

AKTÍVNE CÍNOVÉ SPÁJKY PRE SPOJE KERAMIKA-KOV

ACTIVE TIN-BASED SOLDER FOR A CERAMIC-METAL JOINTS

Peter ŽÚBOR - Roman KOLEŇÁK

Autori: Ing. Peter Žúbor, PhD.¹, Ing. Roman Koleňák, PhD.²

Pracovisko: ¹Katedra materiálového inžinierstva, ²Katedra zvarania

Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: J. Bottu 24, 917 24 Trnava, Slovensko

Tel./Fax: +421 (0)33 5521 119 Tel.: +421 (0)33 5521 195 E-mail: zubor@mtf.stuba.sk

kolenak@mtf.stuba.sk

Abstract

This article consist of the results analysis the reaction interfaces of ceramic/metal joints soldering by active tin solder. The joints were made by high temperature activation of SnTi3 solder in vacuum furnace at the temperature 860°C, or mechanical activation of SnAg6Ti4Ce solder on low temperature soldering (270°C). The interface of ceramic-metal joint was studied by optical microscopy and scanning electron microscopy. Using by X-ray diffraction analysis and semi-quantitative microanalysis was identified the reaction product of soldering on the two materials interfaces.

V príspevku sú uvedené výsledky analýzy reakčných rozhraní spojov keramika/kov spájkovaných pomocou aktívnych cínových spájkok. Proces spájkovania prebiehal vysokoteplotnou aktiváciou SnTi3 spájkky vo vákuovej peci na teplote 860°C alebo mechanickou aktiváciou spájkky SnAg6Ti4Ce pri nízkej teplote spájkovania (270°C). Rozhranie spoja keramika-kov bolo študované použitím svetelného mikroskopu a riadkovacieho elektrónového mikroskopu. Reakčné produkty spájkovania na rozhraní oboch materiálov boli identifikované pomocou rtg. difrakčnej analýzy a mikroanalýzy.

Key words

solders, vacuum furnace, diffraction analysis, reaction layers, ceramic, metal, soldering, high-temperature activity, microscopy, microanalysis, mechanical activation

spájkky, spoje, pec vákuová, analýza difrakčná, vrstva reakčná, keramika, kov, spájkovanie, aktivita vysokoteplotná, mikroskop, mikroanalýza, aktivácia mechanická

Úvod

V terminológii spájkovania sa už niekoľko desiatok rokov vyskytuje pojem aktívne spájkky. Týmto pojmom sa označujú tie spájkky, ktoré obsahujú jeden alebo viac prvkov s vyššou

afinitou k prvku v chemickom zložení materiálu substrátu. Úlohou aktívneho prvku je zabezpečiť dobré zmáčanie substrátu reakčným rozkladom povrchovej vrstvy substrátu. Aktívne spájky potom možno použiť na vytváranie spojov s rôznymi, či už keramickými, alebo kovovými substrátmi. Spájkovanie keramiky s kovom však zďaleka nie je také jednoduché [1]. Pre úspešné zvládnutie tak náročného procesu treba prekonať celý rad problémov: predovšetkým je to rozdielnosť fyzikálnych vlastností, najmä teploty tavenia, spájkovaných materiálov, ďalej je to problematika povrchového napätia (zmáčavosti spájky), ktoré môže spôsobiť vytlačanie materiálu spájky mimo spoja - do otrepu. To do istej miery závisí od množstva aktívneho prvku v spájke, ktoré sa eliminuje nielen z hľadiska teploty tavenia, ale aj z potreby zamedzenia zvýšenej krehkosti prechodovej oblasti keramika/spájka, kde môžu vznikáť skrehujúce fázy. Tieto výrazným spôsobom ovplyvňujú šmykovú pevnosť spoja [2]. Preto treba voliť taký typ spájky, ktorá spĺňa svojim zložením požadované kritériá. Medzi nádejné spájky na spájanie kombinovaných materiálov keramika-kov patria mäkké bezolovnaté spájky na báze cínu, ktoré sú obohatené malým množstvom titánu (obvykle do 6 hm.%) [2-3]. Ich nespornou výhodou je to, že matrica spájky má dostatočnú zásobu plasticity, čím dokáže kompenzovať nežiadúce zvyškové napätia v spoji. Navyše titán sa zlučuje s uhlíkom, dusíkom alebo kyslíkom keramického materiálu, prípadne vytvára intermetalické zlúčeniny, ktoré zvyšujú pevnosť fázového rozhrania.

