

Н. Ю. Таранец *

ВРЕМЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРАЕВЫХ УГЛОВ И КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ С РАСПЛАВАМИ МЕДЬ—СЕРЕБРО—ТИТАН

Исследованы смачиваемость и контактное взаимодействие нитридоалюминиевой керамики с промышленными припойными расплавами СВ4 и СВ5. Краевые углы измеряли методом покоящейся капли при изотермической выдержке при температурах 810, 900 и 950 °С в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Расплавы хорошо смачивают керамику (краевые углы меньше 50°). Расплав с большим содержанием титана демонстрирует лучшую смачиваемость. Исследования микроструктуры межфазной зоны свидетельствуют об образовании нестехиометрического нитрида титана TiN_{1-x} ($x = 0,1-0,6$) на границе раздела керамика—металл.

Введение

Благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств керамика на основе нитрида алюминия занимает особое место в ряду керамических материалов, используемых в различных отраслях промышленности. Из основных преимуществ данного материала следует выделить его высокую теплопроводность и устойчивость к действию агрессивных химических сред. В настоящее время нитрид алюминия, как материал с высокой теплопроводностью, продолжает вытеснять керамику на основе оксида бериллия в электронике. Нитридоалюминиевые материалы также используются при производстве высокочастотных акустических приборов, высокотемпературных окон и т. д. [1]. Одним из наиболее важных факторов, способствующих внедрению AlN керамики, является разработка новых технологий ее пайки с различными материалами. Временные изменения краевых углов и величина конечного краевого угла, тип межфазных продуктов реакции — важнейшие параметры, определяющие качество паяного соединения. Нитридоалюминиевая керамика плохо смачивается расплавами металлов [2], что создает трудности при ее пайке. В качестве припоев должны быть использованы химически активные сплавы, содержащие адгезионно-активный металл (Ti, Zr и т. д.). Сплавы медь—серебро—титан являются наиболее приемлемыми припойными сплавами для пайки соединений керамика—керамика или керамика—металл.

Смачиваемость и контактное взаимодействие AlN керамики с расплавами Cu—Ag—Ti исследовали в ряде работ. Так, М. G. Nicholas с соавторами наблюдали, что Cu—Ag расплав, содержащий 2% (мас.) титана, образует на нитриде алюминия краевой угол 45° при 810 °С, который уменьшается до 15° с ростом температуры до 950 °С [3]. В работе [4] сообщается о хорошей смачиваемости нитрида алюминия Cu—Ag

* Н. Ю. Таранец — кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины.

расплавами, содержащими 1,5 и 4,5% (мас.) титана при 900 °С. На межфазной границе наблюдали тонкую прослойку новообразованной фазы TiN, толщина которой увеличивалась с ростом концентрации титана в расплаве. В работе [5] исследовали толщину слоя продуктов химической реакции при пайке нитрида алюминия сплавами Ag—Cu—Ti в зависимости от содержания в сплавах добавок Co и Nb. Отмечено, что введение Nb позволяет уменьшить толщину реакционной зоны и, тем самым, повысить прочность паяного соединения.

Цель настоящей работы — сопоставление временных и температурных изменений краевых углов в системе AlN керамика—промышленный припой системы Cu—Ag—Ti (CB4 и CB5) и микроструктуры межфазной зоны взаимодействия в указанной системе в зависимости от концентрации титана в расплаве.

Методика эксперимента

Смачиваемость исследовали методом покоящейся капли в высоковакуумной печи сопротивления. Основной элемент печи — горизонтальная муллитовая трубка, нагреваемая извне с помощью нихромовой обмотки. Вакуум обеспечивался форвакуумным и диффузионным насосами. Оптическая система установки позволяла получать изображения капли *in situ* на фотопленке с увеличением в 1,5 раза. В дальнейшем, для измерения краевых углов смачивания изображения с пленки печатали на фотобумаге с общим увеличением в 10 раз.

Краевые углы регистрировали при изотермической выдержке каждого образца при температурах 810, 900 и 950 °С в вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ Па. Одновременно с краевыми углами измеряли диаметр основания капель. Краевой угол рассматривался как конечный, если его величина не изменялась более чем на $1-2^\circ$ в течение 20-минутной изотермической выдержки и при этом не изменялся диаметр капли.

