

采用复合钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷

张德库^{1,2}, 吴爱萍² 邹贵生²

(1 南京理工大学 材料科学与工程系, 南京 210094 2 清华大学 机械工程系, 北京 100084)

摘 要: 采用 $\text{TN}/\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti}$ 复合钎料连接 Si_3N_4 陶瓷材料, 采用扫描电镜观察了接头组织。TN 颗粒与 $\text{Ag}-\text{Cu}$ 组织结合紧密, 并未与钎料基体进行反应, 在钎缝中分布比较均匀, 形成了局部金属基复合材料组织。由于颗粒与液态钎料之间能够形成较强的毛细作用, 提高了活性元素 Ti 扩散的能力, Ti 元素能够充分扩散到钎料与母材的界面上进行反应, 生成一层致密的反应层。接头抗剪强度表明, 在一定范围内, 采用复合钎料可以明显提高接头强度。

关键词: 复合钎料; 钎焊; Si_3N_4 陶瓷; 接头强度

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2005)10-59-03



张德库

0 序 言

当陶瓷材料以及陶瓷与金属进行钎焊或扩散连接时, 应力集中主要发生在连接界面上。这主要是由于金属与陶瓷之间的热膨胀系数相差很大的缘故。为了克服这个障碍, 人们采取了很多工艺, 包括采取加中间过渡层的方法^[1~3]。但是这些方法存在工艺过程复杂, 接头强度稳定性差等问题。同时焊缝与陶瓷的综合性能相差很大, 难以满足严酷工作条件的场合。

为此, 最近几年出现了用复合钎料对陶瓷连接进行连接的新方法^[4]。所谓复合钎料, 就是在钎料中复合入一定体积比的纤维或颗粒作为增强相, 以提高钎料的强度, 同时降低钎料的热膨胀系数, 达到降低残余应力, 提高接头高温强度的目的。

例如, TWI 采用加入 20% SC 颗粒的 $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti}$ 钎料连接 SC 陶瓷, 获得了良好的接头组织^[5]。文献[6]采用含有一定比例金属粉末的钎料铈陶瓷材料进行连接, 同时在接头通过叠放一定厚度的垫片, 改变改变接头的厚度, 形成牢固的金属结合。

作者针对 Si_3N_4 陶瓷的活性钎焊的特点, 在 $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti}$ 钎料中加入一定的 TN 颗粒, 研究了复合钎料对接头组织的影响。

1 试验材料及方法

试验采用压力烧结 Si_3N_4 复相陶瓷, 试件加工

成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的尺寸, 焊前采用 $5\text{ }\mu\text{m}$ 金刚石研磨膏研磨待焊表面, 在丙酮中用超声波清洗干净。将 Ag 、 Cu 、 Ti 粉按比例配制成 ($\text{Ag}72\text{Cu}28$) $97\text{Ti}3$ 的钎料, 然后加入 5% (体积比) 的 TN 陶瓷颗粒。混合均匀后通过专门的聚合物粘合剂结合起来, 可被碾压成致密的垫片形状或糊状, 置于陶瓷待焊表面。用来粘结的聚合物在试件加热过程中会被挥发掉, 不会影响接头组织。钎焊温度为 1273 K , 保温时间为 15 min , 真空度为 $3.5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。接头强度采用静载剪切, 剪切速度为 1.0 mm/min 。

2 结果及分析

2.1 接头组织观察

目前, 用于连接陶瓷的复合钎料一般都是采用添加对应陶瓷颗粒的方法。众所周知, $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti}$ 活性钎焊 Si_3N_4 陶瓷材料, 其原理是利用钎料中的活性元素 Ti 与 Si_3N_4 进行反应, 形成一层致密的反应连接层, 进而达到有效连接的目的。由此可知, 如果向钎料中添加 Si_3N_4 颗粒, 将会引起钎料中的 Ti 元素向 Si_3N_4 颗粒表面扩散进行反应, 使得钎料与陶瓷的连接处缺乏足够的活性 Ti 元素, 不足以形成足够厚度的反应层, 而严重影响接头的性能。因此, 采用 TN 颗粒取代 Si_3N_4 , 并探索由此对钎缝组织和性能的影响。

