

# 化合物相的析出对 Mg-Sn 二元合金导热性能的影响

潘虎成<sup>1,2</sup>, 黄韞淼<sup>1</sup>, 高正源<sup>2,3</sup>, 黄秋燕<sup>2</sup>, 秦高梧<sup>1</sup>, 彭建<sup>2</sup>, 潘复生<sup>2</sup>

(1. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 辽宁 110819)

(2. 重庆大学 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

(3. 重庆交通大学, 重庆 400074)

**摘要:** 研究了添加不同含量的 Sn (3%, 6%, 9%, 质量分数) 对铸态、固溶态及时效态 Mg-Sn 二元合金导热性能的影响。结果表明, 铸态及固溶处理态 Mg-Sn 合金的热导率均随着 Sn 元素含量的增加不断降低, 其中 Sn 含量最多的固溶态 Mg-10Sn 合金所对应的热导率降低至 52.6 W/(m·K); 同固溶态合金相比, 相同溶质含量的铸态合金的热导率更高。Mg-Sn 合金的热导率随时效的进行逐渐升高, Mg-3Sn、Mg-6Sn 及 Mg-10Sn 合金的热导率分别最终可达到 125、120 及 110 W/(m·K)。分析表明, 镁合金热导率的不断升高可以归结于基体的纯化效应, Sn 元素的原子大小、核外电子分布以及化合价等均会对 Mg-Sn 合金的导热性能产生影响。

**关键词:** 镁合金; 导热性能; 热处理; 第二相

中图分类号: TG146.2<sup>2</sup>

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3311-05

热量的传递现象(热传导, 热对流及热辐射)作为能量传递的基本方式渗透在工业应用的各个领域。随着现代工业日新月异的发展, 对散热部件进行热管理开始成为目前面临解决的技术难题之一, 而在电子、电力、汽车制造及建筑等各领域表现得尤为突出。在电子制造业领域, 伴随着半导体晶体管性能的快速提升, 追求高度集成、高频率及高运转速率成为发展的趋势, 其密度基本上按照 Moore 定律的预测趋势在增加, 电子元器件及设备的体积功率密度因此愈来愈高<sup>[1,2]</sup>。微电子芯片技术及电子组装技术的进步促使芯片向高集成和高发热量方向发展; 电子封装也由传统的单层或双层式组装向高密度、高频率、三维立体表面组装(SMT)及多层印制电路板(PcB)等方向发展<sup>[3]</sup>。另外, 在电磁屏蔽性能要求越来越严格的背景下, 电子产品的外壳必须是全封闭的, 降低噪音的条件下要求去除风扇等关键散热部件, 使得电子产品的散热环境急剧恶化。如何有效地控制电子器件温度在安全温度之内已成为制约微电子工业发展的瓶颈<sup>[4]</sup>。

镁合金作为最轻的金属结构材料之一, 在汽车制造业、3C 产品、航空航天以及军事领域等具有广泛的应用前景, 在技术发展迅猛、资源日益紧缺、环保问题日益突出的今天, 镁及镁合金产品的开发及研究吸

引了越来越多的目光, 镁合金逐渐开始代替密度大的钢、铸铁、铜合金等。特别的, 纯镁的导热系数为 158 W/(m·K), 在金属材料中仅次于纯铜及纯铝, 因此在某些对机械性能及散热性能均有特别要求的领域具有特殊的发展优势, 如 3C 产品(AZ31 等商业变形镁合金)、汽车发动机(AJ62 等铸造镁合金)与大功率 LED 散热器(镁合金压铸件)等。这些领域的镁合金产品均面临着热设计及热管理的问题, 非常有必要对其热物理性能(如热导率等)进行研究。本研究针对 Mg-Sn 体系热物理性能研究的匮乏, 着重研究 Mg-Sn 二元合金中化合物相的析出对其热传导性能的影响规律, 为开发新型的 Mg-Sn 基导热镁合金提供基础数据。

## 1 实验

铸态样品在电阻炉中制备, 原料为高纯镁(99.95%)和纯锡(99.98%), 保护气氛为比例为 100:1 的 CO<sub>2</sub> 和 SF<sub>6</sub> 混合气体。将熔体加热至 740 °C 后从铁坩锅中浇铸至已预热 250 °C 的铁模中。试样的化学成分通过荧光分析仪测得(XRF-1800 CCDE), 分析结果列如表 1 所示。铸态试样在石墨粉的保护下经 520 °C 固溶处理 24 h 后取出水冷。所有样品经固溶处理后随即在 250 °C 下时效处理不同的时间(24~180 h)。

