

Lutowanie kompozytów miedź - grafen z ceramiką korundową za pomocą lutów aktywnych

Cezary Strąk, Robert Siedlec

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa;
e-mail: cezary.strak@itme.edu.pl

Streszczenie: Do wykonania kompozytu objętościowego, przeznaczonego do lutowania, zastosowano proszki dostępnego handlowo grafenu oraz zredukowanego termicznie tlenku grafenu, na których osadzano tlenek miedzi metodą strącania z kąpeli elektrochemicznej. Proszki poddano obróbce termicznej w atmosferze beztlenowej, a następnie wyprasowano z nich kształtki na prasie służącej do prasowania i spiekania pod ciśnieniem. Uzyskane kompozyty spajano z ceramiką korundową za pomocą aktywnych lutów srebrowych (CB1). Przed procesem spajania kompozyty poddano procesowi galwanizacji miedzią. Zbadano mikrostrukturę i właściwości samego kompozytu oraz mikrostrukturę uzyskanych złączy. Na podstawie przeprowadzonych badań określono najkorzystniejsze warunki procesu spajania kompozytów.

Słowa kluczowe: lutowanie, kompozyt, zwilżalność

Brazing of copper - graphene composites with alumina ceramic using active braze materials

Abstract: To produce composites, commercial graphene powders and thermally reduced graphene oxide were used. Nanocrystalline copper oxide (CuO) thin films, synthesized by a sol-gel method, were deposited on the powders. These powders were annealed in an oxygen-free atmosphere and subsequently hot pressed. The outcome composites were bonded to alumina ceramic using active silver braze material (CB1). Before the process of bonding, the composites were plated with copper. The microstructure and properties of the composite and also the microstructure of the obtained joints were examined. Based on the studies carried out, optimal bonding conditions were determined.

Key words: brazing, composite, wettability

1. Wprowadzenie

W ostatniej dekadzie obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania materiałami kompozytowymi, które charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami, znacznie przewyższającymi cechy materiałów konwencjonalnych. Wynika to z dużych możliwości doboru rodzaju faz składowych, ich ilości, postaci, rozmieszczenia, ewentualnego ukierunkowania, a także wyboru techniki ich otrzymywania. Określone właściwości kompozytów można uzyskiwać poprzez zmianę wymienionych parametrów. Kompozyty posiadają wyższą odporność na pękanie i wytrzymałość mechaniczną porównywalną z ceramiką, większą zdolność do odkształceń, a także są bardziej odporne na korozję i bardziej wytrzymałe mechanicznie od metali. Natomiast spajalność kompozytów jest niska i jak do tej pory nie do końca poznana [1].

Spajanie kompozytów o osnowie metalowej wzmacnianej elementami ceramicznymi jest zagadnieniem bardzo skomplikowanym, niezależnie czy łączy się je z metalami, ceramiką, czy innymi kompozytami. Teoretycznie niemal wszystkie znane techniki spajania mogą być stosowane, ale problem ulega skomplikowaniu jeżeli pamięta się o tym, że poza otrzymaniem odpowiednio wytrzymałego mechanicznie i odpornego na określone warunki pracy złącza, celem jest zachowanie nie zmienionej struktury kompozytu. Zmiany temperatury, ciśnienie oraz ewentual-

ny skład lutu nie mogą prowadzić do degradacji struktury kompozytu. Jeżeli już prowadzą, to tak aby następowało to w minimalnym stopniu i w sposób kontrolowany. Można zatem stwierdzić, że idealny proces spajania kompozytów powinien przebiegać w najkrótszym czasie, przy najniższej temperaturze i z najmniejszym dociskiem jak to tylko jest możliwe.

Jedną z powszechnie stosowanych metod spajania kompozytów jest technika lutowania. Istnieje możliwość dobrania lutu pod względem rodzaju temperatury i czasu procesu, tak aby był on odpowiedni dla łączonych materiałów. Stosowany lut można również domieszkować elementami wzmacniającymi matrycę, co pozwala na łagodniejszy rozkład naprężeń własnych i większe ujednorodnienie struktury warstwy przejściowej lut-kompozyt. [1 - 2].

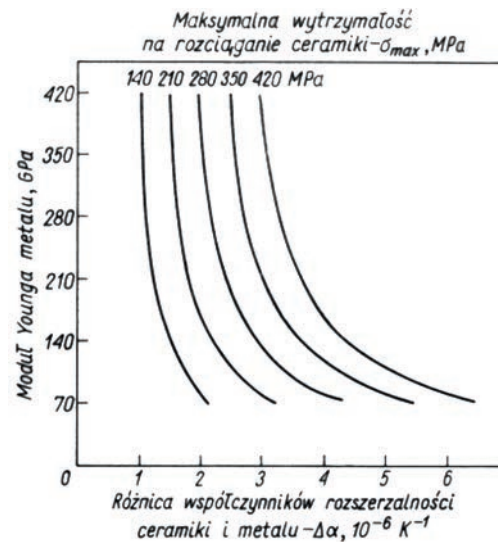
Opracowanie technologii spajania nowej grupy kompozytów (Cu-C) z materiałami klasycznymi pozwoli poszerzyć zakres ich zastosowań. Prace nad spajaniem materiałów prowadzono z zastosowaniem metody lutowania. W zależności od zastosowania planowanego połączenia przyjęta technika spajania powinna pozwolić otrzymać złącze charakteryzujące się odpowiednim składem i mikrostrukturą warstwy pośredniej zdolnej do pracy jako elementy odprowadzające ciepło. Dodatkowo otrzymane złącza powinny charakteryzować się bardzo dobrą przewodnością cieplną oraz stosunkowo niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej.

We wszystkich technologiach kompozytów występuje kilka wspólnych i ważnych problemów, takich jak zwilżalność pomiędzy fazami osnowy i wzmocnienia, zwilżalność na granicy łączonych elementów, a także zdolność do spiekania i tworzenia warstw pośrednich. Głównym problemem dotyczącym tematyki jest brak zwilżania węgla przez metale ciekłe. Zjawiska zwilżalności odgrywają kluczową rolę we wszystkich procesach technologicznych wytwarzania kompozytów z udziałem fazy ciekłej (osnowy). Zwilżalność określa się jako zdolność pokrywania fazy stałej cienką i ciągłą powłoką fazy ciekłej. Aby nastąpiło zjawisko zwilżania niezbędnym jest aby siły przyciągania między cząsteczkami fazy ciekłej a cząsteczkami fazy stałej (siły adhezji) były większe od sił spójności między cząsteczkami fazy ciekłej (siły kohezji). Ważnym zagadnieniem przy otrzymywaniu kompozytów są również naprężenia powstające w warstwie osnowa-wzmocnienie. Wynikają one przede wszystkim z różnych współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej materiałów oraz różnic ich plastyczności. Znajomość tych problemów i zjawisk im towarzyszących oraz ich wpływu zarówno na tworzenie się warstw pośrednich spajanych materiałów, jak i warstw pośrednich pomiędzy fazami wzmacniającymi a matrycą, ma często rozstrzygające znaczenie przy projektowaniu procesów technologicznych oraz określonych właściwości kompozytów [2 - 4].

W procesach spajania złączy ceramika - metal bardzo ważne są zarówno zjawiska fizykochemiczne wynikające z natury stosowanych materiałów, jak i zjawiska dyfuzyjne w warstwach granicznych. Z uwagi na różnorodność właściwości chemicznych stosowanych materiałów kluczowym zagadnieniem w technikach spajania jest dobór warunków technologicznych pozwalających na spełnienie warunku zgodności ich właściwości chemicznych podczas spajania oraz zastosowanie rozwiązań konstrukcyjnych minimalizujących różnice właściwości fizycznych. Zgodność chemiczna pozwala uzyskać zwilżalność ceramiki przez metale ciekłe lub szkła. Osiąga się ją zazwyczaj przez stosowanie w warunkach spajania specjalnych atmosfer gazowych utleniająco - redukcyjnych. Odpowiednie rozwiązania konstrukcyjne dają możliwość minimalizowania naprężeń własnych termicznych powstających podczas studzenia złącza [5 - 7], co w praktyce można realizować przez wytwarzanie warstw metalicznych na ceramice w oparciu o diagram zależności podstawowych właściwości fizycznych (Rys. 1).

Praktyczną regułą wynikającą z diagramu jest odpowiednie dopasowanie trzech podstawowych parametrów: modułu Younga metalu, wytrzymałości na rozciąganie ceramiki i różnicy współczynników rozszerzalności ceramiki i metalu. Przy danym module Younga metalu i znanej różnicy współczynników rozszerzalności ceramiki i metalu można określić jaka powinna być wytrzymałość na rozciąganie ceramiki, aby złącze było trwałe.

