

WPŁYW PROCESÓW DYFUZYJNYCH NA WŁAŚCIWOŚCI ZŁĄCZY CERAMIKA-METAL SPAJANYCH LUTAMI AKTYWNYMI W PRÓŻNI I W ATMOSFERZE AZOTU

Władysław K. Włosiński ^{1), 2)}, Wiesława Olesińska ²⁾, Adam Bień ²⁾
Arkadiusz Krajewski ¹⁾

Przeprowadzono badania właściwości złączy ceramika-metal spajanych lutami aktywnymi w próżni 1.33×10^{-3} Pa i w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 10 ppm. Stosowano lutowia handlowe oznaczone CB1 (AgCu19.5In5Ti3), CB4 (AgCu26Ti2.4) oraz AgCu28 z TiH₂. Ceramikę korundową lutowano ze stopem FeNi42 i z miedzią beztlenną. Badano wytrzymałość mechaniczną i próżnioszczelność złączy. Stwierdzono, że zarówno wytrzymałość mechaniczna złączy jak i próżnioszczelność zależą od temperatury spajania i rodzaju łączonych materiałów. Ze wzrostem temperatury maleje ilość złączy próżnioszczelnych, a rośnie wytrzymałość mechaniczna na zrywanie. Większą ilość szczelnych złączy uzyskano podczas spajania ceramiki z miedzią niż przy spajaniu ceramiki ze stopem FeNi42. Wykonano badania rentgenowskie i mikroskopowe warstw przejściowych na ceramice wytworzonych podczas spajania badanych materiałów w różnych atmosferach. W zależności od warunków spajania (próżnia lub atmosfera azotu), stwierdzono pewne różnice składów fazowych warstwy przejściowej na ceramice. W atmosferze azotu zidentyfikowano związki tlenowe TiO₂ i Fe₂O₃, które nie występowały podczas spajania w próżni oraz stwierdzono ograniczenie syntezy podwójnych związków tlenowych z układu Cu-O-Ti. Wzrost wytrzymałości złączy spajanych przy określonej zawartości tlenu może świadczyć o tym, że synteza związków tlenowych odbywa się przez wiązanie tlenu z atmosfery dzięki czemu destrukcja powierzchniowa korundu zostaje ograniczona. Badania mikrostrukturalne złączy ceramika-stop FeNi42 wykazały, że nieszczelność ich może być spowodowana znacznymi zmianami w mikrostrukturze zarówno stopu FeNi42 jak i Al₂O₃. Stwierdzono również, że modyfikacja warstwy reakcyjnej na ceramice prowadzi do zmiany odkształcenia złącza przy obciążeniu z kruchej na półplastyczne.

¹⁾ Politechnika Warszawska, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

²⁾ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

1. WPROWADZENIE

Najczęściej stosowane metody łączenia ceramiki z metalami w technice światowej to lutowanie z warstwami metalicznymi wytwarzanymi na ceramice bądź spajanie bezpośrednio z wykorzystaniem lutów aktywnych. Za bardziej efektywną technikę spajania ceramiki korundowej z metalami uważa się metodę lutowania z warstwami metalicznymi spiekanych na ceramice. Złącza wytworzone z wykorzystaniem tej techniki z dużą powtarzalnością spełniają najważniejsze parametry eksploatacyjne tzn. mają dość wysoką wytrzymałość mechaniczną i próżnioszczelność.

Technika spajania z wykorzystaniem spiekanych na ceramice warstw metalicznych pozwala na wytwarzanie złączy próżnioszczelnych - naciek helu 1.33×10^{-9} Pa $m^3 \cdot s^{-1}$, wytrzymałych mechanicznie na zrywanie w zakresie od 60 do 70 MPa, odpornych na wstrząs cieplny zarówno w ośrodku ciekłym od 273K do 373K (od 0 do 100°C) jak i gazowym w zakresie temperatur od 223K do 428K (-55°C do +155°C).

Technologia spajania wykorzystująca metalizowaną ceramikę pastami molibdenowymi lub wolframowymi jest procesem długotrwałym i energochłonnym. Wymaga ona wykonania następujących operacji technologicznych:

- nakładania i spiekania warstw metalicznych Mo, W na ceramice,
- platerowania spiekanych warstw metalicznych i elementów metalowych,
- montażu w specjalnym oprzyrządowaniu i lutowania złączy.

Spajanie ceramiki z metalami z wykorzystaniem lutów aktywnych przeprowadzić można nawet w jednym cyklu temperaturowym. Kształtkę ceramiczną, elementy metalowe i lut wygrzewa się razem w próżni, bardzo czystym H_2 lub Ar (punkt rosy 203K (-70°C)). Metal aktywny w miejsce spajania wprowadza się jedną z trzech następujących metod:

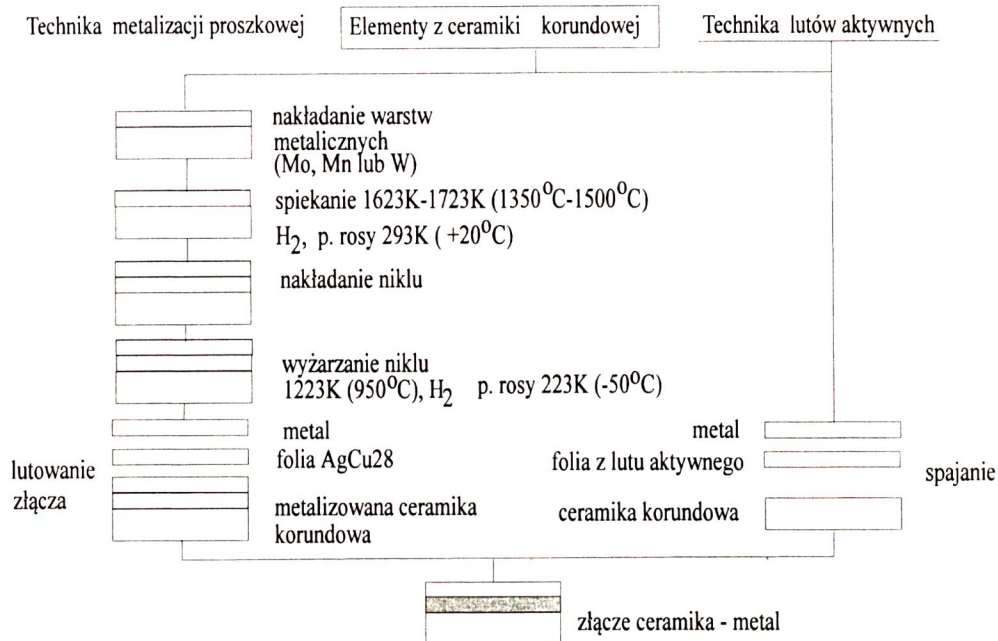
- metodą wodorkową - powierzchnię ceramiki w miejscu łączenia pokrywa się warstwą TiH_2 ,
- metodą bezpośredniego spajania poprzez zgrzewanie dyfuzyjne ceramiki z Ti,
- metodą lutów aktywnych wykorzystującą konwencjonalne spoiwa do lutowania np.: AgCu wzbogacone metalem aktywnym (Ti, Zr).

