

WPLYW PROCESÓW DYFUZYJNYCH NA WYTRZYMAŁOŚĆ MECHANICZNĄ ZŁĄCZY CERAMIKA-METAL

Wiesława Olesińska

Wykonano badania wpływu warunków technologicznych spajania: temperatury i czasu na przebieg procesów dyfuzyjnych w warstwach przejściowych złączy ceramika korundowa-stop FeNi42, z różnorodnie przygotowaną powierzchnią. Spajanie złączy wykonano techniką lutów aktywnych z wykorzystaniem wodorku tytanu w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 30 ppm w temperaturze 1123 K i 1173 K. Powierzchnię stopu FeNi42 powlekano warstwami niklu, miedzi i miedzi z niklem. Dla złączy, w których nie występowała dyfuzja żelaza, miedzi i tytanu do lutu i warstwy wierzchniej ceramiki, zaobserwowano wzrost wytrzymałości mechanicznej.

1. WPROWADZENIE

Dyfuzja aktywnych składników lutowania niezbędna do spajania łączonych materiałów prowadzi do silnego zdefektowania ceramiki i stopu FeNi42 [1]. Konsekwencją tych procesów może być nieszczelność i przypadkowe, uszkodzenia złączy. Brak gwarancji powtarzalności parametrów powoduje ograniczenia w stosowaniu dość prostej i taniej technologii spajania.

Poprawę właściwości złączy można uzyskać przez:

1. ograniczenie natężenia dyfuzji składników spajania, a przez to eliminację defektów mikrostruktury spajanych materiałów,
2. poprawę plastyczności warstwy przejściowej na ceramice.

W artykule przedstawiono wyniki pracy, której celem było badanie wpływu warunków technologicznych spajania (temperatury i czasu) na przebieg procesów dyfuzyjnych w warstwie przejściowej złącza.

Założono, że wytworzenie na stopie FeNi42 bariery w postaci powłoki metalicznej z miedzi lub z niklu, spowoduje spowolnienie bądź ograniczenie procesów dyfuzyjnych odpowiedzialnych za zmiany w mikrostrukturze spajanych materiałów. Oczekiwano poprawy właściwości złączy, przede wszystkim wzrostu wytrzymałości mechanicznej.

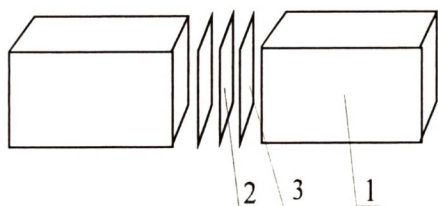
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

2. WYKONANIE PRÓBEK DO BADAŃ

Do badań stosowano następujące materiały:

- ceramikę korundową o zawartości $\sim 97.5\%$ Al_2O_3 w postaci płytek i beleczek,
- stop FeNi42 w postaci płytek o grubości 0.25 mm.

Przed spajaniem, na powierzchnię ceramiki nakładano wodorek tytanu w postaci pasty z lepikiem organicznym. Płytki ze stopu FeNi42 (o wymiarach 4.8 x 5 mm) wykonano metodą trawienia chemicznego. Warstwy metaliczne: miedzi, niklu i miedzi z niklem o grubości $\sim 5 \mu\text{m}$ nakładano na płytki metodą galwaniczną. Do badań mikroskopowych wykonano złącza symetryczne ceramika-stop FeNi42-ceramika. Płytki ceramiczne z nałożoną warstwą TiH_2 spajano lutem eutektycznym AgCu28. W celu przeprowadzenia badań wytrzymałości mechanicznej na zginanie, wykonano próbki w postaci beleczek o wymiarach 5 x 5 x 25 mm wg Rys. 1.



Rys.1. Próbki do badań wytrzymałości złączy: 1 - ceramika, 2 - stop FeNi42, 3 - lut AgCu28.

Fig.1. Samples for testing the mechanical strength of the joints: 1 - ceramic, 2 - FeNi42 alloy, 3 - AgCu28 braze.

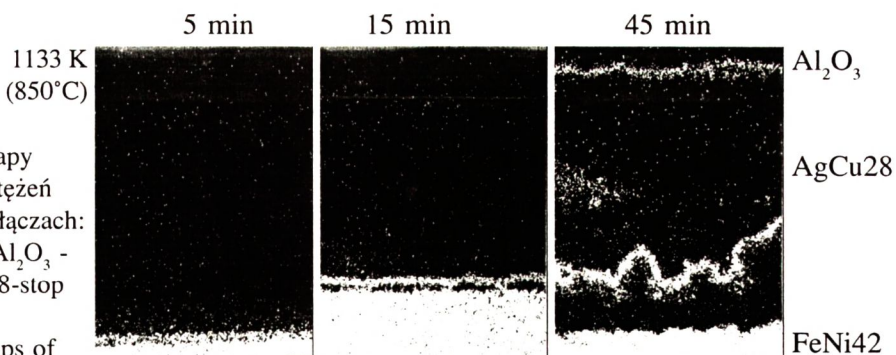
Wszystkie złącza spajano w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 30 ppm w temperaturach 1123 K (850 °C) i 1173 K (900 °C). Czas spajania wynosił 5, 15 i 45 minut.

