

OSRODEK  
NAUKOWO-  
PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW  
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH  
WARSZAWA

# PRACE ONPMP

ZJAWISKA DYFUZYJNE  
W GRANICZNYCH WARSTWACH POŁĄCZEŃ  
CERAMIKA-METAL  
W ASPEKCIE OPTYMALIZACJI TECHNOLOGII

1976

NR 11



OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY  
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Władysław WŁOSIŃSKI

ZJAWISKA DYFUZYJNE  
W GRANICZNYCH WARSTWACH POŁĄCZEŃ CERAMIKA-METAL  
W ASPEKTCIE OPTIMALIZACJI TECHNOLOGII

Recenzenci:

Prof. dr hab. inż. Zbigniew Świącki

Prof. dr hab. inż. Józef Żmija

Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA

<http://rcin.org.pl>

#### KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław Jakowlew  
Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł Drzewiecki

#### Redaktorzy Działowi:

Jan Bekisz  
Bohdan Ciszewski  
Zenon Horubała  
Andrzej Hruban  
Czesław Jaworski  
Edward Szabelski  
Andrzej Taczanowski  
Władysław Włosiński

Sekretarz redakcji: Katarzyna Adamiak-Lenartowicz

#### Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa  
tel. 43-74-61, 43-54-24

Do użytku służbowego

## WSTĘP

Połączenia metali z materiałami ceramicznymi odgrywają ważną rolę w przemyśle elektronicznym i jądrowym. Technologie i techniki połączeń tych materiałów są wykorzystywane w obudowach ceramiczno-metalowych do diod mocy i tyrystorów, do układów scalonych i hybrydowych i do elementów optoelektronicznych oraz w specjalnych przepustach i kolektorach używanych w inżynierii reaktorowej.

W ostatnich czterech latach opracowano i wdrożono do produkcji w naszym kraju 21 różnych rodzajów obudowy i przepustów, co przyniosło 650-krotny wzrost ilości produkowanych elementów ceramiczno-metalowych.

W najbliższych trzech latach należy opracować i wdrożyć do masowej produkcji następnych dwanaście bardzo skomplikowanych obudów i podzespołów ceramiczno-metalowych, potrzebnych do produkcji układów scalonych o dużej skali integracji, elektronicznych wskaźników czasu, elementów optoelektronicznych i kolektorów. Dla opracowania technologii tych elementów należy wykonać wiele bardzo trudnych prac badawczych i technologicznych. Dowodem złożoności problemu jest fakt, że problematyka ta znalazła się jako jedna z ważniejszych w Programie Rządowym /PR3/.

W ramach tego Programu aż pięć placówek naukowych PAN, szkolnictwa wyższego i Ministerstwa Przemysłu Maszynowego prowadzi badania specjalistyczne nad rozwiązaniem najważniejszych problemów materiałowych i technologicznych.

W Ośrodku Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Półprzewodnikowych od 1971 r. są prowadzone pod kierownictwem autora badania nad mechanizmem połączeń, strukturą warstw pośrednich oraz wytrzymałością złączy i nad różnymi technikami wytwarzania złączy ceramika-metal. Rezultaty większości opracowań są wdrożone do produkcji, ale bardzo szybki rozwój przemysłu elektronicznego, zwłaszcza mikroelektroniki i optoelektroniki, stawia w stosunku do specjalnych obudów i złączy ceramiczno-metalowych wciąż nowe i coraz to trudniejsze zadania. Dlatego poświęcone tej problematyce prace badawcze i technologiczne, mimo że bardzo trudne i pracochłonne, są jednak konieczne; od ich wyników zależy opanowanie tak bardzo potrzebnej, chociaż trudnej, produkcji podzespołów ceramiczno-metalowych.

Niniejsza praca stanowi podsumowanie czternastu własnych opracowań na temat zjawisk zachodzących w połączeniach ceramika-metal, które zostały opublikowane, bądź będą opublikowane w najbliższym czasie; stanowią one kontynuację pracy doktorskiej pt.: "Wpływ cyklicznych zmian temperatury na strukturę przypowierzchniową i trwałość matryc żeliwnych do prasowania szkła", której autor bronił w 1970 r. na Wydziale Mechaniczno-Technologicznym Politechniki Warszawskiej. Prace te to:

1. Zastosowanie warstw MoMnFeSi do obudów układów scalonych. Materiały Elektroniczne 4, 1973
2. Wyniki badania warstw MoMnFeSi spiekanych na ceramice alundowej. Materiały Elektroniczne 1, 1975
3. Wpływ wygrzewania w próżni i rodzaju podłoża ceramicznego na zachowanie się warstw metalicznych. Szkło i Ceramika 7 /1975/
4. Połączenie ceramika-metal w elektronice. Przegląd Spawalnictwa 10, 1974
5. Pomiary i obliczenia rozkładów temperatur i naprężeń w złączach ceramika-metal. Materiały Elektroniczne 1 /1973/
6. Niektóre problemy występujące w złączach ceramika-metal. Referat wygłoszony na Konferencji naukowo-technicznej pt. "Technologie spawalnicze w przemyśle elektronicznym", Warszawa, 4-5.6.1974 r.
7. Złącza ceramika-metal. Referat wygłoszony na Konferencji Specjalistów RWPG, Warszawa 10.11.1972 r.
8. Dyfuzyjne zgrzewanie ceramik z metalami. Przegląd Spawalnictwa 12, 1975
9. Metalokeramiczne korpusy za polprzewodnikowe elementy, Elektropromyślność i przybortrojenie 5/1976 /Bułgaria/
10. Zjawiska dyfuzyjne w warstwach granicznych ceramika-metal. Referat wygłoszony na Konferencji naukowej PAN-IPPT, 26.6.1975 r.
11. Investigation on product formed in interface of metal to corundum ceramic seals. Ceramurgia International - Włochy /w druku/
12. Reactive diffusion in ceramic-metal seals. Referat wygłoszony na 3 CIMTEC, Włochy 1976
13. Wpływ kształtu złącza na wielkość naprężeń w połączeniach ceramika-metal. Materiały Seminarium Ceramicznego 1976
14. Spiek  $\beta$   $Al_2O_3$  jako stały elektrolit do budowy ogniw paliwowych. Materiały Seminarium Ceramicznego 1976.

We wszystkich opracowaniach rozważano trzy zasadnicze aspekty zjawisk występujących w pośrednich warstwach złączy ceramika-metal:

1. Określenie współczynników dyfuzji i energii aktywacji dla różnych materiałów warstwy metalicznej i podłoża ceramicznego.
2. Wpływ niektórych warunków technologicznych na własności warstw metalicznych spiekanych na ceramice korundowej.
3. Wpływ podstawowych warunków technologicznych na strukturę warstwy pośredniej.

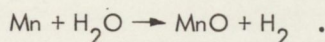
Zakres wykonywanych badań oraz doświadczenie technologiczne zdobyte w czasie wdrażania nowych opracowań do produkcji laboratoryjnej i wielkoseryjnej, dają autorowi prawo do podjęcia szerszych rozważań na temat wpływu podstawowych warunków technologicznych na przebieg zjawisk strukturalnych w warstwach pośrednich oraz na jakość otrzymywanych połączeń.

## 1. STAN ZAGADNIENIA

Czas i temperatura spiekania warstwy metalicznej na podłożu ceramicznym mają nie tylko decydujący wpływ na jakość tego połączenia, ale również wpływają bezpośrednio na głębokość i mechanizm dyfuzji składników pasty metalicznej do podłoża ceramicznego.

Mechanizm połączenia między warstwą metaliczną a podłożem jest przedmiotem wielu badań i hipotez. Najbardziej rozpowszechnioną hipotezę powstawania złącza sformułował w 1953 r. Pincus [1] podając, że przyczepność warstwy metalicznej do podłoża ceramicznego osiąga się drogą reakcji chemicznych.

Mangan metaliczny utlenia się w warunkach wilgotnego wodoru do tlenku manganu, zgodnie z reakcją



Powstały tlenek wchodzi w reakcję z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tworząc spinel manganowo-glinowy  $/\text{MnOAl}_2\text{O}_4/$ . Tlenek manganu może również wchodzić w reakcję chemiczną z  $\text{SiO}_2$ .

Powstałe w wyniku tych reakcji niskotopliwe związki zwiłżają ziarna molibdenu, powodując silne związanie warstwy metalicznej z podłożem ceramicznym.

Hipoteza reakcji chemicznych została poparta przez Rawsona i Dentona [2], którzy stwierdzili ponadto, że dla tworzenia się warstwy metalicznej duże znaczenie ma wielkość ziarna w ceramice korundowej, przy czym najlepsze rezultaty osiągnięto przy strukturze drobnoziarnistej.

Cole i Sommer [3] przedstawili inną hipotezę tworzenia się złącza. Ich zdaniem, problem polega na migracji składników szklistych ceramiki do warstwy metalicznej. Niskotopliwe szkliwo otacza i wzajemnie zwiiera ziarna molibdenu z warstwy metalicznej, powodując jego więz z podłożem. Za słusznością tej hipotezy przemawiają przeprowadzone przez autorów doświadczenia, z których wynika, że złącza wykonane z ceramiki zawierającej więcej składnika szklistego  $/94\% \text{Al}_2\text{O}_3/$  są bardziej wytrzymałe od złączy wykonanych z ceramiki zawierającej mniejszą ilość składnika szklistego  $/99\% \text{Al}_2\text{O}_3/$ . Słabą stroną tej hipotezy jest jednak fakt, że połączenie następuje również pomiędzy warstwą metaliczną a ceramiką ubogą w składniki szkliste  $/\text{np. monokryształ } \text{Al}_2\text{O}_3/$ , co świadczy o istnieniu jeszcze innego mechanizmu łączenia.

