

高硅铝合金粉末的高温空气氧化预处理工艺

杨伏良, 易丹青, 刘 泓, 张 伟

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过对铝硅合金粉末采用高温空气氧化预处理, 然后进行包套热挤压, 制备了 Al-12Si 共晶及 Al-30Si 过共晶高硅铝合金材料。利用氧分析仪、金相显微镜、扫描电镜及透射电镜等分析检测设备, 对预处理粉末的氧含量与组织及所制备材料组织进行分析比较。结果表明: 铝硅合金粉末氧含量随氧化时间延长而逐渐增加, 氧化速度随氧化时间延长而下降; 粉末颗粒表面氧含量明显高于颗粒内部的; 在相同氧化时间内, Al-30Si 粉末氧含量的增加大于 Al-12Si 的, Al-30Si 粉末的氧化速度更快; 合金粉末经高温空气氧化预处理后, 晶粒出现不同程度的长大, Al-12Si 共晶合金的晶粒长大不明显, 而 Al-30Si 过共晶合金晶粒长大十分明显。

关键词: 高硅铝合金; 电子封装; 高温空气预氧化

中图分类号: TF 112; TG 337

文献标识码: A

Pretreatment technology of high-silicon aluminum alloy powder in high temperature atmosphere oxidation

YANG Fu-liang, YI Dan-qing, LIU Hong, ZHANG Wei

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In order to fabricate high-silicon aluminum alloy material, eutectic Al-12Si and hypereutectic Al-30Si alloy powders were pretreated in high temperature atmosphere oxidation, then they were canned and extruded into Al alloy materials. Oxygen analyzer, optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), were used to study and compare the oxygen content and microstructure of pretreatment powders and the microstructure of materials. The results indicate that the oxygen content of the aluminum silicon alloy powders increases and the oxidation rate decreases with prolonging oxidation time. The oxygen content on powder surface is higher than that in inner particle. The oxygen content of Al-30Si powders is higher and the oxidation rate is quicker than that of Al-12Si powders in the same oxidation time. The crystal particles of alloy powders grow up in different degrees after pretreatment in high temperature atmosphere oxidation, the growth of size of Al-12Si eutectic alloy particles is not obvious, but that of Al-30Si hypereutectic alloy is very obvious.

Key words: high-silicon aluminum alloy; electronic packaging; high temperature atmosphere oxidation

高硅铝合金电子封装材料, 其质量仅为传统金属基 W-Cu 电子封装材料的六分之一, 且高硅铝合金具有很好的导热性能, 线膨胀系数可控, 能与电路板广泛使用的半导体材料相匹配, 因此, 作为基片衬底、

机壳及盖板等材料可保证电子器件在使用过程中不致受热开裂而过早失效。高硅铝合金电子封装材料代表新型轻质封装材料的发展方向。

高硅铝合金材料常用制备方法有熔铸法^[1-3]、粉末

基金项目: 国防科学技术工业委员会资助项目(2003-151)

收稿日期: 2006-10-17; 修订日期: 2007-04-02

通讯作者: 杨伏良, 副教授, 博士; 电话: 0731-8877713; E-mail: yangfesu@163.com

冶金烧结法、喷射沉积^[4-8]及溶渗法锭坯制备技术和热挤压、半固态挤压、热锻造等加工成形技术^[9]。

采用快速凝固技术与粉末冶金技术相结合(RS-PM)制备的高硅铝合金材料, 具有低密度、高热导、低膨胀和高比强等特点, 在汽车、电子和航空工业等领域有很大的发展潜力^[10], 是目前制备过共晶高硅铝合金应用最多的方法之一, 已有研究者制备了硅含量达 40% 的高硅铝合金^[11], 但进一步提高硅含量非常困难。在合金粉末制备过程中, 成分误差随硅含量增加而增大, 成分难以准确控制, 且随硅含量增加材料加工脆性增大, 难以加工成形。因此, 有必要在保持高硅含量的情况下, 探索新的途径进一步改善与提高材料气密性、导热性能、膨胀性能及强度, 从而满足电子封装材料的使用要求。

