



微量 Sr+Ce 复合变质对 AlSi10MnMg 合金 显微组织、导热性能及力学性能的影响

刘文憬¹, 李元东^{1,2}, 宋赵熙¹, 罗晓梅¹, 杨昊坤¹, 毕广利^{1,2}

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 以 AlSi10MnMg 铝硅合金为基础, 研究微量 Sr+Ce 复合变质对 AlSi10MnMg 合金显微组织、导热性能及力学性能的影响。结果表明: 在金属型铸造条件下, Sr、Ce 的添加有效改善了 AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 形貌, 降低了 Si 相尺寸, 提高了 Si 相圆整度, 进而提升了合金导热率及力学性能。添加 0.05%Sr+0.02%Ce (质量分数)时合金变质效果最优, 与未变质的 AlSi10MnMg 合金相比, 其导热率提升了 14.86%, 达到 181.68 W/(m·K); 抗拉强度提升了 42.4%, 达到 228.94 MPa; 伸长率提升了 101.5%, 达到 14.62%, 实现了导热性能与力学性能的良好结合。而当稀土元素 Ce 添加量超过 0.04%(质量分数)后, 合金的导热率及力学性能呈降低趋势。针对复合变质后合金中可能出现的金属间化合物进行建模、优化, 并采用第一性原理和 Cahill 模型对其导热率进行计算, 研究发现 Sr+Ce 复合变质后, 合金中出现的 Sr-RE 金属间化合物会降低 AlSi10MnMg 合金的导热性及力学性能。

关键词: AlSi10MnMg 铝合金; Sr+Ce 复合变质; 导热率; 力学性能; 第一性原理

文章编号: 1004-0609(2022)-02-0332-11

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 刘文憬, 李元东, 宋赵熙, 等. 微量 Sr+Ce 复合变质对 AlSi10MnMg 合金显微组织、导热性能及力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(2): 332-342. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40130

LIU Wen-jing, LI Yuan-dong, SONG Zhao-xi, et al. Effect of trace Sr+Ce compound modification on microstructure, thermal conductivity and mechanical properties of AlSi10MnMg alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(2): 332-342. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-40130

随着 5G 技术的普及, 电子设备、通讯等行业都在向微型化、轻量化、高性能化的方向发展, 并且随着电子设备运行周期的日益增长, 导致设备发热量持续增高, 因而散热材料的性能必须有所提高^[1]。铝合金凭借其优异的导热性能和加工性能被广泛应用于汽车零部件、通讯基站外壳、计算机散热零件、人造卫星等领域^[2-3]。AlSi10MnMg 铝合金属于 Al-Si 系合金, 具有较好的流动性, 合金中 Fe 含量较低, 使板片状 AlFeSi 相得以消除, 同时, AlSi10MnMg 合金中的 Mn 元素可有效防止合金在浇铸过程中的黏模现象^[4]。对于大部分 Al-Si 系合

金而言, 其力学性能与铸造性能较好, 但导热性能普遍较差, 如 ZL101、ADC12 等 Al-Si 系合金的导热率一般不超过 130 W/(m·K), 难以达到高精密散热零部件的要求^[5]。因此, 研制开发一种高性能、高热导率的新型 Al-Si 合金具有重要意义。

AlSi10MnMg 属于亚共晶 Al-Si 系合金, 合金中共晶 Si 相普遍以粗大的针刺状杂乱分布, 这些端部锋锐的共晶 Si 相很容易在受到载荷的情况下产生应力集中, 从而成为合金裂纹源, 严重影响合金性能^[6]。采用变质处理可以有效改善合金中共晶 Si 相的尺寸、形貌及分布, 使其以细小且圆整的形态

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2018YFB2001800)

收稿日期: 2020-12-01; **修订日期:** 2021-07-22

通信作者: 李元东, 教授, 博士; 电话: 0931-2976688; E-mail: liyd_lut@163.com

均匀分布在 $\alpha(\text{Al})$ 基体。毛文龙等^[7]利用 Sr 对 Al-Si-Mg 合金进行变质处理, 研究发现 Sr 元素的加入可以明显细化共晶 Si 的形貌, 有效提高了合金的导热性能及力学性能。王慧等^[8]研究了固溶温度对 Al-Si-Mg 合金热导率的影响, 研究发现固溶处理前合金的热导率为 153.1 W/(m·K), 在 540 °C 固溶处理后, 合金中共晶 Si 颗粒发生球化现象, 尺寸明显减小, 合金导热性能达到最优, 相比铸态合金导热率提高了 24.6%。彭巍等^[9]研究发现, 通过稀土 Ce 和 Sr 复合变质后的 ZL101A 合金晶粒显著细化, 同时力学性能得到明显提升。虽然 Sr、Ce 等元素在铝合金中能够细化晶粒, 提升合金力学性能, 但是迄今为止, 有关 Sr+Ce 复合变质对 AlSi10MnMg 合金导热及力学性能的研究报道较少。因此, 本文作者在 AlSi10MnMg 铝合金的成分设计范围内, 研究 Sr+Ce 复合变质对合金组织、导热及力学性能的影响, 力图实现导热性能与力学性能的良好配合, 为扩大 AlSi10MnMg 合金在导热领域的应用奠定基础。

1 实验

1.1 实验材料

实验所需材料为纯铝(99.7%, 质量分数)、Al-20%Si、Al-15%Mn、纯 Mg(99.9%, 质量分数)和其他微量元素, 采用 Al-10Sr、Al-10Ce 中间合金对 AlSi10MnMg 合金进行变质处理, 采用 ICP-AES 检测实验合金化学成分, 其结果如表 1 所列。

1.2 合金熔炼

首先将工业纯 Al(99.7%)、Al-20%Si 及

Al-15%Mn 放入石墨坩埚在电阻炉内进行加热熔炼, 待铝液温度达到 710 °C 时用钟罩添加配比好的纯 Mg 并用石墨棒搅拌均匀, 静置 10 min 添加 C_2Cl_6 进行精炼、扒渣, 当铝液温度达到 720 °C 时加入 Al-10%Sr 和 Al-10%Ce(质量分数)中间合金进行变质处理并静置 30 min, 然后在铝液 700 °C 时浇入预热 250 °C 的金属型模具, 铸造成直径 18 mm, 高 150 mm 的合金试棒。

