

DOI:10.11973/jxgccl230347

硅、镍含量与制备工艺对 Al-Si-Ni 合金组织和 热学性能的影响

隋明冉,张瑜璐,李乙庚,李鹏宇,南邵俊,杜 军

(华南理工大学材料科学与工程学院,广州510640)

摘 要:利用普通凝固、水冷铜模亚快速凝固和水冷铜模亚快速凝固复合热处理(520 °C×6 h) 3种工艺,分别制备了Al-11Si-5Ni合金、Al-22Si-10Ni合金和Al-33Si-15Ni合金,研究了不同合金 的显微组织和热学性能。结果表明:Al-11Si-5Ni共晶合金在凝固过程中仅发生Al-Si-Al₃Ni三元 共晶反应,形成由α-Al相、共晶硅相和共晶Al₃N相组成的三元共晶组织;Al-22Si-10Ni合金与Al-33Si-15Ni合金为过共晶合金,组织由初生硅相、初生Al₃N相和三元共晶组织组成,其凝固过程分 为初生硅相析出、初生硅相与Al₃Ni相的共同析出以及Al-Si-Al₃Ni三元共晶反应3个阶段;随着 镍、硅含量的同步增加,初生硅相与Al₃Ni相粗化;与普通凝固工艺相比,水冷铜模亚快速凝固工艺 可以细化合金组织,而热处理使共晶硅相与共晶Al₃Ni相发生球化。随着硅、镍含量的同步增加, 合金的热导率与热膨胀系数均下降,而水冷铜模亚快速凝固复合热处理可以有效提升合金的热导 率。水冷铜模亚快速凝固复合热处理工艺制备的Al-22Si-10Ni合金具有优异的综合性能,其室温 热导率为129.9 W·m⁻¹·K⁻¹,100 °C热膨胀系数为13.8×10⁻⁶ K⁻¹,25~100 °C平均热膨胀系数为 $12.9×10^{-6}$ K⁻¹。

关键词: Al-Si-Ni 合金; 镍和硅含量; 亚快速凝固; 显微组织; 热学性能 中图分类号: TG146.2 文献标志码: A 文章编号: 1000-3738(2024)09-0032-06

0 引 言

高铝含量(质量分数50%~90%)的Al-Si合金 具有导热性好、热膨胀系数低、密度低、成本低等优 点,已经应用于微波功率器件、集成功率模块、收发 模块等电子功率器件的封装基座等方面。然而,通 过铸造工艺制备的高铝含量Al-Si合金的热物理性 能无法满足电子封装用材料的要求^[1],需要采用喷射 沉积法复合热压工艺进行制备^[2],但这种复杂的制 备工艺限制了其在电子封装材料方面的应用。在铸 造时,改进凝固工艺可以改善Al-Si合金的组织,进 而提高其热物理性能。水冷铜模亚快速凝固集合了 快速凝固与普通凝固的优点,既保证了合金熔体有 较快的凝固速率,以产生较多的形核位置,从而获得 细小的组织,同时解决了快速凝固无法通过模具成 型的问题^[3]。此外,在Al-Si基合金中加入镍可以提

收稿日期: 2023-07-27;修订日期: 2024-06-12

升合金熔体流动性,同时几乎不影响其导热性能^[4-6]。 用镍替代Al-Si合金中的部分硅元素,则可以降低 合金熔点、提升铸造性能与力学性能^[7]。目前有关 水冷铜模亚快速凝固工艺制备Al-Si-Ni合金热学 性能的研究报道较少,同时在实际生产过程中通常 需要对凝固后的合金进行热处理以提高其导热性和 抗拉强度。作者针对传统铸造工艺制备的高铝含量 Al-Si合金热学性能不足的问题,在Al-11Si-5Ni共 晶合金的基础上,通过成倍增加镍、硅含量,采用普 通凝固、水冷铜模亚快速凝固和水冷铜模亚快速凝 固复合热处理3种工艺制备Al-Si-Ni合金,研究了 镍、硅含量及制备工艺对合金显微组织和热学性能 的影响,以期为其在电子封装领域的应用提供试验 参考。

1 试样制备与试验方法

试验原料包括工业纯铝(纯度99.7%)、高纯镍 (纯度99.99%)、Al-50Si中间合金。按照名义成分 (质量分数/%)为Al-11Si-5Ni、Al-22Si-10Ni和Al-33Si-15Ni称取原料,在SG2-7.5-10型熔炼炉中进行

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52174363);国家级大学生创 新创业研究项目(202210561005)

