

55%SiCp/6061Al 复合材料与 PbO-ZnO-B₂O₃ 玻璃封接机理研究

许 磊, 陈志茹, 历长云, 王有超, 米国发

(河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘 要: 主要研究了 55% SiCp/Al 复合材料与 PbO-ZnO-B₂O₃ 玻璃封接过程中的润湿性和界面结合机理。研究结果显示: 随温度升高, 玻璃在 4 种母材上的铺展面积逐渐变大, 润湿角减小, 润湿能力提高, Al₂O₃ 陶瓷和 SiC 陶瓷与玻璃封接的铺展面积较大, 润湿角较小, 润湿性要优于复合材料。在 450~490 °C 范围内将玻璃与 55%SiCp/6061Al 进行封接时, 当封接温度高于 470 °C, 在封接界面出现气泡, 且随着温度升高气泡数量增多, 尺寸变大; 在 460 °C 下封接时, 玻璃与 55%SiC/Al 复合材料封接界面存在约为 12 μm 的元素互渗区域, 490 °C 时玻璃与 Al₂O₃ 陶瓷的界面分界线清晰, 与 SiC 陶瓷封接界面处, 偏向玻璃侧存在 SiC 颗粒的渗入。

关键词: 55%SiCp/Al 复合材料; PbO-ZnO-B₂O₃ 玻璃; 封接; 润湿性; 界面结合

中图分类号: TQ171; TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)01-0169-06

传统的金属封装材料主要以 Al、Cu、W、Mo、Invar、Kovar 为主, 但其在热膨胀系数、导热性、可加工性及成本等方面不能兼顾, 金属基复合材料在这些方面的优点成为发展的主流, 其中应用最广泛的为 SiC/Al 复合材料^[1,2]。高体积 SiCp 增强铝基复合材料因其高的导热率、较低的热膨胀系数, 高的比强度和比刚度以及耐磨、耐腐蚀等优良性能, 已成为新一代的电子封装材料^[3,4]。与复合材料进行封接的材料中, 玻璃以其较好的抗热震性能、机械性能、电绝缘性能以及化学稳定性被广泛的应用于电子封装领域^[5]。以 SiC/Al 复合材料作为电子封装壳体与玻璃进行封接, 亦可解决熔融金属与陶瓷润湿性差, 熔封工艺复杂的问题。SiC/Al 复合材料中铝基液相线较低, 必须选用低熔封接玻璃进行封接工艺。D. Luo^[6]等在对硅酸盐玻璃与可伐合金的润湿及铺展行为的研究中指出, 润湿过程分为 3 个阶段: 潜伏期、反应期、平衡期, 化学结合与机械结合同时存在于玻璃与可伐合金的界面处。T. S. Chern^[7]等对 7056 玻璃与可伐合金的润湿及封接界面的研究中发现可伐合金在 700 °C 保温 5~15 min 后进行封接实验, 界面处会出现 4~7 μm 的氧化层, 氧化层的出现有利于提高玻璃与金属之间的结合强度。现有研究主要探讨了可伐合金与玻璃的封接界面, 而对铝基复合材料与玻璃的封接研究较少。因此 SiCp 增强铝基复合材料与玻璃熔封过程中的

润湿情况、结合界面的微观形貌及结合机理为该熔封技术的主要研究问题。

本研究利用 55%SiC 颗粒增强 6061 铝基复合材料与 PbO-B₂O₃-ZnO 玻璃进行封接, 开展其界面结合研究, 并讨论复合材料中可能存在的 SiC、Al₂O₃、SiO₂ 与玻璃的润湿性。

1 实 验

本实验选用型号 XY-600 的白色低熔玻璃粉, 玻璃粉成分如表 1, 玻璃粉在 370 °C 保温 30 min 成形, 尺寸为 Φ6 mm×3 mm, 每块玻璃质量均控制在 0.29(±0.005) g。

为研究复合材料与玻璃封接的结合机理, 考虑到复合材料中可能参与封接的化合物主要为 SiC、Al₂O₃ 及 SiO₂, 所以为了确定 55%SiCp/6061Al 表层化合物对其与玻璃封接界面结合的影响, 选取了 55%SiCp/6061Al、SiC、Al₂O₃、SiO₂ 4 种母材分别与玻璃进行了封接试验, 母材尺寸为 30 mm×30 mm 薄片。PbO-

表 1 玻璃粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of glass power (wt%)

