

功率超声对 Al-Si 合金凝固过程中 溶质偏析的抑制效应*

高学鹏^{1)†} 李新涛²⁾ 郝喜望²⁾ 吴亚萍²⁾ 李喜孟²⁾ 李廷举¹⁾

1) 大连理工大学三束材料改性国家重点实验室及材料科学与工程学院, 大连 116024)

2) 大连理工大学原材料特种制备重点实验室, 大连 116024)

(2006 年 5 月 11 日收到, 2006 年 6 月 22 日收到修改稿)

研究了功率超声作用下, 直径为 10 mm Al-1%Si 合金键合线水平连铸坯的微观组织形貌以及溶质元素在基体中的分布情况. 实验结果表明, 在功率超声作用下, 铸坯的凝固组织得到了细化, Si 元素在 α (Al) 基体中的固溶度及其分布的均匀性得到了提高, 溶质偏析得到了抑制. 从功率超声对 Al-1%Si 合金凝固过程中的溶质扩散, 结晶温度间隔, 液穴形态, 温度场和流动场以及合金微观组织形貌的影响出发, 尝试性地对功率超声抑制溶质元素微观偏析的机理进行探讨性的解释和说明.

关键词: 功率超声, 水平连铸, Al-1%Si 合金, 溶质偏析

PACC: 8130M, 6475, 4335

1. 引 言

键合线是构成集成电路封装外壳的重要组成部分, 是把集成电路芯片和框架连接起来的桥梁. 随着电子事业的飞速发展, 对集成电路键合线的质量提出了更高的要求, 超细、超长的键合线需求量迅速增长. Al-1%Si 合金具有密度小, 价格便宜等优点, 是生产集成电路键合线的重要原材料^[1-3]. 采用常规工艺制备的铸坯, 表面粗糙, 凝固组织粗大, 且偏析现象严重, 在拉拔时经常发生断裂现象, 这已成为制约键合线生产的技术瓶颈. 近年来, 在金属的凝固过程中施加超声振动^[4-8]来改善合金质量的研究较多, 通过功率超声在液体中的声空化、声流等效应, 提高金属的形核率与流动性, 溶质偏析得到了有效抑制. Eskin^[7]等人在连续铸造过程中, 用超声波处理 Al-Si 合金, 取得了良好的效果, 尤其是当变质处理和超声处理联合作用时, 对 Si 相的细化作用更为显著. 最近, 李新涛^[8]等人将功率超声成功应用于 Al-1%Si 合金键合线铸坯水平连续铸造过程中, 细化了合金的凝固组织, 改善了铸坯的表面质量, 抑制了溶质元素的微观偏析, 为键合线的制备工艺开辟了新的领域. 但是, 受各方面条件的制约, 对于功率超声

的抑制机理方面的报道尚不多见. 本文在大量研究工作的基础上^[8], 通过考察功率超声对 Al-1%Si 合金凝固过程中的溶质扩散, 结晶温度间隔, 液穴形态, 温度场和流动场以及合金微观组织形貌的影响规律, 尝试性地对功率超声抑制溶质元素微观偏析的机理进行探讨性的解释和说明.

2. 实验方法及材料

实验装置如图 1 所示, 由超声波发生装置、保温炉、结晶器、冷却系统及牵引系统组成. 电阻保温炉尺寸为 80 mm × 100 mm × 120 mm. 结晶器由 45 号钢外套和石墨模具组成, 石墨模具内径为 10 mm. 超声波换能器频率为 22.3 kHz, 功率在 0—1000 W 之间连续可调. 波导杆采用不锈钢材质制作, 为防止污染金属液, 表面涂镀 2 μm 厚的 TiN 膜, 由保温炉顶部导入金属液. 在二冷区采用喷水的方法冷却, 冷却水直接喷在铸坯上.

实验所用材料采用纯 Al 和 Al-Si 中间合金按一定比例配制而成, 在工频电阻炉内熔化至 760℃ 浇注到保温炉内保温 20 min, 当温度降为 720℃ 时开始拉坯, 同时施加功率超声, 初始拉坯速度为 60 mm/min, 稳定后缓慢提高为 100 mm/min, 冷却水量为 40 L/h.