После эксперимента некоторые образцы разрезали вдоль плоскости, перпендикулярной плоскости растекания, и подготавливали для исследований методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Исследования проводили с помощью микроскопа JEOL JXA-880R. Присутствие фаз, отличных от AlN, на поверхности AlN керамики исследовали также методом рентгеноструктурного анализа.

Для исследований использовали беспористую AlN керамику, полученную жидкофазным спеканием, производства компании “Saint Gobain Ceramic Company”. Керамика содержала 3—5% (мас.) фазы YAM (алюмината иттрия $YAlO_3$) в качестве активатора спекания. Керамические подложки перед экспериментом шлифовали и полировали до шероховатости $R_a \sim 0,02-0,03$ мкм, а также подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне и спирте.

Были выбраны два состава промышленных припойных Cu—Ag—Ti сплавов производства “BrazeTec GmbH Company” (% (мас.)): 70,5Ag—26,5Cu—3Ti (CB4) и 64Ag—34,2Cu—1,8Ti (CB5). Температурные интервалы их плавления составляли соответственно 780—805 и 780—

810 °С. Припой изготовлены в виде проволоки диаметром 3 мм. Масса капле для экспериментов составляла ~0,2 г.

Результаты и их обсуждение

Рентгенограмма поверхности AlN керамики выявила ожидаемое присутствие фаз AlN и YAM (рис. 1). Исследование методом SEM показало, что фаза YAM равномерно распределена по поверхности керамики (рис. 2).