作者简介: 隋明冉(2002一), 男, 内蒙古赤峰人, 本科生 通信作者(导师): 杜军教授



熔炼, 熔炼温度为900℃, 随后分别采用普通凝固、 水冷铜模亚快速凝固以及水冷铜模亚快速凝固复合 热处理3种工艺制备合金。其中:普通凝固工艺采用 尺寸为100 mm×60 mm×5 mm的钢模具; 水冷铜模 亚快速凝固工艺采用尺寸为80 mm×40 mm×5 mm 的带水冷系统的铜模具; 水冷铜模亚快速凝固复合 热处理工艺在水冷铜模亚快速凝固工艺基础上增加 了 520℃×6 h炉冷的热处理。

在铸锭中心位置截取尺寸为15 mm×15 mm× 5mm的金相试样,经过砂纸打磨、抛光膏抛光后,采 用体积分数0.5% HF 溶液腐蚀10 s. 再依次用去离 子水与无水乙醇冲洗,冷风干燥;采用质量分数10% NaOH溶液深腐蚀30 min后,在DMI3000-M型光学 显微镜上观察显微组织,并用Merlin Compact型场 发射扫描电镜(SEM)观察微观结构。采用Oxford X-MaxN型X射线衍射仪(XRD)进行物相分析,采 用铜靶, K_a射线, 扫描速率为0.013(°)•min⁻¹, 扫 描范围为10°~90°。合金的热导率由热扩散系数、 密度、比热容三者求积得到,其中:热扩散系数通过 闪光法用Netzsch LFA457型激光导热仪测得,测 试参数为温度25 ℃、电压304 V、脉冲0.06 ms、放 大器增益 50 020: 密度通过 XHB-3000Z II 型密度天 平称取试样的质量,再除以体积获得;比热容通过 JMatPro软件计算获得。采用TA-Q400型热机械分 析仪(TMA)测试材料的热膨胀系数,试样尺寸为 4 mm×4 mm×15 mm,测试温度范围为25~210 ℃, 压力为0.2 N。采用National Instruments分析设备, 通过NI 9212型传感器和NI cDAQ-9171型温度采集 器收集信号,通过计算机辅助热分析法获得合金的 凝固曲线。

2 试验结果与讨论

2.1 显微组织与物相组成

由图1可以看出:普通凝固工艺和水冷铜模亚 快速凝固工艺制备的Al-11Si-5Ni合金组织由白色 α-Al基体及密集分布的黑色细小Al₃Ni共晶相与灰 色共晶硅相组成,该组织为Al-Si-Al₃Ni三元共晶组 织^[8],与普通凝固工艺制备的合金相比,水冷铜模亚 快速凝固工艺制备的合金组织显著细化,再经过热 处理后,共晶硅相与共晶Al₃Ni相均变为粒状,分布 于α-Al基体中。普通凝固工艺和水冷铜模亚快速凝 固工艺制备的Al-22Si-10Ni合金由不规则块状初生 硅相、条状初生Al₃Ni相以及Al-Si-Al₃Ni三元共晶

组织构成,与普通凝固工艺制备的合金相比,水冷铜 模亚快速凝固工艺制备的合金中初生硅相尺寸显著 细化,再经过热处理后,共晶硅相与共晶Al_aNi相发 生球化,块状的初生硅相尺寸无明显变化,但其边缘 发生钝化。普通凝固工艺和水冷铜模亚快速凝固工 艺制备的Al-33Si-15Ni合金组织同样由初生硅相、 初生Al_aNi相和Al-Si-Al_aNi三元共晶组织构成,普 通凝固工艺下的初生硅相呈粗大的板状,初生Al_aNi 相呈粗大的块状或条状,水冷铜模亚快速凝固工艺 下的组织显著细化,初生硅相变为较小的块状,初生 Al_aNi相变为细长的条状,再经过热处理后初生硅相 与初生Al₃Ni相尺寸不变,共晶硅相与共晶Al₃Ni相 发生球化。对比合金组织发现:随着硅、镍含量的同 步增加, Al-Si-Ni合金中出现初生硅相与初生Al₃Ni 相,且初生相粗化;当合金成分相同时,水冷铜模亚 快速凝固下的合金组织相比于普通凝固工艺下显著 细化,再经热处理后共晶相发生球化。

