到 (74.4 ± 1.2) HV、 (231.2 ± 2.1) MPa 和 $4.8\% \pm 0.1\%$, 其中抗拉强度提高 23.4%, 形成细小的析出相是抗拉强度提高的主要原因。

关键词: Al-12Si 合金; 喷射沉积; 热物理性能; 力学性能; 强化机制

文章编号: 1004-0609(2022)-02-0322-10

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 张 辉, 郭彷鹤, 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40070

ZHANG Hui, GUO Fang-he, XU Chun-ting, et al. Effect of Mn and Mg addition on microstructure and properties of spray deposited Al-12Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 31(2): 322–331. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-40070

随着现代电子技术的快速发展, 电子元器件正朝集成化、小型化、轻量化和高效化等方向发展, 器件的散热量更大且工作环境更加复杂, 从而对封装材料的综合性能要求越来越高^[1–3]。高性能电子封装材料除了需要热膨胀系数匹配和热导率高, 还需要具有较高的强度以提高其服役可靠性^[4–5]。微波组件用电子封装材料包括壳体和盖板, 壳体要求具有与陶瓷基板相匹配的热膨胀系数、较高的热导率以及一定的强度; 盖板材料需要具有良好的机加工和激光焊接性能以利于盖板的成型和焊接, 还需要具有较高的强度以防止变形^[6–7]。

微波组件封装盖板材料一般采用 4047 铝合金,

壳体材料一般采用铝硅合金、可伐合金、6061 或 6063 铝合金等, 壳体与盖板的气密性封焊方法主要为激光焊接。4047 铝合金是典型的共晶 Al-Si 合金, 其含 Si 量比 4043 铝合金高, 有助于减少热裂纹和产生更高的填角焊剪切力度, 其低熔点和良好流动性的特点使母材焊接变形程度很小^[8–9]。4047 铝合金主要应用于微波集成电路、通信设备外壳和内衬垫, 对电子整机和系统性能的可靠性具有重要作用。

铸造共晶 Al-Si 合金中, 粗大的针状共晶 Si 相和 Al_6Mn 、 Mg_2Si 等第二相不仅降低合金力学性能, 而且影响其变形加工、导热和激光焊接性能^[10–11]。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804349)

收稿日期: 2020-12-07; **修订日期:** 2021-04-15

通信作者: 蔡志勇, 副教授, 博士; 电话: 0731-88836638; E-mail: zycaimse@163.com

虽然变质处理^[12-13]或添加稀土元素^[14-15]可以有效控制共晶 Si 相的尺寸和形貌, 但是大量第二相的形成导致合金热导率下降。因此, 快速凝固技术成为制备高性能 Al-Si 合金的有效手段之一^[16-17]。喷射沉积是一项重要的快速凝固技术, 能够有效抑制 Si 相的长大, 成为制备高性能 Al-Si 合金电子封装材料的重要方法之一^[18]。国内外对 Al-Si 合金进行了大量研究, 但工作集中于耐磨 Al-Si 合金, 并主要关注合金的力学性能和耐磨性能^[19-20]。SHI 等^[21]在 Al-20%Si-0.3%Nb 合金中发现 AlSi_xNd_y 金属间化合物, 其耐磨性能得到显著提升, 这归因于初生 Si 相和共晶 Si 相尺寸、形貌和分布的改善, 但该作者没有分析该化合物的结构及其作用。PANDEE 等^[22]指出, 添加 Sc 也能够变质亚共晶铝硅合金, 并且析出的 AlSi_2Sc_2 相有利于改善屈服强度; 但是当 Sc 含量达到 0.65% 时, 析出相尺寸增大, 导致拉伸强度下降。RAGHUKIRAN 等^[14, 23]采用喷射沉积法制备 Al-20%Si-0.8%Sc 合金, 结果表明, 添加 Sc 进一步细化快速凝固合金的 Si 相, 并形成纳米尺寸的 AlSi_2Sc_2 (V 相), 从而明显提高轧制合金的拉伸强度和耐磨性能, 该性能改善是由于细小 Si 颗粒和纳米级 AlSi_2Sc_2 相的协同作用。然而, 现有的研究主要针对 Si 含量小于 20% 的结构合金, 电子封装铝硅合金的微合金化研究还十分匮乏, 对合金成分与组织性能的关系缺乏系统研究, 尤其是热物理性能。

本文以电子封装盖板用 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金为主要研究对象, 采用喷射沉积与热压相结合的制备路线解决 Si 相尺寸和形貌问题, 并以 Al-12Si 为对比合金, 重点分析添加 1%Mn 和 0.6%Mg 对合金微观组织、力学和热物理性能的影响, 旨在获得具有良好综合性能的电子封装盖板材料。

1 实验

采用 99.95% 纯 Al、99.7% 纯 Mg 及 Al-30Si 和

Al-10Mn 中间合金(本文除特殊说明之外, 均为质量分数)进行配料。采用中频感应电炉熔炼合金, 熔炼温度保持在 760~800 °C, 在纯 Al 熔化后分别添加 Al-30Si 和 Al-10Mn 中间合金, 最后采用石墨钟罩将 Mg 块压入熔体底部, 经过搅拌、精炼和除气后将熔炼温度降至约 740 °C 保温 10 min。快速凝固制坯在中南大学 PSJ500 喷射沉积机上进行, 雾化气体压力为 0.8~1.2 MPa, 沉积高度约为 350 mm, 升降速度为 12.8 mm/min, 喷嘴直径为 3.5 mm。合金熔体浇注温度为 720 °C 左右, 浇注前将沉积盘预热到 300 °C。为了防止氧化, 喷射沉积过程在 N₂ 气氛保护下进行, 得到 Al-12Si-1Mn-0.6M 合金锭坯。采用相同的方法和工艺参数制备 Al-12Si 合金作为对比样品。利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES) 分析实验合金的化学成分, 结果列于表 1。