3. BADANIA MIKROSTRUKTURY WARSTW PRZEJŚCIOWYCH

Mikrostrukturę warstw przejściowych badano za pomocą mikroskopu skaningowego OPTON i sondy elektronowej SEI. Dla wszystkich próbek wykonano mapy rozkładu stężeń żelaza i tytanu. Zaobserwowano, że migracja żelaza ze stopu FeNi42 do powierzchni ceramiki zależy od sposobu przygotowania powierzchni stopu FeNi42 oraz od temperatury i czasu spajania.

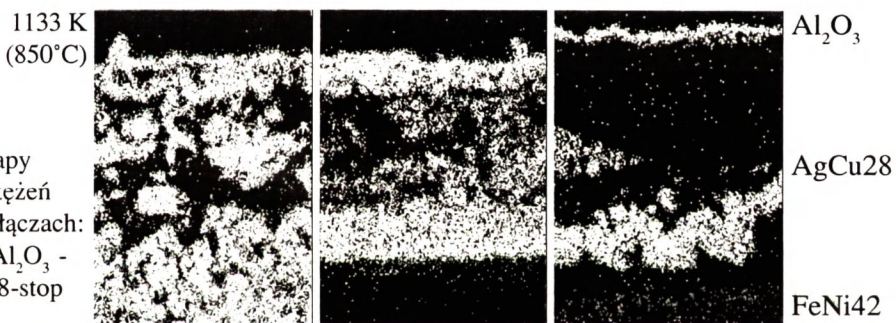
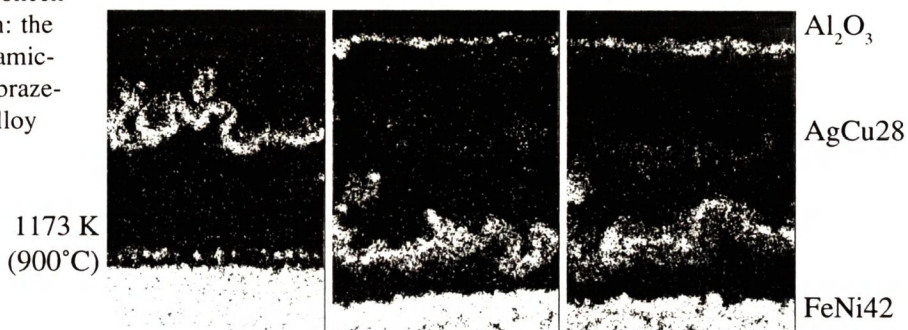
W przypadku stopu FeNi42 bez warstw powierzchniowych, przenikanie żelaza do warstwy lutu obserwuje się już po 5 min spajania w temperaturze 1123 K (850 °C). Ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu spajania proces ten ulega znacznej intensyfikacji (Rys. 2 i 3) Warstwa niklu na powierzchni stopu FeNi42 intensyfikuje proces przenikania żelaza do lutu i ceramiki (Rys. 4 i 5).

W przypadku warstwy miedzi, nałożonej na stop FeNi42 obserwuje się znacznie



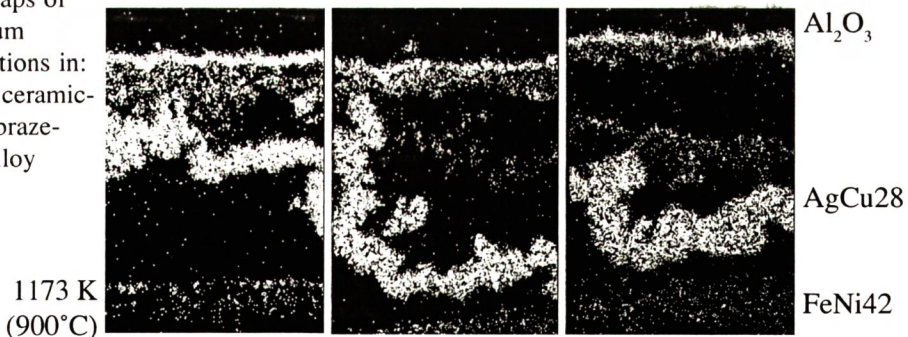
Rys. 2. Mapy rozkładu stężeń żelaza w złączach: ceramika Al₂O₃ - lut AgCu28-stop FeNi42.