Kompozyty wytwarzane z wykorzystaniem grafenu stanowią nową klasę materiałów o różnorodnych i bardzo dobrych właściwościach elektrycznych, cieplnych,



Rys. 1. Diagram właściwości fizycznych ceramiki i metalu pomocny w projektowaniu złączy [5].

Fig. 1. Physical properties of ceramic and metal [5].

mechanicznych i unikalnej strukturze. Wysokie przewodnictwo grafenu i łatwość wytworzenia kompozytów na bazie polimerów oraz ceramiki otworzyła możliwość zastosowania ich jako przewodniki przezroczyste [8 - 9]. Mało rozpoznane są kompozyty objętościowe grafenu z metalami, zwłaszcza z miedzią, mimo znanych już technologii i właściwości różnorodnych kompozytów węglowo-miedzianych (np.: z włóknami węglowymi, z grafitem, z węglikiem krzemu w postaci spieku bądź włókien). Trudności wytwarzania takich kompozytów poza brakiem zwilżalności wynikają głównie z kształtu wzmocnienia czyli płatkowej budowy grafenu. Brak ciągłości i rozwinięta powierzchnia nie gwarantują dobrego wymieszania grafenu z materiałem osnowy w przypadku mieszania składników w fazie stałej, nieskuteczne są również techniki galwanicznego nakładania miedzi nieodrowne w przypadku materiałów włóknistych. Wprowadzenie grafenu do osnowy miedzianej powinno obniżyć współczynnik rozszerzalności cieplnej przy zachowaniu odpowiednio wysokiego przewodnictwa cieplnego. Aby udowodnić powyższe założenia będą prowadzone dalsze badania w tym kierunku.

Warunkiem aplikacji nowych materiałów złożonych miedź-grafen o specyficznych właściwościach cieplnych (przewodnictwo cieplne, współczynnik rozszerzalności cieplnej) jest możliwość łączenia ich z innymi materiałami przede wszystkim z ceramiką i metalami. Gwarancją dobrej jakości elementów spajanych jest dobra zwilżalność powierzchni lutem metalicznym. Wytwarzanie kompozytu miedź-grafen ma na celu obniżenie współczynnika rozszerzalności cieplnej przy zachowaniu odpowiednio wysokiego przewodnictwa cieplnego. Spełnienie tych warunków pozwoli zastosować te kompozyty jako elementy odprowadzające ciepło z układów miedź-ceramika, m.in. w elementach odprowadzających ciepło generowane podczas pracy lasera.

Umiejętność spajania tych materiałów jest warunkiem wprowadzania innowacyjnych rozwiązań. Praca dotyczy badania możliwości technologicznych wytwarzania materiału złożonego Cu-C i jego przydatności w technikach spajania.

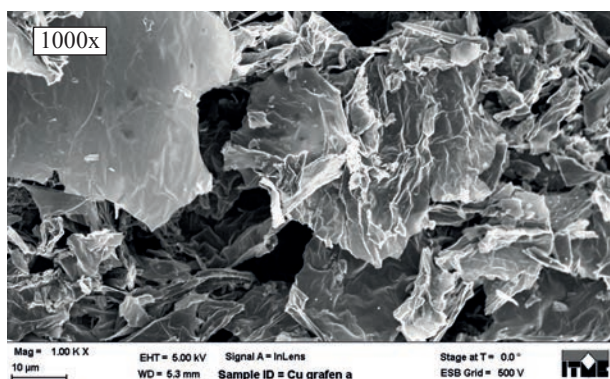
2. Materiały wyjściowe

Do wykonania kompozytu objętościowego przeznaczanego do lutowania wykorzystano węgiel w postaci: zredukowanego termicznie tlenku grafenu (rGO) oraz dostępnego handlowo grafenu (firmy Sky Spring Nanomaterials). Na wytypowane proszki osadzano nanoprozsek tlenku miedzi (CuO) metodą strącania z kąpeli zawierającej: siarczan miedzi, wodorotlenek sodu, formaldehyd i winian sodowo-potasowy. Otrzymane proszki poddawano procesowi wyżarzania w temperaturze 600 °C w atmosferze azotu o zawartości tlenu ~ 1,5 ppm celem redukcji wyższego tlenku CuO do niższego tlenku Cu₂O, nie powodując zarazem rozrostu ziaren miedzi.

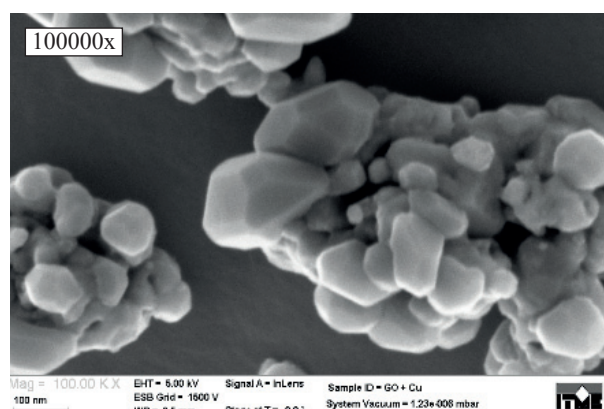
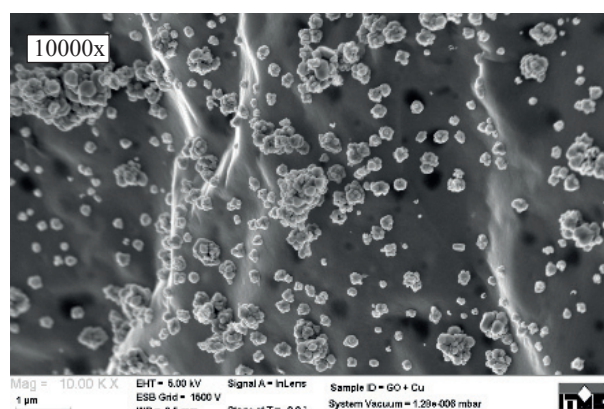
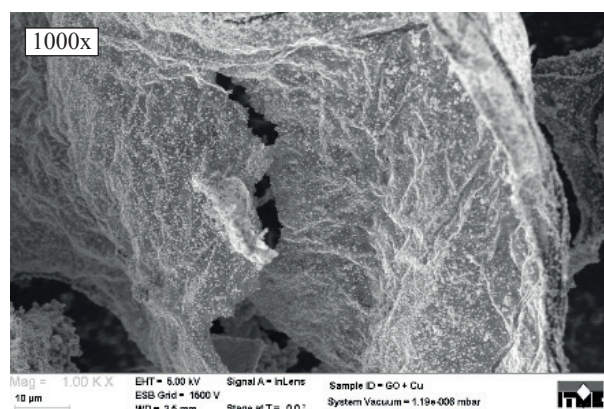
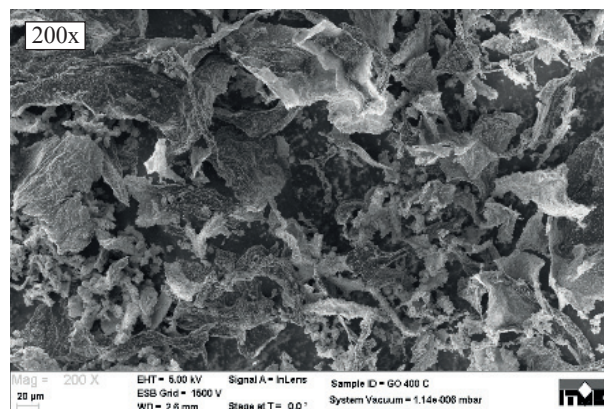
2.1. Zredukowany termicznie tlenek grafenu

Materiał do badań został wytworzony przez zespół Z-8 w ITME (Zakład Technologii Chemicznych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych). Mikrostrukturę badanego proszku przedstawiono na Rys. 2. Obserwuje się skupisko płatków rGO o rozmiarach sięgających kilkadziesiąt mikrometrów. Rozmieszczenie ich ma charakter przypadkowy. Analizę mikroskopową badanych materiałów oraz inne analizy mikroskopowe przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM - *Scanning Electron Microscope*) AURIGA CrossBeam Workstation (Carl Zeiss). Do tworzenia obrazów SEM zastosowano detektor boczny (SE - *Secondary Electrons*) oraz wewnątrz-soczewkowy (InLens), wykorzystując detekcję elektronów wtórnych przy napięciu przyspieszającym wynoszącym 5 i 20 kV.

Zdjęcia mikrostruktury proszków po procesie osadzenia tlenku miedzi oraz poddanych procesowi termicznemu przedstawiono na Rys. 3 - 4. Na poszczególnych płatkach widoczne są pojedyncze ziarna i złożone krystality miedzi.

