

## Wpływ mikrostruktury proszku wolframu na właściwości wielowarstwowych spieków ceramika-metal

### 1. WSTĘP

Zebrane dotychczas w ITME doświadczenia w technologii otrzymywania złączy ceramika-metal i technologii ceramiki wielowarstwowej wskazują na zasadnicze znaczenie parametrów proszków molibdenu i wolframu, stosowanych do otrzymywania twardych warstw metalicznych na ceramice korundowej. Z brakiem bliższego określenia parametrów tych proszków i nieumiejętnością sterowania nimi wiąże się wiele dotychczasowych niepowodzeń produkcyjnych, których wynikiem było otrzymywanie złączy o zbyt niskiej wytrzymałości mechanicznej i niepróznioszczelnych.

Większość opublikowanych dotychczas prac dotyczy badań mechanizmów spiekania warstw metalicznych Mo-Mn na podłożach z ceramiki korundowej [1, 2]. W pracach tych przyjmowano jako jedyny parametr proszku Mo lub W jego średnie lub maksymalne uziarnienie, traktując pozostałe parametry jako stałe. Główną uwagę zwracano na inne parametry i zależności procesu otrzymywania warstw metalicznych /warunki spiekania, wpływ domieszek w warstwie metalicznej i podłożu ceramicznym itp/. Brak jest natomiast doniesień poświęconych sposobom preparacji przygotowania proszków do procesu metalizowania oraz zależności parametrów złączy od innych, poza uziarnieniem, właściwości stosowanych proszków Mo i W.

W technologii ceramiki wielowarstwowej warstwy metaliczne /zwykle w postaci past wolframowych/ są nanoszone na surowe podłoże ceramiczne w postaci folii zawierającej obok proszków ceramicznych - organiczną żywicę /zwykle termoplastyczną/, plastyfikatory i substancje powierzchniowo czynne. W typowym procesie produkcyjnym folia ceramiczna z warstwami metalicznymi podlega operacjom cięcia, laminowania i spiekania. W wyniku spiekania otrzymuje się monolityczne korpusy ceramiczno-metalowe; w ceramicznym bloku znajdują się rozmieszczone przestrzennie warstwy metaliczne o dowolnych wymiarach. Warstwy te



mogą spełniać rolę ścieżek lub pól przewodzących prąd elektryczny. Zewnętrzne warstwy metaliczne mogą być przy tym wykorzystywane do wykonywania klasycznych złączy ceramika-metal, np. w celu przylutowania wyprowadzeń metalowych w obudowie struktury układu scalonego.

Proces spiekania warstw metalicznych na folii ceramicznej jest optymalizowany z punktu widzenia zagęszczenia /spieczenia/ tworzywa ceramicznego. W tych samych warunkach powinno następować również spiekanie warstwy metalicznej i trwałe połączenie z podłożem ceramicznym. Biorąc pod uwagę, że w warunkach spiekania tworzywo ceramiczne znajduje się w stanie plastycznym, oczywiste jest, jak ważny jest właściwy dobór składu, temperaturowego współczynnika rozszerzalności metalu oraz skurczliwość warstwy metalicznej przy spiekaniu. Niedopasowanie tych parametrów prowadzi do występowania pęknięć, wygięć, naprężeń wewnętrznych oraz braku adhezji metalu do ceramiki.

## 2. NIEKTÓRE ZAGADNIENIA ZWIĄZANE ZE WSPÓLNYM SPIEKANIEM WARSTW WOLFRAMOWYCH NA FOLII CERAMICZNEJ

Rozważając międzywarstwowe oddziaływania na granicy metal-ceramika można przyjąć następujące założenia:

- naprężenia na granicy metalu i ceramiki powinny być jak najmniejsze,
- naprężenia graniczne są zmniejszane przez dopasowanie współczynników rozszerzalności termicznej oraz skurczliwości metalu i ceramiki,
- skurczliwość warstwy metalicznej może być kontrolowana dla danych warunków spiekania,
- dopasowanie skurczliwości ceramiki i warstwy metalicznej pozwala na kontrolę wygięcia podłoża ceramicznego,
- silne powiązanie warstwy metalicznej z powierzchnią ceramiki jest warunkiem koniecznym do uzyskania dobrego złącza ceramika-metal.

### 2.1. Wpływ temperaturowych współczynników rozszerzalności

Wpływ temperaturowego współczynnika rozszerzalności metalu i ceramiki można przedstawić obrazowo w następujący sposób:

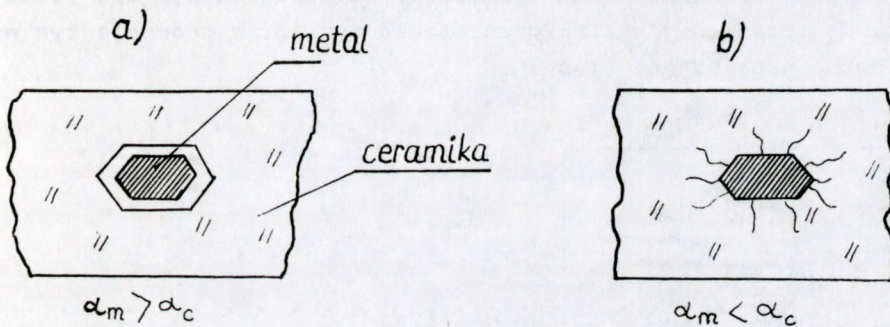
1. Jeżeli  $\alpha$  metalu  $> \alpha$  ceramiki, to przy oziębianiu spieczonej struktury metal kurczy się bardziej niż ceramika wokół niego. Zbyt duża różnica prowadzi do oddzielenia ceramiki i metalu /rys. 1a/.
2. Jeżeli  $\alpha_m < \alpha_c$ , to przy oziębianiu struktury na granicy metalu i ceramiki powstają naprężenia, które w krytycznych przypadkach mogą objawiać się promienistymi pęknięciami ceramiki wokół ścieżki metalicznej /rys. 1b/.

Temperaturowy współczynnik rozszerzalności nieodłącznie związany jest z rodzajem stosowanego metalu i ceramiki. Współczynniki materiałów najczęściej stosowanych w kompozycjach wielowarstwowych przedstawia tabela 1.



Tabela 1. Właściwości materiałów stosowanych w technologii ceramiki wielowarstwowej

Materiał	Temperatura mięknięcia	Temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej
	K	$\times 10^{-6}/K$
$Al_2O_3$	2345	7,3
Mo	2893	5,1
W	3683	4,5



Rys. 1. Wpływ dopasowania współczynników rozszerzalności na jednorodność wielowarstwowych spieków ceramiczno-metalowych

D.A. Chance i D.L. Wilcox w pracy [3] podają praktyczny diagram trzech krytycznych parametrów /rys. 2/.

Krytycznymi parametrami przedstawionymi na diagramie są: moduł elastyczności metalu, różnica współczynników rozszerzalności między metalem a ceramiką oraz maksymalne wytrzymałości na rozciąganie ceramiki. Autorzy jako przykład podają, że w przypadku Mo /moduł elastyczności  $E_m = 324$  GPa/, przy maksymalnej wytrzymałości ceramiki 200 GPa, dopuszczalna jest różnica temperaturowych współczynników rozszerzalności równa ok.  $1,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ . Powyżej tej granicy ceramika ulega pękaniu.

