

Kemizem nastanka modificirane taline pri MoMn metalizaciji

Chemistry of modified glass phase formation at MoMn metallization process

L.I.Belič, S.Jerič, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61000 Ljubljana*

Sintranje visokotemperaturne MoMn metalizacijske paste poteka v vlažni redukcijski atmosferi. Celoten proces se sproži z oksidacijo mangana, ki je v obliki drobnega prahu porazdeljen v metalizacijski plasti med molibdenovimi zrnji. Nastali manganov oksid na fazni meji s keramiko reagira z Al_2O_3 in SiO_2 pri čemer nastane talina.

Novo nastalo talino običajno imenujemo z Mn modificirana talina. Ta je vezivo med molibdenovimi zrnji v kermetni strukturi metalizacijske plasti in hkrati omogoča adhezijo med keramiko in metalizacijsko plastjo. Nizko viskozna, mangan vsebujoča alumosilikatna talina, se po sestavi in lastnostih razlikuje od primarne steklaste faze v keramiki.

V delu je podan študij nastanka in sestave modificirane taline ter prikaz določitve temperature njenega nastanka.

Ključne besede: metalizacija keramike, MoMn metalizacijska pasta, kermetska struktura, z manganom modificirana tekoča faza

The sintering process of a high-temperature MoMn metallizing paste takes place in a wet reduction atmosphere. The whole process starts with a manganese oxidation. In the metallizing paste manganese form the fine grained powder which surrounds molybdenum grains. Formed manganese oxide on the alumina/metallizing boundary reacts with Al_2O_3 and SiO_2 and forms a liquid phase.

The emerged liquid is usually phase called "the manganese modified liquid phase". It has lower viscosity than the liquid phase in the alumina. The present paper discusses the formation and composition of the modified liquid phase. The exact temperature where liquid phase was formed is also presented.

Key words: ceramics metallization process, MoMn metallization paste, cermet structure, nonhomogeneous liquid phase, Mn modified liquid phase

1 Uvod

Spoj keramike s kovino izdelan po visokotemperaturnem postopku z MoMn metalizacijsko pasto je kompozit sestavljen iz posameznih slojev. Posamezne plasti: keramika, metalizacijska plast, plast niklja, plast spajke in kovine, se po svojih kemijskih in fizikalnih lastnostih kot so struktura, kemijska vez, tališče, električne in dielektrične lastnosti razlikujejo med seboj¹. V delu smo se omejili na fazno mejo med keramiko in metalizacijsko plastjo in na samo metalizacijsko plast.

Za nastanek povezave med keramičnim substratom in metalizacijsko plastjo je potrebna prehodna vezna plast,

v kateri fizikalne in kemične lastnosti na majhni razdalji preidejo v kovinske. Tako strme gradientne lastnosti omogoča steklasta faza. Izvor omenjene faze je lahko v keramiki ali v metalizacijski plasti, navadno pa v obeh. Sestava tekoče faze, ki je običajno različna, če nastane v metalizacijski plasti oziroma je njen izvor v sami keramiki, je tista, ki določa temperaturo sintranja, pri kateri se oblikuje metalizacijska plast². Kadar je izvor taline samo v keramiki, le ta vdre v porozno metalizacijsko plast zaradi kapilarnega dviga. Pri tem je pomemben dejavnik omočenje molibdenovih zrn, ki ga omogoča tanek oksiden film (eno do dve monoplasti) na površini Mo zrn³.

Večina metalizacijskih past poleg večinske kovinske

komponente - molibdena vsebuje tudi steklo tvorne komponente. Ti dodatki reagirajo med seboj in s komponentami v keramiki in tvorijo talino. Kot zelo primeren dodatek se je v praksi izkazal mangan². Po oksidaciji mangana se nastali manganov oksid vgradi v steklasto fazo. Novo nastala mangan vsebujoča faza ima nizko viskoznost in zelo podoben toplotni razteznostni koeficient kot sam molibden.

2 Eksperimentalni del

Pri praktičnem delu smo kot keramično podlago uporabljali visokoglinično keramiko (TOLOX 96), ki vsebuje 96% Al₂O₃, Metalizacijska pasta, ki smo jo razvili na IEVT je bila sestavljena iz Mo, Mn, FeSi v naslednjem masnem razmerju: 80:16:4. Prednost domače paste pred tržno dosegljivo je v tem, da ima natančno znano sestavo. To omogoča kemijsko in termodinamsko obravnavo reakcij med procesom sintranja.