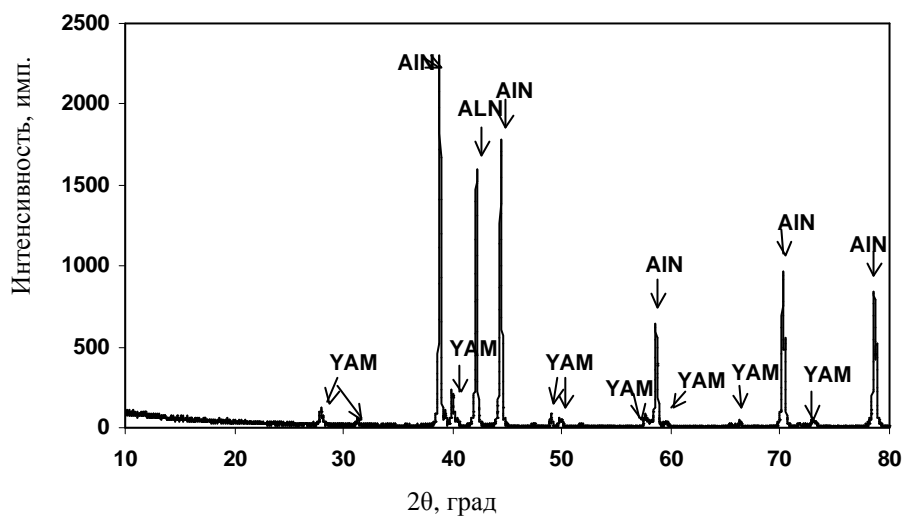


Рис. 1. Рентгенограмма поверхности AlN керамики

Fig. 1. XRD-pattern from the surface of the AlN ceramic

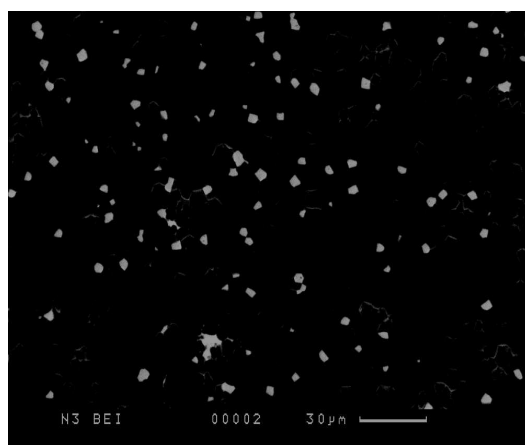


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности AlN керамики

Fig. 2. BEI image of the AlN surface

Временные и температурные зависимости краевых углов расплавов СВ4 и СВ5 в контакте с AlN керамикой представлены на рис. 3. Следует отметить, что во всех экспериментах наблюдали контактное плавление сплавов и их начальное растекание по поверхности керамики в температурном интервале плавления 780—810 °С. Как видно на рис. 3, изучаемые сплавы хорошо смачивают керамику уже при 810 °С. Краевые углы уменьшаются с ростом температуры. Сплав СВ4 с более высоким содержанием Ti смачивает AlN лучше, чем сплав СВ5 при всех исследованных температурах. Для обоих сплавов наблюдается выраженная временная зависимость краевого угла при температуре 810 °С, при 900 °С она отсутствует и при температуре 950 °С краевой угол незначительно уменьшается со временем. Время растекания расплава СВ4 при 810 °С на ~10 мин превышает время растекания расплава СВ5.

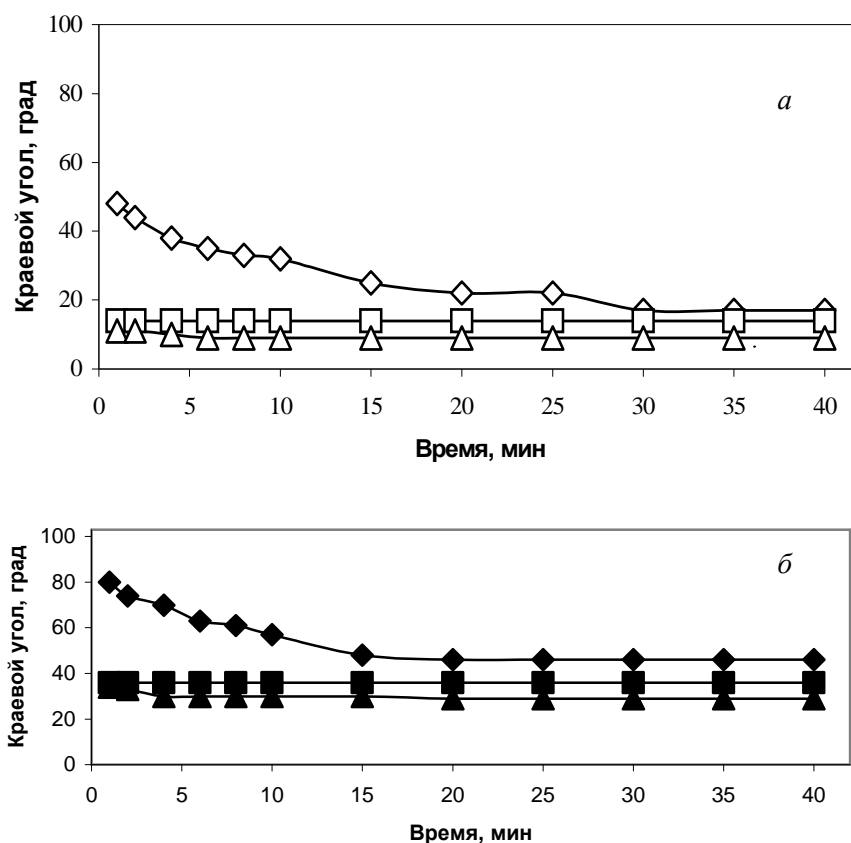


Рис. 3. Температурные и временные зависимости краевых углов смачивания нитридоалюминиевой керамики расплавами СВ4 (а) и СВ5 (б). T , °С: \diamond, \blacklozenge — 810; \square, \blacksquare — 900; $\triangle, \blacktriangle$ — 950

Fig. 3. Time and temperature dependencies of contact angles of the CB4 (a) and CB5 (b) melts in contact with AlN ceramic. T , °С: \diamond, \blacklozenge — 810; \square, \blacksquare — 900; $\triangle, \blacktriangle$ — 950