收稿日期: 2016-11-20

基金项目: 国家自然科学基金(51171043, 51371046, 51501032); 中央高校基本科研业务费(N130510002, N141003001, L1502025, L1502047); 辽宁省科技厅一般项目(L20150176, CQZJKY2013001, 2014QK263, CX201407)

作者简介: 潘虎成, 男, 1988 年生, 博士, 讲师, 东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 辽宁 110819, 电话: 023-83691568, E-mail: panhu1988@163.com

采用激光法(NETZSCH LFA 447)测量了试样在室温下的热扩散系数, 其中测试样品的形状为  $\Phi 12.75 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$  的圆片状。试样在室温下的密度是通过 Archimedes法测得的。利用 Neumann-Kopp 法则计算了该合金的比热容<sup>[5,6]</sup>。这样, 试样的导热系数( $\lambda$ )可通过以下公式计算得出<sup>[7]</sup>:

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (1)$$

式中,  $\alpha$  为热扩散系数,  $\rho$  为密度而  $C_p$  则为比热容。利用光学显微镜(OM)及扫描电子显微镜(SEM, TESCAN VEGA II LMU)观察了铸态、固溶态及时效态合金的显微组织。还对第二相进行了能谱分析(EDS)以定性分析该第二相的种类。然后对样品还进行了 X 射线衍射分析(Rigaku 2500pc, Cu K $\alpha$  靶)。

## 2 实验结果

### 2.1 铸态及固溶态 Mg-Sn 合金微观组织

铸态及固溶态 Mg-Sn 合金的金相组织如图 1 所示。铸态合金内有枝晶状组织出现且有第二相分布在晶界上(图 1a~1c), 这些第二相主要是在非平衡凝固过程中形成的。合金内金属间化合物的体积分数随着 Sn

元素含量的增加逐渐增多。经固溶处理后, 所有试样内的金属间化合物消失, 如图 1d~1f 所示。图 2 为铸态及固溶态 Mg-Sn 合金的 XRD 图谱。从图中可以看出, 铸态合金内主要含有  $\alpha$ -Mg 和 Mg<sub>2</sub>Sn 相。因此, 这些金属间化合物可以确定为 Mg<sub>2</sub>Sn 相, 这同文献中的报道是一致的<sup>[8]</sup>。对于固溶态合金, 没有对应的第二相衍射峰出现。结合 XRD 和 OM 结果, 可知几乎所有的合金元素已溶入基体, 而该固溶态合金可以认为是一种单相的多晶体。

### 2.2 时效态 Mg-Sn 合金微观组织

图 3~图 5 分别为在 250 °C 时效不同时间的 SEM 照片。Mg-3Sn 合金在 250 °C 时效 24 h 后有半径小于 1  $\mu\text{m}$  的颗粒状第二相析出(图 3a), 时效 72 h 后该第二相转化为长径比更大的细棒状(图 4a), 最终经时效时间延长至 150 h 后仍旧保持其大小和形状(图 5a)。然而对于 Mg-6Sn 合金, 在 250 °C 时效初期, 长度大约为 3  $\mu\text{m}$  的细棒状第二相已开始析出, 如图 3b 所示。随着 Sn 含量的增加, 更多数量的第二相在 250 °C 时效初期即从基体中析出, 如图 3c 所示的 Mg-10Sn 合金组织。由图 3 和图 4 表明, Mg-6Sn 及 Mg-10Sn 合金中大多数第二相在时效的前 72 h 即已从基体中析出, 随着时效时间的延长第二相的体积分数逐渐饱和。EDS 分析结果表明 Mg-Sn 合金中存在的第二相即为 Mg<sub>2</sub>Sn 相, 这证实了文献中关于时效态 Mg-Sn 合金中的第二相均为 Mg<sub>2</sub>Sn 平衡相的结论<sup>[9]</sup>。可以清楚的看到, 250 °C

表 1 试样的化学成分

Table 1 Chemical composition of the samples (wt%)

Alloy	Sn	Mg
Mg-3Sn	3.4	Bal.
Mg-6Sn	7.0	Bal.
Mg-10Sn	10.8	Bal.