Schemat porównawczy obu technologii przedstawiono na Rys. 1.

Technika lutów aktywnych mimo dość prostej technologii nie jest stosowana powszechnie. Jako najczęstsze ograniczenia wymieniane są:

1. niezadowalająca próżnioszczelność złączy,
2. przypadkowe, katastrofalne uszkodzenia złączy podczas obciążeń mechanicznych, zwłaszcza rozrywających,
3. nieporównywalnie niższa wydajność spajania w próżni w piecach komorowych niż w piecach z atmosferą gazową o ruchu ciągłym.

Na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań w próżni [1] (grant 7 S 201 006 05) wyjaśniono, że w procesie spajania następuje intensywna dyfuzja aktywnych metali do ceramiki oraz synteza nowych faz metalicznych i tlenkowych w warstwie



Rys. 1. Schemat porównawczy technik spajania.

Fig.1. Comparison of two brazing techniques.

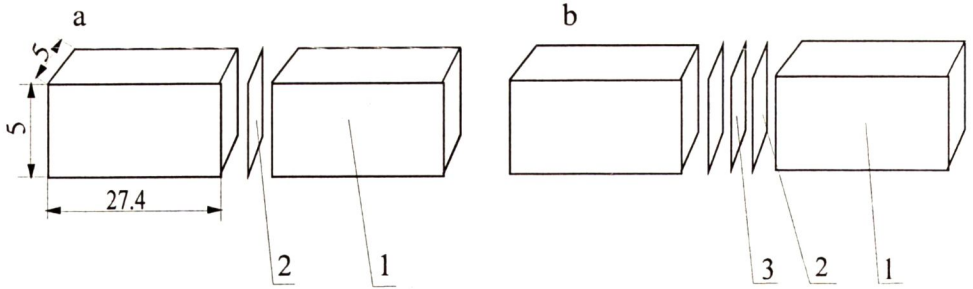
pośredniej. Konsekwencją zachodzących podczas spajania procesów dyfuzyjnych składników metalicznych jest nadtrawianie i degradacja powierzchni korundu oraz zmiany w mikrostrukturze metalu.

W pracy przedstawiono wpływ zachodzących procesów dyfuzyjnych na właściwości złączy spajanych w próżni i w atmosferze azotu.

2. WPŁYW ZAWARTOŚCI TLENU W ATMOSFERZE SPAJANIA NA WŁAŚCIWOŚCI ZŁĄCZY

2.1. BADANIE WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ

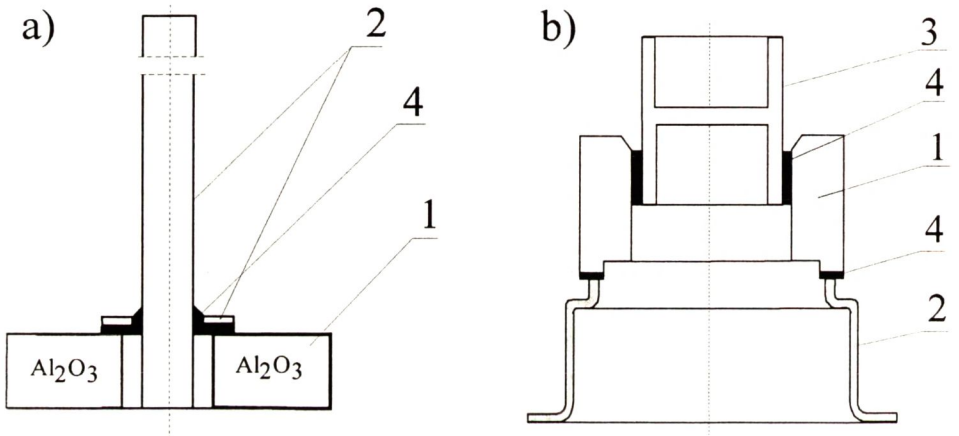
Badano wytrzymałość mechaniczną złączy na zginanie i wytrzymałość mechaniczną na rozrywanie. Wytrzymałość na zginanie oznaczono metodą trójpunktową, natomiast wytrzymałość na rozrywanie metodą "push test". Wytrzymałość na zginanie oznaczono dla złączy ceramika-ceramika i ceramika-metal-ceramika na próbkach wg Rys. 2.



Rys. 2. Próbkki do badań wytrzymałości na zginanie: a) złącze ceramika-ceramika, b) złącze ceramika-metal-ceramika, 1-ceramika korundowa, 2 - lut aktywny, 3-stop FeNi42.

Fig.2. Samples for bending strength tests: a) ceramics-ceramics joint, b) ceramics-metal-ceramics joint 1 - alumina ceramic, 2 - active braze, 3 - FeNi42 alloy.

Badania wytrzymałości mechanicznej metodą “push test”, próżnioszczelność złączy oraz odporność na szoki temperaturowe wykonano na złączach wg Rys. 3.

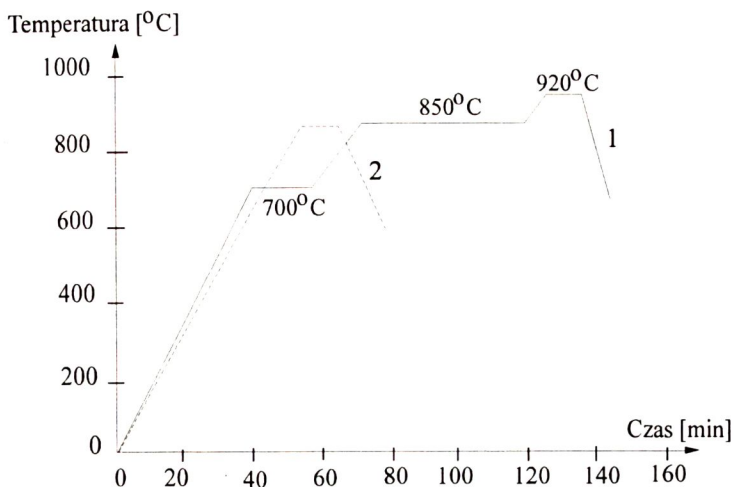


Rys. 3. Próbkki do badań odporności na szoki termiczne: a) złącza spajane w próżni, b) złącza spajane w azocie: 1 - ceramika korundowa, 2 - stop FeNi42, 3 - miedź, 4 - lut.

Fig.3. Samples for testing the thermal shock resistance of the joints: a) joints bonded under vacuum, b) joints bonded in nitrogen 1 - alumina-ceramics, 2 - FeNi42 alloy, 3 - copper, 4 - active braze.

Do badań stosowano ceramikę korundową o zawartości $Al_2O_3 \sim 98\%$ wytworzoną w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych. Spajano powierzchnie czołowe beleczek ceramicznych o wymiarach $5 \times 5 \times 27.4$ mm. Stop FeNi42 stosowano w postaci płytek o wymiarach $5 \times 5 \times 0.3$ mm, natomiast lut AgCu19.5 In5 Ti3 (oznaczony CB-1) lub AgCu26 Ti2.4 (oznaczony CB-4) w postaci płytek $5 \times 5 \times 0.1$ mm.

