

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Sip / Al Composites

Meng Liu, Hong Wan, Hong Zhang, Shu-xin Bai

College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Hunan Changsha 410073

E-mail: joge.jk@126.com

Abstract: The evolution of silicon phase configuration and the changes in hermeticity, bend strength, thermal conductivity and coefficients of thermal expansion of Sip/Al composites during different kinds of heat treatment were investigated in this article. It is discovered that the configuration evolution during heat treatment is as follows: the corners and edges of the silicon particles are dissolved; the small silicon particles are dissolved and disappeared finally; the big silicon particles become bigger and reticular. It is also discovered that, after $420^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ heat treatment, the changes of the hermeticity of Sip/Al composites are not obvious; however, the bend strength, thermal conductivity and coefficients of thermal expansion decreased obviously; after $600^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ and $600^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ heat treatment, the lacunae in Sip/Al composites increased obviously, which greatly affect the properties of the composites.

Keywords: Sip/Al composites; heat treatment; configuration evolution; changes of the properties

热处理对铝硅复合材料组织和性能的影响

刘猛, 万红, 张虹, 白书欣

国防科学技术大学航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073

E-mail: joge.jk@126.com

摘要: 本文主要分析了铝硅复合材料经不同工艺热处理后其硅相形貌的演变以及其气密性、弯曲强度、热导率和热膨胀系数的变化。研究发现, 经不同工艺热处理后其硅相形貌经历了如下变化: 硅颗粒边角溶解、钝化; 细小硅颗粒的逐渐溶解并最终消失; 较大硅颗粒长大接触并趋于连结成网状结构。研究还发现, 铝硅复合材料经 $420^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ 热处理后, 其气密性变化不明显, 但其弯曲强度和热物理性能有了不同程度的下降; 经 $600^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ 和 $600^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ 热处理后, 材料内部孔隙等缺陷明显增多, 严重影响了复合材料的性能。

关键词: 铝硅复合材料; 热处理; 形貌演变; 性能变化

1 前言

随着微波和集成电路技术的发展, 电子封装材料对系统性能的影响变得越来越明显。微电子技术高集成、高功率的发展趋势也对电子封装材料提出了新的要求: 热膨胀系数低且与芯片相匹配; 热导率高; 密度低等等。传统的电子封装材料如钨铜合金、kovar 合金很难满足电子封装的要求。据估计, 限制芯片性能的因素中, 30% 与采用的电子封装材料有关^[1]。

铝硅电子封装材料作为一种新型的电子封装材料, 其质量仅为传统金属基钨铜电子封装材料的六分之一, 而且其还具有高热导率、低且可调的热膨胀系数、优良的加工性能和焊接性能等优点^[2,3]。铝硅电子封装材料的

制备方法主要有粉末冶金、喷射沉积、压力或无压浸渗等方法。关于铝硅复合材料的制备方法、组织性能及热处理后的组织演变等已有学者做过相关的研究^[4], 但是就热处理前后铝硅复合材料微观组织演变规律及其性能变化情况还未见过相关的报道。因此, 文章采用模压成型结合真空气压浸渗工艺成功制备了组织结构均匀致密的铝硅复合材料后, 为了探讨热处理对铝硅复合材料组织和性能的影响, 对复合材料进行了不同工艺的热处理, 分析了热处理前后铝硅复合材料微观组织演变规律并结合微观组织的演变研究分析了其性能的变化情况。

2 实验部分

2.1 模压成型 预制件制备

预制件制备过程的工艺流程如下图所示：

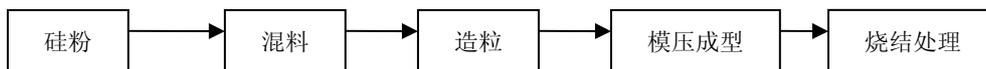


Fig1-1 Preform preparation flow chart

图 1-1 预制件制备过程工艺流程图

硅粉选用 650 目工业硅粉，平均粒径在 8um 左右；造粒粉采用 30 目标准筛过筛；模压成型采用 80MPa 的压制压力；按照设定的升温程序对生坯进行低温和高温处理。