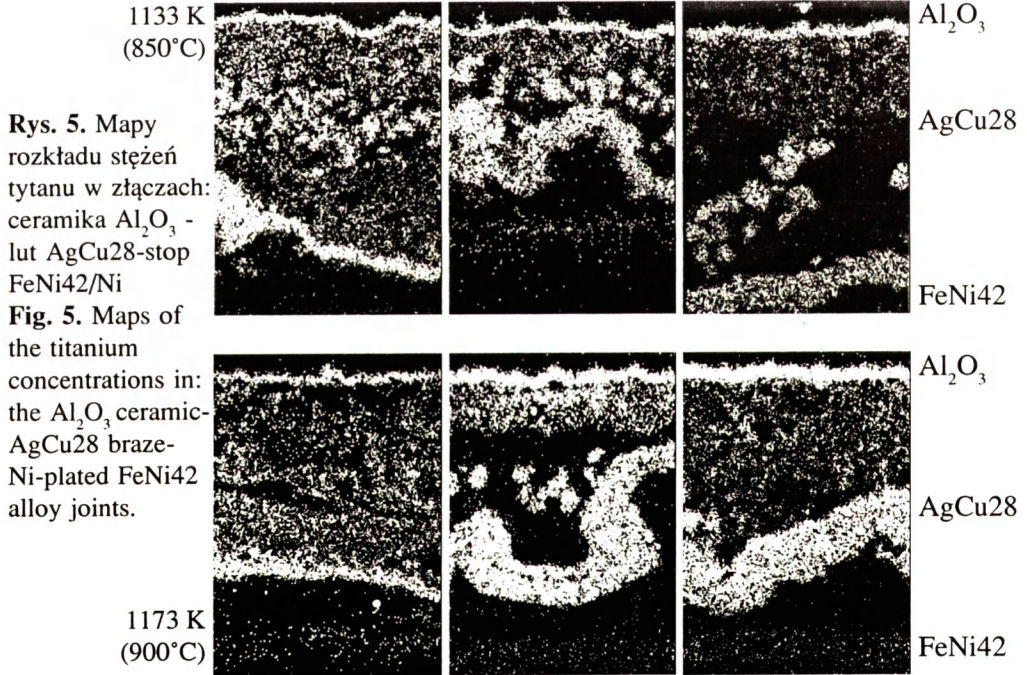
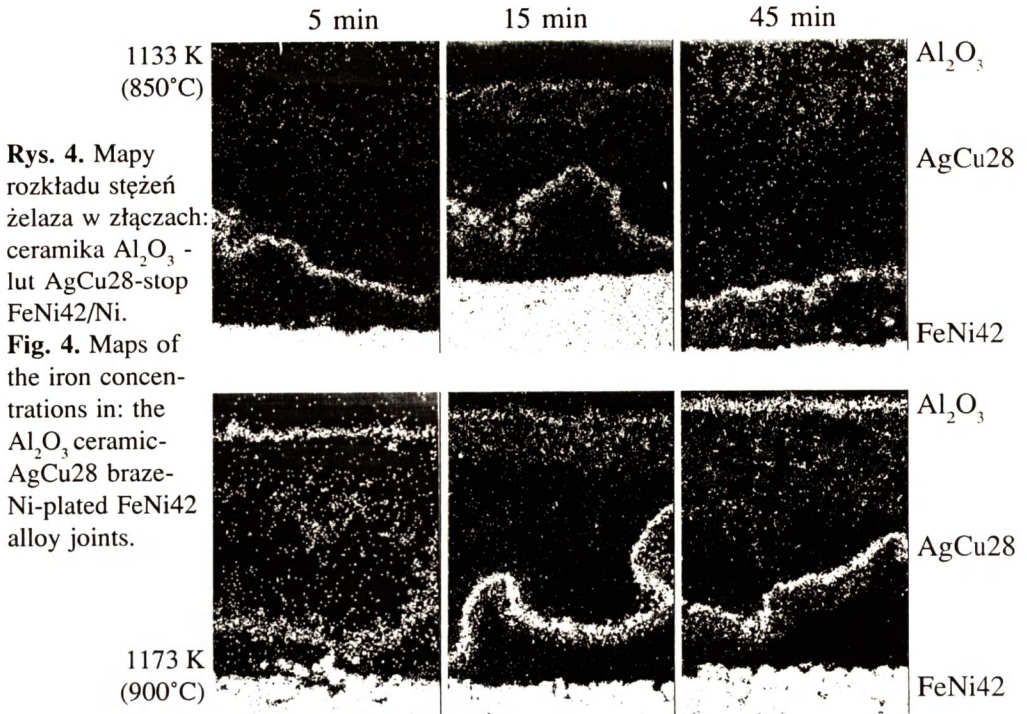
Fig. 2. Maps of the iron concentrations in: the Al₂O₃ ceramic-AgCu28 braze-FeNi42 alloy joints.

