

Mieszanki tlenkowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ do łączenia ceramiki alundowej z metalami

1. WPROWADZENIE

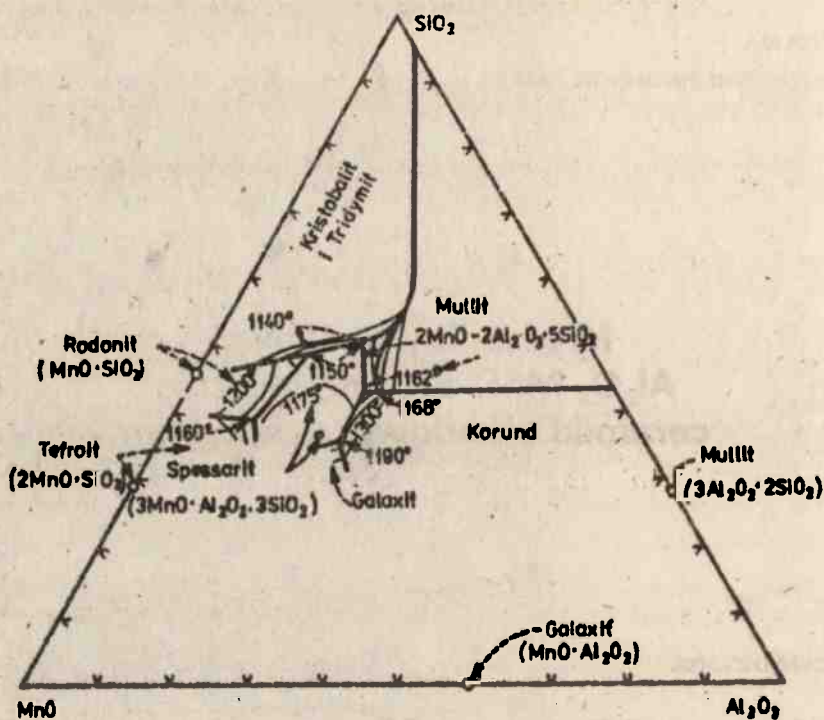
Tworzywa ceramiczne są obecnie szeroko stosowane przy produkcji wysokiej jakości elementów elektronicznych. Materiały ceramiczne pozwalają na wykonywanie różnorodnych konstrukcji o wysokiej powtarzalności i dokładności odległości pomiędzy poszczególnymi częściami składowymi i w większości zastosowań muszą tworzyć próżnioszczelne i wytrzymałe połączenia z metalami w szerokim zakresie temperatur.

Jednym ze sposobów wykonywania złączy ceramika-metal jest powszechnie stosowana technika łączenia poprzez szkliwa, istnieje duża możliwość wyboru lutów szklanych lub szklano-kryształicznych o zróżnicowanych temperaturach topnienia i współczynnikach rozszerzalności termicznej. Do łączenia tworzyw korundowych o dużej zawartości Al_2O_3 z metalami trudnotopliwymi, np. wolframem, molibdenem, można stosować mieszanki tlenków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ czy $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$ itp. o stosunkowo wysokich temperaturach topnienia.

Kompozycje tlenków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ stosowane do wykonywania złączy ceramika-metal były przedmiotem wielu prac badawczych. Badano zarówno wpływ składu mieszanin tlenkowych na właściwości złączy, jak również mechanizm powstawania połączeń.

R.B. Snow [1] przedstawił równowagę zależności na powierzchni krzepnięcia w części układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ (rys.1.).

Z przeprowadzonych przez Snowa badań rentgenowskich wynika, że w zakresie temperatur do 1300°C w niektórych układach oprócz fazy bezpostaciowej



Rys. 1. Diagram fazowy układu $MnO-SiO_2-Al_2O_3$

przy powierzchni łączenia z tlenkiem glinu występują również struktury krystaliczne.

Mechanizm łączenia podłoża korundowego z mieszaniną tlenków $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ polega wg Snowa na reakcjach między Al_2O_3 z podłoża i odpowiednim stopem tlenkowym. W zależności od temperatury i czasu spiekania następują zmiany w składzie stopu tlenkowego zmierzające do osiągnięcia równowagi chemicznej z powierzchnią Al_2O_3 i w efekcie tworzą się warstwy pośrednie o wysokiej wytrzymałości mechanicznej.

Badania J.T. Klompa i Th.P.J. Botolena [2] wykazały, że zestawy kompozycji tlenków o stosunku $\frac{Al_2O_3+SiO_2}{MnO} > 1$ charakteryzują się najmniejszą tendencją do krystalizacji. Szybszy wzrost kryształów obserwowano w niskich temperaturach dla kompozycji bogatszych w MnO niż w SiO_2 . Cytowani autorzy stwierdzili, że termiczna rozszerzalność składu bogatego w MnO jest około 12% wyższa w stanie krystalicznym niż w stanie szklistym. Ponadto temperatura mięknięcia stanu krystalicznego jest o prawie 100% wyższa niż dla stanu szklistego. Łączenie metalu z mieszaniną stopu tlenków polega na powlekanii powierzchni metalu roztopionymi tlenkami przy zachowaniu warunku, by prężność pary zastosowanego metalu była odpowiednio niska w temperaturze spiekania.

Z badań M.E. Turetymana i P. Poppera [3] wynika, że warstwa metaliczna

zawierającą sproszkowany Mo i sproszkowany stop tlenków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ tworzy wytrzymałe (powyżej 55 KN m^{-2}) połączenia z podłożem ceramicznym zarówno z czystego, jak i domieszkowanego korundu. Łączenie poprzez szkło glinowo-manganowo-krzemowe polega na migracji szkła do tlenku glinu, przy czym na szybkość "pochłaniania" szkła z warstwy metalicznej przez domieszkowany tlenek glinu ma zdanien tych autorów wpływ przede wszystkim temperatura spiekania warstwy metalicznej.

Z doświadczeń przeprowadzonych przez R.H. Fulratha i E.W. Hollowe [5] wynika, że warstwy metaliczne zawierające molibden oraz kompozycje tlenkowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ z powodzeniem mogą być stosowane do ceramiki korundowej o zawartości Al_2O_3 94-96% oraz do szafiru w zastępstwie standardowej warstwy metalicznej typu Mo-Mn. Krytycznymi parametrami spiekania takich warstw metalicznych na ceramice są: temperatura spiekania, czas trwania procesu oraz grubość warstwy. Spiekanie warstw zawierających molibden oraz mieszaniny tlenkowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ można przeprowadzać zarówno w atmosferze wilgotnego, jak i suchego wodoru.

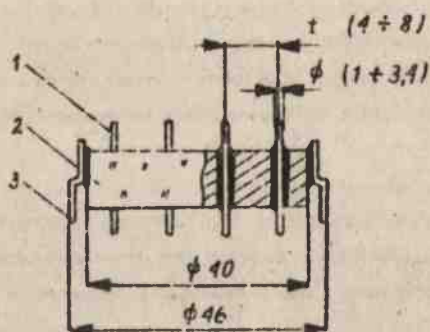
Obserwowana przez Fulratha i Hollowe penetracja manganu do ceramiki sięgała do głębokości około $70 \mu\text{m}$ w zakresie temperatur $1350\text{-}1450^\circ\text{C}$ w godzinnym cyklu spiekania. Natomiast rentgenowska analiza warstwy metalicznej zdjętej po spieczeniu z ceramiki wykazała obecność $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, metalicznego Mo oraz galaxitu ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), co wg tych autorów potwierdza fakt pozostawienia Mn na drugim stopniu utlenienia.