图 1 是采用含 10% (体积分数) TN 颗粒的 $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti}$ 钎料连接 Si_3N_4 陶瓷材料的钎缝结构。从图中可以看出, 与传统单纯采用 $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti}$ 钎

料相比,钎缝的结构已经明显不同。钎缝主要由两部分组成,一是 Ag-Cu 钎料,另一部分是分布在钎料基体上的 TiN 颗粒。由于钎焊温度远低于 TiN 颗粒的熔点,因此在钎焊过程中, TiN 颗粒并不熔化,即形成固态 TiN 颗粒与液态钎料共存的形态,在一定压力作用下, TiN 颗粒形成在钎缝中的再分布。可以看出, TiN 颗粒在钎缝中分布比较均匀,没有明显的偏聚,这对于提高钎缝的性能无疑是有利的。

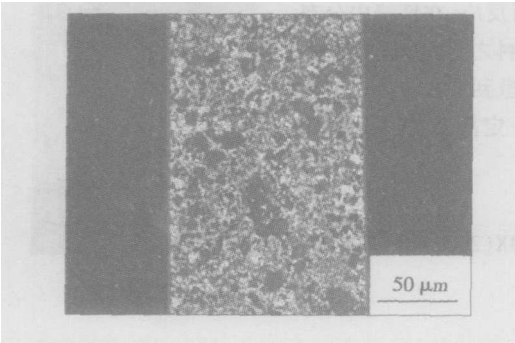


图 1 采用 TiN/Ag-Cu-Ti 钎料复合钎料连接 Si₃N₄ 接头
Fig. 1 Microstructures of joints of Si₃N₄ ceramics bonded with composite materials of Ag-Cu-Ti and TiN

另外还可以看出,由于 TiN 颗粒的钉扎作用,使得钎缝的宽度明显加宽,这有利于加强缓解由于钎料和陶瓷间热膨胀系数不同所带来的残余应力的能力,因而有利于提高接头的性能。

图 2 是钎缝内部组织。从图中可以看出,钎缝的基体由灰白相间的 Ag-Cu 共晶组成,同时由于 Ag-Cu 良好的流动性,使得钎缝的组织比较致密,很少发现有疏松、孔洞等缺陷,同时 TiN 颗粒与 Ag-Cu 基体结合比较紧密。这样,钎缝组织实质上成为以 TiN 颗粒为增强相,以 Ag-Cu 共晶组织为基体的局部金属基复合材料,而不单纯是钎料和陶瓷颗粒的简单混合物。

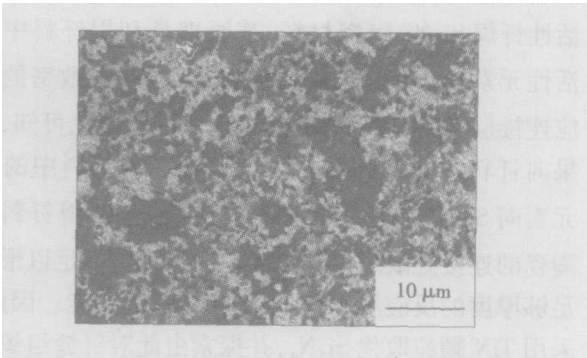


图 2 采用复合钎料钎缝内部结构
Fig. 2 Microstructures of an area in the web achieved with the composite materials

缝做各成分的面分布,如图 3 所示。从图中可以看出,经过较长时间的扩散,Ag、Cu 等元素在钎缝中分布得比较均匀,主要以 Ag-Cu 共晶组织存在,不存在明显向母材连接界面偏聚的现象。与此相反, Ti 元素明显地向与母材连接界面处偏聚,形成两条均匀的 Ti 密集带。同时也可以看出,在 TiN 颗粒周围也没有其它元素偏聚的现象。从以上分析可以看出,与采用 Ag-Cu-Ti 钎料相比, TiN 颗粒的加入,并未从实质上改变钎缝中各元素的分布规律, TiN 颗粒也没有与钎料反应或有元素在其表面沉积的现象发生。