V príspevku sa zaoberáme možnosťou spájkovania keramiky s kovom pomocou aktívnych spájok na báze Sn pri vysokých teplotách, tzv. vysokoteplotnou aktiváciou spájky, alebo v oblasti nízkych teplôt (30 až 50°C nad teplotou likvidu Sn) mechanickým spôsobom aktivácie spájky.

Experimentálne materiály a použitá technika

SnTi3spájka

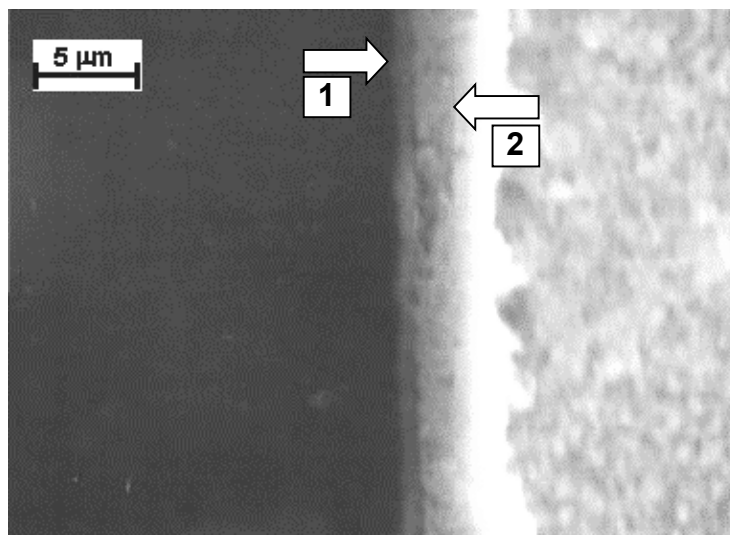
Pre spoj kombinácie keramika-kov bola použitá aktívna cínová spájka (SnTi3) s obsahom 3 hm.% Ti. Spájka vo forme kovového pásiku hrúbky 30 μm bola pripravená metódou rýchleho ochladzovania taveniny vo Fyzikálnom ústave SAV v Bratislave. Kovový substrát tvorila austenitická CrNi oceľ, ako keramický substrát boli zvolené korund Al_2O_3 a tavený SiO_2 , oba čistoty 4N. Kombinované spoje boli pre experimentálne štúdium vyhotovené spájkovaním vo vákuovej peci (10^{-2}Pa) s nasledovným režimom: teplota spájkovania 860°C, čas výdrže na teplote 9 min, pozvoľné ochladzovanie so strednou rýchlosťou chladnutia $\sim 2^\circ\text{C/s}$. Spájkované kombinácie boli pre štúdium pripravené rutinnými metalografickými technikami cestou mokrého brúsenia a leštenia. Okrem metalografickej analýzy spoja svetelným mikroskopom v leštenom stave bola podrobnou analýzou technikami elektrónovej mikroskopie (REM) a špeciálnym leptaním študovaná štruktúrna zložitosť reakčnej vrstvy rozhrania keramika/spájka.

