

高体积比 $\text{SiC}_p/\text{6063Al}$ 复合材料表面预置 钛膜及真空钎焊分析

王 鹏¹, 李 强¹, 高 增¹, 程东锋¹, 牛济泰²

(1. 河南理工大学 材料学院, 焦作 454000; 2. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 以增强相体积比为 60% 的 $\text{SiC}_p/\text{6063Al}$ 复合材料为母材, 首先在母材上磁控溅射钛膜, 然后在 580 °C 保温 40 min 的条件下, 采用 Al-Si-Mg 共晶钎料对复合材料进行真空钎焊. 利用扫描电镜、EDS 局部能谱分析和 XRD 衍射的方法对接头的界面组织及断口形貌进行了研究. 结果表明, 活性钛膜提高了钎料对母材的润湿性, 钎焊过程中钎料与镀层、镀层与母材基体界面处均形成了过渡层, 且钎料与 SiC 颗粒间形成致密连接, 并在过渡层中发现了 $\text{TiC}_{0.981}$ 新相.

关键词: 铝基复合材料; 磁控溅射钛膜; 真空钎焊; 润湿性

中图分类号: TG 454 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)04-0043-04

0 序 言

SiC 颗粒增强铝基复合材料具有良好的力学性能和热稳定性而被广泛应用于航空航天、武器装备、活塞和电子行业等^[1], 尤其在相控阵雷达 T/R 模块电子封装领域, 高体积比 SiC_p/Al 复合材料集质轻、尺寸稳定性好, 耐高温等良好特性于一身, 成为学者们研究替代传统电子封装材料的新对象^[2].

SiC_p/Al 复合材料在焊接过程中遇到的应力、裂纹、 Al_4C_3 相等问题会严重影响接头性能, 因此需采用合适的焊接方法. 目前, 用于 SiC_p/Al 复合材料焊接方法有熔化焊^[3]、扩散焊^[4]、钎焊^[5]等, 其中真空钎焊在真空环境下施焊, 具有加热温度低, 变形和残余应力小、性能稳定等优点, 是该材料较为理想的焊接方法. 但对于高体积比 SiC_p/Al 复合材料的裸焊来说, 其连接界面有 SiC /钎料, SiC/SiC 和基体合金/钎料等三种形式, 其中 SiC /钎料为主要连接界面, 研究表明, 在复合材料能够承受的钎焊温度范围内, 目前存在的金属钎料较难润湿 SiC 陶瓷相, 难以形成优质的钎焊接头. 文中对复合材料进行预置钛膜处理, 使 SiC /钎料(陶瓷/金属)的难润湿界面转变为镀层/钎料(金属/金属)易润湿的界面^[6], 同时采用活性钎料对 SiC_p/Al 复合材料进行真空钎焊研究, 重点分析了接头的显微组织、界面形成机理和断裂方式.

1 试验方法

试验采用的 SiC_p/Al 复合材料为压力铸造法制得, 颗粒平均粒径 50 μm , 体积比 60%. 焊前将 SiC_p/Al 复合材料用金刚石线切割(STX-630 型)切成尺寸 20 mm × 10 mm × 2 mm, 然后用 7% NaOH 稀溶液(20 s)、5% HNO_3 溶液(5 s)、蒸馏水和酒精逐次清洗, 随后将待焊试件浸泡在酒精中待用.

焊前对复合材料表面进行预置活性钛膜(磁控溅射法)处理^[6]. 因为高纯钛以 Ti 原子的形式被溅射沉积在复合材料表面, 与 SiC 陶瓷相紧密结合, 而且 Ti 元素其价电子排布式为 $3d^4 4s^2$, 第一电离能为 658.8 kJ/mol, 化学反应活性高, 易与铝和硅等形成 Al-Ti, Al-Si-Ti, Si-Ti 金属间化合物, 同时 Ti 又是 SiC 陶瓷的亲合元素, 两者发生化学反应将会生成相应的碳化物和硅化物^[7], Knacke 等人^[8]研究表明, TiC 的稳定性高于 SiC , 这表明活性钛不仅能够参与钎焊界面处 Ti/钎料与 Ti/基体的化学反应, 也能促进 SiC/Ti /钎料的冶金结合反应.