2.2 真空气压浸渗

预制件、成型模具和 Al 合金同时置于真空容器中加热，待 Al 合金熔化后向真空容器中充入高压惰性气体，Al 液在气体压力作用下浸渗到预制件孔隙中形成

复合材料。文章选用硅含量接近共晶成分点的 ADC12 铝合金作基体，浸渗工艺选用：上室 600℃左右，下室 700℃左右，浸渗压力约 10MPa，浸渗时间 3~5 分钟。成功制得硅体积分数为 50% 的铝硅复合材料。

2.3 热处理工艺

参考 Al-Si 相图及铝合金的热处理规范选取如下不同热处理工艺对真空气压浸渗制得的复合材料进行处理。

Table1-1 Different heat treatment

表 1-1

热处理工艺编号	温度	时间
1	420℃	1h
2	600℃	1h
3	600℃	4 h
4	700℃	1h

2.4 性能测试

采用排水法测定样品密度；采用三维视频显微镜观察样品微观组织；采用氦质谱检漏仪进行气密性检测；在电子万能力学性能试验机上测试样品的弯曲强度，三点弯曲强度标样尺寸为 3×4×36mm，跨距 30；闪光法 (Flash Method) 在 JR-3 激光导热仪上进行热扩散率的测试，标样尺寸为 Φ10mm×(2~4)mm；采用 NETZSCH DIL 402EP 型热膨胀仪测量进行热膨胀系数的测定，标样尺寸为 Φ5×25mm；各项性能检测均是严格按照国标或国军标要求进行。

3 结果与讨论

3.1 热处理前后铝硅复合材料组织形貌的变化

图 2-1 为原始硅粉形貌和硅体积分数 50% 的铝硅复合材料及经不同热处理工艺处理后样品的微观组

织。

对比分析图中热处理前和经不同热处理后样品的微观组织可以发现：热处理前复合材料样品中硅颗粒尖角部分消失并出现“钝化”现象，硅颗粒形状部分保留了不规则形状，但与原始硅颗粒相比复合材料中硅颗粒出现聚集长大现象，部分硅颗粒连结成网状甚至小片区域。复合材料经 420℃ 热处理 1h 后，硅颗粒变得较为圆滑且硅颗粒的连结现象减轻，颗粒出现大小分级现象，大颗粒弥散分布在铝基体中，大颗粒中间的铝基体中分布着细小的硅颗粒；经 600℃×1h 热处理后，上述硅颗粒更圆滑、连结减轻，颗粒分级及不同级别弥散均匀分布效果更明显；经 600×4h 和 700℃×1h 热处理后，硅颗粒又逐渐出现了相互连结现