Composition	PbO	B ₂ O ₃	ZnO	Others
Mass fraction	80	16	3	Others

收稿日期: 2017-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51401077)

作者简介: 许 磊, 男, 1980 年生, 博士, 高级工程师, 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000, 电话: 0086-391-3987477, E-mail: xulei_80@126.com

B_2O_3 -ZnO 低熔点玻璃系统的软化点为 350~450 °C, 熔封温度为 400~500 °C。马英仁^[8]等对低熔玻璃封接的研究中指出, 低熔点玻璃的粘度会随温度的升高急剧降低, 为了充分润湿封接面, 玻璃的粘度必须达到 $10^3 \sim 10^5$ Pa·s, 而相对于这一粘度范围的封接温度要高于玻璃软化点约 50~100 °C, 因此本实验温度分别设在 450, 460, 470, 480, 490 °C。封接前将母材用金相砂纸 (200#、400#、600#、800#) 打磨后, 利用超声波清洗机去除表面的油污、杂质, 然后将玻璃块试样分别放在 4 种母材上, 平移至 GWL-1200 °C 型高温箱式电阻炉中进行加热。以 20 °C/min 的加热速度快速加热到 400 °C, 随后缓慢升温至 450, 460, 470, 480, 490 °C, 保温 1 h, 随炉冷却至室温。玻璃在母材上铺展开, 形成近似圆形的玻璃块, 测定其润湿面积。将铺展后的试样从中间切开, 对纵截面进行打磨、抛光后, 通过金相显微镜测定其润湿角^[9], 以便于观察润湿情况, 利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Quanta 250 FEG 型号) 观察封接界面的微观形貌, 同时用能谱仪 (EDS, Bruker Quantax 200 XFlash 630 型号) 分析界面的化学成分及元素变化。

2 结果与讨论

2.1 润湿效果分析

润湿性的两个评价标准为铺展面积与润湿角, 铺展面积能够反映出玻璃与母材的润湿性变化规律, 润湿角可以描述玻璃与母材的润湿性^[10]。

玻璃块在加热过程中, 由圆柱形逐渐变成球冠形^[11]、圆弧形, 高度逐渐变低, 由于总体积不变, 玻璃块的铺展面积逐渐变大, 如图 1a。由图 1b 可以看出, 在 450 °C 时, 只有 SiO_2 铺展面积较固态玻璃块有明显增

加, 460 °C 时, SiC 的铺展面积迅速增加, 其余 3 种母材的铺展面积接近, 玻璃在母材表面逐渐开始润湿。在高温 480 和 490 °C 时, Al_2O_3 和 SiC 的铺展面积明显大于其余 2 种母材。SiC/ Al 复合材料既含有陶瓷相, 又含有金属相, 金属表面形成金属氧化物可以提高润湿性。因此在未经氧化处理时, 复合材料的润湿性可能会低于纯的 Al_2O_3 陶瓷和 SiC 陶瓷。由图 1 可以看出同种母材, 随着温度的升高, 玻璃块试样的铺展面积逐渐增大, 润湿能力增加。润湿性反映了两种物质之间的结合能力, 润湿性的优劣以润湿角衡量。

为研究玻璃块试样与 55%SiC/ Al 复合材料的封接情况, 5 个温度下的 55%SiC/ Al 复合材料的润湿角如图 2。

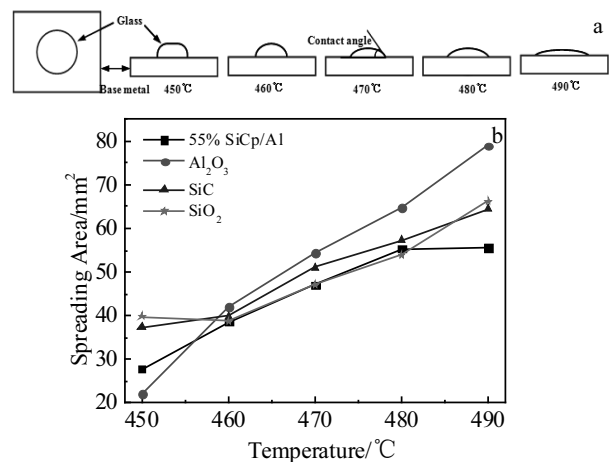


图 1 润湿过程玻璃截面示意图及不同封接温度下玻璃在 4 种母材上的铺展面积

Fig.1 Cross-section schematic diagram of glass at wetting process (a) and spreading area of glass on four base metals at different temperatures (b)