1.3 组织与性能的检测

在铝合金试棒横截面中心处取样, 试样分别经 500[#]、1000[#]、1500[#]、2000[#]砂纸打磨, 经抛光后采用凯勒试剂对试样进行腐蚀, 采用 Axio Scope A1 型金相显微镜(OM)对合金晶粒分布、尺寸进行分析; 采用 QUANTA FEG-450 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)对合金元素分布及组织形态进行观察; 采用 DSC200F3 测试仪和 TA DXF-200 型界面材料热阻及热传导系数测量仪分别对目标合金的比热容及热扩散系数进行测定; 采用 Image-pro-plus6.0 金相测量软件对上述实验不同视野的 10 张 2000 倍 SEM 照片中共晶 Si 组织特征参数进行统计分析。在合金试棒同一位置取样并加工成拉伸试样(尺寸如图 1 所示), 采用 WDW-100D 万能材料实验机对试样的力学性能进行测定。

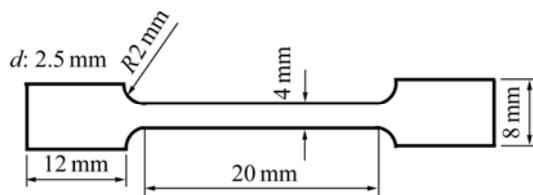


图 1 拉伸试样尺寸

Fig. 1 Sample size for tensile test

表 1 实验合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of experiment alloys

Alloy	Mass fraction/%							
	Si	Mn	Mg	Ti	Fe	Sr	Ce	Al
AlSi10MnMg	10.48	0.62	0.35	0.14	0.085	—	—	Bal.
AlSi10MnMg+0.05%Sr	10.79	0.61	0.31	0.19	0.092	0.048	—	Bal.
AlSi10MnMg+0.05%Sr+0.02%Ce	10.94	0.54	0.28	0.16	0.081	0.053	0.027	Bal.
AlSi10MnMg+0.05%Sr+0.04%Ce	10.55	0.63	0.41	0.22	0.112	0.046	0.044	Bal.
AlSi10MnMg+0.05%Sr+0.06%Ce	11.09	0.61	0.33	0.21	0.074	0.059	0.058	Bal.
AlSi10MnMg+0.05%Sr+0.08%Ce	10.32	0.59	0.27	0.15	0.124	0.061	0.077	Bal.

2 结果与分析

2.1 Sr+Ce 复合变质对 AlSi10MnMg 合金显微组织的影响

图2所示为Sr和Ce含量对AlSi10MnMg合金显微组织的影响。由图2可见, AlSi10MnMg合金的显微组织主要由 $\alpha(\text{Al})$ 和共晶Si相组成。在未经变质处理的合金中(见图2(a)), $\alpha(\text{Al})$ 基体中夹杂着粗大的针刺状共晶Si, 这种共晶Si结构会像“刀片”割裂 $\alpha(\text{Al})$ 基体, 严重影响合金性能; 添加0.05%Sr

变质后(见图2(b)), 合金中粗大针刺状共晶Si得以消除, 共晶Si被细化, 开始由粗大针刺状向纤维状转变, 同时晶粒尺寸及晶粒圆整度相比未变质的合金都得到不同程度的优化; 在添加0.05%Sr的基础上, 再添加不同量Ce复合变质后(见图2(c)和(d)), 与未经变质处理的合金及0.05%Sr变质结果相比, 共晶Si与 $\alpha(\text{Al})$ 基体的细化效果更加明显, 共晶Si以更细小的蠕虫状及点状分布在 $\alpha(\text{Al})$ 基体中。当Sr与Ce的加入量分别为0.05%和0.02%时(见图2(c)), 变质效果达到最佳, 共晶Si分布均匀且尺寸维持在3~9 μm ; 进一步增加Ce至0.08%(见图2(e))