Złącza spajano w próżni $\sim 2 \times 10^{-5}$ Tr (2.66×10^{-3} Pa) oraz w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 10 ppm. Krzywe temperaturowe obydwu procesów spajania przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Krzywe temperaturowe spajania:

1- dla procesów w piecu próżniowym, 2 - dla procesów w piecu z atmosferą azotową.

Fig. 4. Temperature rise curves of the brazing process:

1- processes carried out in a vacuum furnace, 2- processes carried out in a furnace with a nitrogen atmosphere.

W próżni wykonano następujące próbki: beleczki spajane stopem $\text{AgCu}_{19.9}\text{In}_{5}\text{Ti}_{3}$ (CB-1) i $\text{AgCu}_{26}\text{Ti}_{2.4}$ (CB-4) oraz próbki wg Rys. 3a spajane stopem CB-1.

W azocie zlutowano beleczki stopem AgCu_{28} z ceramiką pokrytą wodorkiem tytanu (TiH_2) oraz stopem CB-1 i CB-4. Spajanie beleczek i złączy w próżni wykonano w temperaturze 1193K (920°C) natomiast w azocie beleczki spajano w temperaturze 1123K (850°C), a złącza w temperaturach od 1093K do 1153K (820°C , 830°C , 840°C , 850°C , 860°C oraz 880°C).

Po spajaniu beleczki poddano zginaniu trójpunktowemu na maszynie wytrzymałościowej firmy Zwick zachowując następujące warunki badań: rozstaw podpór 36 mm, szybkość obciążania 0.1 mm/min.

Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 1.

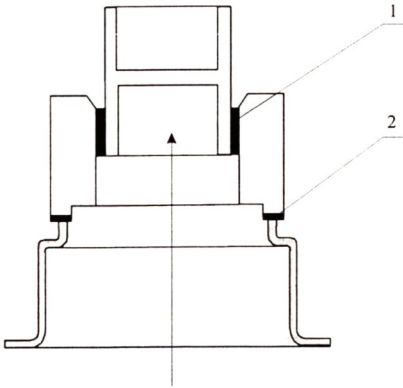
Wytrzymałość złączy ceramika-ceramika spajanych w próżni jest nieznacznie niższa od złączy spajanych w azocie. W przypadku lutu CB-1 różnica ta wynosi ~ 5%, zaś dla lutu CB-4 ~ 10%.

Wytrzymałość mechaniczna złączy z przekładką FeNi42 niezależnie od rodzaju atmosfery jest znacznie niższa niż złączy ceramika-ceramika. Różnica ta w obu przypadkach wynosi ~ 30%.

Tabela 1. Wytrzymałość na zginanie złączy.

Table 1. Bending strength of the joints.

Warunki spajania		AgCu19.5 In5 Ti3		AgCu26 Ti2.4	
		10^{-3} Pa	N_2	10^{-3} Pa	N_2
ceramika-ceramika	MPa	126.7	129.1	123	131.1
ceramika-stop FeNi-ceramika	MPa	100.5	108	82	102.5



Rys. 5. Badanie wytrzymałości mechanicznej na rozrywanie metodą “push test”:

- 1 - złącze miedz-ceramika, przy obciążeniu pracuje na ścinanie,
- 2 - złącze stop FeNi42 lub stal-ceramika, przy obciążeniu pracuje na rozrywanie.

Fig. 5. Testing the tensile strength by the “push test” method:

- 1 - copper- ceramics joint, sheared under load
- 2 - FeNi42 alloy- ceramics joint or steel- ceramics joint under tensile load.

Badanie wytrzymałości mechanicznej na rozrywanie metodą “push test” wykonano na złączach wg Rys. 3b. Kierunek działania siły oznaczono na Rys. 5. Badanie wykonywano na maszynie wytrzymałościowej w następujący sposób: wszystkie złącza obciążano siłą 150 KG, na próbkach które nie uległy uszkodzeniu wykonywano helowy test szczelności (naciek graniczny 1.33×10^{-9} Pa m³s⁻¹) i obciążano złącza do zerwania.

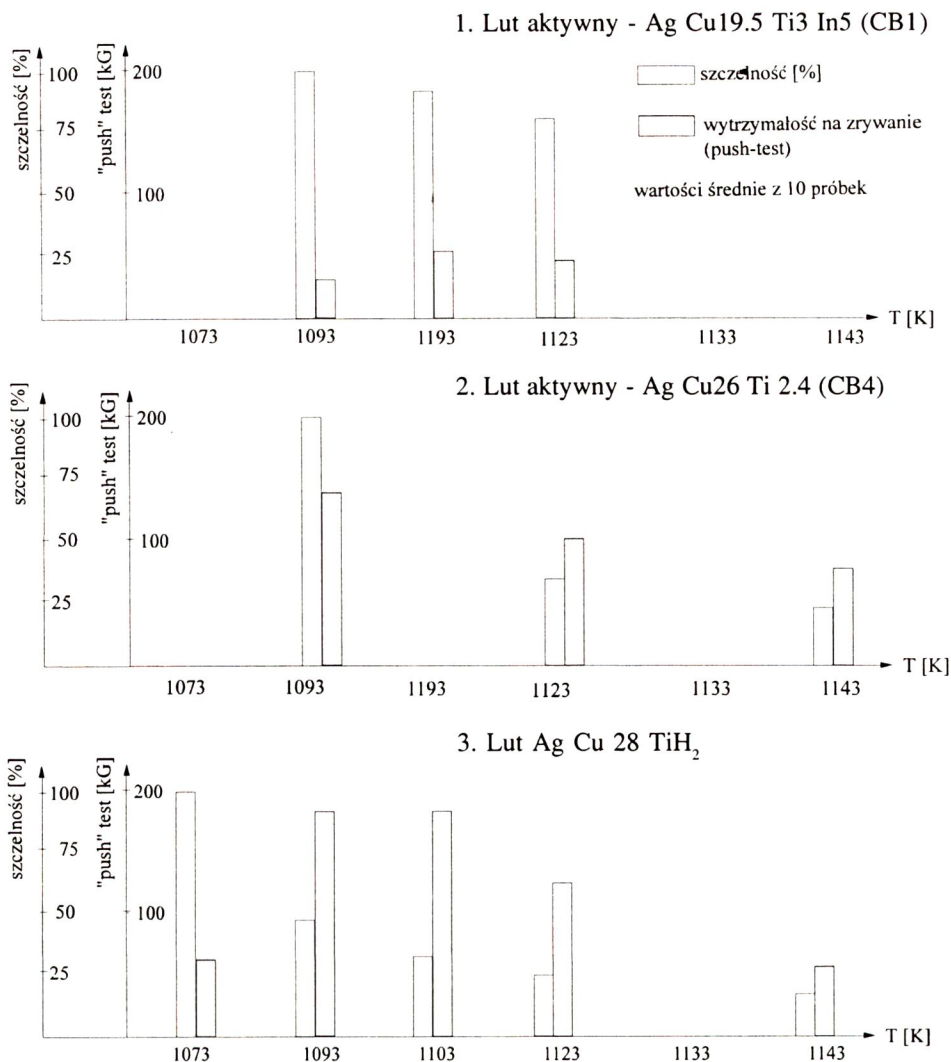
Wyniki badań prózności szczelności złączy i wytrzymałości mechanicznej przedstawiono na Rys. 6.

