

Wpływ rodzaju atmosfery spiekania warstw metalicznych na wytrzymałość złączy ceramika-metal

WSTĘP

O walorach eksploatacyjnych złączy ceramika-metal decyduje przede wszystkim wytrzymałość mechaniczna na rozrywanie. Przy spajaniu wysokotemperaturowym materiałów różniących się znacznie właściwościami fizycznymi, a w szczególności wielkościami współczynników rozszerzalności, przewodnictwa cieplnego i plastycznością, w złączu kumulują się naprężenia, których praktycznie nie można wyeliminować całkowicie, mimo stosowania rozwiązań konstrukcyjnych zapewniających ich relaksację [1, 2]. Uzasadnione są zatem prace nad modyfikacją technologii spajania w celu uzyskania warstw pośrednich o jak najlepszej przyczepności do ceramiki. W literaturze światowej spotyka się wiele pozycji dotyczących wytwarzania warstw metalicznych na podłożach ceramicznych [6, 7, 8].

Procesy zachodzące podczas spiekania proszków metalicznych W lub Mo z domieszką Mn, Ti lub Si, w wyniku których otrzymuje się mocne połączenie warstwy metalicznej z podłożem, są złożone i trudne do jednoznacznej interpretacji. Składniki biorące udział w tym procesie podlegają reakcjom chemicznym, jednocześnie biorą udział w procesach fizycznych przenoszenia masy tak na odległości atomowe jak i makroskopowe [5]. Mechanizmy te zależą między innymi od rodzaju i składu stosowanych proszków metalicznych, ich mikrostruktury, warunków termodynamicznych prowadzenia procesu, oraz rodzaju podłoża.

Wytrzymałość mechaniczna złączy ceramika-metal zależy przede wszystkim od jakości wytworzonej na ceramice warstwy metalicznej. W technice wytwarzania wytrzymałych mechanicznie i próżnioszczelnych złączy szeroko stosuje się technologię metalizowania ceramiki pastami metalicznymi wykonanymi z proszków W i Mo z dodatkami modyfikującymi takimi, jak: niektóre szkła, metale Mn, Ti, Si, Fe, tlenki tych metali i węglik.

Prawdopodobny mechanizm łączenia /przyczepności/ podłoża ceramicznego i warstwy metalicznej, w zależności od jej składu chemicznego, był już wielokrotnie badany i opisywany. Większość autorów jest zgodna, że główne reakcje chemiczne jak utlenianie domieszek modyfikujących, czy synteza spinelu manganowo-glinowego są limitowane ilością tlenu w atmosferze spiekania i jego dostępem do strefy reakcji. Podobnie przebieg zjawisk powierzchniowych, a w szczególności zwilżalność proszków metali bądź ich tlenków przez wytworzoną w procesie spiekania fazę ciekłą zależy od rodzaju atmosfery ochronnej.

P. Popper i M.F. Twentymen [3] zbadali wpływ składu i wilgotności atmosfery spiekania na wytrzymałość mechaniczną złączy. Autorzy stosowali atmosfery spiekania o składzie 100% H₂ i 10% H₂ + 90% N₂, o wilgotnościach wyrażonych temperaturą punktu rosy +40, +20 i +3°C. Temperatury spiekania wynosiły 1450 i 1500°C. Szacunkową ocenę wytrzymałości złączy na rozrywanie podano w tabeli 1 [3].

Tabela 1. Wpływ temperatury i składu atmosfery na wytrzymałość złączy lutowanych z warstwą Mo drobno- i gruboziarnistego [3]

Temperatura spiekania °C	Rodzaj atmosfery	Temperatura punktu rosy					
		+40°C		+20°C		+3°C	
		A	B	A	B	A	B
1500 1450	H ₂	S M	M M	M W	S S	W W	S W
1500 1450	90% N ₂ 10% H ₂	M M	S S	S M	S S	S M	S S

A - proszek drobnoziarnisty,
 B - proszek gruboziarnisty,
 S - połączenia mocne,
 M - połączenia marginesowe, niektóre mocne, inne słabe,
 W - połączenia słabe

Warstwy metaliczne były wykonane z proszków molibdenu drobnoziarnistego /średnia wielkość ziarna ok. 2 μm/ i gruboziarnistego /ok 5 μm/, na podłożach korundowych o zawartości 94% Al₂O₃.