Ze względu na brak jednoznacznej interpretacji mechanizmu powstawania połączeń ceramika-metal, jak również nierozpoznanych dużych obszarów równowagi fazowych w układzie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ (rys. 1) wydaje się celowe zbadać nie niektórych składów i sprawdzenie ich przydatności do wykonywania złączy ceramika-metal.

Połączenia ceramiki z metalem poprzez warstwę mieszaniny tlenków $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ mogą znaleźć szczególne zastosowanie w konstrukcji złączy wieloprzepustowych o bardzo małej średnicy trzpieni przewodzących (rys. 2).

W tym układzie złączy stosowanie standardowej warstwy metalicznej Mo-Mn związane jest z trudnościami natury technologicznej. Powlekanie wewnętrznych powierzchni cylindrycznych o tak małych średnicach warstwą metaliczną i tworzenie połączeń próżnoszczelnych ceramiki z metalem jest kłopotliwe. Możliwość wykorzystania mieszanin tlenkowych do wykonywania przepustów wielowyprowadzeniowych o wysokich parametrach, tzn. próżnoszczelności, wytrzymałości mechanicznej i termicznej wydaje się bardzo cenna.

Celem przedstawiłonej pracy było badanie właściwości kilku spieków tlenkowych $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ oraz wykonanie modelowych złączy ceramiczno-metalowych i badanie ich właściwości.



Rys. 2. Izolator modułowy
1 - trzpień przewodzący
Mo, 2 - ceramika Al_2O_3
3 - tuleja FeNi 42

2. PRZYGOTOWANIE ZESTAWÓW TLENKOWYCH Al_2O_3 -MnO- SiO_2

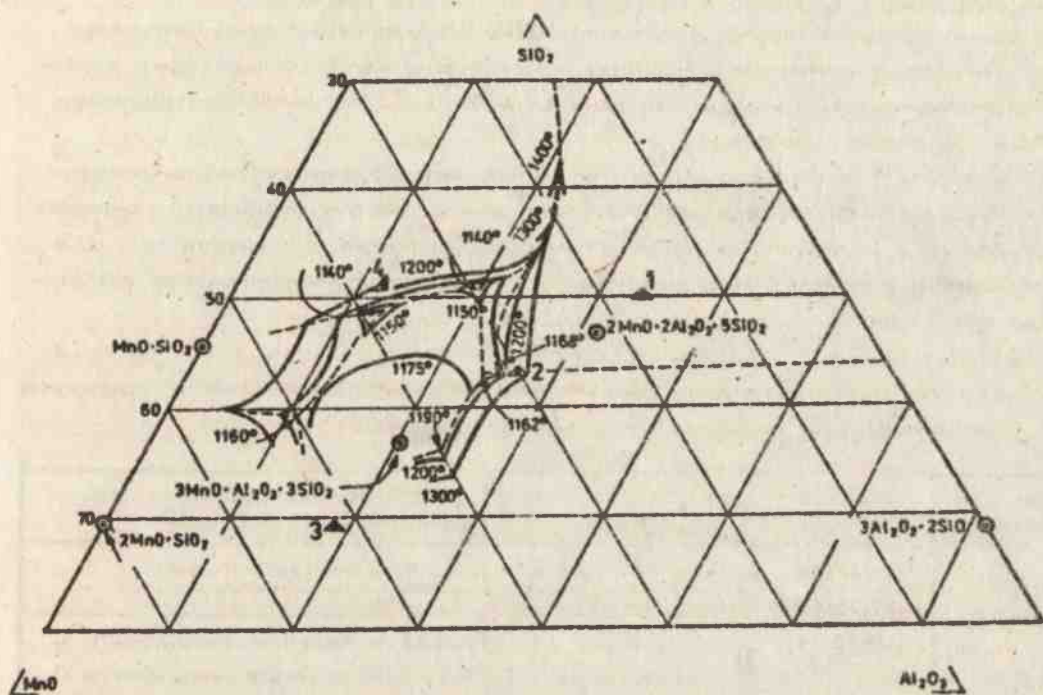
Przedmiotem doświadczeń były cztery mieszaniny tlenków Al_2O_3 -MnO- SiO_2 przedstawione w tabelicy 1. Skład badanych mieszanin oznaczono na diagramie fazowym analizowanym przez R.B. Snowa (rys. 3).

T a b l i c a 1

Kompozycje tlenkowe i ich charakterystyka

Nr zestawu	Skład Al_2O_3 :MnO: SiO_2 (% wag.)	$\frac{Al_2O_3 + SiO_2}{MnO}$	Temperatura mięknięcia oznaczona ($^{\circ}C$)
1	33:17:50	5	1140
2	27:30:43	2	1120
3	19:52:29	1	1080
4	12:37:51	1,7	1100

Temperatury mięknięcia wybranych zestawów tlenkowych oznaczano na mikroskopie f-my Ieltz. Mieszaniny przygotowano w następujący sposób: odważone ilości tlenków Al_2O_3 i SiO_2 oraz $MnCO_3$ o uziarnieniu około 5 μm mieszano w młynku agatowym przez 2 godziny w środowisku alkoholu etylowego. Następnie mieszaniny suszone w powietrzu i po wstępnym rozkruszeniu, przesiano przez sito o średnicy oczka 0,025 mm. Z uzyskanych proszków uformowano tabletki do oznaczenia temperatury mięknięcia. Poszczególne zestawy stapiano w piecu elektrycznym w powietrzu w temperaturze 1400 $^{\circ}C$.



Rys. 3. Izotermy w części układu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ wg R.B. Snowa [1]

Δ 1 - Al_2O_3 33 MnO17 SiO_2 50, Δ 2 - Al_2O_3 27 MnO30 SiO_2 43, Δ 3 - Al_2O_3 19 MnO52 SiO_2 29, Δ 4 - Al_2O_3 12 MnO37 SiO_2 37

Dla zestawów oznaczonych nr 1 i 2 otrzymano jedynie częściowe spieczono tabletek, bez efektu przetopienia masy, natomiast dwa pozostałe zestawy, nr 3 i 4, zostały w tych warunkach całkowicie spieczono do zeszklenia włącznie.

Otrzymane spieki wstępnie rozkruszono i zmielono w agatowym młynku wi-bracyjnym do uzyskania uziarnienia poniżej 10 μm . Uzyskane proszki spieków tlenkowych stanowiły materiał wyjściowy do badań ich właściwości i wykonanie złączy ceramiczno-metalowych.

3. BADANIE WŁAŚCIWOŚCI MIESZANIN TLENKOWYCH Al_2O_3 -MnO- SiO_2

3.1. Współczynnik rozszerzalności liniowej w funkcji temperatury

Rozszerzalność liniową w funkcji temperatury oznaczono dylatometrycznie na próbkach o wymiarach 13-15 mm, ϕ 4 mm uzyskanych po spieczeniu proszków zestawów tlenkowych o temperaturze $1350 \pm 10^\circ C$ w atmosferze wilgotnego wodoru w czasie 2 godzin.

W tabelicy 2 zestawiono otrzymane wyniki wartości współczynników rozszerzalności liniowej dla poszczególnych zestawów oraz dla molibdenu i ceramiki korundowej o zawartości 97,5% Al_2O_3 . Próbki modelowe z zestawów nr 1 i 2 były bardzo porowate i nie uzyskano w badanym zakresie temperatur całkowitego zeszklenia.