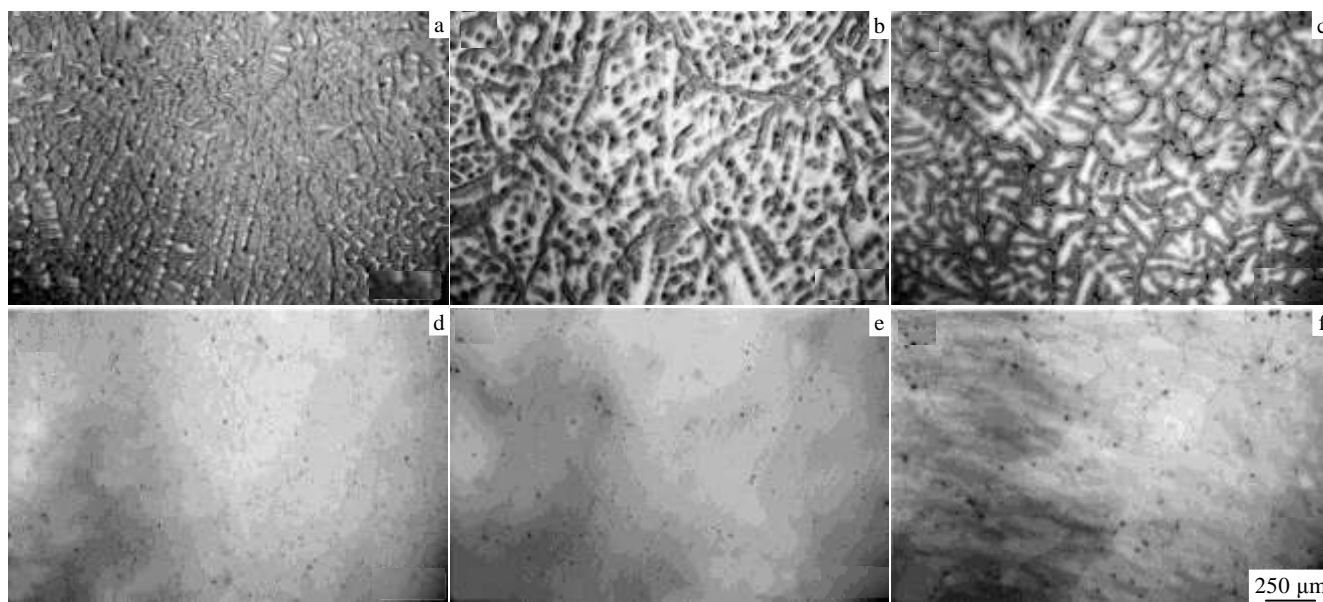


图 1 铸态及固溶态 Mg-Sn 合金的金相组织

Fig.1 Optical micrograph showing the microstructure of the as-cast (a~c) and solution treated (d~f) alloys:

(a, d) Mg-3Sn, (b, e) Mg-6Sn, and (c, f) Mg-10Sn

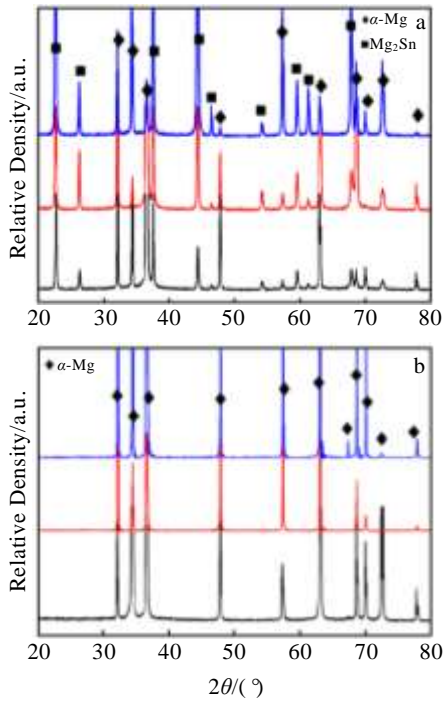


图 2 铸态及固溶态 Mg-Sn 合金的 XRD 图谱  
 Fig.2 XRD patterns of the experimental alloys: (a) as-cast Mg-Sn alloys and (b) as-solution Mg-Sn alloys

的时效过程使得所有成分的合金中 Mg<sub>2</sub>Sn 相的体积分

数逐渐增加，而对应的留在镁基体内的溶质元素含量逐渐降低。

### 2.3 Mg-Sn 合金的热导率演变规律

图 6 为铸态及固溶处理态 Mg-Sn 合金的热导率随 Sn 元素含量的变化规律。可见，固溶态合金的热导率随 Sn 元素的添加不断降低。Sn 含量最多的 Mg-10Sn 合金所对应的热导率降低至 52.6 W/(m·K)。同固溶态合金相比，相同溶质含量的铸态合金的热导率更高。此外，铸态及固溶态合金的热导率之差随着 Sn 含量的增加不断增大。