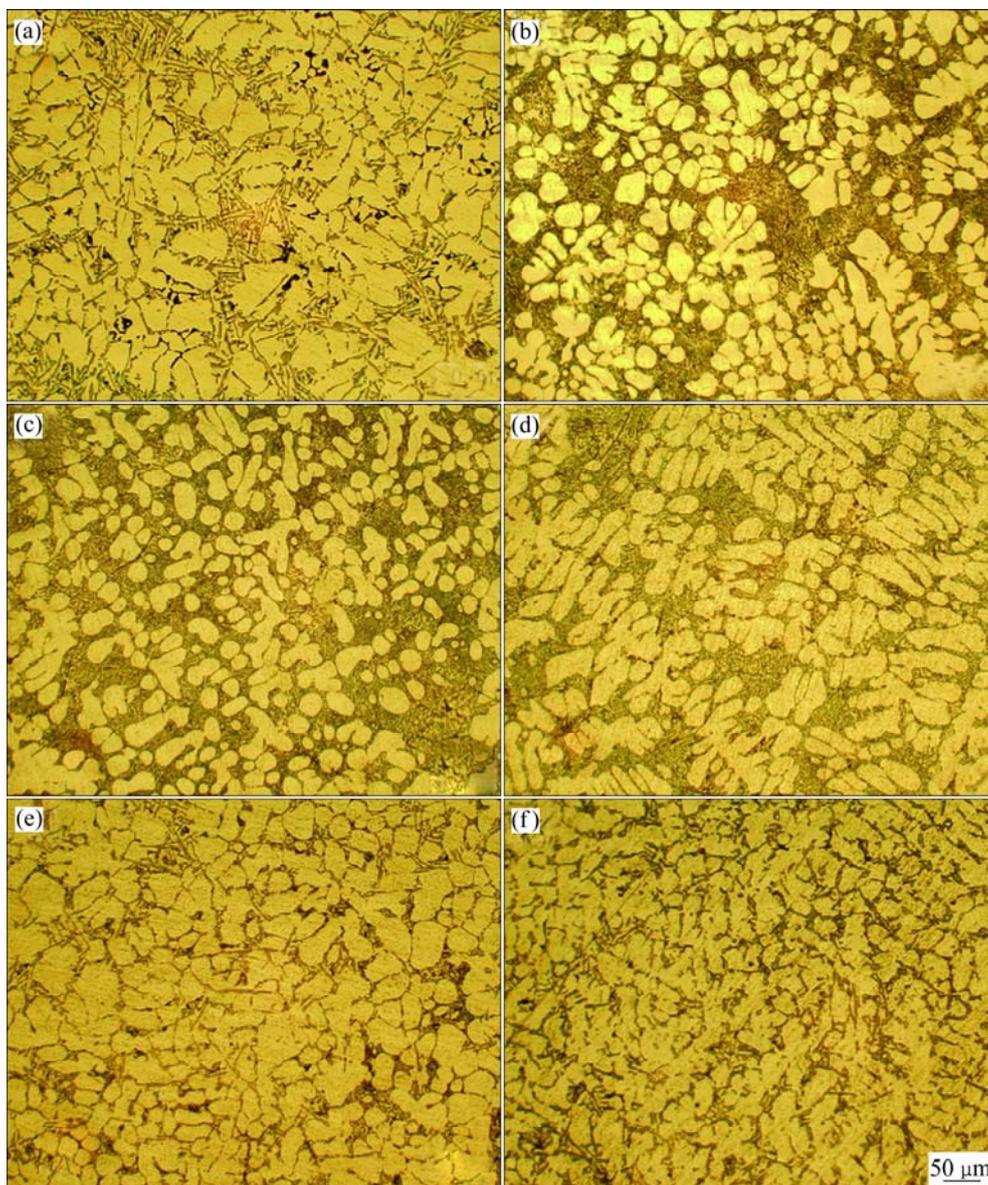


图2 不同Sr和Ce含量对AlSi10MnMg合金显微组织的影响

Fig. 2 Effect of different Sr and Ce contents on microstructure of AlSi10MnMg alloy: (a) Unmodified; (b) 0.05%Sr; (c) 0.05%Sr+0.02%Ce; (d) 0.05%Sr+0.04%Ce; (e) 0.05%Sr+0.06%Ce; (f) 0.05%Sr+0.08%Ce

和(f), 共晶 Si 及 $\alpha(\text{Al})$ 基体均有粗化的趋势, Sr、Ce 在 Al 中的固溶度较小, 当 Ce 加入量过多时, Sr、Ce 会优先形成 Sr-RE 化合物, 原本富集在共晶 Si 界面上参与变质的原子数目减少, 合金组织开始粗化, 复合变质的效果开始变差。

图 3 所示为 Sr 和 Ce 含量对 AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 形貌的影响。未变质的合金中共晶 Si 多数呈现粗大的板条和针刺状(见图 3(a)); 0.05%Sr 的加入使 AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 的形貌由粗大的针刺状转变为细小的短棒状和纤维状(见图 3(b)); 在 Sr 和 Ce 的协同作用下(见图 3(c)和(d)), Si 的生长更容易倾向于细小点状和蠕虫状的形态, 此时, AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 形貌相比 0.05%Sr 变质后的合金有较大改善。Sr 元素对改变共晶 Si

的形貌有明显效果, 而稀土 Ce 元素的加入会使 Sr 原子扩散速率降低, 并促使更多 Sr 原子留在 Si 晶格中, 增强了 Sr 的变质效果, 有效降低 Si 的生长速度, 改变 Si 生长方向; 另一方面, 凝固界面前沿 Si 表面偏析的 Ce 原子对 Sr 原子有“固定”作用, 从而阻止 Si 原子进一步附着在生长的晶体上^[10]。因此, Sr+Ce 复合变质处理后的 AlSi10MnMg 合金中 Si 的生长受到限制, 同时合金中共晶 Si 的尺寸和片间距减小, 但是当稀土 Ce 添加量超过 0.04% 时(见图 3(e)和(f)), 共晶 Si 开始粗化。

表 2 及图 4 所示为采用 Image-Pro-Plus 6.0 软件对不同 Sr 和 Ce 含量的 AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 的微观特征参数分析结果。其中包括共晶 Si 的平均长度(L_{Si})、平均宽度(W_{Si})以及长宽比(A_{Si})。结果表

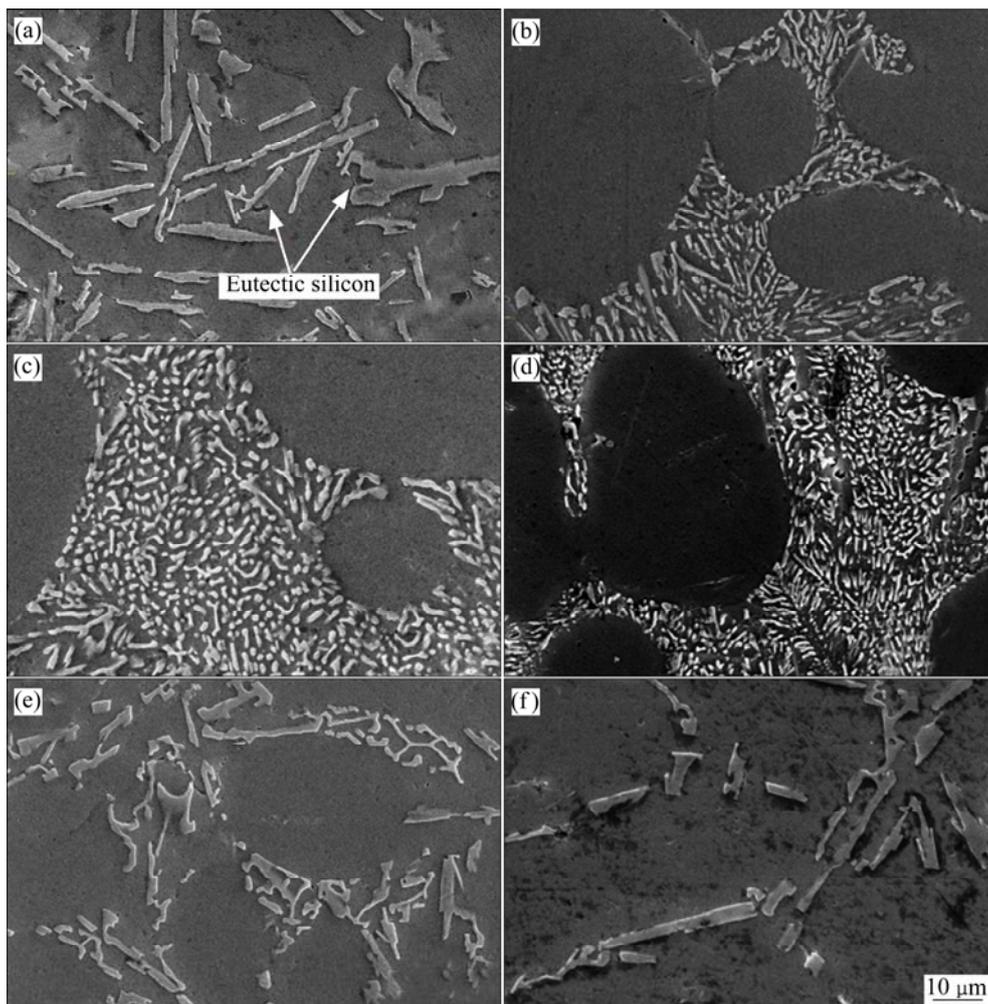


图 3 Sr 和 Ce 含量对 AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 形貌的影响

Fig. 3 Effects of Sr and Ce contents on morphologies of eutectic Si in AlSi10MnMg aluminium alloy: (a) Unmodified; (b) 0.05%Sr; (c) 0.05%Sr+0.02%Ce; (d) 0.05%Sr+0.04%Ce; (e) 0.05%Sr+0.06%Ce; (f) 0.05%Sr+0.08%Ce