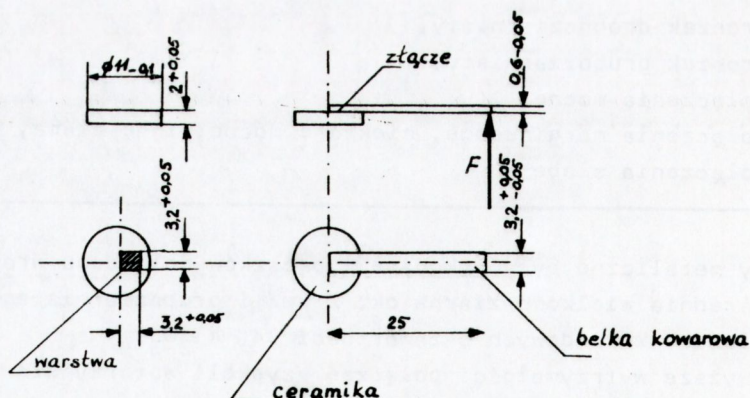
Najwyższe wytrzymałości połączeń uzyskali autorzy dla złączy lutowanych z warstwami wykonanymi z drobnoziarnistych proszków molibdenu i dla atmosfer z niewielką zawartością wodoru.

M.E. Arthur i L.E. Fussel [4] badali wpływ temperatury /1493, 1540 i 1570°C/, czasu spiekania /8, 12 i 15 min / oraz składu atmosfery /10% H₂ + 90% N₂; 25% H₂ + 75% N₂; 100% H₂/ na wytrzymałość złączy lutowanych z warstwami MoMn. Temperaturę punktu rosy gazu utrzymywali na stałym poziomie +4°C. Najwyższe wytrzymałości miały złącza lutowane z warstwami spiekanyymi w 1540°C, w czasie 12 min, w atmosferze 25% H₂ + 75% N₂. Autorzy podkreślają korzyści w wydajności procesów technologicznych, wynikające z krótkiego czasu spiekania, 12 min, w porównaniu ze zwykłą praktyką, tj. 30 min w temperaturze 1500°C. Uzyskali wąski przedział wysokich wytrzymałości złączy dla 27 różnych kombinacji warunków spiekania.

A.E. Hayduk [6] przy zachowaniu stałej grubości warstwy metalicznej Mo + Mn, wynoszącej ok. 30 μm, zmieniał zawartość wodoru w atmosferze spiekania od 5 do 100% /reszta azot/ oraz temperaturę punktu rosy mieszaniny gazów, od temperatury 8°C do 24°C. Atmosfery, w których uzyskał zadawalające wytrzymałości połączeń wykazywały stosunek objętości wodoru do wody w przedziale od 10 do 40 i zawierały od 5 do 30% wodoru.

Autorzy niniejszej pracy badali wpływ mikrostruktury proszku Mo oraz rodzaju atmosfery spiekania na wytrzymałość mechaniczną złączy. Badania wytrzymałości mechanicznej złączy w zależności od rodzaju atmosfery spiekania warstw metalicznych wykonano dla różnych grubości warstw Mo-Mn-FeSi, spiekanych z zastosowaniem różnych proszków molibdenu.

Maksymalną wartość siły F potrzebną do zniszczenia złącza, tj. do oderwania paska z kowaru, mierzono metodą "peel-test" wg ASTM Designation F44-64T na próbkach wg rys. 1. Badania przeprowadzono na zrywarcie WPM10 /NRD/.



Rys. 1. Próbkę do badań wytrzymałości na zrywanie wg ASTM

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy metaliczne wykonano z trzech rodzajów proszku molibdenu:

- 1/ proszku o średnim uziarnieniu $2,5 \mu\text{m}$ i maksymalnych ziarnach $\leq 15 \mu\text{m}$, firmy Stark, po 10 h rozcierania w moździerzu agatowym,
- 2/ proszku o średnim uziarnieniu $1,3 \mu\text{m}$ i maksymalnych ziarnach $\leq 4 \mu\text{m}$, produkcji ITME, wytworzonego metodą redukcji wielostopowej z MoO_3 ,
- 3/ proszku o uziarnieniu jak w p. 2, po 10 h rozcierania w moździerzu agatowym.

Mikrostrukturę stosowanych proszków przedstawiono na rys. 2, rozkład uziarnienia na rys. 3.

