

成形工艺及热处理对 Mg-5Zn-2.5Cu 合金热物理性能的影响

陈 露, 李建鹏, 吴树森, 吕书林, 郭 威

(华中科技大学材料学院, 材料成形与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430000)

摘要: 通过重力铸造和挤压铸造制备了Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr合金, 研究了不同成形工艺和热处理工艺对Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr热物理性能的影响。结果表明, 挤压铸造相比于重力铸造对于合金的热导率有小幅提升, 从128.22 W/(m·K)提升至130.35 W/(m·K); 但热膨胀系数从 $22.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 升高至 $23.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。通过挤压铸造和T1处理共同作用, 能够实现热导率和热膨胀性能的同时优化, 热导率提高至134.16 W/(m·K), 热膨胀系数下降至 $21.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。

关键词: 挤压铸造; 热处理; 热导率; 热膨胀系数; Mg-Zn-Cu合金

镁合金是目前为止工程应用中最轻质的金属结构材料, 密度仅为 1.74 g/cm^3 , 约为铝的2/3, 钛的2/5, 铁的1/4^[1]。与钢铁、铝合金等传统结构材料相比, 镁合金具有比强度高、比刚度高、导电导热性能好、阻尼减震性能优异、电磁屏蔽性能突出以及易于成形加工等特点, 在汽车、电子、3C、医疗、航空航天等领域都有着广阔的应用前景, 被誉为“21世纪绿色工程金属结构材料”^[2-3]。

镁合金不仅可以作为轻质结构材料, 还可以作为芯片的封装材料或电子产品的散热部件。芯片作为通讯设备的“核心”, 散热问题影响着芯片的使用寿命。有报道表明, 温度每上升10 °C, 半导体芯片寿命缩短而失效的次数达到原来的三倍^[4]。室温下, 纯镁的热导率可以达到 156 W/(m·K) , 高于纯Si的热导率(135 W/(m·K)), 因此纯镁有较好的散热能力。

纯镁是无法直接作为工程散热材料进行使用的, 研究人员通过合金化的方法开发出了一系列综合性能优良的导热镁合金。不同的合金元素对镁合金导热能力影响程度存在差异, 但总体规律都是随着合金元素含量升高, 镁合金热导率下降。应韬^[5]对二元镁合金的导热性能进行了研究, 合金添加元素为Al、Zn、Mn、Ca、Cu。得到合金元素添加对纯镁热导率下降幅度大小的排序为: $\text{Zn} < \text{Al} < \text{Ca} < \text{Cu} < \text{Mn}$ 。因此, 目前导热镁合金以Mg-Zn系合金为主, 在Mg-Zn二元合金的基础上, 通过添加稀土元素或高导热元素可以有效提升镁合金的导热能力, 同时改善镁合金的其他性能。Li Z.H等人开发出一种高强度、高塑性及高导热能力的Mg-Zn-Ca-Zr合金, 这种合金的热导率超过了 130 W/(m·K) , 同时屈服强度高达 227 MPa ^[6]。基于Mg-Zn系合金开发的Mg-Zn-Cu导热镁合金, 表现出优异的导热性能。张万鹏^[7]对Mg-2Zn-xCu ($x=0, 0.5 \text{ at.}\%, 1.0 \text{ at.}\%, 1.5 \text{ at.}\%$)合金进行了相关研究, 其研究表明随着Cu含量增加, 合金的热导率呈明显的上升趋势。

电子封装材料不仅要求材料具有良好的导热能力, 还要求材料的热膨胀系数与基板相匹配, 以避免芯片工作过程中因温度升高导致的变形失效。纯镁的热膨胀系数($25 \sim 100 \text{ °C}$)为 $26.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 在温度升高时相对于芯片会发生较大变形。因此, 如何降低镁合金的热膨胀系数也是需要解决的问题。将镁合金与低膨胀系数增强相复合形成镁基复合材料是降低镁合金材料热膨胀系数的有效方法。Md Ershadul Alam^[8]对比了AZ41镁合金与1.5vol% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AZ41}$ 复合材料的热膨胀系数, 结果表明,