* 国家自然科学基金(批准号: 50474055)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tjuli@dlut.edu.cn.

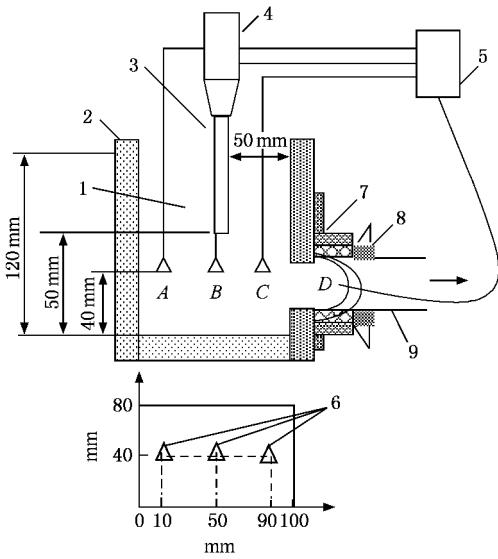


图 1 实验装置简图 1. 金属液 2. 保温炉 3. 工具头 4. 换能器 5. 温度采集仪 6. 热电偶 7. 结晶器 8. 冷却水 9. 牵引杆

拉坯结束后,在所得直径为 10 mm 的连铸坯中部截

取长度为 15 mm 的试样,经研磨抛光后,用凯氏溶液(95% H₂O,1.5% HCl,1% HF,2.5% HNO₃)进行腐蚀,然后采用光学显微镜进行显微组织分析,并且通过电子探针(EPMA)对 Si 元素在 α (Al)基体中的分布以及晶粒内部的含 Si 量进行测量.

3. 实验结果

图 2 分别示出了未施加功率超声和施加 1000 W 功率超声时所得铸坯的微观组织.由图 2(a)可以看出,普通水平连铸坯晶粒组织粗大,尺寸不均匀,而在施加功率超声后,晶粒得到了显著细化,尺寸均匀.

图 3 为采用电子探针考察的施加功率超声前后 α (Al)基体中 Si 元素分布示意图.图 3(a)表明,未进行超声处理时, Si 元素呈网状和针线状沿晶界大量析出.相反,进行 1000 W 超声处理后,如图 3(b)所示,沿晶界析出的 Si 元素明显减少并且呈棒状或圆球状均匀地分布在晶界上,溶质偏析得到了抑制.