Pasty metaliczne nakładano na krążki ceramiczne z tworzywa o zawartości ok. 97% Al_2O_3 , metodą druku sitowego, zgodnie z rys. 1.

Pasty metaliczne na powierzchnie płaskie krążków ceramicznych, wykonanych z tworzywa o zawartości ok. 97% Al_2O_3 , наносzono metodą sitodruku.

W celu zróżnicowania grubości warstw metalicznych część krążków drukowano dwukrotnie.

Próbki w ilości po 10 szt. dla każdego zestawu parametrów spiekano w piecu wodorowym kołpakowym w temperaturze 1350°C , przez 30 min. Stosowano następujące rodzaje atmosfer: 100% H_2 mieszaniny: 75% objętościowych H_2 i 25% N_2 , 50% H_2 i 50% N_2 oraz 25% H_2 i 75% H_2 o wilgotnościach wyrażonych temperaturą punktu rosy $+30$, $+15$ i $+7^\circ\text{C}$. Temperaturę punktu rosy kontrolowano wilgotnościomierzem kompensacyjnym EWK-1 produkcji polskiej.

Grubość spieczonych warstw metalicznych mierzono przy użyciu Betaskopu 02-800 firmy Fischer.

Spieczone warstwy metaliczne pokrywano warstwą niklu o grubości ok. $2 \mu\text{m}$, metodą bezprądową.

Wyprowadzenia metalowe do próbek testowych lutowano stopem eutektycznym AgCu28, w piecu taśmowym, w atmosferze suchego wodoru o temperaturze punktu rosy 40°C .

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Uzyskane wartości wytrzymałości mechanicznej złączy w funkcji badanych parametrów przedstawiono na rys. 4 i 5.

We wszystkich badanych przypadkach stwierdzono, że wytrzymałość złączy lutowanych z grubszymi warstwami jest wyższa.

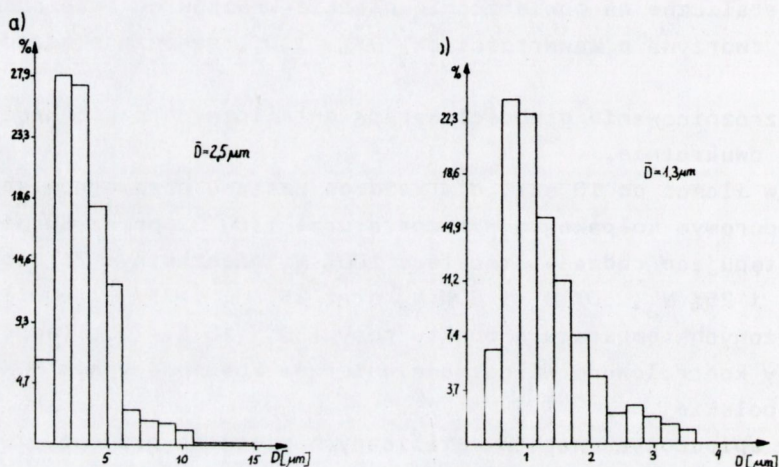
Wpływ składu atmosfery spiekania na wytrzymałość złączy dla obu rodzajów past przedstawiono na rys. 4. Najwyższą wytrzymałość na zrywanie wykazały złącza lutowane w atmosferze zawierającej 50% H_2 i 50% N_2 , o temperaturze punktu rosy 30°C . Dla złączy lutowanych z warstwami

z proszków Mo preparowanego we własnym zakresie, pozbawionego aglomeratów /proszek nr 3/, stwierdzono zdecydowanie najwyższą wytrzymałość na zrywanie. W najkorzystniejszych warunkach wytrzymałości tych nie można oszacować wg przyjętego wzorca ASTM, ponieważ przyłożona siła ok. 20 N powoduje wygięcie lutowanego paska kowarowego.