Floyd [4] zajmował się wpływem szklivi oraz wielkości ziaren w podłożu ceramicznym na przyczepność warstwy metalicznej. Przeprowadził on badania na ceramice korundowej zawierającej  $94\% \text{Al}_2\text{O}_3$ , w wyniku których stwierdził, że im większe ziarna występują w ceramice, tym większą otrzymuje się wytrzymałość połączenia  $/\text{np. przy średnim wymiarze ziarna } 6 \mu\text{m} \text{ otrzymano wytrzymałość na rozzerwanie równą } 4,55 \text{ kG/mm}^2, \text{ przy średnim wymiarze } 25 \mu\text{m} \text{ wytrzymałość } 8,75 \text{ kG/mm}^2/$ . Zwiększenie zawartości  $\text{SiO}_2$  w składniku szklistym wywiera także znaczny wpływ na jakość złącza.

Tak więc Floyd skłania się do hipotezy podanej przez Cole'a i Sommera.

Meyer [5] formułuje postulat tworzenia złączy, który jest kompromisem między hipotezą reakcji chemicznych i hipotezą migracji składników szklistych, a mianowicie:

- w temperaturze poniżej 85.°C mangan utlenia się, tworząc MnO;
- powyżej temperatury 950°C tlenek manganu /MnO/ reaguje z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ze składnikami szklistymi, tworząc spinele;
- w obecności MnO składnik szklisty rozpuszcza spinel i jednocześnie migruje w kierunku warstwy metalicznej.

Clark, Hanch i Bates [6], zgadzając się w pełni ze współlistnieniem mechanizmów reakcji chemicznej z mechanizmem migracji składników szklistych, stwierdzają, że dodatkowym źródłem transferu składników warstwy metalicznej do ceramiki berylowej są mikropęknięcia w warstwie przejściowej. Ich zdaniem przyczyną powstawania mikropęknięć wynika z naprężeń termicznych, które powstają wskutek znacznych różnic między współczynnikami rozszerzalności liniowej warstwy metalicznej i ceramiki. Naprężenia te autorzy opisują wzorem:

$$S_x = \frac{E_x \cdot \xi_x}{1 - \nu} + \frac{\nu \cdot S_z}{1 - \nu}, \quad (1)$$

gdzie

$S_x$  - naprężenie rozrywające w warstwie pośredniej

$S_z$  - naprężenie prostopadłe do warstwy pośredniej

$\xi_x$  - odkształcenie w warstwie pośredniej

$E_x$  - moduł sprężystości podłużnej równy  $2,5 \cdot 10^4$  kG/mm<sup>2</sup>

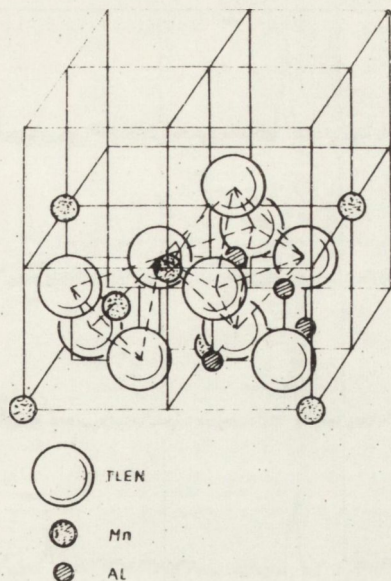
$\nu$  - współczynnik Poissona równy 0,25.

Przy studzeniu próbki z ceramiki berylowej z temperatury 1475°C powstają naprężenia w warstwie pośredniej równe 18,977 kG/mm<sup>2</sup>, a przy studzeniu tej samej próbki,

lecz z temperatury 1650°C wielkość naprężeń wynosi 32,50 kG/mm<sup>2</sup>.