喷射沉积 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金锭坯切割后, 分别采用热压进行致密化处理, 热压温度设定为 565 °C, 保温时间为 1 h, 热压压力为 40 MPa。为热压后能够顺利脱模, 预先在模具表面均匀涂抹一层 BN 浆料并烘干。热压完成后, 维持压力不变至模具温度下降到 300 °C 后开始卸压, 试样随炉冷却至室温。喷射沉积-热压 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金在电阻炉中进行固溶处理(460 °C, 6 h) 和时效处理(140 °C, 12 h)。

采用阿基米德排水法分别测量喷射沉积-热压 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的密度。室温拉伸性能在 Instron MTS850 电子万能材料试验机上进行, 加载速率为 0.2 mm/min。根据 GBT 228.1—2010 的要求, 拉伸试验采用薄板试样, 试样厚度为 2.5 mm, 宽度为 6 mm, 平行端距离为 56 mm。合金基体维氏硬度测试的载荷为 0.98 kN, 加载时间为 30 s。力学性能数据为三次平行试样测试结果的平均值。采用德国 NETZSCH DIL 402C 热膨胀仪, 在 50~400 °C 下测试合金的热膨胀系数, 升温速度为 10 °C/min, 间隔为 50 °C, 样品尺寸为 5 mm ×

表 1 喷射沉积 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of spray deposited Al-12Si-1Mn-0.6Mg and Al-12Si alloys

Alloy	Mass fraction/%					
	Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Al
Al-12Si-1Mn-0.6Mg	11.82	0.03	0.61	0.006	0.02	Bal.
Al-12Si	11.79	0.02	0.03	0.006	0.02	Bal.

5 mm×25 mm, 测试在氩气保护下进行。使用激光闪光法和量热技术(NETZSCH LFA427/3/G)分别测量样品($d=10$ mm×3 mm)的室温热扩散系数和比热容, 热导率根据 $\lambda = \alpha \rho c_p$ 计算, 其中 λ 、 α 、 ρ 和 c_p 分别为热导率(W/(m·K))、热扩散系数(m²/s)、密度(g/cm³)和比热容(J/(kg·K))。

采用 Quanta-200 环境扫描电镜(Scanning electron microscope, SEM)观察 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的微观组织和断口形貌, 通过 SEM 能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)对微区成分进行分析。试样观察前需经过机械研磨和抛光, 采用 Keller 试剂(1% HF+1.5% HCl+2.5% HNO₃+95% H₂O, 体积分数)腐蚀 20 s。采用 JXA-8230 电子探针显微分析仪(Electron probe microanalyzer, EPMA)分析合金的物相结构和分布。利用 D/Max 2005 多晶 X 射线衍射仪进行物相鉴定, 采用 Cu 靶, 电压为 40 KV, 电流为 60 mA, 扫描范围为 20°~90°, 扫描速度为 4 (°)/min。采用 Tencnai G² 20 透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)进一步观察 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中第二相的形貌、分布和组成。TEM 试样制备

时, 先用线切割切成厚度为 1 mm 的薄片, 机械减薄至 60 μm 左右, 冲成直径 3 mm 的圆片, 经凹坑后用离子减薄至出孔得到 TEM 试样。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

热处理后喷射沉积-热压 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 的 SEM 组织如图 1(a)和(b)所示。从图 1(a)可以看出, Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中 Si 相呈现近球形颗粒状均匀分布在 Al 基体中。从高倍图像(见图 1(b))可以发现, Si 相之间没有明显的相互连接和聚集, Si 相以独立的颗粒存在。另外, Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中未观察到共晶 Si 相, 其在铸造合金中往往以粗大的针状存在。这种特殊组织的出现是由于喷射沉积过程的残余热量以及热压过程的热量导致共晶 Si 相发生长大和球化。ULLAH 等^[24]的研究表明, 扩散和界面动力控制球形、大颗粒晶体的形成, 即球化和粗化同时进行。快速凝固 Al-Si 合金加热保温过程中, Si 相的长大机制接近由界面扩散控制^[25]。喷射沉积-热压 Al-12Si 合金的微观组织如图 1(c)所