钎焊接头采用搭接形式. 钎料是经快速急凝制备的 Al-Si-Mg 共晶箔带, 厚约 50 μm , 固-液相线为 555 ~ 572 °C. 采用辐射加热真空钎焊炉(ZHS-60 型)进行钎焊试验; 采用电子万能材料拉伸试验机(IIC-MST-100 型)对试件进行力学性能测试; 采用扫描电镜(JSM-6510LA 型)观察接头形貌和局部能谱分析; 采用 X 射线衍射分析仪(D8 ADVANCE 型)对接头界面产物进行物相分析测试.

2 试验结果及分析

2.1 钛膜的微观检测

SiC_p/6063Al 复合材料表面钛膜的制备工作由其它试验室完成,钛膜厚度约 25 nm. 对镀钛试件进行形貌观察,见图 1,可知复合材料表面增加了少许孔洞,这是因为镀钛前为去除氧化膜,采用 5% NaOH 稀碱液腐蚀造成的. 但镀钛后的微小孔洞可作为熔融钎料非均匀形核的基体,形核功能低,利于结晶;同时因毛细作用,钎料凝固后钉扎在母材中,又提高了钎焊接头的结合强度. 对图 1 中的复合材料表面部分区域进行 EDS 能谱分析,结果如表 1 所示,这说明 Ti 原子成功沉积在复合材料表面.

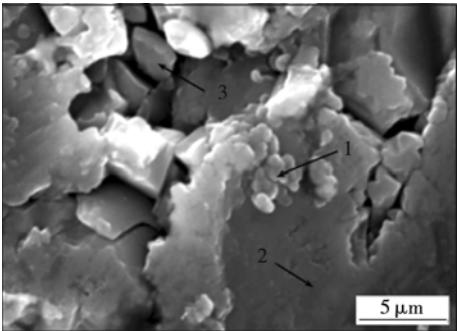


图 1 磁控溅射钛形貌

Fig. 1 Appearance of Ti film by magnetic sputtering

表 1 复合材料表面的钛膜能谱分析(原子分数,%)
Table 1 EDS analysis results of Ti film on surface of composites

区域	C	Si	Al	Ti
1	40.14	25.85	29.77	4.24
2	—	40.08	48.59	11.33
3	58.39	16.81	17.97	6.83

2.2 接头的组织分析

图 2 为钎焊温度 580 ℃,保温 40 min 时所得到的真空钎焊接头界面组织二次电子像. 接头两侧母材与钎料层形成了连续、致密的界面层,无裂纹、微孔等缺陷.

为进一步分析钛膜与复合材料连接情况,对连接界面处放大观察如图 3 所示,界面处有大量长条或棒状的白色相生成,该相犬牙交错,呈锯齿状镶嵌在钎料或母材基体中,同时,在钎料内部生成类球形的白色相,呈弥散分布状态,这将显著提高接头的结合强度.

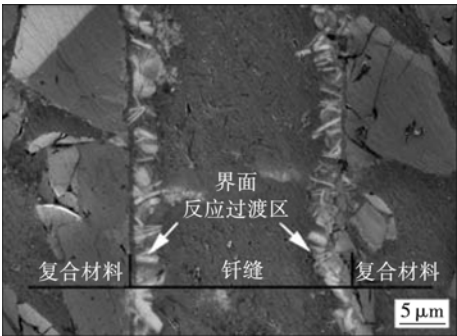


图 2 接头的微观组织形貌(580 ℃)

Fig. 2 Microstructure of brazed joint

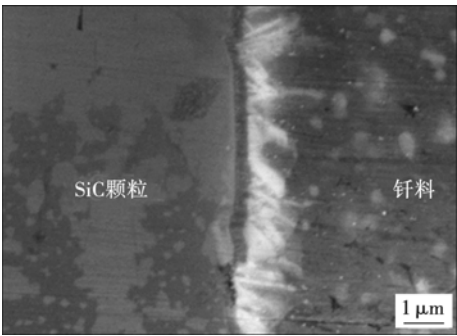


图 3 镀层附近的微观组织形貌

Fig. 3 Microstructure nearby Ti film

图 4 是钎缝微观组织形貌,可清晰区分界面中的反应层,形成连续致密反应层是成功钎焊高体积比 SiC_p/Al 复合材料的关键. 界面主要包括钎料组织(001 点)、钛膜与钎料的反应区(002 点)、SiC 与钎料的结合界面(003 点)和铝合金基体与钛膜的反应区(004 点),并对各点进行能谱检测(表 2).