Niezależnie od rodzaju lutowia ze wzrostem temperatury maleje ilość złączy prózności szczelnych, natomiast wzrasta wytrzymałość mechaniczna z wyjątkiem złączy lutowanych lutowiem (CB4) AgCu26Ti2.4. Analiza uszkodzeń badanych złączy pokazanych na rysunkach 3b i 5 (~ 200 szt.) wykazała, że:

1. Złącza ceramika-miedź są w 100% szczelne, a w wyniku działania siły następuje odkształcenie i zerwanie ścianki tulejki miedzianej przy obciążeniu 200 KG do 220 KG.
2. Wszystkie nieszczelności występują w złączu stop FeNi42-ceramika lub stal-ceramika, a w wyniku działania siły rozrywającej następuje zerwanie złącza przez ceramikę niezależnie czy destrukcja następuje przy sile 20, czy 200 KG.
3. Ze wzrostem temperatury lutowania maleje ilość złączy prózności szczelnych, natomiast wzrasta wytrzymałość mechaniczna. Maksimum wytrzymałości mechanicznej rejestruje się w przedziale 1093K do 1123K, powyżej tej temperatury podobnie obserwuje się obniżenie wytrzymałości mechanicznej.

Szczelne złącza poddano cyklicznym zmianom temperatury w zakresie od -55°C do +155°C w ośrodku gazowym. Badanie wykonano w automatycznych komorach klimatycznych. Wykonano 25 cykli badań, po każdym 5. cyklach badano prózności szczelność.

Po badaniu wszystkie złącza były szczelne.



Rys. 6. Histogram wytrzymałości mechanicznej i próżnioszczelności złączy, spajanych w azocie w funkcji temperatury.

Fig. 6. Histogram of the mechanical strength and vacuum tightness of the joints bonded in nitrogen as a function of bonding temperature.

2.2. BADANIA RENTGENOWSKIE WARSTW PRZEJŚCIOWYCH

Próbki do badań wykonano w następujący sposób: do płytki ceramicznej o zawartości ~ 98% Al₂O₃ i wymiarach 20x30x0.63 mm przylutowano pasek metalowy ze stopu FeNi42 o wymiarach 5x30x0.3 mm. Spajanie wykonano lutem CB-1 i CB-4

w próżni i w azocie o zawartości tlenu 10 ppm w temperaturze 1193K (920°C). Czas wygrzewania w temperaturze wynosił 1 h.

Po rozerwaniu złączy na powierzchni ceramiki i metalu badano metodą XRD skład fazowy warstwy przejściowej. Badania wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Philips PW 1846 z automatycznym systemem identyfikacji widm dyfrakcyjnych PW 1877. Warunki pomiarów były następujące: promieniowanie filtrowane Cu, 40 kV 45 mA, stała czasu 1 s., szczelina 0.1 mm. Wyniki badań przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki analizy fazowej warstw przejściowych ceramika-stop FeNi42 spajanych lutem aktywnym.

Table 2. Results of the rentgenostructural analysis.

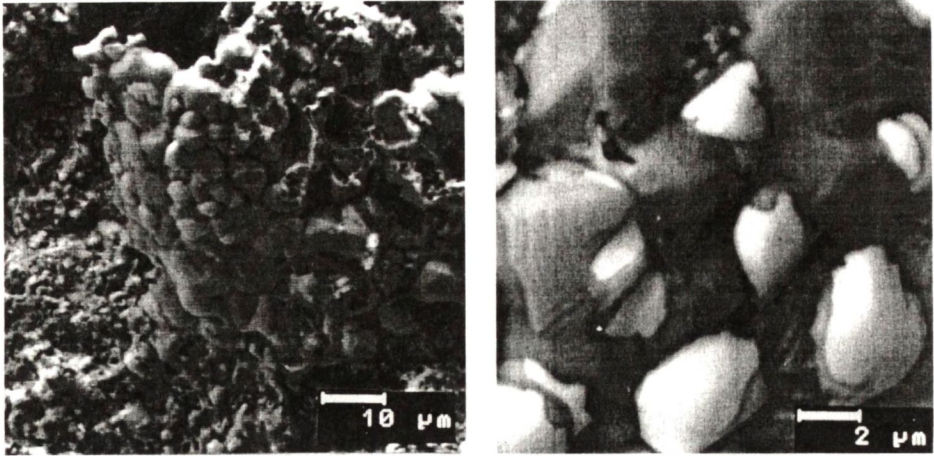
Sposób spajania	Wyniki analizy fazowej
Al ₂ O ₃ - FeNi42 stop lut: AgCu19.5 In5 Ti3 temperatura 1193K (920 C) czas 1 godz. atmosfera 2.66 10 ⁻³ Pa	Cu ₃ TiO ₅ (3CuO·TiO ₂), Cu ₂ Ti ₂ O ₅ (Cu ₂ O·2TiO ₂), Cu ₃ TiO ₄ (Cu ₂ O·CuO·TiO ₂), Fe ₂ TiO ₄ (2FeO·TiO ₂), Ni ₃ Ti, AlFe, FeO
Al ₂ O ₃ - FeNi42 stop lut: AgCu26 Ti2.4 temperatura 1193K (920 C) czas 1 godz. atmosfera N ₂ ≈10 ppm O ₂	Cu ₃ TiO ₄ (Cu ₂ O·CuO TiO ₂) Fe ₂ O ₃ TiO ₂ Ni ₃ Ti FeNi (taenit)

Zaobserwowano pewne różnice składu fazowego w warstwach przejściowych. W próżni występują następujące związki złożone: tytanian miedziawy, tytanian miedziowy, tytanian miedziawo-miedziowy oraz tytanian żelazowy. Ponadto, zaobserwowano obecność AlFe, FeO i Ni₃Ti.

W atmosferze azotu stwierdzono jeden złożony związek tytanianu miedziawo-miedziowego, który występuje także w warstwach przejściowych wykonanych w atmosferze próżni. Również, niezależnie od rodzaju atmosfery w obu warstwach przejściowych występują związki międzymetaliczne Ni₃Ti.