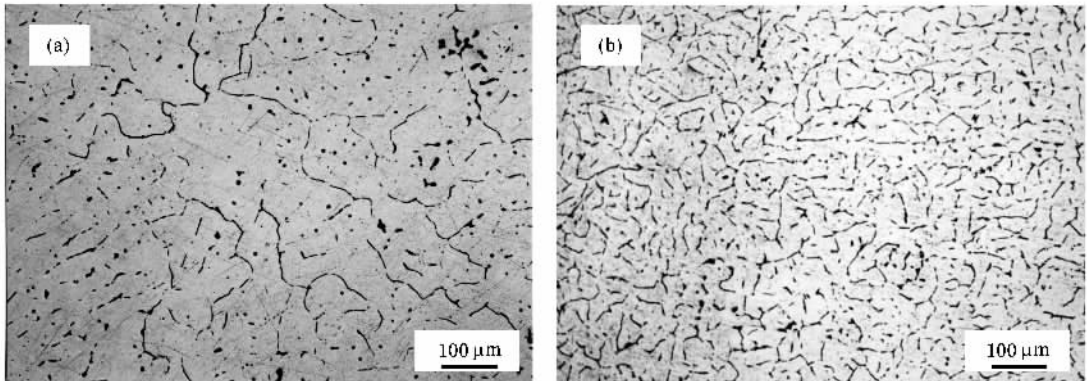


图 2 不同超声功率下 Al-1%Si 合金铸坯的微观组织 (a)P=0 W (b)P=1000 W

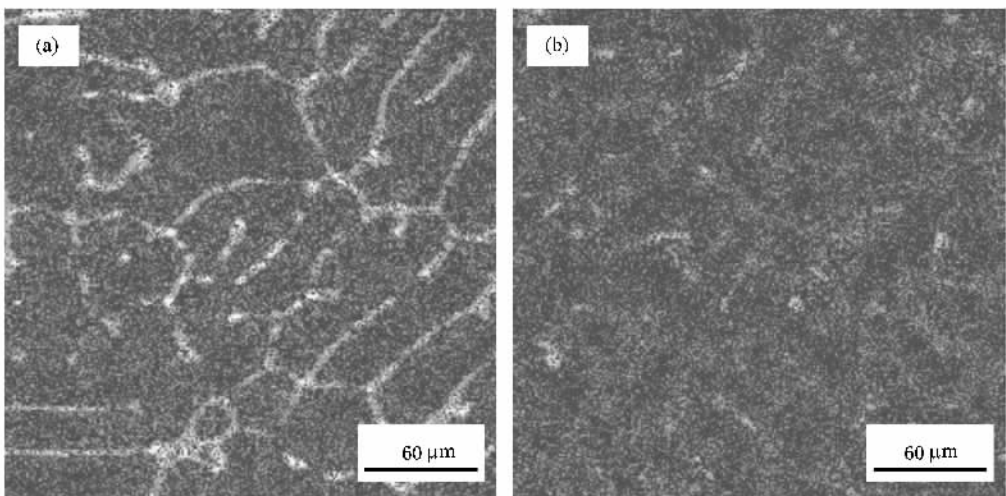


图 3 Si 元素在 α (Al)基体中分布的 EPMA 分析 (a)P=0 W (b)P=1000 W

图 4 为采用电子探针测量的晶内溶质 Si 的平均含量随超声功率的变化规律.可以看出,随着超声功率的提高,溶质 Si 在晶内的含量显著增加,固溶程度得到提高,溶质偏析得到抑制.

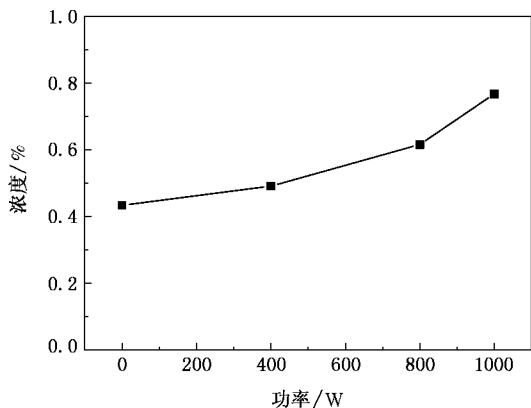


图 4 晶内溶质 Si 平均含量随超声功率的变化规律

4. 结果分析

4.1. 功率超声在金属熔体中的作用机理

功率超声在熔体中引起的超声空化效应和声流效应构成了它在材料制备过程中的作用机理.

4.1.1. 超声空化效应

超声波在金属液中传播时,在炉壁处产生反射波,同时在结晶区形成逸入波.在交变声场作用下,金属原子以其平衡位置为中心振动.在声波的负压相内,质点间距增大,液体受到拉应力,当声强足够大时,液体受到的相应负压压力足够强,质点间的平均距离就会超过极限距离,从而破坏了液体的结构完整性,形成空化泡^[9].在超声波作用下,一部分空化泡进行复杂的非线性振动;而那些谐振频率 f_r 高于声源频率 f 的空化泡在声波正压相内被压缩而形成崩溃现象^[5].空化泡崩溃的瞬间,泡内聚集的能量迅速释放出来,致使在空化发生的微小空间内产生瞬时高温、高压.理论计算和实测结果均表明,高温和高压的数量级分别达到 10^4 K 和 10^9 Pa^[10].图 5 给出了空化过程示意图.