作者简介:

陈露(1998-), 男, 博士生, 主要研究方向为高导热低膨胀镁合金及复合材料的设计和制备。E-mail: D202080382@hust.edu.cn

通讯作者:

吴树森, 男, 教授。E-mail: ssw636@hust.edu.cn

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

01-0017-05

基金项目:

国家自然科学基金(51771080)。

收稿日期:

2021-07-02 收到初稿,

2021-08-03 收到修订稿。

添加1.5vol% Al_2O_3 使得材料的热膨胀系数由 $27.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 降低到 $26.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。Meenashisundaram G.K^[9]等人制备了不同 TiB_2 含量的 TiB_2/Mg 复合材料, 随着 TiB_2 含量增加至1.98%, 复合材料的热膨胀系数 (50~350 °C) 下降至 $24.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, 相比于纯镁的 $26 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 降低了8%。尽管复合材料在性能上能够满足热膨胀性能的要求, 但复合材料的制备相比于合金更加复杂, 成本更高。目前关于低膨胀镁合金的研究不足, 特别是兼具高导热与低膨胀性能的镁合金材料。

因此, 本工作基于 Mg-Zn-Cu 合金制备了一种 $\text{Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr}$ 合金, 加入少量 Zr 以细化晶粒。研究了挤压铸造和重力铸造两种成形工艺对合金热物理性能的影响, 进一步在挤压铸造的基础上进行时效处理, 以期获得高导热低膨胀的镁合金材料。

1 试验材料与方法

试验合金为 $\text{Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr}$ 镁合金, 经电阻炉720~740 °C熔炼而成, 其中 Zn 、 Cu 以纯金属形式加入, Zr 以 Mg-30Zr 中间合金的形式加入, 熔炼期间通入1vol.% SF_6 +99vol.% N_2 混合气体进行保护。为了研究成形工艺对合金热物理性能的影响, 分别通过挤压铸造和重力铸造的方式得到铸锭。挤压铸造时保压压力为100 MPa, 保压时间90 s。挤压铸造获得的铸锭尺寸为 $\Phi 35 \text{ mm} \times 90 \text{ mm}$, 重力铸造获得的铸锭尺寸为 $\Phi 35 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 。为了对比不同时效工艺对合金热物理性能的影响, 对挤压铸造得到的铸锭分别进行T1人工时效处理和T6时效处理。T1时效处理温度设定为180 °C, 时效时间分别为6 h和24 h; T6热处理工艺为真空炉中430 °C等温24 h后淬火, 后进行180 °C的时效处理, 时效时间分别为6 h和24 h。

从得到的铸锭顶部中心部位取合适大小的合金镶嵌制得金相试样, 使用4vol.%硝酸酒精溶液进行腐蚀, 腐蚀时间3~5 s, 利用Nova Nano SEM 450场发射扫描电

镜拍摄合金的显微组织图片。

采用日本岛津公司生产的X射线衍射仪 (XRD-7000) 获得合金试样的衍射图谱。测试用的靶材为 Cu 靶, 扫描角度范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速率为 $10^\circ/\text{min}$ 。

采用LFA-427型激光导热仪测量不同工艺下合金的室温热导率, 试样尺寸为 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$, 以保证一维传热状态。利用耐驰公司的DIL402型热膨胀仪测量材料的热膨胀系数, 测试温度区间为20~100 °C, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