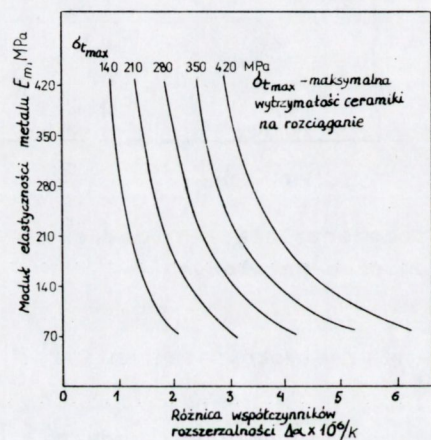
Posługując się powyższym diagramem analogiczną analizę przeprowadzić można dla wolframu i ceramiki, stosowanych w ITME do wytwarzania ceramiki wielowarstwowej. Dla wolframu / $E_m = 428$  GPa, przy założeniu tej samej wytrzymałości ceramiki/ z diagramu odczytać można, że wartość dopuszczalnej różnicy współczynników wynosi również około  $1,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ . Wartość maksymalnej wytrzymałości na rozrywanie ceramiki produkowanej przez ITME/CNPME /90+98%  $Al_2O_3$ / oszacować można na poziomie ok. 300 MPa. Z omawianego diagramu wynika, że dopuszczalna war-



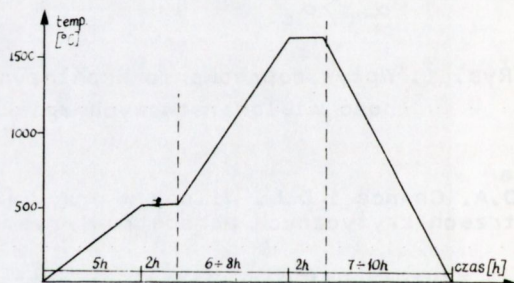
tość różnicy współczynników wynosi wówczas dla Mo ok.  $2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , a dla W ok.  $2,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Rzeczywista różnica współczynników rozszerzalności dla molibdenu wynosi ok.  $2,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , a dla W ok.  $2,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Można więc stwierdzić, że uzyskane wartości dopuszczalnych  $\Delta\alpha$  zgodne są z rzeczywistymi. Są to wartości krytyczne. W obliczeniach prowadzących do diagramu /rys. 2/ autorzy [3] przyjęli jednak skrajne warunki. Można więc przyjąć, że zarówno W jak Mo są materiałami o dopasowanych temperaturowych współczynnikach rozszerzalności.

## 2.2. Wpływ skurczliwości metalu i ceramiki przy wspólnym spiekaniu wielowarstwowych kompozytów ceramiczno-metalowych

Przebieg krzywej spiekania w procesie wielowarstwowym dla folii ceramicznej stosowanej w ITME przedstawia rys. 3. W procesie tym wyróżnić można następujące etapy:



Rys. 2. Dopuszczalne różnice współczynników rozszerzalności termicznej ceramiki i metalu, przy wspólnym spiekaniu



Rys. 3. Krzywa spiekania ceramiki wielowarstwowej

1. Odparowanie, rozkład i spalenie organicznych składników folii ceramicznej i warstwy metalicznej następuje w wyniku powolnego wzrostu temperatury do  $700^{\circ}\text{C}$  i przetrzymania w tej temperaturze /rys. 3/. Wzrost temperatury musi być odpowiednio wolny, aby wydostające się z masy kompozytu substancje nie naruszały jego struktury.
2. Spiekanie tworzywa ceramicznego i warstwy metalicznej. W trakcie dalszego wzrostu temperatury cząstki metalu i cząstki ceramiki zagęszczają się i kurczą, a w temperaturze bliskiej temperaturze spiekania faza szklista ceramiki ulega upłynnieniu. Tworzywo cera-



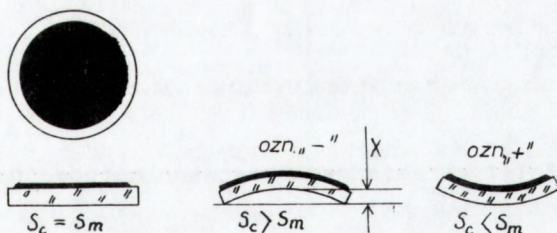
miczne stają się plastyczne. Po osiągnięciu odpowiednio niskiej lepkości faza szklista zaczyna migrować do przygranicznej części warstwy metalicznej [1], powodując w efekcie jej adhezję do ceramiki. W końcowej fazie spiekania zarówno tworzywo ceramiczne jak warstwa metaliczna osiągną swoją graniczną gęstość.

Z powyższego uproszczonego opisu wynika, jak ważne jest dopasowanie skurczliwości metalu i ceramiki jak również fakt, że ze względu na wzajemne oddziaływanie skurczliwości tych nie można rozpatrywać oddzielnie.

Zawartość lepiszcza organicznego w surowej folii ceramicznej zmienia się od 8 do 20% wag., w zależności od stosowanej receptury. Podobnie zmienia się zawartość nośnika w pastach metalicznych. Czynniki wpływającymi na gęstość surowego laminatu /zarówno folii ceramicznej jak i warstwy metalicznej/ są, obok zawartości substancji organicznych, ciśnienie, temperatura i czas laminowania. W praktycznych warunkach technologicznych czynniki te mają jednak wpływ niewielki. Jak już wspomniano, trudno jest przewidywać skurczliwość kompozycji ceramiki z metalem, ponieważ w trakcie spiekania zachodzą różne procesy. Ponadto skurczliwość ta jest funkcją kształtu /geometrii/ spiekane go kompozytu. Dlatego do obserwacji i doboru skurczliwości muszą być stosowane metody empiryczne.

D.A. Chance w pracy [4] zaproponował oryginalną metodę doboru skurczliwości warstw metalicznych w postaci ścieżek i płaszczyzn. Na krążki z folii ceramicznej nanoszono warstwy metaliczne czystego wolframu, metalizowane krążki następnie spiekano. Poprzez pomiar wygięć krążków po spiekaniu dokonywano oceny dopasowania i wzajemnej relacji skurczliwości metalu i ceramiki.

Wielkość uzyskanego wygięcia "x" przyjęto jako miarę różnicy skurczliwości tych materiałów. Zasadę oceny przedstawia rys. 4.



Rys. 4. Ocena relacji skurczliwości ceramiki i warstwy metalicznej w kompozycie wielowarstwowym

D.A. Chance w przedstawiony sposób badał zachowanie się ceramiki Alcoa A-16 /99,5%  $Al_2O_3$ , średnie uziarnienie  $0,8 \mu m$ , w zależności od rozkładu uziarnienia czystego proszku wolframu /0,8; 2; 4;  $9 \mu m$ / oraz ich kombinacje. Autor mierzył wygięcia /dopasowanie, skurczli-



wości/ i wytrzymałość mechaniczną złączy na rozrywanie. Jako optymalny skład granulometryczny proszku W została podana mieszanina 60% wag. proszku o średnim uziarnieniu 0,8  $\mu\text{m}$  i 40% proszku o średnim uziarnieniu 4  $\mu\text{m}$ .

Na 100 g tego zestawu dodawano 1,52 g kwasu tereftalowego jako wypełniacza organicznego. Dla takiego zestawu wygięcie próbek wynosiło  $\pm 2$  mils /in /0,05/25,4 mm/, przy grubości podłoża ceramicznego ok. 0,5 mm.

Średnia wytrzymałość mierzona siłą potrzebną do oderwania główki trzpienia kowarowego o średnicy 44 mils /1,1 mm/ od pola metalicznego o średnicy 55 mils /1,37 mm/, /przy poosiowym przyłożeniu siły/ wynosiła 19 LBS /84,4 N/. Omawiana praca została podsumowana następującymi obserwacjami:

1. Uzyskanie dobrej adhezji warstwy wolframowej do ceramiki możliwe jest bez stosowania dodatków.
2. Wygięcie wspólnie spiekanego układu metal-ceramika może być kontrolowane przez odpowiednią selekcję uziarnienia proszku metalu. Od tego zależy dopasowanie skurczliwości.
3. Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzić można znaczny wzrost ziaren metalu przy spiekaniu w wysokich temperaturach. Powoduje to spadek wytrzymałości złączy ceramika-metal.

Niniejsza praca zawiera doświadczenia wynikające z prac nad dopasowaniem skurczliwości warstwy metalicznej i podłoża ceramicznego do wspólnego spiekania. Z uwagi na fakt, że nie dysponowaliśmy proszkami wolframu o różnych uziarnieniach /jak autorzy omawianych prac/, proszki metaliczne preparowaliśmy we własnym zakresie z  $\text{WO}_3$ , metodą redukcji w wodorze. Celem przeprowadzonych zabiegów technologicznych było uzyskanie pozbawionych deformacji kształtu spieków ceramiczno-metalowych oraz złączy ceramika-metal o odpowiedniej wytrzymałości mechanicznej.

### 3. PROCEDURA DOŚWIADCZALNA

#### 3.1. Materiały

Do wytwarzania folii ceramicznej stosowano metodę "doctor blade" [5].

Tlenkowy skład tworzywa ceramicznego zastosowanego do folii był następujący: 92,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5,7%  $\text{SiO}_2$  i 1,9%  $\text{MgO}$ . Masa lejna do wytwarzania folii zawierała ok. 67% masy ceramicznej, 6% ftalanu dwuoktylu, 6% poliwinylbutyralu, 6% alkoholu etylowego oraz 15% trójchlo-roetyleny.