4.1.2. 声流效应

超声波在熔体中传播时,声波与熔体中粘性力交互作用导致有限振幅衰减,使液体内从声源开始形成一定的声压梯度,导致液体流动,如图 6 所示.当声压幅值超过一定值时,液体中产生一个流体的

喷射,喷射流在整个熔体中形成环流,这就是声流.

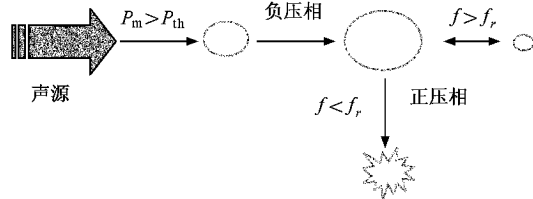


图 5 超声空化过程示意图

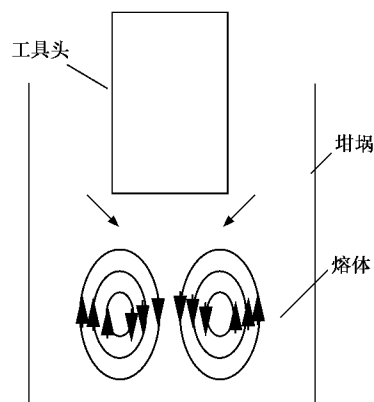


图 6 熔体中的声流

熔体中声流最大可能速度 u 为^[10]

$$u = \sqrt{2}\pi f A, \quad (1)$$

式中, A 为变幅杆端面最大振幅; f 为超声波频率, 本文设 $f = 22.3$ kHz.

可以看出,在超声频率一定的情况下,声流的最大可能速度与变幅杆端面最大振幅成正比关系.在实际中,随着振幅的增加,熔体温度上升,提高了金属液的流动性,从而使声流的速度增加更快.本实验通过激光测距仪的测量,变幅杆端面最大振幅 A 为 $20 \mu\text{m}$, 因此声流最大可能速度 u 为 1.98 m/s.

4.2. 功率超声抑制溶质元素微观偏析的机理

由图 3 和图 4 分析可知,在 Al-1% Si 合金键合线铸坯水平连铸过程中施加功率超声可以有效地改善溶质元素 Si 在 α (Al) 基体中的偏析现象,在此就超声场对溶质元素微观偏析的抑制机理做以下尝试性的解释和说明.

4.2.1. 功率超声对溶质扩散的影响因素

枝晶凝固过程中除液相流动引起的长程溶质再分配外,溶质的传输主要在枝晶本身和枝晶间的液相内进行^[11].固溶实质是溶质原子扩散的过程,根

据 Arrhenius 公式,溶质扩散系数为

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

式中, D_0 为扩散常数; R 为气体常数; Q 为激活能; T 为绝对温度。

则溶质扩散程度的估计参数 α 可以表示为

$$\alpha = D \frac{\tau}{l^2} \quad (3)$$

式中, τ 为扩散时间,即局部凝固时间; l 为扩散长度,可用半枝晶间距表示。

施加功率超声后,由于空化效应导致局部产生高温高压,扩大了扩散系数 D ;另一方面由于晶粒组织得到了细化,减小了 l 值,所以 α 值增大,即提高了 Si 元素在基体中的固溶程度,抑制了溶质偏析。

4.2.2. 功率超声对结晶温度间隔的影响因素

根据 Clausius-Clapayron 方程可知

$$\Delta T_m = \frac{T_m \Delta V}{\Delta H} \Delta P \quad (4)$$

式中 ΔT_m 是由于压力改变而导致的熔点变化值; T_m 为金属液凝固点温度; ΔV 为凝固时体积的变化; ΔH 为金属凝固时的焓变,压力改变时 ΔH 的变化可以忽略不计; ΔP 为压力变化值。可以计算在 10^9 Pa 高压下,纯铝的熔点可以提高 55.9°C ,达到 716°C ^[10,12]。图 7 为不同压力下的 Al-Si 合金相图^[12,13],可以看出随着压力提高, α 单相区和 ($L + \alpha$) 两相区都将扩大。