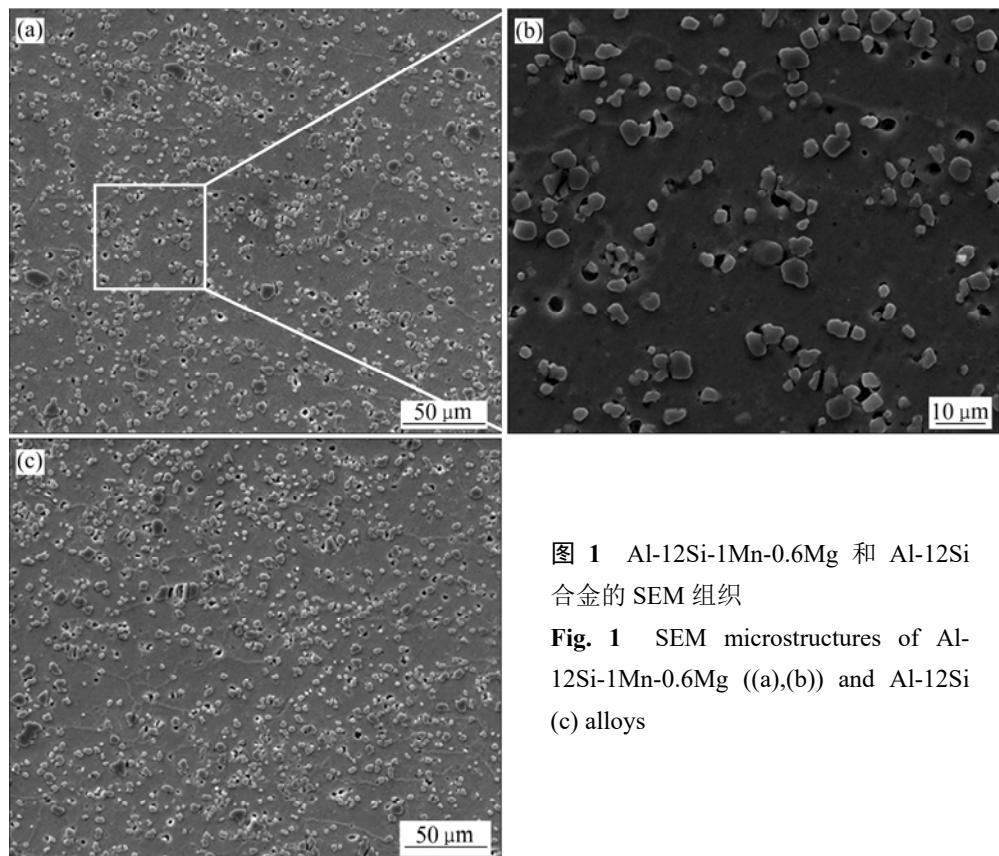


图 1 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的 SEM 组织

Fig. 1 SEM microstructures of Al-12Si-1Mn-0.6Mg ((a),(b)) and Al-12Si (c) alloys

示。对比发现, 复合添加 1%Mn 和 0.6%Mg 未对 Si 相形貌和分布产生显著影响。通过图像分析软件 ImageJ 对 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的 6 张相同倍数 SEM 图像中的 Si 相尺寸进行测量, 结果显示, Si 相的平均尺寸分别为 $(4.5 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 和 $(4.4 \pm 0.2) \mu\text{m}$ 。

采用 SEM-EDS 对 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中的第二相成分进行检测, 结果如图 2 所示。从图 2(a) 和(b)可以看出, Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金基体中分布着浅灰色的圆状颗粒和细小的亮白色颗粒。这两种颗粒的组成如图 2(c) 和(d) 所示。从图 2(c) 可以看出, Mg 和 Si 的峰值与 Al 的峰值同时存在, Mg 与 Si 的摩尔比接近 2:1, 结合 XRD 结果(见图 3)可以确定该浅灰色颗粒为 Mg_2Si 第二相。从图 2(d) 可以看出, 同时存在 Mn 和 Al 元素峰, 结合 Al 与 Mn 的摩尔比接近 6:1, 可以确定该亮白色颗粒为 Al_6Mn 第二相。XRD 结果中没有发现 Al_6Mn 相, 这应该是由于该相含量未达到 1%。在铝合金中, Mg_2Si 相和 Al_6Mn 相都是常见的强化相, 但是铸造合金中这两种第二相往往尺寸较大且以针状或不规则状

存在, 对合金的强化作用比较有限。

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金的 TEM 明场像组织 ($B=[001]_{\text{Al}}$) 如图 4 所示。从图 4(a) 可以看出, 合金组织中分布着针状沉淀物和细小斑点, 该区域的 SAED 分析结果列于表 2。从图 3 可以看出, 该区域中 Mg 与 Si 的摩尔比接近 5:6。已有研究表明, 该相为非稳态 β'' 析出相, 化学组成为 Mg_5Si_6 , 黑点斑点为沿 $[001]_{\text{Al}}$ 方向上的针状 β'' 相的末端^[26-27]。JIANG 等^[28]研究发现, 在 Al-Mg-Si 合金中, 过量 Si(Si/Mg 质量比大于 0.58) 会促进 β'' 析出相的形成。本实验合金中 Si/Mg 质量比远高于 0.58, 因此合金组织中存在 β'' 相。非稳定的 β'' 相含量较少, 在 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金制备过程中发生粗化并转变为稳定的 Mg_2Si 相。

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金组织中还发现大量的块状颗粒分布于基体中, 通过 TEM-SAED 对颗粒进行分析, 结果同样列于表 2。可以看出, Mn 衍射峰与 Al 衍射峰共同存在, 结合表 2 中 Al 与 Mn 的摩尔比接近 6:1, 可以确定块状相为 Al_6Mn 析出相。 Mg_2Si 、 β'' 和 Al_6Mn 析出相通过 Orowan 机制阻碍位