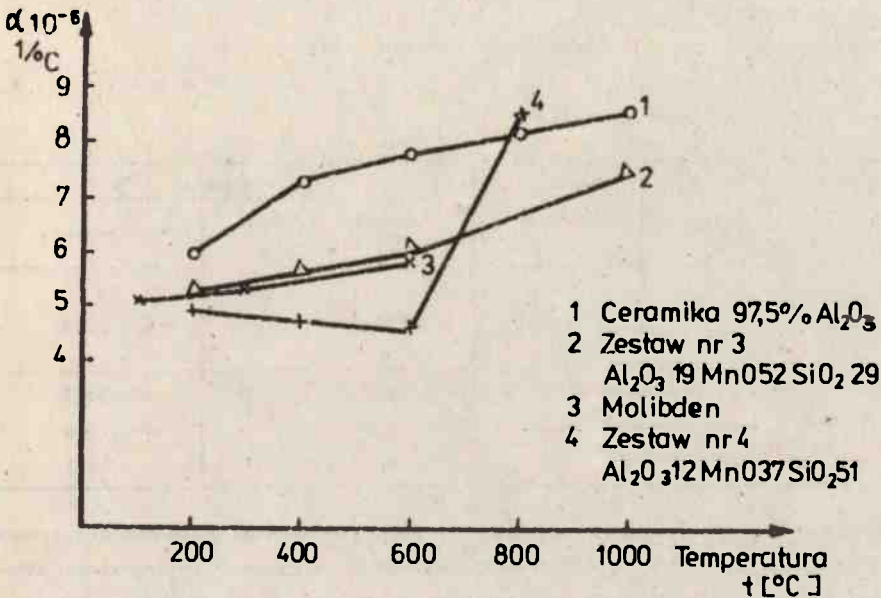
T a b l i c a 2

Zestawienie wartości współczynnika rozszerzalności liniowej spieków tlenkowych Al_2O_3 -MnO- SiO_2

Nr zestawu	Skład Al_2O_3 :MnO: SiO_2 (% wag.)	Współczynnik rozszerzalności liniowej $\alpha \cdot 10^{-6} (^\circ C^{-1})$
1	33:17:50	próbki bardzo porowate
2	27:30:43	
3	19:52:29	5,22 w zakresie temp. 20-200 $^\circ C$ 5,63 w zakresie temp. 20-400 $^\circ C$ 6,06 w zakresie temp. 20-600 $^\circ C$ 7,55 w zakresie temp. 20-1000 $^\circ C$
4	12:37:51	4,95 w zakresie temp. 20-200 $^\circ C$ 4,74 w zakresie temp. 20-400 $^\circ C$ 4,62 w zakresie temp. 20-600 $^\circ C$ 8,64 w zakresie temp. 20-800 $^\circ C$
molibden		5,10 w zakresie temp. 20-100 $^\circ C$ 5,3 w zakresie temp. 20-300 $^\circ C$ 5,9 w zakresie temp. 20-600 $^\circ C$
ceramika 97,5% Al_2O_3		6,00 w zakresie temp. 20-200 $^\circ C$ 7,30 w zakresie temp. 20-400 $^\circ C$ 7,80 w zakresie temp. 20-600 $^\circ C$ 8,20 w zakresie temp. 20-800 $^\circ C$ 8,60 w zakresie temp. 20-1000 $^\circ C$

Z przedstawionych w tabelicy 2 i na wykresie (rys. 4) danych dotyczących wartości współczynników rozszerzalności liniowej stopów tlenkowych wynika, że mieszanina nr 3 ($19Al_2O_3$ 52MnO 29 SiO_2) charakteryzuje się wartościami α pośrednimi pomiędzy wartościami α dla ceramiki 97,5% i molibdenu. Natomiast dla zestawu nr 4 ($12Al_2O_3$ 37MnO 51 SiO_2) obserwuje się w zakresie tempera-

Współczynnik rozszerzalności liniowej



Rys. 4. Zależność współczynnika rozszerzalności liniowej od temperatury

W 600°C spadek wartości α , a następnie znaczny jej wzrost ponad wartości α dla ceramiki 97,5% Al₂O₃. Krzywa obrazująca zmiany wartości α dla mieszaniny nr 3 i w całym obszarze badanych temperatur nie wykazuje większych zmian.

3.2. Zwilżalność podłoża ceramicznego i molibdenowego przez mieszaniny tlenkowe

Ocenę zwilżalności podłoża z ceramiki korundowej o zawartości Al₂O₃ 97,5% oraz molibdenu przez mieszaniny tlenkowe nr 3 i 4 wykonano metodą szacunkową. Próbkki modelowe zestawów tlenkowych nr 3 i 4 o wymiarach: wysokość h=10 mm, średnica ϕ 4,5 mm splekano na płytkach ceramicznych (20x30x ϕ 0,8 mm) i molibdenowych (20x30x ϕ 1 mm) w temperaturze 1350 \pm 10°C w atmosferze wilgotnego wodoru (pkt rosy +30°C) w czasie 2 godzin. Następnie zmierzono średnicę i wysokość otrzymanych kropli na podłożu ceramicznym i molibdenowym.

Wartość kątów zwilżania obliczono na podstawie równania [7]

$$\sin 1,4 \phi = 2,8 \frac{h}{r}$$

gdzie

- ϕ - kąt zwilżenia
 h - wysokość kropli
 r - promień kropli

Obliczone wartości kątów zwilżania zebrano w tablicy 3.

T a b l i c a 3

Zestawienie wartości kątów zwilżania

Skład (% wag.) Al_2O_3 : $\text{MnO}:\text{SiO}_2$	Numer zestawu	Kąt zwilżania ($^\circ$)	
		Ceramika 97,5% Al_2O_3	Molibden
19:52:29	3	9,7	24
		śr. 8,8	śr. 22,5
		8	21
12:37:51	4	6,7	15,7
		śr. 8,2	śr. 19,5
		9,7	23,3

Otrzymane wartości kątów zwilżania świadczą o dobrej zwilżalności powierzchni ceramiki 97,5% Al_2O_3 i gorszej zwilżalności powierzchni molibdenu mieszaninami tlenkowymi. Dla badanych zestawów nr 3 i 4 nie stwierdzono istotnych różnic w zwilżalności zarówno ceramiki 97,5% Al_2O_3 , jak i molibdenu.

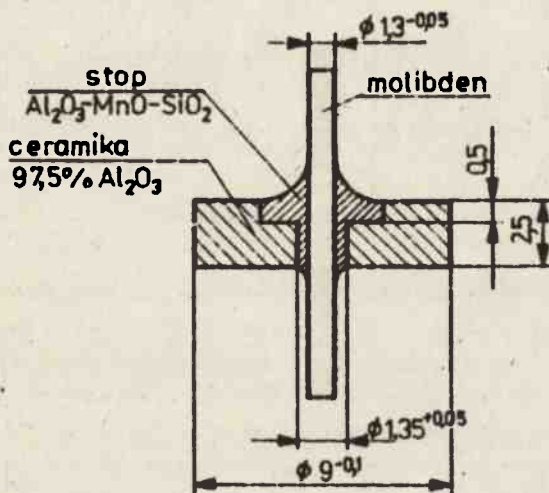
Obserwowane odchylenia wartości kątów zwilżania molibdenu mogły być spowodowane różnicami w stopniu utlenienia jego powierzchni w atmosferze wilgotnego wodoru. W przypadku zestawu nr 4 w danych warunkach technologicznych stwierdzono mniejszą powtarzalność wartości kątów zwilżania.

Ponadto badano zwilżalność płytek ceramicznych i molibdenowych mieszaniną tlenkową nr 3 w atmosferze suchego wodoru (zawartość tlenu poniżej 2 p.pm, pkt rosy poniżej -65°C). Wyniki pomiarów skrajnego kąta zwilżania w temperaturze topnienia wynosiły dla: powierzchni ceramiki - $28,5^\circ$, powierzchni molibdenu - $57,5^\circ$.