Do past metalicznych zastosowano następujące rodzaje proszków wolframu:

<http://rcin.org.pl>



- W-0 - importowany proszek W /Stark, RFN/ - dotychczas stosowany w spiekach ceramiczno-metalowych,
- W-1 - proszek W uzyskany z redukcji  $WO_3$  wielostopniowej, w temperaturze  $850^{\circ}C$ ,
- W-2 - proszek W uzyskany z redukcji jednostopniowej, w temperaturze  $850^{\circ}C$ .

Do redukcji wykorzystano proszek  $WO_3$  uzyskany z parawolframianu amonu pochodzenia chińskiego. Redukcję jednostopniową przeprowadzono w ten sposób, że proszek  $WO_3$  ogrzewano do żądanej temperatury i studzono. Przy redukcji wielostopniowej temperaturę redukcji podwyższano od  $500^{\circ}C$ , kolejno o  $50^{\circ}C$ , studząc po każdym cyklu do temperatury otoczenia.

Pozostałe warunki redukcji były następujące:

atmosfera - wodór o temperaturze punktu rosy  $40^{\circ}C$ , czas cyklu redukcji 60 min, przepływ gazu 10 l/min, grubość warstwy proszku 5 mm.

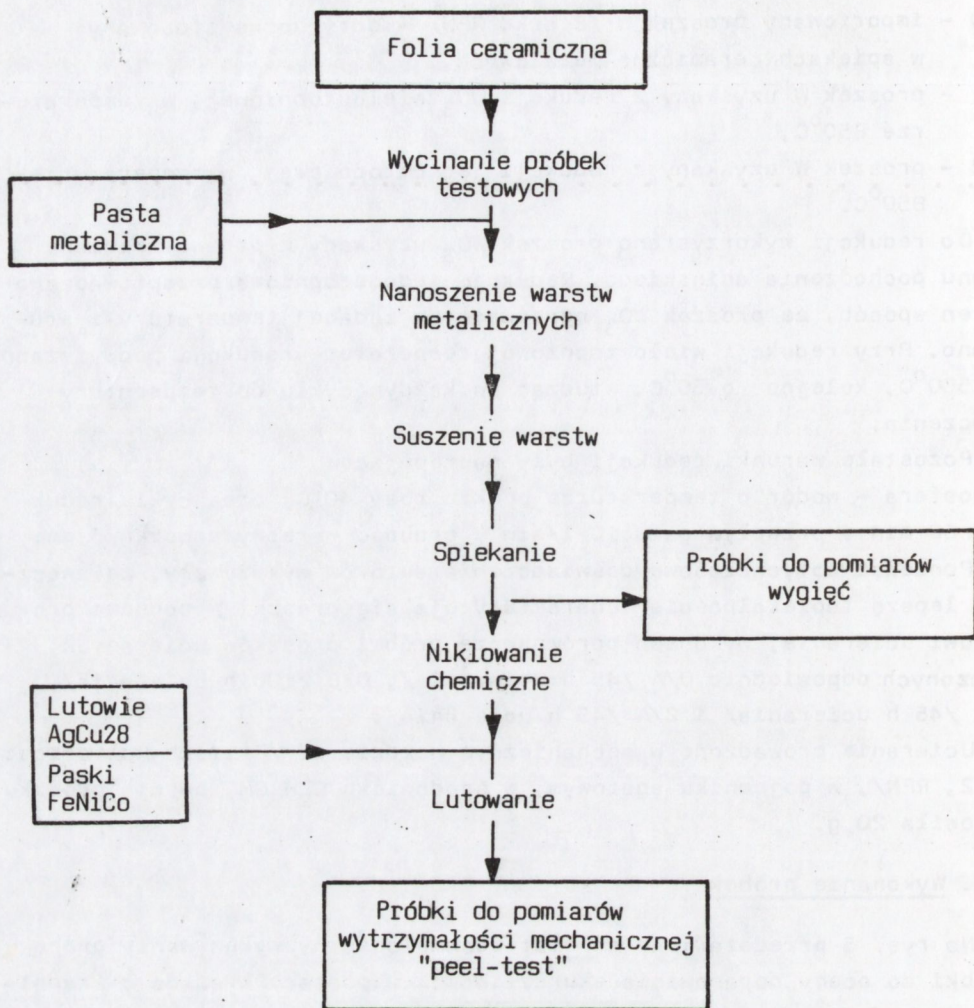
Ponieważ dotychczasowe doświadczenia autorów wykazywały, że znacznie lepszą "spiekalnością" charakteryzują się proszki W poddane procesowi ucierania, wykonano porównawcze próbki proszków ucieranych, oznaczonych odpowiednio O/A /45 h ucierania/, O/B /100 h ucierania/, 1/A /45 h ucierania/ i 2/A /45 h ucierania/.

Ucieranie prowadzono w mechanicznym młynku /Fritsch-Pulverisette 2, RFN/, w pojemniku agatowym, w środowisku  $C_2H_5OH$ , porcja proszku wynosiła 20 g.

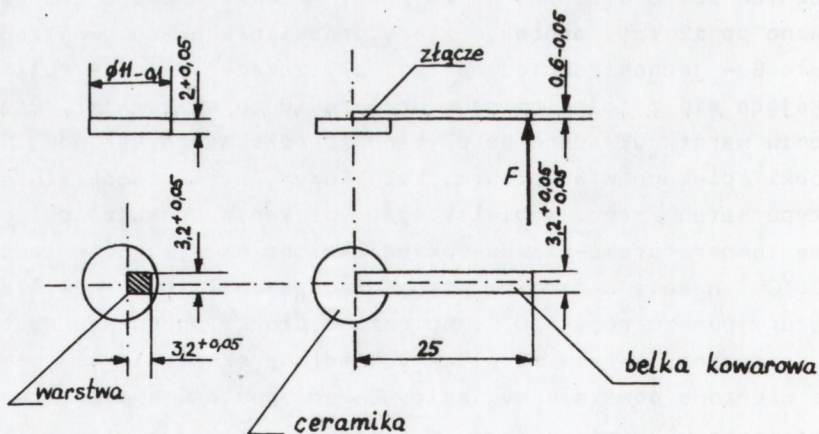
### 3.2. Wykonanie próbek

Na rys. 5 przedstawiono schemat technologiczny wykonywania próbek. Próbki do oceny dopasowania skurczliwości w postaci krążków o średnicy 16 mm wycinano z folii o wyselekcjonowanej grubości  $0,60 \pm 0,05$  mm. Na wycięte krążki nanoszono sitodrukiem warstwy metaliczne w postaci centrycznych pól o średnicy 14 mm /rys. 4/. Dla każdego zestawu pasty wykonywano po 12 szt. próbek, cztery próbki drukowano dwustronnie, a pozostałe 8 - jednostronnie, na tzw. błyszczącej stronie folii /strona stykająca się z taśmą nośną w urządzeniu do wylewania/. Próbki po wysuszeniu warstw układano na płytach ze spiekane go korundu. Następnie próbki spiekano w wodorowym, kołpakowym, wysokotemperaturowym piecu typu Batch /prod. angielskiej/. Spiekanie prowadzono zgodnie z krzywą temperaturowo-czasową przedstawioną na rys. 3, w temperaturze  $1560^{\circ}C$  i czasie 2 godzin. Atmosferę stanowił wodór nawilżany do temperatury punktu rosy  $+30^{\circ}C$ . Spieczone próbki poddawano następnie ocenie spieczenia warstw metalicznych metodą skrobienia ostrzem żyłki oraz mierzono powstałe wygięcia. Zasadę pomiaru wygięć oraz sposób ich oznaczenia wyjaśnia rys. 4. Mierzono również średnice próbek drukowanych dwustronnie dla określenia ich skurczliwości po spieczeniu.





Rys. 5. Schemat technologiczny przygotowania próbek testowych



Rys. 6. Próbkę do badań wg ASTM DESIGNATION F44-64T /"peel-test"/



Analogiczne pomiary wykonano dla porównawczej serii próbek bez warstw metalicznych. Wykonano pomiary grubości uzyskiwanych warstw za pomocą profilografu oraz izotopowego miernika "Betascopie" firmy Fischer /RFN/. Dla wszystkich badanych zestawów proszków, przy zachowaniu w przybliżeniu jednakowych proporcji proszku i nośnika w paście oraz jednakowych parametrów drukowania, uzyskiwane grubości mieściły się w zakresie  $12 \pm 16 \mu\text{m}$ . Ze względu na niewielki rozrzut, wartość tę przyjęto jako parametr technologicznie stały. Odrębną serią próbek wykonano w celu określenia wpływu grubości warstwy i grubości folii ceramicznej.