Metalizacijsko pasto v obliki suspenzije smo nanесли na očiščeno keramiko. Po sušenju na zraku je sledilo sintranje v vlažni atmosferi N₂/H₂/H₂O (75:25, T_c = 25°C). Temperature sintranja metalizacijske paste so bile med 1300 do 1550°C.

Debelina sintrane metalizacijske plasti je v komercialnih spojih med 20 in 30 μm. Količina taline pri teh debelinah metalizacijske plasti, kjer 80% predstavlja molibden, je sorazmerno majhna. Za študij dogajanj na faznih mejah ter za analizo sestave taline smo uporabili primerne preparativne metode in vzorce s povečano količino posameznih komponent v enakem in v različnih razmerjih kot so v met. pasti. Kot izvor tekoče faze smo uporabili tableto stisnjeno iz prašnatih komponent paste. Morfologijo steklaste faze smo določili na z ogljikom neparjenih vzorcih z rasterskim elektronskim mikroskopom - SEM Jeol JMS 35. Kvalitativno sestavo taline smo določili z energijsko disperzijskim analizatorjem rentgenskih žarkov TRACOR TN 2000. Analiza je bila izdelana brez uporabe standarda in nam podaja le orientacijska razmerja med posameznimi elementi. Kristalinične komponente v talini smo določili z rentgensko difrakcijsko analizo Philips PW 1349/40. Za določitev temperature nastanka taline v keramiki in v metalizacijski plasti smo uporabili diferencialno termično analizo - DTA in dilatometrično analizo (Bahr Gerätebau GmbH.)

3 Rezultati

Določitev temperature nastanka modificirane taline

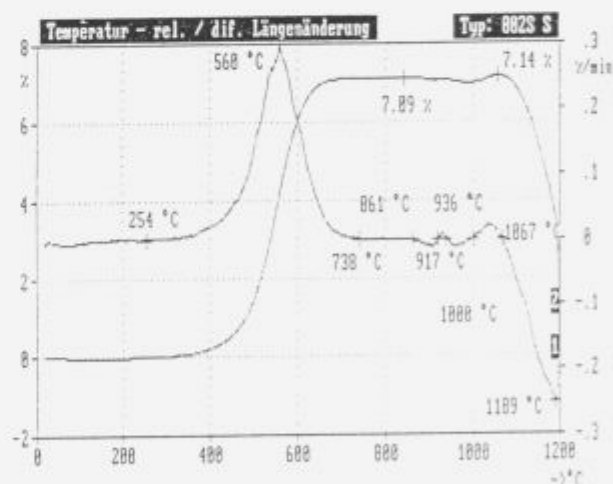
Poznavanje temperature nastanka taline je pomembno za vodenje procesa sintranja metalizacijske paste. Z DTA in dilatometrično analizo določeno temperaturo nastanka taline smo primerjali z izotermami v ternarnem faznem diagramu MnO - Al₂O₃ - SiO₂⁴ in podatki v binarnem sistemu MnO - SiO₂⁵.

Temperatura nastanka modificirane taline z DTA je bila določena na vzorcu, ki je bil pripravljen iz 90 ut. % prašnatih komponent uporabljene keramike (TOLOX 96) in 10 ut. % Mn (kar je velik stehiometrični prebitok Mn proti Si). Keramika TOLOX 96 vsebuje 96% Al₂O₃, 2.44% SiO₂, 0.15% CaO in 0.4% MgO. S krivulje poteka segrevanja

vzorca na zraku s hitrostjo 10°C/min lahko vidimo, da najprej poteče oksidacija mangana. Proces oksidacije poteče pri temperaturah višjih od 270°C. Da je temu tako, smo se prepričali s poskusom, pri katerem smo posneli DTA krivuljo med segrevanjem manganovega prahu. Proces oksidacije mangana se je končal pri 730°C³. Endotermni vrh pri 960°C je verjetno posledica razpada Mn₂O₃ v Mn₃O₄. Temperatura pojava taline pri vzorcu z 10 ut. % mangana je pri 1185°C, kar je nekoliko višje kot najnižja temperatura navedena v faznem diagramu MnO-Al₂O₃-SiO₂, ki znaša 1140°C.