Obserwowane pogorszenie zwilżalności powierzchni molibdenu mieszaniną tlenkową nr 3 w atmosferze suchego wodoru jest najprawdopodobniej spowodowane redukcją warstwy tlenków z powierzchni płytki oraz procesami przemian fazowych w trójskładnikowym układzie tlenków wynikających z redukcji tlenku MnO.

4. ZASTOSOWANIE MIESZANIN TLENKOWYCH $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ DO MODELOWYCH ZŁĄCZY CERAMIKA-METAL

Spleki tlenkowe $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ wykorzystano do wykonania modelowych złączy ceramiczno-metalowych wg konstrukcji przedstawionych na rysunku 5.



Rys. 5. Konstrukcja modelowego złącza do badań

Złącza modelowe wykonane w atmosferze wilgotnego wodoru (pkt rosy $+30^\circ\text{C}$) w temperaturze $1350^\circ\text{C}\pm 10^\circ$ poddano następującym badaniom:

- 1/ wytrzymałości mechanicznej na działanie poosiowej siły rozciągającej,
- 2/ wytrzymałości na nagłe zmiany temperatur w zakresie -65°C do $+200^\circ\text{C}$, 20 cykli,
- 3/ wytrzymałości na wygrzewanie w temperaturze 820°C przez 5 min w suchym wodorze (całkowity cykl narażenia 35 min).

Kryterium oceny jakości złączy przed i po badaniu wytrzymałości na narażenie termiczne było sprawdzenie próżnioszczelności przed i po badaniu. Wyniki badań zebrano w tablicy 4.

Uzyskanie tak małej ilości szczelnych złączy ceramiczno-metalowych spajanych mieszaniną nr 4 spowodowane było występowaniem licznych pęknięć zarówno w warstwie szklistej, jak również w pierścieniu ceramicznym. Znaczna część połączeń ceramiczno-metalowych samorzutnie rozpadła się na części,

Zestawienie wyników badań złączy metalowych

Skład zestawu (% wag)	Ilość	Szczelność (Trl/s)	Wytrzymałość na 20 cykli -65°C-200°C	Wytrzymałość na wyprzeżenie w 820°C	Siła niszczenia (KG)
Al ₂ O ₃ 19 MnO 52 SiO ₂ 29 Nr 3	Ogół.	28 szt.	6 szt.	6 szt.	500 6 szt.
	Dobre	27 szt.	6 szt.	8 szt.	450 2 szt.
	Złe	1 szt.	-	-	162 1 szt.
					220 1 szt.
					360 1 szt.
Al ₂ O ₃ 12 MnO 37 SiO ₂ 51 Nr 4	Ogół.	29	4	-	
	Dobre	7	4	-	100 3 szt.
	Złe	22	-	-	

co uniemożliwiło dalsze badania. Fakt występowania tak znacznych naprężeń mechanicznych w złączu wynika prawdopodobnie ze znacznych zmian wartości współczynnika rozszerzalności liniowej użytych materiałów (rys. 1).

Z analizy wyników badań złączy modelowych wynika, że bardziej korzystalne właściwości maią złącza wykonane z zestawem nr 3.

5. BADANIA MIKROSTRUKTURALNE ZŁĄCZY MODELOWYCH

CERAMICZNO-METALOWYCH SPAJANYCH MIESZANINAMI Al₂O₃-MnO-SiO₂

Złącza modelowe spajane mieszaninami Henkover nr 3 i 4 poddano obserwacji na mikroskopie metalograficznym, mikroanalizie elementowej oraz mikroskopie skaningowym.

Mikrofotografie z obserwacji na mikroskopie metalograficznym (rys. 5) przedstawiają obraz polerowanego zględu połączenia ceramiki korundowej o zawartości 97,5% Al₂O₃ z molibdenem poprzez warstwę mieszaniny nr 3 (Al₂O₃ 19 MnO 52 SiO₂ 29). Obserwuje się występowanie krystalicznych wydzieli o charakterystycznym igłowym kształcie rozlokowanych dość nieregularnie w warstwie szklistej. Wielkości tych wydzieli są znacznie zróżnicowane.

Analiza warstwy szklistej, przedstawionej na rys. 6c, wykonana za pomocą telewizyjnego analizatora obrazu typu 720, wykazała obecność krystalicznych wydzieli w ilości 2,4% (maksymalna długość pojedynczego wydzielenia wynosiła 258,3 μm, a minimalna 35 μm).

Obserwacje i zdjęcia mikrostruktury warstw przedstawionych na rys. 6 wykonane na mikroskopie skaningowym uwiadcniają bardzo rozwiniętą granicę

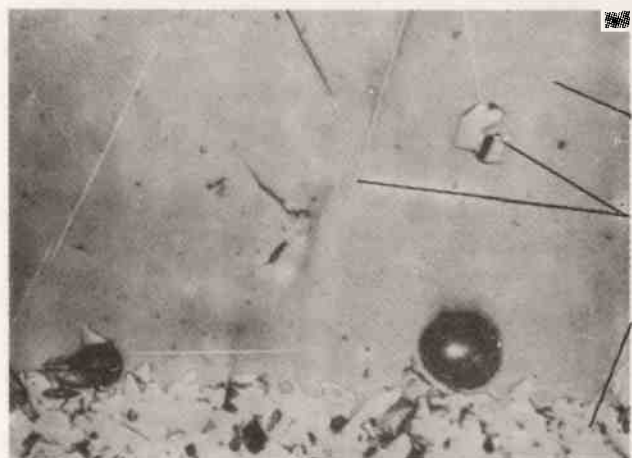


a/ przekrój przez
złącze pow.x400

molibden

mieszanina
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnOSiO}_2$

tworzywo o zaw.
97,5% Al_2O_3



b/ fragment złącza
pow. x 320

mieszanina
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnOSiO}_2$

wydzielenia krystaliczne

tworzywo o zaw.
97,5% Al_2O_3



c/ inna próbka
pow. x 500

mieszanina
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnOSiO}_2$

wydzielenia krystaliczne

tworzywo o zaw.
97,5% Al_2O_3

Rys. 6. Mikrostruktura złącza caramila korundowa - kompozycja
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-19MnO52SiO}_2$ + molibden. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu
metafograficznego

A zgłady polerowane



x 180



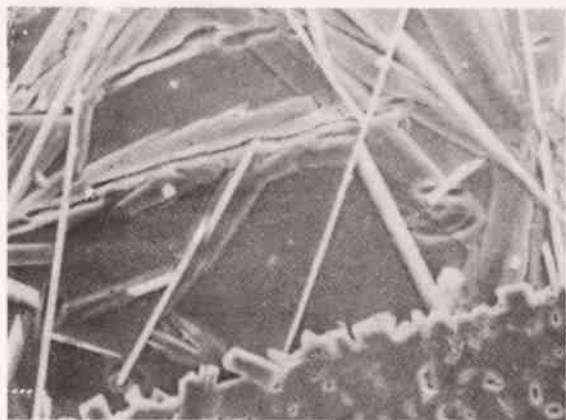
x 600



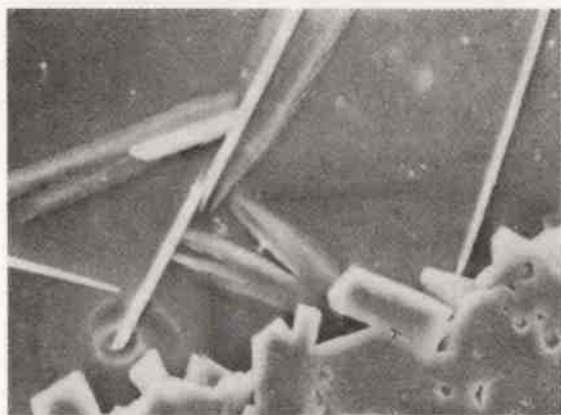
x 1800

Rys. 7. Mikrostruktura złącza ceramika korundowa - kompozycja Al_2O_3 19MnO₅2SiO₂ 29 - molibden. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu akanningowego typu JSM-2

