

导热镁合金的研究与开发现状

王春明, 陈云贵, 肖素芬

(四川大学, 四川 成都 610064)

摘要: 镁合金具有密度小、电磁屏蔽和阻尼性能优良、比强度高优点, 单位质量的导热能力优于铝合金, 基于其综合性能的优势作为散热材料用于电子、通讯及计算机等领域也具有潜在的优势。本文综述了国内外高导热镁合金的研究与开发现状, 分析了 Mg-Zn、Mg-RE、Mg-Th 和 Mg-Mn 等几种导热性能良好的镁合金系列, 展望了高导热镁合金研究存在的问题及今后的研究方向。

关键词: 镁合金; 热导率; 合金元素作用

中图分类号: TG146.2+2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)10-2596-05

镁合金是工业应用中最轻的金属结构材料, 其密度为 1.74 g/cm^3 , 仅相当于铝的 $2/3$, 铜的 $1/5$ 。镁合金压铸成形性能好、比强度高、回收利用率高及具有环保性等优点, 被称为 21 世纪的绿色工程材料^[1, 2]。随着电子、计算机、通讯及 LED 照明等产业的高速发展, 对散热材料的要求不仅仅是材料要有较高的导热性能, 而且还要有较低成本, 特别是材料的轻量化。目前散热材料主要是铝合金以及铜合金等。纯镁常温下的热导率为 167 W/m K , 纯铝常温下的热导率为 238 W/m K ^[3], 镁合金的导热率为铝合金的约 70.17% , 而镁合金的比重是铝合金比重的约 64.07% , 由此可以推断, 同等重量的镁合金散热性能优于铝合金^[4]。对于镁合金的导热性能方面的研究也比较少, 因此, 发展高导热镁合金具有重要的应用价值。

在金属中, 由于固溶元素的加入对电子的散射作用较强, 减少电子的导电和传热能力, 同时, 晶格振动对总的热导率也有着一定的影响。但是, 在多数情况下, 魏德曼-弗兰兹定律都是可用的, Klemens 和 Williams 进行了理论推导获得合金的热导率^[5]:

$$\lambda = L_0 T / \rho + BT^n, 1 \leq n \leq 0 \quad (1)$$

式中, L_0 为洛伦兹常数, ρ 为电阻率, T 为温度, B 跟 λ_g 有关, λ_g 随温度的变化近似于 $T^{1/2}$, 即 λ_g 近似一个常数。另外, 对魏德曼-弗兰兹关系进行修正, 得到经验公式如式 (2), 其主要基于热导率和参数 T/ρ 的关系:

$$\lambda = AL_0 T / \rho + BT + C \quad (2)$$

式中, A, B, C 为经验常数。Smith 和 Palmer^[6] 提供一些合金的热导率, 其表达式中 $B=0$; Bakhtiyarov

和 Overfelt 等^[7] 研究 3 种铸造铝合金 (A319, A356, A201) 的热导率及电阻率, 进而进行修正, 得到相关系数如下 $A=0.904, B=0$ 和 $C=5.27$; Powell^[8] 对镁及镁合金的热导率和电阻率进行修正, 得到经验常数 $A=0.8834, B=0, C=9.2$; Bungardt 和 Kallenbach^[9] 对镁及合金的热导率和电阻率的相联也提供了相关系数 $A=0.924, B=0.0167$ 。式 (2) 中合金的热导率主要同温度及电阻率有关。不同合金元素存在 Mg 基体中或固溶或形成第二相, 其随温度变化对合金导热性能的影响也大不相同。

1 纯镁的热导及合金元素的作用

图 1 为纯镁的低温和高温热导率测量值^[10]。随着温度的增加, 镁的热导率不断增加。当 $T=9 \text{ K}$ 时, 镁的热导率达到最大值 5700 W/m K 。温度继续增大, 镁的热导率不断下降。当 $T \geq 100 \text{ K}$ 时, 镁热导率的值下降较为缓慢。在室温 (300 K) 以上, 镁的热导率随温度变化幅度较小, 近似呈线性下降趋势。

根据马西森定律, 电阻率用如下式表示

$$\rho_T = \rho' + \rho(T) \quad (3)$$

式中, $\rho(T)$ 是与温度有关的电阻率; ρ' 是与杂质浓度、点缺陷、位错有关的电阻率。当温度较高时, 金属的电阻由 $\rho(T)$ 项起主导作用, 低温时 ρ' 是主要的。当温度 $T > 2/3 \Theta_D$ 时 (Θ_D 是德拜温度), 电阻率正比于温度, 即 $\rho(T) = \alpha T$ (α 为纯金属电阻温度系数), 将其代入到式 (2) 中, 得到 λ 与 ρ 成正比关系。这与室温以上的测量结果线性趋势相吻合。而当 $T \ll \Theta_D$, 电阻率与温度成 5 次方关系 $\rho \propto T^5$ 。对于金属电阻产生的机制是

