

Wyniki badania warstw MoMnFeSi spiekanych na ceramice alundowej

WROWADZENIE

W złączach ceramika-metal stosuje się warstwy metaliczne spiekane na ceramice. Podstawowym składnikiem najbardziej rozpowszechnionych warstw jest molibden z 20% Mn lub wolfram z dodatkiem Mn i szkliwa litowego. Opracowana w Zakładzie Złącz ONPMP pasta metaliczna MoMnFeSi [1] była przeznaczona pierwotnie do produkcji obudów do układów scalonych. W związku z tym, że obecnie zakres stosowania tej pasty znacznie się rozszerzył postanowiono bardziej szczegółowo zbadać zjawiska zachodzące na pograniczu warstwy metalicznej i ceramiki.

Celem przeprowadzonych prób było ustalenie zachowania się warstwy MoMnFeSi w różnych warunkach technologicznych oraz przebadanie zjawisk dyfuzyjnych zachodzących w procesie spiekania warstw metalicznych. W próbach tych celowo stosowano szeroki zakres temperatur spiekania i długie czasy - umożliwiło to dokładniejszą analizę zjawisk zachodzących na granicy warstwa metaliczna-ceramika. W wyniku tej analizy wyrobiono sobie pogląd co do możliwości zmiany warunków technologicznych przy spiekaniu warstw MoMnFeSi.

W literaturze, poświęconej mechanizmowi połączeń pomiędzy ceramiką a spiekaną warstwą metaliczną, najbardziej rozpowszechnione są hipotezy "reakcji chemicznych" [2] i "migracji fazy szklistej" [3]. Choć żadna z tych hipotez nie została w pełni potwierdzona, to obecnie, po licznych i gruntownych badaniach [4,5,6,7], przyjmuje się, że w procesie formowania się złącza współistnieją równocześnie reakcje chemiczne oraz migracja fazy szklistej. W wyniku reakcji chemicznych zachodzących podczas spiekania warstwy metalicznej mangan metaliczny utlenia się na tlenek manganu $Mn + H_2O \rightarrow MnO + H_2$. Powstały tlenek wchodzi z kolei w reakcję z Al_2O_3 tworząc spinel manganowo-glinowy $MnOAl_2O_3$ lub z SiO_2 /w przypadku fazy szklistej/ - spinel manganowo-krzemowy $MnOSiO_2$.

W pracy [8], poświęconej łączeniu ceramiki berylowej ze spiekaną warstwą molibdenową całkowicie potwierdzono słuszność hipotez o mechanizmach występujących przy złączach z ceramiką alundową, przy czym dodatkowo zaobserwowano występowanie mikropęknięć w warstwie przejściowej. Pęknięcia te są według autora pracy [8] źródłem transportu składników warstwy spiekanej do ceramiki. Za przyczynę powstania mikropęknięć uważa się naprężenia termiczne wynikające ze znacznych różnic rozszerzalności cieplnej warstwy metalicznej i ceramiki; naprężenia te autor [8] opisuje wzorem:

$$S_x = \frac{\epsilon_x E}{1 - \mu} + \frac{\mu S_z}{1 - \mu} ,$$

gdzie:

S_x - naprężenia występujące w warstwie pośredniej /kG/cm²/,

S_z - naprężenia prostopadłe do warstwy pośredniej /kG/cm²/,

ϵ_x - odkształcenie w warstwie pośredniej,

μ - współczynnik Poissona dla BeO równy 0,25,

E - moduł sprężystości podłużnej dla BeO równy $37 \cdot 10^5$ kG/cm²

Przy studzeniu próbki np z temperatury 1475°C otrzymuje się naprężenie w warstwie pośredniej równe 1897,7 kG/cm², a przy studzeniu z temperatury 1650°C wielkość naprężeń wynosi 3845 kG/cm². Wielkość tych naprężeń jest wystarczająca do wywołania uszkodzeń w ceramice typu BeO.