Analýza spájkovaného spoja

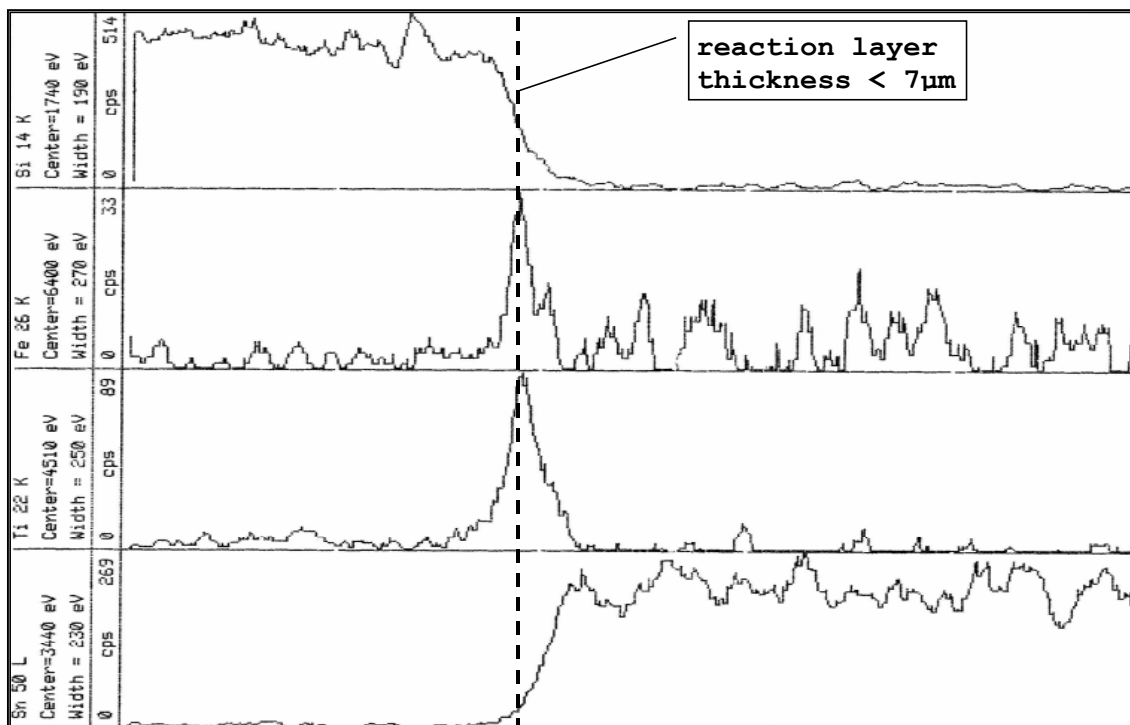
Výrazne súvislá reakčná vrstva vznikla v kombinovanom spoji so sklom SiO_2 , zatiaľ čo v spoji s korundom (Al_2O_3) reakčná vrstva nebola spojitá. Z obr. 1 je vidieť, že reakčnú vrstvu rozhrania SiO_2 /spájka tvoria dve na seba vzájomne nadväzujúce vrstvy. Podľa výsledkov chemickej analýzy (EDX) sa aktívny prvok spájky (Ti) koncentruje v súvislej vrstve, čím zabezpečil zmáčavosť keramického substrátu reakciou s oxidickou zložkou keramiky za vzniku fázy TiO [2]. Na tejto vrstve sa potom môžu viazať ďalšie prvky. Počas dlhodobého ochladzovania z aktivačnej teploty spájky (860°C) sú vhodné podmienky pre

difúziu prvkov ocele a to najmä Fe a Cr (koncentračný profil na obr. 2). Bolo zistené, že na vhodných miestach reakčnej vrstvy sa môžu vytvárať intermetalické fázy – IMF [2]. Na základe chemického zloženia môžu byť fázy označené na obr. 3 ako IMF 1, typu silicidov (Fe,Cr)Si. Vďaka prebiehajúcim difúznym procesom sa hrúbka reakčnej vrstvy na rozhraní keramika/spájka môže výrazne meniť v rozsahu hrúbky 6 až 8 μm .