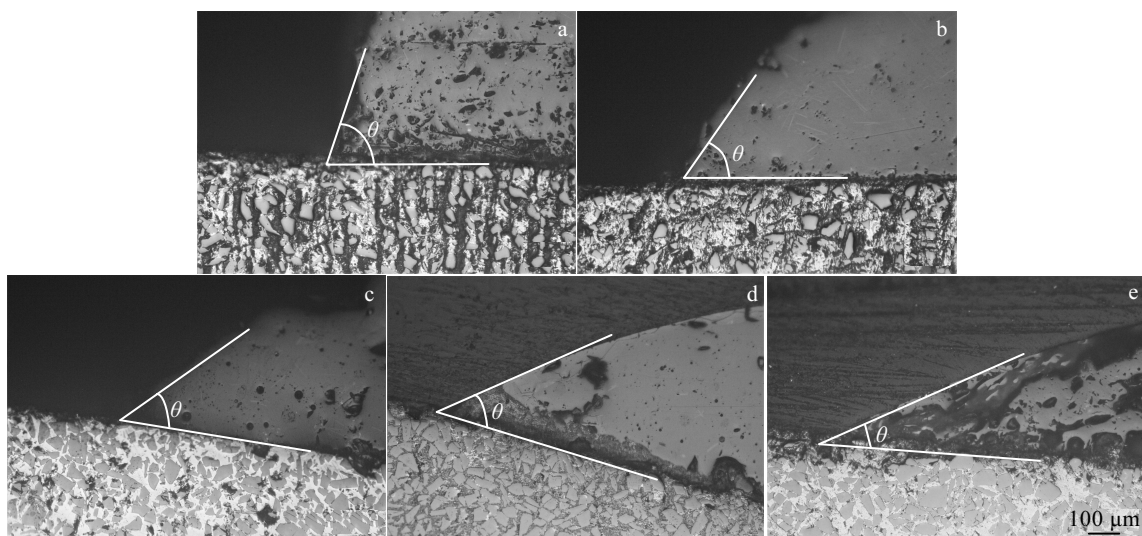


图 2 不同温度下玻璃与复合材料的润湿角

Fig.2 Wetting angle between glass and composites at different temperatures: (a) 450 °C, (b) 460 °C, (c) 470 °C, (d) 480 °C, and (e) 490 °C

由图 2 和图 3 玻璃块润湿角可以看出, 450 °C 时, 润湿角为 73°, 此时的玻璃块仍保留圆柱形的轮廓, 并不是球冠状的, 玻璃表面开始软化; 当温度升高到 460 °C 时, 玻璃软化加速, 润湿角迅速减小; 在 470 和 480 °C 时, 润湿角减小的趋势变弱; 而在 490 °C 时, 润湿角为 32°, 达到最小值。随着温度的升高, 熔融玻璃的粘度降低, 下层玻璃中的氧化物可能会与复合材料发生反应, 上层中的氧化物向下移动, 从而使上层玻璃的粘度比下层要低, 流动性要强, 因此温度高时, 玻璃润湿能力提高。

选取 490 °C 时, 测得 4 种母材的润湿角, 如表 2 所示。

SiO₂ 与玻璃的封接试样在切割过程中破碎, 玻璃的线膨胀系数为 $77 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, SiO₂ 的线膨胀系数为 $0.1 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 两者的线膨胀系数相差较大时, 会因冷却过程中产生的热应力大导致结合面不够牢固。由表 2

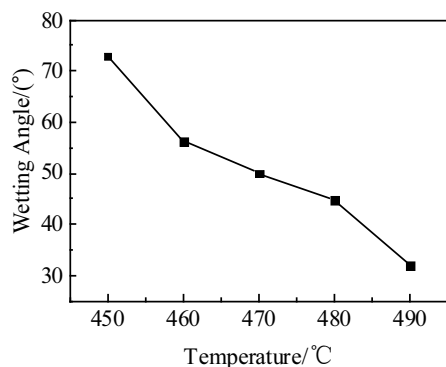


图 3 润湿角与温度的关系

Fig.3 Wetting angle as a function of temperatures

表 2 490 °C 下的润湿角

Table 2 Wetting angle at the temperature of 490 °C

Base metal	Wetting angle/(°)		
	Left	Right	Mean
55%SiC/Al	31.96	32.06	32.01
Al ₂ O ₃	20.16	20.58	20.37
SiC	24.46	24.87	24.67