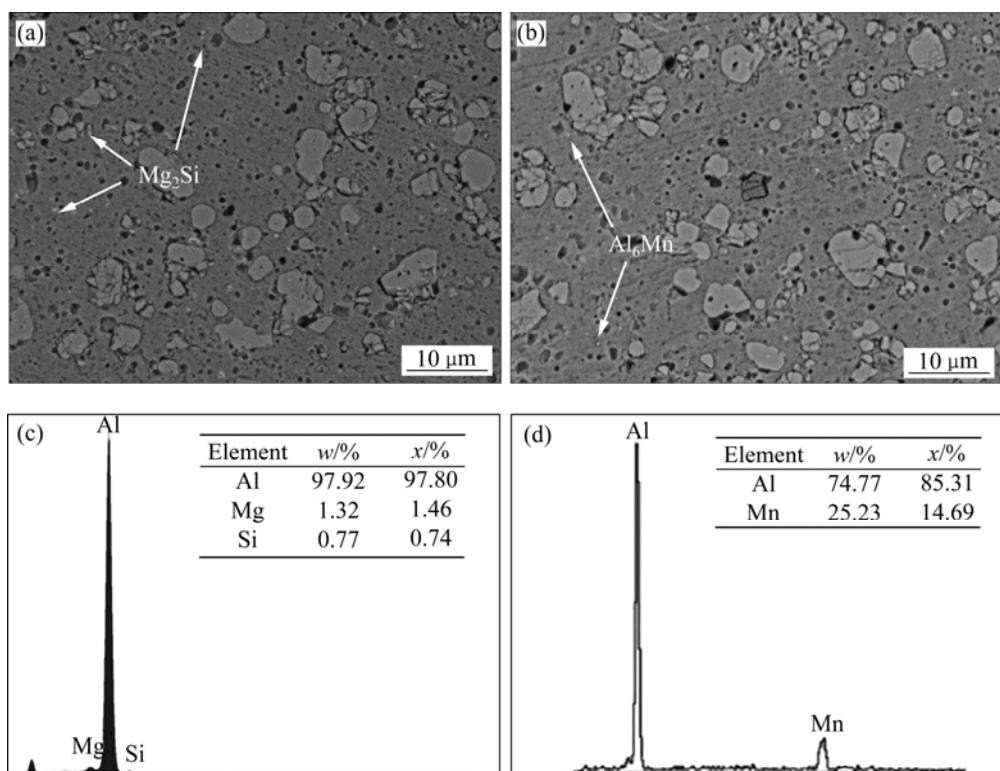


图 2 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的 SEM-EDS 结果

Fig. 2 SEM-EDS results of Al-12Si-1Mn-0.6Mg ((a), (c)) and Al-12Si ((b), (d)) alloys

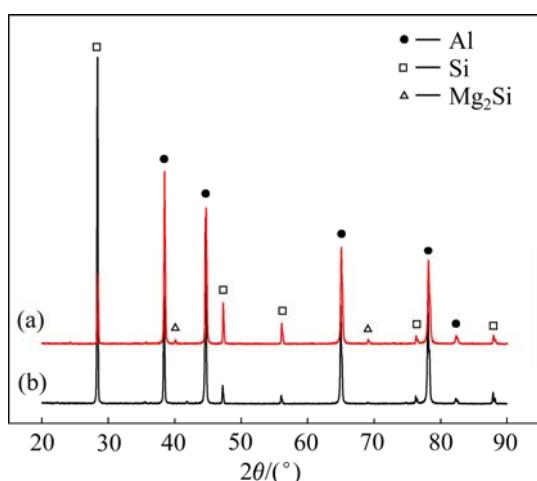


图3 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Al-12Si-1Mn-0.6Mg (a) and Al-12Si (b) alloys

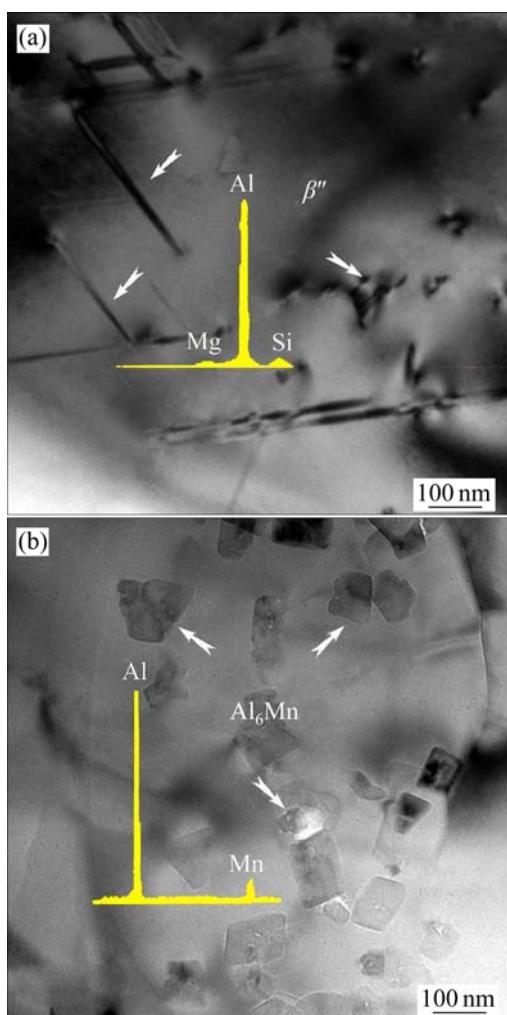


图4 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金析出相的 TEM 组织

Fig. 4 TEM microstructures of precipitates in Al-12Si-1Mn-0.6Mg alloy: (a) β'' phase; (b) Al_6Mn phase

表2 图3(a)和(b)中第二相的 TEM-SAED 结果

Table 2 TEM-SAED results of secondary phases in Figs. 3(a) and (b)

Phase	Mole fraction/%			
	Al	Si	Mg	Mn
Mg_5Si_6	96.71	1.81	1.48	—
Al_6Mn	86.03	—	—	13.97