本文作者采用对合金粉末进行高温空气氧化预处理, 再结合包套挤压制备硅含量为 12% 的共晶铝硅合金及 30% 的过共晶高硅铝合金材料, 分析预处理后粉末的氧含量与组织形貌, 并将所制备材料微观组织与未处理粉末所制备材料的微观组织进行比较。

1 实验

1.1 粉末的制备

实验所采用粉末经过氮气雾化水冷却制备, 其化学分析成分与粉末粒度见表 1。将已制备好的 2 种 Al-Si 合金粉末置于箱式电阻炉内, 升温至 300 °C (氧化温度), 分别保温 8、16、24 与 32 h (氧化时间), 取出后在空气中自然冷却。

表 1 粉末化学分析成分与粉末粒度

Table 1 Chemical composition and particle size of powder

Sample No.	w/%		
	Si	O	Al
1	11.7	0.21	Bal.
2	24.46	0.25	Bal.

Sample No.	Medial particle size/ μm	Area average particle size/ μm	Bulk average particle size/ μm
1	21.15	11.69	26.34
2	17.01	10.46	27.20

1.2 粉末包套热挤压

粉末经氧化处理后在其表面会形成一层较厚的外

氧化膜, 导致致密化过程中合金元素的相互扩散受到阻碍, 难以形成冶金粘结。因此, 需要采用一些特殊的致密化工艺。对于高硅铝合金粉末而言, 粉末热挤压是应用最广泛的致密化技术^[12]。高硅铝合金粉末热挤压成形时, 由于粉末含有大量初晶硅相, 材料塑性较差, 同时由于 Si 相颗粒硬度高, 加剧了模具磨损, 因此, 一般采用塑性较好的材料(如纯铝)做包套封装^[13-14](在包套盖上留有一小孔, 用于后续热挤压时内部气体排气)。试样加热温度为 520 °C, 挤压模具加热温度为 450 °C, 挤压比为 21.3 (挤压筒直径为 d_{60} mm, 挤压样品直径为 d_{13} mm)。

1.3 性能检测

将氧化后粉末在 TC-436 氮/氧分析仪上进行氧含量测定; 用 EOPHAT 金相显微镜对材料进行显微组织观察; 用 JSM-5600Lv 型扫描电镜对粉末形貌进行了观察, 并对粉末氧化后各元素的分布进行线扫描与面扫描。

2 分析及讨论

2.1 粉末氧含量

粉末氧化后, 经测定不同氧化时间粉末氧含量如表 2 所示(粉末未进行氧化处理的相当于氧化时间为 0)。

表 2 氧化处理不同时间后粉末氧含量

Table 2 Oxygen content of powders at different oxidation time (mass fraction, %)

Sample No.	0 h	8 h	16 h	24 h	32 h
1	0.21	0.62	0.68	0.71	0.74
2	0.25	0.77	0.78	0.87	0.88

图 1 所示为 2 种合金粉末氧含量随氧化时间的变化曲线。从图中可以看出, 随着氧化时间(保温时间)延长, 粉末氧含量逐渐增加。粉末在最初阶段(0~8 h)氧化最快, 这从氧化动力学分析可知, 由于原始粉末氧含量低, 在粉末表面没有形成非常致密的氧化膜, 氧化开始阶段遵从直线规律, 故氧含量增加最快。在随后的氧化过程中, 由于氧化膜增厚, 阻碍了原子或离子扩散传质, 氧化速度大大降低。