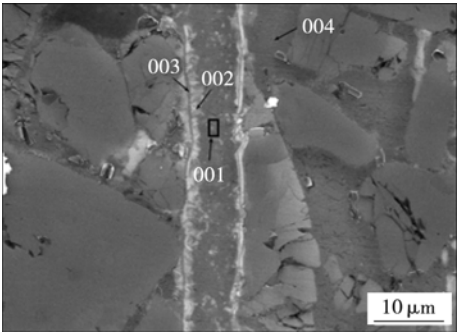


图 4 接头的微观组织形貌

Fig. 4 Microstructure of brazed joint

图 4 中白色锯齿状组织(002 点),结合成分分析可知为反应生成的 Al-Ti 相或 Al-Si-Ti 相;从 001 点和 004 点成分可知,Ti 元素通过扩散迁移至钎料内部和铝合金基体中. 为进一步确定新相的结构,

表2 钎焊接头能谱分析结果(摩尔分数,%)

Table 2 EDS analysis results of brazed joint

区域	Al	Si	Mg	Ti
1	86.91	8.45	1.06	3.58
2	56.23	30.08	2.36	11.33
3	71.52	18.85	—	9.63
4	85.91	10.68	1.23	2.18

对接头断口进行 XRD 物相分析,结果如图 5 所示,形成的 AlTi_3 及 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 等金属间化合物与能谱分析结果较一致,同时 $\text{TiC}_{0.981}$ 相表明 Ti 元素与 SiC 颗粒发生了冶金结合现象,进一步证明了 Ti 元素在钎焊过程或溅射过程中参与了化学反应^[9]. 由此可知,良好的界面反应性是该活性钎料形成致密接头的关键.

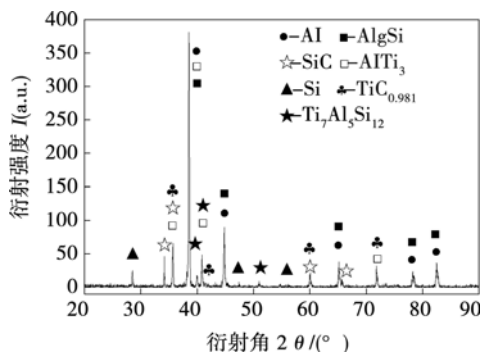


图5 钎焊接头 XRD 分析结果

Fig. 5 XRD analysis results of brazed joint

2.3 接头界面形成机理

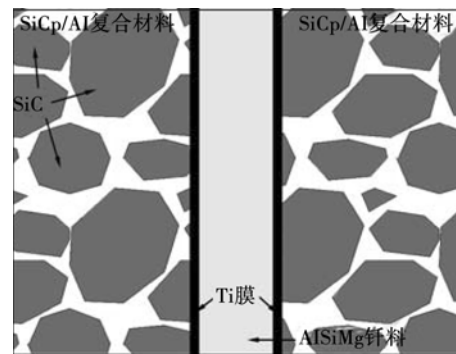
在真空钎焊过程中,逐渐升高加热温度,使钎料和镀钛母材相互作用密切. 当温度升至钎料液相线后,熔融钎料与钛膜发生化学反应,生成含 AlTi_3 和 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 相等界面层;保温期间,钛膜继续与液相钎料和铝合金基体产生冶金作用,反应层厚度增加;冷却过程中,析出 AlSiTi 相. 因此该钎焊过程可分为四个阶段,图 6 为接头界面形成机理示意图.

2.3.1 钎料与镀钛复合材料的物理接触

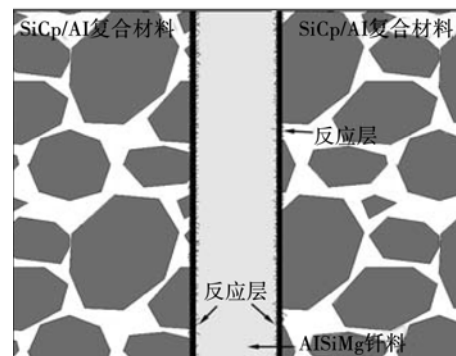
当 $298\text{ K} \leq T < T_1$ (T_1 为 AlSiMg 钎料的熔点) 时,升高加热温度,钎料箔吸热增加,同时在夹具的压力作用下与母材紧密接触,并发生了一定程度的微观塑性变形,该变形利于破裂钎料表面的氧化膜外壳,打开了液态钎料的传质通道. 但在此阶段,由于温度未达到 AlSiMg 钎料的液相线,无液相出现,没有明显化学反应发生,如图 6a 所示.