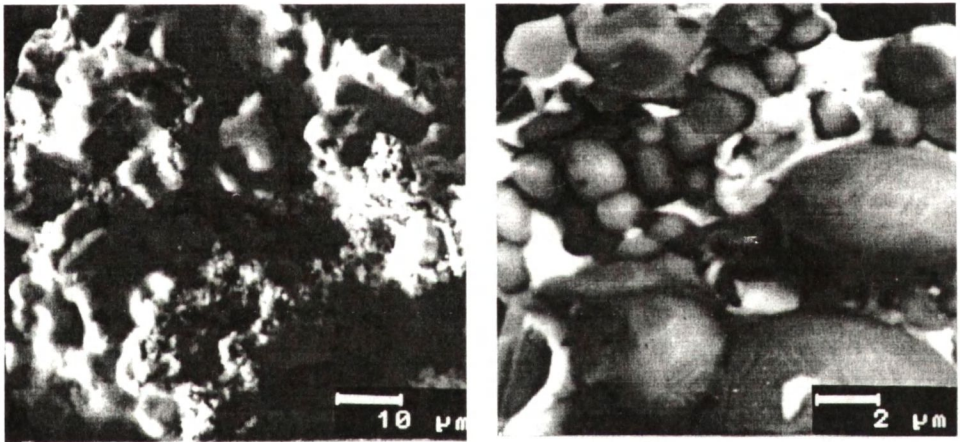
W warstwach przejściowych wytworzonych w atmosferze azotu stwierdzono występowanie tlenków Fe₃O₄ i TiO₂. Utlenienie tytanu i żelaza prawdopodobnie powoduje ograniczenie syntezy złożonych związków miedziowo i żelazowo tytanowych. Zdaniem autorów [2] obecność związków TiO poprawia zwilżalność ceramiki przez stop lutowniczy. Mikrostrukturę spajanych powierzchni ceramiki i stopu FeNi42 po rozerwaniu złącza przedstawiono na Rys. 7 i 8.

Mikrostrukturę złącza ceramika-stop FeNi42-ceramika spajanego w atmosferze azotu przedstawiono na Rys. 9 i 10.



Rys. 7. Mikrostruktura powierzchni FeNi42 po rozerwaniu złącza spajanego w próżni. W warstwie lutu widoczne fragmenty ceramiki, a w węzłach międzyciastkowych korundu wydzielona faza metaliczna Ni_3Ti , $AlFe$. OPTON, SEM, 1000x, 5000x.

Fig. 7. Microstructure of ceramics-FeNi42 surface in a vacuum brazed ceramics-FeNi42 alloy joint after rupture, showing the braze and brake out pieces of ceramics. At the intergranular sites of ceramics we can see a new metallic phase Ni_3Ti , $AlFe$. OPTON, SEM, 1000X, 5000X.

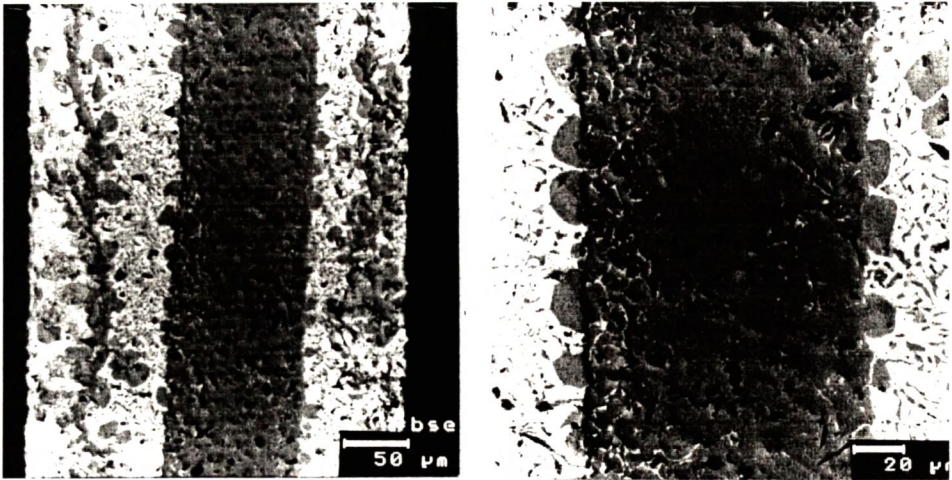


Rys. 8. Mikrostruktura powierzchni ceramiki po zerwaniu złącza spajanego w próżni (stop CB-1). Widoczne lutownie (białe plamy), a w nim skupiska nowej fazy tlenkowej Cu_3TiO_4 . OPTON, SEM, 1000x, 5000x.

Fig. 8. Microstructure of ceramic surface in a vacuum-brazed joint after rupture, showing the braze (white spots) and aggregates of the new oxide phase Cu_3TiO_4 seen within the braze. OPTON, SEM, 1000X, 5000X.

Już po 20 min wygrzewania w temperaturze 1193K (920°C) w stopie FeNi42 widoczne są pory powstałe w wyniku migracji składników stopu. Wydłużenie czasu

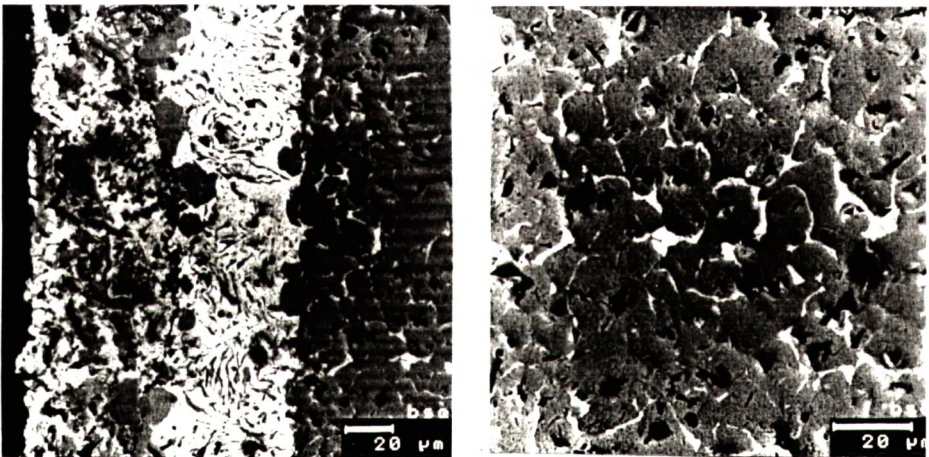
ceramika lut stop FeNi42 lut ceramika



Rys. 9. Mikrostruktura złącza ceramika-stopFeNi42-ceramika po wygrzewaniu przez 20 min w temperaturze 1193K w atmosferze azotu, OPTON, SEM, 250x, 500x.

Fig. 9. Microstructure of ceramics-FeNi42 alloy-ceramics joint after annealing at a temperature of 1193K in a nitrogen atmosphere for 30 min, OPTON, SEM, 250X, 500X

ceramika lut stop FeNi42



Rys. 10. Mikrostruktura złącza ceramika-stop FeNi42-ceramika po wygrzewaniu przez 60 min w temperaturze 1193K w atmosferze azotu, OPTON, SEM, 500x, 800x.