Wszystkie wymienione prace dotyczą mechanizmu powstawania połączeń pomiędzy warstwą metaliczną a podłożem ceramicznym, nie znaleziono natomiast wyników badań poświęconych samej dyfuzji składników z tej warstwy do podłoża. Nawet w pracy [7], w której celowo stosowano długie czasy przy spiekaniu warstwy, nie przebadano procesu dyfuzji np Mn do podłoża ceramicznego.

Wydaje się, że po dokładnym prześledzeniu głębokości dyfuzji poszczególnych składników warstw spiekanych do ceramiki w funkcji czasu i temperatury spiekania i w określonych warunkach termodynamicznych, można będzie wyciągnąć znacznie pewniejsze wnioski o własnościach połączenia a nawet o mechanizmie połączenia.

W niniejszej pracy badano głębokość dyfuzji Mn, Mo i Fe do ceramiki alundowej w funkcji czasu i temperatury spiekania warstw metalicznych oraz wykazano, że złącze pomiędzy warstwą MoMnFeSi a ceramiką alundową ma charakter połączenia dyfuzyjnego.

OPIS PRÓBEK I METODY POMIAROWE

Do badań stosowano krążki ceramiczne o średnicy 10 mm i szerokości 3 mm wykonane z ceramiki alundowej oznaczonej symbolem Al-19 zawierającej $Al_2O_3 = 97,2\%$, $SiO_2 = 1,6\%$, $Fe_2O_3 = 0,8\%$, suma $TiO_2 + BeO + MgO + NaO = 0,4\%$. Pasty do metalizowania przygotowano z proszków metalicznych o następującym składzie chemicznym: Mo = 80%, Mn = 14% i FeSi = 6%. Wielkość ziarna we frakcji podstawowej proszku wynosiła 3,6 μm , a największe ziarna o wielkości 11,7 μm stanowiły 0,1%.

Celem uzyskania jednakowej grubości warstwy pastę nakładano na kształtki ceramiczne metodą sitodruku przez siatkę o gęstości 270 Mesh. Operację spiekania przeprowadzano w piecu rurowym firmy Carbolite z programowanym grzaniem i studzeniem z dokładnością do $\pm 1^\circ C$.

W czasie spiekania stosowano atmosferę wilgotnego wodoru o punkcie rosy $+15^\circ C$. Podgrzewanie próbki, czas wygrzewania oraz studzenie pieca było jednakowe dla wszystkich próbek.

Pomiary grubości warstw oraz obserwacje i zdjęcie mikrostruktury wykonano na mikroskopie typu Neophot 2. Szlify wykonano w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny warstwy metalicznej.

Warstwa
MoMnFeSi

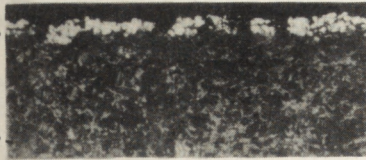
Ceramika



Struktura próbki nr 1 spiekanej
w temp. 1180°C przez 30 min.
Nie trawiono. Pow. 200x

Warstwa
MoMnFeSi

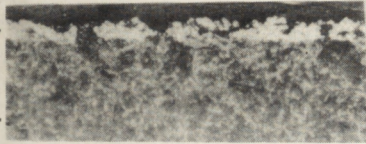
Ceramika



Struktura próbki nr 2 spiekanej
w temp. 1230°C przez 30 min.
Nie trawiono. Pow. 200x

Warstwa
MoMnFeSi

Ceramika



Struktura próbki nr 3 spiekanej
w temp. 1280°C przez 30 min.
Nie trawiono. Pow. 200x

Warstwa
MoMnFeSi

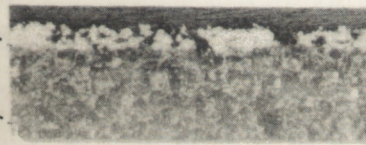
Ceramika



Struktura próbki nr 4 spiekanej
w temp. 1330°C przez 30 min.
Nie trawiono. Pow. 200x