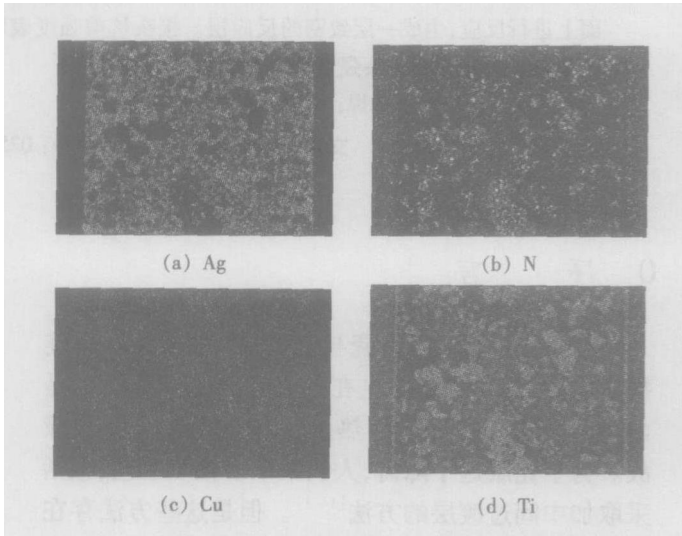


图 3 采用复合钎料钎缝主要元素的面分布
Fig. 3 Mapping of main elements in joints bonded with composite materials

图 4 为钎缝与母材连接界面的反应层照片。从图中可以看出,反应层连续、致密、均匀,有利于发挥提高接头性能的作用。分析认为,尽管颗粒的加入降低了液体钎料的流动性,但另一方面在颗粒之间及颗粒与液态钎料之间能够形成较强的毛细作用,提高了钎料的填缝能力,也提高了活性元素 Ti 扩散的能力,因此钎料中的 Ti 元素能够扩散到钎料与母

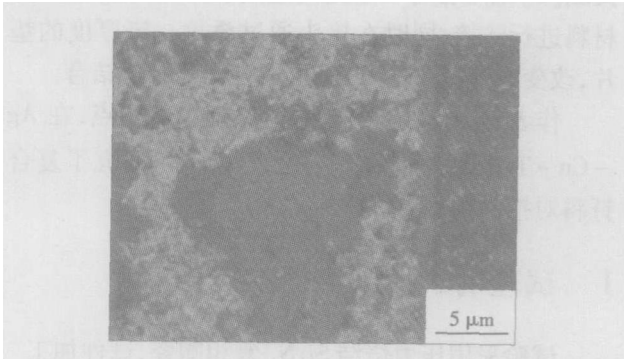


图 4 采用复合钎料界面结构
Fig. 4 Interface between bonding materials and the substrate

为进一步分析钎缝中各元素的分布状态,对钎

材的界面上进行反应,从而形成 Ti局部的浓度差,使得 Ti不断扩散至界面层附近进行反应,生成一层致密的反应层。

利用复合钎料连接陶瓷材料具有很大的优越性,可以明显提高接头的强度和其它综合指标,特别是能够显著提高接头的高温性能,提高接头的工作温度,有利于发挥陶瓷的优越性。

2 2 接头强度

接头抗剪强度与钎缝中 TN 颗粒体积分数的关系,如图 5 所示。可以看出,在所做的试验范围内,随着 TN 体积含量的提高,接头的抗剪强度也随着提高。结果表明,采用复合钎料半固态连接 Si_3N_4 陶瓷,确实可以有效提高接头强度。

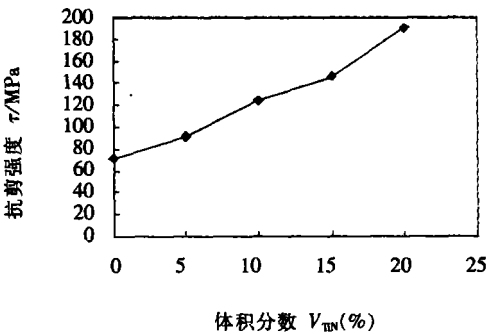


图 5 接头抗剪强度与 TN含量的关系
Fig 5 Relation curve between shear strength of joints and TN content