Do prób wytrzymałościowych próbki w postaci krążków o średnicy 10 mm wycinano z folii o grubości  $1 \pm 1,5 \text{ mm}$  /grubość tę uzyskiwano przez uprzednie z laminowanie dwu folii cieńszych/. Na krążki nanoszono warstwy metaliczne zgodnie z rys. 6, przy czym w wymiarach pola metalizowanego uwzględniano 20% skurczliwości podłoża podczas spiekania.

Próbki spiekano w tych samych warunkach temperatury, czasu i atmosfery, jak wyżej podane. Następnie na spieczoną warstwę nanoszono bezprądowo warstwę niklu o grubości  $1 \pm 2 \mu\text{m}$ . Pasek kowarowy /FeNiCo/, lutowie AgCu28 w postaci krążka folii oraz próbkę składano w szablonie grafitowym i lutowano w wodorowym piecu taśmowym BTU-EWP7 /Anglia/, w atmosferze wodoru o temperaturze punktu rosy  $40^\circ\text{C}$ , w temperaturze  $820^\circ\text{C}$  i czasie ok. 10 minut.

Pomiary siły rozrywającej złącza wykonywano za pomocą zrywarki WPM-10 /NRD/, zgodnie z zasadą przedstawioną na rys. 6. Po zerwaniu złącza obserwowano wygląd spoiny.

Dla każdego zestawu wykonano po 10 szt. próbek.

#### 4. WYNIKI BADAŃ

##### 4.1. Mikrostruktura proszków wolframu

Badaniom granulometrycznym i mikroskopowym poddano proszki W nieucierane, oznaczone O, 1, 2, oraz proszki ucierane O/A, O/B, 1/A i 2/A, zgodnie z opisem w p. 3.1. Jak wcześniej wspomniano, dotychczasowe doświadczenia wykazywały lepszą spiekalność proszków poddanych procesowi ucierania w młynku przed sporządzeniem pasty. Wpływ ucierania proszku wiązano początkowo z jego rozdrobnieniem. Badania granulometryczne i zdjęcia z mikroskopu skaningowego przeczą tej hipotezie.

Na rys. 7 przedstawiono zdjęcia z mikroskopu skaningowego proszków O /wyjściowy/, O/A /ucierany 45 godzin/ i O/B /ucierany 100 godzin/ oraz histogramy rozkładów ich uziarnień uzyskane z badań na mikroskopowym analizatorze obrazu "Magiscan". Z histogramów wynika,



że średnia wielkość cząstek maleje z czasem rozcierania. Na zdjęciach mikroskopowych obserwuje się efekt odwrotny, co jest szczególnie widoczne przy porównaniu obrazu proszku nieucieranego 0 i ucieranego 45 godzin /O/A/. Wynika to w głównej mierze z budowy aglomeratu proszku wolframu. Wnętrze tego aglomeratu wypełniają cząstki grubsze, które są otoczone przylegającymi do nich cząstkami drobnymi.

Obrazy mikroskopowe powierzchni i przełomów warstw spieczonych z proszków 0, O/A i O/B przedstawiono na rysunku 8. Widoczne jest, że warstwa z proszku nieucieranego jest niespieczona. Najlepsze spieczenie wykazuje warstwa z proszku ucieranego 45 godzin - jest zwarta, spójna, pozbawiona otwartych porów i doskonale zazębiona z podłożem ceramicznym. Na rys. 9 przedstawiono obraz mikroskopowy szlifu poprzecznego tej warstwy. Widoczna jest tutaj ciągłość spieczonych wzajemnie ziaren metalu. Od strony ceramiki widać równomierne wnikanie fazy szklistej ceramiki w przestrzenie między spieczonymi aglomeratami, szczególnie wyraźne do 3/4 grubości warstwy.

Różnice w spiekalności proszków nieucieranych i ucieranych można tłumaczyć następująco: w przypadku proszku nieucieranego istniejące w nim aglomeraty powodują, że I faza spiekania sprowadza się do łączenia cząstek wewnątrz aglomeratu. Kurczenie się spiekającego się aglomeratu powoduje znaczną porowatość warstwy, rozsuniecie cząstek i utrudnia dalsze spiekanie.

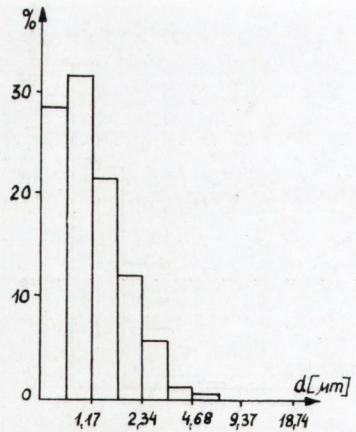
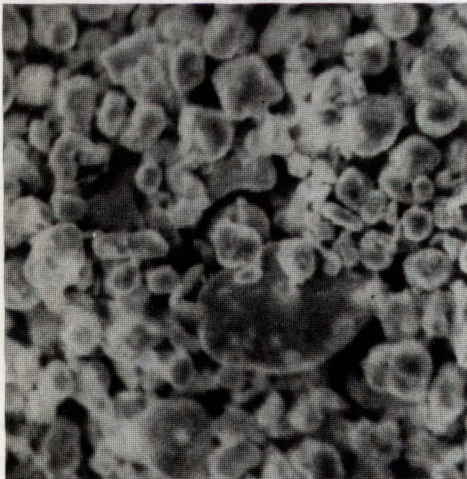
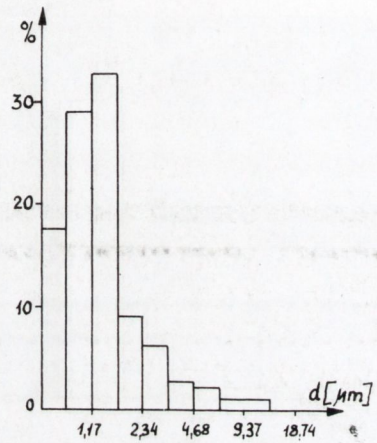
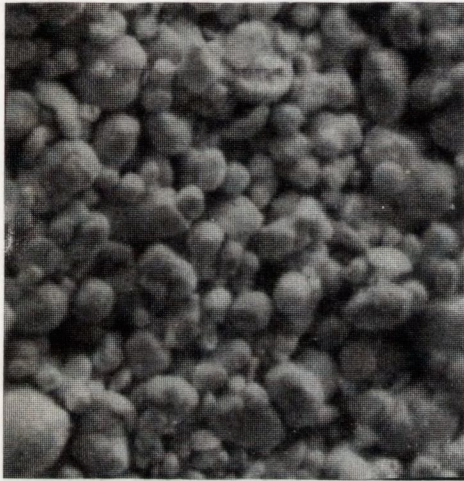
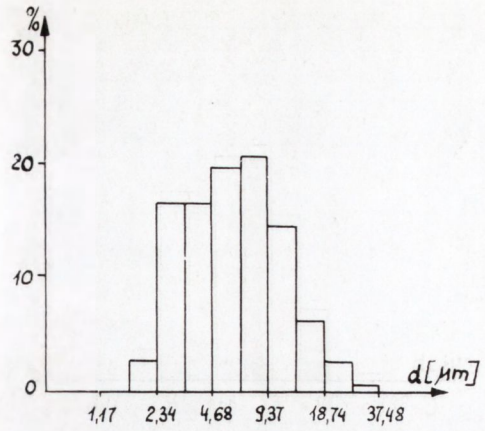
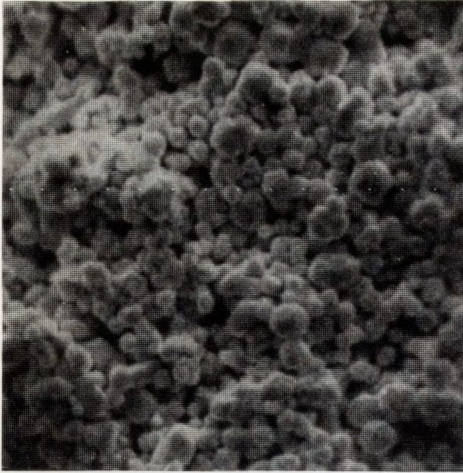
Na rys. 10 przedstawiono histogramy rozkładów granulometrycznych proszków 1 i 2 oraz mikrostrukturę proszków 1, 2, 1/A i 2/A, wytworzonych we własnym zakresie drogą redukcji z  $WO_3$ . Na uwagę zasługuje bardzo drobne ziarno i wąski jego zakres /100% poniżej 5  $\mu m$ / proszku 1 otrzymanego z redukcji wielostopniowej. Wpływ mielenia jest analogiczny do obserwowanego dla proszku 0.