可以看出, 490 °C 下 Al₂O₃ 的润湿角最小, 当加热温度及保温时间相同时, 材料的表面粗糙度对封接质量有着重要的影响, 温度达到一定值后, 粗糙度大的材料表面有利于玻璃的润湿。3 种材料对比, Al₂O₃ 的表面相对较为粗糙, 玻璃在流动过程中与材料表面的接触角滞后性小, 摩擦相对较小, 因此润湿性相对较好。

2.2 封接界面分析

利用 OLYMPUS GX51 金相显微镜, 观察封接实验后的封接界面, 如图 4 为 5 个温度下 55%SiC/Al 复合材料的封接界面。

图 4a 是 450 °C 时玻璃块试样与 55%SiC/Al 复合材料的结合界面, 界面部位比较好, 没有气泡; 图 4b 为 460 °C 下 55%SiC/Al 复合材料上的铺展界面, 界面部位比较好, 没有明显气泡, 结合界面连续而紧实; 如图 4c, 470 °C 时界面部位有少量小气泡, 较大气泡尺寸达到 10 μm 左右, 且界面处界限清晰, 玻璃与母材的表面粘合; 图 4d 为 480 °C 下的铺展界面, 界面部位的气泡变大; 当温度为 490 °C 时, 如图 4e, 界面部位气泡较之前温度进一步变大, 气泡大小达到 100 μm, 气泡的大小和数量会影响封接的气密性, 引起漏气。

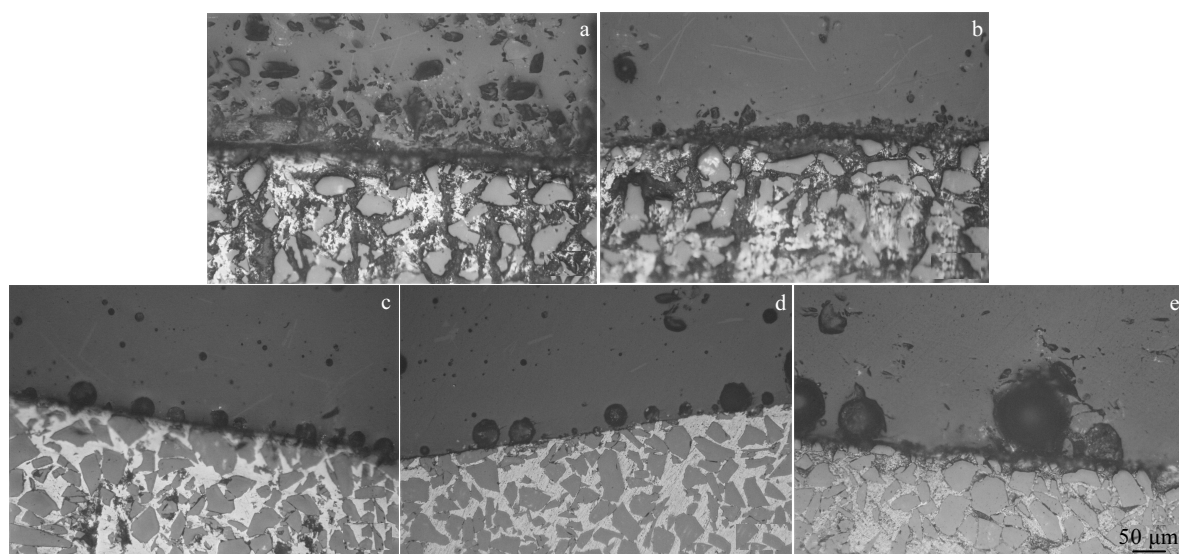


图 4 5 种温度下 55%SiC/Al 复合材料的封接界面

Fig.4 Spreading interfaces of 55% SiC/Al composites at five temperatures: (a) 450 °C, (b) 460 °C, (c) 470 °C, (d) 480 °C, and (e) 490 °C

在封接过程中, 玻璃块的端面平整度或复合材料表面的粗糙度会影响气泡的产生。复合材料表面同时存在较硬 SiC 陶瓷相和较软的 Al 基体, 可能会使 SiC 相在 Al 基体上凸起, 铝基体凹坑处会存有一些气体, 封接时气体不易溢出而被熔融玻璃封接在界面处形成气泡。在温度较高时, 气体体积膨胀, 气泡会逐渐变大, 导致封接界面气密性和强度降低。