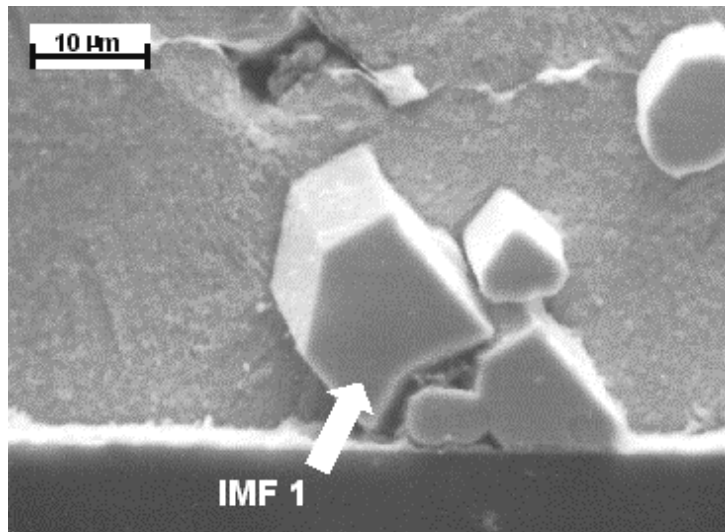
Na reakčnom rozhraní kovový substrát/spájka dochádza pri teplote vysokoteplotnej aktivácii (860°C) k rozpúšťaniu a vzájomnej difúzii prvkov rozhrania spoja. V tomto pásme vznikajú intermetalické fázy typu IMF 2, ako dokumentuje obr. 4. Podľa bodovej analýzy chemického zloženia je táto intermetalická fáza typu Ni_3Sn_4 . Uvedená fáza sa vyskytuje po celej oblasti pásma rozpustnosti, alebo môže prerastať cez celú šírku spoja obr.5.



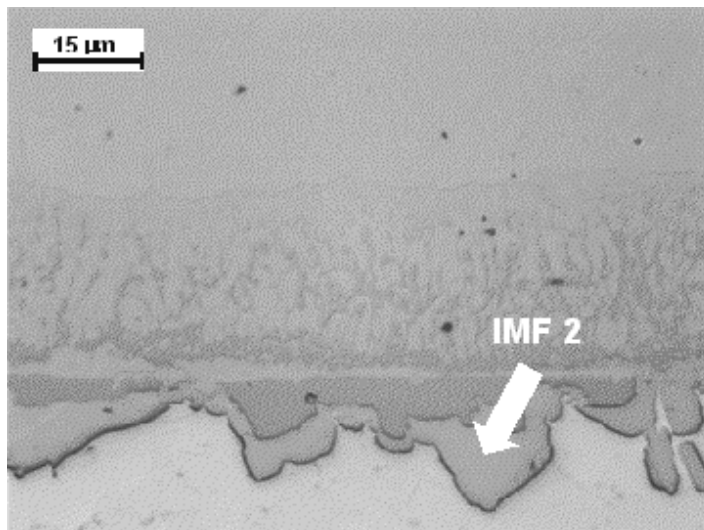
Obr. 1 Reakčná vrstva rozhrania SiO_2 /spájka. Cínová matrica je odleptaná



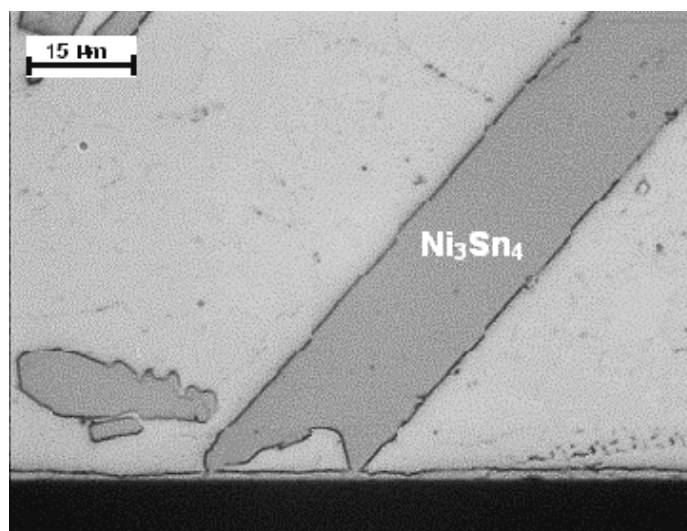
Obr. 2 Koncentračný profil prvkov na reakčnom rozhraní spoja keramika (SiO_2)/spájka