错的移动, 从而起到强化合金的作用。

2.2 热物理性能

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金的实测密度为 $(2.675 \pm 0.005) \text{ g/cm}^3$, 相对密度达到 $99.2\% \pm 0.2\%$, 而 Al-12Si 合金的相对密度也达到 $98.7\% \pm 0.4\%$, 说明热压可以实现喷射沉积锭坯的致密化, 并且添加 1%Mn 和 0.6%Mg 对 Al-12Si 合金的致密化过程无明显影响。

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的热膨胀系数曲线如图 5 所示, 数值列于表 3。从图 5 可以看出, 两种合金的热膨胀系数均随着测试温度升高而逐渐上升, 并且基本呈现线性关系。相对于 Al-12Si 合金, Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金的热膨胀系数略大, 尤其在低温条件下, 100°C 时两种合金的热膨胀系数差值达到 $0.68 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。随着温度升高, 两种合金的热膨胀系数差值均逐渐减小。影响 Al-Si 合金热膨胀系数的主要因素包括 Si 含量、Si 相尺寸和分布及合金致密度等^[29-30]。Mg 和 Mn 在室温下的

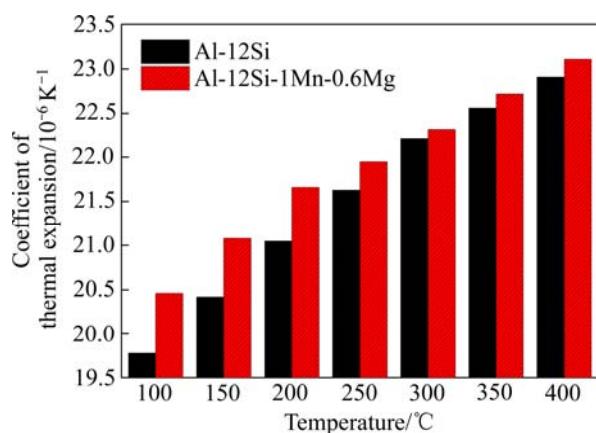


图5 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的热膨胀系数随温度的变化

Fig. 5 Coefficient of thermal expansion curves as a function of temperature of Al-12Si-1Mn-0.6Mg and Al-12Si alloys

表 3 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的热导率和热膨胀系数

Table 3 Thermal conductivity and coefficient of thermal expansion of Al-12Si-1Mn-0.6Mg and Al-12Si alloys

Alloy	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Coefficient of thermal expansion/10 ⁻⁶ K ⁻¹			
		100 °C	200 °C	300 °C	400 °C
Al-12Si-1Mn-0.6Mg	170.2	20.7	21.8	22.4	23.2
Al-12Si	185.1	19.8	21.1	22.2	22.9

热膨胀系数分别为 $26.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 和 $23.0 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。在 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中 Mg 和 Mn 的体积分数比为 72%:28%，根据复合材料混合法则可知^[31]，合金中 Mg/Mn 混合物的平均热膨胀系数为 $25.16 \times 10^{-6} / \text{K}$ ，略高于纯 Al($23.6 \times 10^{-6} / \text{K}$)。因此，Al-12Si-0.6Mg-1Mn 合金的热膨胀系数略高于 Al-12Si 合金，但增大幅度较小。高温下，金属间化合物 Mg₂Si、Mg₅Si₆ 和 Al₆Mn 具有更加紧密的晶体结构，其热膨胀系数受温度的影响相对较小，故高温下热膨胀系数曲线变得相对平缓，400 °C 时热膨胀系数差值仅为 $0.2 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的室温热导率也列于表 3。从表 3 中可以看出，添加 1%Mn 和 0.6%Mg 导致 Al-12Si 合金的室温热导率从 185.1 W/(m·K) 降低到 170.2 W/(m·K)，降幅为 8.0%。相对于 Al-12Si 合金，Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金热导率下降的一个主要原因是 Mg₂Si、 β'' 和 Al₆Mn 析出相的热导率远低于 Al 基体和 Si 相的热导率。在 Al-Si 合金中，由于 Al 的热导率远高于 Si，热传导取决于 Al 基体中的自由电子^[32]。Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中析出相以细小的颗粒存在铝基体中，形成大量不利于自由电子运动的两相界面；合金中 Si 相尺寸未显著变化，单位体积中 Al/Si 两相界面的面积未发生显著变化，不存在因 Si 相长大导致热导率降低的因素。因此，相对于 Al-12Si 合金，细小的 Mg₂Si、 β'' 和 Al₆Mn 析出相的形成是导致 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金热导率下降的主要原因。

2.3 力学性能及断口形貌

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的典型室温拉伸曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出，相对于 Al-12Si 合金，Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金在拉伸变形过程中具有更高的变形抗力，但断裂伸长率略小，并且拉伸终了阶段未出现颈缩现象而直接断裂。