图 7 为时效时间对 Mg-Sn 合金在 250 °C 时效时热导率变化的影响。可见，Mg-Sn 合金的热导率随时效的进行逐渐升高，其热导率的大幅度递增都发生在时效前期的 24 h。当时效时间延长为 150~180 h 时，Mg-3Sn、Mg-6Sn 及 Mg-10Sn 合金的热导率可以分别达到 125、120 及 110 W/(m·K)。所有合金热导率的不断降低主要可以归结于基体的纯化效应。如上所述，镁基体内的固溶原子会导致剧烈的电子散射效应。随着时效的继续，沉淀相的体积分数增加，可以有效的将 Sn 从基体中去除，因此大大提高了合金的热导率。

### 3 讨论

根据 Mattiessen 准则，镁合金的传导特性可通过下



图 3 Mg-3Sn、Mg-6Sn、Mg-10Sn 合金在 250 °C 时效 24 h 后的 SEM 组织  
 Fig.3 SEM images of the alloys aged at 250 °C for 24 h: (a) Mg-3Sn, (b) Mg-6Sn, and (c) Mg-10Sn

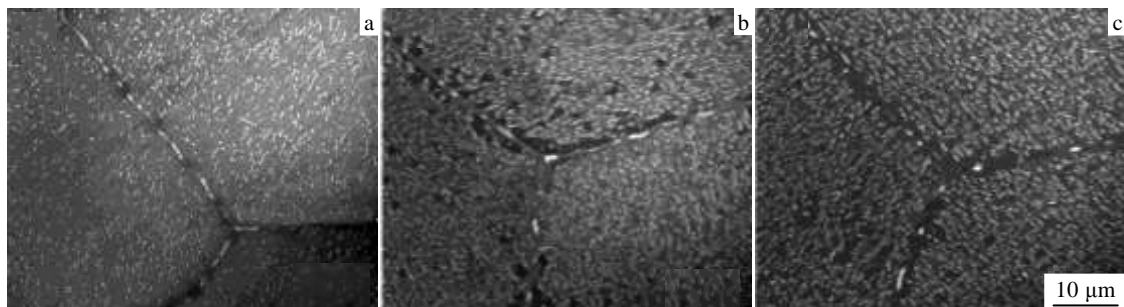


图 4 Mg-3Sn、Mg-6Sn、Mg-10Sn 合金在 250 °C 时效 72 h 后的 SEM 组织  
 Fig.4 SEM images of the alloys aged at 250 °C for 72 h: (a) Mg-3Sn, (b) Mg-6Sn, and (c) Mg-10Sn

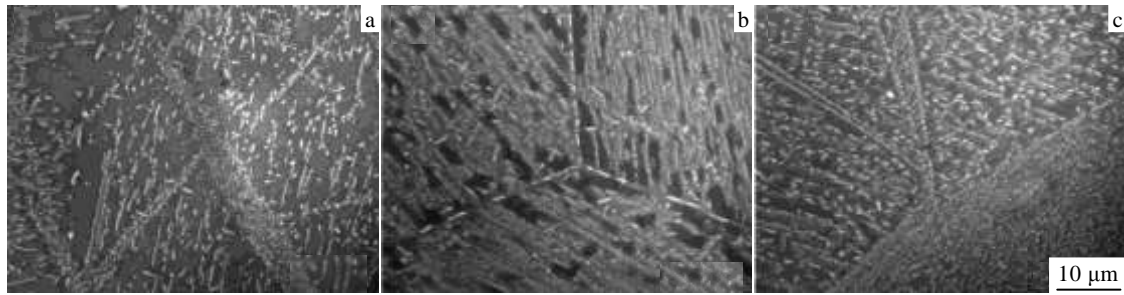


图 5 Mg-3Sn、Mg-6Sn、Mg-10Sn 合金在 250 °C 时效 150 h 后的 SEM 组织

Fig.5 SEM images of the alloys aged at 250 °C for 150 h: (a) Mg-3Sn, (b) Mg-6Sn, and (c) Mg-10Sn