Warstwa
MoMnFeSi

Ceramika



Struktura próbki nr 5 spiekanej
w temp. 1380°C przez 30 min.
Nie trawiono. Pow. 200x

Warstwa
MoMnFeSi

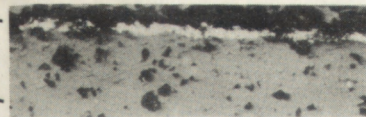
Ceramika



Struktura próbki nr 7 spiekanej
w temp. 1330°C przez 60 min.
Nie trawiono. Pow. 200x

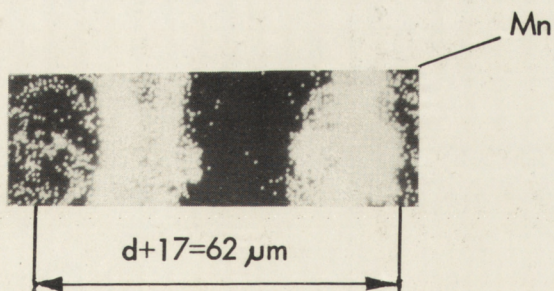
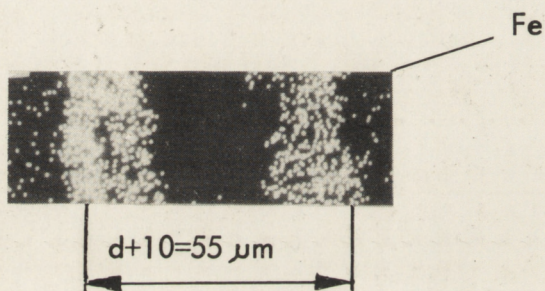
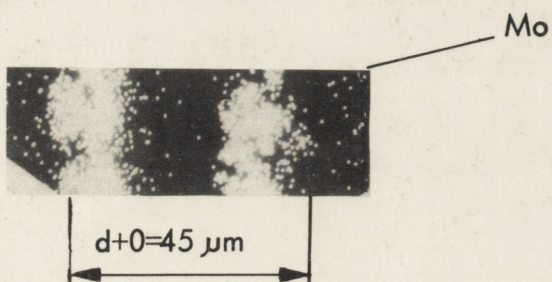
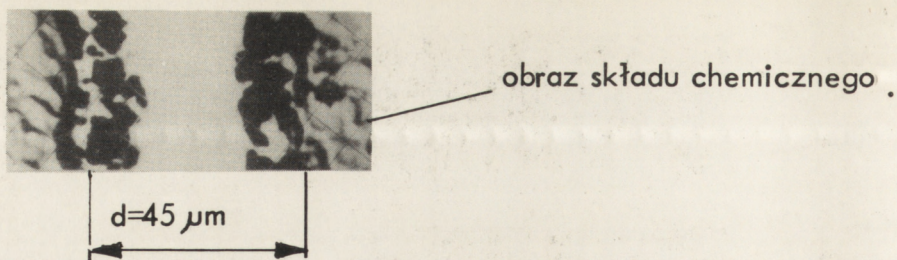
Warstwa
MoMnFeSi

Ceramika



Struktura próbki nr 9 spiekanej
w temp. 1330°C przez 120 min.
Nie trawiono. Pow. 200x

Rys. 1. Mikrostruktury wybranych próbek



Rys. 7. Zdjęcia próbki 2 wykonane za pomocą sondy elektronowej na których widoczna jest dyfuzja Mn i Fe w głąb ceramiki alundowej.

Pomiary rozkładów liniowych Mo, Mn, Fe, Si i Al wykonano za pomocą sondy elektronowej typu JXA3A. Ocenę przyczepności warstwy MoMnFeSi do ceramiki sprawdzono porównawczo na aparacie typu Dynstat [1]. Warunki spiekania warstw MoMnFeSi oraz ich ocenę podano w tabeli 1.