试样断裂的位置也随着 TN 的含量发生一定变化。在 TN 含量比较低的时候,断裂的位置在界面处或者近界面处,当 TN 含量比较高的时候,则主要断裂在陶瓷基体中。

由于 TN 颗粒在钎缝中并不影响 Ag - Cu - Ti 钎料与陶瓷基体的反应,因此 TN 颗粒对接头强度的贡献应该主要体现在两个方面,一方面能够有效增强钎缝本身的强度,另一方面是在一定程度上缓解接头的残余应力。从接头强度和断裂位置的变化趋势来看,当 TN 含量较低或者没有 TN 的时候,由于钎料与陶瓷热膨胀系数相差较大,在界面处有较大应力,导致剪切时,断裂发生在应力集中的界面区域。当 TN 含量达到 15%和 20%的时候,抗剪强度提高到 146MPa和 190MPa 但是断裂位置并不在界面处,说明界面处的应力已经得到了一定程度缓解,接头强度也得到了提高。

一般认为,如果 TN 的体积分数过高,一方面有利于提高钎缝本身的强度,接头缓解残余应力的能力提高,有利于增强接头强度;但另一方面,钎料流动性变差,钎缝组织将很不致密,产生很多孔洞等缺

陷而不利于钎缝强度的提高。如果 TN 含量过大,不利因素的影响将会大于有利因素的影响,将造成接头强度的下降。

3 结 论

(1) 采用 $\text{TN} + \text{Ag} - \text{Cu} - \text{Ti}$ 复合钎料连接 Si_3N_4 陶瓷材料,试验表明, TN 颗粒与 Ag - Cu 组织结合紧密,并未与钎料基体进行反应,在钎缝中分布比较均匀,形成了局部金属基复合材料组织,从而有利于钎缝的综合性能。

(2) TN 颗粒的加入并未在本质上改变钎缝中各元素的分布规律,由于颗粒之间及颗粒与液态钎料之间能够形成较强的毛细作用,也提高了活性元素 Ti 扩散的能力,因此 Ti 元素能够充分扩散到钎料与母材的界面上进行反应,生成了一层致密的反应层。

(3) 采用复合钎料半固态连接 Si_3N_4 陶瓷,可以有效提高接头强度。TN 颗粒对接头强度的贡献应该主要体现在两个方面,一方面能够有效增强钎缝本身的强度,另一方面是在一定程度上对接头的残余应力起到缓解作用。

参考文献:

[1] Suganuma K, Okamoto T, Koizumi M. Method for preventing thermal expansion mismatch effect in ceramic-metal joining[J]. J Mater Sci Lett, 1985, 4(5): 648 - 650

[2] Suganuma K, Okamoto T, Miyamoto Y, et al. Joining Si_3N_4 to type 405 steel with soft metal interlayers[J]. Materials Science and Technology, 1986, 2(11): 1156 - 1159.

[3] 邹贵生,吴爱萍,任家烈,等. $\text{Ti}/\text{Ni}/\text{Ti}$ 复合层 TLP 扩散连接 Si_3N_4 陶瓷与接头质量控制[J]. 航空材料学报, 2001, 21(1): 18 - 22

[4] 吴京伟,杨建国,方洪渊. 复合钎料的特点及研究现状[J]. 焊接, 2002, (12): 10 - 14

[5] Wendy B Hanson. Joining of ceramic using a ceramic-modified brazed alloy[J]. Mat Tech, 1999, 14(2): 53 - 56

[6] Andrew Cullison. Dissimilar materials joined by brazing[J]. Welding Journal, 1999, 78(12): 49 - 50.

作者简介:张德库,男,1971 年出生,副教授。主要研究领域是新材料的连接。发表论文 20 余篇。
Email zh_dk@yahoo.com.cn

Si_3N_4 ceramics brazing with composite soldering materials

ZHANG De-ku, WU Ai-ping, ZOU Gui-sheng (Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China). p59–61

Abstract Brazing of Si_3N_4 ceramics was achieved with composite soldering materials of Ag-Cu-Ti and Ti-N. SEM microstructures of joints showed that there was no reaction between Ti-N particulates and Ag-Cu eutectic matrix, but the interface between them was tight. The Ti-N particulates are generally homogeneous in the weld which is analogous to metal matrix composites. The diffusion ability of Ti is enhanced due to the strong capillary actions between the Ti-N particulates and the liquid Ag-Cu matrix alloy, which enables Ti to diffuse sufficiently to the interfaces between the brazing materials and the substrates, on which dense and solid reaction layers are formed. Shear results of joints show that joint strength can be increased obviously in a certain range with composite soldering materials.