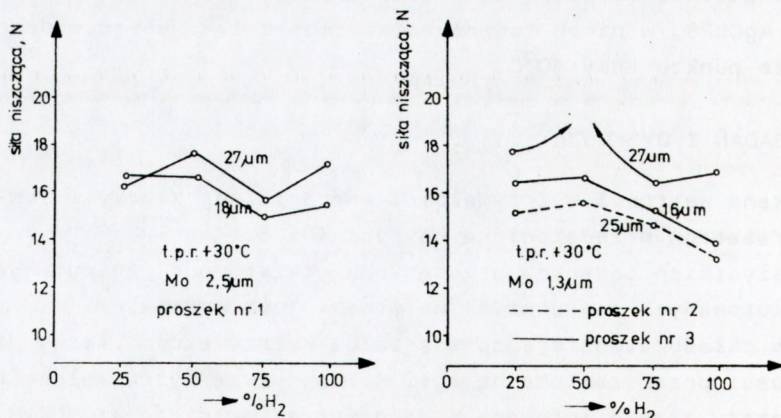
Złącza wykonane z warstwami z proszków Mo zaglomerowanego /proszek nr 2 i nr 1/ wykazują znacznie niższą wytrzymałość mechaniczną. Im bardziej proszek jest zaglomerowany, tym wytrzymałość złączy jest niższa.

Wpływ wilgotności atmosfery spiekania na wytrzymałość złączy wykonanych z proszków 1 i 3 zilustrowano na rys. 5.

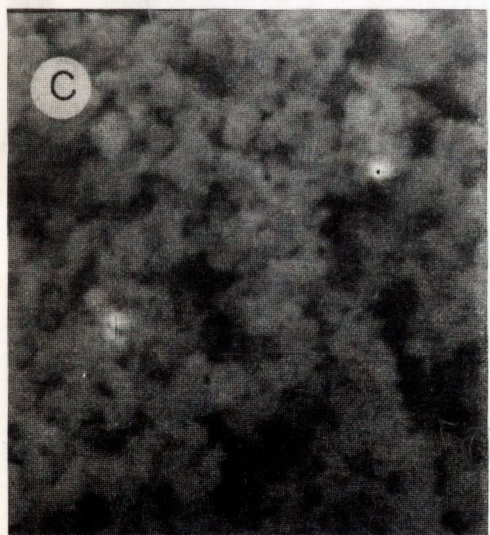
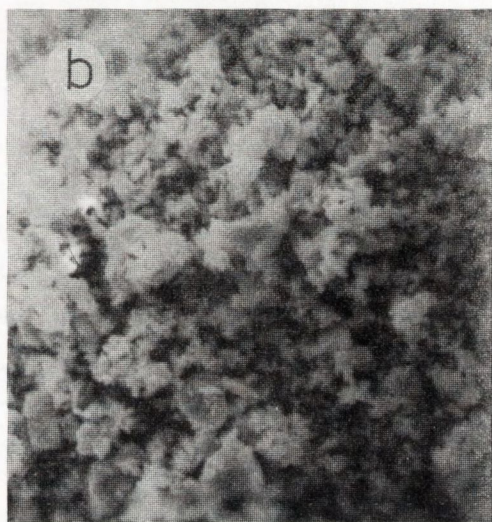
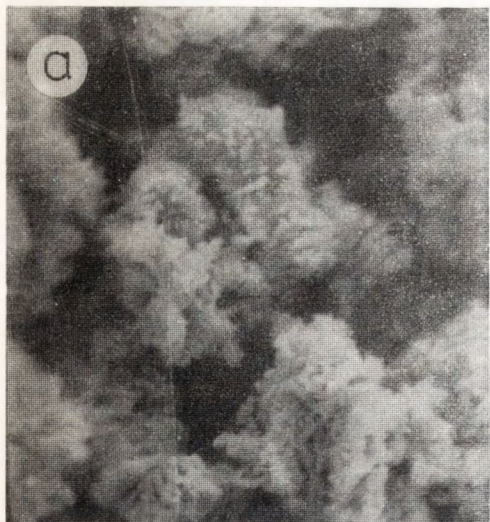
Dla obu rodzajów proszków metalicznych najkorzystniejsze warunki spiekania zdefiniowane są jednoznacznie: zawartość wodoru w mieszaninie gazów 50%, wilgotność atmosfery określona punktem rosy +15°C.