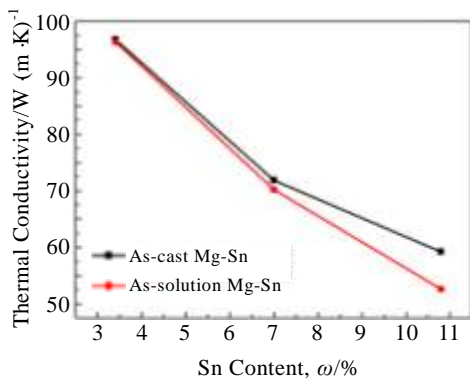


图 6 铸态及固溶态 Mg-Sn 合金热导率随 Sn 含量变化关系

Fig.6 Variation of the thermal conductivity for as-cast and solution treated Mg-Sn alloy as a function of Sn content

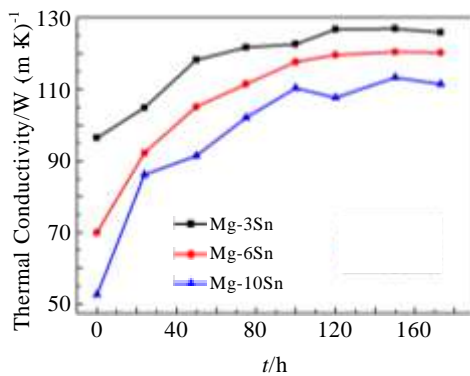


图 7 固溶态 Mg-Sn 合金在 250 °C 时效不同时间后热导率变化曲线

Fig.7 Effect of aging time on thermal conductivity of the Mg-Sn alloys aged at 250 °C

式计算表达<sup>[10]</sup>:

$$\rho = \rho_{Mg} + \sum c_i \cdot \rho_i^0 + \rho_p \quad (1)$$

式中,  $\rho_{Mg}$ ,  $c_i \cdot \rho_i^0$  和  $\rho_p$  分别表示温度、固溶原子及析出相对电阻率的贡献。值得注意的是, 杂质元素及组织缺陷(如位错和晶界等)对电阻率的影响可以忽略。特别是

人们一直接受的事实是,合金元素固溶在基体中对电阻率增加的贡献比其以析出相的形式析出基体后对电阻率的影响高几个数量级<sup>[11]</sup>, 这是由于金属材料的电传导是通过电子的传输完成的, 溶质原子固溶在晶体内部将引起晶格畸变, 从而对其传输行为产生强烈的散射效应; 相反, 溶质原子析出后其晶格畸变消除, 传导效率大大提高。因此, 直观的理解是, 对成分固定的合金来说, 第二相的析出过程将导致其对应电导率的增加。对于本研究的 Mg-Sn 合金, 固溶处理将会部分或者全部的将合金内存在的第二相溶入基体, 因此合金对应的热导率将会降低; 这主要是由溶入基体内部的原子将对电子传递过程产生严重的散射作用引起的。经退火处理后, 第二相的析出将导致基体的纯化, 固溶原子对电子传输的散射作用被大大抑制, 因此以上所有退火态合金的热导率都大于铸态合金的值。此外, Mg-Sn 合金在退火过程中形成了大量的晶界无析出区。由于第二相在晶内的大量析出, 该无析出区内的固溶原子含量较低, 因此基本可以等同于热传导的畅通通道。

此外, Mattiessen 准则表明对纯金属来说, 只有由热激发产生的晶格排列错乱导致电子和声子的交互作用, 从而影响该合金对应的热导率。然而对于合金来说, 在合金浓度较低时, 添加的溶质原子将会对晶格扭转产生额外的作用且与温度无关。因此, 传输电子在无热激发时仍会受到外来原子对晶格破坏而产生的散射作用。对含有不同元素种类的合金固溶体, 电子被这种晶格扭转所散射的程度也不尽相同。溶质原子对合金热/电阻率的作用受到很多因素的影响, 包括溶质原子与 Mg 原子的体积差异率 ( $\Delta V/V_{Mg}$ ), 溶质原子的化合价及核外电子分布等<sup>[12]</sup>。  $\Delta V/V_{Mg}$  越大 (Sn 元素: +16.67%), 合金的热/电阻率增加越明显, 这是因为  $\Delta V/V_{Mg}$  越大其晶格畸变也越严重, 电子传输和晶格振动波散射越明显, 合金相应的热导率降低的也就越多<sup>[13]</sup>。溶质元素的化合价对 Mg 合金热阻率的作用受到 Linde 准则的影响, 即每添加一原子质量的固溶元素导致增加的热阻率与溶质