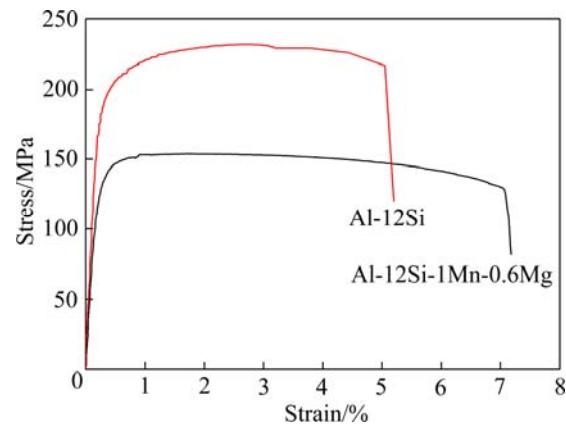


图 6 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的室温拉伸曲线

Fig. 6 Room temperature tensile curves of Al-12Si-1Mn-0.6Mg and Al-12Si alloys

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的显微硬度、抗拉强度和伸长率分别列于表 4。从表 4 可以看出，相对于 Al-12Si 合金，Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金的显微硬度达到 63.8HV，提高了 16.0%；抗拉强度达到 190.1 MPa，增幅达 23.4%；而伸长率降低为 5.6%，下降 17.6%。对比两个实验合金的力学性能可知，添加 1%Mn 和 0.6%Mg 对 Al-12Si 合金起到良好的强化作用。Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中 Mg₂Si、 β'' 和 Al₆Mn 析出相以细小的颗粒状存在与基体中，这些硬质颗粒通过钉扎作用阻碍位错的运动，这是改善合金强度的主要因素。但是 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中 Mg₂Si、 β'' 和 Al₆Mn 析出相的存在不利于合金塑性，尤其是尺寸较大的 Mg₂Si 相。因此，相对于 Al-12Si 合金，Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金的强化效果来源于添加 Mn 和 Mg 元素引入的析出强化。

Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的室温拉伸断口形貌如图 7 所示。从图 7(a)可以看出，Al-12Si-0.6Mg-1Mn 合金断口中存在大量小而浅的韧窝，且有少量的平面状断口(见图 7(b))，说明该合金的断

表4 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的显微硬度、抗拉强度和伸长率

Table 4 Microhardness, tensile strength and elongation of Al-12Si-1Mn-0.6Mg and Al-12Si alloys

Alloy	Microhardness, HV	Tensile strength/MPa	Elongation/%
Al-12Si-0.6Mg-1Mn	74.4±1.2	231.2±2.1	4.8±0.1
Al-12Si	55.0±0.6	154.1±1.2	6.8±0.2

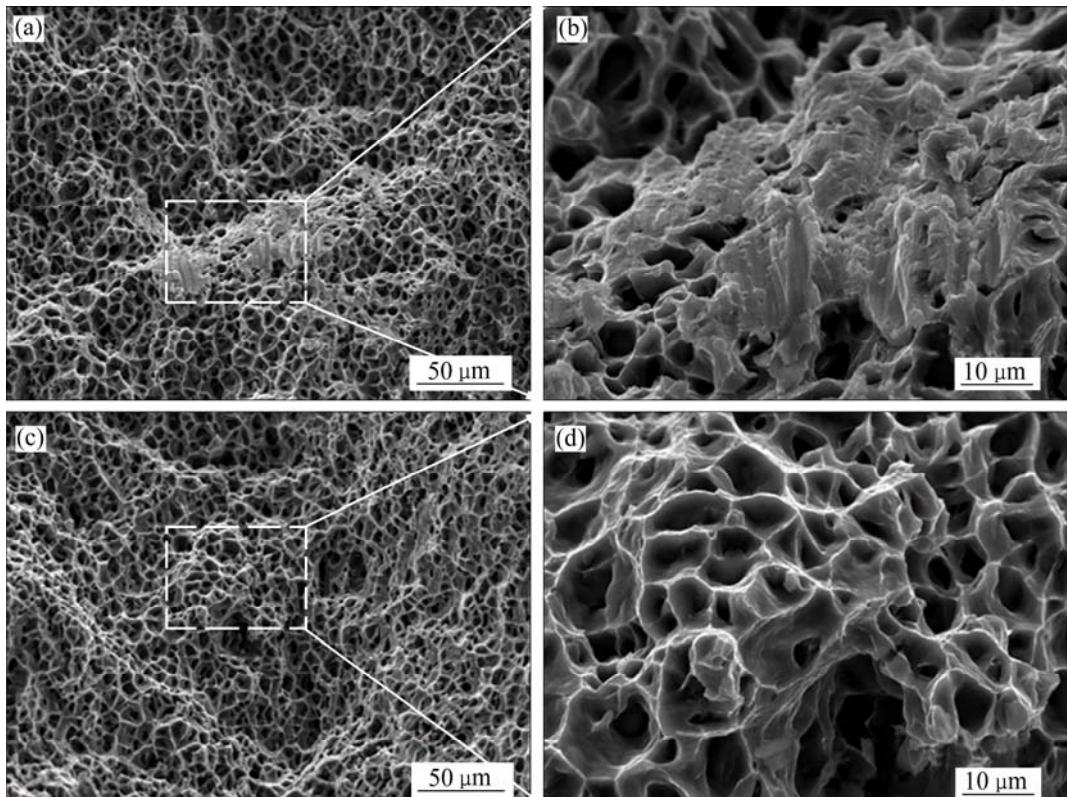


图7 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的拉伸断口形貌

Fig. 7 Tensile fracture morphologies of Al-12Si-1Mn-0.6Mg((a), (b)) and Al-12Si((c), (d)) alloys

裂是一种以韧性断裂为主、脆性断裂为辅的综合断裂方式。相对而言, Al-12Si 合金断口中韧窝的尺寸和深度没有明显差异, 然而很难观察到平面状断口。因此, 添加 1%Mn 和 0.6%Mg 降低了 Al-12Si 合金的塑性, 但是没有显著改变合金的断裂方式, 这与之前进行的拉伸实验结果一致。