Temperaturo taljenja modificirane tekoče faze smo določili tudi z dilatometrično analizo. Najprej smo posneli dilatogram same keramike TOLOX 96 in nato še vzorca, ki je vseboval 10 ut. % mangana. Iz razlike obeh temperatur smo določili znižanje temperature nastanka taline zaradi prisotnosti MnO. Maksimalna hitrost krčenja pri vzorcu iz prašnatih komponent keramike (brez Mn) nastopi pri temperaturi 1365°C³, kar nakazuje na možen nastanek tekoče faze v keramiki. V intervalu od 1370 do 1480°C se vzorec počasi zgoščuje, pri 1480°C je zgoščevanje hitrejše.

Pri poskusu, kjer smo praškastim komponentam keramike dodali 10 ut. % Mn ter posneli dilatogram (slika 1) smo ugotovili, da se temperatura nastanka taline občutno zniža. S poteka krivulj na sliki vidimo, da se vzorec med 250 in 740°C širi. Omenjeno širjenje je posledica oksidacije mangana. Po podatkih iz literature⁶ Mn₂O₃ pri 940°C razpade v Mn₃O₄ + O₂. Zgoščevanje se prične pri 1067°C. Temperatura 1191°C ustreza nastanku taline.



Slika 1: Potek relativnega raztezka - krivulja 1 in potek hitrosti krčenja (DL/L 100/min), - krivulja 2 v odvisnosti od temperature žganja za vzorec s sestavo keramika TOLOX 96 + 10 ut. % Mn.

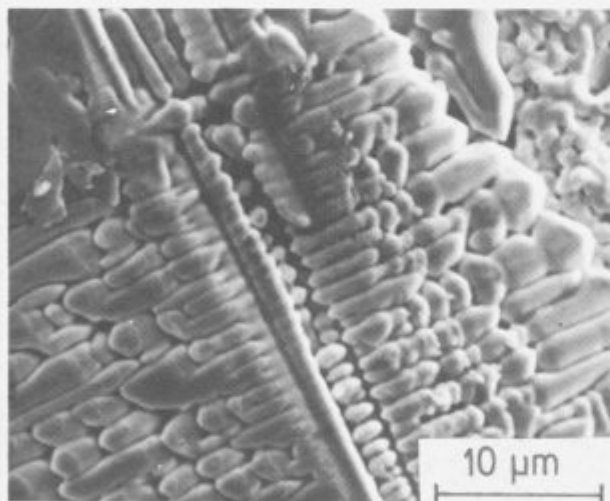
Figure 1: Relative expansion vs. temperature - curve 1; DL/L 100/min - curve 2. Sample consists of TOLOX 96 + 10 wt. % Mn.

Morfologija in sestava z manganom modificirane taline

Morfologijo in sestavo na novo nastale taline smo ugotovljali s SEM in EDX analizo na površini sintrane metalizacijske

zacijske plasti (sliki 2) in v sami metalizacijski plasti (slika 3).

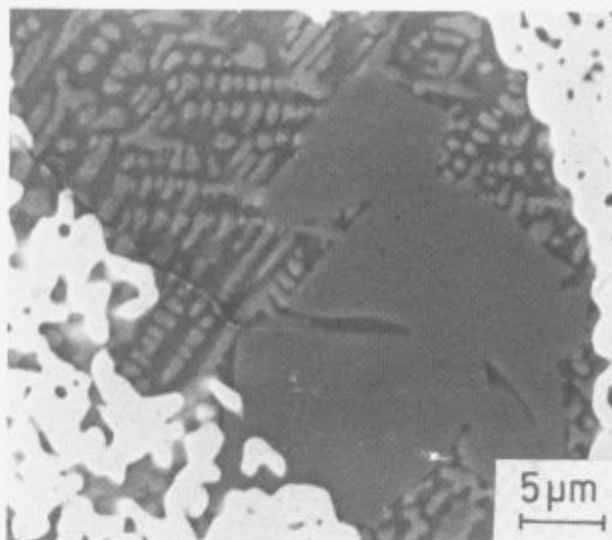
Količina tekoče faze, ki nastane pri sintranju premaza metalizacijske paste, ki je po sintranju debel od 20 - 30 μm je sorazmerno majhna in porazdeljena med delno sintrana molibdenova zrna. Za študij dogajanja na faznih mejah ter za analizo sestave taline je primernejše, če je taline več. Površina sintrane metalizacijske plasti posneta na tabletki stisnjeni iz Mo-Mn-FeSi komponent paste in prisintrani na keramiko je prikazana na sliki 2. Vidno je manjše področje Mo zrn, ki jih obliva tekoča faza in precej veliko področje taline. Opazili smo, da je talina večfazna, sestavljena verjetno iz amorfne faze in dendritov. Z EDX analizo smo ugotovili, da večji kristali vsebujejo le Mn in Al, njuno razmerje (preračunano na oksidno sestavo) ustreza sestavi Mn spinela (MnAl_2O_4), v spinel vključeni dendriti pa vsebujejo Al, Mn, Si in Ca. Za natančnejšo EDX analizo smo naredili obrus metalizacijske plasti. Na sliki 3 je prikazana mikrostruktura večjega vključka taline v sintrani Mo plasti. Podobno kot na sliki 2 so tudi tu vidne posamezne strjevalne strukture: dendriti, področja večjih zrn in taline med dendriti. Dendriti, ki izkristalizirajo iz okoliške taline so sestavljeni iz oksidov Si, Al, Mn in Ca. Faza temnejše barve med dendriti se od njihove sestave razlikuje v koncentraciji mangana in silicija. Koncentracija mangana je večja, koncentracija Si pa manjša. Iz semikvantitativne analize obeh faz težko sklepamo o natančni sestavi zaradi prevelikega premera elektronskega curka in analiza vključuje tudi okoliško fazo. Velika zrna so sestavljena le iz Al in Mn oksida.