2.3.2 钎料熔化和界面反应层开始形成

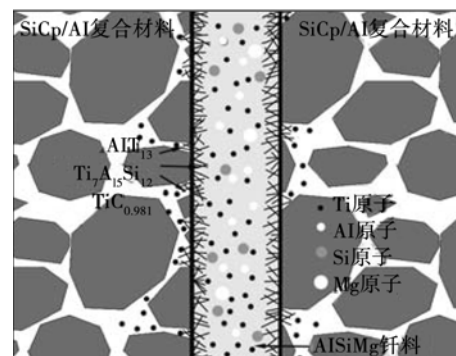
当 $T_1 \leq T < T_f$ (T_f 为钎焊温度峰值) 时,钎料完全



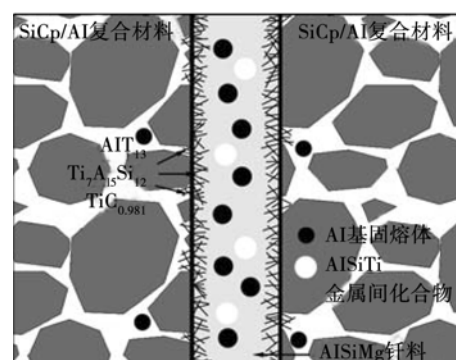
(a) 钎料与复合材料之间物理接触



(b) 钎料熔化和反应层开始形成



(c) 界面反应充分进行



(d) 界面反应终止和金属间化合物凝固

图6 钎焊接头界面形成机理

Fig. 6 Formation mechanism of brazing joint interface

熔化. 此时液相钎料原子开始向钛膜侧迁移,同时 Ti 原子向钎料内部和铝合金基体中扩散,因为 Ti 元素化学活性高,与 Al, Si 元素等具有较高的亲和力,因而接头处原子易在钛膜附近或以钛膜为基底形

核、长大并形成反应层,见图 6b,反应层的形成提高了钎料对 SiC_p/Al 复合材料的润湿性。

2.3.3 界面反应充分进行

当 $T = T_f$,即在保温期间,钎料与钛膜的反应继续进行, AlTi_3 和 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 等新相逐渐长大,呈犬牙交错式结构,见图 6c,这与图 4 的分析结果一致。Ti 原子也向铝合金基体一侧扩散,并 SiC 陶瓷相反应生成 $\text{TiC}_{0.981}$ 新相。宏观表现为反应层厚度随保温时间的延长而逐渐增加,表明高体积比 SiC_p/Al 复合材料表面预置钛膜后,不仅提高了钎料对母材的润湿性,也解决了 SiC 陶瓷相难润湿的难题。

2.3.4 界面反应终止和金属间化合物凝固

当 $T < T_f$ 时,Al, Si 和 Ti 原子的扩散作用逐渐减弱、停止,反应层厚度不再增加,钎料内部 Al-Si-Ti 金属间化合物开始析出,钎缝随温度的降低而逐渐凝固,最终形成了多相结构的钎焊接头,见图 6d。

2.4 接头剪切断面分析

钎焊试件的抗剪强度均值为 110 MPa。从断口形貌观察可知,断裂位置靠近镀层的钎料侧。将复合材料一侧的断口放在扫描电镜上观察,形貌见图 7。从图 7a 可见,断口为韧性断口,其局部区域放大后观察见图 7b,大量的撕裂棱和犁沟属于钎料的韧性断裂现象,为断口的主要断裂方式,并清晰可见 SiC 颗粒增强相的轮廓,该位置是钎料与母材的连接