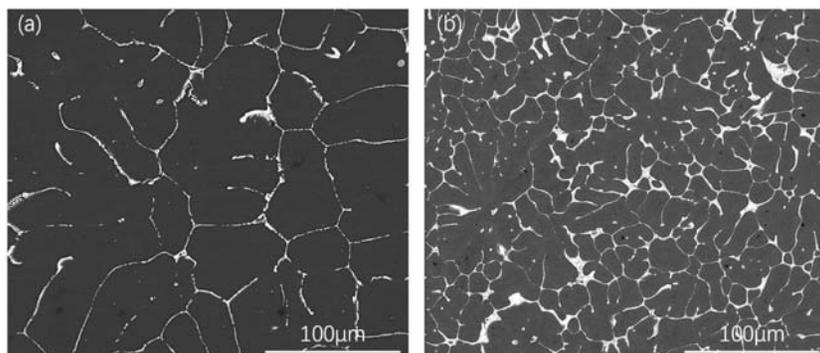
2 试验结果及分析

2.1 合金组织与物相分析

图1a、b分别是挤压铸造和重力铸造获得的 $\text{Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr}$ 合金的显微组织图像。从图中可以看到, 重力铸造得到的合金由 $\alpha\text{-Mg}$ 与分布在晶界的第二相组成, 少量第二相在晶粒内部弥散分布。从图3的XRD衍射图谱可知, 挤压铸造并没有改变合金的相组成, 两种成形工艺得到的合金主要组成相均为 $\alpha\text{-Mg}$ 和 MgCuZn 相。但是, 对比挤压铸造和重力铸造得到的合金的显微组织可以发现 (图1), 重力铸造制备的合金平均晶粒尺寸约为 $42 \text{ } \mu\text{m}$, 挤压铸造将平均晶粒尺寸减小到 $18 \text{ } \mu\text{m}$ 。当金属在压力下凝固时, 熔体与模具之间紧密接触, 熔体的热量通过模具内腔迅速传递, 从而获得较高的冷速; 另一方面, 压力使金属的熔点升高, 增大了形核过冷度, 也使得挤压铸造的合金晶粒得到细化^[10-11]。

图2 a、b分别是人工时效6 h和24 h后合金的显微组织图像, 同铸态的组织相比没有明显的变化, 这是因为T1热处理没有经过固溶处理, 再析出的合金元素与第二相有限, 因此几乎观察不到组织变化。

图2c、d分别是固溶+时效6 h和24 h后合金的显微组织图像, 其中图2d右上角是时效后第二相颗粒的形貌图像。可以看到, 网状的第二相已经消失, 取而

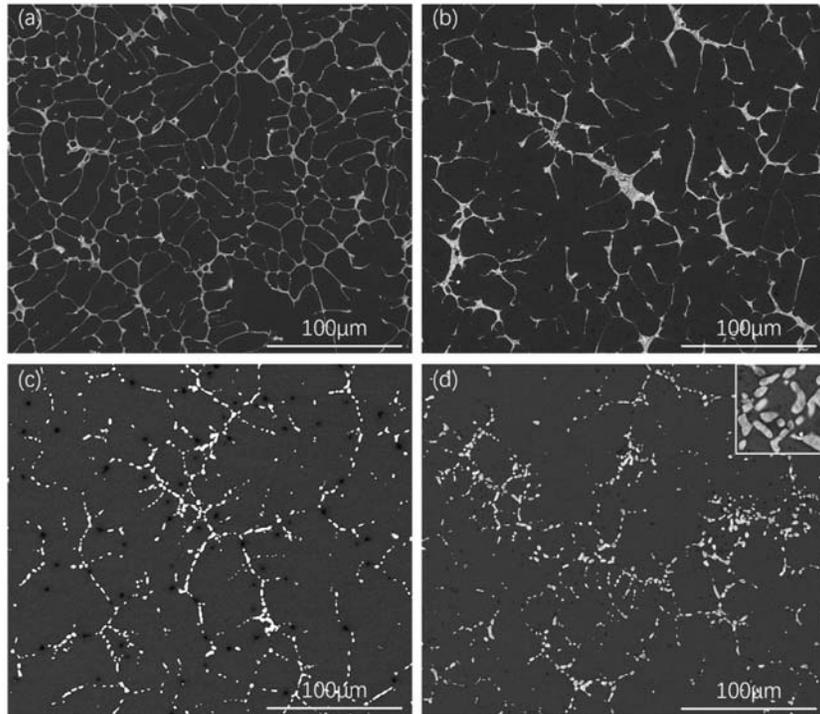


(a) 重力铸造

(b) 挤压铸造

图1 不同成形工艺 $\text{Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr}$ 合金SEM图像

Fig. 1 SEM images of $\text{Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr}$ alloys with different forming processes