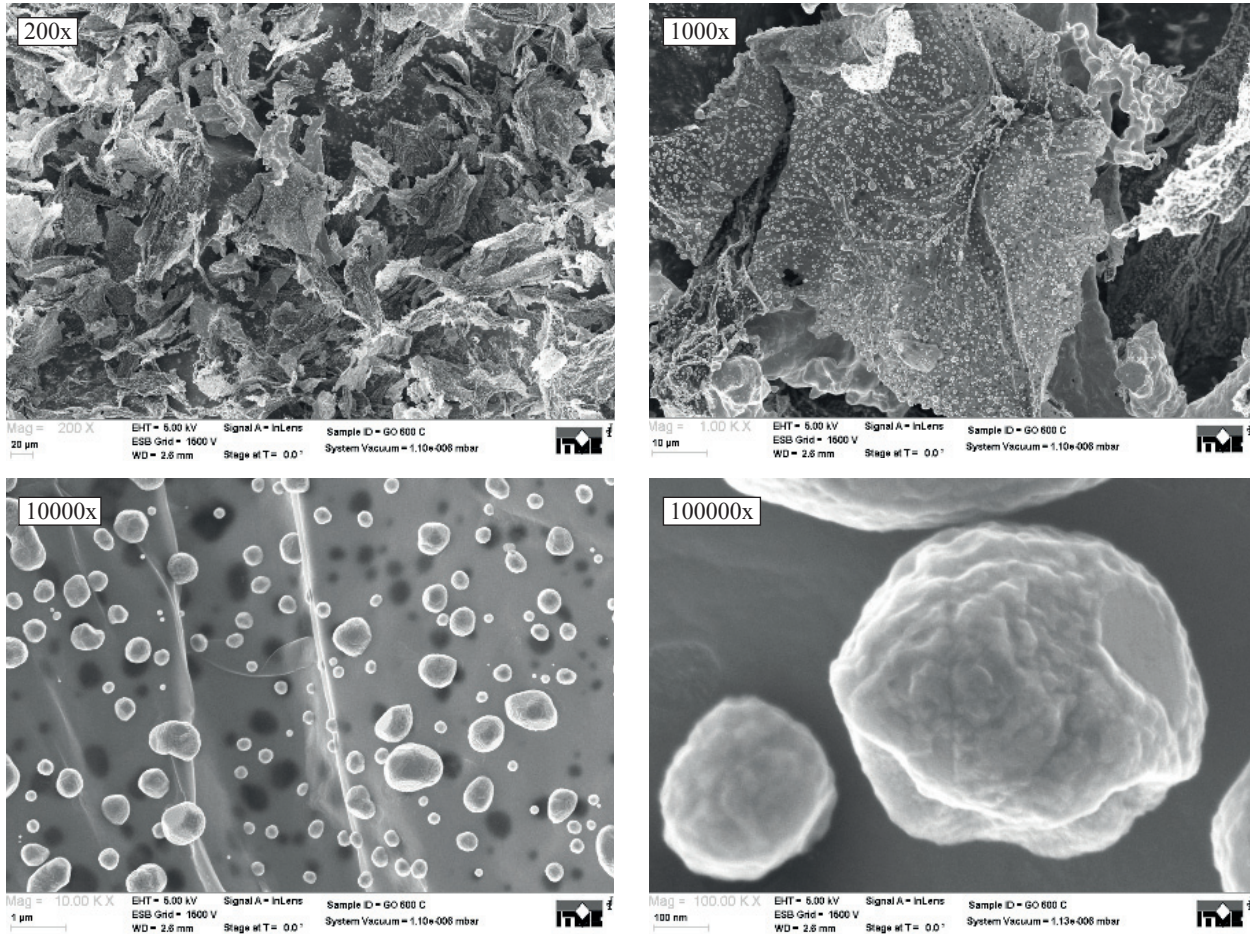


Rys. 2. Obraz SEM rGO.
Fig. 2. SEM image of rGO.

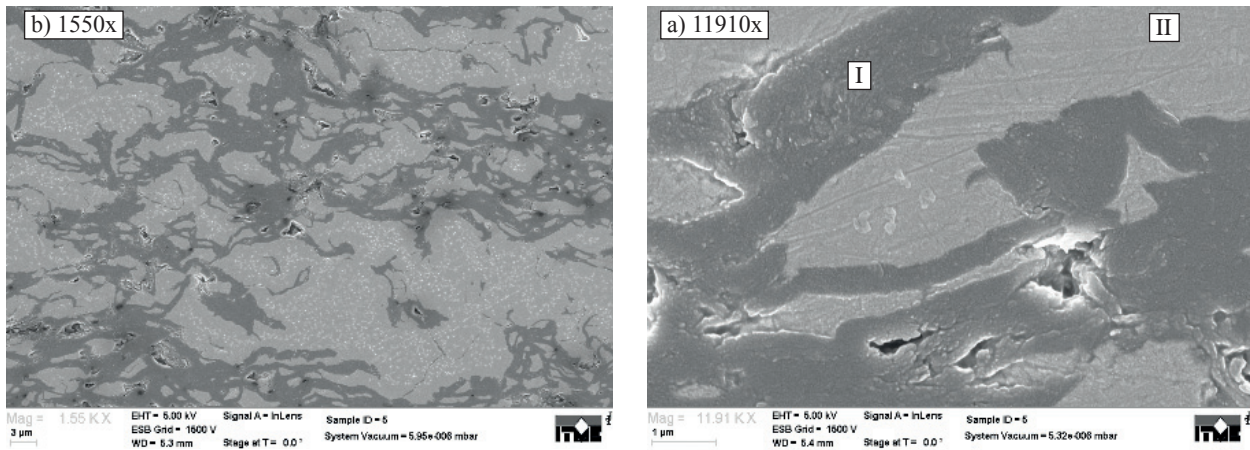


Rys. 3. Obrazy SEM rGO pokrytego tlenkiem miedzi, bez wyżarzania.

Fig. 3. SEM images of rGO covered with a layer of copper oxide, without annealing.



Rys. 4. Obrazy SEM rGO pokrytego tlenkiem miedzi, wyżarzonego w temperaturze 600 °C.
Fig. 4. SEM images of rGO, covered with a layer of copper oxide, annealed at 600 °C.

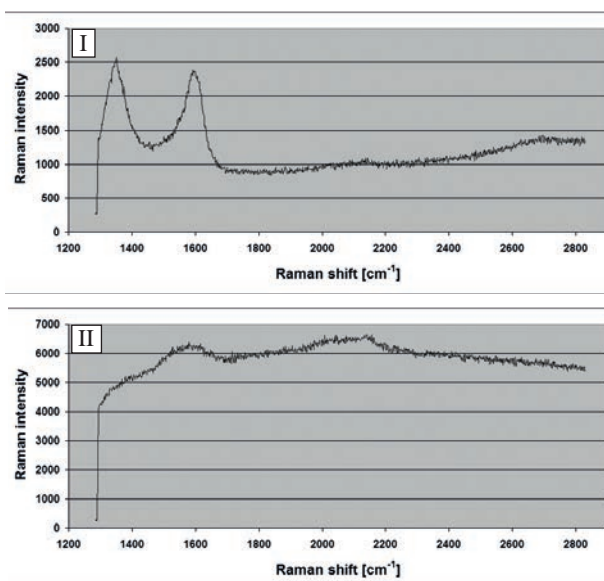


Rys. 5. Obrazy SEM kompozytu miedź-rGO – a, b; (I – rGO, II – miedź).
Fig. 5. SEM images of the Cu-rGO composite – a, b; (I - rGO, II – copper).

Po przeprowadzeniu procesu wyżarzania obserwuje się zaokrąglenie krawędzi ziaren miedzi widocznych po obu stronach płatków rGO, a kolor proszku zmienia się z czarnego na brązowy. W kolejnym kroku z mieszaniny rGO z miedzią, po wyżarzeniu w temperaturze 600 °C wyprasowano kształtki na prasie przeznaczonej do prasowania i spiekania typu Astro (model HP50-7010) przy parametrach: temperatura 1050 °C, nacisk 30 MPa, czas

0,5 h, atmosfera azotu. Mikrostrukturę otrzymanego kompozytu przedstawiono na Rys. 5. Na Rys. 6 przedstawiono widma ramanowskie uzyskane w punktach I i II na Rys. 5a.

Przedstawione widma Ramana charakteryzują materiał składowe uzyskanego kompozytu. Widmo I jest odpowiednie dla materiału węglowego (grafenu), charakterystyczne dla rGO, natomiast widmo II dla materiału miedzianego.