Rys. 3. Wyniki badań granulometrycznych proszków:
a/ Mo import, firmy Stark /proszek nr 1/
b/ Mo własny /proszek nr 2/



Rys. 4. Wpływ składu atmosfery spiekania na wytrzymałość złączy



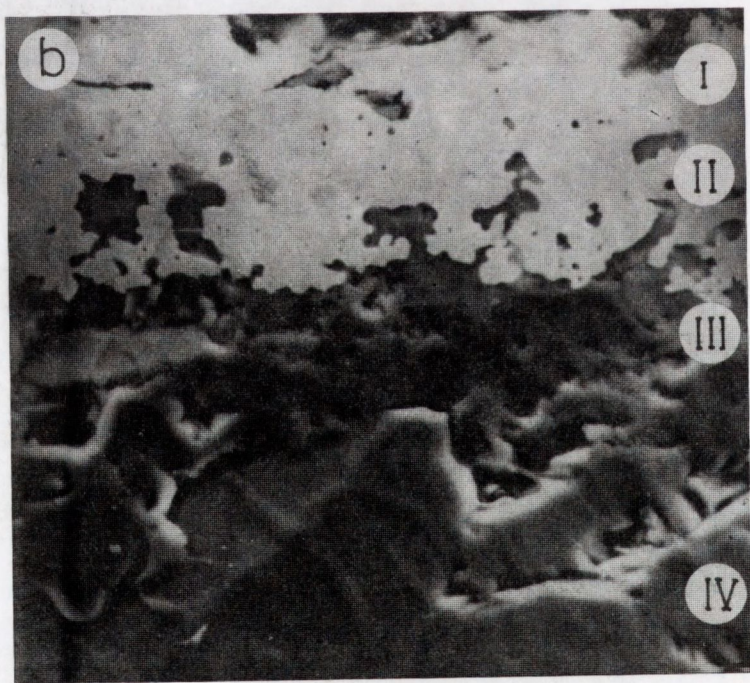
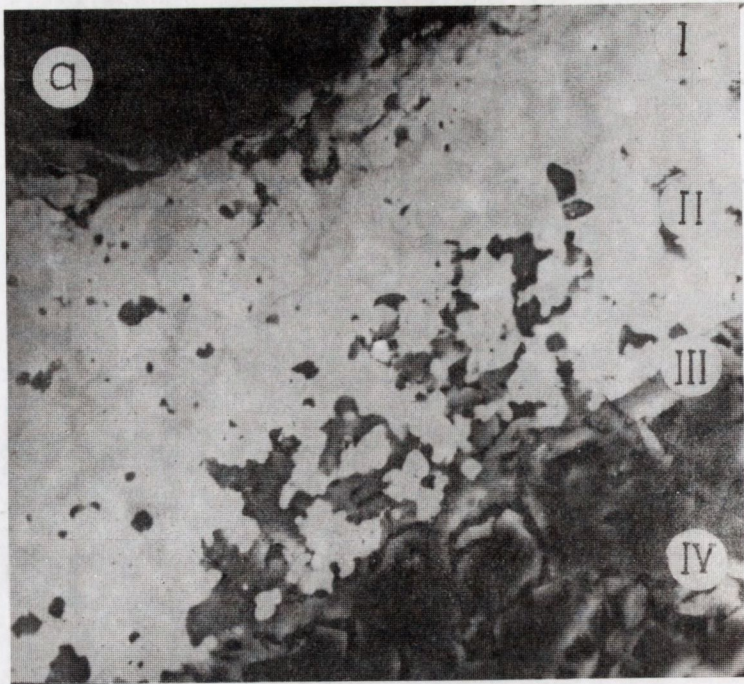
Rys. 2. Mikrostruktura proszków Mo /mikroskop skanningowy, powiększenie 2000x/

