

陶瓷-金属封接用钛银铜合金焊料 含钛量及其封接工艺的研究*

潘 熋 肖茂贺 尹文学

(中国科学院电子学研究所)

(一) 前言

几十年来电真空器件一直采用钨钼金属化或涂钛粉的陶瓷金属封接工艺。该工艺比较复杂,同时封接质量又不易保证。我们研究了用钛银铜(Ti-Ag-Cu)活性合金焊料直接封接的工艺;试验了合金焊料中活性元素钛含量和封接温度等参量对封接质量的影响;给出了合金焊料的合适含钛量和封接的工艺规范。实验表明,钛银铜合金焊料直接封接工艺,方法简单,质量稳定,是值得推广应用的。

(二) 封接工艺试验

所研究的陶瓷金属直接封接工艺中所用 Ti-Ag-Cu 活性合金焊料是用纯度为 99.5% 的海绵钛, 99.99% 的纯银和 99.97% 的无氧铜在真空中冶炼制成的。冶炼时真空度为 10^{-4} 托数量级, 温度为 1000°C 左右, 调整合金成分和冶炼工艺可得到合金化均匀、塑性较好的焊料。合金焊料中的钛除一小部分与铜生成金属间化合物外, 其余大部分固溶在银铜合金中^[1], 保持着钛的活性。钛银铜封接工艺的机理是利用焊料熔化后, 在一定温度下保温一定时间, 合金焊料中的活性钛被陶瓷表面选择性吸附, 并与表面成分起化学作用, 从而得到良好的润湿与牢固的封接^[2,3]。所以焊料的含钛量、封接温度、保温时间等因素直接影响封接质量。我们利用润湿试验、硬度试验、封接强度试验, 气密性和耐热冲击试验, 研究了这些因素对封接质量的影响。试验用合金焊料的成分示于表 1。试验是在真空炉中进行的, 真空度不低于 5×10^{-5} 托。温度测量用 EFT-100 型调节式测温毫伏计。

表 1 试验用焊料的成分(重量百分比)

Tab.1 Element of solder used for test (weight pescentage)

序 号	Ti	Ag	Cu
1	2.5	70.3	27.2
2	3	69.84	27.16
3	4	69	27
4	6	67.68	26.32

* 1982年8月9日收到。

为避免炉温不均匀造成的误差,试验时将铂铑热偶放置在靠近试件处,这样,温度偏差可在 $\pm 10^\circ\text{C}$ 以内。

1. 润湿试验 采用“座滴法”^[4]研究了活性合金焊料在各种不同工艺条件下在 95% Al_2O_3 瓷(以下简称 95 瓷)上的润湿性. 试验用焊料的成分如表 1 所示. 试验焊料直径为 2.5mm, 高为 2.5mm. 图 1 给出了边界角与封接温度的关系. 从图 1 可看出, 边界角随焊料含钛量的增加而减小; 亦随封接温度升高而减小. 当焊料中含钛量增加到 4% 时, 在 860°C , 边界角减小到 0° (完全润湿), 焊料中含钛量增加到 6% 时, 在 920°C , 边界角减小到 0° (完全润湿). 含钛量 4% 的焊料比 6% 焊料的完全润湿温度低 60°C 左右。