Fig. 10. Microstructure of ceramics-FeNi42 alloy-ceramics joint after annealing at a temperature of 1193K in a nitrogen atmosphere for 60 min, OPTON, SEM, 500X, 800X

wygrzewania sprzyja migracji lutu po granicach ziaren do wnętrza stopu, ale pory pozostają w całej warstwie metalu.

Po procesie spajania w warstwie lutu pojawiają się wydzielenia fazy metalicznej ze stopu FeNi42. Wydłużenie czasu wygrzewania powoduje przemieszczanie się tych wydzieleni do powierzchni ceramiki. Powstająca w procesie spajania wysoka porowatość stopu FeNi42 jest odpowiedzialna za nieszczelność złączy.

Dyfuzję aktywnego składnika stopu lutowniczego Ti, jak również Fe i Ni opisano na podstawie profilu koncentracji pierwiastków na przekroju poprzecznym złącza wykonanym za pomocą sondy elektronowej EDX przy powiększeniu 2000x [1,3].

Dyfuzja tytanu ze stopu lutowniczego do warstwy przejściowej na ceramice umożliwia reakcje chemiczne w złączu.

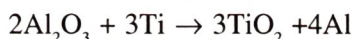
Współczynnik dyfuzji tytanu z lutowia Ag72,5 Cu19,5 Ti3 In5 do warstwy przejściowej na ceramice po wygrzewaniu próżniowym w temperaturze 1093K wynosi:

$$D_{Ti} = 3,16 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$$

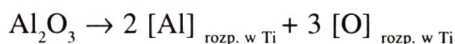
Natomiast współczynnik dyfuzji tytanu z tego samego stopu, w tych samych warunkach wygrzewania z fazy przejściowej w głąb ceramiki wynosi:

$$D_{Ti} = 9,96 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

Utlenianie tytanu wg C. Peytour i innych [4] podczas wykonywania złączy w próżni zachodzi drogą redukcji Al_2O_3 i powoduje zmiany w mikrostrukturze ceramiki. Przebieg zachodzących reakcji jest następujący:

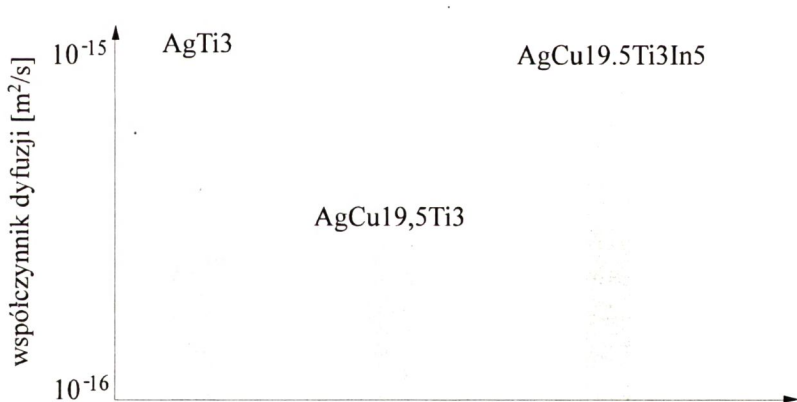


Jak twierdzą autorzy [4] warunkiem zachodzenia tej reakcji jest rozpuszczenie Al_2O_3 w Ti:



Na Rys. 11 przedstawiono współczynniki dyfuzji Ti do ceramiki wyznaczone dla różnych stopów lutowniczych wygrzewanych dla złączy wygrzewanych przez 60 min w temp. 1273K.

Podczas spajania ceramiki korundowej ze stopem FeNi42



Rys. 11. Histogram współczynników dyfuzji Ti z różnych lutowi do ceramiki korundowej wyżarzanej uprzednio w 1273K dla temperatury 1093K.

Fig. 11. Histogram of the Ti diffusion coefficients (at 1093K) from the braze to the transition layer for joints with alumina annealed at 1272K (1000°C).

następuje równocześnie bardzo intensywna dyfuzja Fe i Ni do stopu lutowniczego i dalej do ceramiki.

Współczynnik dyfuzji żelaza do lutowia Ag72,5 Cu19,5 Ti3 In5 podczas wygrzewania w próżni w temp. 1093K wynosi:

$$D_{\text{Fe}} = 9,45 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

Natomiast współczynnik dyfuzji niklu z tego samego stopu do lutowia w tych samych warunkach wygrzewania wynosi:

$$D_{\text{Ni}} = 8,9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$$

Współczynniki dyfuzji żelaza i niklu w tych samych warunkach są zbliżone. Dyfuzja do warstwy przejściowej umożliwia powstanie związków Fe_2TiO_4 (tytanian żelaza) oraz FeNi (taenit).

Współczynniki dyfuzji Ti, Fe i Ni z warstwy przejściowej do ceramiki są zbliżone do siebie i wynoszą w temperaturze 1093K:

$$D_{\text{Ti}} = 9,96 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Ni}} = 7,93 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{\text{Fe}} = 7,03 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$$

3. BADANIA NAD PODWYŻSZENIEM PLASTYCZNOŚCI WARSTWY PRZEJŚCIOWEJ NA CERAMICE

3.1. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ ZŁĄCZY

Do badań wykorzystano ceramikę korundową o zawartości Al_2O_3 99.5% wytworzona w ITME w postaci beleczek o wymiarach 5x5x27.4 mm. Na powierzchni czołowe beleczek 5x5 mm przed spajaniem nakładano pasty metaliczne przygotowa-

Tabela 3. Wytrzymałość mechaniczna na zginanie.

Table 3. Property values of the M6X type compounds in the Ti-Cu-O system [2], and property of the Al_2O_3 , FeNi42, Cu.

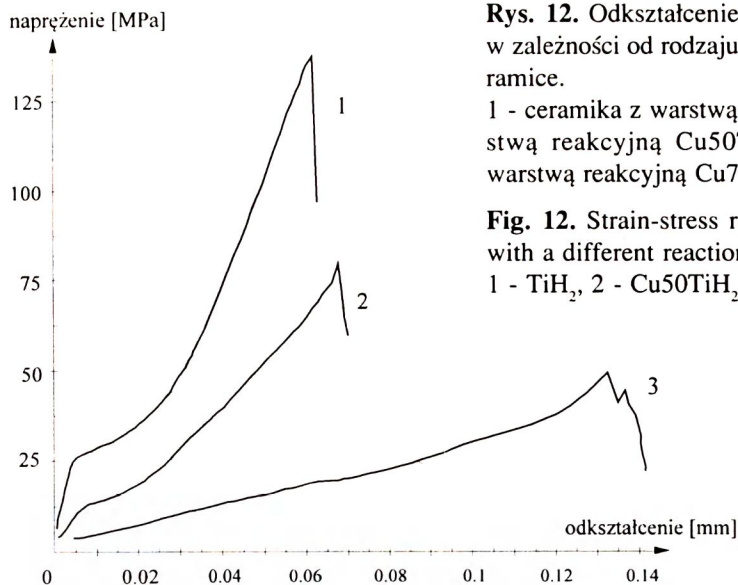
Nr	Rodzaj warstwy reakcyjnej	σ_{bc} , MPa	K_{Ic} , MPa m ^{1/2}
1.	TiH ₂	112.5	4.45
2.	TiH ₂ : Cu = 3 : 1	58.2	3.35
3.	TiH ₂ : Cu = 1 : 1	64.2	3.52

ne z proszku miedzi i wodorku tytanu w następujących proporcjach wagowych:

1. TiH₂

2. TiH₂ : Cu = 1:1

3. TiH₂ : Cu = 1:3



Rys. 12. Odształcenie złączy podczas zrywania w zależności od rodzaju warstwy reakcyjnej na ceramice.