收稿日期: 2014-10-27

基金项目: 四川省科技厅重点攻关项目 (3GG009-007-4)

作者简介: 王春明, 男, 1986 年生, 博士生, 四川大学材料学院, 四川 成都 610064, 电话: 028-85405670, E-mail: cmwang87@sina.cn

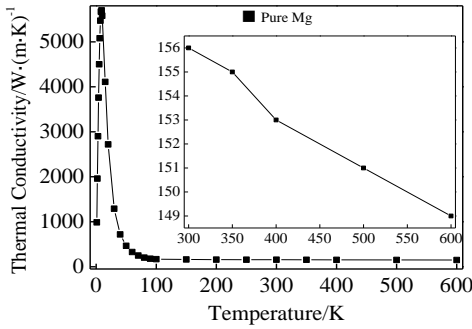


图 1 纯镁热导率随温度的变化规律

Fig.1 Temperature dependency of thermal conductivity of pure Mg^[10]

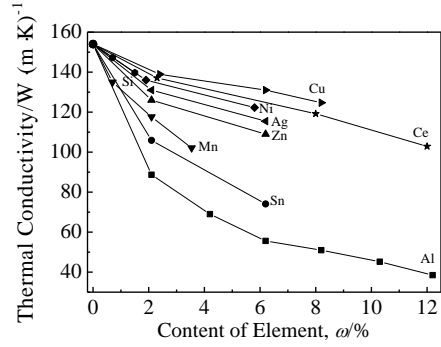


图 2 常见合金元素对镁热导率的影响

Fig.2 Effect of alloy element on thermal conductivity of Mg Matrix^[11]

电子—声子散射，只有当极低温度下电阻率与温度成 2 次方关系，这时电子—电子散射成为产生电阻的主要机制^[11]。

镁中添加合金化元素通常是考虑其对其力学性能的影响，但作为要求导热性能优良的镁合金而言，就必须同时考虑合金化元素对镁的导热和力学性能的影响。

图 2 是常见合金元素对镁的导热系数的影响^[11]，其中 Ag、Zn、Sn、Al 在镁合金中具有较大的固溶度，在需要同时考虑导热和力学性能要求时，可以考虑添加 Ag 和 Zn，而 Al 并不合适。图中的 Cu、Ce、Ni 在镁中的固溶度较小，选择添加这类元素一方面考虑净化和细化，降低镁合金中的杂质和细化晶粒，可以兼顾导热和强化，以及其他可能的 Zr 和 La、Pr 元素等；另一方面考虑在镁合金中易形成第二相的合金化元素，这样可以在尽量少影响导热性能的同时做到第二相强化的作用。Ni 和 Cu 是明显降低镁合金耐蚀性的元素，尽管对导热性能影响不大，也是不适合添加的；Mn 对导热性能影响较大，但 Mn 可以消除 Fe 等有害杂质的作用，改善合金的耐腐蚀性能，在要求导热性能高的镁合金可少量添加。其他常用的微固溶或非固溶元素如 Si、Ca、Sr 等可以形成有效的第二相强化，改善镁合金的力学性能，基于对镁合金基体导热性能影响甚微是可以考虑添加的。

2 高导热镁合金

作为高导热镁合金，应在改善其力学性能时尽量保持高的导热性能。从图 3 中可以看出^[12-14]，常用含铝合金元素的镁合金常温导热性几乎都小于 100 W/m K。

其中，最常用的商业镁合金 AZ91 的常温导热系数

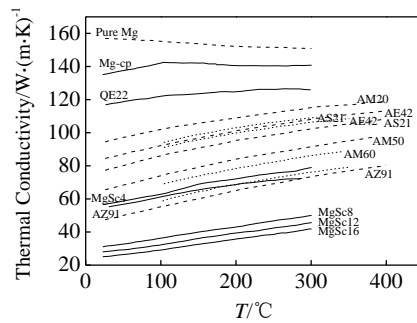


图 3 镁合金的导热性能及温度的影响

Fig.3 Temperature dependence of thermal conductivity of Mg alloys^[12-14]