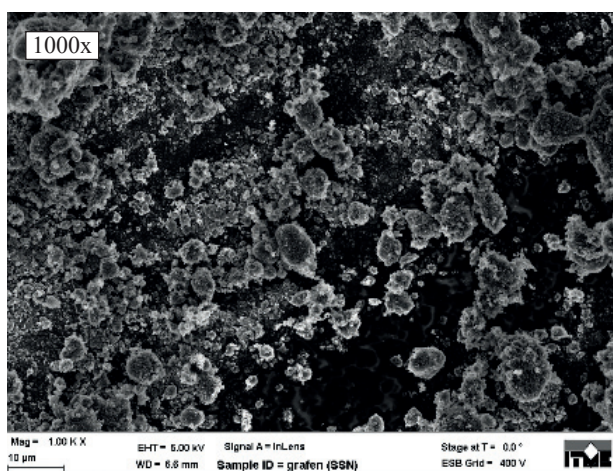
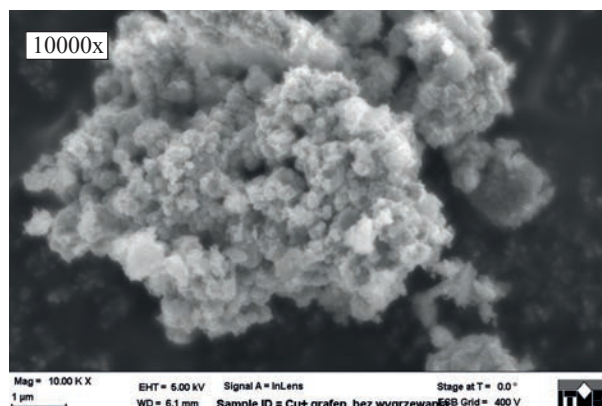
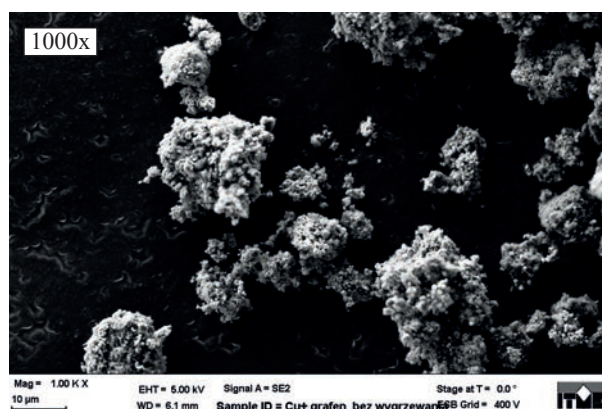
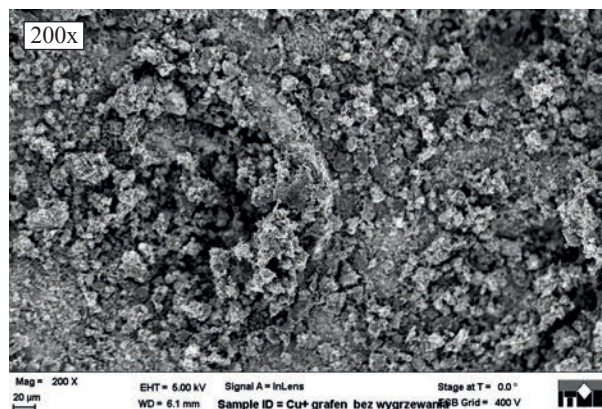
Rys. 6. Widmo ramanowskie kompozytu uzyskane w punktach I i II (Rys. 5a).

Fig. 6. Raman spectrum of the composite at points I and II (Fig. 5a).

2.2. Grafen handlowy

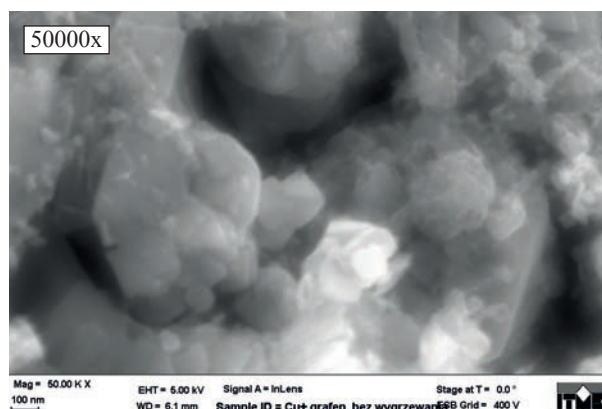
Mikrostrukturę badanego proszku przedstawiono na Rys. 7. Morfologia proszku handlowego, po strąceniu tlenku miedzi (Rys. 8), przed wyżarzeniem znacznie różni się od morfologii rGO (Rys. 2). W obserwacjach mikroskopowych proszku widoczna jest mieszanina ziaren o różnorodnych kształtach. Obserwuje się bardzo drobne ziarna oraz duże aglomeraty o różnorodnym kształcie. Wytrącony nanoproszek tlenku miedzi w mieszaninie rozmieszczony jest nierównomiernie, tworzy skupiska o różnym kształcie i wymiarach. Nie stwierdzono struktur płatkowych charakterystycznych dla proszków wytwarzanych w ITME.

Wygląd proszku po wyżarzeniu przedstawiono na Rys. 9. Obserwuje się zaokrąglanie kryształów miedzi, jak również redukcję tlenków miedzi. Barwa proszku zmienia



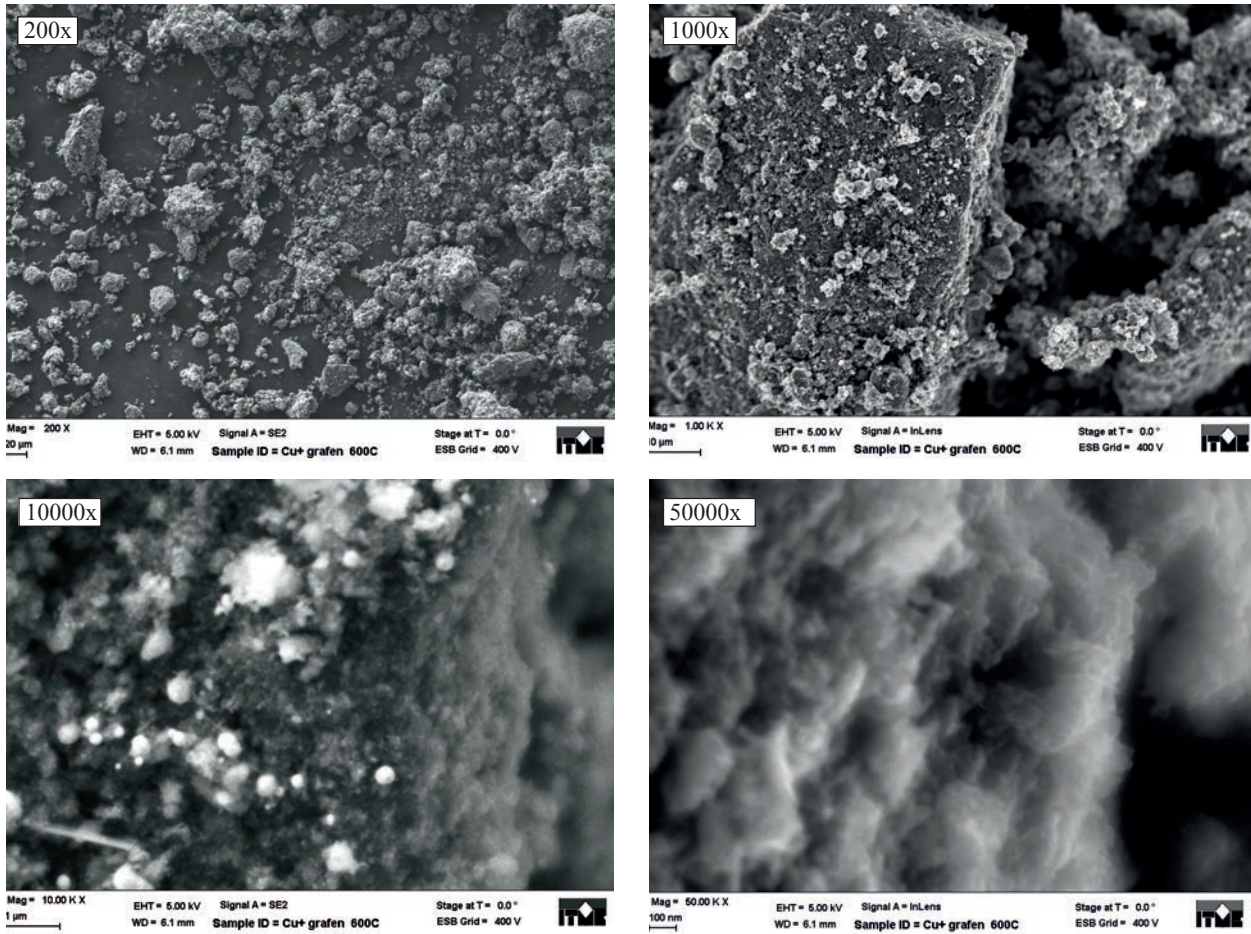
Rys. 7. Obraz SEM grafenu handlowego.

Fig. 7. SEM image of commercial graphene.