界面,为次要断裂方式,说明钎料与母材的结合强度要高于钎料本体,原因在于活性钛膜不仅提高钎料对母材的润湿,促进钎料与母材基体的冶金结合,而且本身也与 SiC 陶瓷相发生化学反应,提高了 SiC 陶瓷相与金属钎料的弱连接界面的结合强度。高体积分数的 SiC_p/Al 复合材料表面预置钛膜是提高钎料润湿性,增强钎焊接头力学性能的有效方式之一。

3 结 论

(1) 对 60% 体积分数的 SiC_p/Al 复合材料先磁控溅射钛膜,后采用 Al-Si-Mg 共晶箔状钎料进行真空钎焊,可实现良好的连接,接头抗剪强度均值达到 110 MPa。

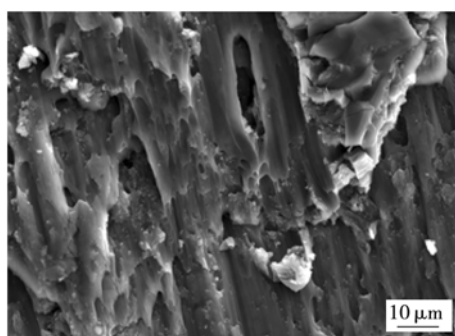
(2) 镀钛复合材料的钎焊接头处存在 Ti/钎料、Ti/ SiC 和 Ti/Al 合金基体等反应界面,并生成了富钛相的反应层,呈锯齿状结构,镶嵌在钎料与复合材料基体中,增强了接头结合强度。

(3) 在 580 $^{\circ}\text{C}$,保温 40 min, 2×10^{-3} Pa 的真空钎焊条件下,活性钛膜能与 SiC 陶瓷相发生冶金结合生成 $\text{TiC}_{0.981}$ 相,使 SiC /钎料的弱连接界面转变为 SiC/Ti /钎料强连接界面,增强接头结合强度。

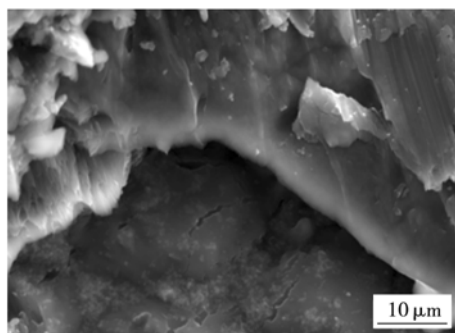
参考文献:

- [1] Srivatsan T S, Ibrahim I A, Mohamed F A, *et al.* Processing techniques for particulate reinforced metal aluminium matrix composites [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26(22): 5965–5978.
- [2] 牛济泰, 卢金斌, 穆云超, 等. $\text{SiC}_p/\text{ZL101}$ 复合材料与可伐合金 4J29 钎焊的分析[J]. *焊接学报*, 2010, 31(5): 37–40.
Niu Jitai, Lu Jinbin, Mu Yunchao, *et al.* Brazing of aluminum matrix composites $\text{SiC}_p/\text{ZL101}$ to Kavor alloy 4J29 [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2010, 31(5): 37–40.
- [3] Storjohann D, Barabash O M, Babu S S, *et al.* Fusion and friction stir welding of aluminum metal matrix composites [J]. *Metallurgical Materials Transactions A*, 2005, 36(11): 3237–3247.
- [4] Maitya J, Palb T K, Maitic R. Transient liquid phase diffusion bonding of 6061-15wt% SiC_p in argon environment [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, 209(7): 3568–3580.
- [5] Niu Jitai, Luo Xiangwei, Tian Hao, *et al.* Vacuum brazing of aluminium metal matrix composite (55vol. % $\text{SiC}_p/\text{A356}$) using aluminium-based filler alloy [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2012, 177(19): 1707–1711.
- [6] Ibrahim A, Mohamed F A, Lavernia E J. Particulate reinforced metal matrix composites-a review [J]. *Journal of Materials Science*, 1991, 26: 1137–1156.
- [7] Liu G W, Muolo M L, Valenza F, *et al.* Survey on wetting of SiC by molten metals [J]. *Ceramics International*, 2010, 36: 1177–1188.