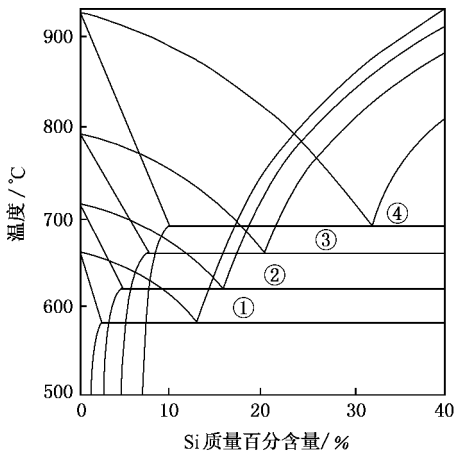


图 7 压力对 Al-Si 合金相图的影响^[12,13] ① 1×10^{-4} GPa, ② 1 GPa, ③ 2.5 GPa, ④ 5 GPa

本实验为了研究功率超声对水平连铸过程的影响规律,通过在图 1 中 D 点处安放热电偶测量了施加不同功率超声时铸坯的凝固曲线,得出了铸坯的

开始结晶温度,并对不同实验条件下得到的铸坯进行了差热分析,结果分别如图 8 和图 9 所示。由图 8 可以看出,随着超声功率的增加,合金的开始结晶温度由 655°C (0 W) 上升到 688°C (1000 W),导致合金的液相线温度升高;而由图 9 可以看出,随着超声功率的增加,固相线温度由 590.6°C (0 W) 上升到 597.7°C (1000 W)。比较可知,随着超声功率的增加,液相线温度升高的幅度较固相线大,结晶温度间隔变大。以上分析表明实验结果与理论计算相符合。

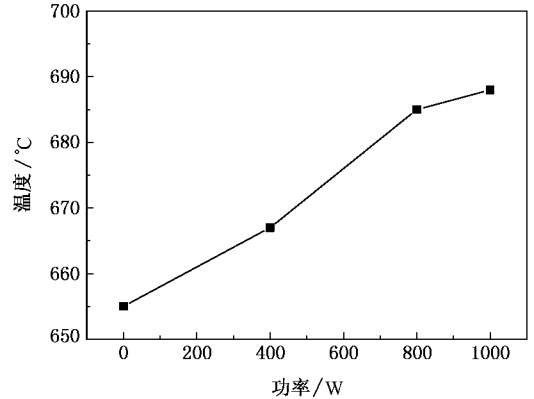


图 8 不同超声功率下铸坯的开始结晶温度

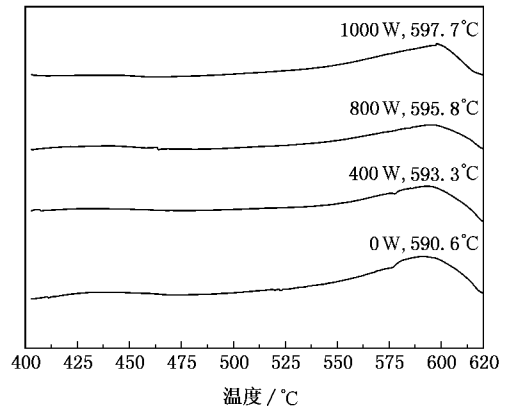


图 9 不同超声功率下合金的差热分析曲线

早在 20 世纪 80 年代中期, Abdel-Rehim^[14] 等人在研究超声振动的细晶机理时就曾提出:如果液相线和固相线越接近,超声振动细化效果越不明显,也就是说结晶温度间隔越宽,细化效果就越好。而本实验过程中得到了较大的结晶温度间隔,不仅细化了晶粒,而且抑制了溶质元素的微观偏析。随着超声功率的加大,结晶温度间隔的增大趋势越来越明显,这样一方面增大了合金元素在液固两相区的停留时间,有利于功率超声较充分地作用于凝固前沿,提高