Obr. 3 Intermetalická fáza na reakčnej vrstve spoja keramika (SiO_2)/spájka. Cínová matrica je odleptaná.



Obr. 4 Pásmo rozpustnosti reakčného rozhrania spájka/ocel' s intermetalickou fázou IMF 2



Obr. 5 Prepojenie reakčného rozhrania spoja keramika/spájka intermetalickou fázou IMF 2

Účinok teplotného režimu spájkovania na spájkovateľnosť kombinácie keramika-kov bol hodnotený fraktografickými technikami. Elektrónovomikroskopickým rozborom fragmentovaného rozhrania keramika/spájka bolo zistené, že v podmienkach teplotného režimu spájkovania (860°C) sa nedosiahli potrebné reakcie s korundovým substrátom [4]. Okrem modifikácie fáz na báze Sn (s aktívnym prvkom) boli na rozhraní spájka/substrát pomocou rtg. analýzy zistené reakčné produkty aktívneho prvku s oxidickou zložkou vo veľmi slabom zastúpení – kubický TiO, vyššiu intenzitu vykazovala fáza TiO₂, ktorá je podľa [2] v reakčnom rozhraní nežiadúca.

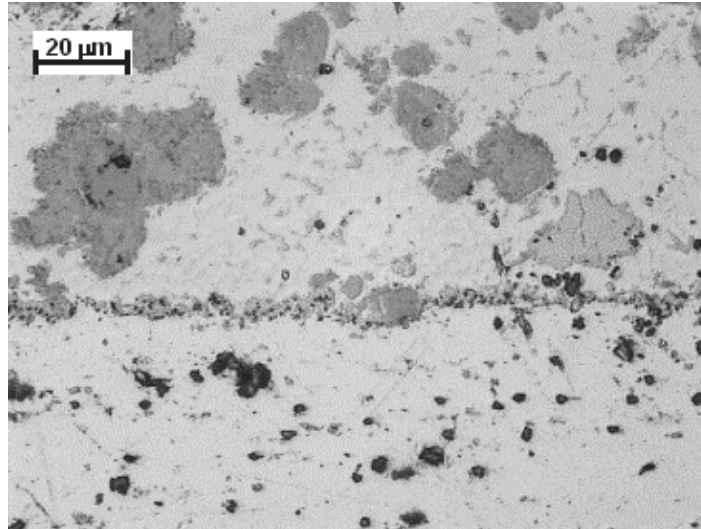
SnAg6Ti4Ce spájka

Vyhotovenie difúzných spojov vysokoteplotnou aktiváciou je niekedy obtiažne, pretože minoritnou zložkou je vznik veľmi širokých difúzných oblastí na reakčných rozhraniach. Tieto potom negatívne ovplyvňujú vlastnosti spájkovaného spoja kombinovaných materiálov. Vo viacerých technických aplikáciách je nutné, aby sa použil režim spájkovania tesne nad teplotou likvidu Sn (231°C). Takéto spoje [5] sa potom vyhotovujú spájkovaním v oblasti teplôt 250÷275°C. Doba výdrže na teplote spájkovania závisí od kombinácie spájkovaných materiálov, najčastejšie od 10 min. pre spoje kov-kov a 30 min. pre kombinované spoje keramika-kov. Spoje možno vyhotovovať v dielenských podmienkach v elektrickej odporovej peci bez použitia ochrannej atmosféry. Aktivácia spájky sa dosahuje rozrušením povrchovej vrstvy substrátu, tzv. predzmáčaním. Predzmáčanie sa realizuje buď mechanickým spôsobom – zaškrabávaním, alebo pomocou ultrazvuku pri zahriatí spoja na pracovnú teplotu, ako uvádza literatúra [5].