从图 1 中还可以看出, 在相同氧化时间内, Al-30Si

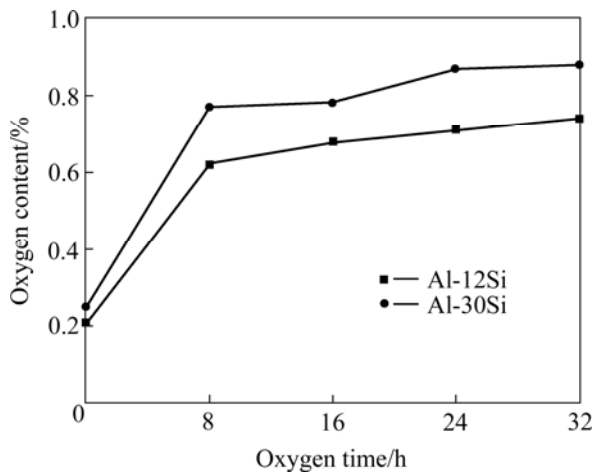


图1 两种合金粉末氧含量随氧化时间的变化曲线

Fig.1 Oxygen content of two alloy powders changes as oxidation time

粉末的氧含量增加大于 Al-12Si 粉末的。这主要是由于合金粉末经过初始阶段较快的氧化过程后, 形成很薄一层氧化膜, 进一步的氧化速度已受到氧原子扩散速度控制。氧原子扩散速度受到材料组织的影响, Al-30Si 内部存在更多晶界、相界、位错线和空位等晶体缺陷, 这些缺陷有利于氧原子扩散。而 Al-12Si 粉末为共晶组织, 组织较为均匀完好, 表面薄层氧化膜对扩散起到阻碍作用; 随着氧化膜增厚, 对原子扩散的阻力不断增大, 氧化速度应逐渐减小。从图 1 氧含量变化曲线上看, 两种合金粉末的氧化速度均有所波动, 特别是 Al-30Si 表现得较为明显, 这可能是由于在加热过程中, 致密的 Al_2O_3 氧化膜形成后, Al 的氧化受到限制, 此时 Si 元素氧化起重要作用, 在加热保温过程中, 合金中 Si 原子活性增强, 形成了 SiO_2 , 使氧含量增长速度加快。

另外, 从表 2 中可看出, 在同一实验条件下, 当氧化时间相同时, Al-30Si 粉末比 Al-12Si 粉末的氧化速度更快, 即氧含量增加较多。这主要是由于以下几个方面的原因。

1) 粉末粒度的影响

从表 1 可知, Al-30Si 粉末的平均中位径与面积平均径都比 Al-12Si 粉末细小(尤其是中位径), 体积平均径相差不大。粉末粒度越细, 其比表面积越大, 粉末活性越高, 因此更容易氧化。

2) 硅含量的影响

Al-30Si 粉末比 Al-12Si 粉末硅含量更高, 组织中存在大量初晶硅相, 增加了材料不均匀性和晶体缺陷,

使得合金粉末的氧化膜不如 Al-12Si 的致密, 所以氧含量增加速度较快。

3) 铝的影响

在氧化过程中, 对于 Al-Si 合金粉末, 由于 Al 活性较高, 首先是 Al 与 O 结合形成 Al_2O_3 膜, 而 Al_2O_3 膜相当致密, 且很稳定, 致使氧难以进一步扩散, 从而减慢 Al 氧化速度, 这时 O 较易与 Si 发生反应, 形成 SiO_2 , 因此随着氧化时间的延长, Si 不断氧化形成 SiO_2 及少量 Al_2O_3 。

2.2 氧化粉末微观组织

图 2 和 3 所示分别为 Al-30Si 粉末氧化 24 h 后线扫描及各元素面扫描照片。从图 2 中可以看出, 粉末表面氧含量明显高于粉末内部, 这与实际氧化过程是一致的, 结合图 3 可以看出, 其组织为 Al-Si 共晶基体上分布着多边形或近似球形的初晶硅相粒子, 其分布较均匀, 同时从图 3(d)中对粉末的氧元素面扫描结果可以看出, 氧原子在粉末表层内有较高浓度。