图 5 为试样的封接界面和 EDS 线扫描分析。由于试样在切割、打磨、抛光过程中, 会形成凹凸不平的断面, 而使断面的质量降低, 但并不会影响 EDS 线扫描的结果。由图 5 可以看出 EDS 线扫描起始部分为玻璃, 当扫描至 55~47 μm 之间时, Pb 和 Al 元素明显开始渐变, Pb 元素逐渐减少, Al 元素逐渐增多, Si 元素仅在扫描至 SiC 颗粒处时会出现曲线的升高, 虽然此区域并没有观察到类似可伐合金或者不锈钢基体中出现的明显的过渡层, 但元素的渐变同样说明此处玻璃与复合材料表面之间的元素发生了扩散, 界面处的 SiC 颗粒镶嵌在界面处。在表层玻璃破损底部, 可以看出玻璃与复合材料良好的结合, 但仍然存在局部区域并未良好的连接, 特别是在碳化硅颗粒附近, 如图 5 中箭头所指部位。在铝基复合材料的表面同时存在铝基体和裸露的 SiC 颗粒, 润湿性好的部位界面结合较好, 由表 2 可知, 玻璃在 Al_2O_3 上的润湿角较小, 润湿性良好, 因此玻璃润湿 SiC 颗粒比铝基体要困难, 在界面处玻璃未破损时, SiC 颗粒周围会有玻璃的包裹, 但结合强度会差于铝基体, 如图 6 中 1、2 处。

研究表明, 玻璃在与金属封接过程中, 主要是与金属表面的氧化物进行的结合^[12], 因此主要分析 Al_2O_3 、SiC、 SiO_2 3 种母材的界面结合情况, 而 SiO_2 在烧结过程中, 由于热膨胀系数的差异, 界面处破碎, 图 7、图 8 为 Al_2O_3 和 SiC 与玻璃的封接界面形貌。

如图 7 所示, 玻璃块试样与 Al_2O_3 材料铺展界面, 界面部位玻璃与 Al_2O_3 的分界面较为清晰, 由 EDS 面扫描可以看出, Pb 元素和 Al 元素分布分别集中在玻璃面和 Al_2O_3 材料面, 并没有呈现出元素的相互扩散。图 8 中的玻璃块试样与 SiC 材料结合界面更为紧密, 由 EDS 面扫描看出, 在玻璃侧 25 μm 处, 有少量的 SiC 颗粒出现, 且 SiC 陶瓷一侧同样渗入少量的 Pb 元素。可能是由于 SiC 陶瓷在烧结成形后内部存在很多空隙, 玻璃软化后会渗入界面处的 SiC 陶瓷表面, 而表层的 SiC 颗粒也会因为玻璃软化后的流动, 被挤压迁移至玻璃部分, 玻璃在 SiC 陶瓷表面渗入有助于提高界面的结合强度。由此可以看出, 复合材料经过预氧化处理后, 表面生成的 Al_2O_3 在封接过程中逐渐溶

入熔融玻璃, 从而驱动熔融玻璃在复合材料表面进行铺展, 增加其润湿性。与此同时, 表层的 SiC 颗粒会嵌入熔融玻璃中, 提高了界面机械结合强度。在 Al_2O_3 层与 SiC 颗粒的共同作用下, 玻璃与复合材料的连接强度可以得到改善。

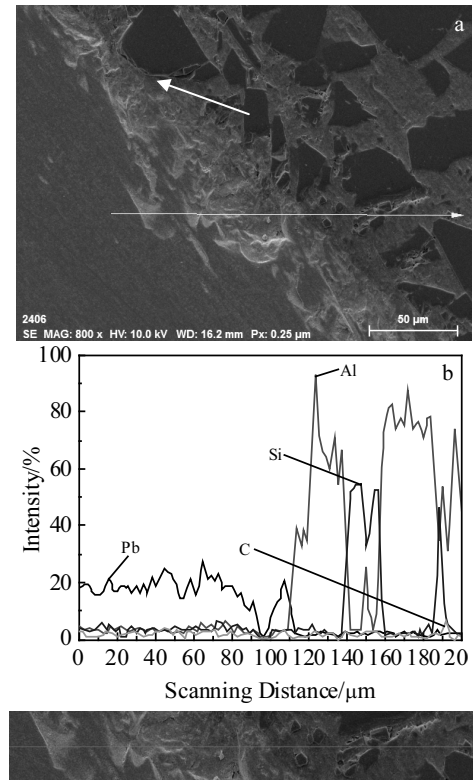


图 5 460 $^{\circ}\text{C}$ 时 55%SiC/Al 复合材料的封接界面 EDS 线扫描分析

Fig.5 SEM micrograph (a) and EDS element line-scanning spectra (b) of the cross-section of the interface between 55%SiC/Al composite and glass at 460 $^{\circ}\text{C}$