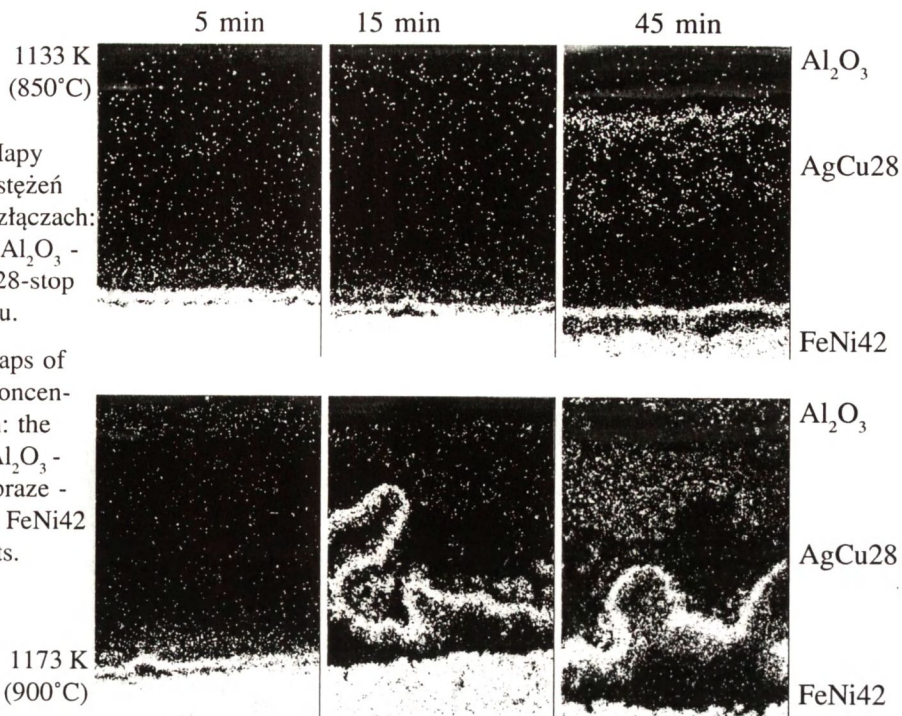


Rys. 3. Mapy rozkładu stężeń tytanu w złączach: ceramika Al₂O₃ - lut AgCu28-stop FeNi42.

Fig. 3. Maps of the titanium concentrations in: the Al₂O₃ ceramic-AgCu28 braze-FeNi42 alloy joints.