(a) 挤压铸造+T1时效6 h; (b) 挤压铸造+T1时效24 h; (c) 挤压铸造+T6时效6 h; (d) 挤压铸造+T6时效24 h

图2 不同时效工艺Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr合金SEM图像

Fig. 2 SEM images of Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr alloys with different heat treatments

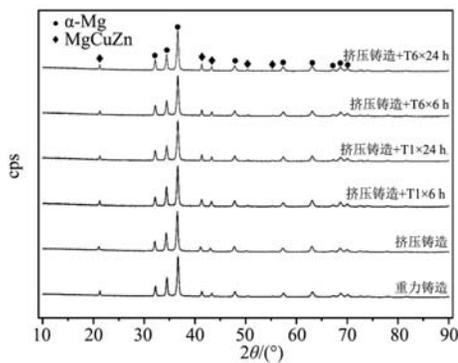


图3 不同工艺状态Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr合金XRD图像
Fig. 3 XRD patterns of Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr alloys with different forming processes and heat treatments

代之的是呈项链状分布的颗粒第二相，且时效时间越久，颗粒状第二相析出越多。不同时效时间处理后合金的XRD图谱表明，时效处理并没有改变第二相，析出的颗粒状第二相仍是MgCuZn相。

2.2 合金导热性能分析

不同工艺下合金的热导率如图4所示。与重力铸造制备的合金相比，挤压铸造获得的合金热导率更高。一方面挤压铸造减少了合金组织中气孔的数目，气孔的热导率远小于合金，因此挤压铸造的合金热导率更高；另一方面，挤压铸造显著减小了晶粒尺寸，虽然

晶粒尺寸减小对于合金的热导率是不利的^[12-13]。但是MgCuZn相的分布更加连续，这对热导率的提升是有帮助的。

从图4中可以看出不论是T1时效还是T6时效，合金的热导率都随时效时间延长而增大。对于T1时效处理的合金，时效时间为6 h时，热导率从铸态的130.35 W/(m·K)增大到132.84 W/(m·K)；进一步延长时效时间至24 h，则热导率增大到了134.16 W/(m·K)。T6时效处理的合金也表现出相同的趋势，最终时效时间达到24 h时，合金的热导率可以达到135.54 W/(m·K)，略高于T1时效处理后合金的热导率。

对比时效前后合金XRD图谱中 α -Mg三强峰的位置，发现时效处理后 α -Mg三强峰对应的衍射角度更大，偏移角度约为 0.1° 。由布拉格衍射方程可知，衍射角越大，对应的晶面间距越小，这说明时效处理后 α -Mg的晶格常数变小，晶格畸变的程度减轻。在时效过程中，固溶在 α -Mg基体中的Zn原子会逐渐析出，减小了合金晶格畸变的程度，提高了合金热导率。但是T1时效对合金热导率的提升幅度小于T6时效的提升，这是由于T6时效相比T1时效多了一道固溶处理工艺。固溶处理一方面使Zn原子在 α -Mg基体中达到过饱和状态，为后续第二相的析出提供了驱动力；另一方面，固溶处理有效改善挤压铸造过程中产生的元素偏析现象，使得组织均匀化，增大了合金的热导率。

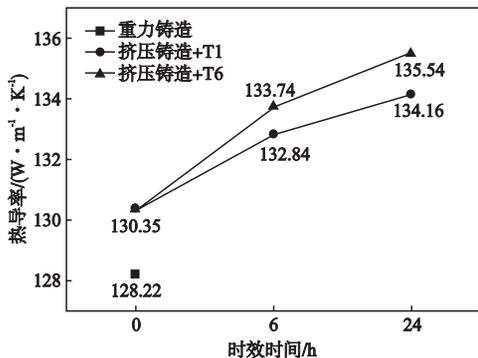


图4 不同工艺状态和时效处理时间下Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr合金室温热导率

Fig. 4 Thermal conductivities (RT) of Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr alloys with different forming processes and heat treatments