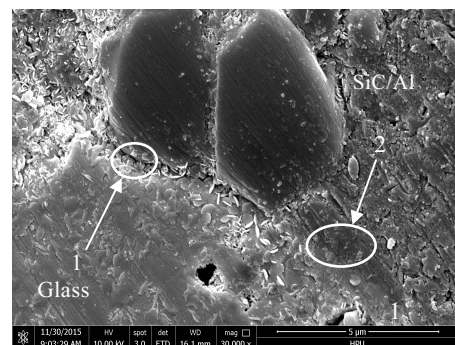


图 6 玻璃与复合材料界面扫描电镜照片

Fig.6 SEM micrograph of the cross-section of the interface between 55%SiC/Al composite and glass

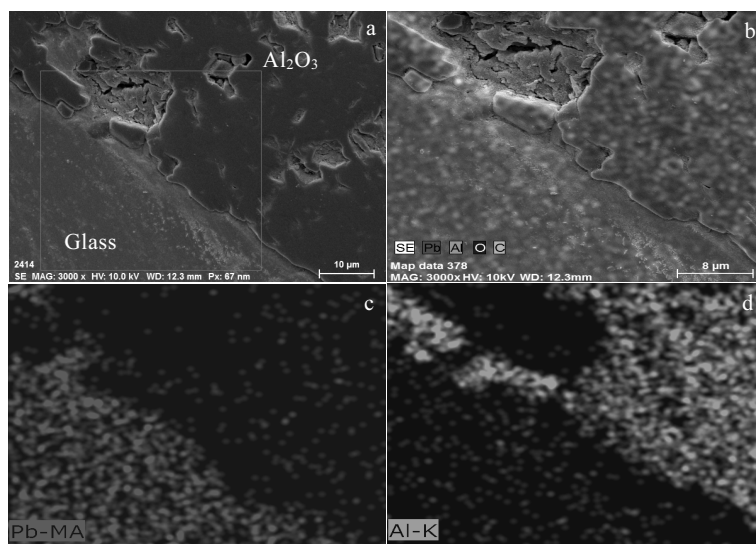
图 7 490 °C 时 Al₂O₃ 封接界面 SEM 照片及 EDS 扫描

Fig.7 SEM micrograph (a, b) and EDS element area-scanning (c, d) of the cross-section of the interface between Al₂O₃ and glass at 490 °C

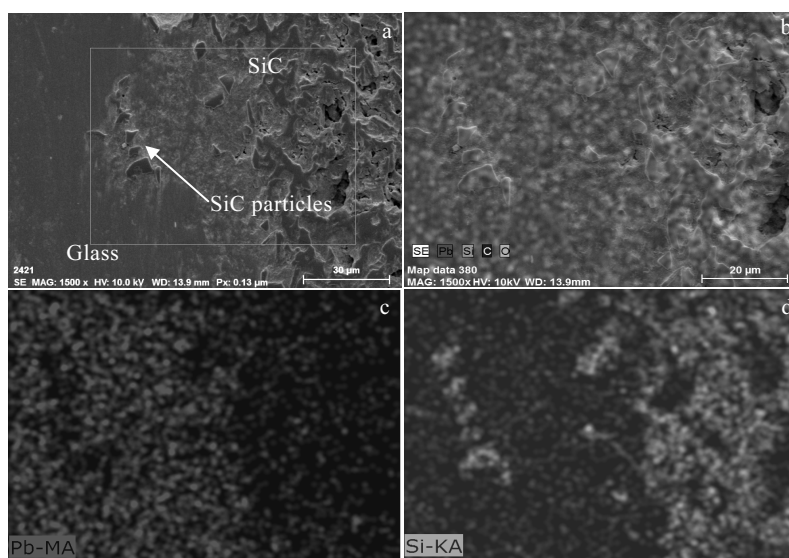


图 8 490 °C 时 SiC 封接界面 SEM 照片及 EDS 面扫描

Fig.8 SEM micrograph (a, b) and EDS element area-scanning (c, d) of the cross-section of the interface between SiC and glass at 490 °C