象并且连结成规则的网状，颗粒连接处较细，硅颗粒 中间的铝基体中弥散分布的细小硅颗粒减少。

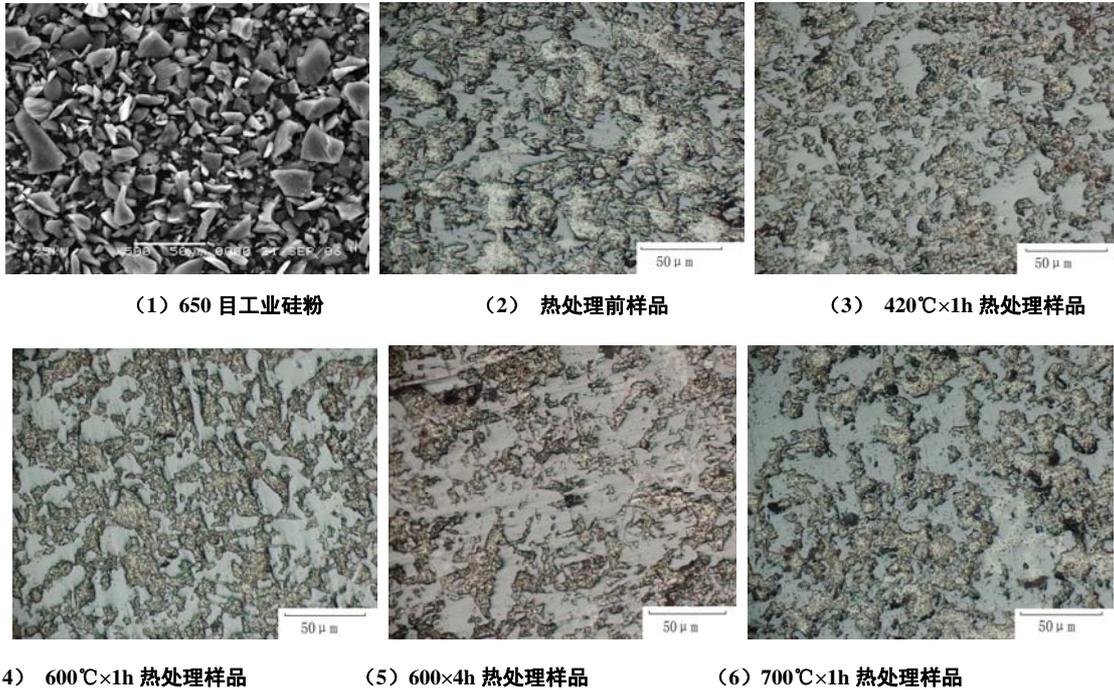


Fig2-1 Morphology of the original silica and the microstructure of the composite materials before and after heat treatment; (1) 650 projects of industrial silicon powder; (2) Sample microstructure before heat treatment; (3) Sample microstructure after heat treatment at 420°C for one hour; (4) Sample microstructure after heat treatment at 600°C for one hour; (5) Sample microstructure after heat treatment at 600°C for four hours; (6) Sample microstructure after heat treatment at 700°C for one hour

图 2-1 原始硅粉形貌和热处理前后复合材料的微观组织

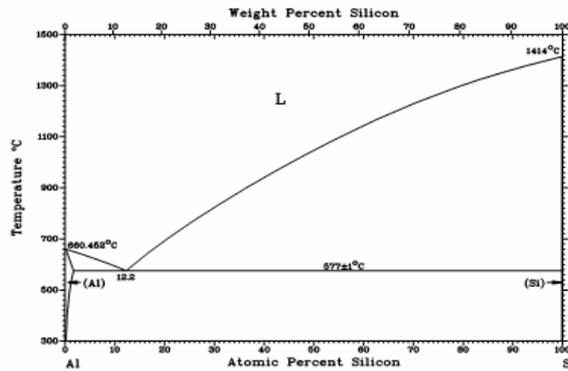


Fig2-2 Al-Si phase diagram

图 2-2 Al-Si 相图

图 2-2 为 Al-Si 相图。可以看出，Al-Si 相图为典型的二元共晶相图，共晶温度为 577°C，共晶成分点为 12.2%Si；室温下硅在铝中的固溶度很小，到共晶温度时达到最大固溶度也只有 1.56%，但是从相图可知，硅在铝液相中的溶解度随温度的增大而增大。本

文采用干法模压成型结合真空气压浸渗制备铝硅复合材料，真空气压浸渗时，上下室温度均超过了铝硅共晶温度且冷却方式为空气中冷却，所以，在样品制备过程中，部分硅在铝中经历了溶解、扩散、析出的过程。因此，该工艺制得的铝硅复合材料未经任何热处

理就已经出现了硅颗粒尖角“钝化”现象和部分硅颗粒的连结现象。

通过对热处理后样品微观组织的分析，可以发现，不同工艺热处理过程中硅相形貌的演变大致经历了以下过程：一、不规则形状的硅颗粒尖角逐渐被溶解发生颗粒钝化和一些小颗粒逐渐溶解在铝中；二、溶解在铝中的硅在浓度梯度的作用下向大颗粒扩散；三、溶解在铝中的硅在大颗粒周围析出并使硅颗粒长大并连结形成网络结构。硅相形貌的演变过程可以通过 Gibbs-Thomas 定理^[5]得到解释：铝硅作为一个形成稀薄的固溶体的两相体系，固溶相硅相的尺寸越小其中每个硅原子平均占有的界面能越多，因而其化学势越高，相应地，颗粒周围与其处于平衡态的铝相中的硅原子浓度就越高；相反，在较大尺寸的硅相周围，铝相中的硅的浓度则较低。因此，在浓度梯度作用下，较小尺寸硅相周围的硅原子向较大尺寸硅相周围扩散并在其表面析出，使得较小尺寸硅相逐渐溶解并最终