3 结论

1) 固溶时效热处理后, 喷射沉积-热压 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金中近球状 Si 相在基体中均匀分布, Si 相平均尺寸为 $(4.4\pm0.2)\text{ }\mu\text{m}$, 未观察到树枝晶状或针状的共晶 Si 相。相对于喷射沉积-热压 Al-12Si 合金, Si 相尺寸、形貌和分布未发生显著

变化, 但是 Al 基体中形成 Mg_2Si 、 β'' 和 Al_6Mn 析出相。

2) Al-12Si-1Mn-0.6Mg 和 Al-12Si 合金的热膨胀系数均随着温度升高而逐渐上升, Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金的热膨胀系数略高于 Al-12Si 合金, 但这种差异随着温度升高而减弱; 复合添加 1%Mn 和 0.6%Mg 导致 Al-12Si 合金的室温热导率从 185.1 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低到 170.2 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 降幅为 8.0%。

3) Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金的显微硬度、抗拉强度和伸长率分别为 $(74.4\pm1.2)\text{HV}$ 、 (231.2 ± 2.1) MPa 和 $4.8\%\pm0.1\%$ 。抗拉强度相对于 Al-12Si 合金 (154.1 MPa) 提高 23.4%, 该强化效果主要来源于 Mg_2Si 、 β'' 和 Al_6Mn 相的析出强化作用。喷射沉积-热压-热处理 Al-12Si-1Mn-0.6Mg 合金具有良好的

综合性能, 在电子封装盖板领域具有良好的应用前景。

REFERENCES

- [1] HARPER C A, SAMPSON R N. Electronic materials and processes handbook[M]. New York: McGraw-Hill, 2003.
- [2] JACOBSON D M, SANGHA P S. A novel lightweight microwave packaging technology[J]. IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology Part A, 1998, 21(3): 515–520.
- [3] CHO J, GOODSON K E. Thermal transport: Cool electronics[J]. Nature Materials, 2015, 14(2): 136–137.
- [4] 曾 娟, 彭超群, 王日初, 等. 电子封装用金属基复合材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(12): 3255–3270.
ZENG Jing, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Research and development of metal matrix composites for electronic packaging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(12): 3255–3270.
- [5] 王 磊, 李金山, 胡 锐, 等. 高含量 Si-Al 电子封装复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(s2): 222–224.
WANG Lei, LI JIN-Shan, HU Rui, et al. Recent development of Si_p/Al metal-matrix composites for electronic packging[J]. Materials Review, 2004, 18(s2): 222–224.
- [6] 王 松, 史 戈, 成立峰, 等. 微波组件用硅铝合金的激光封焊工艺研究[J]. 电子机械工程, 2018, 34(2): 33–35, 39.
WANG Song, SHI Ge, CHENG Li-feng, et al. Study on laser welding technology of Si-Al alloy for microwave module[J]. Electro-Mechanical Engineering, 2018, 34(2): 33–35, 39.
- [7] 陈 杰, 文玉兰. 镍镀层对微波组件用铝合金壳体激光焊接的影响[J]. 电子元件与材料, 2017, 36(11): 68–72.
CHEN Jie, WEN Yu-lan. Effect of nickel-plating on laser welding of aluminum packages for microwave module[J]. Electronic Components and Materials, 2017, 36(11): 68–72.
- [8] 朱艳丽, 徐晓龙, 胡学峰, 等. SA1 4047 铝硅合金焊丝拉拔退火工艺[J]. 金属热处理, 2016, 41(8): 108–111.
ZHU Yan-li, XU Xiao-long, HU Xue-feng, et al. Annealing process of SA1 4047 Al-Si alloy solder wire during drawing[J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41(8): 108–111.
- [9] DINDA G P, DASGUPTA A K, BHATTACHARYA S, et al. Microstructural characterization of laser-deposited Al 4047 alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, 44(5): 2233–2242.
- [10] ZHONG G, WU S S, AN P, et al. Microstructure and properties of high silicon aluminum alloy with 2%Fe prepared by rheo-casting[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(9): 1603–1607.
- [11] MUELLER M G, FORNABAIO M, ŽAGAR G, et al. Microscopic strength of silicon particles in an aluminium-silicon alloy[J]. Acta Materialia, 2016, 105: 165–175.
- [12] TIMPEL M, WANDERKA N, SCHLESIGER R, et al. The role of strontium in modifying aluminium-silicon alloys[J]. Acta Materialia, 2012, 60(9): 3920–3928.
- [13] TEBIB M, SAMUEL A M, AJERSCH F, et al. Effect of P and Sr additions on the microstructure of hypereutectic Al-15Si-14Mg-4Cu alloy[J]. Materials Characterization, 2014, 89: 112–123.
- [14] RAGHUKIRAN N, KUMAR R. The role of the bimodal distribution of ultra-fine silicon phase and nano-scale V-phase (AlSi₂Sc₂) on spark plasma sintered hypereutectic Al-Si-Sc alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 657: 123–135.
- [15] 刁 龙, 坚增运, 朱 满, 等. 富铈混合稀土对 Al-80%Si 合金凝固行为和组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(7): 1808–1814.
DIAO Long, JIAN Zeng-yun, ZHU Man, et al. Effects of cerium-rich mischmetal on solidification behavior and microstructure of Al-80%Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(7): 1808–1814.
- [16] JIA Y D, CAO F Y, SCUDINO S, et al. Microstructure and thermal expansion behavior of spray-deposited Al-50Si[J]. Materials & Design, 2014, 57: 585–591.
- [17] MAUDUIT D, DUSSERRE G, CUTARD T. Probabilistic rupture analysis of a brittle spray deposited Si-Al alloy under thermal gradient: Characterization and thermoelastic sizing guidelines[J]. Materials & Design, 2016, 95: 414–421.
- [18] 李 昊, 尹建成, 王宇锋, 等. 喷射沉积连续挤压 Al-20Si 合金的微观组织及磨损性能[J]. 材料科学与工程学报, 2016, 34(2): 296–300.
LI Hao, YIN Jian-cheng, WANG Yu-feng, et al. Microstructure and wear performance of Al-20Si alloy prepared by spray deposition and conform[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2016, 34(2): 296–300.
- [19] KUMAR S, SINGH R, SINGH D. The influence of cold