由图2可见:水冷铜模亚快速凝固工艺制备的 Al-11Si-5Ni合金中共晶硅相呈珊瑚状,共晶Al₃Ni 相呈纤维状;经过热处理后,共晶硅相与Al₃Ni相均 发生球化与粗化。在热处理过程中,共晶硅相的分 叉处因缺陷较多、能量较高而出现颈缩、熔断现象, 由于第二相总倾向于表现出最小的表面能,因此熔 断后的共晶硅枝晶和一些尺寸较小的共晶硅相发生 聚集球化^[9];而随着热处理时间延长,由于奥斯特瓦 尔德熟化机制,小颗粒硅相溶解,大颗粒硅相持续长 大,因此共晶硅相长大^[10]。水冷铜模亚快速凝固工 艺制备的Al-22Si-10Ni合金中的初生Al₃Ni相呈鱼 骨状,热处理后其形态与尺寸无明显变化。

由图3可知,水冷铜模亚快速凝固复合热处理工 艺制备的3种合金中均只存在α-Al、Al₃Ni和硅3种 相,无其他二元相或三元相生成。Al-11Si-5Ni合金 的α-Al相衍射峰最强,随着硅、镍含量的同步增加, 硅相与Al₃Ni相的衍射峰增强,说明硅相与Al₃Ni相 含量增加,α-Al相衍射峰强度降低。

2.2 凝固过程

由于不同凝固条件下合金的物相组成相同,因 此仅测定普通凝固条件下的凝固曲线。由图4可见, Al-11Si-5Ni合金的凝固曲线中仅存在Al-Si-Al₃Ni 三元共晶平台,共晶反应温度为567 ℃,该合金是 共晶合金。Al-22Si-10Ni合金的凝固曲线可以分为 3个阶段,结合三元相图^[11]可以判断这3个阶段分别 对应初生硅相的析出、初生Al₃Ni相与硅相的共同析







出以及最后的Al-Si-Al₃Ni三元共晶反应。初生硅相 析出峰对应的温度为760℃,初生Al₃Ni相析出峰对 应的温度为637℃,三元共晶反应温度不变,但共晶 反应时间显著缩短,凝固过程加快。Al-33Si-15Ni 合金的凝固曲线也可以观察到上述3个阶段,初生硅 相析出峰与初生Al₃Ni相析出峰增强,对应温度分别 上升至950,695℃,Al-Si-Al₃Ni三元共晶反应温度 不变,但共晶反应时间进一步缩短。Al-22Si-10Ni 合金和Al-33Si-15Ni合金为过共晶合金。

2.3 热学性能

由图5可见,随着硅、镍含量的同步增加,相同 工艺制备的Al-Si-Ni合金的热导率降低,这是因为 更高硅镍含量下合金中析出了更多的初生相,阻碍 了热传导过程自由电子的传输^[12]。水冷铜模亚快 速凝固工艺制备的Al-11Si-5Ni合金热导率相比普 通凝固工艺下有所下降,但再经热处理后热导率大 幅提升。这是因为亚快速凝固导致部分硅元素固 溶于α-Al基体中,增加了自由电子的散射,导致热 导率较低,但是在热处理过程中,共晶硅相由原来 的二维片层状结构向三维粒状结构转变^[13],同时基 体中的固溶原子析出,基体中的晶格缺陷减少,自 由电子传输过程中的散射作用减少,传热电子自由 程增加,因此热导率显著提升^[12]。水冷铜模亚快 速凝固工艺制备的Al-22Si-10Ni和Al-33Si-15Ni 过共晶合金的热导率相比普通凝固工艺下显著提 升,并且经过热处理后,热导率进一步提升。这是



隋明冉,等:硅、镍含量与制备工艺对Al-Si-Ni合金组织和热学性能的影响







图 3 水冷铜模亚快速凝固复合热处理工艺制备的 3 种 合金的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of three kinds of alloys prepared by water-cooled copper mold sub-rapid solidification combined with heat treatment

由于初生硅相形貌与尺寸是影响过共晶合金热导率的主要因素, 亚快速凝固可以有效细化合金中的块状初生硅相, 配合热处理可以实现共晶相的球化, 从而进一步提升合金的热导率。水冷铜模亚快速凝固复合热处理工艺制备的Al-11Si-5Ni合金、Al-22Si-10Ni合金和Al-33Si-15Ni合金在100℃下的线膨胀系数分别为18.1×10⁻⁶, 13.8×10⁻⁶, 10.5×10⁻⁶ K⁻¹, 25~100℃下的平均热膨胀系数分别为17.0×10⁻⁶, 12.9×10⁻⁶, 9.6×10⁻⁶ K⁻¹。可见, 随着硅、镍含量的同步增加, 合金的100℃热膨胀系数和25~100℃平均热膨胀系数均降低。热膨胀系数主要取决于各相的热膨胀系数及其体积分