表2 AlSi10MnMg合金共晶Si特征参数分析结果

Table 2 Analysis results of characteristic parameters of eutectic Si in AlSi10MnMg alloy

Alloy	$L_{Si}/\mu\text{m}$	$W_{Si}/\mu\text{m}$	A_{Si}
Unmodified	9.32	2.56	3.64
0.05%Sr	3.31	1.47	2.25
0.05%Sr+0.02%Ce	2.65	1.25	2.12
0.05%Sr+0.04%Ce	3.77	1.58	2.39
0.05%Sr+0.06%Ce	6.08	1.74	3.49
0.05%Sr+0.08%Ce	6.85	2.06	3.33

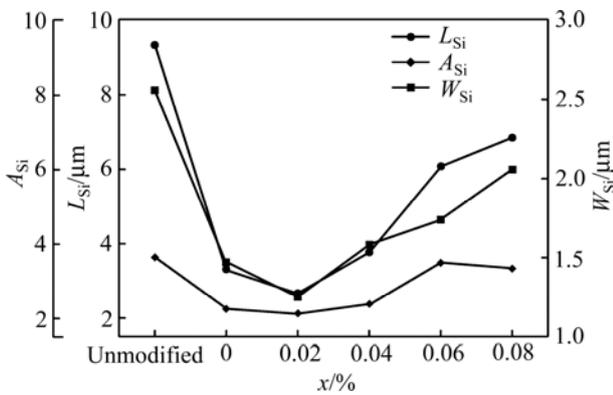


图4 不同Sr和Ce含量对AlSi10MnMg合金共晶Si特征参数的影响

Fig. 4 Effect of different Sr and Ce contents on characteristic parameters of eutectic Si in AlSi10MnMg aluminium alloy

明：随着Sr、Ce添加量的变化，共晶Si的特征参数呈现先下降后上升的趋势。当Sr和Ce分别为0.05%和0.02%时共晶Si组织的 L_{Si} 、 W_{Si} 、 A_{Si} 均达到极值，其中 L_{Si} 相比未变质的合金降低了71.6%， W_{Si} 降低幅度达到51.2%，Si相长宽比(A_{Si})从3.64降低到2.12，圆整度提高。继续增加稀土含量， L_{Si} 、 W_{Si} 、 A_{Si} 都有升高趋势，对共晶Si相的变质效果明显弱化。

共晶Si变质机制主要有孪晶凹谷机制和杂质诱导孪晶机制^[11]，对于未添加变质剂的Al-Si合金中共晶Si内部容易形成孪晶，共晶Si生长速率较快，不易过冷，并沿孪晶方向生长成粗大的针刺状；在合金熔体加入Sr、Ce元素作为变质剂，Sr、Ce原子会吸附在Si表面，限制Si的生长速率，同时促使Si以分枝的形式生长，使其生长成纤维状或更

小的点状、蠕虫状，从而达到细化目的。

2.2 Sr+Ce复合变质对AlSi10MnMg合金导热性能的影响

根据金属导热机理可知，影响合金导热的机制主要有电子导热和声子导热两种形式^[12]，Al-Si系合金在热传导的物理过程中电子运动占据主要地位，并且需要一定的温度梯度，电子通过相互撞击的运动方式传递所携带的能量。电子在撞击过程运动的平均距离被称为电子平均自由程，在一定温度梯度下，电子平均自由程的长度与材料的导热性能成正比^[13]。而电阻是自由电子与晶格缺陷的碰撞造成的，由经典电子理论^[14]可知，电阻率与电子平均自由程之间的关系如下：

$$\rho = \frac{mv}{ne^2} \cdot \mu \quad (1)$$

$$\mu = \frac{1}{l} \quad (2)$$

式中： l 为电子平均自由程； m 为电子质量； v 为电子速度； μ 为散射系数； e 为电子电荷； n 为单位体积自由电子数。电阻率 ρ 和散射系数 μ 成正比，与电子平均自由程 l 成反比，即电阻越大，电子的平均自由程 l 越小，表明电子受到的散射越强。对于相同粒子的碰撞，平均自由程为

$$\bar{l} = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot p \cdot d_m^2} \quad (3)$$

式中： \bar{l} 为平均自由程； d_m 为分子直径； T 为温度； p 为压力。在温度和压力一定的情况下，平均自由程与分子直径成反比。根据Bloch定理^[15]可知，在完整晶体中，电子的传播可不受散射影响，电子平均自由程 \bar{l} 远大于金属原子间距，由于外来合金元素原子的加入造成Al基体的晶格畸变，破坏了其晶格完整性，使合金电子平均自由程受损，因此在不完整晶格中，电子与晶格缺陷发生碰撞，电子在传输过程中受到散射作用，电子平均自由程 \bar{l} 取决于自由电子的散射过程^[16]。

AlSi10MnMg合金的微观组织主要由 $\alpha(\text{Al})$ 和共晶Si组成，作为主要第二相的Si在合金中所占体积分数最大，对合金自由电子散射的影响也较为明显。如图5(a)所示，变质前AlSi10MnMg合金中

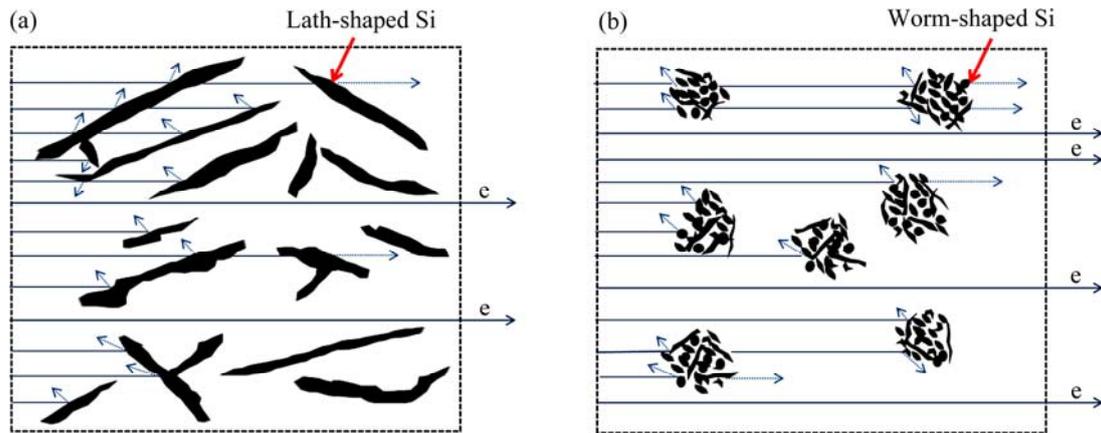


图 5 复合变质前后 AlSi10MnMg 合金自由电子传输示意图

Fig. 5 Free electron transport diagrams of AlSi10MnMg aluminium alloy before and after composite modification: (a) Unmodified; (b) Sr+Ce composite modification