#### 4.2. Właściwości spieków ceramiczno-metalowych

Ocenę jakości spieczenia, średnie arytmetyczne uzyskanych wygięć  $\bar{x}$  wraz z odchyleniami standardowymi  $s_x$ , średnie skurczliwości próbek metalizowanych dwustronnie  $\Delta \bar{S}$ , średnie arytmetyczne wytrzymałości próbek "peel-test"  $\bar{F}$ , oraz ich odchylenia standardowe  $s_F$  zestawiono w tabeli 2.

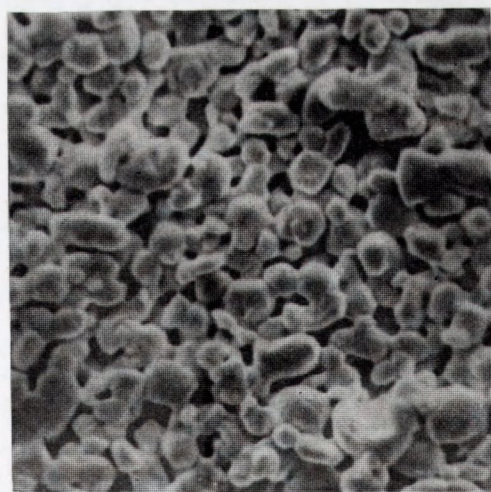
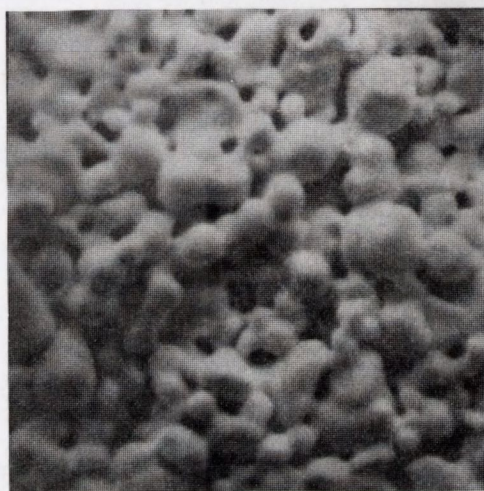
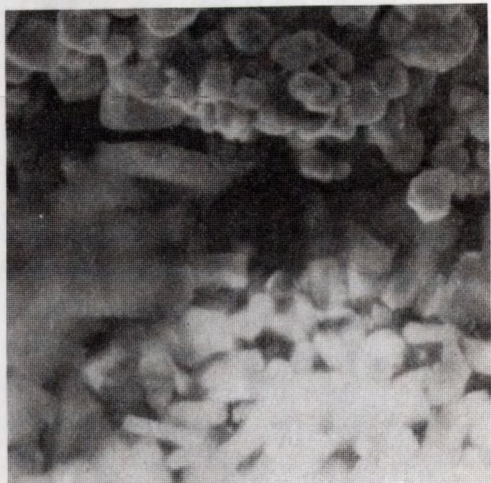
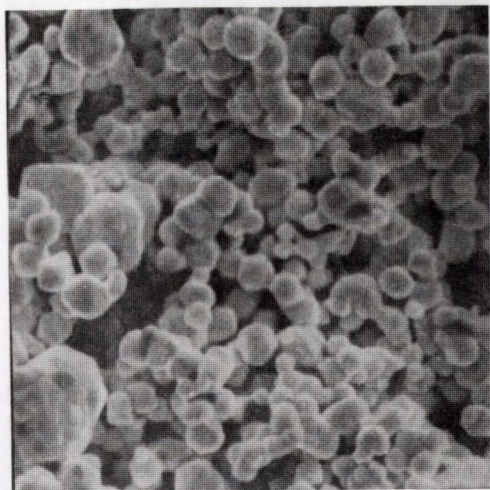
Z przedstawionych w tabeli 2 danych wynika, że proszki nieucierane albo nie dają spieczonych warstw /proszki 0 i 2/, albo warstwy te wykazują słabą adhezję do ceramiki /najniższa wartość F dla nieucieranego proszku 1/. Można zauważyć relację pomiędzy uziarnieniem badanych proszków a wartością i kierunkiem uzyskanego wygięcia: ze zmniejszaniem się wartości średniego uziarnienia bezwzględna wartość wygięcia maleje, a dla proszku najdrobniejszego wygięcie zmienia kierunek. Wynikający z tego wzrost wartości skurczliwości warstwy metalicznej można wyjaśnić coraz lepszym jej zagęszczaniem.





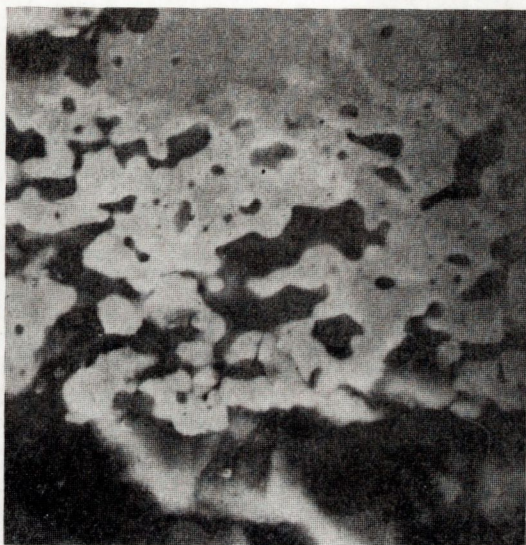
Rys. 7. Obrazy z mikroskopu skaningowego /powiększenie 3000x/ oraz rozkłady uziarnień dla importowanego proszku W nieucieranego /O/, ucieranego 45 h /O/A/ i ucieranego 100 h /O/B/





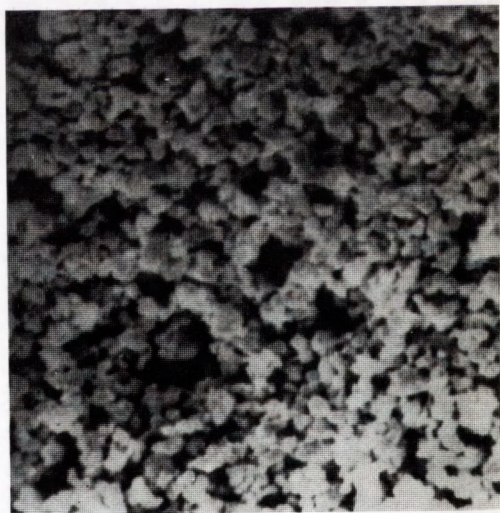
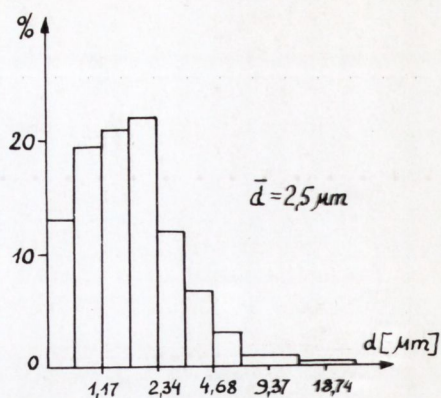
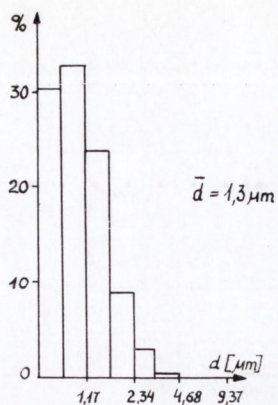
Rys. 8. Obrazy z mikroskopu skaningowego /powiększenie 3000x/ powierzchni i przełomów warstw z proszków wolframu O, O/A i O/B  
<http://rcin.org.pl>