仅约 50 W/m K。另外，图中也显示了在镁合金中固溶度较大的稀土元素 Sc，对导热性能的损害是比较大的，这里可能预示其他在镁合金中固溶度大的中重稀土可能对导热性能损害是比较大的，这点需要实验证明。QE22 化学成分为 Mg-1.5Ag-2.1Di-0.5Zr，其导热性能优良，表明 Ag、Di 和 Zr 对镁合金导热性能的影响较小。

2.1 Mg-Zn 镁合金

Mg-Zn 系合金是被广泛应用的形变镁合金，其具有良好的时效强化能力。与 Mg-Al 系合金相比有更高的强度和更好的承载能力。目前开发出的 Mg-Zn 合金的力学及导热率如表 1 所示^[15-17]。张奎等^[18,19]发明一种导热镁合金及其制备技术专利，通过不同的铸造方法，热处理以及挤压成形等方式得到较好的 Mg-Zn 基导热镁合金，其导热率可达约 120 W (K m)⁻¹。J. W. Yuan, K. Zhang 等^[20,21]对 Mg-Zn-Mn 变形镁合金的导热及机械性能的各向异性进行了研究，发现变形镁合金的各向异性对机械和导热性能有着明显的影响，以及通过成分设计对其高强和导热进行了研究。M. Yamasaki

表 1 Mg-Zn 合金的力学及导热性能

Table 1 Mechanical and thermal properties of Mg-Zn alloys^[15-17]

Alloys	Composition	UTS/MPa	YS/MPa	Elongation/%	Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹
ZK51A As-cast T5	4.6Zn-0.70Zr	205	140	3.5	110 (20 °C)
ZK61A As-cast T5	6.0Zn-0.70Zr	310	185	—	113 (20 °C)
ZK31A As-extruded	3.0Zn-0.60Zr	275	255	7	126 (20 °C)
ZK60A As-extruded	5.5Zn-0.45Zr	340	260	11	117 (20 °C)
ZC63 As-cast T6	6.0Zn-2.70Cu-0.25Zr	210	125	5	122 (20 °C)
ZC71 As-extruded	6.5Zn-1.25Cu-0.50Mn	240	158	7	122 (20 °C)
ZE41A As-cast T5	4.2Zn-1.2RE-0.7Zr	205	140	3.5	113 (20 °C)
ZE63A As-cast T6	5.8Zn-2.6RE-0.7Zr	300	190	10	109 (20 °C)
ZH62A As-cast T5	5.7Zn-1.8Th-0.7Zr	240	150	4	110 (20 °C)

和 Y. Kawamura^[22]对 Mg-Zn 稀土合金的导热性能进行了研究, 主要从显微结构和元素的固溶度及生成的长程有序相对导热性能的影响变化进行分析。总体上, Zn 作为固溶元素对 Mg-Zn 合金的影响较小, 其他合金化元素如 Zr、Cu、RE、Th 对镁合金的导热性能影响也是比较小的。

2.2 Mg-RE(Zr)镁合金

稀土不仅能改善合金的铸造性能, 也能改善镁合金的综合机械性能。添加稀土元素可以在镁合金铸造过程中起到净化、除气和排渣的作用, 同时起到固溶强化和第二项弥散强化的作用。常用 Mg-RE 系镁合金的力学性能及导热性能如表 2 所示。C. J. Chen, Q. D. Wang 等^[23]对 Mg-11Y-5Gd-2Zn-0.5Zr 合金的热物理性能进行研究, 研究表明 Y 和 Sc^[24]对合金的导热性能影响较大, 主要是因为 Y 和 Sc 是同族元素, 他们有相似的化学和物理性能, 且同属过渡族元素, 它们可以很容易吸收合金中的自由电子以获得相对稳定的电子层。因此, 自由电子数量降低, 从而减少了热量的传输。Michiaki Yamasaki^[25]对 Mg-Zn-RE 进行研究, 主要针对合金中生成的长程有序结构对导热性能影响进行分析。从目前的研究结果来看^[26-28], 不同的 RE 元素加入对镁合金热导率的影响也不同, 主要取决于合金元素在合金的存在形式。

对于 Mg-RE-Zr 系镁合金, Zr、轻稀土 Di 和 RE、

Ag 等对镁合金导热性能影响不大, Di 通常是 1:3 的 Pr 和 Nd 的稀土金属混合物, RE 是 La、Ce、Pr 及 Nd 的稀土金属混合物, 也就是说只要加入量不是太大, 轻稀土 La、Ce、Pr 及 Nd 对镁合金导热性影响不大。而 WE43 和 WE54 合金中含有较多的 Y, 其导热性能差。结合图 3 中的 Sc 可以推断, 固溶度大的中重稀土 Sc、Y、Gd、Tb、Dy 等对导热性能影响大。