2.3 合金热膨胀性能分析

热膨胀系数是表征材料尺寸随温度变化大小的热物理参数，对于电子封装材料是一项重要的性能指标。不同成形工艺及热处理工艺得到的合金的平均热膨胀系数-温度曲线如图5所示。随着温度升高，合金热膨胀系数迅速增大。挤压铸造+T1热处理的合金在所有温度下的热膨胀系数最低，而挤压铸造+T6热处理的合金热膨胀系数最大。由于电子元件通常工作温度介于20~100℃，因此我们采用这个温度区间内的平均热膨胀系数来评价本试验制备合金的热膨胀性能，如图6所示。从图中可以看到，挤压铸造获得的热膨胀系数为 $23.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，高于重力铸造的 $22.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，这是因为挤压铸造使得合金组织更加致密，降低了合金的孔隙率。合金发生热膨胀现象时，实际膨胀量可以分为两部分，一部分是合金外形尺寸的膨胀量，一部分则是填补孔隙的膨胀量。孔隙率越低，外形尺寸的膨胀量占比越高，因此，合金的热膨胀系数越高^[14]。

T1时效处理6h后，合金的热膨胀系数由 $23.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 下降至 $21.25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ；随着时效时间达到24h，热膨胀系数进一步减小到 $21.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，相比于铸态合金下降了9.88%。T6时效处理6h后，热膨胀系数上升至 $25.60 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，相比铸态合金增加了9.45%；进一步延长时效时间至24h，热膨胀系数降低至 $25.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，但仍高于铸态合金。可以看出，不论是时效6h还是24h，合金的热膨胀系数都高于未时效处理的合金。产生这种现象的原因是T6热处理后，第二相由网状变为颗粒状分布在 α -Mg基体上，阻碍了位错回复，提高了材料的内应力，从而使原子能量升高，热膨胀系数相比铸态更高^[15]。对比两种不同的时效工艺，T1时效处理对于我们制备的Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr合金有着更明显

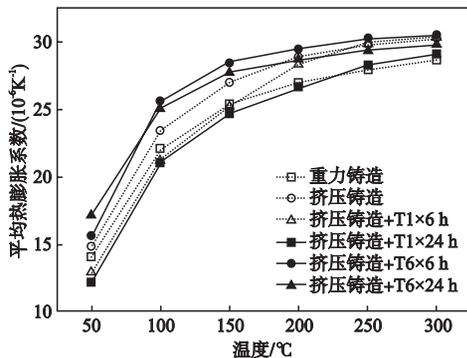


图5 不同工艺状态和时效时间Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr合金热膨胀系数曲线

Fig. 5 Engineering thermal expansion coefficient curves of Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr alloys with different process states and aging times

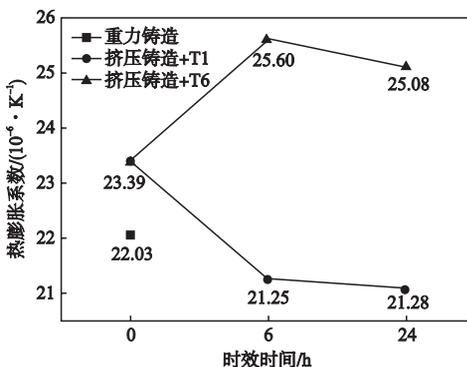


图6 不同工艺状态和时效时间Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr合金20~100℃平均热膨胀系数

Fig. 6 Engineering thermal expansion coefficients (20-100 °C) of Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr alloys with different forming processes and heat treatments

的减小热膨胀系数的作用，而最终时效24h后的合金热膨胀系数仅有 $21.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ，相比纯镁下降了18.9%。

3 结论

(1) 挤压铸造工艺在减少合金气孔缺陷的同时，使第二相的分布更加连续，最终表现为合金的热导率增加；压力作用下使得凝固组织的孔隙率减小，导致材料的热膨胀系数小幅增加。

(2) T6处理相比T1处理对于Mg-Zn-Cu合金的热导率提升幅度更大，但是热膨胀系数升高，膨胀性能也相应的下降。

(3) 单一的成形工艺和热处理工艺无法同时改善Mg-Zn-Cu合金的导热性能和热膨胀性能，通过挤压铸造工艺和T1热处理工艺共同作用，可以实现合金的热导率及热膨胀性的同步优化。