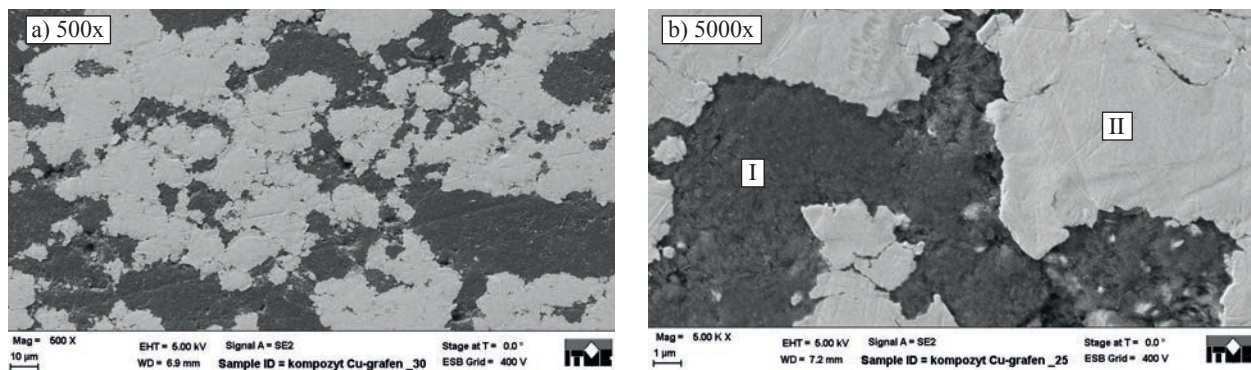


Rys. 8. Obrazy SEM grafenu handlowego pokrytego tlenkiem miedzi, bez wyżarzania.

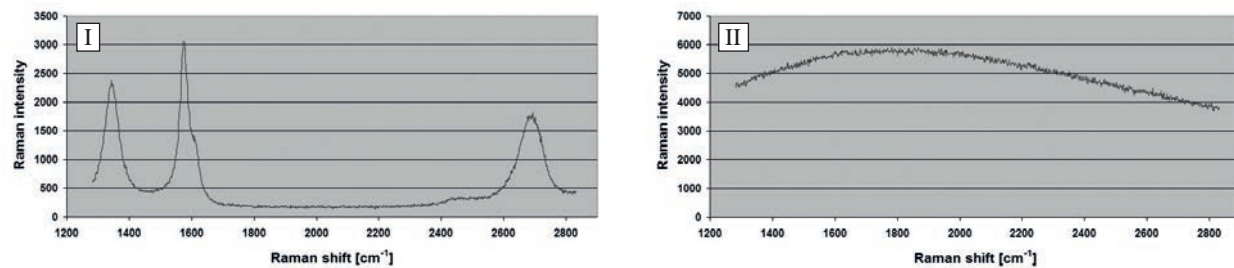
Fig. 8. SEM images of commercial graphene covered with a layer of copper oxide, without annealing.



Rys. 9. Obrazy SEM grafenu handlowego pokrytego tlenkiem miedzi, wyżarzzonego w temperaturze 600 °C.
 Fig. 9. SEM images of commercial graphene covered with a layer of copper oxide, annealed at 600 °C.



Rys. 10. Obrazy SEM kompozytu miedź-handlowy grafenu – a, b; (I – grafen, II – miedź).
 Fig. 10. SEM images of the Cu-commercial graphene composite – a, b; (I – graphene, II – copper).



Rys. 11. Widmo ramanowskie kompozytu uzyskane w punktach I i II (Rys. 10b).
 Fig. 11. Raman spectrum of the composite at points I and II (Fig. 10b).

się z czarnego na brązowy. Kompozyt przygotowano analogicznie jak w przypadku rGO (Rys. 10).

Widoczny jest brak kontaktu miedzi i grafenu, nie obserwuje się zwartych granic fazowych. Kompozyt nie ma budowy warstwowej jak w przypadku rGO. Widoczne są duże skupiska grafenu w osnowie miedzianej. Następnie przedstawiono widma ramanowskie uzyskane w punktach I i II na Rys. 10b.

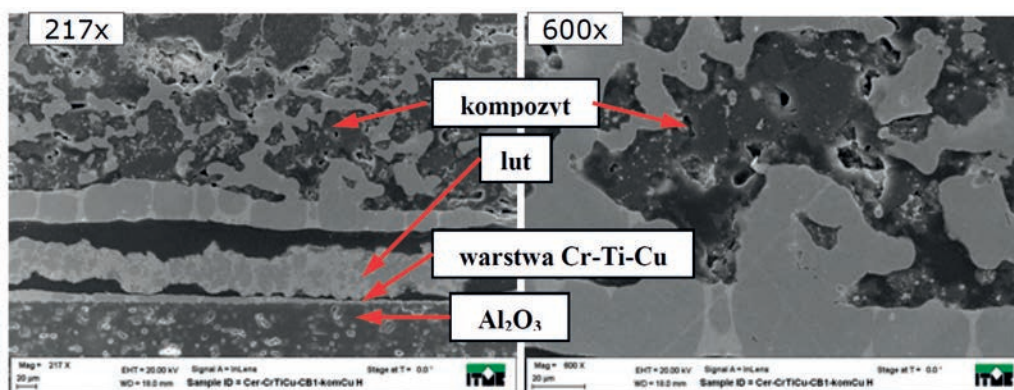
Podobnie jak w przypadku rGO przedstawione widma Ramana kompozytu z handlowym proszkiem grafenu charakteryzują osnowę i wzmocnienie kompozytu. Widmo I

jest odpowiednie dla materiału węglowego (grafenu), natomiast widmo II dla materiału miedzianego. W odróżnieniu od rGO w widmie I identyfikuje się dodatkowe pasmo 2D (*raman shift* ~ 2700) typowe dla grafenu.

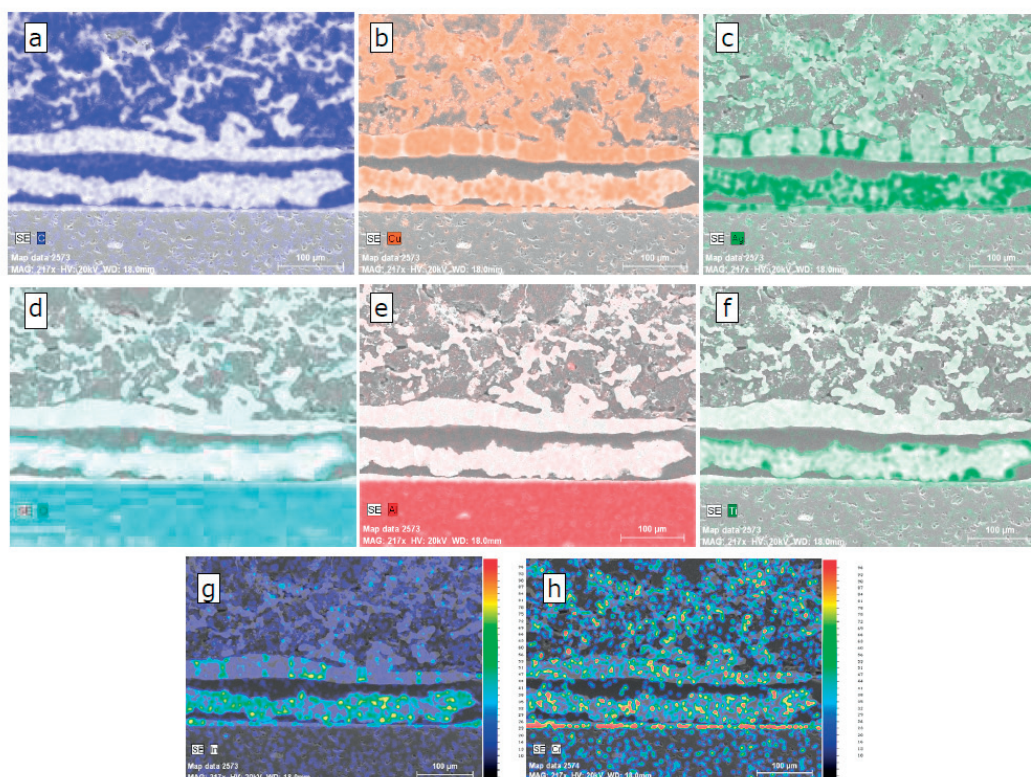
3. Spajanie kompozytów

Kompozyty poddano procesowi galwanicznego nakładania warstwy miedzi (~ 5 μm) celem aktywacji

Złącze 1: Ceramika korundowa pokryta warstwami Cr-Ti-Cu – lut CB1 – kompozyt z handlowym proszkiem grafenu.



Rys. 12. Obrazy SEM złącza 1.
Fig. 12. SEM images of joint 1.



Rys. 13. Rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju złącza 1: a) mapa C; b) Cu; c) Ag; d) O; e) Al; f) Ti; g) mapa intensywności In; h) mapa intensywności Cr.