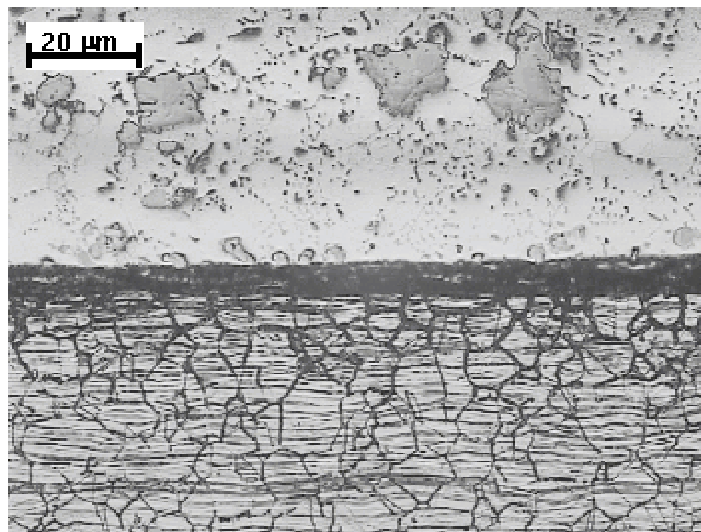
V laboratórnych podmienkach bola študovaná zmáčavosť kovových substrátov ako AlSi5, CrNi oceľ, alebo keramických SiO₂ a Al₂O₃ nízkoteplotnou aktívnou SnAg6Ti4Ce spájky. Ohrev spájky na pracovnú teplotu prebiehal v elektrickej odporovej peci a predzmáčanie spájky bolo vykonané mechanickým zaškrabávaním. Pomocou metalografických techník svetelnej mikroskopie a chemickou analýzou sa študovala zmáčavosť substrátov a vznik reakčného rozhrania.

Analýza spájkovaného spoja

Na obr. 6 je znázornená prechodová reakčná vrstva spoja na substráte AlSi5. Z obrázka vidieť, že pri výdrži 10 min na teplote 270°C vznikla difúzna reakčná vrstva s intermetalickou fázou AlAg. Jeho prítomnosť svedčí o dobrej zmáčavosti, potrebnej pre vznik spoja. Aktivácia spájky na CrNi oceľovú podložku prebiehala pri teplote 270°C a výdrži 10 min. Počas tejto výdrže sa nedosiahol vznik difúzneho pásma, ale iba adhézne spojenie. Z toho dôvodu bol zvolený dlhší čas aktivácie spájky – až 30 min. Podľa obr. 7, počas 30 min. výdrže sa vytvorilo rozhranie medzi spájkou a podložkou charakterizované difúznym pásmom a pásmom rozpustnosti ocele. Chemickou (EDX) analýzou rozhrania bolo potvrdené, že vyšší čas aktivácie je potrebný na uplatnenie aktívneho prvku spájky (Ti) pre zabezpečenie zmáčavosti kovového substrátu.



Obr. 6 Reakčné rozhranie spájka/AlSi5 substrát



Obr. 7 Reakčné rozhranie substrátu spájka/ CrNi ocel'

Naproti tomu, pri keramických substrátoch nebol pozorovaný technikami elektrónovej mikroskopie (REM) difúzny spoj ani pri najdlhšej dobe mechanickej aktivácie spájky na teplote spájkovania (30 min.). Na keramických substrátoch sa v dôsledku štruktúrnej zložitosti povrchovej vrstvy keramiky procesom mechanického zaškrabávania podarilo vytvoriť adhézne spoje, ktoré mali slabé mechanické vlastnosti.