Rys. 9. Obraz z mikroskopu skaningowego - szlif poprzeczny warstwy z proszku wolframu O/A /powiększenie 3000x/





Rys. 10. Rozkłady uziarnień proszków wolframu 1 i 2. Obrazy z mikroskopu skaningowego proszków wolframu 1, 2, 1/A i 2/A /powiększenie 3000x/  
<http://rcin.org.pl>



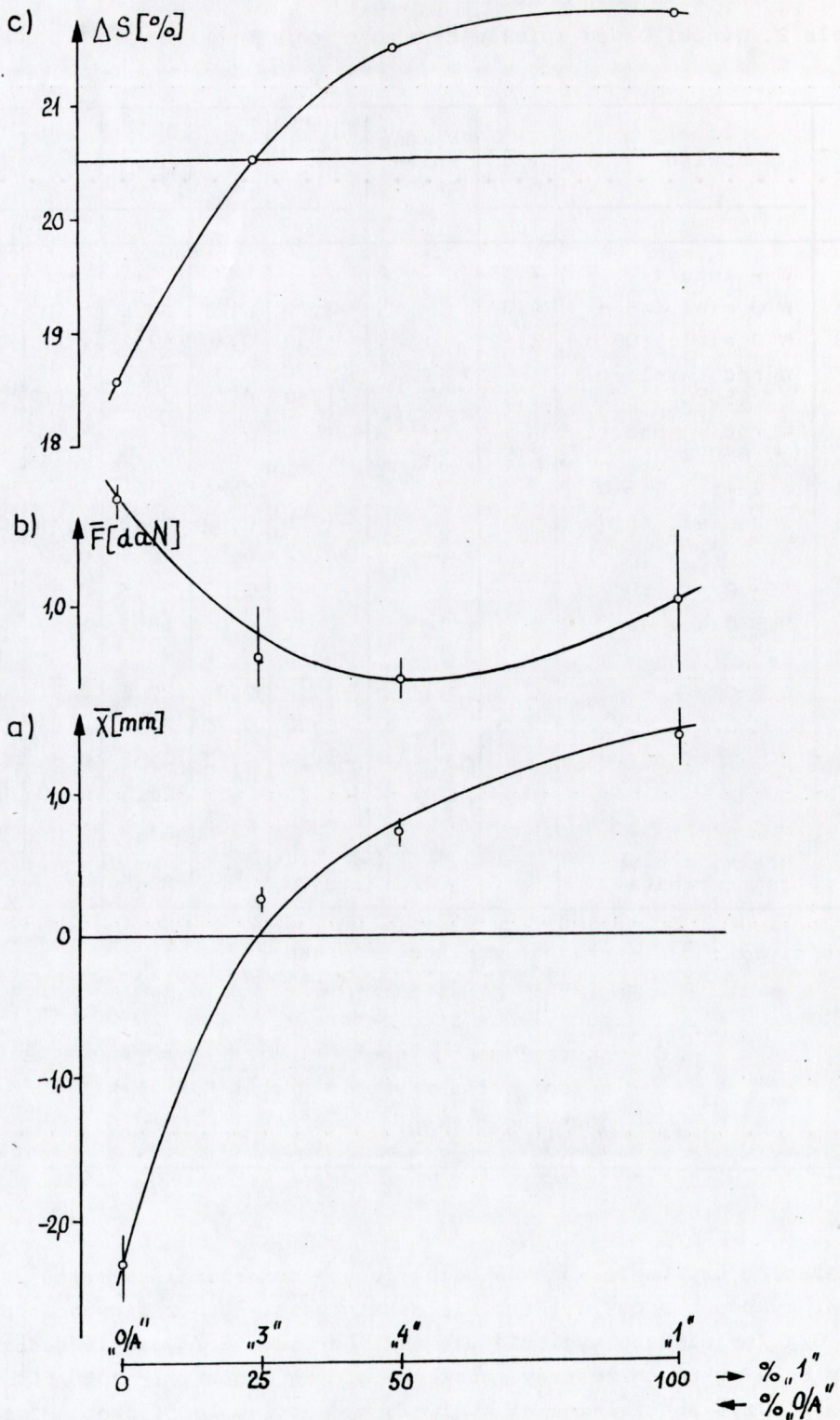
Tabela 2. Wyniki badań spieków ceramicznych z warstwami W i W + Mo

Nr zes-ta-wu	Skład	$\bar{d}$	Jakość spie-czenia	$\bar{x}$	$s_x$	$\Delta S$	$\bar{F}$	$s_F$
				mm	%	daN		
	%	$\mu\text{m}$						
0	W - import	7,13	-	-	-	-	-	-
0/A	W 0 miel. 45 h	4,04	+	-2,29	0,21	18,6	1,71	0,11
0/B	W 0 miel. 100 h	2,12	+	-1,90	0,20	19,2	1,42	0,25
1	W red. wielost. 850°C	1,3	+	+1,40	0,19	21,7	1,08	0,39
2	W red. jednost. 850°C	2,5	-	-	-	-	-	-
1/A	W 1 miel. 45 h			nie badano				
2/A	W 2 miel. 45 h		+	-1,00	0,04	18,5	1,71	0,10
3	75% 0/A + 25% 1		+	+0,24	0,03	20,5	0,62	0,19
4	50% 0/A + 50% 1		+	+0,75	0,02	21,5	0,50	0,11
5	90% 0/A + Mo		+	-0,37	0,06	19,9	1,35	0,34
6	87,5% 0/A + Mo		+	+0,19	0,04	19,9	0,51	0,11
7	85% 0/A + Mo		+	+0,44	0,04	20,6	0,87	0,28
8	80% 0/A + Mo		+	+0,42	0,25	20,7	0,83	0,15
9	90% 1 + Mo		+	+1,18	0,13	21,5	0,81	0,15
10	80% 1 + Mo		+	+2,15	0,32	21,6	0,80	0,22
11	90% 2/A + Mo		+	+0,30	0,03	19,6	1,60	0,09
	krążki z czys-tej ceramiki			+0,20		20,5		

Objaśnienia:  $\bar{d}$  - średnia wielkość ziaren,  
 $\bar{x}$  - średnie wygięcie próbek,  
 $s_x$  - odchylenia standardowe x,  
 $\Delta S$  - skurczliwość próbek metalizowanych dwustronnie,  
 $\bar{F}$  - średnia siła zrywania próbek "peel-test",  
 $s_F$  - odchylenia standardowe F

Dążąc do uzyskania spieków pozbawionych deformacji kształtu  $/S_m = S_c/$ , wykonano próby wytwarzania warstw powstałych z mieszanin proszku 0/A /największe wygięcie ujemne/ i proszku 1 /wygięcie dodatnie/. W tym celu wykonano zestawy proszków: 4 /25% proszku 1/ i 5 /50% proszku 1/. Uzyskane zależności wygięcia x, wytrzymałości próbek "peel-test" F i skurczliwości próbek metalizowanych dwustronnie  $\Delta S$  przedstawiono na rys. 11.





Rys. 11. Wpływ mieszania proszków wolframu 0/A i 1 na właściwości spieków



Z wykresu zależności wygięcia od składu warstwy /rys. 11a/ wynika, że  $S_m = S_c$  osiąga się dla mieszaniny zawierającej 20+25% proszku l. Siła rozrywająca jest niższa dla mieszanin niż dla poszczególnych proszków /rys. 11b/. Zależność skurczliwości od zawartości proszku l jest podobna do zależności wygięć /rys. 11c/. Skurczliwości próbek metalizowanych osiągają poziom skurczliwości czystej ceramiki przy zawartości proszku l wynoszącej ok. 25%.

Kolejną serię prób wykonano dla mieszanin proszków W i Mo. Przyjęto przy tym założenie, że niewielki dodatek proszku molibdenu do wolframu spowoduje zahamowanie rozrostu ziaren tego ostatniego w procesie spiekania, a tym samym zwiększy i ustabilizuje jego skurczliwość. Mieszano proszek W O/A z importowanym proszkiem Mo /firmy Stark, RFN/, o średniej wielkości ziaren 2,5  $\mu\text{m}$ . Wykonano zestawy 5 /10% Mo/, 6 /12,5% Mo/, 7 /15% Mo/ i 8 /20% Mo/.