Keywords composite soldering materials; brazing; Si_3N_4 ceramics; joint strength

Study on shear strength of soldered joints of BGA packaging devices

XUE Song-bai¹, HU Yong-Fang¹, YU Sheng-lin² (1. College of Materials Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. The 14th Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Nanjing 210013, China). p62–64

Abstract Shear strength of BGA packaging device joints with Sn-Pb eutectic solder were studied in the paper using Micro joints Strength Tester, and compared BGA joints shear strength with different diameters. The results indicate that in the same conditions, the bigger BGA diameter is, the smaller the shear strength is. The shear strength of BGA joint with eutectic solder is higher than that of tin-lead alloy itself.

Keywords BGA; shear strength; eutectic solder

A new rotating arc process for narrow gap MAG welding

WANG Jie-you, GUO Hong-bin, YANG Feng (School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China). p65–67

Abstract This study develops a new high-speed rotating arc system to weld narrow gap joints. In this system, an electrode wire passes through the hollow axis of motor and then stretches out from an eccentric nozzle. The hollow-axis motor drives the offset nozzle and rotates the arc on the tip of wire at high speed, so as to ensure enough penetration into the sidewalls in narrow gap welding. Welding experimental results show that the rotating arc system can stably and reliably operate at different rotation frequencies and diameters; this process obviously improved the penetrations into sidewalls and bottom side of bead, and simultaneously

raised the burn-off rate of electrode wire.

Key words narrow gap welding; rotating arc; weld formation; MAG welding

Liquid spreading and microstructure of Ti/Cu eutectic reaction

WU Ming-fang, YANG min, ZHANG Chao, MA Cheng, YANG Pei (Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang, Jiangsu 212003, China). p68–71

Abstract The liquid spreading and structure of Ti/Cu eutectic reaction couples were primarily studied. The results showed that the spreading behaviors are remarkably different with the varied base metals and reactants. When Ti as the base metal, the spreading zone of the eutectic liquid phase is relatively regular circle-like and the contact angle is smaller. When Cu as the base metal, the spreading zone of the eutectic liquid phase is not regular, a resorption phenomenon appears. Different assembled Ti/Cu eutectic reaction couples will affect the formation and spreading rate of the liquid when Ti is the base metal and Cu as the reactant. The dissolution of Cu is quick under the condition of this work, and Cu particle is dissolved completely with holding time of 120 s, but it will spend 2 100 s for Ti particle dissolved entirely at the same condition. The intermetallic compounds are TiCu, Ti_3Cu_4 , Ti_2Cu and TiCu_4 . Ti/Cu/Ti contact reactive brazing.

Key words Ti/Cu eutectic reaction; dissolution; spreading; microstructure

Effects of lead-free solder on the tensile strength of QFP micro joints soldered with different pitches

HU Yong-fang¹, XUE Song-bai¹, SHI Yi-ping, YU Sheng-lin² (1. College of Materials Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. 14th Research Institute, China Electronics Technology Group Corporation, Nanjing 210013, China). p72–74

Abstract The tensile strength of QFP was tested by micro joint tester and the effects of pitch numbers, solder paste composition on the mechanical properties of QFP soldered joint were studied in this paper. The fracture micrograph of joint was also analyzed by means of SEM, and the results indicate that for the same pitch numbers, the tensile strength of the QFP soldered joint with SnAgCu solder paste is larger than that with SnPb solder paste. With the same solder paste composition, the tensile strength of the QFP soldered joint with 48 pitches is lower than that with 100 pitches.

Key words quad flat packaging; micro joint; tensile strength

Interface strengthening process of Cr plating layer by plasma beam

WANG Ke-hong, ZHANG Chun-yang, ZHU Ping, Guo-min, ZHU Wu-ying (Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China). p75–77