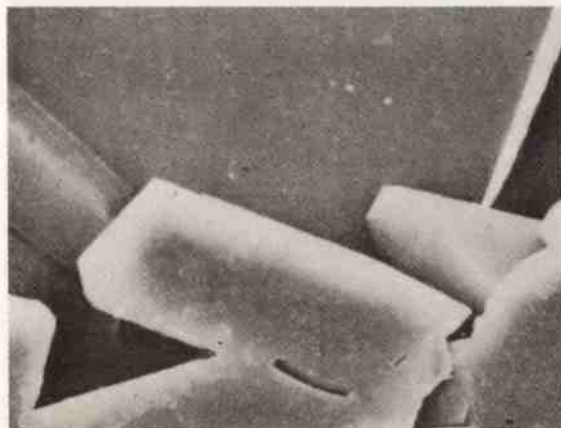
B zglądy trawione



x 300

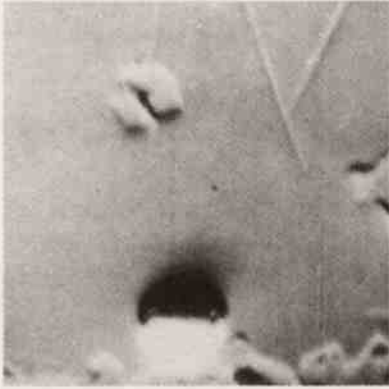


x 600



x 1800

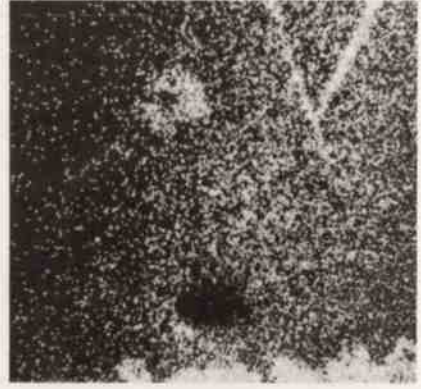
a/



← 160 μm →

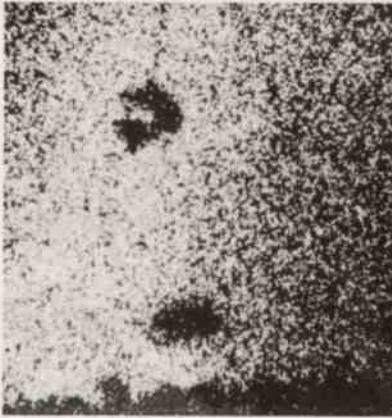
b/

Al



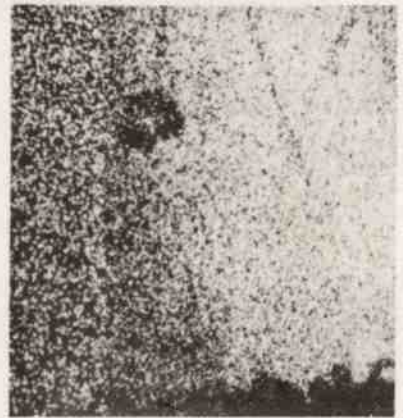
c/

Si

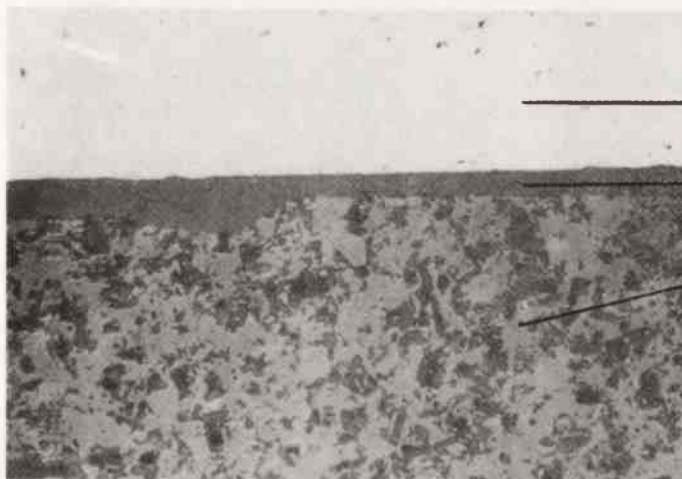


d/

Mn



Rys. 8. Obraz składu chemicznego złącza ceramika korundowa ← kompozycja $Al_2O_3 \cdot 19MnO_5 \cdot 2SiO_2 \cdot 19$ - molibden. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopy elektronowej. a/ relief powierzchni, b,c,d/ rozkłady pierwiastków w warstwie szklistej

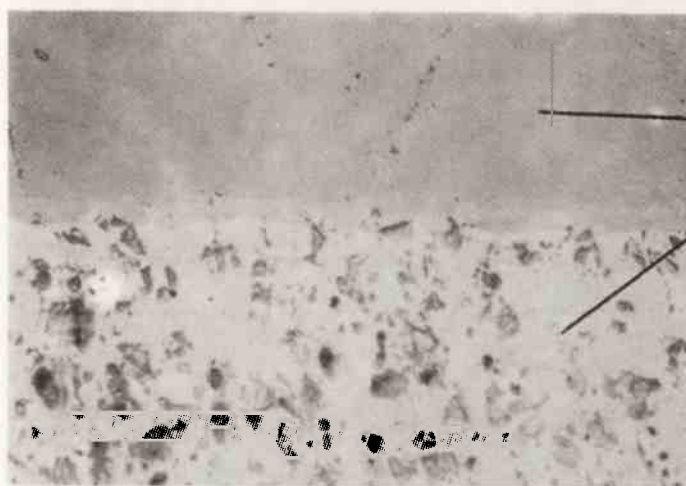


a/ przekrój przez
złącze pow.x250

molibden

mieszanina
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnOSiO}_2$

tworzywo o zaw.
97,5% Al_2O_3



b/ fragment złącza
pow. x250

mieszanina
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnOSiO}_2$

tworzywo o zaw.
97,5% Al_2O_3



c/ inna próbka
pow. x500

mieszanina
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{MnOSiO}_2$

tworzywo o zaw.
97,5% Al_2O_3

Rys. 9. Mikrostruktura złącza ceramika korundowa - kompozycja
 $\text{Al}_{11}\text{O}_{12}\text{MnO}_3\text{SiO}_2$ - molibden. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu
metalograficznego

a/



b/

Al



← 160 μm →

c/

Si



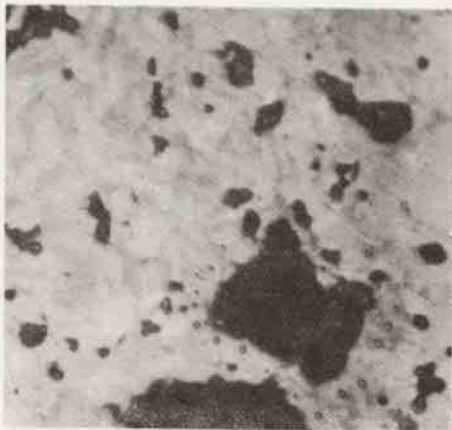
d/

Mn

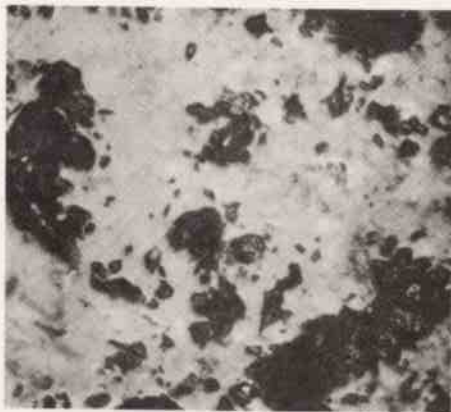


Rys. 10. Obraz składu chemicznego złącza ceramika korundowa - kompozycja $Al_2O_3-12MnO-37SiO_2-51$. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopy elektronowego. a/ relief powierzchni, b,c,d/ rozkłady pierwiastków w warstwie szklanej