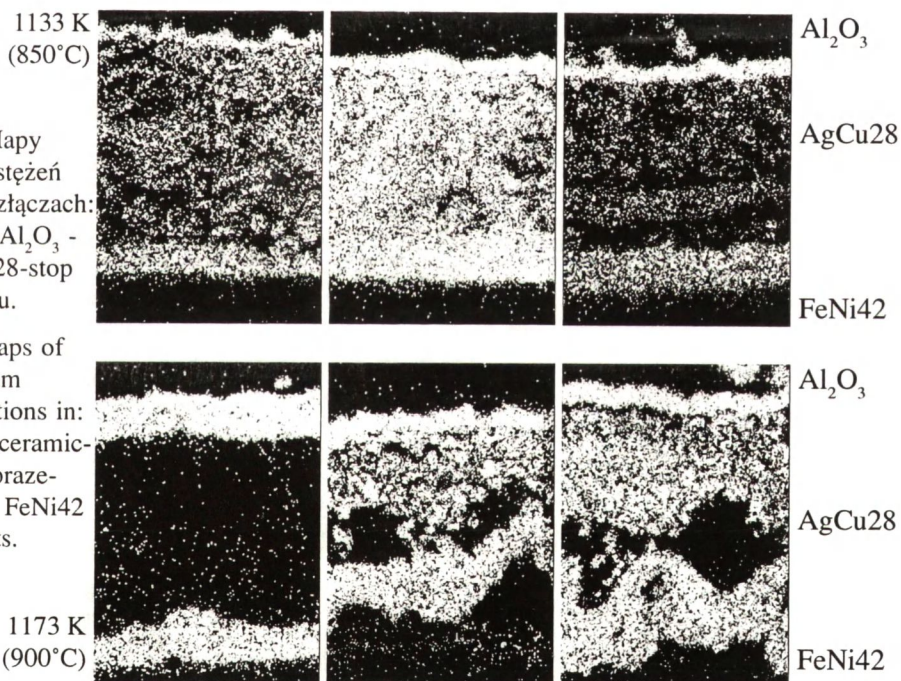






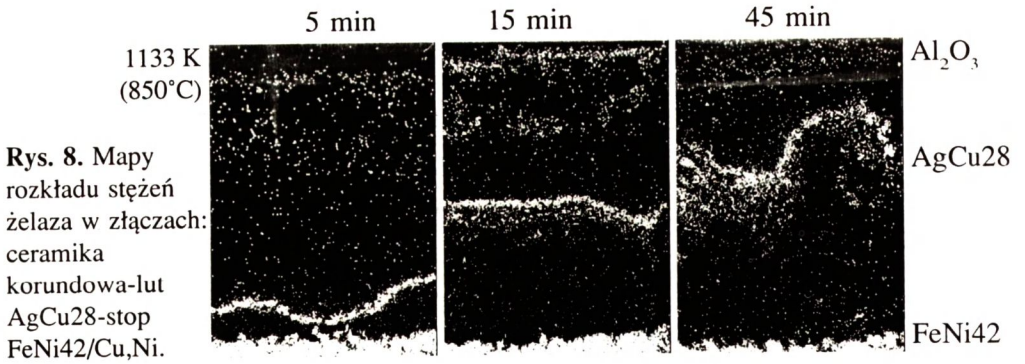
Rys. 6. Mapy rozkładu stężeń żelaza w złączach: ceramika Al₂O₃ - lut AgCu28-stop FeNi42/Cu.

Fig. 6. Maps of the iron concentrations in: the ceramic Al₂O₃ - AgCu28 braze - Cu-plated FeNi42 alloy joints.



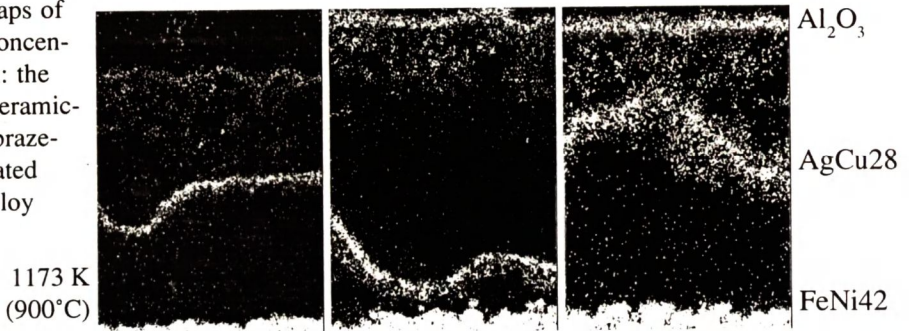
Rys. 7. Mapy rozkładu stężeń tytanu w złączach: ceramika Al₂O₃ - lut AgCu28-stop FeNi42/Cu.

Fig. 7. Maps of the titanium concentrations in: the Al₂O₃ ceramic- AgCu28 braze- Cu-plated FeNi42 alloy joints.

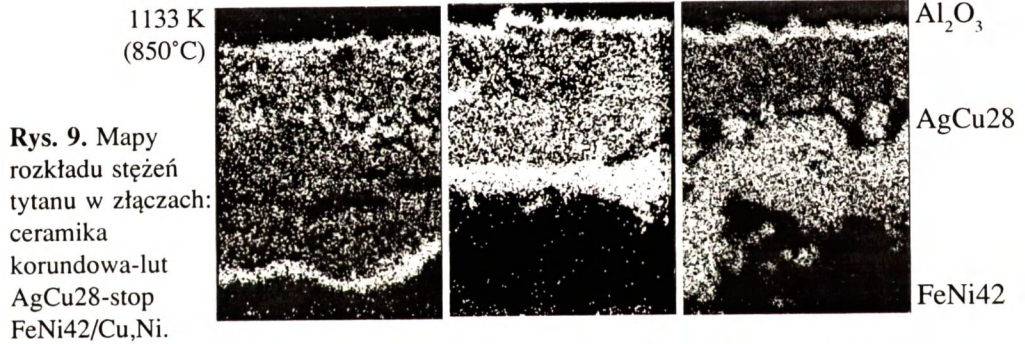


Rys. 8. Mapy rozkładu stężeń żelaza w złączach: ceramika korundowa-lut AgCu28-stop FeNi42/Cu,Ni.

Fig. 8. Maps of the iron concentrations in: the alumina ceramic-AgCu28 braze-Ni, Cu-plated FeNi42 alloy joints.



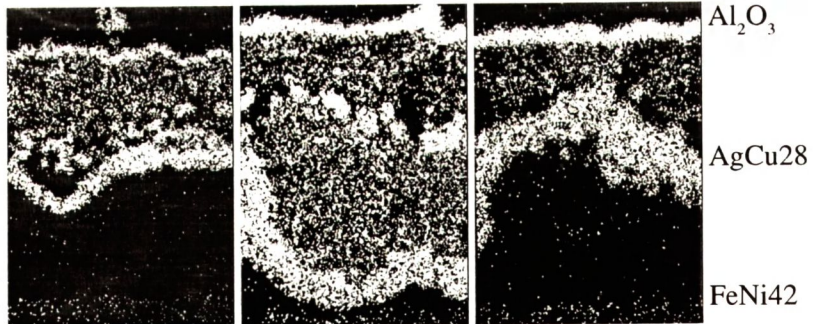
1173 K
(900°C)



Rys. 9. Mapy rozkładu stężeń tytanu w złączach: ceramika korundowa-lut AgCu28-stop FeNi42/Cu,Ni.