的共晶 Si 成板片、针刺状相互连接在一起, 类似于许多电阻, 对电子传递有很大的阻碍, 电子流散射明显, 同时相互连接的共晶 Si 相使得电子传递通道以及电子流通过率明显减小^[17]。AlSi10MnMg 合金经 Sr+Ce 复合变质处理后, 共晶 Si 形貌转变为细小的点状和蠕虫状(见图 5(b)), 此时共晶 Si 对电子造成的电阻较小, 并且共晶 Si 颗粒之间的间隙增多导致电子有效传输通道增多, 电子在传输过程中受到的散射明显减弱, 更容易通过共晶 Si 区域和 Al 基体。

图 6 所示为不同变质剂含量对 AlSi10MnMg 合金导热率影响。对于未变质的 AlSi10MnMg 合金, 合金中多数共晶 Si 呈粗大的针刺状或板片状, 类似于许多“电阻”, 成为电子在传导过程中的阻碍, 从而导致合金导热率较低; 对于经过 0.05%Sr 变质后的合金, Sr 原子吸附在共晶 Si 表面, 共晶 Si 相从粗大的层片状开始向纤维状转变, 层片状共晶 Si 相被分割, 合金中各类电子收到的散射作用减弱, 合金导热率有所提高, 达到 171.35 W/(m·K); 经过 0.05%Sr+0.02%Ce 复合变质后, 合金中的共晶 Si 相转变为细小而均匀的点状和蠕虫状。相比未变质的合金, 复合变质后合金中 $\alpha(\text{Al})$ 基体的连续性增强, 电子在合金内的传导过程仅受到较小的热阻, 电子受到的散射效应大幅降低, 电子平均自由程增高, 有效地提高了合金的导热率, 达到了 181.68 W/(m·K), 相比未变质时的合金提高了 14.86%。随

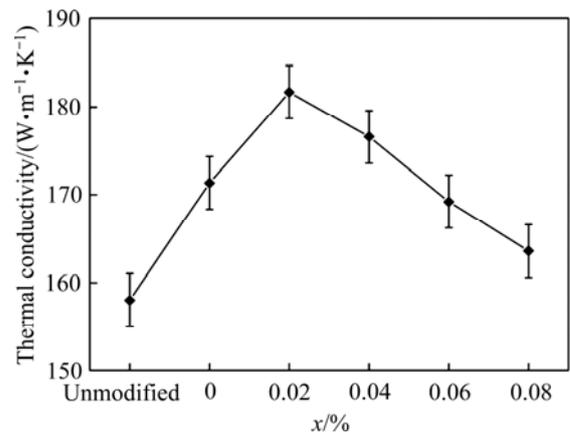


图 6 不同变质剂含量对 AlSi10MnMg 合金的导热率影响
Fig. 6 Effect of different modification processes on thermal conductivity of AlSi10MnMg aluminium alloy

着稀土 Ce 加入量的继续增大至 0.04%, 合金的导热率出现下降趋势, 此时合金内形成如文献[18]所分析的 Sr-RE 金属间化合物, 导致复合变质效果变差, 成为降低合金导热率的因素。

由于在 AlSi10MnMg 合金中添加 Sr、Ce 元素会与合金中部分已有元素产生反应从而形成金属间化合物, 这些金属间化合物中多数以第二相的形式存在于合金, 对合金导热率有一定影响^[20]。但是 Sr+Ce 复合变质后, 合金中金属间化合物含量较低, 很难通过试验手段测定复合变质后微量金属间化合物对合金导热性能的影响。第一性原理计算能够得到实验难以获得的数据, 因此, 采用 Materials

Studio 8.0 软件中的 CASTEP 模块, 计算金属间化合物的体积模量与剪切模量, 并结合 Cahill 模型针对 Sr+Ce 复合变质后 AlSi10MnMg 合金中可能产生的金属间化合物的导热率进行计算与比较, 为控制和提升合金导热率提供理论数据参考。

通过 JmatPro 7.0、Pandat 软件仿真模拟以及元素相图^[21-23]确定并针对 Sr+Ce 复合变质后合金中可能出现的 Mg₂Si、Al₄Sr、Al₁₁Ce₃、Sr₃Ce 相, 模拟结果如表 3 所示, 采用密度泛函理论 Density-Functional-Theory (DFT)的第一性原理计算^[24], 采用广义梯度近似的交换关联势 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)^[25], 对上述金属间化合物的相关参数进行计算。金属间化合物的晶体结构如图 7 所示, 并计算得到 Al₄Sr 的空间群为 *I4/mmm*, 晶格常数为 $a=b=0.446$ nm, $c=1.125$ nm; Al₁₁Ce₃ 的空间群为 *Immm*, 晶格常数为 $a=0.435$ nm, $b=0.998$ nm, $c=1.294$ nm; Mg₂Si 的空间群为 *Fm $\bar{3}$ m*, 晶格常数

表 3 Sr+Ce 复合变质后合金中第二相模拟结果(25 °C)
Table 3 Simulation results of second phase in alloy modified by Sr+Ce at 25 °C

Phase	Phase content, w/%
Mg ₂ Si	0.33
Al ₄ Sr	0.11
Al ₁₁ Ce ₃	0.03
Sr ₃ Ce	0.02

为 $a=b=c=0.634$ nm; Sr₃Ce 的空间群为 *P63/mmc*, 晶格常数为 $a=b=0.819$ nm, $c=0.648$ nm。

利用 Materials Studio 8.0 软件中的 CASTEP 模块计算金属间化合物的平均体积模量 B_H 和平均剪切模量 G_H 。材料声子的横波速度 v_t 和纵波速度 v_l 可通过式(4)、(5)近似求得^[26]:

$$v_t = \left[\frac{G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

$$v_l = \left[\frac{(B + \frac{4}{3}G)}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{5}$$

式中: G 为剪切模量; ρ 为物体密度; B 为体积模量。

根据 Cahill 模型, 材料的导热率计算公式如下^[27]:

$$\lambda_{\text{min}}(\text{Chill}) = \frac{1}{2.48} k_B n^{\frac{2}{3}} (v_l + 2v_t) \tag{6}$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数; n 为单位体积原子数; v_l 为声子纵波速度; v_t 为声子横波速度。