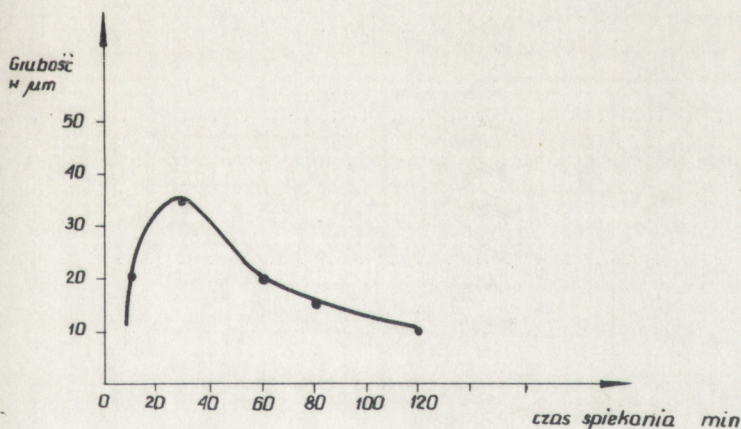
Warunki przeprowadzania prób i ocena warstw MoMnFeSi spiekanych na ceramice alundowej

Tabela 1

Nr partii próbek	Warunki spiekania		Przyczepność
	czas w min.	temp. w °C	
1	30	1180	zła
2	30	1230	prawie dobra
3	30	1280	dobra
4	30	1330	bardzo dobra
5	30	1380	dobra
6	10	1330	zła
7	60	1330	bardzo dobra
8	90	1330	bardzo dobra
9	120	1330	bardzo dobra

WYNIKI BADAŃ I POMIARÓW

Mikrofotografie struktur uzyskane za pomocą mikroskopu metalograficznego dla najbardziej typowych próbek zestawiono na rys. 1.

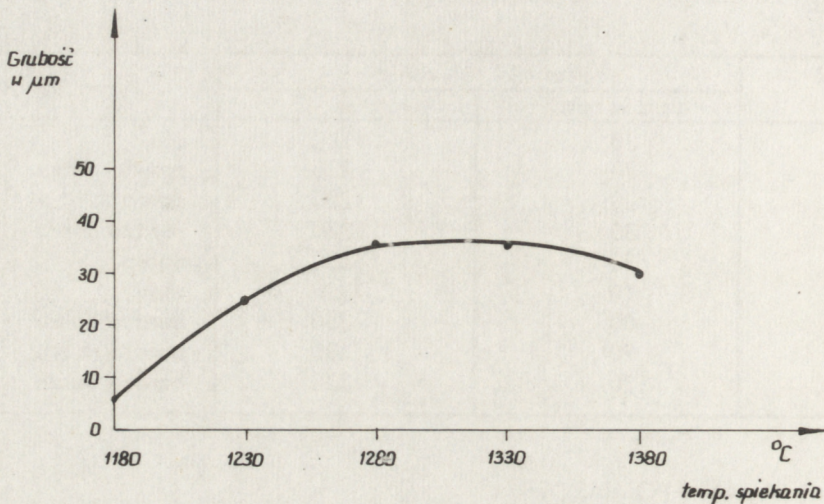


Rys. 2. Zależność grubości warstwy MoMnFeSi od czasu spiekania

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono zależność grubości warstwy metalicznej od czasu i temperatury spiekania.