元素和基体元素化合价之差的平方呈正比例关系<sup>[14]</sup>。Linde 准则是在单化合价溶质元素的试验中发现并后来被 Mott 等人在理论上所证实<sup>[15]</sup>。与此相对应, 溶质元素的化合价越大(如 Zn(+2)<Al(+3)<Sn(+4)), 添加相同原子比导致热导率的降低也会越大。核外电子分布对热/电阻率的影响主要是受对应核外电子空位等因素所控制(Sn:  $4d^{10}5s^25p^2$ )<sup>[16]</sup>。总的来说, 以上提及的多种因素共同影响了该合金元素对镁合金导热性能削弱的程度。

## 4 结 论

1) 铸态及固溶处理态 Mg-Sn 合金的热导率均随着 Sn 元素含量的增加不断降低, 其中含 Sn 含量最多的固溶态 Mg-10Sn 合金所对应的热导率降低至 52.6 W/(m K); 同固溶态合金相比, 相同溶质含量的铸态合金的热导率更高。

2) Mg-Sn 合金的热导率随时效的进行逐渐升高, Mg-3Sn、Mg-6Sn 及 Mg-10Sn 合金的热导率分别最终可达到 125、120 及 110 W/(m K), Sn 元素的原子大小、核外电子分布以及化合价等均会对 Mg-Sn 合金的导热性能产生影响。

### 参考文献 References

- [1] Moore G E, Nelsn D L, Neale R G. *Electronic*[J], 1965, 38(8): 114  
 [2] Moore G E. *Electron Devices Meeting, 1975 International*[C]. California: Intel Corporation, 1975  
 [3] Mallik S, Ekere N, Best C *et al. Applied Thermal Engineering*

- [J], 2011, 31(1): 355  
 [4] Rape A, Liu X, Kulkarni A *et al. J Mater Sci*[J], 2013, 48(1): 1262  
 [5] Leitner J, Voňka P, Sedmidubský D *et al. Thermochimica Acta* [J], 2010, 497(1): 7  
 [6] Lindemann A, Schmidt J, Todte M *et al. Thermochimica Acta* [J], 2002, 382(1): 269  
 [7] Rudajevova A, Staněk M, Lukáč P. *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 341(1): 152  
 [8] Poddar P, Sahoo K L, Mukherjee S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 460(1): 357  
 [9] Huang X F, Zhang W Z. *Materials Science and Engineering A* [J], 2012, 552(1): 211  
 [10] Callister D W, Rethwisch D G. *Materials Science and Engineering an Introduction*[M]. New York: Wiley, 2000: 221  
 [11] Eivani A, Ahmed H, Zhou J *et al. Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2009, 40(10): 2435  
 [12] Salkovitz E, Schindler A, Kammer E W. *Physical Review*[J], 1957, 105(3): 887  
 [13] Klemens P, Williams R. *International Metals Reviews*[J], 1986, 31(1): 197  
 [14] Schindler A, Salkovitz E. *Physical Review*[J], 1953, 91(6): 1320  
 [15] Noble B, Pike T. *Journal of Physics F: Metal Physics*[J], 1981, 11(3): 587  
 [16] Chen C J, Wang Q D, Yin D D. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 560

## Effect of Compounds Precipitation on Thermal Conductivity of Mg-Sn Binary Alloy

Pan Hucheng<sup>1,2</sup>, Huang Yunmiao<sup>1</sup>, Gao Zhengyuan<sup>2,3</sup>, Huang Qiuyan<sup>2</sup>, Qin Gaowu<sup>1</sup>, Peng Jian<sup>2</sup>, Pan Fusheng<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

(3. Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

**Abstract:** Effects of the Sn addition (3wt%, 6wt%, 9wt%) on thermal conductivities of the as-cast, as-homogenized and as-aged Mg-Sn binary alloys were investigated. The results show that thermal conductivities of both the as-cast and the as-homogenized Mg-Sn alloys decrease with Sn content increasing, and that of the as-homogenized Mg-10Sn decreases to 52.6 W/(m K). Compared with the as-homogenized sample, thermal conductivity of the as-cast alloy with the same solute content is higher. Thermal conductivity of the Mg-Sn alloy increases with aging treatment, and thermal conductivities of the as-aged Mg-3Sn, Mg-6Sn and Mg-10Sn alloys reach to 125, 120 and 110 W/(m K), respectively. The thermal conductivity increment is attributed to purification of the Mg matrix, while atomic size, electron configuration and the charge of the Sn element affect the thermal conductivity of the Mg-Sn alloy.

**Key words:** magnesium alloys; thermal conductivity; heat treatment; second phases

Corresponding author: Pan Hucheng, Ph. D., Lecturer, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-23-83691568, E-mail: panhu1988@163.com