消失，较大硅相逐渐长大、连结、形成网状结构。

3.2 热处理对弯曲性能、热导率、热膨胀的影响及分析

硅体积分数 50% 的铝硅复合材料经不同热处理前后气密性、弯曲强度、热物理性能变化情况如表 2-1 所示。从表中可以看出，经 420℃×1h 热处理后样品的气密性变化较小且没有规律性，但是经 600℃×1h 和 600℃×4h 热处理后其气密性降低明显，分别为 3.4×10^{-7} 和 2.5×10^{-6} ，难以满足电子封装的要求；样品的弯曲强度在 420℃×1h 热处理后均有不同程度的降低；从表中还可以看出在 420℃×1h 热处理后热导率从 144.3 降到 116.5，600℃×1h 和 600℃×4h 热处理后热导率分别为 110.1 和 101.6，变化明显；样品的热膨胀系数在 420℃×1h 热处理后从 14.2 减小到 12.1，600℃×1h 和 600℃×4h 热处理后膨胀分别为 11.3 和 10.6，也有较明显的变化。

Table2-1 Material properties before and after heat treatment

表 2-1

样品	热处理	气密性	弯曲强度 MPa	热导率 W/m.k	热膨胀
1		7.4×10^{-9}	266	144.3	14.2
2	420℃×1h	8.6×10^{-9}	192	116.5	12.1
3	600℃×1h	3.4×10^{-7}	167	110.1	11.3
4	600℃×4h	2.5×10^{-6}	151	101.6	10.6

气密性的主要影响因素是样品表面的凹坑孔洞、铝硅的界面结合状态及内外部连通缺陷等，从微观组织的分析我们可知 420℃×1h 热处理并不会使其表面内部产生降低气密性的缺陷，因此，热处理前后气密性并没有明显的变化。但是，样品经 600℃×1h 热处理后气密性却下降了几个数量级。从下图 600℃×1h 热处理后复合材料的电镜照片可以看到：样品产生了较多的孔洞，这是因为 600℃热处理高于铝硅共晶成分点，铝基体出现了部分重熔的现象而造成原子挥发产生孔洞，内外部缺陷急剧增加，导致了气密性的急剧下降。

硅颗粒增强铝基复合材料的断裂机理是：一开始增强体颗粒承受主要载荷，当颗粒出现裂纹并脆性断裂后，铝基体便承担了所有载荷并慢慢发生韧性断裂。所以，起增强作用的硅颗粒对材料的力学性能有重大影响。根据强度关系式^[6]

$$\sigma \propto f_v d^{-1} (1-f_v)^{-1} \quad (1)$$

式中： σ 为材料强度； f_v ， d 分别为硅相体积分数与平均直径。

由上式可知，在硅相体积分数相同的情况下，材料强度随硅颗粒平均直径的增加而降低；而在热处理过程中细小硅颗粒溶解并在大颗粒边缘析出，使得硅颗粒长大、接触甚至连结，进而使得硅相的平均直径增加降低了材料的强度。另外，综合考虑内组织缺陷等等其他因素。热处理后复合材料的弯曲强度有一定程度的降低。

材料的热膨胀系数主要取决于增强体和基体的膨胀系数以及二者的体积比，除此之外，热膨胀系数还与化学组成、晶体结构和键强度密切相关^[7,8]。随着热处理的进行，硅相原子逐渐固溶扩散进入到了铝基体中，首先，铝基体中硅含量增加，其次，硅原子的溶入引起晶格畸变原子间距减小、原子间作用力增强，因此，无论从化学组成还是从键强度考虑都使得铝基体膨胀系数降低；加之，从电镜照片可以看出，随热

处理时间和时间的增加材料内部缺陷增加、致密度降低孔隙率增加，严重影响了材料的热膨胀系数。所以热处理后材料的膨胀系数减小。

材料的热导率为组织敏感性能。颗粒增强复合材料的热导率不仅与组成相的热导率有关，而且还与每一相的相对含量以及它们的尺寸、分布和界面等因素有关^[8,9]。从表中我们可以看出经热处理后材料的热导率有明显的降低。在铝硅复合材料中，连通的铝基体作为主要的导热相。从金相和电镜的分析可知，经