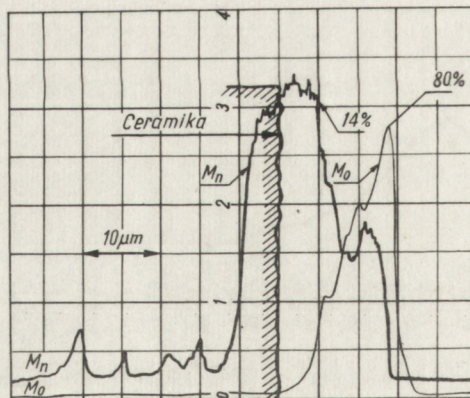
Mniejsza grubość uzyskana na próbkach spiekanych w temperaturze 1180°C i w czasie

30 min /rys. 3/ może być spowodowana wykruszeniem się warstwy metalicznej wskutek niedostatecznego jej spiekania. Zaobserwowane różnice w grubości warstwy w funkcji czasu i temperatury spiekania /rys. 2 i 3/ są spowodowane różnym stopniem spieczenia oraz dyfuzją składników warstwy metalicznej do podłoża ceramicznego. Próbki, z których wykonano zdjęcia mikrostruktur, zostały przygotowane jednocześnie do badań rozkładów liniowych Mn, Mo, Fe, Si i Al za pomocą sondy elektronowej.



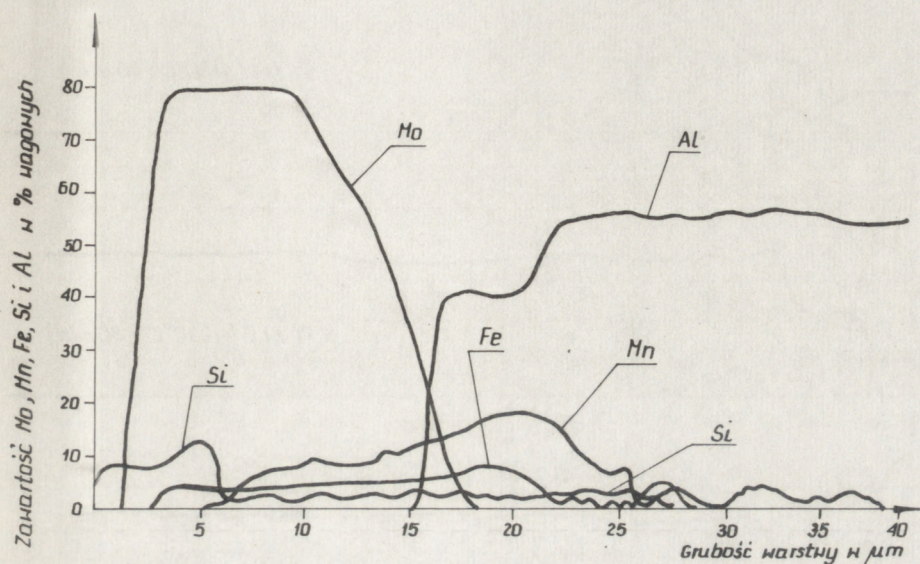
Rys. 3. Zależność grubości warstwy MoMnFeSi od temperatury spiekania

Typowy wykres rozkładów liniowych Mn i Mo wskazujący na istnienie rozwarstwienia w warstwie metalicznej oraz wykazujący wyraźną dyfuzję Mn w głąb ceramiki podany jest na rysunku 4.



Rys. 4. Typowy rozkład liniowy Mn i Mo w warstwie spieczonej na ceramice alundowej