Cahill 模型针对材料的体积原子数、声子速度并结合玻尔兹曼常数计算材料导热率, 因此 Cahill 模型对材料晶格导热率的表征更接近真实数值, 可以评估材料的导热性能^[28-29]。表 4 列出了计算获得各金属间化合物的平均剪切模量 G_H 、平均体积模

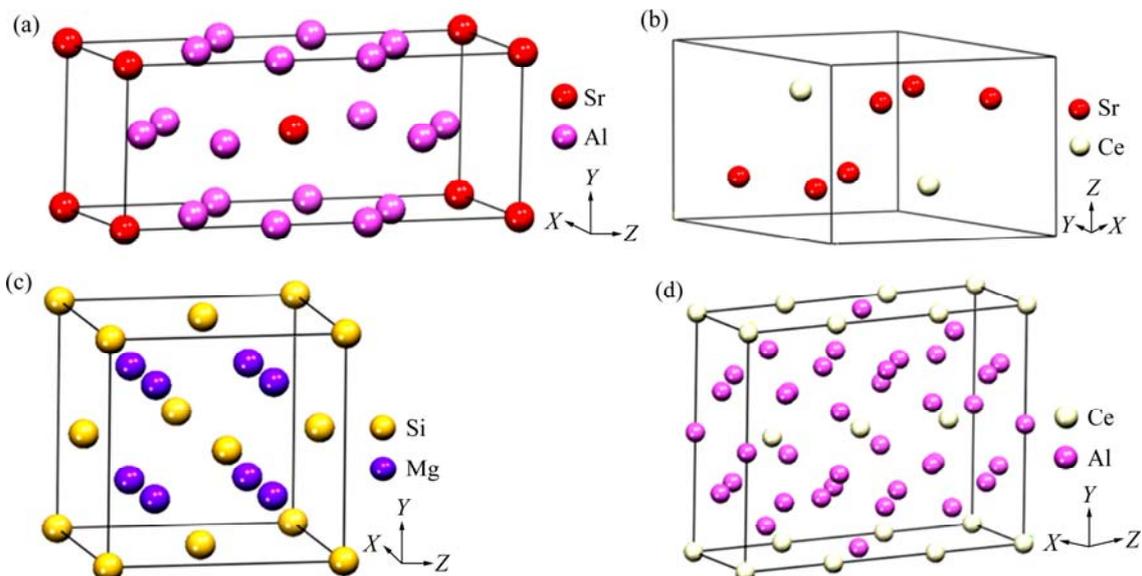


图 7 第二相的晶胞结构

Fig. 7 Unit cell structure of second phases: (a) Al₄Sr; (b) Al₁₁Ce₃; (c) Mg₂Si; (d) Sr₃Ce

表 4 AlSi10MnMg 中第二相的剪切模量、体积模量、声波波速及导热率

Table 4 Shear modulus, bulk modulus, acoustic wave velocity and thermal conductivity of second phase in AlSi10MnMg aluminium alloy

Phase	G_H/GPa	B_H/GPa	$v_l/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_t/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$\lambda_{\min}(\text{Cahill})/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1})$
Mg_2Si	45.134	53.245	7578.297	4780.492	1.219
$\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$	47.642	74.315	5710.934	3357.539	3.949
Al_4Sr	34.699	51.784	5817.664	3477.110	1.702
Sr_3Ce	8.656	10.428	2488.379	1561.949	1.196

量 B_H 、声子波速及导热率。结果表明, $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 的导热性能相对合金中其他几种金属间化合物最好, 而 Sr_3Ce 最差。说明在 AlSi10MnMg 合金中添加稀土 Ce 不仅能有效减小共晶 Si 相尺寸, 而且产生的 $\text{Al}_{11}\text{Ce}_3$ 对合金导热率影响较低, 但是 Sr 与稀土 Ce 所产生的 Sr_3Ce 导热性能较差, 这种 Sr-RE 化合物会使合金导热率下降, 因此, 在不影响 Sr、Ce 等元素对合金复合变质效果的前提下, 应尽量减少 Sr、Ce 元素的添加量, 控制金属间化合物数量, 对于提升合金导热率、制备高导热 Al-Si 合金有重要的作用。

2.3 Sr+Ce 复合变质对 AlSi10MnMg 合金力学性能的影响

图 8 所示为不同变质工艺对 AlSi10MnMg 合金力学性能的影响。研究发现, Sr 及 Sr+Ce 的添加都可以提升合金的力学性能。比较而言, Sr+Ce 复合

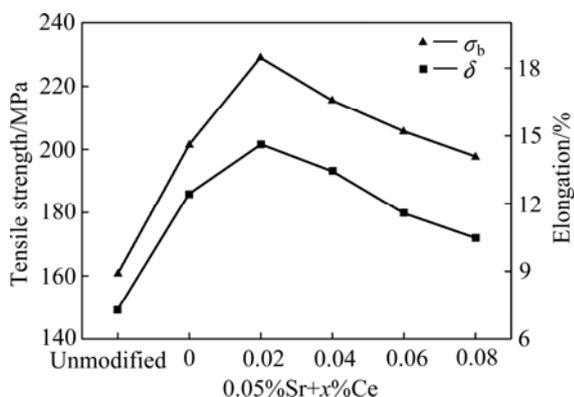


图 8 不同变质剂含量对铸造 AlSi10MnMg 合金的力学性能的影响

Fig. 8 Effect of different modifier contents on mechanical properties of cast AlSi10MnMg aluminium alloy

变质更有利于提升合金的抗拉强度及伸长率, 且当添加量为 0.05%Sr+0.02%Ce 时, 复合变质后合金的抗拉强度从未变质时的 160.78 MPa 提升至 228.89 MPa。对于合金伸长率而言, 当 Ce 加入量为 0.02% 时, 伸长率提升至 14.62%, 相比未变质时的 7.29% 有显著提升。由此可见, Sr+Ce 复合变质对提高合金的伸长率具有很好的效果。

由此可见, 在 0.05%Sr 变质的基础上加入一定量的稀土 Ce 实现复合变质的方法能有效提高 AlSi10MnMg 合金的抗拉强度及伸长率。AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 颗粒的形貌对合金力学性能有很大影响, 作为脆性相, Si 可能会增强基体或促进裂纹生长。未变质时, 合金中共晶 Si 的形貌为粗大的针刺状, 若任由这些 Si 相存在, 会严重割裂 $\alpha(\text{Al})$ 基体从而导致大量微裂纹的形成, 多处微裂纹汇聚后, 合金的机械性能尤其是塑性会大幅降低; 复合变质后, 共晶 Si 被明显细化, 尖锐的棱角得以消除, 形状圆整的共晶 Si 不易导致应力集中, 合金的抗拉强度及伸长率都有所提高。