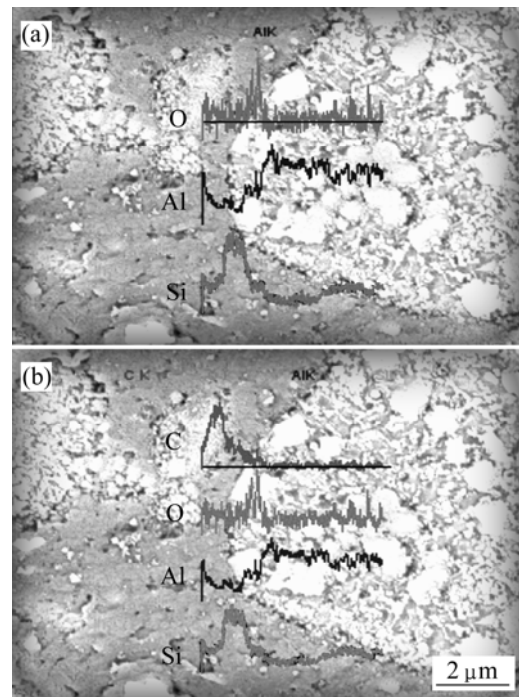


图2 Al-30Si 粉末氧化 24 h 后的元素线扫描照片

Fig.2 Linear scanning images of Al-30Si powders oxidated for 24 h

2.3 材料微观组织

图 4 所示为原始粉末与氧化粉末挤压成材后的金相组织。从图 4(a)与(c)可以看出, 合金粉末经空气预氧化后, Al-12Si 共晶组织中由于 Si 粒子含量较少,

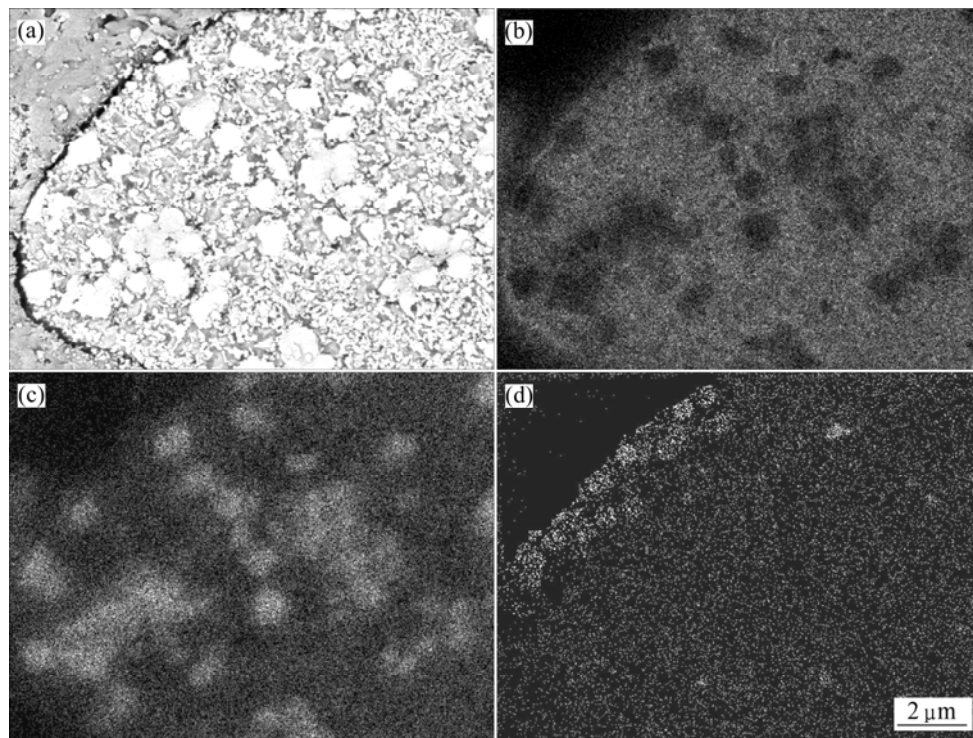


图 3 Al-30Si 粉末氧化 24 h 后粉末表面元素面扫描照片

Fig.3 Elemental scanning images of powder oxidized for 24 h: (a) SEM image of Al-30Si alloy powder; (b) Surface scanning of Al element; (c) Surface scanning of Si element; (d) Surface scanning of O element