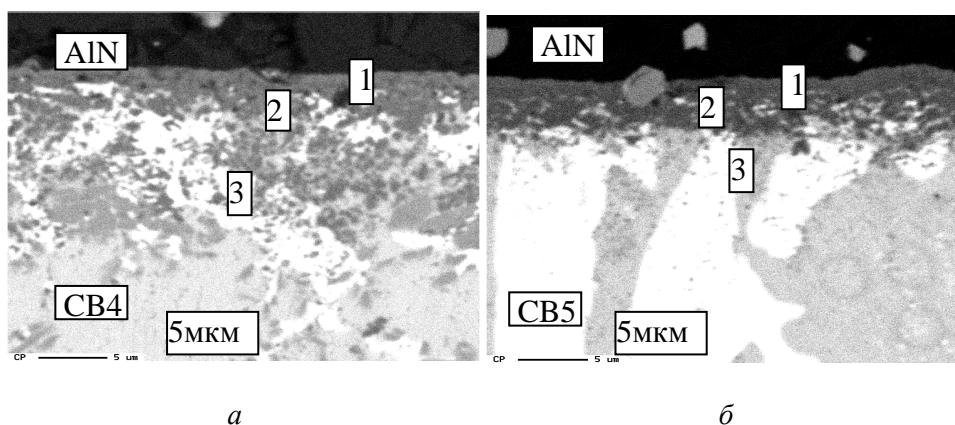


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение межфазных границ AlN керамика—расплав CB4 (*a*) и AlN керамика — CB5 (*б*): 1 — непрерывная прослойка продуктов реакции на поверхности керамики; 2 — прослойка продуктов реакции, содержащая видимые включения металлической фазы; 3 — расплав с многочисленными включениями продуктов реакции

Fig. 4. SEM images of the interface microstructure AlN ceramic—CB4 (*a*) and AlN ceramic—CB5 (*б*) melts: 1 — continuous layer of the interaction products on the ceramic surface; 2 — layer of the interaction products containing visible inclusions of metal phase; 3 — melt with multiple inclusions of the interaction products

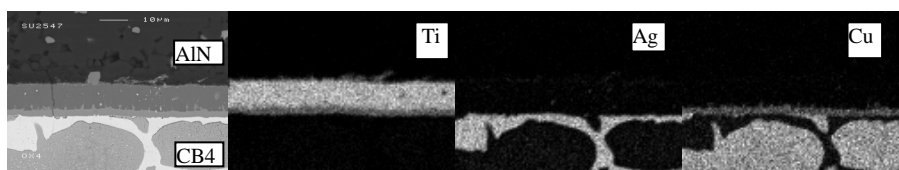


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение межфазной границы нитридоалюминиевая керамика—расплав CB4 и распределение элементов вблизи межфазной границы

Fig. 5. SEM images of the interface microstructure AlN ceramic—CB4 melt and corresponding X-ray maps for Ti, Ag, and Cu distributions

На электронно-микроскопических изображениях межфазных границ CB4—AlN и CB5—AlN, представленных на рис. 4, видна непрерывная прослойка продуктов реакции на поверхности керамики для обоих расплавов. В целом, зоны межфазного взаимодействия имеют подобную структуру: более узкая зона 1, прилегающая к керамике, и зона 2, граничащая со сплавом. Различие между зонами 1 и 2 состоит в том, что последняя содержит видимые включения металлической фазы. Определить ширину зон сложно, так как зона 1 постепенно переходит в зону 2, а зона 2 постепенно переходит в расплав. Может быть выделена также зона 3, представляющая собой расплав с многочисленными

Результаты количественного анализа (% (ат.)) элементов методом микропробы в зонах взаимодействия AlN керамика—сплав СВ4 и AlN керамика—сплав СВ5 (зоны 1 и 2 на рис. 4)

Results (% (at.)) of microprobe analysis of interaction layers for the AlN ceramic—CB4 and AlN ceramic—CB5 systems (zone 1 and 2 fig. 4)