2.3 Mg-Th/Mn 镁合金

Th 能提高镁合金的抗蠕变性能, 主要与沉淀强化相 Mg₃Th、Mg₃₃Th₆ 在晶内及晶界不连续分布有关。同时, Th 能同其他稀土元素一起改善铸造性能和焊接性能, 在 Mg-Th 合金中添加 Zn 后沿晶界形成针状组织, 进一步提高蠕变强度^[2]。表 3 给出常见含 Th 镁合金的力学性能与导热性能, Mg-Th 合金的导热性能较高, 其合金又具有良好的高温性能, 随着温度的升高, 合金的热导率也随之升高。所以, 在高温使用环境中, 要求工件具有良好的力学及导热性能, Mg-Th 合金有良好的竞争能力。

Mg-Mn 合金属于变形镁合金, 挤压制品强度高, 在加热时 Mn 阻碍晶粒长大, 稀土元素 Ce 的加入可以大大改善合金塑性和强度。该系主要优点是优良的耐蚀性和焊接性。同时 Mn 还可以消除 Fe 对耐蚀性的影响。其力学和导热性能如表 4 所示。从表 4 可以看出, Mn 添加到 2% 左右时对镁基体的导热性影响也较

表 2 Mg-RE 合金的力学及导热性能

Table 2 Mechanical and thermal properties of Mg-RE alloys^[15,17]

Alloys	Composition	UTS/MPa	YS/MPa	Elongation/%	Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹
K1A As-cast	0.7Zr	180	55	1	122 (20 °C)
EQ21 As-cast T6	2.1Di-1.5Ag-0.7Zr	235	170	2	113 (20 °C)
QE22A As-cast T6	2.1Di-1.5Ag-0.7Zr	260	195	3	113 (20 °C)
EZ33A As-cast T5	3.3RE-2.7Zn-0.6Zr	160	110	3	100 (20 °C)
WE43 As-cast T6	3.4RE-4.0Y-0.7Zr	250	162	2	51.3 (20 °C)
WE54 As-cast T6	3.0RE-5.4Y-0.7Zr	250	172	2	52 (20 °C)
AE42 Die-casting	2.5RE-4.0Al-0.1Mn	230	145	11	84 (20 °C)

表 3 Mg-Th 合金的力学及导热性能

Table 3 Mechanical and thermal properties of Mg-Th alloys^[15, 16]

Alloy	Composition	UTS/MPa	YS/MPa	Elongation/%	Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹
HK31 sheet and plate	3.3Th-0.7Zr	260	205	8	114 (18 °C)
HM21A sheet and plate	2.0Th-0.6Mn	235	170	8	134 (20 °C)
HM31A as-extruded	3.0Th-1.0Mn	283	230	10	104 (20 °C)
HZ32A as-cast	3.3Th-2.1Zn-0.7Zr	185	90	4	110 (20 °C)

表 4 Mg-Mn 合金力学及导热性能

Table 4 Mechanical and thermal properties of Mg-Mn alloys^[15, 17]

Alloy	Composition	UTS/MPa	YS/MPa	Elongation/%	Thermal conductivity/W (m K) ⁻¹
MB1 as extruded	1.3~2.5Mn	254	176	5	126(100 °C)
MB8 as extruded	1.5~2.5Mn-0.15~0.35Ce	255	147	7	134(100 °C)
M1A as extruded	1.2Mn	255	180	12	138(20 °C)

小, 介于 Mg-Mn 合金优良的耐蚀性和焊接性, 可以开发应用湿度较大的环境且对导热要求较高的零件。

3 展 望

镁合金中合金元素的存在形式影响其热导性能。以固溶原子形式存在的合金元素对镁合金热导性能影响最大, 但不同元素影响的程度却存在很大差异, 其对镁合金热导的影响机理是值得探讨的。合金元素以第二相形式存在一般对镁合金导热率影响较小, 但如存在于 α -Mg 基体中的第二相尺度及第二相的相间距足够小时, 其对镁合金热导的影响不能忽视, 其具体的影响规律与机制也是值得探讨的。另外, 镁合金导热随温度增大而增大, 表现出与纯镁热导不一样的规律, 开发高热导耐热镁合金对于耐热镁合金的使用寿命估计有一定的益处。