了公式(3)中的扩散时间 τ ;另一方面有助于溶质元素在整个铸坯横截面上的扩散,起到了提高溶质元素晶内含量的作用,溶质偏析得到抑制。

4.2.3. 功率超声对液穴形态的影响因素

水平连铸坯在凝固过程中其横向截面由于熔体的重力作用会出现结晶组织上下部分不一致的现象,造成铸坯上部的凝固滞后,如图 10(a)所示。对于圆形铸坯的滞后量 Δh ,可以由下式来计算^[15] :

$$\Delta h = \frac{R\gamma v_c(t_1 - t_s)}{2\lambda(t_m - t_s)} \quad (5)$$

式中, R 为铸坯半径; v_c 为拉坯速度; γ 为铸坯比重; c 为金属比热; t_1 为浇注温度; t_m 为金属熔点; t_s 为铸坯的表面温度; λ 为热导率。

铸坯上部的凝固滞后产生的铸坯内部液穴形态的不规则现象导致铸坯上下部溶质元素分布的不均匀,造成成分偏析。同时,由于拉坯速度较快,液穴较深,导致液穴形状呈尖状,如图 10(a)所示,不利于溶质元素在截面尺寸范围内的均衡分布和扩散,也容易造成偏析现象。

随着功率超声的引入,声流的搅拌作用所引发的紊流^[16],使金属液内部温度梯度减小,内部热量能及时导出,导致凝固开始得较晚,增加了功率超声的作用时间,铸坯上部的凝固滞后现象显著减小,其结果使液穴深度变浅且较为平坦,如图 10(b)所示,从而有利于溶质元素在截面尺寸范围内的均衡分布和扩散,抑制了溶质偏析。随着超声功率的增大,抑制作用更加明显。

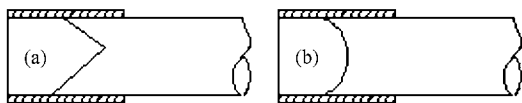


图 10 水平连铸液穴形状及滞后示意图 (a)尖状液穴,有滞后 (b)平坦液穴,无滞后

4.2.4. 功率超声对保温炉内温度场和流动场的影响因素

保温炉内的熔体温度由温度采集仪进行监测和记录,测温位置如图 1 中 A, B, C 点所示。图 11 示出了施加功率超声前后测出的保温炉内 A, B, C 点的温度变化。从图中可以看出,未施加功率超声时,受结晶器影响测温点 C 处温度最低,炉内最大温差为 11℃。施加功率超声后,随着功率的增加,炉内温差逐渐缩小,当超声功率为 1000 W 时,保温炉内熔体温度的均匀性得到了显著提高,最大温差降至 2℃。

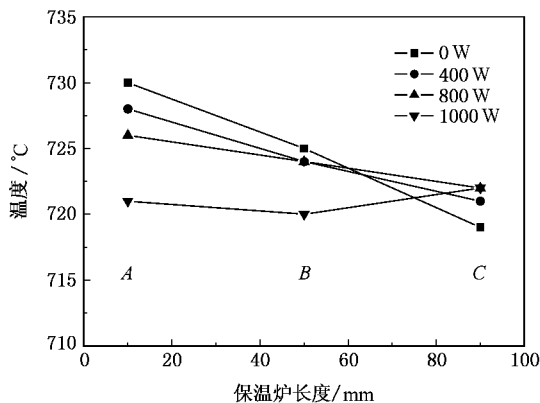


图 11 保温炉内熔体温度变化示意图

由(1)式可以看出,随着超声功率的提高, A 值增大,环流的最大可能速度提高,从而对熔体的搅拌作用加大。在声流作用下金属液强迫流动,熔体流动性增强,保温炉内温度场均匀稳定,使进入模具的熔体温度均匀,极大地均匀了液穴内部的温度场和浓度场,减小了结晶前沿的温度梯度和浓度梯度,使得凝固过程表现为液穴内大量晶核在相似环境条件下所进行的各向同性长大,弥散了溶质元素在晶粒内部的分布,提高了溶质元素的固溶度,抑制了在整个截面尺度范围内的微观偏析^[17]。