420℃×1h 热处理后，硅原子的溶解扩散，这些溶解进入铝基体的硅原子引起了铝基体的部分晶格畸变，对自由电子和声子产生了很大的散射作用不利于铝硅复合材料的热传导。从图 2-2 (2)、(3)、(4) 电镜照片中可以看到，随热处理时间和温度的增加材料内部孔隙明显增多，因为这些孔隙的热导率很低且对声子有很强的散射作用，所以对材料导热性能产生不利影响^[9,10]。

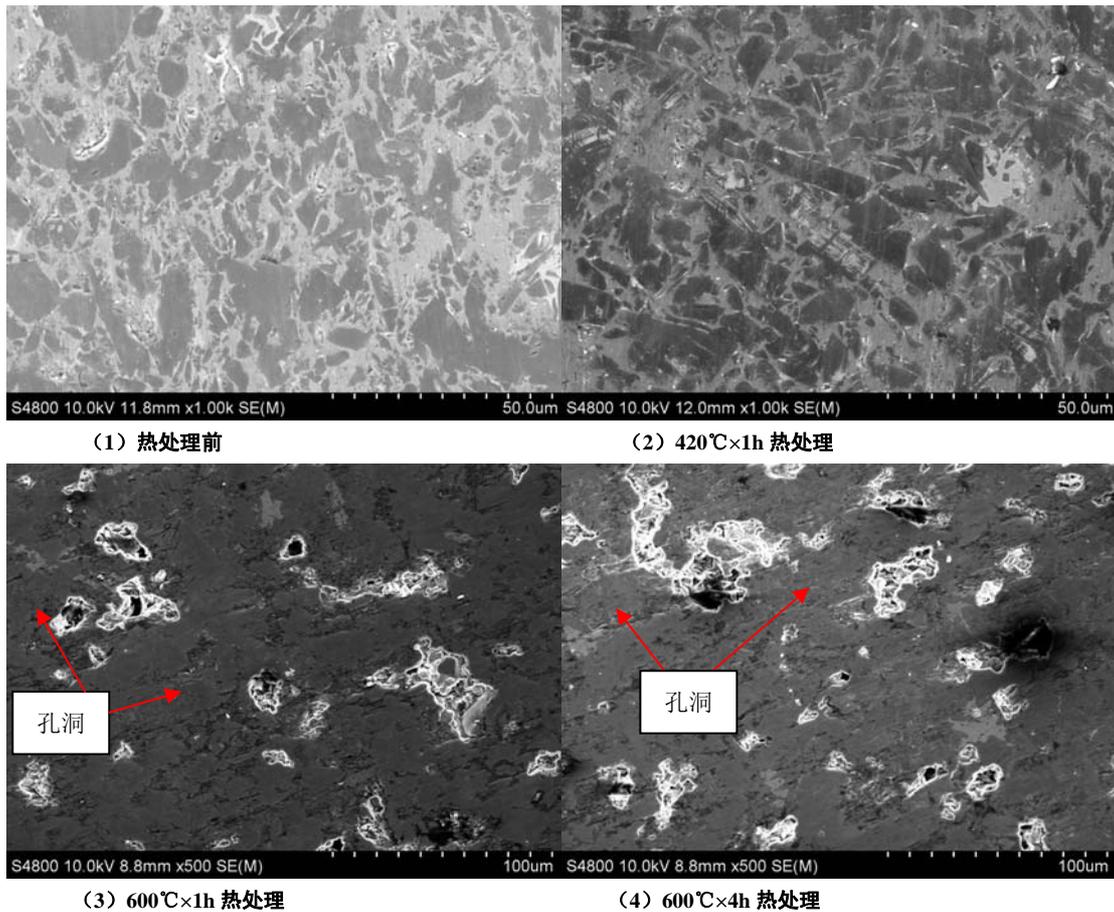


Fig2-3 The microstructure of the composite materials before and after heat treatment; (1) Sample microstructure before heat treatment; (2) Sample microstructure after heat treatment at 420℃ for one hour; (3) Sample microstructure after heat treatment at 600℃ for one hour; (4) Sample microstructure after heat treatment at 600℃ for four hours