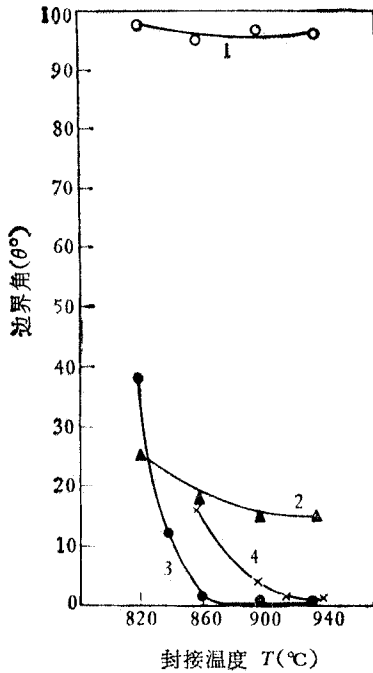


图 1 边界角与封接温度的关系
含 Ti: 1—2.5%, 2—3%
3—4%, 4—6%

Fig.1 Relation between boundary-angle and sealing temperature

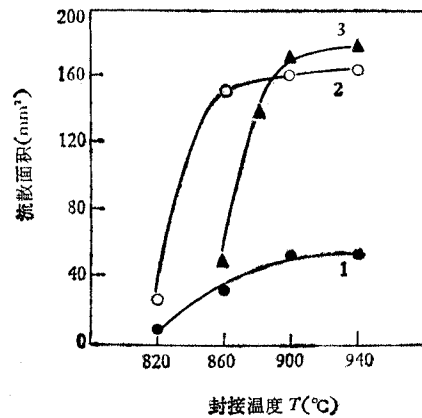


图 2 润湿面积与封接温度的关系
含 Ti: 1—3%, 2—4%
3—6%

Fig.2 Relation between soak-area and sealing temperature

图 2 是流散面积与封接温度的关系. 从图 2 可看出, 流散面积随焊料含钛量的增加而增大; 亦随封接温度升高而增大. 但是当封接温度升高到一定温度后, 继续升高时, 流散面积不再继续增大. 对于含钛量 4% 的焊料在 860°C 以上已具有较大的流散面积. 试验还表明, 活性合金焊料在 99% Al_2O_3 瓷上和 在 镁橄榄石瓷上的润湿性与在 95 瓷上的情况基本相同, 只是在 99 瓷上比在 95 瓷上略差一点, 在 镁橄榄石瓷上则略好一些. 这是由于 镁橄榄石瓷表面存在大量的易与钛起反应的 SiO_2 , 99 瓷几乎不含 SiO_2 所致. 试验表明上述焊料对许多常用的封接用金属材料(无氧铜、镀铜可伐、铌、钛、不锈钢等)都能很好地润湿。

2. 封接冷却后焊料的硬度试验 陶瓷金属封接组件中的应力直接影响封接质量。封接应力的大小除决定于陶瓷、金属和焊料的热膨胀系数外,还决定于封接冷却后焊料的硬度。冷却后坚硬的焊料会产生很大的应力;而塑性变形好的柔韧的焊料可借助于所谓“焊料的松弛现象”(即焊料的塑性变形)来减小封接应力^[5]。图3示出了在95瓷片上熔化的薄焊料层冷却后的表面硬度与含钛量和封接温度的关系。从图3可看出,在同样封接温度下,含钛量愈高表面硬度愈大;对于同一含钛量的焊料,表面硬度则随封接温度的升高而增大;尤其是在封接温度超过900℃以上后,表面硬度增大急剧。比较图3曲线可看出,含钛量4%以下的焊料在封接温度不高于860℃时,冷却后的表面硬度较小,封接应力也较小,不高于常用的80Au-Cu焊料的表面硬度(曲线4,该曲线是在已金属化的95瓷上熔化80Au-Cu焊料薄层冷却后测出的表面硬度)。

3. 封接强度试验 采用抗拉强度试验研究了合金焊料含钛量、封接温度以及焊料用量对封接质量的影响。试验是在250kg材料试验机上进行的。试件采用封接面积为0.2cm²的95瓷小型抗拉件夹封厚0.3mm的无氧铜环。图4给出了抗拉强度与焊料含钛量和封接温度的关系。从图中可看出含2.5%钛的焊料抗拉强度很低(曲线1),拉断后陶瓷的封接面呈光滑平面,说明焊料几乎没有与陶瓷发生反应。焊料含钛量高于3%后,抗拉强度显著增大,含钛4%和6%的焊料的抗拉强度则更高。含钛4%的焊料在封接温度为820—860℃时,含钛6%的焊料在封接温度为860—900℃时,封接强度都可达到800kg/cm²。拉断后封接面部位的陶瓷几乎全部被封接金属粘下。说明焊料与陶瓷发生了充分