Сплав, номер зоны	N	Ti	Cu	Ag	Al	O	Y	Число точек
СВ4								
1	43,2 ± 1,8	47,5 ± 2,1	1,5 ± 0,4	1,9 ± 0,7	2,5 ± 1,7	3,3 ± 0,6	0,025max	6
2	28,2 ± 3,9	42,1 ± 6,9	2—34	2—17	0,5max	5,2 ± 0,9	0,01max	7
СВ5								
1	39,2 ± 3,5	50,7 ± 4,0	0,3—1,2	3,8 ± 0,7	0,1—0,7	5,3 ± 1,5	0,013max	3
2	24,9 ± 5,5	47,9 ± 3,3	1,2—10,2	4,7—18,7	0,08 ± 0,03	8,0 ± 0,5	0,08max	3

включениями продуктов реакции, которые, по-видимому, отделились от зоны 2. Следует отметить, что плотность “отделившихся” продуктов реакции значительно выше для расплава СВ4 с более высоким содержанием титана.

Анализ распределения элементов вблизи межфазной границы показывает высокую концентрацию Ti у границы раздела керамика—сплав СВ4 и отсутствие его в заметных количествах в объеме расплава (рис. 5).

Результаты количественного анализа элементов методом микропроб в зонах взаимодействия AlN керамика—сплав СВ4 и AlN керамика—сплав СВ5 (зоны 1 и 2 на рис. 4) представлены в таблице. Они свидетельствуют о том, что зона 1 имеет подобный химический состав для двух исследуемых сплавов в следующем соотношении: $Ti_{1,0}-N_{0,7-0,9}-Cu_{0,01-0,04}-Ag_{0,02-0,1}-Al_y$ ($y = 0,02-0,08$ для сплава СВ4 и максимум 0,01 для расплава СВ5). Подобный химический состав имеет и зона 2, хотя при более низком содержании азота и алюминия и более высоком содержании меди и серебра. Типичное соотношение компонентов в точках зоны 2 $Ti_{1,0}-N_x-Cu_{0,03-0,07}-Ag_{0,1-0,4}-Al_y$ ($x = 0,6-0,8$ и $y = 0,02$ максимум для СВ4, $x = 0,4-0,6$ и $y = 0,01$ максимум для СВ5). Следует отметить, что Al был зарегистрирован во всех исследованных точках для двух расплавов в количествах 0,1—0,8% (ат.), в то же время в расплаве СВ4 были зафиксированы несколько точек с содержанием Al 1—5% (ат.). Эти точки были расположены в области зоны 1 или вблизи вершины капли. Иттрий был обнаружен и в зоне 1, и в зоне 2 для обоих расплавов в количестве 0,01—0,09% (ат.).

Исследуемые расплавы хорошо смачивают нитридоалюминиевую керамику. Результаты настоящей работы для расплава СВ4 при 900 °С согласуются с данными работы [4] для подобной системы AlN—TiCusil сплав (% (мас.)) (4,5Ti—68,8Ag—26,7Cu) при той же температуре (краевой угол 14° в сравнении с 8° [4]). Результаты для расплава СВ5 при 810 °С совпадают с данными работы [3] для расплава (% (мас.)) Ag—28Cu—2Ti (46 и 45° соответственно).

Следует отметить, что чистые Cu и Ag не смачивают нитридо-алюминиевую керамику [2]. Низкие величины краевых углов расплавов СВ4 и СВ5 объясняются присутствием Ti в расплавах и его высоким химическим сродством к азоту ($\Delta G_{298}^0(\text{TiN}) = -243$ кДж.моль [6]), которое способствует протеканию химической реакции на межфазной границе и установлению химических связей между титаном расплава и азотом керамики с образованием TiN на межфазной границе.

Данные о распределении элементов в межфазной зоне (рис. 5) в сочетании с данными количественного анализа химического состава зон 1 и 2 (таблица) подтверждают образование нитрида титана на межфазной границе: 1) Ti сконцентрирован вблизи межфазной границы (рис. 5); 2) атомное соотношение элементов в таблице свидетельствует о том, что нестехиометрический нитрид титана TiN_{1-x} ($x = 0,1—0,6$) присутствует в зонах 1 и 2. Минимальные значения x (максимальное содержание азота) были зарегистрированы вблизи керамики для обоих расплавов. Максимальные значения x (минимальное содержание азота) были зафиксированы в зоне 2, более удаленной от керамики. Присутствие небольших количеств Cu и Ag в зоне 1 объясняется, по-видимому, тем, что в процессе формирования нитридных зерен неактивные компоненты расплава заполняли межзеренные пространства.