Slika 2: SEM posnetek površine metalizacijske plasti po sintranju pri temperaturi 1400°C, 30 min.

Figure 2: SEM image of the metallizing surface ($T = 1400^\circ\text{C}$, 30 min.).

Kristalinične komponente, ki so izkristalizirale iz taline, smo identificirali z rentgensko difrakcijsko analizo. Posneli smo difraktogram sintrane tablete iz prašnatik sestavin metalizacijske paste na keramiki. S posnetega spektra je bilo skoraj nemogoče sklepati na prisotnost aluminatnih, silikatnih in oksidnih faz, ker so ukloni molibdena prekrili večino njihovih karakterističnih uklonov, zato smo molibden odtopili v 30% H_2O_2 . Rentgen-



Slika 3: SEM posnetek mikrostrukture pretežno kristaliničnega vključka taline v notranosti metalizacijske plasti (1400°C, 30 min.).

Figure 3: SEM image of the polished section in the metallizing layer. T sintering is 1400°C, 30 min.

ska difrakcijska analiza vzorca po odtapljanju Mo je pokazala prisotnost sledečih faz (slika 4): Mn_2SiO_4 - tefroit, MnAl_2O_4 - galaksit, $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ - braunit in Mn_3O_4 - hausmanit. Razširjeni odboj (7.22) pri $2\theta = 12^\circ$ kaže na nizko stopnjo kristaliničnosti neznane sestave. Zelo verjetno je po sestavi silikat z veliko osnovno celico. Prisotnost manganovih silikatov: Mn_2SiO_4 - tefroita in $\text{Mn}_7\text{SiO}_{12}$ - braunita je posledica reakcije med manganovim oksidom (Mn_3O_4) in SiO_2 , ki je nastal po oksidaciji silicija iz FeSi.

Temperature sintranja višje od 1250°C (temperatura sintranja analiziranega vzorca je bila 1400°C) so dovolj za njun nastanek. Prisotni Mn spinel (MnAl_2O_4) je posledica razpada spesarita ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)⁷. Temperatura sintranja (1400°C) ne zadošča za neposredni nastanek galaksita iz Al_2O_3 in Mn_3O_4 .