- forging process on the microstructure, porosity and wear behavior of spray formed Al-Si alloys[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2018, 5(2): 3486–3496.
- [20] SARASWAT E, MAHARANA H S, NARAYANA MURTY S V S, et al. Fabrication of Al-Si controlled expansion alloys by unique combination of pressureless sintering and hot forging[J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31(7): 2820–2832.
- [21] SHI W X, GAO B, TU G F, et al. Effect of Nd on microstructure and wear resistance of hypereutectic Al-20%Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 508(2): 480–485.
- [22] PANDEE P, GORULAY C M, BELYAKOV S A, et al. AlSi_2Sc_2 intermetallic formation in Al-7Si-0.3Mg- x Sc alloys and their effects on as-cast properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731: 1159–1170.
- [23] RAGHUKIRAN N, KUMAR R. Effect of scandium addition on the microstructure, mechanical and wear properties of the spray formed hypereutectic aluminum-silicon alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 641: 138–147.
- [24] ULLAH M W, CARLBERG T. Silicon crystal morphologies during solidification refining from Al-Si melts[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 318(1): 212–218.
- [25] 蔡志勇, 王日初, 张 纯, 等. 快速凝固过共晶 Al-Si 合金的显微组织及其热稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(3): 618–625.
CAI Zhi-yong, WANG Ri-chu, ZHANG Chun, et al. Microstructure and thermal stability of rapidly solidified hypereutectic Al-Si alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(3): 618–625.
- [26] VISSERS R, VAN HUIS M A, JANSEN J, et al. The crystal structure of the β' phase in Al-Mg-Si alloys[J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(11): 3815–3823.
- [27] SON S K, MATSUMURA S, FUKUI K, et al. The compositions of metastable phase precipitates observed at peak hardness condition in an Al-Mg-Si alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(2): 241–245.
- [28] JIANG S, WANG R. Grain size-dependent Mg/Si ratio effect on the microstructure and mechanical/electrical properties of Al-Mg-Si-Sc alloys[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(7): 1354–1363.
- [29] JIA Y D, MA P, PRASHANTH K G, et al. Microstructure and thermal expansion behavior of Al-50Si synthesized by selective laser melting[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699: 548–553.
- [30] 解立川, 彭超群, 王日初, 等. 高硅铝合金电子封装材料研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2578–2587.
XIE Li-chuan, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, et al. Research progress of high aluminum-silicon alloys in electronic packaging[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(9): 2578–2587.
- [31] CHAWLA N, CHAWLA K. *Metal matrix composites*[M]. 2nd ed. New York: Springer, 2013.
- [32] ZHANG W, DING D, GAO P. High volume fraction Si particle-reinforced aluminium matrix composites fabricated by a filtration squeeze casting route[J]. *Materials & Design*, 2016, 90: 834–838.

Effect of Mn and Mg addition on microstructure and properties of spray deposited Al-12Si alloy

ZHANG Hui¹, GUO Fang-he², XU Chun-ting¹, WU Ying¹, WANG Ri-chu^{2,3}, CAI Zhi-yong^{2,3}

(1. China Electronics Technology Group Corporation No.38 Research Institute, Heifei 230088, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 41000, China;
3. Key Laboratory of Electronic Packaging and Advanced Functional Materials, Hunan Province,
Changsha 410083, China)

Abstract: To solve the problem of thick needle-like Si phase and insufficient strength of Al-12Si alloy for shell material, Al-12Si and Al-12Si-1Mn-0.6Mg alloys were prepared by spray deposition and hot pressing, and the effects of addition of 1% Mn and 0.6% Mg(mass fraction) on microstructure, mechanical and thermo-physical properties of Al-12Si-1Mn-0.6Mg alloy were investigated and compared. The results show that Si phase exhibits spherical shape with an average size of (4.4 ± 0.2) μm , which distributes homogeneously in the Al matrix in the spray deposited Al-12Si-1Mn-0.6Mg alloy. At the same time, the fine Mg_2Si , β'' and Al_6Mn precipitates form in the matrix after heat treatment. Compared with Al-12Si alloy, Al-12Si-1Mn-0.6Mg alloy maintains good thermo-physical properties, and its microhardness, tensile strength, and elongation reach are $(74.4\pm1.2)\text{HV}$, (231.2 ± 2.1) MPa and $4.8\%\pm0.1\%$, respectively, the tensile strength increases by 23.4%. The enhanced strength is mainly attributed to the precipitation strengthening.

Key words: Al-12Si alloy; spray deposition; thermo-physical property; mechanical property; strengthening mechanism

Foundation item: Project(51804349) supported by the National Nature Science Foundation of China

Received date: 2020-12-07; **Accepted date:** 2021-04-15

Corresponding author: CAI Zhi-yong; Tel: +86-731-88836638; E-mail: zycaimse@163.com

(编辑 何学锋)