Количество алюминия, обнаруженного в жидкой фазе, в ~100 раз превышает допустимое содержание Al в припоях СВ4 и СВ5 (0,001% в соответствии со спецификацией производителя). Очевидно, что это Al, полученный в результате реакции взаимодействия нитрида алюминия и титана:



Присутствие Y в межфазных зонах взаимодействия обоих расплавов свидетельствует о том, что фаза YAM участвует в процессе взаимодействия керамика—металл.

Можно заключить, что исследованные сплавы СВ4 и СВ5 хорошо смачивают AlN керамику. Толщина и состав продуктов реакции в зоне взаимодействия зависят от содержания титана в расплаве. Краевые углы уменьшаются, однако время растекания расплава увеличивается с возрастанием содержания титана. Большая концентрация титана способствует также росту ширины межфазной зоны, что может отрицательно влиять на механическую прочность паяного соединения.

Выводы

Исследованы смачиваемость и контактное взаимодействие нитридо-алюминиевой керамики с промышленными припойными расплавами СВ4 и СВ5. Расплавы хорошо смачивают керамику (краевые углы меньше 50°). Расплав с большим содержанием титана демонстрирует лучшую смачиваемость.

Исследования микроструктуры межфазной зоны свидетельствуют об образовании нестехиометрического нитрида титана TiN_{1-x} ($x = 0,1—0,6$) на границе раздела керамика—металл.

Припойные сплавы CB4 и CB5 могут быть использованы для пайки AlN керамики.

РЕЗЮМЕ. Досліджено змочуваність та контактну взаємодію нитридо-алюмінієвої кераміки з промисловими припоями CB4 та CB5. Розплави припоїв добре змочують кераміку (крайові кути менше 50°). Розплав з більшим вмістом титану краще змочує кераміку. Дослідження мікроструктури міжфазної зони свідчать про утворення нестехіометричного нитриду титану Ti_{1-x} ($x = 0,1—0,6$) на границі розподілу кераміка—метал. Припої CB4 та CB5 можуть використовуватись для пайки AlN кераміки.

1. *Ambacher O.* Growth and applications of group III-nitrides // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 1998. — **31**. — P. 2653—2710.
2. *Taranets N. Yu., Naidich Yu. V.* Wettability of aluminium nitride by molten metals // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* — 1996. — **35**, No. 5—6. — P. 282—287.
3. *Nicholas M. J., Mortimer D., Jones L., Crispin R.* Some observations on the wetting and bonding of nitride ceramic // *J. Mater. Sci.* — 1990. — **25**. — P. 2679—2689.
4. *Brow R. K., Loehman R. E., Tomsia A. P., Pask J. A.* Interface Interactions during brazing of AlN // *Proc. Internat. Symp. on Ceramic Substrates and Packaging.* — Westerville, Ohio, 1989. — P. 189—196.
5. *Kuzumaki T., Arida T., Miyamoto Y.* Effect of additional elements in Ag—Cu based filler metal on brazing of aluminum nitride to metals // *ISIJ Internat.* — 1990. — **30**, No. 12. — P. 1135—1141.
6. *Stull D. R., Prophet H.* // *JANAF Thermochem. Tables.* — NSRDS-NBS 37, 1971. — P. 1141.

Поступила 11.10.08

Taranets N. Yu.

Time dependencies of contact angles and contact interaction of AlN based ceramic with copper—silver—titanium melts

Wettability and contact interaction were investigated for AlN ceramic in contact with commercial brazing alloys CB4 and CB5. Contact angles were measured by the sessile drop method during isothermal exposure at 810, 900 and 950 °C in a vacuum $1 \cdot 10^{-3}$ Pa. Melts of the brazing alloys wet the ceramic well (contact angles are lower than 50°). Melt with higher titanium content wets AlN better. Microstructures of the ceramic/brazing alloy interfaces were also investigated and formation of non-stoichiometric titanium nitride TiN_{1-x} ($x = 0,1—0,6$) was registered at the ceramic—metal boundary.