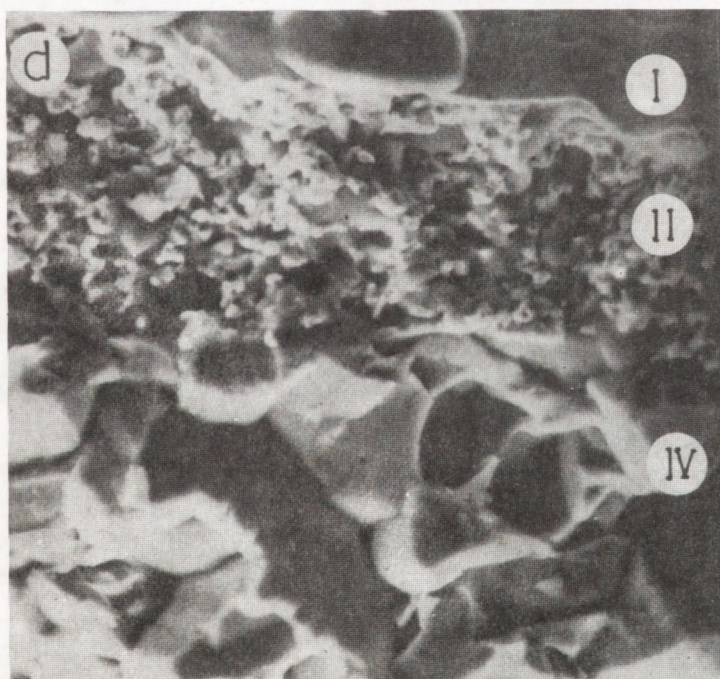
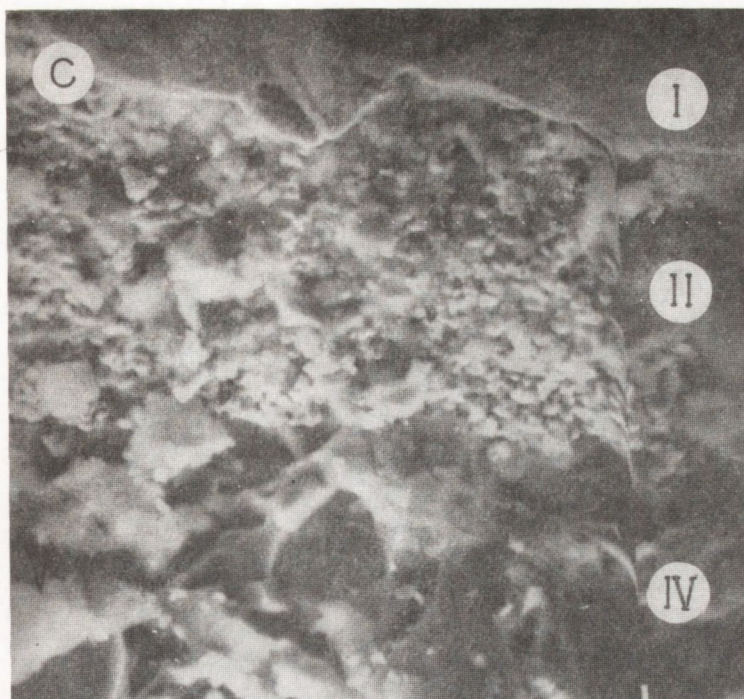
a/ po redukcji wielostopniowej MoO_3 w temperaturze 850°C

/proszek nr 2/

b/ ten sam proszek po mieleniu 10 h /proszek nr 3/

c/ proszek firmy Stark /proszek nr 1/



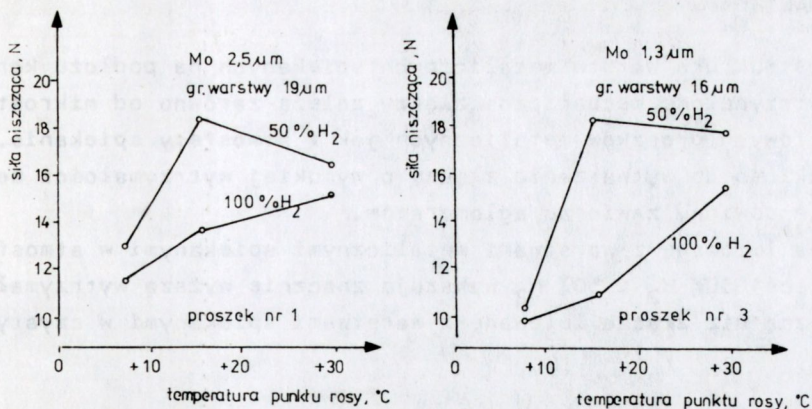


Rys. 6. Mikrostruktura warstw metalicznych /mikroskop skaningowy, powiększenie 2000x/

a, b - szlify przekrojów poprzecznych, c, d - przeżomy,
 a, c - próbki spiekane w atmosferze 50% N₂ + 50% H₂,
 b, d - próbki spiekane w atmosferze 100% H₂
 I - stop lutowniczy AgCu28, II - warstwa metaliczna,
 III - warstwa pośrednia, IV - podłoże korundowe