Fig. 9. Maps of the titanium concentrations in: the alumina ceramic-AgCu28 braze-Ni, Cu-plated FeNi42 alloy joints.

1173 K
(900°C)



mniejszą migrację żelaza ze stopu do ceramiki. Wydaje się, że żelazo rozpuszcza się w miedzi i nie migruje dalej do ceramiki nawet w temperaturze 1173 K i przy długich czasach wygrzewania (Rys. 6 i 7). Przenikanie żelaza do lutu w złączach ze stopem FeNi42 z nałożonymi warstwami miedzi i niklu (Rys. 8 i 9) jest porównywalne podobnie, jak w przypadku złączy ze stopem FeNi42 pokrytym warstwą niklu.

Mapy stężeń żelaza, tytanu i niklu pokrywają się. Wydzielenia tych pierwiastków w warstwie lutu układają się w ciągłą warstwę (~ 2 μm), która ze wzrostem czasu i temperatury przemieszcza się do ceramiki (Rys. 10).



Rys. 10. Mikrostruktura złącza ceramika- lut- stop FeNi42, spajanego w temperaturze 1173K (900 °C) przez 45 min, sonda SEI 900x.

Fig. 10. Microstructure of a ceramic-braze-FeNi42 alloy joint brazed at a temperature of 1173K (900 °C) for 45 min, SEI microprobe, 900x.

Obserwuje się również pewną segregację składników lutowia od strony stopu FeNi42 lut jest bogaty w srebro, a od strony ceramiki w miedź.

4. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ ZŁĄCZY

Badanie wykonano metodą trójpunktową na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick typ 1450. Rozstaw podpór podczas badań wynosił 36 mm, szybkość obciążenia 0.1 mm/min. Wyniki podane w Tabeli 1 są wartościami średnimi z pięciu pomiarów złączy spajanych przez 5 min w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 30 ppm.

Współczynnik K_{Ic} wyliczono wg ASTM 399-90. Wytrzymałość na zginanie σ_{bc} oraz współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} zależą zarówno od rodzaju warstwy wierzchniej na stopie FeNi42, jak również od temperatury spajania. W temperaturze

Tabela 1. Wytrzymałość mechaniczna złączy.**Table 1.** Mechanical strength of the joints.

	Temperatura spajania			
	1123K (850 °C)		1173K (900 °C)	
Sposób przygotowania powierzchni stopu	Wytrzymałość na zginanie δ_{bc} [MPa]	Współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} [MPa m ^{1/2}]	Wytrzymałość na zginanie δ_{bc} [MPa]	Współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} [MPa m ^{1/2}]
FeNi42	68.1	2.94	79.9	3.19
FeNi42/Ni	64.9	2.71	91.0	4.14
FeNi42/Cu	90.0	3.90	79.7	3.01
FeNi42/Cu, Ni	47.7	2.13	59.2	2.53

1123K (850C) najwyższą wytrzymałość mechaniczną mają złącza spajane ze stopem FeNi42 z nałożoną warstwą miedzi. Wytrzymałość tych złączy jest ~ 30% wyższa niż złączy ze stopem FeNi42 i stopem FeNi42 z warstwą Ni i ~ 50% wyższa, niż ze stopem FeNi42 z warstwami miedzi i niklu. Ze wzrostem temperatury, przy zachowaniu czasu spajania 5 min, wytrzymałość mechaniczna złączy wzrasta ~ 15% z wyjątkiem złączy spajanych ze stopem FeNi42 z nałożoną warstwą miedzi. W tym przypadku następuje obniżenie wytrzymałości ~ 12%. Wydłużenie czasu spajania do 15 min, powoduje duży spadek wytrzymałości mechanicznej. Średnie z trzech próbek spajanych w temperaturze 1173K (900 C) są następujące: stop FeNi42 - 68.5 MPa, stop FeNi42/Ni - 45.3 MPa, stop FeNi42/Cu - 59.7 MPa.