图 9 所示为未变质和经 0.05%Sr+0.02%Ce 复合变质处理后 AlSi10MnMg 合金的断口形貌。未变质的 AlSi10MnMg 合金断口(见图 9(a))中出现具有脆性断裂特征的撕裂棱和解理台阶, 断口中几乎没有韧窝。由于在未变质的 AlSi10MnMg 合金中, 微裂纹的形成主要是由于针刺状共晶 Si 的存在, 在宏观上表现为解理断裂。经 Sr+Ce 复合变质的 AlSi10MnMg 合金断口(见图 9(b))以塑性断裂为主, 断口中出现大量韧窝, 断面存在撕裂痕迹, 脆性断裂特征得以消除, 合金塑性明显增强, 这也说明

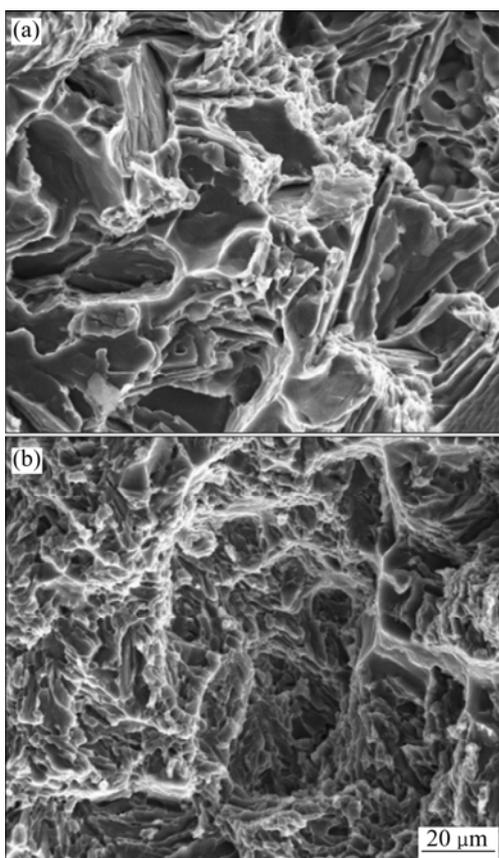


图9 未变质和经 Sr+Ce 复合变质后 AlSi10MnMg 合金断口形貌

Fig. 9 Fracture morphologies of AlSi10MnMg aluminium alloy modified by Sr+Ce and unmodified: (a) Unmodified; (b) Sr+Ce composite modification

Sr、Ce 元素的添加对合金中共晶 Si 和 $\alpha(\text{Al})$ 变质效果明显, 从而减少了合金脆性断裂的因素, 改善了合金的力学性能。

3 结论

1) Sr+Ce 复合变质处理显著改善了 AlSi10MnMg 合金中共晶 Si 形貌, 相比变质前的合金, Sr+Ce 复合变质后合金组织中大部分共晶 Si 呈点状或蠕虫状分布在 $\alpha(\text{Al})$ 基体之间。合金在 0.05%Sr+0.02%Ce 添加量下变质效果最好, Si 相尺寸减小, 圆整度提高。添加过量稀土 Ce 将削弱共晶 Si 细化变质作用。

2) 在 0.05%Sr+0.02%Ce 复合变质后的 AlSi10MnMg 合金中, 合金导热率相比未变质时的

合金提高了 14.86%, 达到 181.68 W/(m·k)。模拟结果表明, Sr+Ce 复合变质后合金中产生的 Sr_3Ce 会导致合金导热率降低, 因此, 在不影响 Sr、Ce 等元素对合金复合变质效果的前提下, 应尽量减少 Sr、Ce 元素的添加量。

3) 经 0.05%Sr+0.02%Ce 复合变质后合金最大抗拉强度相比未变质的合金提高了 42.4%, 达到 228.94 MPa; 伸长率相比未变质的合金提高了 101.5%, 达到 14.62%。未变质的合金断口中存在明显脆性断裂特征, Sr+Ce 复合变质后合金断口中出现韧窝, 脆性断裂特征转变为韧性断裂特征, 合金力学性能得到大幅提高。

REFERENCES

- [1] 王 慧, 李元东, 罗晓梅, 等. 高导热铝合金的开发与研究进展[J]. 铸造, 2019, 68(10): 1104–1110.
WANG Hui, LI Yuan-dong, LUO Xiao-mei, et al. Development and research progress of high thermal conductivity aluminum alloys[J]. Foundry, 2019, 68(10): 1104–1110.
- [2] UTU I D, MITELEA I, BORDEASU I, et al. Effect of heat treatment on corrosion and ultrasonic cavitation erosion resistance of AlSi₁₀MnMg alloy[J]. Materials Testing, 2020, 62(9): 921–926.
- [3] 樊博阳, 李元东, 李 想, 等. 镁硅质量比对 Al-Mg-Si 合金组织、热学和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2021, 41(2): 168–173.
FAN Bo-yang, LI Yuan-dong, LI Xiang, et al. Effects of w(Mg)/w(Si) ratio on microstructure, thermal and mechanical properties of Al-Mg-Si alloys[J]. Special Casting and Nonferrous Alloys, 2021, 41(2): 168–173.
- [4] SZLANCSIK A, KINCSES D, ORBULOV I N. Mechanical properties of AlSi10MnMg matrix syntactic foams filled with lightweight expanded clay particles[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 903(1): 012045-1–6.
- [5] LI K, ZHANG J, CHEN X, et al. Microstructure evolution of eutectic Si in Al-7Si binary alloy by heat treatment and its effect on enhancing thermal conductivity[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 8780–8786.
- [6] SAMUEL A M, DOTY H W, VALTIERRA S, et al. Effect of grain refining and Sr-modification interactions on the impact