Rys. 7. Mikrostruktura warstwy metalicznej wykonanej z proszku zaglomerowanego /nr 2/, spiekanej w atmosferze 50% N₂ + 50% H₂.
I - stop lutowniczy AgCu28, II - warstwa metaliczna,
III - warstwa pośrednia, IV - podłoże korundowe



Rys. 5. Wpływ wilgotności atmosfery na wytrzymałość złączy

Zmiana temperatury punktu rosy w zakresie od +15°C do +30°C dla zawartości wodoru w mieszaninie wynoszącej 50% składnika nie wywołuje tak dużych zmian wytrzymałości złączy wykonanych z warstwami z proszku Mo pozbawionego aglomeratów /nr 3/ jak dla złączy wykonanych z proszku częściowo zdeaglomerowanego /nr 1/.

Mikrostrukturę warstw metalicznych wykonanych z proszku nr 3, spiekanych w atmosferze 100% H₂ i w mieszaninie 50% H₂ + 50% N₂ o temperaturze punktu rosy +30°C przedstawiono porównawczo na rys. 6. Zdjęcia wykonano na mikroskopie skanningowym przy powiększeniu 2000x.

Warstwy spiekane w atmosferze wodoru i w mieszaninie azotu z wodorem mają zdecydowanie różną mikrostrukturę. Wytworzona w procesie spiekania warstwa pośrednia w atmosferze wodoru znajduje się przede wszystkim na powierzchni ceramiki i w nieznacznych ilościach między agregatami ziaren molibdenu /rys. 6b, d/. Większość przestrzeni między agregatami molibdenu wypełnia stop lutowniczy.

Przy spiekaniu w mieszaninie zawierającej 50% wodoru i 50% azotu wytworzona warstwa pośrednia wypełnia w sposób jednorodny przestrzenie między agregatami ziaren molibdenu i migruje po granicach ziaren korundu w głąb podłoża /rys. 6a, c/.

Ponieważ w obu przypadkach temperatura punktu rosy gazów wynosiła +30°C, zawartość tlenu w atmosferach gazowych była taka sama. Zatem różnice mikrostruktury warstw spowodowane są lepszą zwilżalnością przez wytworzoną fazę ciekłą w atmosferze zawierającej 50% N₂ i 50% H₂ niż w samym wodorze.

Warstwy metaliczne wykonane z proszku nr 2, zawierającego duże aglomeraty, są porowate i mało spójne, mimo korzystnych warunków spiekania /rys. 7/. Widoczne jest, że stop lutowniczy wnika pomiędzy luźno związane aglomeraty aż do powierzchni ceramiki.

PODSUMOWANIE

Mikrostruktura warstw metalicznych spiekanych na podłożu korundowym i wytrzymałość mechaniczna złączy zależą zarówno od mikrostruktury wyjściowych proszków metalicznych jak i atmosfery spiekania.

Proszki Mo do wytwarzania złączy o wysokiej wytrzymałości mechanicznej nie powinny zawierać aglomeratów.

Złącza lutowane z warstwami metalicznymi spiekanyymi w atmosferze zawierającej 50% H₂ i 50% N₂ wykazują znacznie wyższą wytrzymałość mechaniczną niż złącza lutowane z warstwami spiekanyymi w czystym wodorze.

LITERATURA

1. Batygin. W.N., Resznetnikow A.M.: Wakuumno plotnaja kieramika i jejo spai s metalami, 1973, Moskwa
2. Włosiński W.: Połączenia ceramiczno-metalowe, 1984, PWN, Warszawa
3. Twentymen M.E., Popper P.: J. of Mat.Sci., 10, 1975, s. 777-789
4. Arthur M.E., Fussel L.E.: Ceram. Bull., Vol. 50, No. 12, 1971, s. 982-984
5. Sintering—Theory and Practice. Proceedings of the 5-th International Round Table Conference on Sintering, Jugosławia, 7-10 September 1981. Material Science Monographs, Volume 14, s. 545-550, 1982, Elsevier Scientific Publishing Company Amsterdam
6. Hayduk E.A.: Solid State Technology, April, 1985, s. 321-324
7. Loehman R.E., Tomasia A.P.: Joining of Ceramics, Ceram. Bull., Vol. 67, No 2, 1988, s. 375-380
8. Thomas W.B.: Solid State Technology, Sep. 1988, s. 73-75