1 - ceramika z warstwą TiH₂; 2 - ceramika z warstwą reakcyjną Cu50TiH₂50; 3 - ceramika z warstwą reakcyjną Cu75TiH₂25

Fig. 12. Strain-stress relationships for the joints with a different reaction layers:

1 - TiH₂, 2 - Cu50TiH₂50, 3 - Cu75TiH₂25.

Spajanie złączy wykonano lutem konwencjonalnym AgCu28 w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 10 ppm i punkcie rosy 203K (-70°C) w piecu taśmowym firmy BTU. Temperatura spajania wynosiła 1193K. Próbkę do badań wytrzymałości wykonano wg Rys. 2a.

Po lutowaniu beleczki poddano badaniom wytrzymałości na zginanie. 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 badań przedstawiono w Tabeli 3.

Współczynnik K_{Ic} wyliczono wg ASTM 399-90. W tabeli podano wartości średnie z pięciu pomiarów. Wytrzymałość na zginanie σ_{bc} oraz współczynnik intensywności naprężeń K_{Ic} zależą od rodzaju warstwy reakcyjnej nałożonej na ceramikę. Najwyższą wytrzymałość mają złącza spajane lutem AgCu28 z ceramiką z warstwą TiH₂ (~ 130 MPa). Wzrost ilości miedzi w warstwie reakcyjnej powoduje obniżenie wytrzymałości na zerwanie z równoczesną zmianą charakteru odkształcenia złącza. Jednocześnie obserwuje się znaczną powtarzalność wyników (rozrzut wartości ~ 5%). Odształcenie złączy podczas obciążania przedstawiono na Rys. 12.

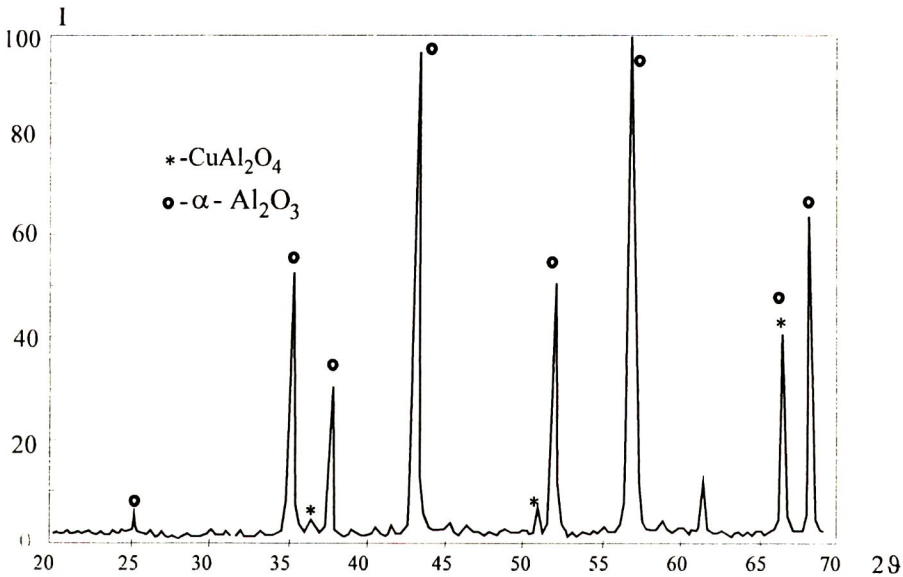
Zerwanie złącza spajanego z ceramiką z warstwą TiH₂ przebiega w sposób charakterystyczny dla materiałów kruchych. Wprowadzenie miedzi do warstwy reakcyjnej powoduje zmianę charakterystyki odkształcenia. Złącza podczas obciążania odkształcają się półplastycznie przy czym nachylenie krzywej maleje ze wzrostem zawartości miedzi w warstwie reakcyjnej. Nieznacznie maleje siła niszcząca złącza.

3.2. BADANIA RENTGENOWSKIE

Próbki do badań wykonano w następujący sposób: na płytki ceramiczne nałożono takie same warstwy reakcyjne jak na beleczki. Warstwy te wyżarzono w warunkach spajania złączy, tzn. w temperaturze 1193K (920°C) w atmosferze azotu. Badania identyfikacyjne wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Philips PW 1846 z promieniowaniem $\text{CuK}\alpha$. Na powierzchni warstwy metalicznej po wygrzewaniu mieszaniny $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$ zidentyfikowano szereg związków międzymetalicznych Cu_4Ti , Cu_3Ti , Cu_2Ti , CuTi , CuTi_2 , CuTi_3 , Cu_3Ti_2 , Cu_4Ti_3 , spinel glinowo-miedziowy CuAl_2O_4 ($\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), związki tlenowe z układu Cu-Ti-O- stechiometryczne Cu_2TiO_3 , ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$), $\text{Cu}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, ($\text{Cu}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2$), Cu_3TiO_4 ($\text{CuO} \cdot \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{TiO}_2$) oraz niestechiometryczne związki $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ Cu_3TiO_5 .

Po usunięciu metalicznej warstwy reakcyjnej na powierzchni ceramiki zidentyfikowano tylko spinel glinowo-miedziowy CuAl_2O_4 ($\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

Dyfraktogram powierzchni ceramiki po usunięciu metalicznej warstwy reakcyjnej przedstawiono na Rys. 13.



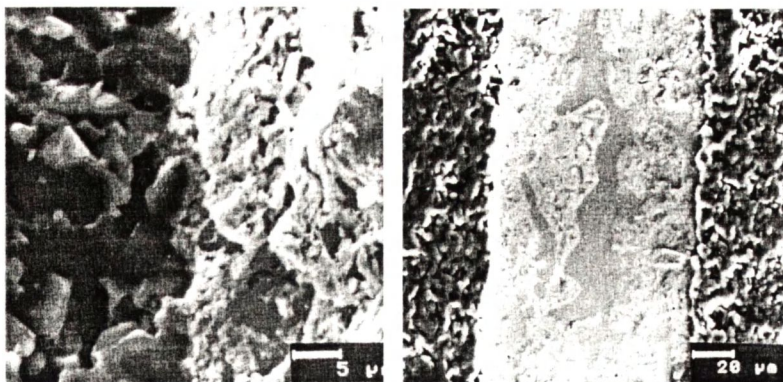
Rys. 13. Dyfraktogram powierzchni ceramiki po usunięciu warstwy reakcyjnej Cu-TiH_2 .