研究发现, 用高导热材料 (如石墨、金刚石) 作增强体与铝、铜合金复合^[26-28], 获得热导率的值要大于铝、铜合金基体。而 A. Rudajeva 等^[29]发现在 QE22 中添加高热导的 SiC 时其导热性能下降, 但其下降的原因并没有解释清楚。也许对于镁合金复合材料而言, 镁基体与高热导第二相的界面对热传输起到了非常关键的作用, 无论在理论还是实际应用上考虑, 高导热镁基复合材料都具有较高的研究价值。

参考文献 References

- [1] Mordike B L, Ebert T. *Mater Sci Eng A*[J], 2001, 302: 37
- [2] Chen Zhenhua(陈振华). *Magnesium Alloy*(镁合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004
- [3] Terry M T. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications*[M]. New York: Plenum Publishers, 2004
- [4] Wang Ronggui(王荣贵). *China Metal Bulletin*(中国金属通报)[J], 2009, 46: 42
- [5] Klemens P G, Williams R K. *Int Metal Rev*[J], 1986, 31: 197
- [6] Smith C S, Palmer E W. *Trans AIME*[J], 1935, 117: 225
- [7] Bakhtiyarov S I, Overfelt R A et al. *J Mater Sci*[J], 2001, 36: 4643
- [8] Powell R W. *Philos Maga Series 7*[J], 1939, 27: 677
- [9] Bungardt W, Kallenbach R. *Metall*[J], 1950, 4: 317
- [10] Avedisian M M, Baker H. *ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloy*[M]. Chicago: ASM, 1999
- [11] Touloukian Y S, Powell R W et al. *Thermal Conductivity Metallic Elements and Alloys*[M]. New York: Plenum Press, 1970
- [12] Rudajeva A, Lukac P. *Acta Univer Caro*[J], 2000, 41(1): 3
- [13] Rudajeva A et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2003, 341: 152
- [14] Rudajeva A, Lukac P et al. *Mater Sci Eng A*[J], 2005, 397: 16
- [15] Nunes R, Adams J H, Ammous M et al. *ASM Handbook, Vol. 2, Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* [M]. Chicago: ASM, 1992
- [16] Huang Boyun(黄伯云), Li Chengong(李成功), Shi Likai(石力开) et al. *Chinese Material Engineering Dictionary, Vol.4*(中国材料工程大典, 第 4 卷)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 163
- [17] Yan Minggao(颜鸣皋) et al. *China Aeronautical Materials Handbook Vol.3*(中国航空材料手册, 第 3 卷)[M]. Beijing: China Standards Press, 2001: 461
- [18] Zhang Kui(张奎) et al. *China Patent*, ZL 200710121458.2 [P], 2009
- [19] Zhang Kui(张奎) et al. *China Patent*, ZL 200710121457.8 [P], 2009
- [20] Yuan J W, Zhang K, Li T et al. *Mater Design*[J], 2012, 40: 257
- [21] Yuan J W, Zhang K, Li T et al. *J Alloy Compd*[J], 2013, 578:

- 32
- [22] Yamasaki M, Kawamura Y. *Scripta Mater*[J], 2009, 60: 264
- [23] Chen C J, Wang Q D *et al.* *J Alloy Compd* [J], 2009, 487: 5603
- [24] Rudajevova A, Buch F von. *J Alloy Compd* [J], 1999, 292: 27
- [25] Kaschnitz E, Reiter P *et al.* *Int J Thermophys*[J], 2005, 26: 1229
- [26] Katsuhito Y, Hideaki M. *Microelectron Reliab*[J], 2004, 44: 303
- [27] Molina J M, Rheme M *et al.* *Scripta Mater*[J], 2008, 58: 393
- [28] Abyzov A M, Kidalov S V *et al.* *Appl Therm Eng*[J], 2012, 48: 72
- [29] Rudajevova A, Lukac P. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 324: 118

Situation of Research and Development of Thermal Conductive Magnesium Alloys

Wang Chunming, Chen Yungui, Xiao Sufen
(Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: Magnesium alloys, as heat-sink materials, have great potential for the application of electronics, communication and computer industries due to their low density, excellent electromagnetic shielding and damping capacity, high specific strength. Meanwhile, the thermal conductive ability of unit mass is better compared to aluminum alloy. State of research and development on high thermal conductivity magnesium alloy is reviewed in this paper, and Mg-Zn, Mg-RE, Mg-Th and Mg-Mn alloys with excellent thermal conductivities are analyzed. The problems existing in the study and the research direction of future are forecasted for high thermal conductivity of magnesium alloys.

Key words: magnesium alloys; thermal conductivity; roles of alloying element

Corresponding author: Chen Yungui, Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-85405670, E-mail: chenYungui@scu.edu.cn