[下转第 82 页]



(a) 低倍形貌



(b) 高倍形貌

图 7 接头剪切断面形貌

Fig. 7 Fracture appearance of brazed joint

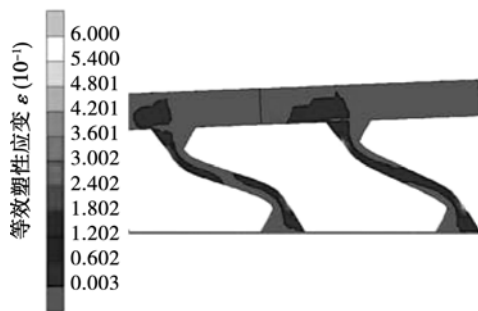


图 8 铜柱互连的主应变分布

Fig. 8 Principal strain of Cu column interconnect

4 结 论

(1) 与 BGA 焊球抛物线形的剪切曲线相比,阵列铜柱互连的剪切曲线在三个加载阶段呈现完全不同的变化趋势。

(2) 阵列铜柱互连剪切曲线第一阶段特征是,随剪切位移增加,剪切力呈大斜率的线性增加;随焊柱长径比增加,第一阶段斜率(焊柱刚度)降低,发生挠曲变形的临界剪切力降低。

(3) 阵列铜柱互连剪切曲线第二阶段特征是,随剪切位移增加,剪切力呈较小斜率的线性增加;焊柱发生挠曲变形、位移增加引起的应力增加被部分释放,剪切力增加速度低于第一阶段;长径比增加,第二阶段斜率减小。

(4) 阵列铜柱互连剪切曲线第三阶段特征是,随剪切位移增加,剪切力呈抛物线形变化,最终在钎料/铜柱界面拉脱断裂。

参考文献:

[1] Ghaffarian R. Thermal cycle reliability and failure mechanisms of CCGA and PBGA assemblies with and without corner staking[J].

IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2008, 31(2): 285–296.

[2] 薛松柏, 胡永芳, 禹胜林. BGA 封装器件焊点抗剪强度的试验[J]. 焊接学报, 2005, 26(10): 62–64.

Xue Songbai, Hu Yongfang, Yu Shenglin. Study on shear strength of soldered joints of BGA packing devices[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(10): 62–64.

[3] Lau J, Dauksher W. Reliability of an 1657CCGA (Ceramic Column Grid Array) package with Sn3.9Ag0.6Cu lead-free solder paste on PCBs[J]. Journal of Electronic Packaging, 2005, 127: 97–105.

[4] Park S B, Joshi R. Comparison of thermo-mechanical behavior of lead-free copper and tin-lead column grid array packages[J]. Microelectronics Reliability, 2008, 48: 763–772.

[5] 皋利利, 薛松柏, 张亮, 等. CCGA 元器件焊柱可靠性影响的有限元分析[J]. 焊接学报, 2008, 29(7): 93–96.

Gao Lili, Xue Songbai, Zhang Liang, et al. Finite element analysis on influencing factors of soldered column reliability in a CCGA device[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(7): 93–96.

[6] 肖正香, 薛松柏, 金春玉, 等. CuCGA 器件焊点热疲劳行为数值模拟[J]. 焊接学报, 2009, 30(12): 77–81.

Xiao Zhengxiang, Xue Songbai, Jin Chunyu, et al. Numerical simulation on thermal fatigue behavior of CuCGA soldered joints [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(12): 77–81.

[7] Vikram N, Chen C F, Daniel C P. Failure mechanism of stacked CSP module under board-Level drop impact[C]// Institute for Electrical and Electronic Engineers. Proceeding 59th Electronic Components and Technology Conference. New Orleans, LA: IEEE, 2009: 2039–2045.

[8] Kim J, Jung S. Design of solder joint structure for flip chip package with an optimized shear test method[J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(6): 690–696.

作者简介: 赵智力,女,1972 年出生,博士,副教授,硕士研究生导师。主要从事焊接结构可靠性、微电子封装及可靠性方面的研究。发表论文 20 余篇。Email: 860557798@qq.com

[上接第 46 页]

[8] Knacke O, Kubaschewski O, Heselmann K. Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd Edition[M]. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.

[9] Zhang Guifeng, Su Wei, Zhang Jianxun, et al. Wetting behavior of a novel Al-Si-Ti active brazing filler metal foil on aluminum

matrix composite[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(7): 1982–1994.

作者简介: 王 鹏,男,1988 年出生,硕士研究生。主要从事铝基复合材料连接方面的研究。发表论文 5 篇。Email: wangpeng88626@163.com