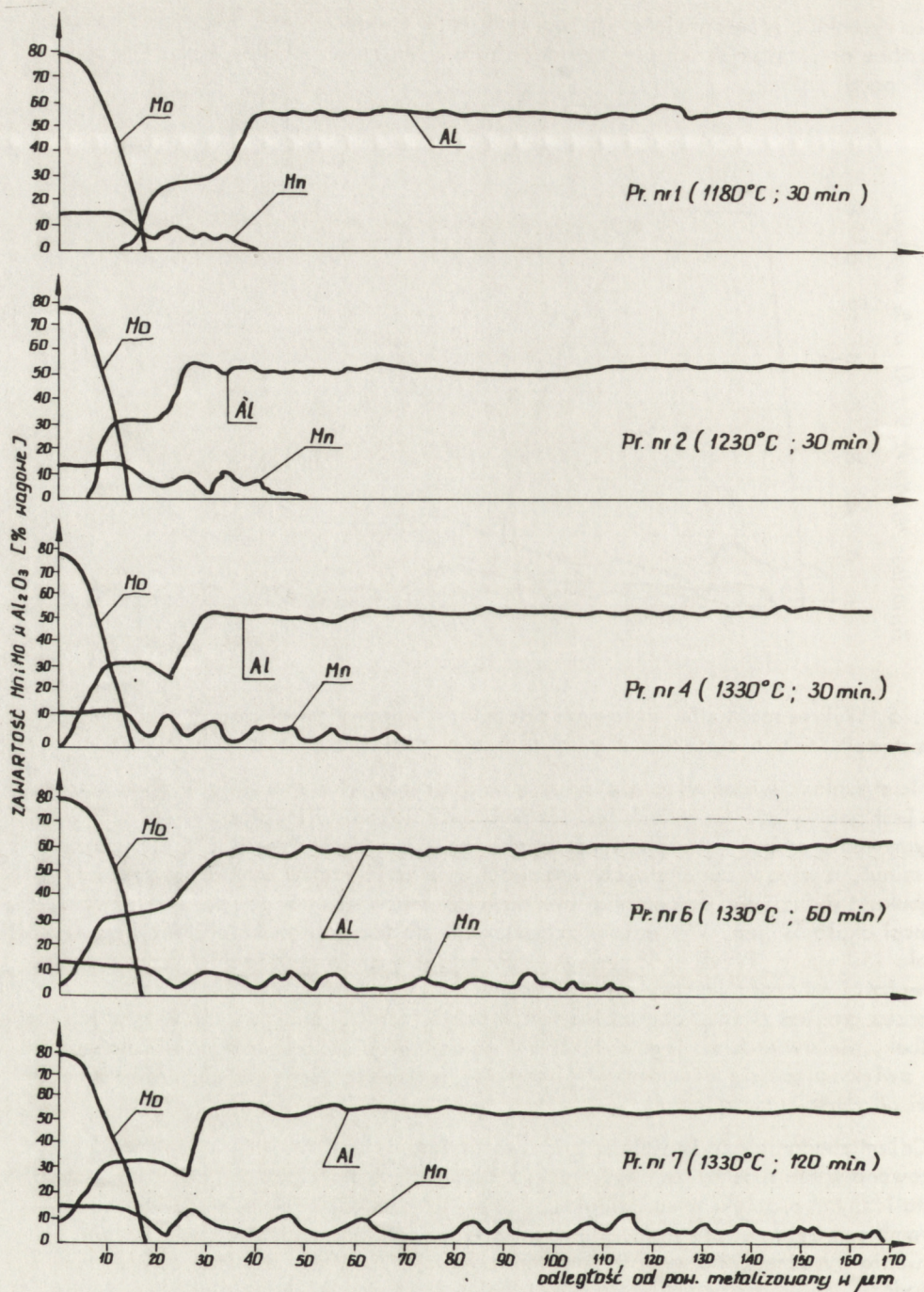
Na rysunku 5 przedstawiono wykresy rozkładów liniowych Mo, Mn, Fe, Si i Al w próbce nr 2, a na rysunku 6 - rozkłady liniowe Mn, Mo i Al dla najbardziej typowych partii próbek.



Rys. 5. Wykres rozkładów liniowych składników warstwy metalicznej na ceramice alundowej