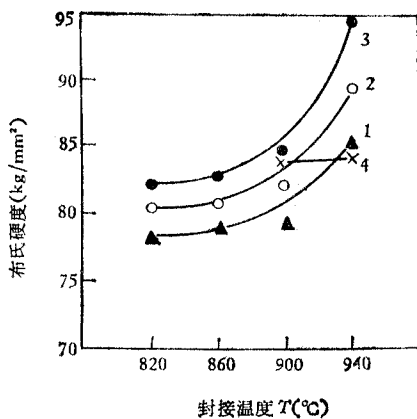


图3 合金焊料在不同封接温度下冷却后的硬度
含 Ti: 1—3% 2—4%
3—6% 4—80Au-Cu 焊料

Fig.3 Hardness after cooling down from different sealing temperatures

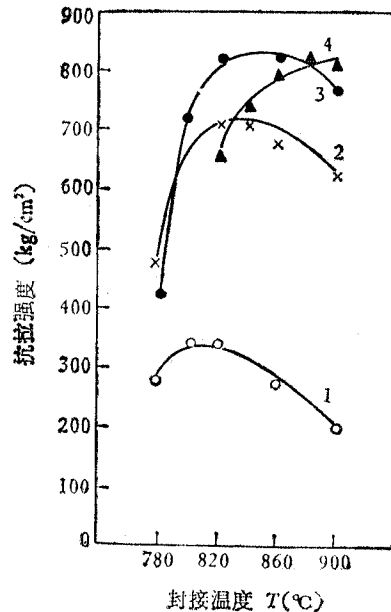


图4 抗拉强度与封接温度的关系

含 Ti: 1—2.5%, 2—3%
3—4%, 4—6%

Fig.4 Relation between tensile strength and sealing temperature

反应。

图 5 给出了抗拉强度与焊料用量的关系。试验采用含钛 4% 的焊料；焊料环的厚度分别取 0.06、0.09、0.12 和 0.15mm（相当于不同焊料用量）；封接温度取 830°C，保温 3 分钟。从图 5 看出厚度 0.06mm 的焊料环抗拉强度很低，说明焊料用量太少，焊料不足以填充焊缝间隙，没有足够的活性钛与陶瓷发生反应；而厚度为 0.09—0.15mm 的焊料环都可以得到 800kg/cm² 左右较高的抗拉强度，说明已有足够的焊料填充焊缝间隙，已有足够的活性钛与陶瓷发生反应。因而为保证封接质量需要足够的焊料用量，但是，试验表明焊料

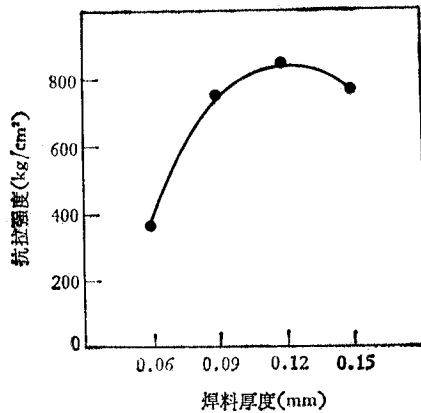


图 5 抗拉强度与焊料量的关系

Fig.5 Relation between tensile strength and quantity of alloy solder

表 2 气密性和耐热冲击性试验结果

Tab.2 Experimental results of gastightness and thermostability

试验焊料含 Ti 量 (%)	封接温度 (°C)	试验件数 (个)	封接后气密 成品率 (%)	热 冲 击 规 范			
				20—650—20°C		20—700—20°C	
				三次热冲击后 气密成品率 (%)	六次热冲击后 气密成品率 (%)	三次热冲击后 气密成品率 (%)	六次热冲击后 气密成品率 (%)
4	800	5	100	100	100	80	60
	820	5	100	100	100	100	100
	840	5	100	100	100	100	100
	860	5	100	100	100	80*	80
	900	5	80	60	40		
6	820	5	100	100	100	80	60
	840	5	100	100	100	100	100
	880	5	100	100	100	100	100
	900	5	80	60	40		

* 因陶瓷产生纵向裂纹而漏气。

用量过多(厚度超过 0.2mm),在焊缝中会形成较厚的焊料层。由于钛银铜合金较硬脆,因而过厚的焊料层会减小焊料的“松弛”能力^[5],增大封接应力,从而导致封接强度降低。此外,焊料用量过多还会形成焊料到处流散,影响绝缘性能。所以采用 0.09—0.15mm 范围厚度的焊料环较合适。

4. 气密性和耐热冲击性试验 电真空器件是在真空状态下工作的。器件在制造过程中要经过高频钎焊(或氩弧焊)、排气烘烤等多次热冲击,因此要求陶瓷金属封接焊缝必须具有良好的真空气密性和耐热冲击性。耐热冲击试验是在卧式氢气炉中进行的。气密性试验是利用灵敏度为 10^{-10} 托·升/秒的氦质谱仪检验的。试件选用直径 23mm,壁厚 1.5 mm 的 95 瓷筒,夹封厚 0.3mm 的无氧铜环。表 2 给出了润湿性较好,抗拉强度较高的含钛 4% 和 6% 两种焊料的气密性和耐热冲击性的试验结果。

从试验结果可看出,在较宽的封接温度范围内(含钛 4% 的焊料从 800—860℃,含钛 6% 的焊料从 820—880℃)的封接件都具有良好的真空气密性($Q \leq 10^{-10}$ 托·升/秒),并能经受 650℃ 热冲击,气密性不破坏;含钛 4% 的焊料在 820—860℃ 封接温度范围内和含钛 6% 的焊料在 840—880℃ 封接温度范围内的封接件能承受更高温度(700℃)的热冲击,气密性不破坏。用该规范封接的组件经 500℃ 30 小时排气烘烤试验,仍保持良好的真空气密性,可以很好地满足电真空器件制造工艺的要求。