参考文献:

- [1] 钟皓, 刘培英, 周铁涛. 镁及镁合金在航空航天中的应用及前景 [J]. 航空工程与维修, 2002 (4): 41-42.
- [2] 吴若愚, 杨明波, 毕媛, 等. Sn在镁合金中的应用及其研究进展 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学版), 2017, 31 (11): 65-73.
- [3] 尹从娟, 张星, 张治民. 热挤压工艺对AZ31镁合金组织性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2007 (21): 63-64, 67.
- [4] 方明, 王爱琴, 谢敬佩, 等. 电子封装材料的研究现状及发展 [J]. 热加工工艺, 2011, 40 (4): 84-87.
- [5] 应韬. 纯镁和二元镁合金的导热行为研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [6] LI Z H, SASAKI T T, SHIROYAMA T, et al. Simultaneous achievement of high thermal conductivity, high strength and formability in Mg-Zn-Ca-Zr sheet alloy [J]. Materials Research Letters, 2020, 8 (9): 335-340.
- [7] 张万鹏. Cu元素对Mg-Zn系合金显微组织及热物性能影响研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2018.
- [8] ALAM M E, HAN S, NGUYEN Q B, et al. Development of new magnesium based alloys and their nanocomposites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011 (34): 8522-8529.
- [9] MEENASHISUNDARAM G K, SEETHARAMAN S, GUPTA M. Enhancing overall tensile and compressive response of pure Mg using nano-TiB₂ particulates [J]. Materials Characterization, 2014, 94: 178-188.
- [10] HAO J F, LUO H X, BIAN J C, et al. The effect of squeeze casting process on the microstructure, mechanical properties and wear properties of hypereutectic Al-Si-Cu-Mg alloy [J]. International Journal of Metalcasting (2021) .https://doi.org/10.1007/s40962-021-00575-x.
- [11] YUAN D, YANG X, WU S S, et al. Development of high strength and toughness nano-SiC_p/A356 composites with ultrasonic vibration and squeeze casting [J]. Journal of Materials Processing Tech., 2019, 269: 1-9.
- [12] LIMARGA A M, CLARKE D R. The grain size and temperature dependence of the thermal conductivity of polycrystalline, tetragonal yttria-stabilized zirconia [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98 (21): 7421.
- [13] 朱家发. 含铬钢的凝固偏析行为及其对导热性影响的研究 [D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016.
- [14] 牛宏伟, 文敏, 张帅. 考虑界面层和孔隙的SiC_p/SiC_m复合材料热膨胀性能研究 [J]. 功能材料, 2020, 51 (4): 4101-4108.
- [15] 周贤良, 华小珍, 张建云, 等. 高比例SiC_p/Al复合材料热膨胀性能 [J]. 新技术新工艺, 2004 (7): 45-47.

Influence of Forming Processes and Heat Treatment on Thermophysical Properties of Mg-5Zn-2.5Cu Alloy

CHEN Lu, LI Jian-peng, WU Shu-sen, LÜ Shu-lin, GUO Wei

(State Key Lab of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, Hubei, China)

Abstract:

The Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr alloy was produced by gravity casting and squeeze casting, and the effects of different forming processes and heat treatment processes on the thermophysical properties of the Mg-5Zn-2.5Cu-0.4Zr were investigated. The results showed that the thermal conductivity of the alloy produced by the squeeze casting was higher compared to that of the alloy produced by the gravity casting, which increased from 128.22 W/(m · K) to 130.35 W/(m · K). However, the alloy produced by the squeeze casting had a higher thermal expansion coefficient ($22.03 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) than that by the gravity casting ($23.39 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Through combined application of the squeeze casting and T1 treatment, the simultaneous optimization of the thermal conductivity and thermal expansion performance can be realized. The thermal conductivity increased to 134.16 W/(m · K), and the thermal expansion coefficient reduced to $21.08 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Key words:

squeeze casting; heat treatment; thermal conductivity; thermal expansion coefficient; Mg-Zn-Cu alloy