数,对组织形貌不敏感^[14]。Al₃Ni相与硅相均为低 膨胀相^[15],随着镍、硅含量的增加,硅相与Al₃Ni相 的体积分数增加,因此合金的热膨胀系数下降。综 合考虑,水冷铜模亚快速凝固复合热处理工艺制备 的Al-22Si-10Ni合金具有优异的综合性能,其室温 热导率为129.9 W·m⁻¹·K⁻¹,100 ℃热膨胀系数 为13.8×10⁻⁶ K⁻¹,25~100 ℃平均热膨胀系数为 12.9×10⁻⁶ K⁻¹。

3 结 论

(1) Al-11Si-5Ni 合金组织为Al-Si-Al₃Ni 三元共 晶组织,同步增加镍、硅含量后合金中出现初生硅相 与Al₃Ni相,两相随镍、硅含量增加发生粗化;与普 通凝固工艺相比,水冷铜模亚快速凝固工艺可以细 化合金组织,再进行热处理后共晶硅相与共晶Al₃Ni 相发生球化。

(2)Al-11Si-5Ni合金、Al-22Si-10Ni合金和Al-33Si-15Ni合金在水冷铜模亚快速凝固过程中均只 生成α-Al、硅与Al₃Ni 3种相。Al-11Si-5Ni共晶合 金在凝固过程中仅发生Al-Si-Al₃Ni三元共晶反应; Al-22Si-10Ni合金与Al-33Si-15Ni合金为过共晶合 金,凝固过程分为初生硅相析出、初生硅相与Al₃Ni 相的共同析出以及Al-Si-Al₃Ni三元共晶反应3个阶 段,随着镍、硅含量的同步增加,初生相的析出温度



隋明冉,等:硅、镍含量与制备工艺对Al-Si-Ni合金组织和热学性能的影响





Fig. 4 Solidification curves of Al-11Si-5Ni alloy (a), Al-22Si-10Ni alloy (b) and Al-33Si-15Ni alloy (c) under normal solidification condition



图 5 不同工艺制备 3 种合金的热导率 Fig. 5 Thermal conductivity of three kinds of alloys prepared by different processes

升高,共晶反应时间缩短。

(3)随着硅、镍含量的同步增加,合金的热导率与热膨胀系数均下降。水冷铜模亚快速凝固工艺制备的Al-11Si-5Ni共晶合金的热导率相比普通凝固工艺制备的合金略有下降,但经过热处理后热导率大幅提升;水冷铜模亚快速凝固工艺制备的Al-22Si-10Ni和Al-33Si-15Ni过共晶合金的热导率相比普通凝固工艺制备的显著提升,经过热处理后热导率进一步提升。水冷铜模亚快速凝固复合热处理工艺制备的Al-22Si-10Ni合金具有优异的综合性能,其室温热导率为129.9 W·m⁻¹·K⁻¹,100 ℃热膨胀系数为13.8×10⁻⁶ K⁻¹,25~100 ℃平均热膨胀系数为12.9×10⁻⁶ K⁻¹。

参考文献:

[1] 李刚,周伟,华鹏.铸造工艺对Al-50Si合金缺陷及热 物理性能的影响[J].金属功能材料,2020,27(6):57-61.

LI G, ZHOU W, HUA P. Effect of casting process on defects and thermophysical properties of Al-50Si alloy[J]. Metallic Functional Materials, 2020, 27(6): 57-61.

[2] 杨奔,蒋阳,丁夏楠,等.Al-50Si合金电子封装材料的 热压法制备及性能表征[J].粉末冶金工业,2012,22(5): 24-28.

YANG B, JIANG Y, DING X N, et al. Hot-pressing synthesis and characterization of Al-50%Si alloy electronic packaging materials[J]. Powder Metallurgy Industry, 2012, 22(5): 24-28.

- [3] 熊永超.利用组织遗传性双重变质过共晶 Al-Si合金的研究[D].镇江:江苏科技大学,2014.
 XIONG Y C. Research on dual modification of Si phase in hypereutectic Al-Si alloy based on the theory of structural heredity[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2014.
- [4] MO L L, ZHOU X, LIU X H, et al. Microstructure and thermal-physical properties of hypereutectic Al-Ni alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 24: 6227-6237.
- [5] YANG L, LI W F, DU J, et al. Effect of Si and Ni contents on the fluidity of Al-Ni-Si alloys evaluated by

using thermal analysis[J]. Thermochimica Acta, 2016, 645: 7-15.