(三) 焊缝区的显微分析

为了初步分析封接后焊料和过渡层的显微结构,专门制作了两边是 95 瓷中间夹有活性合金焊料的金相样品(图 6)。图 6(a) 是含钛 4% 焊料在 820℃ 保温 10 分钟的金相照片。焊料部分以 72Ag-Cu 共晶合金为主体^[1],组织较均匀。在近瓷区形成了一层灰亮的薄层,说明活性元素钛被选择地吸附在氧化铝瓷界面上,并与界面成分 α -Al₂O₃、SiO₂ 反应生成了低价的氧化物(如 TiO₂、Ti₂O₃),这些低价氧化物与陶瓷的主晶体反应而形成 Ti-Al-O 系的固溶体或氧化物^[2,3],从而使焊料与陶瓷产生良好的润湿和牢固的结合。图 6(b) 是含钛 3% 的焊料在 820℃ 保温 10 分钟的金相照片。从照片可看出,在近瓷区未形成明显的灰亮色薄层,可以认为活性钛量不足。图 6(c) 是含钛量 6% 的焊料在 860℃ 保温 10 分钟的金相照片。从照片可看出,虽然在近瓷区形成了一层明显的灰亮薄层,但焊料的组织不均匀,出现了大量的灰色条状物——钛铜金属间化合物(Cu₃Ti)等^[5]。Cu₃Ti 是脆性物质,大颗粒 Cu₃Ti 会降低封接强度。

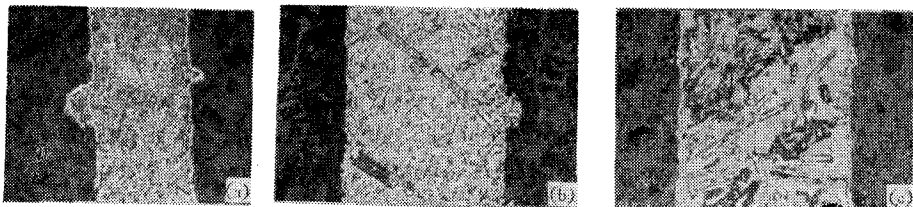


图 6 Ti-Ag-Cu 合金焊料与 95 瓷封接断面显微照片(200×) (a) 含 4% Ti 焊料,封接温度 820℃,保温 10 分钟 (b) 含 3% Ti 焊料,封接温度 820℃,保温时间 10 分钟 (c) 含 6% Ti 焊料,封接温度 860℃,保温时间 10 分钟

Fig.6 Micrographs of the cross section of the metal—95% Al₂O₃ seal using Ti-Ag-Cu alloy solder

(四) 结论

1. 试验表明,焊料中活性元素钛含量到达4%时,已满足润湿的需要,并能在近瓷区形成明显的过渡层,形成良好的封接.

2. 试验表明,含钛量4%的焊料在95瓷上在860°C可以完全润湿,并具有较强的流散面积;但是在陶瓷与铜封接过程中,由于焊料与铜接触,并加一定压力,所以在较低的封接温度(820°C)下,即可较好的湿润、流散,形成抗拉强度较高($P > 800\text{kg/cm}^2$)、耐热冲击性能良好(能耐700°C热冲击)的封接.所以95瓷与无氧铜的封接温度范围选择为820—840°C.

3. 由于选择的焊料含钛量较低,经退火处理后具有较好的延性和塑性,所以焊料的加工性能较好.

4. 合金焊料封接工艺与其它封接方法比较,工艺简单,封接质量稳定,所以有推广价值.

试验用焊料由有色院提供,试验中得到了刘玉茂、金如良等同志的帮助,谨此致以谢意.

参 考 文 献

- [1] В. Н. Еременко, Ю. И. Буянов, Н. М. Панченко, *Порошковая Металлургия*, **88** (1970), 44.
- [2] 高盐治南, 焊业协会志, **78**(1970), 350.
- [3] 高盐治南, 焊业协会志, **83**(1975), 411.
- [4] 刘联宝等编, 电真空器件的钎焊与陶瓷金属封接, 国防工业出版社, 1978年, 第183页.
- [5] В. Н. Батыгин, *Вакуумно-Плотная Керамика и её Спай с Металлами*, Москва, 1973.

THE STUDY OF TITANIUM CONTENT IN TITANIUM-SILVER-COPPER ALLOY SOLDER AND SEALING TECHNOLOGY FOR CERAMIC-METAL SEAL

Pan Shuang, Xiao Maohe, Yin Wenxue

(*Institute of Electronics, Academia Sinica*)

For a long time Mo-Mn metallization with Ti-powder coating ceramicmetal sealing technologies have been used in the production of vacuum devices. But these technologies are quite complex and the sealing quality is hardly guaranteed. Some reseaches on the direct sealing technology using Ti-Ag-Cu active alloy solder are carried out, with the influence of the content of the active element Ti, the sealing temperature and other parameters on the seal quality suitably investigated. Suitable Ti content in the alloy solder and specifications for sealing are given. The experimental results prove that the direct sealing technology using Ti-Ag-Cu alloy solder is not complex and seal quality is stable.