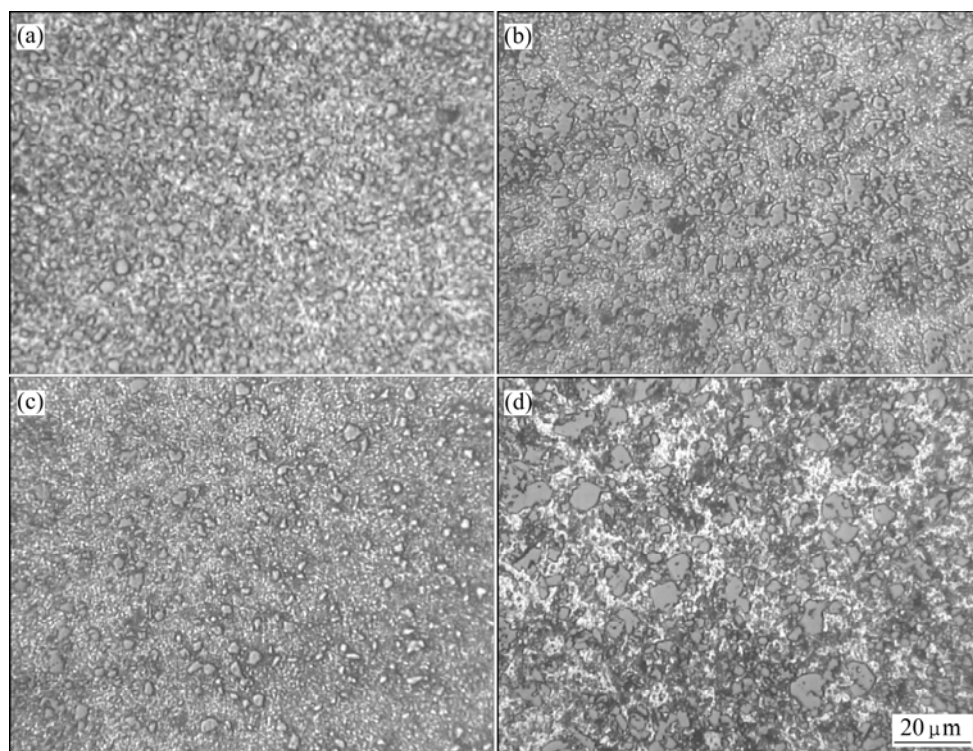


图 4 原始粉末与氧化粉末挤压成材后的金相组织

Fig.4 Microstructures of materials extruded by initial powder and oxidized powder: (a) Al-12Si initial powders; (b) Al-30Si initial powders; (c) Al-12Si powders oxidized for 24 h; (d) Al-30Si oxidized powders extruded for 24 h

晶粒没有发生明显长大;而比较图 4(b)与(d)可以看出, Al-30Si 粉末氧化后所挤压材料晶粒尺寸比粉末未经氧化挤压成材晶粒尺寸明显粗大,这主要是由于粉末的氧化过程是在 300 °C 高温下进行长时间保温,致使合金粉末内部元素发生相互扩散,初晶硅粒子聚集长大,这种粉末组织材料热挤压后的硅粒子也相应增大。粉末表面形成一层硬而脆的 Al_2O_3 和 SiO_2 复合氧化物薄膜,氧化膜在粉末热挤压成形过程中,受三向压应力所产生的界面剪切应力的作用而破碎,分布在材料的内部组织中,这从图 5 的 EDS 能谱可以看到材料实际氧含量情况(EDS 能谱所示氧含量及硅含量与化学分析成分不符,这是因为化学分析是反映材料整体,而 EDS 能谱是代表材料的 1 个微区)。