图 2-2 热处理前和不同工艺热处理后复合材料的电镜照片

4 结论

(1) 文章采用干法模压成型结合真空气压浸渗工艺成功制备出了性能优异的铝硅复合材料，硅体积分数为 50% 时，其气密性达到 10^{-9} 数量级，热膨胀系数

14 左右，热导率最高可达 144W/m.k。

(2) 经不同工艺热处理后，随热处理时间和温度的增加硅相形貌经历了：边角溶解，颗粒圆滑钝化；细小硅颗粒的逐渐溶解，出现孤岛状细小硅相并最终消失；较大硅颗粒长大接触，最后连结成网状硅相。

(3) 铝硅复合材料经 $420^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ 热处理后, 对气密性影响不明显, 但其力学性能和热物理性能有了不同程度的下降; 经 $600^{\circ}\text{C}\times 1\text{h}$ 和 $600^{\circ}\text{C}\times 4\text{h}$ 热处理后, 材料内部孔隙等缺陷明显增多, 严重影响了复合材料的性能。

References (参考文献)

- [1] Feng Lin, Xi Feng, Shichen Li, Xianjing Ren, Xiantang Jia. Research on High Performance Novel Electronic Packaging Materials of Silicon-based Aluminum [J]. *Materials Review*, 2006, 20(3): 105-110.
林锋, 冯曦, 李世晨, 任先京, 贾贤堂. 新型硅基铝金属高性能电子封装复合材料研究[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 105-110.
- [2] Fuliang Yang, Danqing Yi, Hong Liu, Wei Zhang. Pretreatment Technology of High-Silicon Aluminum Alloy Powder in High Temperature Atmosphere Oxidation [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17 (7): 1166-1171.
杨伏良, 易丹青, 刘泓, 张伟. 高硅铝合金粉末的高温空气氧化预处理工艺[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17 (7): 1166-1171.
- [3] Jacobson D M. Lightweight Electronic Packaging Technology Based on Spray Formed Si-Al [J]. *Powder Metal*, 2000, 43(3): 200.
- [4] Xiaofeng Wang, Gaohui Wu, Ziyang Xiu, Chaoqun Peng. Evolution of Silicon Phase Configuration and Si-Al Interface of Si_p/Al Composites [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2009, 19(3): 477-483.
王小锋, 武高辉, 修子杨, 彭超群. Si/Al 复合材料中界面和硅相形貌的演变[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(3): 477-483.
- [5] Duan Feng. *Metal Physics (II)* [M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [6] 冯端. 金属物理学(第二卷)[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
Jun Shen, Zhaungde Xie, Yinsheng Dong, Bide Zhou, Qingchun Li. Properties, Application and Developing Trend of Rapidly Solidified Aluminum-Silicon Alloys [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2000, 18(3): 208-210.
沈军, 谢仕德, 董寅生, 周彼德, 李庆春. 快速凝固铝硅合金体的性能、应用和发展趋势[J]. 粉末冶金技术, 2000, 18(3): 208-210.
- [7] Wei Zhang, Fuliang Yang, Weiping Gan, Hong Liu. Study on Thermal Expansion Property of High-silicon Aluminum Alloy for Electronic Packaging [J]. *Materials Review*, 2006, 20(6): 348-350.
张伟, 杨伏良, 甘卫平, 刘泓. 电子封装用高硅铝合金热膨胀性能的研究[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 348-350.
- [8] Fuliang Yang, Danqing Yi. Effect of Milling Pretreatment to Powders on Microstructure and Physical Properties of Al-Si Alloy Materials [J]. *Journal of mechanical engineering*, 2009, 45(1): 253-257.
杨伏良, 易丹青. 粉末球磨预处理对高硅铝合金材料组织与物理性能的影响[J]. 机械工程学报, 2009, 45(1): 253-257.
- [9] Fuliang Yang, Danqing Yi, Yingjie Yu, Weizi Li. Effect of the Weight Ratio of Ball to Powder on Microstructure and Physical Properties of Al-Si Materials [J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2009, 27(4): 277-280.
杨伏良, 易丹青, 喻盈婕, 李伟滋. 球料比对 Al-Si 合金材料组织与热物理性能的影响[J]. 粉末冶金技术, 2009, 27(4): 277-280.
- [10] Byung G Kim, Dong S L. Effects of Thermal Processing on Thermal Expansion Coefficient of a 50vol% SiC_p/Al Composite [J]. *Mater Chem Phys*, 2001, (72): 42.