- toughness of Al-Si-Mg cast alloys[J]. *Materials and Design*, 2013, 56(4): 264–273.
- [7] 毛文龙, 周海涛, 王顺成, 等. Sr 变质对 Al-Si-Mg 合金的流动性、力学性能和导热系数的影响[J]. *铸造*, 2017, 66(2): 122–126.
- MAO Wen-long, ZHOU Hai-tao, WANG Shun-cheng, et al. Effects of Sr modification on the fluidity, mechanical properties and thermal conductivity of as-cast Al-Si-Mg alloy[J]. *Casting*, 2017, 66(2): 122–126.
- [8] 王 慧, 罗晓梅, 李元东, 等. 固溶温度对铸造 Al-Si 合金热导率及力学性能的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2019, 39(9): 1016–1020.
- WANG Hui, LUO Xiao-mei, LI Yuan-dong, et al. The effect of solution temperature on the thermal conductivity and mechanical properties of cast Al-Si alloys[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2019, 39(9): 1016–1020.
- [9] 彭 巍, 黄力刚, 苏 静. Ce+Sr 复合变质对 ZL101A 合金组织及性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2010, 39(15): 34–37.
- PENG Wei, HUANG Li-gang, SU Jing. Effect of Ce and Sr compound modification on microstructure and properties of ZL101A alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2010, 39(15): 34–37.
- [10] WU D Y, KANG J, FENG Z H, et al. Utilizing a novel modifier to realize multi-refinement and optimized heat treatment of A356 alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791(3): 628–640.
- [11] SHAMSUZZOHA M, HOGAN L M. The crystal morphology of fibrous silicon in strontium-modified Al-Si eutectic[J]. *Philosophical Magazine A*, 1986, 54(4): 459–477.
- [12] HUITRÓN C, VALDÉS E, VALTIERRA S, et al. *Encyclopedia of aluminum and its alloys*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2018: 220–226.
- [13] MONDOLFO L F. *Aluminium alloys structure and properties*[M]. London-Boston: Butter Worths, 1976: 35.
- [14] SHIN J S, KO S H, KIM K T. Development and characterization of low-silicon cast aluminum alloys for thermal dissipation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 644(4): 673–686.
- [15] PARANJAPE M, PARANJAPE V. Effect of magnetic field on electrical conduction in a superlattice[J]. *Microelectronic Engineering*, 2000, 51/52: 227–233.
- [16] KLEMENS P G, WILLIAMS R K. Thermal conductivity of metals and alloys[J]. *International Metals Reviews*, 1986, 31(1): 197–215.
- [17] 郭 宇. 高导热铝硅合金设计制备及其导热机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2020.
- GUO Yu. Design and preparation of high thermal conductivity aluminum-silicon alloy and its thermal conductivity mechanism[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2020.
- [18] SEBAIE O E, SAMUEL A M, SAMUEL F H, et al. The effects of mischmetal, cooling rate and heat treatment on the eutectic Si particle characteristics of A319.1, A356.2 and A413.1 Al-Si casting alloys[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 480(1/2): 342–355.
- [19] 唐小龙, 彭继华, 黄芳亮, 等. 混合稀土含量对 A356 铝合金组织结构的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2010, 20(11): 2112–2117.
- TANG Xiao-long, PENG Ji-hua, HUANG Fang-liang, et al. Effect of mass fraction of mischmetal addition on the microstructure of A356 aluminum alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(11): 2112–2117.
- [20] VÁZQUEZ-LÓPEZ C, CALDERÓN A, RODRÍGUEZ M E, et al. Influence of dendrite arm spacing on the thermal conductivity of an aluminum-silicon casting alloy[J]. *Journal of Materials Research*, 2000, 15(1): 85–91.
- [21] YIN Fu-cheng, SU Xu-ping, ZHANG Ping, et al. A thermodynamic assessment of Ce-Al system[J]. *Rare Metals*, 2000, 19(4): 255–260.
- [22] JOACHIM G, ANDRES J, ARTEM K, et al. Phase diagrams of advanced magnesium alloys containing Al, Ca, Sn, Sr, and Mn[J]. *JOM*, 2008, 60(12): 32–38.
- [23] 弭光宝, 李培杰, 何良菊. 压力对 Al-Si 和 Mg-Al 合金平衡相图作用的残余键结构分析[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(12): 2074–2082.
- MI Guang-bao, LI Pei-jie, HE Liang-ju. Residual bond structure analysis of equilibrium phase diagram of Al-Si and Mg-Al alloys under pressure condition[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(12): 2074–2082.
- [24] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review*, 1965, 140(4): A1133–A1138.
- [25] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [26] ANDERSON O L. A Simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants[J]. *Journal of*

- Physics and Chemistry of Solids, 1963, 24(7): 909–917.
- [27] CAHILL D G, POHL R O. Lattice vibrations and heat transport in crystals and glasses[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1988, 39(10): 93–121.
- [28] LIU X, FELDMAN J L, CAHILL D G, et al. High thermal conductivity of a hydrogenated amorphous silicon film[J]. Physical Review Letters, 2009, 102(3): 035901.
- [29] LI C X, DUAN Y H, HI W C. Electronic structure, elastic anisotropy, thermal conductivity and optical properties of calcium apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ (X=F, Cl or Br)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619(1): 66–77.

Effect of trace Sr+Ce compound modification on microstructure, thermal conductivity and mechanical properties of AlSi10MnMg alloy

LIU Wen-jing¹, LI Yuan-dong^{1,2}, SONG Zhao-xi¹, LUO Xiao-mei¹, YANG Hao-kun¹, BI Guang-li^{1,2}

- (1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;
2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Based on AlSi10MnMg Al-Si alloy, the effects of Sr+Ce compound modification on microstructure, thermal conductivity and mechanical properties of AlSi10MnMg alloy were studied. The results show that the addition of Sr and Ce can effectively improve the morphology and decrease the size and roundness of eutectic Si, and improve the thermal conductivity and mechanical properties of AlSi10MnMg alloy. Compared with the unmodified AlSi10MnMg alloy, the thermal conductivity of the alloy increases by 14.86% to 181.68 W/(m·K), the tensile strength increases by 42.4% to 228.94 MPa, and the elongation increases by 101.5% to 14.62%, the combination of thermal conductivity and mechanical properties is realized. However, when the rare-earth element Ce exceeds 0.04% (mass fraction), the thermal conductivity and Mechanical properties of the alloy decrease. Based on the modeling and optimization of the intermetallic compounds that may appear in the alloy after the composite modification, the first-principles and Cahill model are used to calculate the thermal conductivity. It is found that the Sr-RE intermetallic compounds in the alloy after the Sr+Ce composite modification can reduce the thermal conductivity and mechanical properties of AlSi10MnMg alloy.

Key words: AlSi10MnMg aluminum alloy; Sr+Ce compound modification; thermal conductivity; mechanical property; first-principle

Foundation item: Project(2018YFB2001800) supported by the National Key Research Development Program of China

Received date: 2020-12-01; **Accepted date:** 2021-07-22

Corresponding author: LI Yuan-dong; Tel: +86-931-2976688; E-mail: liyd_lut@163.com

(编辑 李艳红)