Fig. 13. Surface distribution of elements on the cross-section of joint 1: a) C map; b) Cu; c) Ag; d) O; e) Al; f) Ti; g) In intensity map; h) Cr intensity map.

i ujednorodnienia powierzchni oraz poprawy zwilżalności lutem. Następnie lutowano je z ceramiką korundową (o zawartości $\sim 97\%$ Al_2O_3) stosując lut aktywny CB1 (o składzie $\text{AgCu}_{19,5}\text{Ti}_3\text{In}_5$) w temperaturze $900\text{ }^\circ\text{C}$ w atmosferze azotu o zawartości tlenu $1,5\text{ ppm}$. Na ceramice korundową nanoszono warstwy: Ni metodą elektro-

chemiczną oraz Cr-Ti-Cu metodą sputteringu. Uzyskane złącza przedstawiono na Rys. 12 - 19.

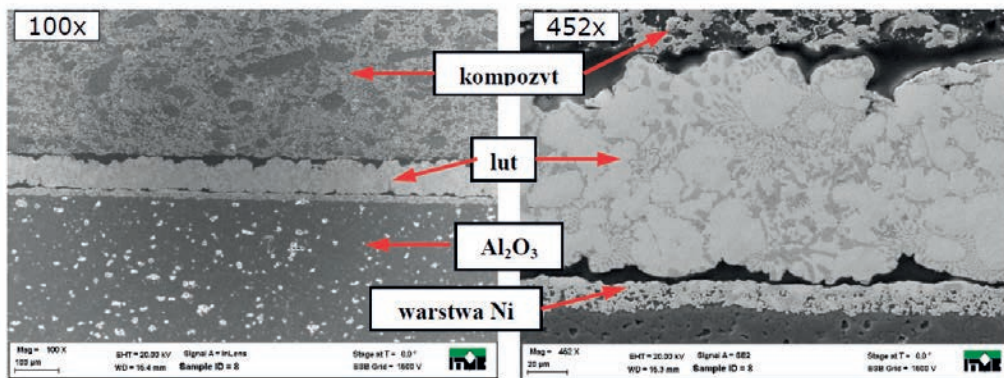
Zbadano gęstość uzyskanych kompozytów (Tab. 1). Wyniki przedstawione w tabeli świadczą o większej porowatości kompozytu z handlowym proszkiem grafenu.

Tab. 1. Gęstość wybranych kompozytów.

Tab. 1. Density of selected composites.

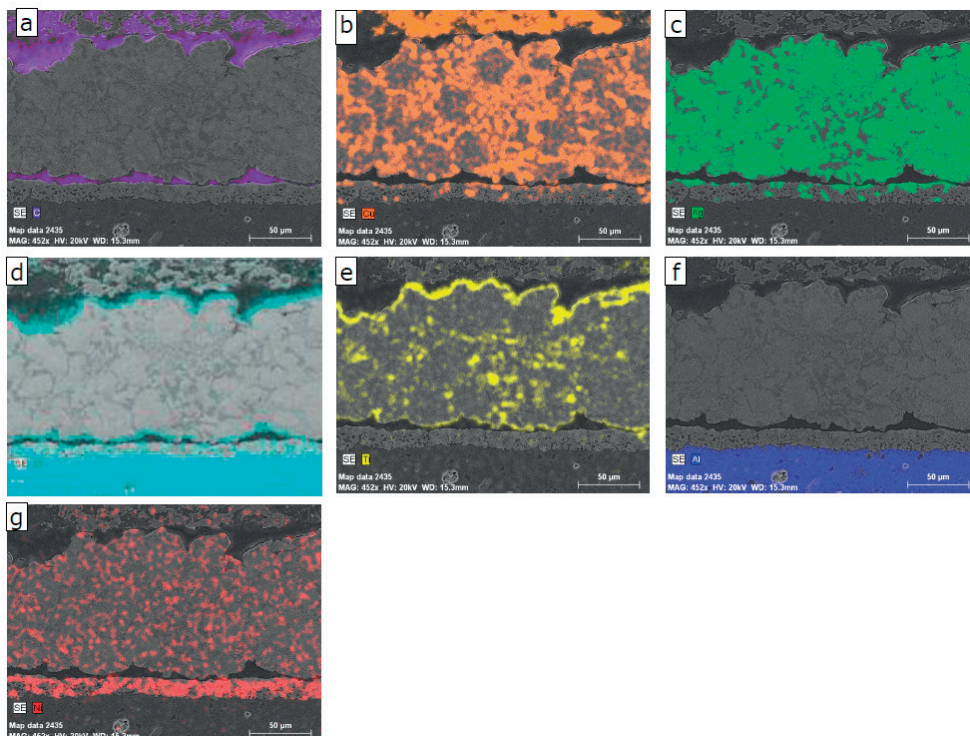
Gęstość [g/cm^3]	
Kompozyt z handlowym proszkiem grafenu	Kompozyt z rGO
4,17	7,78

Złącze 2: Ceramika korundowa pokryta warstwą Ni – lut CB1 – kompozyt z handlowym proszkiem grafenu.



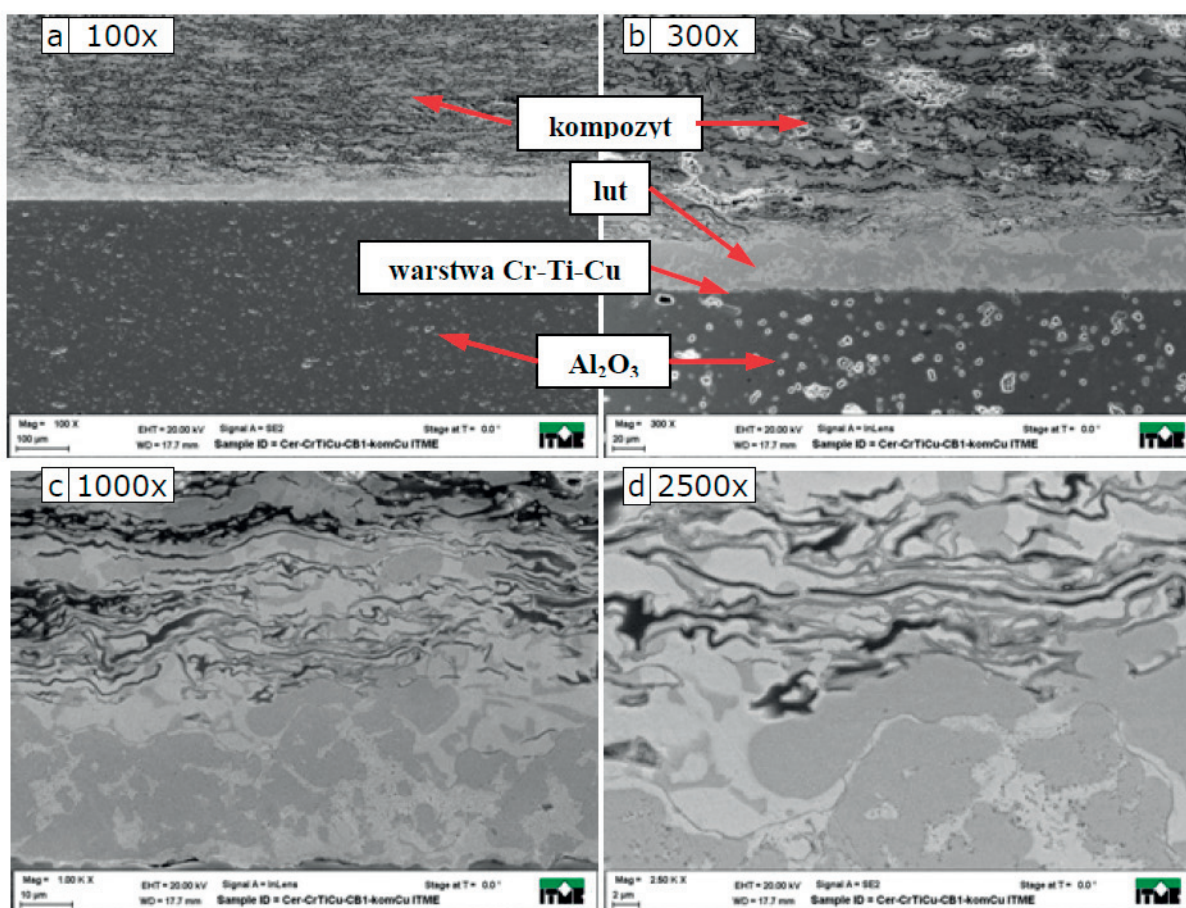
Rys. 14. Obrazy SEM złącza 2.

Fig. 14. SEM images of joint 2.