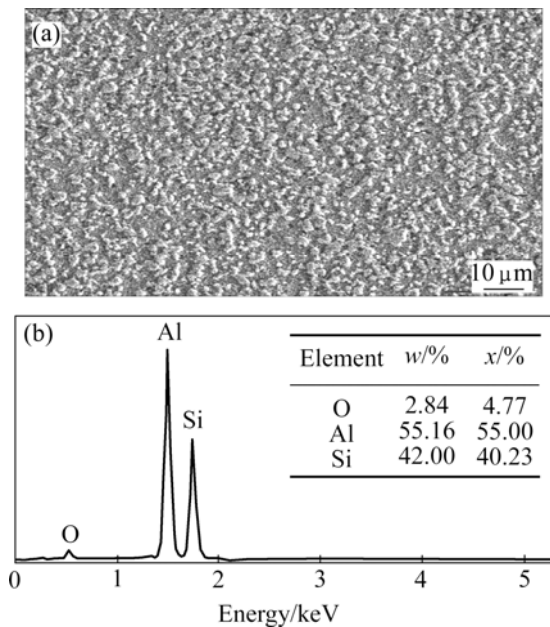


图 5 粉末空气氧化 24 h 材料的 EDS 图

Fig.5 EDS image of material extruded by powder oxidized for 24 h

另外,粉末在空气中氧化后热挤压成形,对于 Al-12Si 材料而言,其组织特征应为共晶组织+少量硅相+弥散分布的氧化物,而对于 Al-30Si 过共晶铝硅合金材料而言,其组织特征应为共晶组织+硅相+弥散分布的氧化物。在图 3 中,没有看到氧化物颗粒,这主要是由于 Al_2O_3 和 SiO_2 尺寸都很细小,且较均匀分散在基体合金中,所以在金相组织中很难看到。但从 EDS 图可以看出,合金材料中存在一定氧含量,同时从图 6 所示材料的线扫描可以发现,在铝和硅的相界面处氧含量较高,可以推测氧化物在界面处有聚集现象。

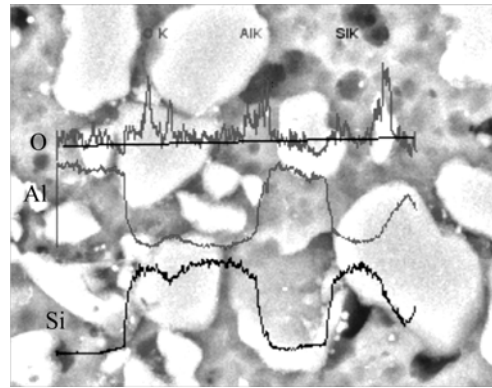


图 6 粉末空气氧化 24 h 材料的线扫描照片

Fig.6 Linear scanning image of material extruded by powder oxidized for 24 h

3 结论

1) 铝硅合金粉末氧含量随氧化时间延长而逐渐增加,粉末表面氧含量明显高于粉末内部,但氧化速度随氧化时间延长而下降。

2) 在相同氧化时间内, Al-30Si 粉末氧含量增加大于 Al-12Si 粉末, Al-30Si 粉末的氧化速度比 Al-12Si 粉末的更快。

3) 合金粉未经高温空气预氧化后,晶粒发生不同程度长大, Al-12Si 共晶合金的晶粒长大不明显,而 Al-30Si 过共晶合金的晶粒长大十分明显。

REFERENCES

- [1] 廖恒成, 孙国雄. 铸造 Al-Si 合金中 Sr 与 B 的交互作用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 353-359.
LIAO Hong-cheng, SUN Guo-xiong. Interaction between Sr and B in Al-Si casting alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 353-359.
- [2] 张金山, 许春香, 韩富银. 复合变质对过共晶高硅铝合金组织和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 107-110.
ZHANG Jin-shan, XU Chun-xiang, HAN Fu-yin. Effect of composite modifier on structures and properties of hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 107-110.
- [3] 魏朋义, 傅恒志. 熔体搅拌 Al-12%Si 合金的组织细化[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(1): 98-102.
WEI Peng-yi, FU Heng-zhi. Microstructure refinement of Al-12%Si by melts stirring[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(1): 98-102.