WNIOSKI

1. Mikrostruktura warstwy przejściowej w złączach ceramika-stop FeNi42 zależy od sposobu przygotowania powierzchni stopu FeNi42, temperatury spajania oraz czasu procesu. Najmniejszą ilość wydzielen dyfuzyjnych żelaza ze stopu FeNi42 do warstwy lutu, obserwuje się dla niższej temperatury spajania, tj. 1123K, krótkiego czasu spajania - 5 min oraz warstwy buforowej z miedzi nałożonej na powierzchnię stopu FeNi42.
2. Podwyższenie temperatury i wydłużenie czasu spajania powoduje wzrost stężenia żelaza w warstwie lutu i na powierzchni ceramiki. Dla warstwy buforowej wykonanej z miedzi, dyfuzję żelaza do warstwy lutu obserwuje się tylko w wysokiej temperaturze (1173K) przy długich czasach spajania, tzn. 15 i 45 minutach.

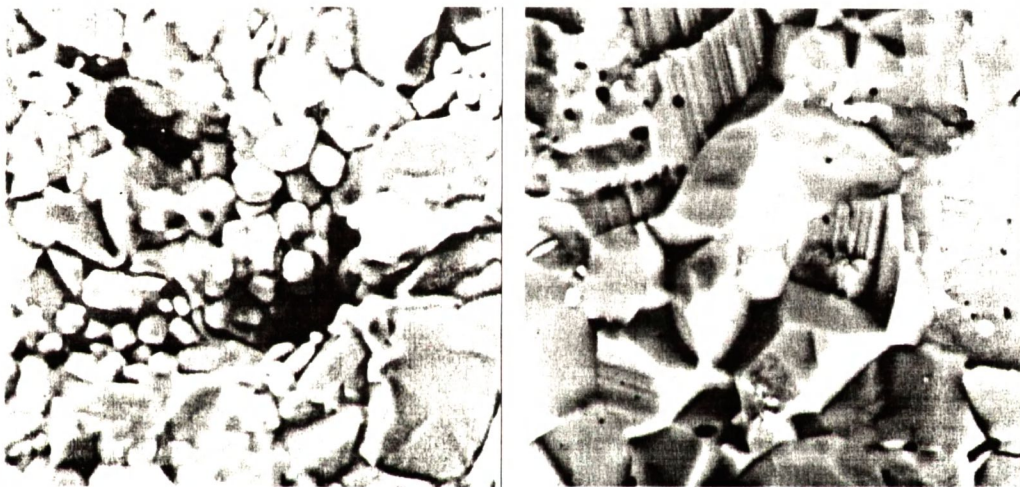
Intensywność tych wydzielen jest jednak znacznie mniejsza niż w przypadku stopu FeNi42, bez warstw powierzchniowych, bądź z warstwami niklu i miedzi z niklem.

3. Stwierdzono, że wytrzymałość mechaniczna złączy zależy od mikrostruktury warstwy przejściowej lutu oraz warstwy powierzchniowej ceramiki. Najwyższe wytrzymałości mechaniczne posiadają złącza, w których w warstwie przejściowej nie stwierdzono intensywnych wydzielen żelaza na powierzchni ceramiki. Są to przypadki:

- złącze stopu FeNi42 bez warstw wierzchnich w temperaturze spajania 1173K,
- złącze stopu FeNi42 z warstwą Ni w temperaturze spajania 1173K,
- złącze stopu FeNi42 z warstwą Cu w temperaturze spajania 1123K.

4. Rentgenowskie badania identyfikacyjne wydzielen do warstwy lutu [1] wykazały, że mogą to być związki metaliczne γ -FeNi (taenit), Ni_3Ti , AlFe.

5. Dyfuzja żelaza i tytanu do powierzchni ceramiki powoduje znaczny spadek wytrzymałości złączy. Może to być wywołane degradacją korundu przez tytan, ponieważ na powierzchni ceramiki zidentyfikowano związek AlFe [1]. Obserwacje mikrostruktury powierzchni ceramiki po zerwaniu złącza spajanego ze stopem FeNi42 potwierdzają rozpuszczanie ziaren korundu (Rys.11a).



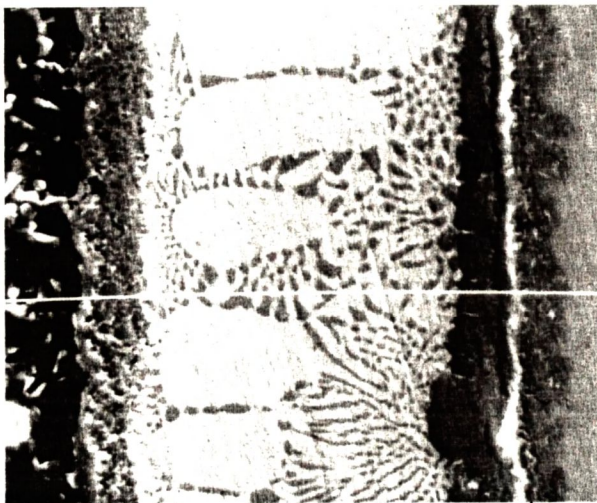
Rys. 11. Mikrostruktura powierzchni ceramiki po zerwaniu złącza ceramika-FeNi42 lutowanego w próżni lutem CB1 (a) i ceramika-miedź spajanego w atmosferze azotu (b), OPTON, SEM, 2000x.