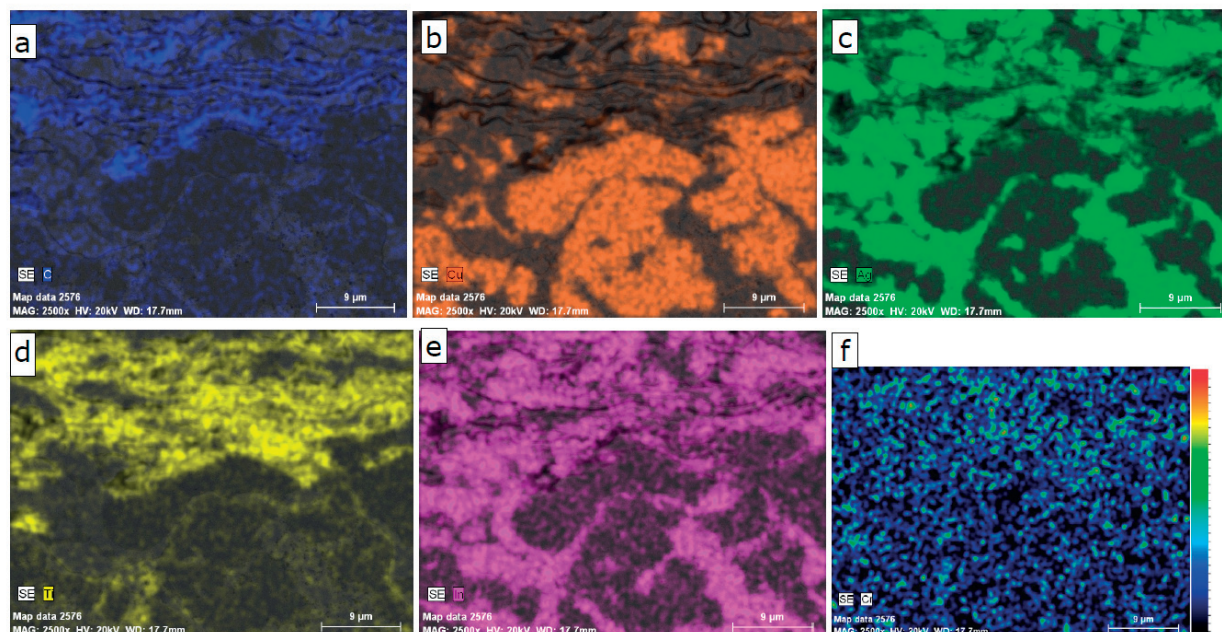
Rys. 15. Rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju złącza 2: a) mapa C; b) Cu; c) Ag; d) Ti; e) Al; f) Ni.

Fig. 15. Surface distribution of elements on the cross-section of joint 2: a) map C; b) Cu; c) Ag; d) Ti; e) Al; f) Ni.

Złącze 3: Ceramika korundowa pokryta warstwami Cr-Ti-Cu – lut CB1 – kompozyt z rGO

Rys. 16. Obrazy SEM złącza 3.

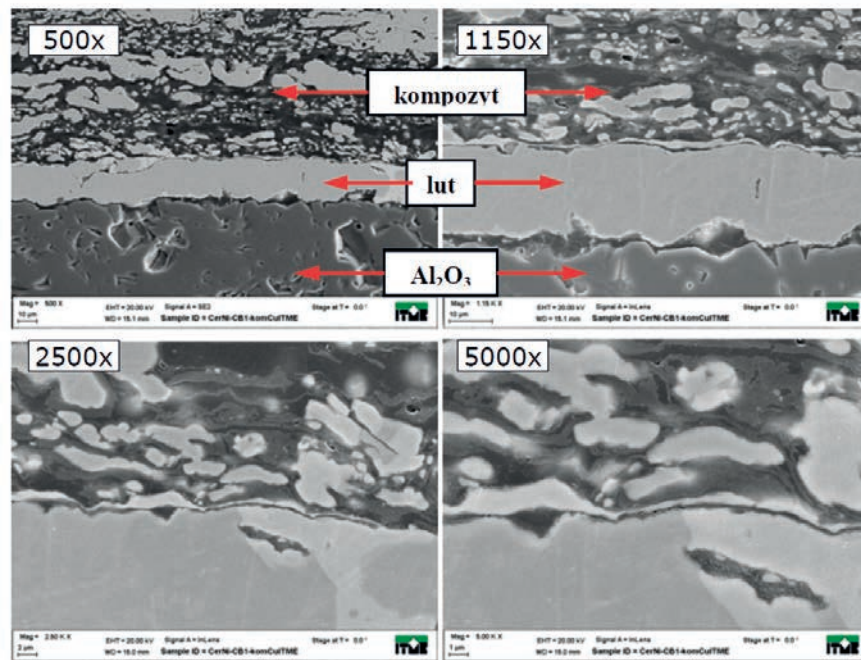
Fig. 16. SEM images of joint 3.



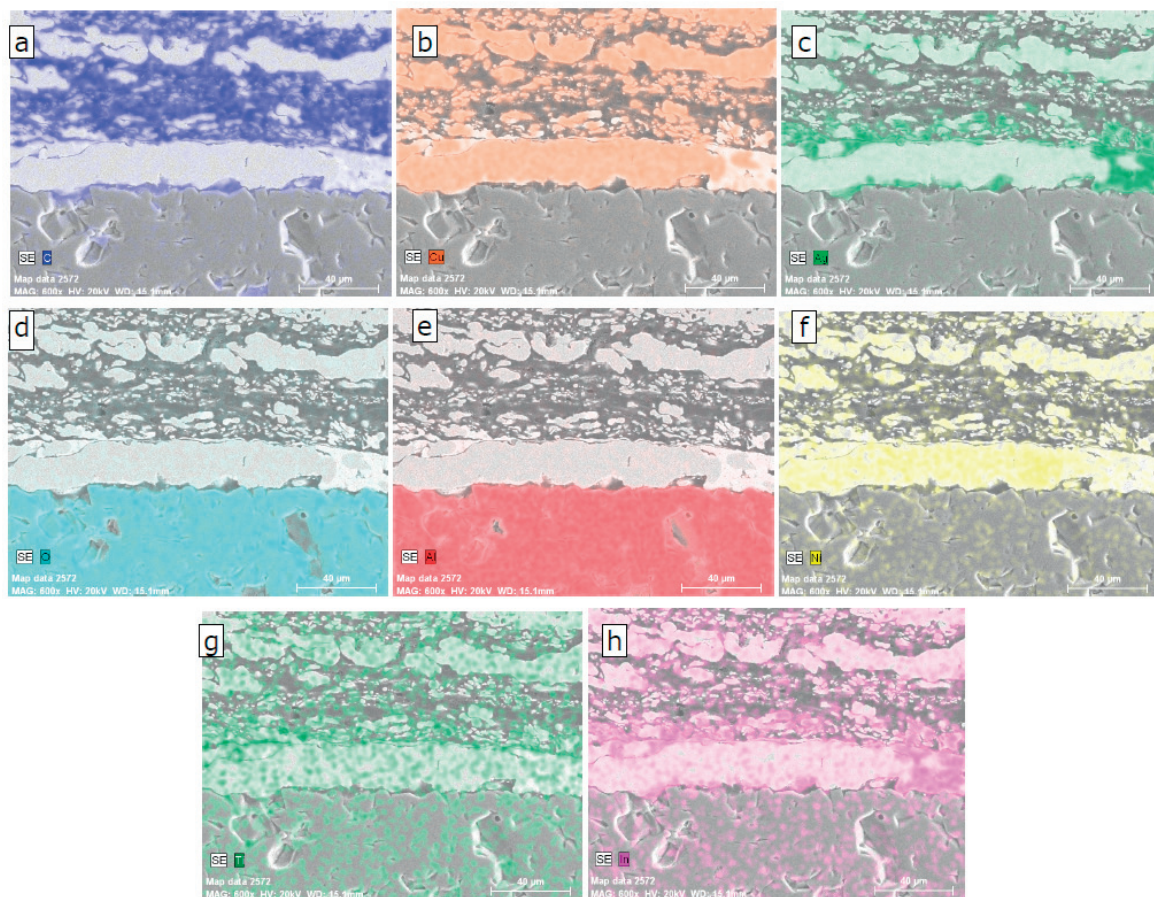
Rys. 17. Rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju złącza 3: a) mapa C; b) Cu; c) Ag; d) Ti; e) In; f) mapa intensywności Cr.

Fig. 17. Surface distribution of elements on the cross-section of joint 3: a) C map; b) Cu; c) Ag; d) Ti; e) In; f) Cr intensity map.

Złącze 4: Ceramika korundowa pokryta warstwą Ni – lut CBI – kompozyt z rGO.



Rys. 18. Obrazy SEM złącza 4.
Fig. 18. SEM images of joint 4.



Rys. 19. Rozkład powierzchniowy pierwiastków na przekroju złącza 4: a) mapa C; b) Cu; c) Ag; d) O; e) Al; f) Ni; g) Ti; h) In.
Fig. 19. Surface distribution of elements on the cross-section of joint 4: a) map C; b) Cu; c) Ag; d) O; e) Al; f) Ni; g) Ti; h) In.