Na rysunku 6 widać wyraźnie dyfuzję Mn do ceramiki alundowej. Głębokość dyfuzji Mn jest tym wyższa im wyższa jest temperatura spiekania i im dłuższy jest czas wytrzymywania próbek w temperaturze spiekania. W temperaturze 1330°C i w czasie 30 minut, a więc w optymalnych warunkach spiekania warstw MoMnFeSi /tab. 1/ głębokość dyfuzji Mn do ceramiki alundowej określona za pomocą sondy elektronicznej wynosi około 50 μm. W czasie czterokrotnie dłuższym głębokość dyfuzji Mn wynosi około 150 μm. Przebieg krzywej, obrazującej zmienne stężenia Mn w funkcji odległości od czoła warstwy metalicznej, świadczy wyraźnie o istnieniu dyfuzji poprzez granice ziarn. Rozkład Mo jest w przybliżeniu jednakowy dla wszystkich serii próbek, nie stwierdzono jego dyfuzji w głąb ceramiki. Zaobserwowano nieznaczne, ale zwiększające się z temperaturą i czasem, przemieszczanie się aluminium z ceramiki do warstwy metalicznej.

Celem zbadania czy istnieje różnica we froncie dyfuzji Mo, Mn i Fe, próbki przygotowano w ten sposób, że dwie próbki z ceramiki zostały złożone ze sobą warstwami metalicznymi - dzięki temu odległość d /rys. 7/ pomiędzy dwoma metalizowanymi ceramikami była zawsze stała. Takie ustawienie próbki umożliwiło stwierdzenie istnienia wyraźnego i przesuniętego frontu dyfuzji Mn i Fe w stosunku do Mo, co świadczy, że w warstwach przypowierzchniowych ceramiki dyfuzja odbywa się nie tylko poprzez granice ziarn. Przykładowo: dla próbki nr 2 uzyskano przesunięcie frontu dyfuzji Fe w stosunku do Mo o 10 μm, a dla Mn w stosunku do Mo o 17 μm. Front Mo pokrywa się w przybliżeniu z krawędzią ceramiki.



Rys. 6. Wykres stężeń Mn i Mo w ceramice alundowej w różnych warunkach spiekania warstwy MoMnFeSi

POMIARY GŁĘBOKOŚCI DYFUZJI SKŁADNIKÓW SPIEKANEJ WARSTWY DO CERAMIKI - METODĄ UTLENIANIA PRÓBEK

Dla potwierdzenia, stwierdzonego za pomocą sondy elektronowej, faktu dyfuzyjnego wnikania Mn i Fe ze spiekanej warstwy metalicznej do ceramiki alundowej, opracowano prostą metodę oceny jakościowej. Polega ona na tym, że nałożoną i spieczoną warstwę metaliczną trawi się chemicznie $/\text{HCl} + \text{HNO}_3$ w stosunku 3:1/. Trawienie warstwy prowadzi się do całkowitego zaniku zabarwienia na ceramice. Następnie, po wypłukaniu i osuszeniu w suszarce, próbkę utlenia się w piecu w temperaturze 800°C przez około 60 minut w atmosferze powietrza. Po utlenieniu na próbce, w miejscu gdzie pierwotnie znajdowała się spieczona warstwa metaliczna, pojawia się nalot o zabarwieniu czarno-brązowym, który świadczy o powstaniu w tym miejscu tlenku manganu i tlenku żelaza.

Dla pomiaru głębokości dyfuzji szlifowano próbkę na różne głębokości zdejmując za każdym razem po około $5\ \mu\text{m}$. Po utlenieniu obserwowano czy powstaje nalot czarno-brązowy. W próbkach stwierdzono zmniejszanie się intensywności zabarwienia wraz z głębokością zeszlifowania. Podobne pomiary wykonano przecinając próbki w przekroju prostopadłym do strawionej warstwy metalicznej. Na tak przygotowanym przekroju, po wypolerowaniu i po utlenieniu próbki, dokonywano pomiarów mikroskopowych głębokości zabarwienia. Wyniki pomiarów zestawiono w tabeli 2. Uzyskane wyniki świadczą o znacznie głębszej dyfuzji niż to uzyskano przy pomiarach za pomocą sondy elektronowej. Metoda pomiaru głębokości dyfuzji przez utlenienie próbek może być w przyszłości wykorzystana do pomiarów ilościowych z tym, że stopień zabarwienia w analizie warstwowej lub na przekroju poprzecznym będzie mierzony metodami optycznymi np. przez pomiar pochłaniałości lub emisyjności. Po znalezieniu stężenia Mn w funkcji pochłaniałości będzie można dokonać pomiarów dyfuzji powierzchniowej i dyfuzji objętościowej, podobnie jak przy badaniach izotopowych.