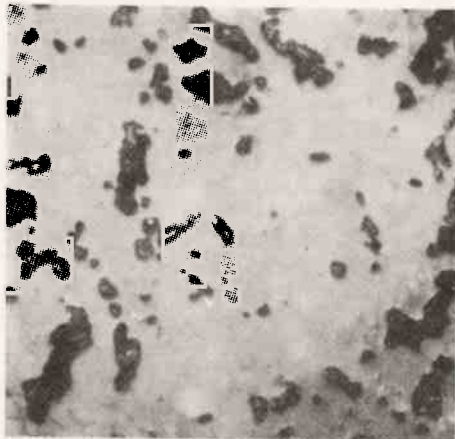
A 5 minut
a/ temperatura 1150°C



B 30 minut



C 60 minut



Rys. 11.

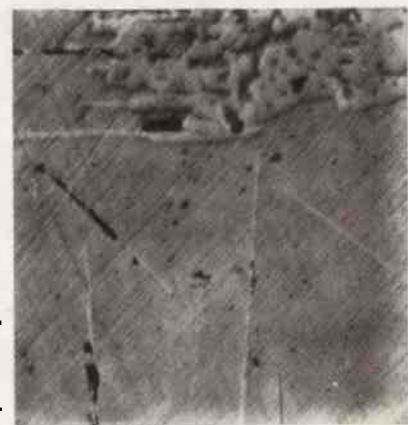
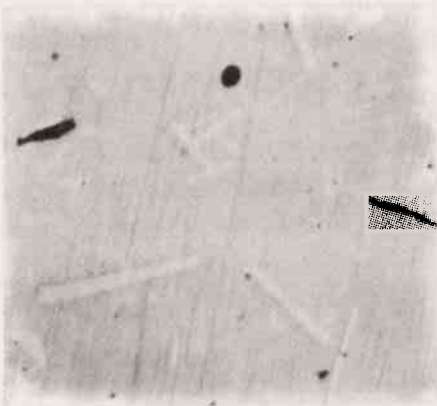
Wpływ temperatury i czasu spiekania na mikrostrukturę kompozycji $Al_2O_3-19.inO_5-10.O_2$.
Zdjęcia wykonano za pomocą mikroskopu metalograficznego przy powiększeniu x 500

A 5 minut

b/ temperatura 1250°C

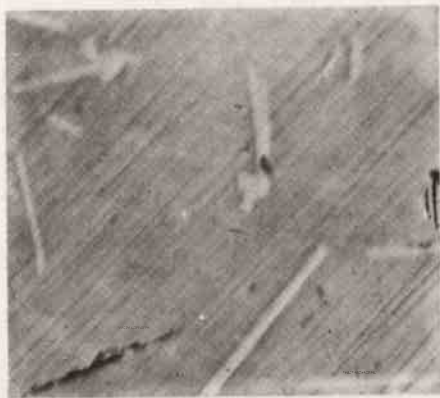


B 30 minut



c/ temperatura 1340°C

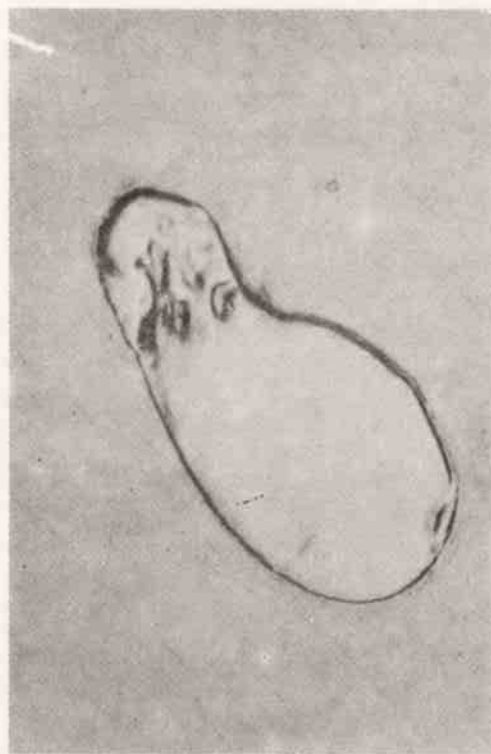
C 60 minut



a/ pow. x 100



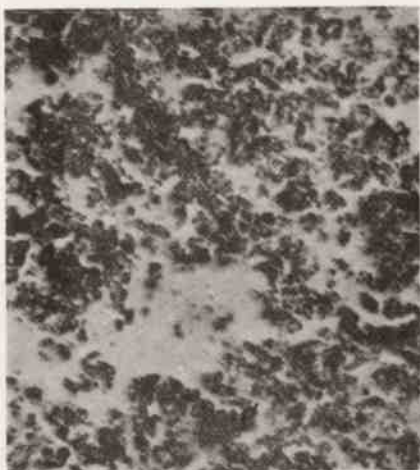
b/ pow. x 500



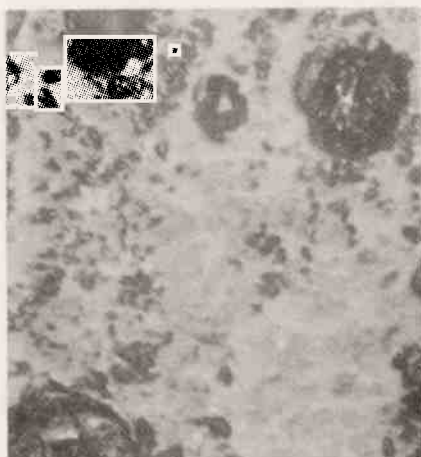
Rys. 12. Mikrostruktura stopu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}19\text{MnO}_52\text{SiO}_2\text{.}29$ uzyskana w temperaturze 1400°C . Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu metalograficznego