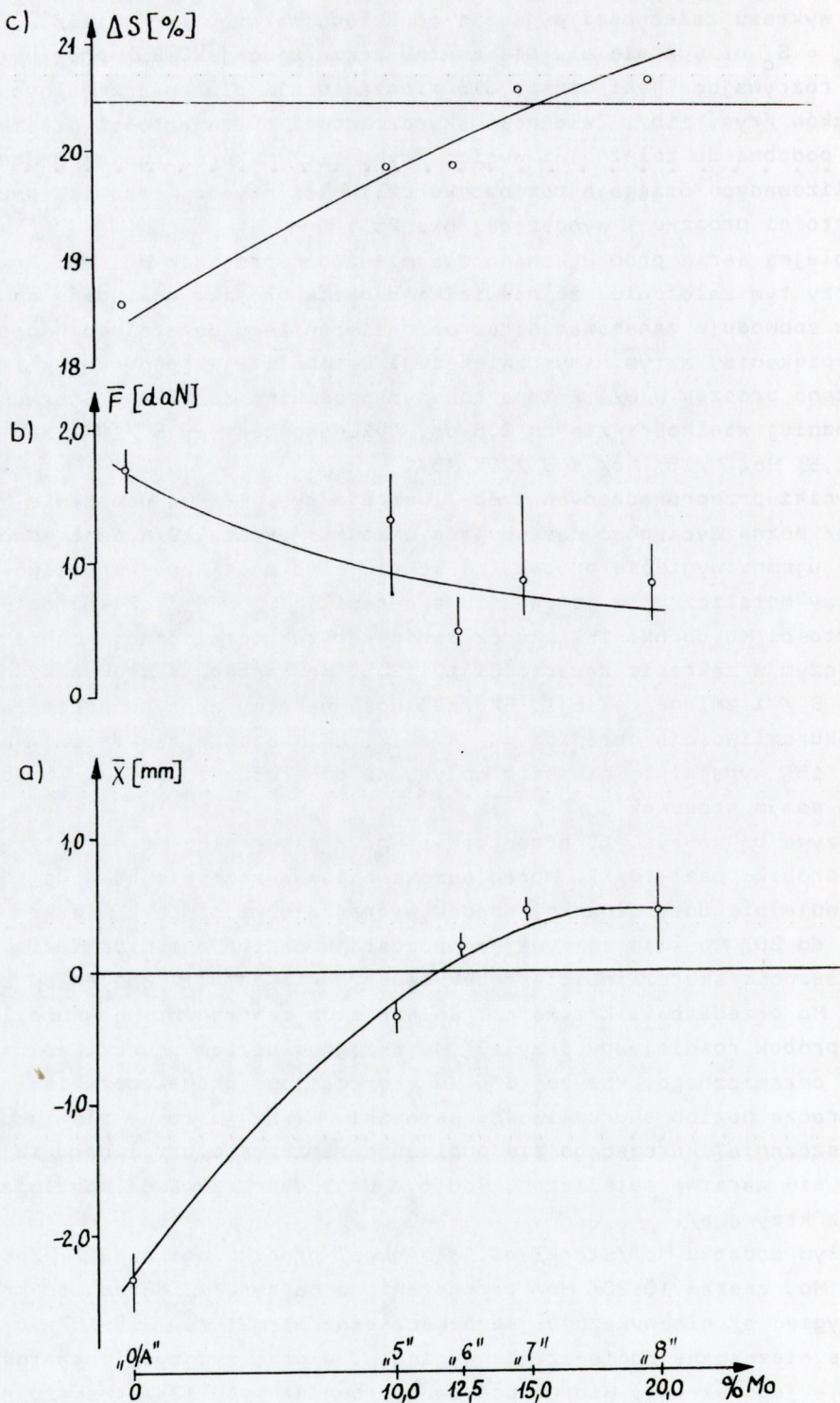
Wyniki przeprowadzonych prób ilustruje rys. 12. Na podstawie krzywej a/ można wyciągnąć następujące wnioski: proszek O/A daje zdecydowanie ujemne wygięcie próbek, co wskazuje na mniejszą skurczliwość warstwy metalicznej w porównaniu z ceramiką  $/S_m < S_c/$ . Ze wzrostem zawartości Mo do ok. 15% skurczliwość warstwy metalicznej rośnie, przy czym w zakresie zawartości 10+12,5% Mo następuje zrównoważenie  $/S_m = S_c/$  i zmiana relacji. Skurczliwość warstwy zaczyna przeważać nad skurczliwością ceramiki  $/S_m > S_c/$ . Zwiększenie zawartości Mo powyżej 15% wydaje się nie mieć wpływu na obserwowane wygięcia próbek, a tym samym stosunek  $S_m/S_c$ .

Krzywa b/ na rys. 12 przedstawia wpływ zawartości Mo na wytrzymałość próbek "peel-test". Wbrew oczekiwaniom w zakresie od 0 do 15% Mo obserwuje się dosyć znaczny spadek wytrzymałości próbek. W zakresie od 15 do 20% Mo siła rozrywająca pozostaje na tym samym poziomie.

Zależność skurczliwości próbek dwustronnie metalizowanych od zawartości Mo przedstawia krzywa c/. Ze wzrostem zawartości Mo skurczliwość próbek rośnie, aby przy 15% Mo osiągnąć poziom skurczliwości tworzywa ceramicznego. Powyżej 15% Mo skurczliwość próbek metalizowanych przekracza poziom skurczliwości ceramiki. Wskazuje to na zjawisko "dogęszczania" kurczącego się podłoża ceramicznego przez bardziej kurczącą się warstwę metaliczną. Pod tym względem krzywa c/ koreluje dobrze z krzywą a/.

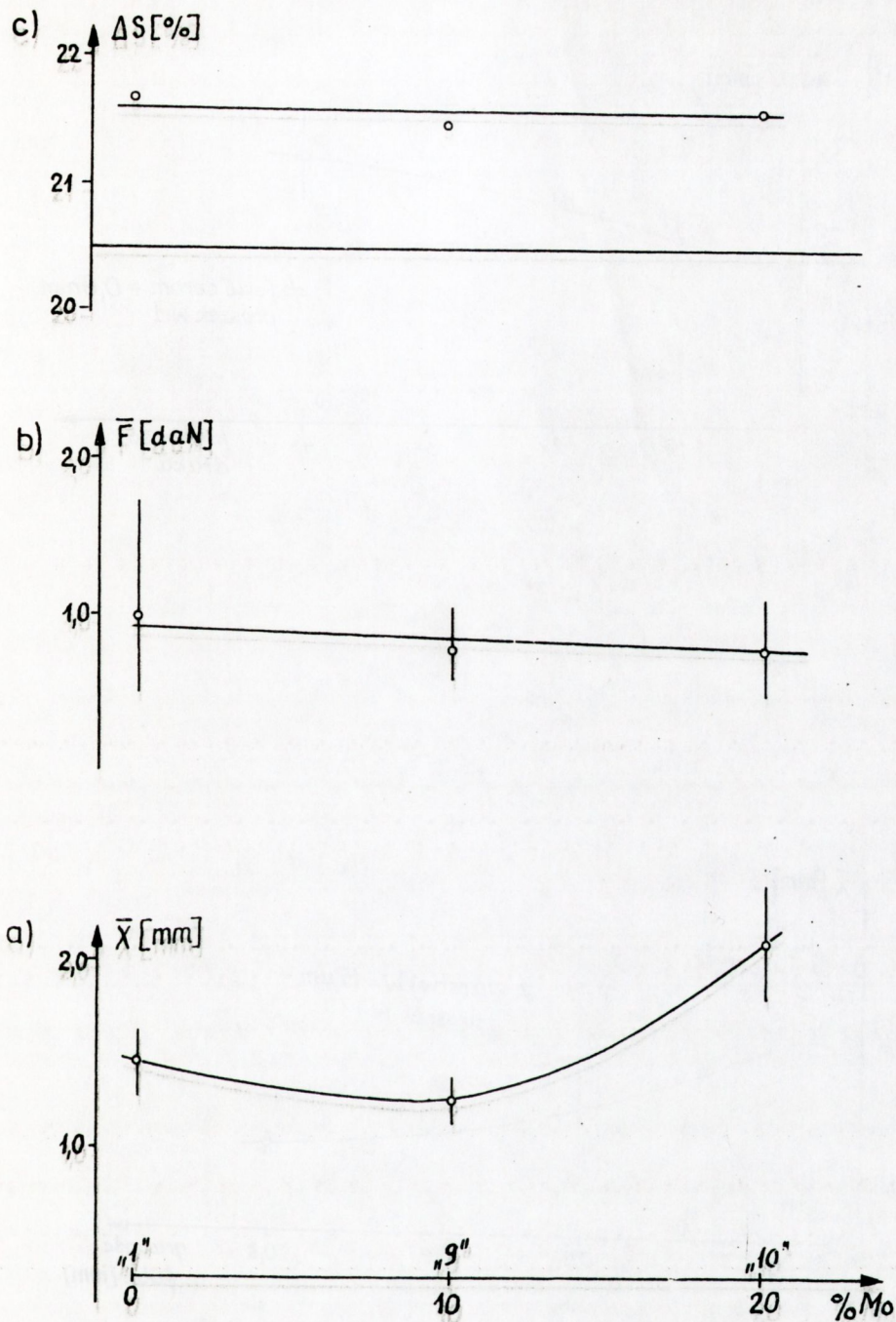
Wpływ dodatku Mo /Stark/ do "własnego" proszku wolframu l /zestaw 9+10% Mo, zestaw 10+20% Mo/ przedstawiono na rys. 13. Przebieg krzywej wygięć a/ nie wykazuje jednoznacznego charakteru. Dla 10% Mo występuje nieznaczne zmniejszenie wygięcia, a przy wyższych zawartościach - jego wzrost. Biorąc pod uwagę również rys. 12a/, wskazuje to na działanie domieszki Mo w kierunku wzrostu skurczliwości warstwy metalicznej. Siła rozrywająca, niezależnie od zawartości Mo w badanym