Głębokość zabarwienia próbek po ich utlenieniu

Tabela 2

Nr partii próbek	Średnia głębokość mierzona po zeszlifowaniu warstw przy której stwierdzono jeszcze zabarwienie ceramiki /w μm /	Średnia głębokość mierzona na przekroju prostopadłym do warstwy metalicznej /w μm /
1	60	60
3	60	70
4	80	75
5	90	100
8	140	130
9	190	190

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów i badań można stwierdzić, że połączenie ceramika-metal, uzyskiwane przez spiekanie warstw MoMnFeSi na powierzchni ceramiki, ma wyraźny charakter połączenia dyfuzyjnego, przy czym pierwiastkami dyfundującymi najgłębiej są Mn i Fe. Składniki warstwy metalicznej dyfundują do podłoża ceramicznego przede wszystkim poprzez granice ziarn /rys. 6/. W warstwach przypowierzchniowych stwierdzono również /rys. 7/ możliwość istnienia innego mechanizmu dyfuzji - nie tylko po granicach ziarn. Dodatkowych badań wymaga ocena mechanizmu dyfuzji, czy jest to dyfuzja reaktywna czy też objętościowa.

W spieczonej warstwie metalicznej stwierdza się wyraźne przesunięcie ilościowe składników tej warstwy /rys. 4 i 5/, przy czym najbliższej ceramiki przemieszczają się te pierwiastki, które najaktywniej do niej dyfundują.

Badanie rozkładów liniowych metodą sondy elektronowej jest niewystarczająco dokładne w przypadku złącz ceramika-metal, gdyż stosunkowo mała czułość sondy uniemożliwia dokładne zbadanie głębokości dyfuzji a dominujący tu charakter dyfuzji poprzez granice ziarn sprawia, że rozkłady liniowe różnią się między sobą w zależności od miejsca badania.

Metoda zabarwiania próbek przez utlenianie jest metodą niedokładną i może być wykorzystywana jedynie do oceny jakościowej głębokości dyfuzji. Dopiero po opracowaniu ilościowego określania stężeń może ona okazać się pożyteczną przy pomiarach współczynników dyfuzji poszczególnych składników warstw metalicznych do podłoża ceramicznego.

Pragnę serdecznie podziękować mgr inż. W. Olesińskiej za pomoc w przeprowadzeniu części doświadczalnej tej pracy oraz mgr H. Kozłowskiej za wykonanie badań przy użyciu sondy elektronowej.

LITERATURA

1. Włosiński W., Olesińska W., Maliszewski B.: *Materiały Elektroniczne* 4, 1973.
2. Pincus A. G.: *J. Am. Soc.* 36, 152, 1953.
3. Cole S. S. Jr: Sommer G.: *J. Am. Ceram. Soc.* 44, 1961.
4. Denton E. P., Rawson H.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 59, 2, 1960.
5. Floyd James R.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 42, 2, 1963.
6. Cole S. S. Jr, Styhr K. H.: *Ceramic Industry* 10, 1960.
7. Helesson C.: *Investigation of the bonding mechanism between metals and ceramics. Trans. Chalmers, Univ. Technol., Gothenburg, Sweden* 1966.
8. Clark D. E., Hench L. L., Bates S. R.: *Ceramic Bull.* 53, 6, 1974.
9. Fulrath R. M., Pask J. A.: *Ceramic microstructures*, John Wiley and Sons, Inc, New York 1968.
10. Arthur M. E., Fussell L. E.: *Ceramic Bull.*, 50, 12, 1971.
11. Włosiński W.: *Przegląd Spawalnictwa /XXVI/* 10, 1974.