此外,当声空化泡崩溃时,在气泡的附近将会产生微射流,一定频率下,微射流的结构取决于液体粘度与流动速度的大小。微射流的速度与声空化泡泡壁的运动速度成正比,并与声空化泡的半径成反比。由于声空化泡崩溃时的泡壁运动速度非常高,而声空化泡半径又很小,因此这一微射流的速度就比较大,这种瞬时的局部高速声流具有微观的搅拌作用,这对减轻金属凝固后的溶质偏析同样具有很大的意义^[6]。

4.2.5. 功率超声对合金微观组织形貌的影响因素

通常晶粒大小用单位体积中晶粒数目 Z 来表示,它决定于凝固过程中形核率 N 和长大速度 G ,三者之间的关系为^[18]

$$Z = 0.9 \left(\frac{N}{G} \right)^{3/4} \quad (6)$$

可见晶粒大小随形核率的增大而减小,随长大速度的减小而减小。在功率超声空化效应的作用下,金属液局部产生 10^4 K 的高温和 10^9 Pa 的高压。在局部高温及高压冲击波作用下,正在长大的晶体被击碎^[10],凝固前沿的枝晶受到熔蚀,枝晶臂将从根部脱落,成为凝固时的晶核,从而增加了金属液中的晶

核数量,同时高温高压对晶粒的长大速度同样具有抑制作用,以上两方面原因导致凝固组织细化。

另外,从热力学角度来看,金属凝固时过冷度越大,形核所需的临界晶核半径越小,形核率越高。而金属液凝固点的变化 ΔT_m 和压力变化 ΔP 之间的关系服从公式(4)^[10]。在连铸过程施加功率超声,随着超声功率的提高, ΔP 随之提高,由(4)式可知局部熔体的凝固点上升,相应地提高了金属液的有效过冷度,从而进一步提高了形核率,导致晶粒细化。

晶粒细化后,枝晶生长的空间尺度减小,化学成分偏析的距离和幅度减小,溶质偏析得到抑制^[19,20]。

5. 结 论

1) 随着超声功率的增加,Al-1% Si 合金键合线水平连铸坯的微观组织得到了细化,溶质元素 Si 在晶内的含量以及分布的均匀性显著改善,固溶程度得到加强,溶质偏析得到抑制。

2) 功率超声的空化效应能够提高溶质元素扩散程度,有利于提高溶质元素 Si 的晶内含量,抑制

溶质偏析。

3) 功率超声同时提高了液固相线温度,并且液相线温度提升较固相线大,导致结晶温度间隔增大,使溶质元素在液固两相区的停留时间增加,有利于功率超声较充分地作用于凝固前沿,同时有助于溶质元素在整个铸坯横截面上的扩散,起到了提高溶质元素晶内含量的作用,溶质偏析得到抑制。

4) 功率超声的声流效应能够显著减小铸型内部液穴的滞后现象,使液穴深度变浅且较为平坦,有利于溶质元素在截面尺寸范围内的均衡分布和扩散,抑制了溶质偏析。

5) 随着超声功率的提高,声流对熔体的搅拌作用加大,熔体流动性增强,液穴内部的温度场和浓度场相对均匀,结晶前沿的温度梯度和浓度梯度显著减小,溶质元素在晶粒内部的弥散程度得到加强,固溶程度得到提高,溶质偏析得到抑制。