Fig.13. X-Ray diffraction picture of ceramic surface after removing of reaction layer of Cu-TiH_2 .

Badaniom rentgenowskim poddano również powierzchnie po zerwaniu złączy spajanych z ceramiką z warstwą reakcyjną wykonaną z wodoru tytanu. W tym przypadku zidentyfikowano związki międzymetaliczne.

Mikrostrukturę złącza z warstwą reakcyjną przedstawiono na Rys. 14.

Mikrostrukturę ceramiki po zerwaniu złącza przedstawiono na Rys. 15.



Rys. 14. Mikrostruktura złącza ceramika-warstwa reakcyjna Cu-TiH₂ (przełom i zgład metalograficzny) OPTON, SEM, 2000x, 500x.

Fig. 14. Microstructure of reaction layer Cu-TiH₂ adjacent to ceramics substrate, OPTON, SEM, 2000X, 500X



Rys. 15. Mikrostruktura ceramiki po zerwaniu złącza. OPTON, SEM, 1000x:

a) spjanego przez warstwę reakcyjną 50% wag. Cu-50% wag. TiH₂ lutem AgCu28 z miedzią w atmosferze azotu,

b) spjanego lutem CB-1 ze stopem FeNi42 w próżni.

Fig. 15. Microstructure of alumina ceramics after failure of the joint a ceramics-copper bonding in nitrogen atmosphere (15a); OPTON, SEM, 1000X a ceramics-FeNi42 alloy bonded in vacuum the CB-1 braze (15b).

Na Rys. 15a widoczna jest znaczna porowatość korundu. Zerwanie następuje również poprzez granice ziarna. Na granicach ziarnowych obserwuje się nieznaczne ilości fazy metalicznej. Nie stwierdza się rozpuszczania ziaren korundu, które występuje podczas spajania ceramiki lutem aktywnym CB-1 ze stopem FeNi42 (Rys. 15b).

Podczas spajania ceramiki z warstwami reakcyjnymi z TiH₂ i Cu zidentyfikowano spinel glinowo-miedziany oraz związek międzymetaliczny typu M₆X tj. Cu₂Ti₄O₄.

Właściwości związków M₆X badali Girish P. Kelkar i Altaf H. Carim [4] oraz

K.S. Bang i S. Liu [5]. Właściwości typowych materiałów złączowych oraz związków międzymetalicznych M_6X przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 4. Właściwości związków typu M_6X z układu Ti-Cu-O [2] i właściwości Al_2O_3 , FeNi42 oraz Cu.

Table 4. Property values of the M_6X type compounds in the Ti-Cu-O system [2], and property of the Al_2O_3 , FeNi42, Cu.

Nr	Właściwość	Ti ₄ Cu ₂ O	Ti ₃ Cu ₃ O	Al ₂ O ₃	FeNi42	Cu
1	Współczynnik rozszerzalności cieplnej. ($10^{-6}K^{-1}$)	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	Liczba Poissona	0.284	0.306	0.25	0.24	0.37

4. WNIOSKI

1. Procesy dyfuzyjne zachodzące podczas spajania lutami aktywnymi prowadzą do wytworzenia w warstwie wierzchniej ceramiki, kruchej warstwy przejściowej niepodatnej na odkształcenia pod wpływem obciążeń mechanicznych.
2. Skład fazowy warstw przejściowych zależy od zawartości tlenu w atmosferze spajania. W warstwach przejściowych wytworzonych w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 10 ppm powstają tlenki tytanu TiO_2 . Utlenienie tytanu powoduje obniżenie jego aktywności, co prowadzi do ograniczenia syntezy kruchych związków w warstwie przejściowej.
3. Obserwowany wzrost wytrzymałości mechanicznej złączy spajanych w atmosferze azotu może być spowodowany zmianą składu fazowego warstwy przejściowej.
4. Wytworzenie na ceramice podczas spajania warstwy przejściowej o wysokiej plastyczności może ograniczyć przypadkowe uszkodzenia złączy pod wpływem obciążeń mechanicznych.
5. Dyfuzja żelaza ze stopu FeNi42 do warstwy lutu powoduje duże zmiany w jego mikrostrukturze. Zmiany te mogą powodować nieszczelność złączy ceramika-metal.

Pracę wykonano w ramach grantu 7 S 201 006 05 (1995) finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Olesińska W., Bień A., Krajewski A.: Opracowanie technologii bezpośredniego spajania ceramiki korundowej z metalami z zastosowaniem spoiw typu AgCuTi. Sprawozdanie z grantu 7 S 201 006 05 (1995)
- [2] Girish P., Kelkar, Carim H.. J. Am. Ceram. Soc. 76, 1993, 7, 1818-1820
- [3] Bień A., Buda M., Olesińska W.: Solid State Phenomena. 41, 1995, 277-284
- [4] Peytour C., Barbier F., Revcolevschi A.: J. Mater. Res. 5, 1990, 1, 127-135
- [5] Bang K.S., Liu S.. Welding Research Supplement, March 1994, 54-60

EFFECT OF DIFFUSION PROCESSES OCCURRING DURING ACTIVE BRAZING OF ALUMINA CERAMICS-FeNi42 ALLOY JOINTS IN NITROGEN ATMOSPHERE UPON THE PROPERTIES OF THE JOINTS

Summary

The iron that diffuses from the FeNi42 alloy through the braze layer to the ceramic appeared to change markedly the phase compositions of the brazed materials, especially the composition of the braze and of the FeNi42 alloy. These changes may adversely affect the mechanical strength and vacuum tightness of the joints.

The aim of the present study was to hinder the iron diffusion. To do this the FeNi42 samples were coated with buffer layers of copper, nickel and copper+nickel. Titanium hydride covered ceramic was joined with the FeNi42 samples using the AgCu28 braze in a nitrogen atmosphere (with the oxygen content below 10 ppm) at temperatures of 1123K and 1173K.

The element concentration profiles were examined on metallographic specimens using an electron probe (SEI). Based on the profiles obtained, we estimated the diffusion coefficients of iron and titanium. The bending strength and the stress intensity factors K_{IC} were determined by the three-point method using a Zwick 1450 strength machine. The vacuum tightness of the joints was examined by the helium test (the limiting leak was $1.33 \cdot 10^{-9}$ Pam³ s⁻¹).

It has been found that the buffer coatings decrease the intensity of iron diffusion from the FeNi42 alloy to the braze layer and that their effectiveness depends on the material of which they are made: the least diffusion intensity was obtained with the copper coatings, slightly greater with the copper+nickel coatings and the greatest with the nickel coatings. For example, after brazing at 1123K, the iron diffusion coefficient from the FeNi42 alloy to the AgCu28 braze estimated at $D_{Fe} = 9.45 \cdot 10^{-13}$ m²/s in unprotected samples was several orders of magnitude lower when the alloy samples were coated with copper or nickel. As expected, the joints produced at the reduced diffusion intensity of iron from the FeNi42 alloy to the braze layer had improved mechanical strength and the number of vacuum tight joints increased by about 20%.