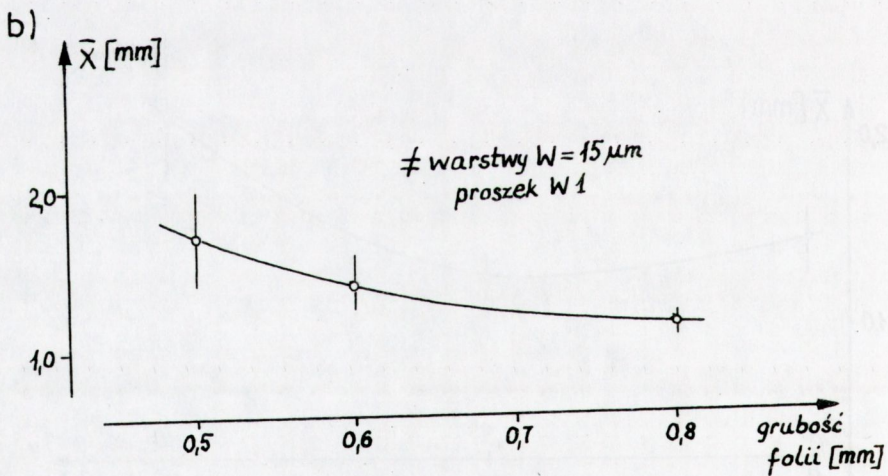
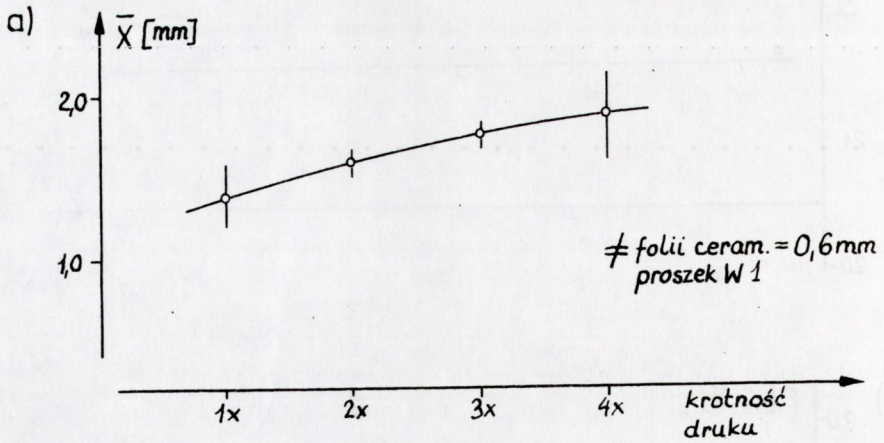
Rys. 12. Wpływ dodatku proszku molibdenu /Stark/ do proszku wolframu O/A na właściwości spieków





Rys. 13. Wpływ dodatku proszku molibdenu /Stark/ do proszku wolframu 1 na właściwości śpieków





Rys. 14. a/ Wpływ grubości warstwy wolframowej 1 i b/ grubości folii ceramicznej na deformacje spieków



zakresie utrzymuje się na stałym, średnim poziomie ok. 1 daN /rys. 13b/. Podobne zachowanie wykazuje skurczliwość /rys. 13c/. Ponieważ jej wartość jest wyższa od skurczliwości ceramiki czystej, potwierdza się poprzednio sformułowany wniosek o "ściągnięciem" oddziaływaniu warstwy na podłoże ceramiczne.

Potwierdzeniem hipotezy, że dobre spieczenie i adhezję warstw dają proszki pozbawione aglomeratów ziaren, oraz że skurczliwość warstwy wolframowej daje się regulować domieszkowaniem proszku molibdenu, są wyniki prób z proszkami 2/A i 11 /90% 2/A + 10% Mo/, przedstawione w tabeli 2. Jakość spieczenia i wytrzymałości próbek "peel-test" dla tych zestawów oceniono jako bardzo dobre. Dodatek molibdenu wpływa na zwiększenie skurczliwości warstw, o czym świadczy porównanie wartości wygięć. Dlatego zestaw 11 uznano za najbliższy optymalnemu.

Wykonano również próby mające na celu określenie wpływu grubości warstwy metalicznej oraz grubości podłoża /folii ceramicznej/ na wygięcia próbek po spiekaniu, na przykładzie proszku 1. Zmianę grubości warstwy metalicznej uzyskiwano przez wielokrotne /1+4x/ nanoszenie warstw po uprzednim ich wysuszeniu. Wpływ grubości podłoża określono nanosząc pojedyncze warstwy na krążki folii o grubościach 0,5; 0,6 i 0,8 mm. Dla każdej grubości warstwy i folii wykonano po 4 próbki. Uzyskane wyniki były zgodne z oczekiwanymi /rys. 14/. Ze wzrostem grubości warstwy metalicznej zwiększa się jej oddziaływanie na podłoże - wygięcia próbek rosną /rys. 14a/. Ze wzrostem grubości podłoża ceramicznego wygięcia próbek maleją /rys. 14b/.

## 5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących, praktycznych wniosków:

1. Proszki wolframu uzyskiwane drogą redukcji  $WO_3$  w wodorze są w pełni przydatne w technologii wspólnego spiekania ceramiki korundowej z warstwami metalicznymi. Mikrostruktura i uziarnienie otrzymywanych proszków zależą od sposobu i parametrów redukcji.
2. Proszki uzyskiwane drogą redukcji  $WO_3$  w wodorze charakteryzują się dużą podatnością na rozbijanie aglomeratów w procesie ucierania. Brak aglomeratów cząstek jest warunkiem otrzymywania spieczonych warstw o dobrej adhezji do podłoża ceramicznego.
3. Dopasowanie skurczliwości warstwy metalicznej i tworzywa ceramicznego umożliwia uzyskiwanie spieków pozbawionych deformacji kształtu. Skurczliwość warstwy metalicznej zależy od rozkładu uziarnienia proszków metalu.
4. Skurczliwość warstwy wolframowej może być regulowana przez domieszkowanie molibdenem, który utrudniając rozrost ziaren wolframu w procesie spiekania powoduje wzrost skurczliwości warstwy metalicznej.



## LITERATURA

1. Twentymen E.M., Popper P.: J. of Mater. Sci., 10, 1975, s. 765-790
2. Arthur M.E., Fussel L.E.: Amer. Ceram. Soc. Bull., vol. 50, nr 12, 1971
3. Chance D.A., Wilcox D.L.: Proceedings of the IEEE, vol. 59, nr 10, 1971, s. 1455-1463
4. Chance D.A.: Metallurgical Trans., vol. 1, nr 3, 1970, s. 685-694
5. Keiser J.L., Pakulski F.J.: Solid State Technology, nr 5, 1972

/Tekst dostarczone 1988.10.07/

Autorzy dziękują mgr Marcie Pawłowskiej za wykonanie badań na mikroskopie skaningowym.