Záver

V úvode príspevku boli naznačené pretrvávajúce trendy v spájkovaní materiálov pre technické aplikácie aktívnymi Sn spájkami. Na základe experimentálnych skúseností sú diskutované ich výhody resp. obmedzenia pre spájanie kovových alebo keramických materiálov, ako aj kombinovaných materiálov keramika-kov. Ako prvá bola použitá dvojzložková vývojová SnTi3 spájka, ktorou boli vytvorené kombinované spoje keramika-kov pomocou vysokoteplotnej aktivácie – spájkovaním vo vákuovej peci.

Experimentálne bolo potvrdené vytvorenie reakčnej vrstvy na substráte SiO₂, zatiaľ čo zmáčavosť korundového substrátu (Al₂O₃) bola obtiažna. Vysokoteplotná aktivácia Snti3

spájky s korundovým substrátom nevedla k spontánnej reakcii a vzniku reakčných produktov na rozhraní keramika/spájka. Z uvedenej skutočnosti vyplýva potreba voľby jednak dlhšej výdrže na teplote spájkovania, resp. zvýšenie teploty spájkovania na 950°C aby nastala reakcia aktívneho Ti s oxidickou zložkou Al₂O₃ keramiky.

Výsledky štúdia potvrdzujú vhodnosť spájky SnTi3 na spájanie kombinácií keramika-kov, no určitým obmedzením je vznik intermetalických fáz (IMF). Tieto môžu výrazným spôsobom ovplyvňovať najmä mechanické vlastnosti kombinovaných spojov. Na obmedzenie alebo vylúčenie výskytu IMF počas vysokoteplotnej aktivácie spájky vo vákuovej peci je potrebné regulovať proces spájkovania riadenou atmosférou. Vzhľadom na to, že sa jedná o kombináciu kovu s krehkým materiálom, treba venovať pozornosť výberu kompenzačného člena, aby nedošlo vplyvom rozdielnych koeficientov tepelnej rozťažnosti spájaných materiálov k vzniku trhlin predovšetkým v keramickom substráte.

Ďalším typom mäkkej cínovej spájky, ktorá bola podrobená experimentu, je zliatinová spájka SnAg6Ti4Ce. Táto komerčná spájka sa vyznačuje univerzálnym použitím. Pomocou popísanej techniky spájkovania bol experimentálne potvrdený vznik spoja difúzneho charakteru na kovových substrátoch AlSi5 a CrNi oceľ pri nízkej teplote spájkovania (270°C). Experimenty ďalej potvrdili zmáčavosť keramických substrátov spájkou SnAg6Ti4Ce, aj keď pri použitej technike zaškrabávania nebol dosiahnutý spoj difúzneho charakteru. V predpisoch výrobcu spájky sa pre keramiku odporúča voliť mechanickú aktiváciu ultrazvukom s frekvenciou nad 20 kHz, kedy dochádza k rozrušeniu zložitej povrchovej vrstvy keramiky [4]. Preto ďalšie štúdium bude zamerané na možnosti mechanickej aktivácie energiou ultrazvukových kmitov.

PodĎakovanie

Experimentálne práce boli realizované v Laboratóriách štruktúrnych analýz katedry materiálového inžinierstva STU MtF. Autori si preto dovoľujú vysloviť poďakovanie doc.Ing. Ľubomírovi Čaplovičovi, PhD., vedúcemu laboratória, za pomoc pri odbornej príprave a konzultáciách počas realizácie experimentov.

Literatúra:

- [1] KAPOOR,R.R., EAGAR,T.W. In *Metallurgical Transactions B*, 1989, s. 924.
- [2] TURWITT, M. In *Joining Ceramics, Glass and Metal*. Düsseldorf: DVS GmbH, 1997.
- [3] SUGANUMA,K. *ISIJ International*, 30/12, 1990, s. 1046-1058, s. 42-45.
- [5] S-BondTM Handbook, MRi Copyright, 2001.