6) 空化效应产生的局部高温高压导致晶粒细化,而细化的晶粒使得枝晶生长的空间尺度减小,化学成分偏析的距离和幅度减小,溶质偏析得到抑制。

- [1] Qi G J, Zhang S 1997 *J. Mater. Process. Tech.* **68** 288
- [2] Strandjord A J G, Popelar S, Jauernig C 2002 *Microelectron. Reliab.* **42** 265
- [3] Ramminger S, Seliger N, Wachutka G 2000 *Microelectron. Reliab.* **40** 1521
- [4] Abramov V, Abramov O, Bulgakov V, Sommer F 1998 *Mater. Lett.* **37** 27
- [5] Eskin G I 2001 *Ultrason. Sonochem.* **8** 319
- [6] Gao S L, Qi F P, Gong Y Y, Hou X, Zhai Q J 2003 *Foundry* **52** 21 (in Chinese) [高守雷、戚飞鹏、龚永勇、侯旭、翟启杰 2003 铸造 **52** 21]
- [7] Eskin G I, Makarov G S 1997 *Mater. Sci. Forum* **242** 65
- [8] Li X T, Li T J, Li X M, Jin J Z 2006 *Ultrason. Sonochem.* **13** 121
- [9] Kuijpers M W A, Eck D V, Kemmere M F, Keurentjes J T F 2002 *Science* **298** 1969
- [10] Campbell J 1981 *Int. Met. Rev.* **26** 71
- [11] Oh K S, Chang Y W 1995 *ISIJ Int.* **35** 866
- [12] Qi P X 1984 *Squeeze Casting* (Beijing: Guofang Industry Press) p16 (in Chinese) [齐丕骧 1984 挤压铸造(北京:国防工业出版社) p16]
- [13] Li S S, Zhao A M, Mao W M, Zhong X Y, Han Y F 2000 *Acta Metall. Sin.* **36** 545 (in Chinese) [李树索、赵爱民、毛卫民、钟雪友、韩雅芳 2000 金属学报 **36** 545]
- [14] Abdel-Reihim M, Reif W 1984 *Metall* **38** 130
- [15] Dong S Q, Wang C J, Yang T, Li J P 2001 *J. Xi'an Institute Tech.* **21** 336 (in Chinese) [董晟全、王春景、杨通、李建平 2001 西安工业学院学报 **21** 336]
- [16] Zhang Q, Cui J Z 2005 *Rare Metal Materials and Engineering* **34** 627 (in Chinese) [张勤、崔建忠 2005 稀有金属材料与工程 **34** 627]
- [17] Zhang Q, Ban C Y, Cui J Z, Ba Q X, Lu G M, Zhang B J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2642 (in Chinese) [张勤、班春燕、崔建忠、巴启先、路贵民、张北江 2003 物理学报 **52** 2642]
- [18] Shi D K 2002 *Foundation of Materials Science* (Beijing: Mechanical Industry Press) p203 (in Chinese) [石德珂 2002 材料科学基础(北京:机械工业出版社) p203]
- [19] Xiong Y H, Li P J, Yang A M, Yan W D, Zeng D B, Liu L 2002 *Acta Metall. Sin.* **38** 534 (in Chinese) [雄玉华、李培杰、杨爱民、严卫东、曾大本、刘林 2002 金属学报 **38** 534]
- [20] Ban C Y, Ba Q X, Cui J Z, Lu G M, Zi B T 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2028 (in Chinese) [班春燕、巴启先、崔建忠、路贵民、訾炳涛 2001 物理学报 **50** 2028]

Effect of high-intensity ultrasound on restraining solute segregation in Al-Si alloy casting process^{*}

Gao Xue-Peng¹✉ Li Xin-Tao² Qie Xi-Wang² Wu Ya-Ping² Li Xi-Meng² Li Ting-Ju¹†

¹ *State Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams & School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*

² *Laboratory of Special Processing of Raw Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China*

(Received 11 May 2006 ; revised manuscript received 22 June 2006)

Abstract

The influence of high-intensity ultrasound on the microstructure and the distribution of solute elements Si in α (Al) of $\Phi 10\text{mm}$ Al-1% Si alloy bonding wire produced by horizontal continuous casting have been investigated. Experimental results show that under high-intensity ultrasonication the microstructure is refined, the solid solubility and the uniformity of the distribution of Si in α (Al) are improved and the solute segregation is suppressed. The effect of high-intensity ultrasonic vibration on restraining solute segregation in Al-1% Si alloy ingot in horizontal continuous casting is explained from such factors as the diffusion of solute, solidification interval, solidifying front shape, temperature field, flow pattern and microstructure.

Keywords : high-intensity ultrasound, horizontal continuous casting, Al-1% Si alloy, solute segregation

PACC : 8130M, 6475, 4335

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50474055).

[†] Corresponding author. E-mail: tjuli@dlut.edu.cn.