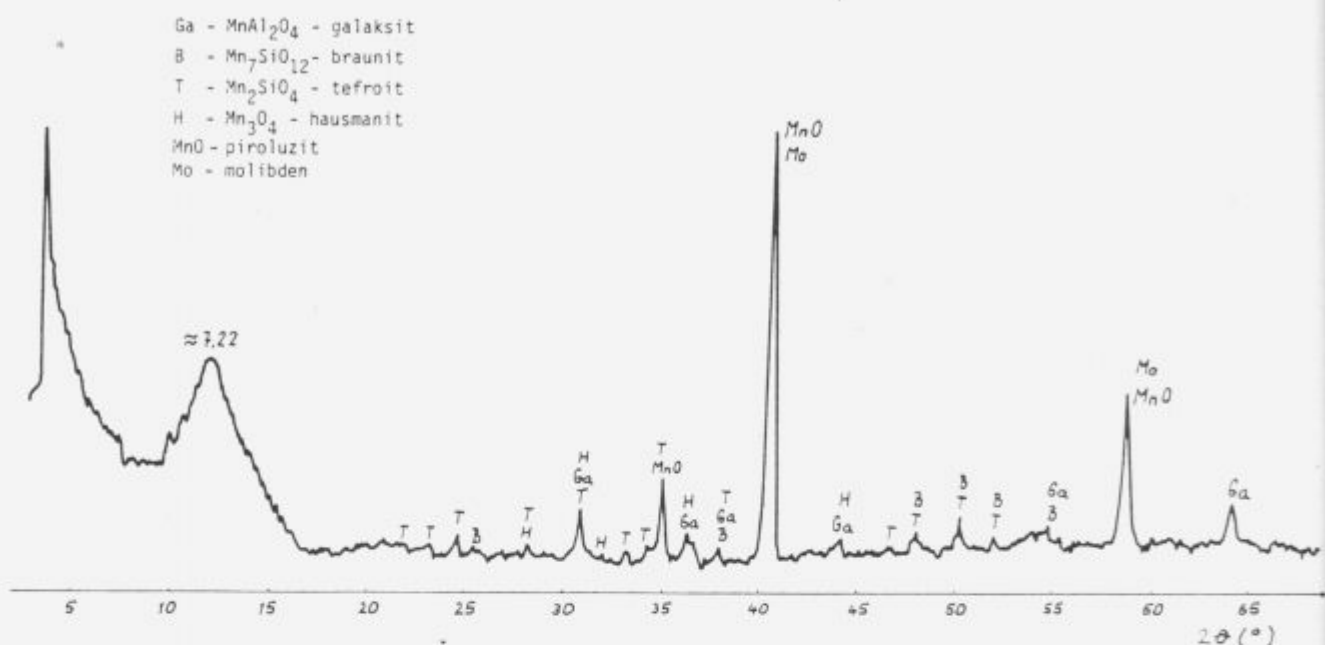
Prisotnost hausmanita - Mn_3O_4 je posledica nezadostne stehiometrične količine SiO_2 oz. Al_2O_3 , s katerim bi manganov oksid lahko reagiral.

4 Ugotovitve

Ugotovili smo časovno, krajevno in temperaturno zaporedje reakcij, ki potekajo med procesom nastanka taline iz komponent Mn-FeSi in Al_2O_3 pri visokotemperaturni metalizaciji v vlažni redukcijski atmosferi.

Proces se začne z oksidacijo mangana pri temperaturi nad 250°C. Pri višjih temperaturah se oksidira tudi Si iz FeSi v metalizacijski plasti.

Temperatura nastanka modificirane - mangan vsebujoče taline določena z DTA je 1185°C, z dilatometrično analizo pa je 1191°C. Dobljene meritve se ujemajo s podatki ternarnega faznega diagrama $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$.



Slika 4: Difraktogram površine Mo-Mn-FeSi tablete sintrane pri 1400 C, 30 min. na keramiki TOLOX 96 (površina vzorca jedkana z H_2O_2).

Figure 4: X-ray diffractogram of the MoMnFeSi tablet etched in H_2O_2 , T sintering is 1400°C, 30 min.

Izvor na novo nastale, nizkoviskozne Mn vsebujoče taline je fazna meja med keramiko in metalizacijsko plastjo. Mangan vsebujoča alumosilikatna talina je večfazna. Sestavljena je iz steklaste faze in naslednjih kristaliničnih komponent: Mn_2SiO_4 , $Mn_2Al_2O_4$, Mn_7SiO_{12} in Mn_3O_4 .

Zahvala

Delo je omogočilo MZT Republike Slovenije, za kar se jim iskreno zahvaljujem.

5 Literatura

- 1 L.I.Belič, M.Stipanov, P.Pavli, The influence of ceramic microstructure on metal-ceramic seal formation, Vacuum, (1990) 55
- 2 L.Reed, R.A.Huggins, Electron Probe Microanalysis of Ceramic to Metal Seals, J.Am.Ceram.Soc., 48 (1965) 421
- 3 L.I.Belič, Reakcije na fazni meji keramika - metalizacijska plast, Disertacija, Univerza v Ljubljani, FNT- Oddelek za kemijo, Ljubljana 1992
- 4 R.B.Snow, J. Am. Ceram. Soc., 26 (1943) 11-20
- 5 F.P.Glasser. Am. J. Sci. 256 (1958) 398
- 6 P.P.Eliot, Constitution of Binary Alloys, Mc.Graw Hill, New York (1965) 605
- 7 S.Naka, Y.Suwa, T. Kameyama, Solid Solubility between Uvavorite and Spesarite, Am. Mineralogist 60 (1975) 418