Analizując zdjęcia SEM przekroju złącza 1 zaobserwowano brak kontaktu między powierzchniami spajanych materiałów. Poszczególne warstwy można opisać następująco: warstwa miedzi na kompozycie wzbogacona jest o srebro i ind pochodzące z lutu, a na jej powierzchni widoczny jest również tlen (Rys. 13d). Srebro migruje w warstwę miedzi nałożoną na kompozyt oraz w głąb kompozytu (Rys. 13c). Natomiast ind migruje tylko do warstwy miedzi (Rys. 13g). Dodatkowo chrom, srebro i ind dyfundują do warstwy wierzchniej ceramiki. Mapa tytanu pokazuje rozmieszczenie go na powierzchni lutu (Rys. 13f). Tytan, który jest pierwiastkiem aktywnym, prawdopodobnie wraz z tlenem tworzy ciągłą warstwę na powierzchni stopionego lutu i traci swoją aktywność, uniemożliwia więc zwilżanie powierzchni zarówno ceramiki, jak i kompozytu. Nie ogranicza on natomiast dyfuzji srebra i indu do powierzchni kompozytu i ceramiki (Rys. 13c, g), ale uniemożliwia wzajemną zwilżalność metali. Po procesie lutowania w warstwie kompozytu nadal pozostaje obecny tlen. Przy jego dużym stężeniu nadal możliwe jest również fizyczne oddziaływanie tlenu jako gazu rozdzielającego fazy reakcyjne. Warto również zwrócić uwagę na Rys. 10a oraz Rys. 12 (z prawej). Dodatkowy proces (spajanie) mógł wpłynąć na zmianę struktury kompozytu.

W kolejnym złączu 2 obserwuje się brak dyfuzji składników lutu do kompozytu i brak kontaktu z kompozytem. Tytan tworzy warstwę ciągłą na powierzchni lutu (Rys. 15e), a srebro i miedź dyfundują do warstwy niklu położonej na ceramice (Rys. 15b, c, g). Natomiast nikiel dyfunduje do lutu. W obecności tlenu (z materiału kompozytowego) tytan prawdopodobnie traci swoją aktywność (Rys. 14, 15d, e). W obszarach między lutem a kompozytem i ceramiką identyfikuje się żywice pochodząca z preparatyki próbki (Rys. 15a).

W złączu 3 mamy do czynienia z dobrą zwilżalnością ceramiki, a zwłaszcza kompozytu przez lut CB1 (Rys. 16). Składniki lutu w postaci srebra, indu i tytanu dyfundują do kompozytu na znaczne głębokości tworząc prawidłowe złącze (Rys. 17c, d, e). Chrom, będący składnikiem warstwy nałożonej na ceramikę, również migruje do lutu i kompozytu (Rys. 17f). Łączone materiały tworzą zwarty monolit, a granice fazowe spajanych warstw są ciągłe.

W ostatnim złączu 4 spajany lutem aktywnym (Rys. 18) obserwuje się brak dobrego kontaktu lutu z ceramiką. Lut lepiej zwilża powierzchnię kompozytu. Srebro, tytan, nikiel i ind migrują do kompozytu (Rys. 19c, f, g, h). Ind dyfunduje w obszary występowania srebra (Rys. 19c, h).

We złączach 3 i 4 z lutem aktywnym CB1 obserwuje się dobry kontakt lutu z kompozytem, przy czym najlepszą spójność łączonych materiałów obserwuje się w obecności Cr, nieco gorszą w obecności Ni, natomiast w pozostałych brak dobrego kontaktu. W złączach 1, 2 i 4 widać wyraźną granicę między lutem a ceramiką oraz brak wyraźnej warstwy przejściowej między nimi. Natomiast w złączu 3 tworzy się warstwa przejściowa kompozyt-lut bogata w miedź, srebro, chrom, tytan i ind. W złączach 1 i 2 brak

kontaktu lutu z metalizowaną ceramiką prawdopodobnie jest spowodowany tworzeniem ciągłej warstwy tytanu z tlenem na powierzchni stopionego lutu, co uniemożliwia zwilżanie powierzchni zarówno ceramiki jak i kompozytu. Tytan w połączeniu z tlenem traci swoją aktywność.

4. Podsumowanie

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano złącze, w którym oba spajane materiały (ceramika korundowa i kompozyt Cu-grafen) były bardzo dobrze zwilżane przez lut aktywny w określonych warunkach. Było to złącze ceramiki korundowej pokrytej warstwami Cr-Ti-Cu z kompozytem wykonanym z zGO pokrytym warstwą miedzi. Spajane materiały tworzyły zwarty element wielowarstwowy. Składniki lutu dyfundowały do kompozytu na znaczne głębokości tworząc warstwę przejściową bogatą w miedź, srebro, tytan i ind. W złączach z kompozytem handlowym, zwłaszcza gdy w obszarze spajania nie było chromu uzyskano złącza, w których spajane powierzchnie nie miały żadnego kontaktu, w tych przypadkach brak zwilżalności prawdopodobnie spowodowany był utworzeniem ciągłej warstwy tytanu z tlenem na powierzchni stopionego lutu. Odnosząc to do złączy o dobrej zwilżalności można zauważyć, że różnią się one tylko materiałem wyjściowym do wytwarzania kompozytu. Świadczyć to może o tym, że uzyskany kompozyt z handlowym proszkiem grafenu był gorszej jakości, zawierał większą ilość fazy gazowej niż kompozyt z zGO, która uniemożliwiła uzyskanie dobrej zwilżalności. Na podstawie uzyskanych wyników można jednoznacznie stwierdzić, że w badanych przypadkach głównym problemem w uzyskaniu dobrej jakości złączy była faza gazowa, skumulowana w kompozycie, pochodząca z atmosfery ochronnej procesu prasowania oraz tlen pochodzący z przygotowania mieszaniny grafen – Cu₂O. W temperaturze lutowania (900 °C) gazy znajdujące się w porach są uwalniane, utleniają powierzchnie spajania i pogarszają je, a w niektórych przypadkach uniemożliwiają całkowicie zwilżalność. Porowatość kompozytów nie tylko wpływa na obniżanie właściwości mechanicznych i cieplnych materiału, ma również wpływ na spajalność z innymi materiałami. Prowadzenie procesu lutowania w próżni dałoby lepsze efekty z uwagi łatwość utleniania się tytanu. Dodatkowo w temperaturze lutowania (900 °C) gazy znajdujące się w porach są uwalniane i pogarszają zwilżalność.

Podziękowania

Badania zostały wykonane w ramach projektu pt: „Nowoczesne, zawierające grafen kompozyty na bazie miedzi i srebra przeznaczone dla przemysłu energetycznego i lotniczego” numer umowy GRAF-TECH/NCBR/10/29/2013 finansowanego przez NCBiR w pro-

gramie GRAF-TECH, oraz w ramach pracy statutowej pt: „Opracowanie warunków procesu lutowania kompozytów na bazie miedzi, zawierających różne postaci węgla, z miedzią i/lub ceramiką”.

Literatura

- [1] Pietrzak K.: Formowanie się warstw pośrednich w kompozytach metalowo-ceramicznych i ich złączach, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej*, Warszawa, 1998
- [2] Pietrzak K.: Nature and morphology of the interface layer in carbon fibre copper composites. The 4th European Conference and Advanced Materials and Processes, Padva/Venice, 1995, 463 - 467,
- [3] Barlak M., Piekoszewski J., Stanisławski J., Borkowska K., Sartowska B., Werner Z., Miśkiewicz M., Jagielski J., Starosta W.: The effect of titanium ion implantation into carbon ceramic on its wettability by liquid copper, *Vacuum*, 2007, 81, 1271 - 1274
- [4] Barlak M., Piekoszewski J., Stanisławski J., Borkowska K., Sartowska B., Werner Z., Miśkiewicz M., Starosta W., Składnik-Sadowska E., Kolitsch A., Grötzschel R., Kierzek J.: Wettability improvement of carbon ceramic materials by mono and multi energy plasma pulses, *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203, 2536 - 2540
- [5] Dudley A. Chance, Wilcox Dawid L.: Metal-ceramic constraints for multilayer electronic packages, *Proceedings of the IEEE*, 1971, 59, 10, 1455 - 1463
- [6] Olesińska W.: Rola składu chemicznego warstw pośrednich w połączeniach ceramika-metal, *Mater. Elektron.*, 1984, 1, 32 - 46
- [7] Olesińska W.: Spajanie ceramiki z metalami, *Prace ITME*, 2008, 59
- [8] Eda G., Chhowalla M.: Graphene-based composite thin films for electronics, *Nano Letters*, 2009, 9, 2, 814 - 818
- [9] Stankovich S., Dikin D. A., Dommett G. H. B., Kohlhaas K. M., Zimney E. J., Stach E. A., Piner R. D., Nguyen S. T., Ruoff R. S.: Graphene based composite materials, *Nature, Letters*, 2002, 442/20