Fig. 11. Post-failure microstructure of the ceramic surface in a ceramic-FeNi42 joint brazed in vacuum using the CB1 braze (a) and in a ceramic-/copper joint brazed in a nitrogen atmosphere (b) -OPTON, SEM, 2000x.

6. Dyfuzja miedzi do warstwy wierzchniej ceramiki ze wzrostem temperatury prowadzi do wytworzenia kruchych warstw tlenkowych $CuAl_2O_4$ i Cu_3TiO_4 [1]. Mikrostrukturę złącza ceramika-lut-FeNi42/miedź spajanego w temperaturze

1173K (900 °C) przez 5 min przedstawiono na Rys. 12. Na powierzchni ceramiki widoczna jest warstwa Cu_3TiO_4 o grubości $\sim 2 \mu\text{m}$.

Obserwacje mikrostruktury powierzchni ceramiki po zerwaniu jej złącza z miedzią wykazują znaczną porowatość ceramiki, co również może powodować obniżenie jej wytrzymałości (Rys. 11b).



ceramika — dyfuzyjne wydzielenia tlenkowe — stop FeNi42/Cu
lutowie

Rys. 12. Mikrostruktura złącza ceramika-lut-stop FeNi42/Cu spajanego w temperaturze 1173K (900 °C) przez 5 min.

Fig. 12. Microstructure of a ceramic-braze-FeNi42/Cu joint brazed at a temperature of 1173K (900 °C) for 5 min.

Tabela 2. Właściwości związków typu M_6X z układu Ti-Cu-O [2] oraz ceramiki korundowej, stopu FeNi42 i miedzi.

Table 2. Property values of the M_6X type compounds in the Ti-Cu-O system [2], and property of the Al_2O_3 , FeNi42, Cu.

Lp.	Właściwości	$\text{Ti}_4\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$	Al_2O_3	FeNi42	Cu
1	Współczynnik rozszerzalności cieplnej ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	12.8±0.2	15.1±0.3	6.5÷8.1	7	17.7
2	Moduł Younga (GPa)	184±2	177±4	350	214	130
3	Stała Poissona	0.284	0.306	0.25	0.24	0.37

7. Korzystne dla ograniczenia syntezy złożonych związków tlenkowych może być obniżenie zawartości tlenu w atmosferze spajania. G. Kelker i inni [2] badając układ Cu, Ti i O w atmosferze o niskiej zawartości tlenu zidentyfikowali związki typu M_6X (Cu_4Ti_2O , Cu_3Ti_3O) o budowie metalicznej i wysokich właściwościach plastycznych (Tabela 2).

5. PODSUMOWANIE

Uzyskano wyniki potwierdzające wpływ właściwości warstwy przejściowej na wytrzymałość złączy ceramika-metal. Najwyższą wytrzymałość złączy stwierdzono dla przypadków, w których mikrostruktura warstwy lutu pozostała nie zmieniona poprzez wydzielenia dyfuzyjne ze stopu FeNi42. Na podstawie tych wyników należy przyjąć, że czynnikami decydującymi o wytrzymałości złączy ceramika-metal jest plastyczność warstwy lutu oraz zmiany składu fazowego na powierzchni ceramiki wywołane dyfuzją żelaza, miedzi i tytanu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Włosiński W., Olesińska W., Bień A., Krajewski A.: Wpływ procesów dyfuzyjnych na właściwości złączy ceramika metal, spajanych lutami aktywnymi w próżni i w atmosferze azotu. Materiały Elektroniczne 1996, 4
- [2] Kelkar Girish P., Carim Altaft H.: Synthesis, properties and ternary phase stability of M_6X compounds in the Ti-Cu-O systems. J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, July 1993, pp 1815-1820

EFFECT OF DIFFUSION PROCESSES UPON THE PROPERTIES OF THE ALUMINA CERAMICS-FeNi42 JOINTS

Summary

The effect of the brazing process parameters, such as the temperature and time, upon the course of the diffusion processes that take place in the transition layers of alumina ceramic-FeNi42 alloy joints with differently prepared FeNi42 surface was examined.

The joints were bonded by active brazing with the use of titanium hydride. The process was carried out at temperatures of 1123 and 1173K in a nitrogen atmosphere with about 30 ppm of oxygen. The FeNi42 alloy surface was precovered with a nickel, copper or copper+nickel layer.

An increased mechanical strength was obtained in the joints in which the diffusion of iron, copper and titanium into the braze and the ceramic surface was least intensive.