3 结 论

1) 同样的母材, 随着温度的升高, 铺展面积逐渐增大, 润湿能力增强; 在 490 °C 时, Al₂O₃ 陶瓷和 SiC 陶瓷的铺展面积大于复合材料。

2) 玻璃与 55%SiC/Al 复合材料封接时, 随着温度的升高, 润湿角逐渐减小, 润湿性变好; 在 490 °C

时, Al₂O₃ 和 SiC 的润湿角相对较小, 润湿性优于复合材料。

3) 450, 460 °C 时, 界面结合部位没有气泡; 470 °C 时, 界面结合部位有少量小气泡; 480 和 490 °C 时, 由于界面部位存在的气体来不及逃出, 气泡数量增多, 且气泡变大, 封接气密性不好, 影响封接质量。460 °C 的界面处存在约 12 μm 的 Pb 和 Al 元素的相互扩散,

但扩散区域并不明显。

4) 玻璃与 Al_2O_3 陶瓷封接时, 界面元素分界线清晰可见, 而与 SiC 陶瓷封接时, 在界面玻璃侧, 有 SiC 颗粒的渗入, 而在偏向 SiC 陶瓷一侧, 也有少量的 Pb 元素存在。

参考文献 References

- [1] Fang Ming(方 明), Wang Aiqin(王爱琴), Xie Jingpei(谢敬佩). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2011, 40(4): 84
- [2] Tang Tao(汤 涛), Zhang Xu(张 旭), Xu Zhongzi(许仲梓). *Journal of Nanjing Tech University, Natural Science*(南京工业大学学报, 自然科学版)[J], 2010, 32(4): 105
- [3] Amirkhanlou S, Niroumand B. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(24): 7186
- [4] Beffort O, Long Siyuan, Cayron C. *Composites Science and Technology*[J], 2007, 67: 737
- [5] Guinel M J, Norton M G. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2004, 347(3): 173
- [6] Luo D, Shen Z. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 477(2): 407
- [7] Chern T S, Tsai H. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2007, 104(3): 472
- [8] Ma Yingren(马英仁). *Glass & Enamel*(玻璃与搪瓷)[J], 1993, 21(4): 50
- [9] Qian Guotong(钱国统), Xue Jianping(薛建平). *Electronic Components and Materials* (电子元件与材料)[J], 2008, 27(2): 65
- [10] Wang Gangqiang(汪刚强), Tang Xiangyun(唐祥云), Ma Jusheng(马莒生). *Functional Materials*(功能材料)[J], 1995, 26(4): 371
- [11] Lu Guanchen(卢冠辰), Chen Changjun(陈长军), Zhang Min(张 敏). *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(11): 194
- [12] Hu Zhongwu(胡忠武), Wang Jingwei(王警卫), Yang Qinghai(杨清海). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(6): 427

Sealing Mechanism of Interface between 55%SiCp/6061 Al Composite Materials and PbO-ZnO-B₂O₃ Glass

Xu Lei, Chen Zhiru, Li Changyun, Wang Youchao, Mi Guofa

(Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The wettability and interface bonding mechanism between 55% SiCp/6061Al composite materials and PbO-ZnO-B₂O₃ glass during the sealing process were investigated. The results show that the glass would spread wider with the increase of temperatures. The wettability angle becomes smaller and the wettability is improved. The spreading area of glass on Al_2O_3 and SiC is larger and the wettability angles are smaller than those on the composites. The sealing temperature between glasses and 55% SiCp/6061Al ranges from 450~490 °C. When the sealing temperature is higher than 470 °C, bubbles would appear in the sealing interface and the number of bubbles increases with the increasing of temperatures; at the same time the size of the bubbles becomes larger too. When the sealing temperature is 460 °C, a 12 μm diffusion region appears between the glass and 55% SiC/Al composites. When the sealing temperature is 490 °C, there is a clear boundary between the glass and Al_2O_3 ceramic, and the SiC particles would diffuse into the glass when the glass and SiC ceramic are sealed together.

Key words: 55%SiCp/Al composite materials; PbO-ZnO-B₂O₃ glass; sealing; wettability; interface bonding

Corresponding author: Li Changyun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, P. R. China, Tel: 0086-391-3987477, E-mail: lucy1226@hpu.edu.cn