- [4] 傅定发, 任胜钢, 陈振华. 多层喷射沉积过共晶 Al-Si-Cu-Mg 合金的微观组织及力学性能[J]. 中南工业大学学报, 2000, 31(5): 445-447.
FU Ding-fa, REN Sheng-gang, CHEN Zhen-hua. Microstructures and mechanical properties of a hypereutectic Al-Si-Cu-Mg alloy by multi-layer spray deposition[J]. J Cent South Univ Technol, 2000, 31(5): 445-447.
- [5] Srivastava V C, Mandal R K, Ojha S N. Microstructure and mechanical properties of Al-Si alloys produced by spray forming process[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A304/306: 555-558.
- [6] Kim W J, Yeon J H, Lee J C. Superplastic deformation behavior of spray-deposited hyper-eutectic Al-25Si alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 308: 237-243.
- [7] 甄子胜, 赵爱民, 毛卫民, 孙峰, 钟雪友. 喷射沉积高硅铝合金显微组织及形成机理[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 815-817.
ZHEN Zi-sheng, ZHAO Ai-min, MAO Wei-min, SUN Feng, ZHONG Xue-you. Microstructure and formation mechanism of spray deposited hypereutectic Al-Si alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 815-817.
- [8] 孙章明, 丁道云, 陈振华. 多层喷射沉积制备高硅铝合金工艺研究[J]. 中南工业大学学报, 1997, 28(3): 257-259.
SUN Zhang-ming, DING Dao-yun, CHEN Zhen-hua. Studies on preparing technology of high-silicon aluminum alloy by multi-layer spray deposition[J]. J Cent South Univ Technol, 1997, 28(3): 257-259.
- [9] 赵爱民, 甄子胜, 毛卫民, 崔成林, 孙峰, 姜春梅, 钟雪友. 喷射沉积高硅铝合金的半固态触变成形[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(S1): 126-131.
ZHAO Ai-min, ZHEN Zi-sheng, MAO Wei-min, CUI Cheng-lin, Sun Feng, JIANG Chun-mei, ZHONG Xue-you. Semi-solid thixoforming of spray formed high silicon hypereutectic Al-Si alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(S1): 126-131.
- [10] 张大童, 李元元, 罗宗强, 邱诚. 快速凝固高硅铝合金粉末的热挤压过程[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 6-9.
ZHANG Da-tong, LI Yuan-yuan, LUO Zong-qiang, QIU Cheng. Hot extrusion process of rapidly solidified hypereutectic aluminum-silicon alloy powder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 6-9.
- [11] 杨伏良, 甘卫平, 陈招科, 刘泓. 快速凝固/粉末冶金制备高硅铝合金材料的组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1717-1722.
YANG Fu-liang, GAN Wei-ping, CHEN Zhao-ke, LIU Hong. Microstructure and mechanical property of high-silicon aluminum alloy fabricated by rapid solidification/Powder metallurgy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1717-1722.
- [12] 张大童, 李元元, 罗宗强. 快速凝固过共晶铝硅合金材料的研究进展[J]. 轻合金加工技术, 2001, 29(2): 1-6.
ZHANG Da-tong, LI Yuan-yuan, LUO Zong-qiang. A review on the progress of rapidly solidified hypereutectic Al-Si alloy materials[J]. The Process Technology of Light Alloys, 2001, 29(2): 1-6.
- [13] SHEN Jun, XIE Zhuang-de, GAO YU-lai. Microstructure characteristics of a hypereutectic Al-Si alloy manufactured by rapid solidification/powder metallurgy process[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 1513-1515.
- [14] 张大童, 李元元, 周照耀, 张文. 快速凝固/粉末冶金(RS/PM)高硅铝合金材料的研究[J]. 材料科学与工艺, 1999, 7(S1): 41-44.
ZHANG Da-tong, LI Yuan-yuan, ZHOU Zhao-yao, ZHANG Wen. Study on rapidly solidified RS/PM hyper-eutectic Al-Si alloy materials[J]. Mater Sci Technol, 1999, 7(S1): 41-44.

(编辑 龙怀中)