A 5 minut

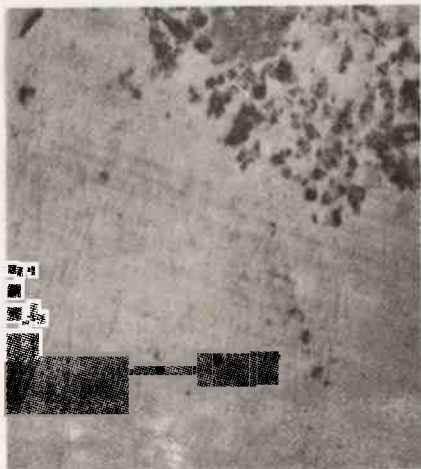
a/ temperatura 1250°C



b/ temperatura 1340°C



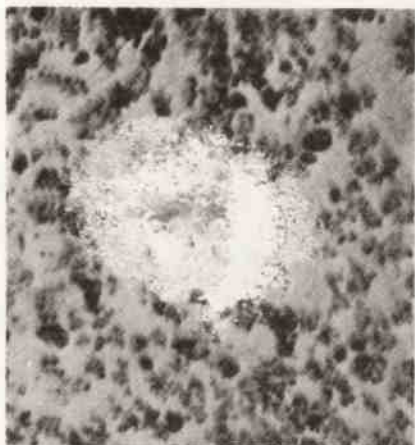
c/ temperatura 1400°C, czas 120 minut



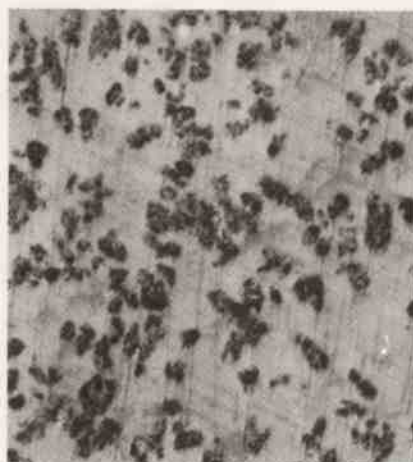
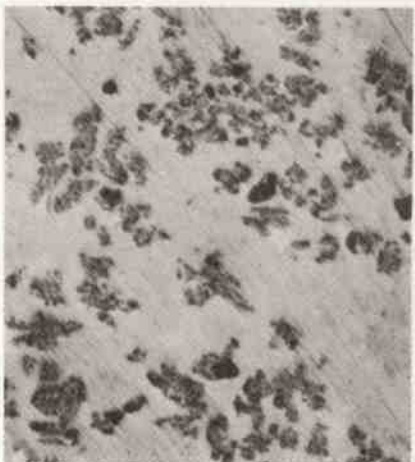
B 30 minut

C 60 minut

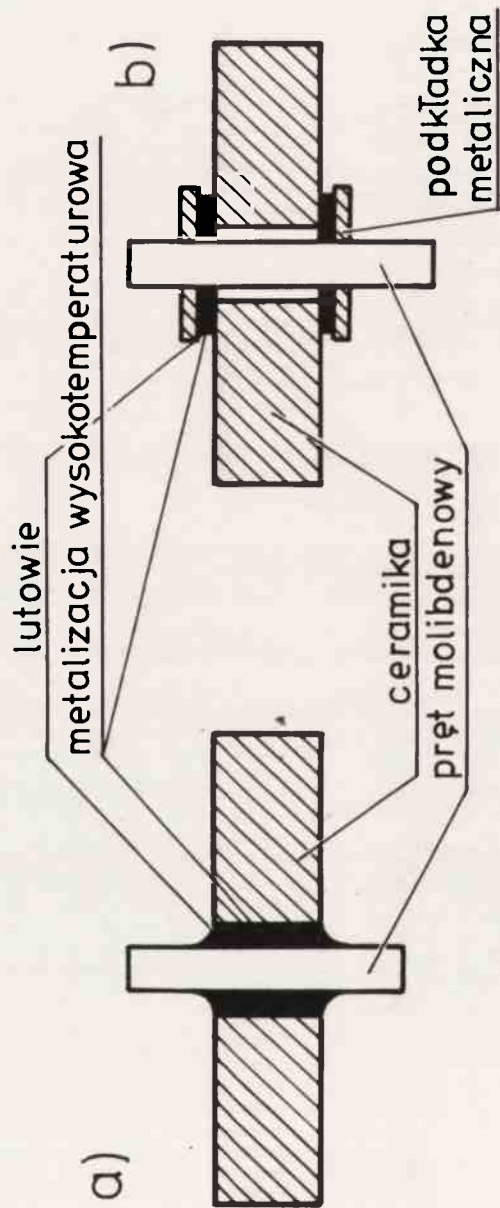
a/ temperatura 1250°C



b/ temperatura 1340°C



Rys. 13. Wpływ temperatury i czasu spiekania na mikrostrukturę mieszaniny Al_2O_3 -12MnO₃-7SiO₂-51. Zdjęcia wykonano za pomocą mikroakopu metalograficznego przy powiększeniu x 500



Rys. 14. Sposób wykonania połączeń wieloprzewodowych
 a/ złącze bezpośrednie, b/ złącze pośrednie poprzez podkładki

między warstwą stopu tlenkowego nr 3 i ceramiką z wyraźnie wykazalowanymi wydzieleniami krystalicznymi w warstwie kompozycji (rys. 7).

Analiza złączy modelowych na mikrosondzie elektronowej wykazała, że krystaliczne wydzielenia obecne w warstwie szklistej stanowią glin. Natomiast brak w tych miejscach manganu i krzemu (rys. 8).

Z uwagi na bardzo ostrą granicę przejścia między ceramiką a warstwą kompozycji tlenkowej można wnioskować, iż prawdopodobnie nie zachodzi tutaj zjawisko "wzbogacania" warstwy tlenkowej przez Al_2O_3 z ceramiki. Niemniej obecność krystalicznych wydzieleni glinu w warstwie kompozycji nr 3 może być odpowiedzialna za dość wysoką wytrzymałość mechaniczną połączenia w modelowych złączach na działanie poziomej siły rozciągającej.

Metalograficzne obrazy polerowanych złączy połączeń ceramika-molibden poprzez warstwę kompozycji nr 4 (Al_2O_3 12 MnO 37 SiO_2 51) wykazują odmienną strukturę od poprzednio spotkanej w mieszaninie nr 3. Granica przejścia pomiędzy ceramiką 97,5% Al_2O_3 i stopem tlenkowym jest znacznie wzbogacona w wydzielenia krystaliczne stanowiące warstwę przejściową (rys. 9).

Analiza na mikrosondzie elektronowej potwierdziła obecność znacznych ilości glinu w warstwie pośredniej przy powierzchni ceramiki (rys. 8).

6. BADANIA MIKROSTRUKTURALNE MIESZANIN TLENKOWYCH Al_2O_3 -MnO- SiO_2

W celu prześledzenia procesów zachodzących w mieszaninach tlenkowych w zależności od temperatury i czasu spiekania przygotowano próbki modelowe wg tablicy 6.

T a b l i c a 6

Sposób przygotowania próbek do badań mikroskopowych

Numer próbek z zestawu nr 3	Numer próbek z zestawu nr 4	Temperatura spiekania (°C)	Czas spiekania (min)			
			Podgrz.	Spiek.	Strudz.	Ogóln.
10	-	1150	30	5	60	95
20	-		30	30	60	120
30	-		60	30	90	180
40	140	1250	30	5	60	95
50	150		30	30	60	120
60	160		30	60	60	180
70	170	1340	30	5	60	95
80	180		30	30	60	120
90	190		30	60	60	180
100	200	1400	120			

Pastyłki uformowane ze spieków tlenkowych nr 3 i 4 o wymiarach $h=10$ mm, $\phi=4,5$ mm (metodą prasowania pod ciśnieniem rzędu 2500 kg/cm^2) stapiano na podkładach grafitowych w atmosferze wilgotnego wodoru (punkt rosy $+30^\circ\text{C}$) w temperaturach od 1150°C do 1400°C przy zachowaniu stałych okresów podgrzewania i studzenia próbek. Przyjęto trzy okresy spiekania modeli - 5, 30 i 60 min. Zgłady otrzymanych w ten sposób próbek poddano obserwacji na mikroskopie metalograficznym i niektóre z nich zanalizowano na mikrosondzie elektronowej.

Wpływ warunków technologicznych na mikrostrukturę poszczególnych spieków tlenkowych ilustrują rys. 11, 12 i 13.

Wykonane z kompozycji Al_2O_3 19 MnO 51 SiO_2 29 próbki spiekane w temperaturze 1150°C są bardzo porowate (rys. 11a). W miarę wzrostu czasu spiekania maleje wielkość porów, lecz wzrasta ich liczba. Obserwuje się występowanie ciemniejszych i jaśniejszych wydzielin, w których zidentyfikowano na mikrosondzie elektronowej obecność glinu.