- [6] CHO Y H, KIM H W, LEE J M, et al. A new approach to the design of a low Si-added Al-Si casting alloy for optimising thermal conductivity and fluidity[J]. Journal of Materials Science, 2015, 50(22): 7271-7281.
- [7] 陈今龙,叶兵,蒋海燕,等.Ni对Al-Si-Cu-Ni-Mg过共 晶活塞合金组织和力学性能的影响[J].热加工工艺, 2021,50(4):32-37.

CHEN J L, YE B, JIANG H Y, et al. Effects of Ni on microstructure and mechanical properties of Al-Si-Cu-Ni-Mg hypereuctic piston alloy[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(4): 32-37.

- [8] BÖYÜK U. Physical and mechanical properties of Al-Si-Ni eutectic alloy[J]. Metals and Materials International, 2012, 18(6): 933-938.
- [9] OGRIS E, WAHLEN A, LÜCHINGER H, et al. On the silicon spheroidization in Al-Si alloys[J]. Journal of Light Metals, 2002, 2(4): 263-269.
- [10] IVANSKII B V, VENGRENOVICH R D. To the theory of Ostwald ripening in metallic alloys[J]. The Physics of Metals and Metallography, 2016, 117(8):

756-765.

- [11] XIONG W, DU Y, HU R X, et al. Construction of the Al-Ni-Si phase diagram[J]. International Journal of Materials Research, 2008, 99(6): 598-612.
- [12] SUCY, LIDJ, LUOAA, et al. Effect of solute atoms and second phases on the thermal conductivity of Mg-RE alloys: A quantitative study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 747: 431-437.
- [13] LIU X H, ZHOU X, MO L L, et al. Microstructural evolution and thermophysical properties of hypereutectic Al-22Si-xNi alloys prepared by sub-rapid solidification[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 905-915.
- [14] WEI Z J, MA P, WANG H W, et al. The thermal expansion behaviour of SiC_p/Al-20Si composites solidified under high pressures[J]. Materials & Design, 2015, 65: 387-394.
- [15] MO L L, ZHOU X, LIN M X, et al. Microstructure, thermo-physical and mechanical properties of hypereutectic Al-10Ni-*x*Si alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 29: 3437-3446.

Effects of Si and Ni Content and Preparation Process on Microstructure and Thermal Properties of Al-Si-Ni Alloy

SUI Mingran, ZHANG Yulu, LI Yigeng, LI Pengyu, NAN Shaojun, DU Jun

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Three kinds of alloys, Al-11Si-5Ni, Al-22Si-10Ni and Al-33Si-15Ni, were prepared by ordinary solidification, water-cooled copper mold sub-rapid solidification and water-cooled copper mold sub-rapid solidification combined with heat treatment (520 $^{\circ}C \times 6$ h). The microstructures and thermal properties of the alloys were studied. The results show that only Al-Si-Al₃Ni ternary eutectic reaction occurred in the solidification process of Al-11Si-5Ni eutectic alloy, and the microstructure was ternary eutectic structure composed of α -Al, eutectic silicon and eutectic Al3N phases. The Al-22Si-10Ni and Al-33Si-15Ni alloys were hypereutectic alloys, the microstructure consisted of primary silicor phase, primary Al₂Ni phase and ternary eutectic structure, and the solidification process was divided into three stages: the primary silicon phase precipitation, the primary silicon and Al₃Ni phase co-precipitation, and Al-Si-Al₃Ni ternary eutectic reaction. With the simultaneous increase of Ni and Si content, primary silicon and Al₃Ni phases were coarsened. Compared with the ordinary solidification process, the water-cooled copper mold sub-rapid solidification process could refine the alloy structure, and the heat treatment made the eutectic silicon phase and the eutectic Al₃Ni phase spheroidize. With the simultaneous increase of the content of Ni and Si, the alloy's thermal conductivity and the thermal expansion coefficient decreased. The water-cooled copper mold sub-rapid solidification combined with heat treatment could effectively improve the thermal conductivity of the alloy. Al-22Si-10Ni alloy prepared by the water-cooled copper mold subrapid solidification combined with heat treatment had the best comprehensive performance with the room temperature thermal conductivity of 129.9 W \cdot m⁻¹ \cdot K⁻¹, the thermal expansion coefficient at 100 °C of 13.8×10⁻⁶ K⁻¹, and the average thermal expansion coefficient in the temperature range of 25–100 $^{\circ}$ C of 12.9 \times 10⁻⁶ K⁻¹.

Key words: Al-Si-Ni alloy; Ni and Si content; sub-rapid solidification; microstructure; thermal property