Próbki spiekane w temperaturze 1250°C mają nieliczne już pory o dość dużej średnicy (ok. 1 mm) i zasadnicze dwa obszary barwy: jasny matowy i ciemny szklisty. W tle obu obszarów występują krystaliczne wydzielania o charakterze belkowym. Ze wzrostem czasu spiekania obserwuje się zmniejszenie obszarów jasnych i pojawienie się fazy szklistej, przy czym intensywność wydzielin krystalicznych pozostaje na tym samym poziomie we wszystkich próbkach w tej temperaturze.

Próbki spiekane w temperaturze 1340°C mają wydzielania krystaliczne w kształcie długich, wąskich igieł. Wraz ze wzrostem czasu spiekania obserwuje się efekt zmniejszania się liczby wydzielin, aż do całkowitego ich zaniku (rys. 11c). W próbce spiekanej w temperaturze 1400°C potwierdza się brak wydzielin igłowych, mieszanina jest szklista (rys. 12).

W celu zidentyfikowania krystalicznych wydzielin igłowych obserwowanych w mieszaninie nr 3 próbkę otrzymaną w temperaturze 1280°C (przetrzymaną przez 5 min. w temperaturze spiekania) poddano analizie na dyfraktometrze rentgenowskim typu DRON 3. Wyniki badań wykazały obecność $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Dodatkowymi fazami krystalicznymi (rys. 7b), których obecność stwierdzono w próbce, był spessarit ($3 \text{ MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$) i mullit ($3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$).

Analizując zmiany mikrostruktury mieszaniny nr 3 (Al_2O_3 19 MnO 51 SiO_2 29) należy przypuszczać, iż formowanie się krystalicznych wydzielin identyfikowanych jako faza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ następuje powyżej temperatury 1200°C . Wydłużenie czasu spiekania bądź podwyższenie temperatury do 1340°C powoduje stopniowy wzrost krystalicznych wydzielin, z jednoczesnym zmniejszeniem się ich liczby. Powyżej temperatury 1340°C kompozycja staje się jednorodnie szklista, jedynie na obrzeżu próbki pojawiają się pojedyncze kryształy.

Odmiennej wygląd mikrostruktury występuje w mieszaninie nr 4 Al_2O_3 12

MnO 37 SiO₂ 51 (rys. 13). W zakresie temperatur do 1400°C widoczny jest efekt powolnego tworzenia się fazy szklistej, w tle której występują liczne drobne skupiska kryształów. Próbkę splekaną przez okres 5 min. charakteryzuje się bardzo dużą porowatością, która w temperaturze 1340°C dochodzi do 90% powierzchni zglądu, przy czym są to pory o bardzo dużej średnicy. W temperaturze 1400°C próbka jest również bardzo porowata, drobne skupiska kryształów występują już tylko w kilku miejscach w fazie szklistej.

W próbkach zestawu nr 4 nie obserwuje się występowania wydzieleni krystalicznych o charakterze igłowym w całym obszarze badanych temperatur, tak jak miało to miejsce w mieszaninie nr 3.

Analiza obrazu składu chemicznego próbek splekanych w temperaturze 1250°C oraz 1340°C wykonana na mikrosondzie elektronowej wykazała jednorodne rozmieszczenie glinu, manganu i krzemu w całej fazie szklistej.

7. PODSUMOWANIE

Mikrostruktury badanych zestawów mieszanin tlenkowych Al₂O₃-MnO-SiO₂ znacznie różniły się od siebie.

W mieszaninie nr 3 (Al₂O₃ 19 MnO 52 SiO₂ 29) stwierdzono wydzielenia krystaliczne α-Al₂O₃ o charakterystycznym igłowym kształcie, których intensywność występowania w warstwie szklistej była największa w zakresie temperatur 1280°C ÷ 1340°C. Ponadto w obszarze temperatur bliskich 1280°C wydzielenia Al₂O₃ mają charakter bardziej izometryczny oraz ich liczba była większa w porównaniu do liczby wydzieleni α-Al₂O₃ dla próbek z temperatury 1340°C, gdzie występowały wydzielenia o pokroju igłowym.

Fakt występowania krystalicznych wydzieleni niewątpliwie wpływa bardzo korzystnie na wytrzymałość mechaniczną warstwy szklistej.

Mikrostruktura modelowych złączy ceramiczno-metalowych oraz wyniki ich badań na narażenia termiczne i mechaniczne potwierdziły przydatność jedynie mieszaniny nr 3 do tworzenia połączeń.

Analizując układ równowagi systemu Al₂O₃-MnO-SiO₂ (rys. 3) w sąsiedztwie punktu odpowiadającego składowi mieszaniny nr 3 można oczekiwać znacznego zróżnicowania intensywności wydzieleni krystalicznych. Celowym wydaje się przeprowadzenie dalszych badań zmierzających do zanalizowania układu fazowego mieszanin w tym obszarze w zależności od temperatury krystalizacji.

Z technologicznego punktu widzenia możliwość zastosowania mieszaniny tlenkowej Al₂O₃-MnO-SiO₂ pozwoli na otrzymanie w jednej operacji technologicznej prózniejszego połączenia ceramika-metal przeznaczonego do pracy w wysokich temperaturach. W porównaniu z dotychczas stosowanymi tradycyjnymi metodami wykonania takich złączy (rys. 14) wymagających kilku czasochłonnych zabiegów technologicznych, w dodatku niegwarantujących 100% prózności

ności połączeń przedstawiany sposób wykonania elementów ceramiczno-metalowych jest znacznie uproszczony.

Metoda ta pozwala na wykonanie próżniuszczelnych wysokotemperaturowych przepustów wielowyprowadzeniowych w jednej operacji technologicznej. Fakt, iż w przedziale temperaturowym około 50°C utrzymuje się podobna mikrostruktura fazowa mieszaniny Al_2O_3 19 MnO 52 SiO_2 29 jest dodatkową pozytywną cechą z technologicznego punktu widzenia tworzenia połączeń ceramika-metal.

P o d z i ę k o w a n i e. Autorka składa serdeczne podziękowania Zespołowi pracowników Zakładu Badań Strukturalnych (Z-1) za wykonanie zdjęć na mikroskopie metalograficznym, skanningowym i mikrosondzie elektronowej oraz wykonanie badań dylatometrycznych i rentgenowskich oraz pracownikom Wydziału Złączy Ceramika-Metal (P-2,2) za okazaną pomoc w przygotowaniu próbek do prac doświadczalnych.

(Wpłynęło 31.I.1981)

LITERATURA

1. Snow R.B.: Equilibrium relationships on the liquids surface in part of the MnO- Al_2O_3 - SiO_2 system, *J.Am.Ceram. Soc.* **28** /1/ /1943/, 11-20.
2. Klomp J.T., Bolden Th P.J.: Sealing Pure Alumina Ceramics to metals, *B.Ceram.R.A.Spec.Publ.* **69**, No.2 /1970/, 204-211.
3. Twentymen M.E., Popper P.: High temperature metallizing, Part-3, "The use of metallizing pastes containing glass or other inorganic bonding agents", *J.Met.Soc.*, **10** /1978/, 791-798.
4. Batygin W.I., Mielnikin L.I., Rieszelnikow A.M.: Wakuusno plosnaja kleramika i jej spoj s metalami. Moskwa 1973.
5. Fuhrath R.M., Holler E.L.: Man-geneas glass-molybdenum metallizing ceramics, *J. Ceram.* **17**, No 8 /1968/, 493-497.
6. Mayer A.: Sposób wykonania próżniuszczelnego styku szkła z ceramiką. Patent nr 54879 /1968/, RP11. Siemens.
7. Misael W.: Energia powierzchni toczącego żaru w metalach, Wydawnictwo "Siark" 1974 r.