Gruntowne badania warstw pośrednich, powstających pomiędzy warstwą MoMn i ceramiką korundową, przeprowadził za pomocą metod rentgenowskich Hirota (7). Stwierdził on, że spinel manganowo-glinowy o wzorze MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powstaje w początkowej fazie spiekania pasty na podłożu ceramicznym; w miarę podwyższania temperatury i czasu spiekania jego zawartość maleje, a przy temperaturze 1450°C całkowicie zanika. Hirota stwierdza, że w miarę wzrostu temperatury i czasu spiekania zmniejsza się stała sieciowa spinelu /rys.1/. Jest to spowodowane dyfuzją Mn z warstwy pośredniej, w większości do składnika szklistego podłoża ceramicznego, a częściowo również do warstwy metalicznej. Hirota stwierdza także, iż spinel manganowo-glinowy /MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ jest w początkowej fazie spiekania produktem reakcji manganu z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a nie ze składnikami szklistymi. Jednak przy wroście temperatury spinel ten rozpuszcza się w składnikach szklistych. Na rysunku 2 pokazano zmianę stężeń spinelu MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> w stosunku do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w funkcji czasu spiekania warstwy metalicznej. Rysunek 3 wyjaśnia natomiast przyczynę występowania spinelu MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> z większym natężeniem, tylko przy krótszych czasach i temperaturach niższych od 1450°C. Wynika to z faktu opuszczenia przez jony Mn węzłów tetraedrycznych siatki i ich dyfuzji w głąb podłoża ceramicznego lub podawienia jonu manganu /Mn<sup>2+</sup>, r = 0,80 Å/ jonem magnezu /Mg<sup>2+</sup>, r = 0,65 Å/.





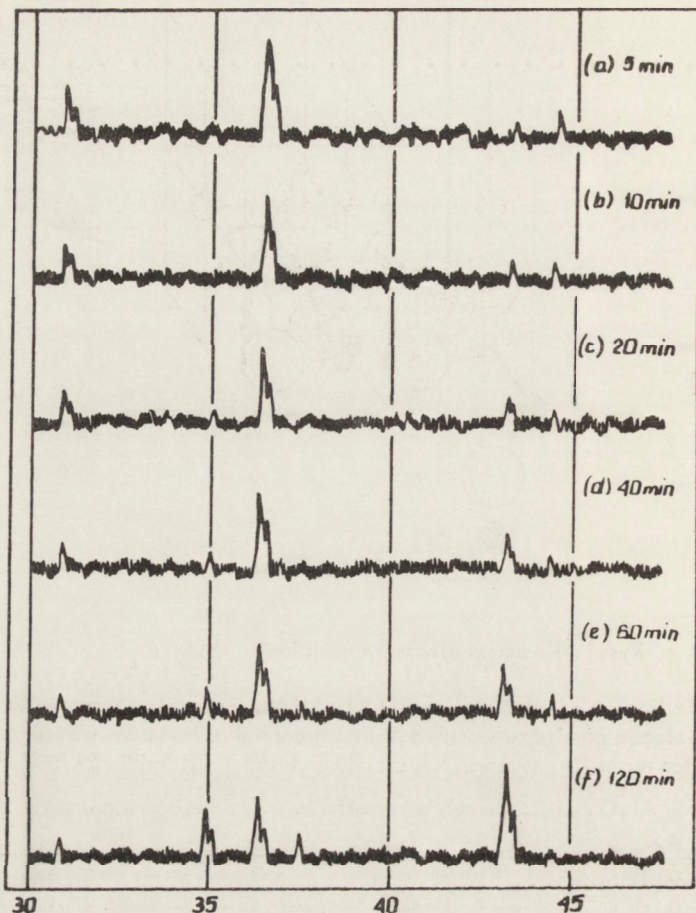
Rys.1. Komórka elementarna spinelu  $MnAl_2O_4$

Na podstawie licznych badań Helesson [3] również wskazuje na to, że w procesie tworzenia się złącza pomiędzy warstwą MoMn a ceramiką korundową tworzy się spinel  $MnAl_2O_4$ ; autor ten m.in. wyżarzał mieszaninę proszku o składzie 28,5% Mn metalicznego i 71,5%  $Al_2O_3$  ciężarowych w atmosferze wilgotnego wodoru przez 2 h, w temperaturze  $1400^{\circ}C$ . W tych warunkach 100 procent badanego proszku zmieniło się w spinel manganowo-glinowy.

Uwaga wszystkich wymienionych autorów koncentruje się na mechanizmie powstawania połączenia między warstwą metaliczną /MoMn/ a podłożem ceramicznym. Autor niniejszej pracy postanowił zbadać zjawiska dyfuzyjne w ceramicznych warstwach przypowierzchniowych, mając nadzieję, że pozwoli to na dokładniejszą interpretację powstawania złącza ceramika-metal, a także na wykorzystanie dyfuzji w ceramice do innych celów. Jest charakterystyczne, że zjawiskom dyfuzji w granicznych warstwach połączeń ceramika-metal nie poświęcono żadnego z poważniejszych badań, a istniejące wzmianki o zachodzącej dyfuzji - np. manganu do podłoża ceramicznego [7], [8] - mają jedynie charakter informacji przybliżonej.

Wydaje się, że takie własności strukturalne, jak wielkość ziarna, rozkład składników szklistych i procentowy udział granic ziaren, są bardzo zależne od materiałów wyjściowych, prasowania i spiekania kształtek ceramicznych. W związku z tym uzyskiwane z doświadczeń parametry dyfuzji zawierają się w określonym przedziale.

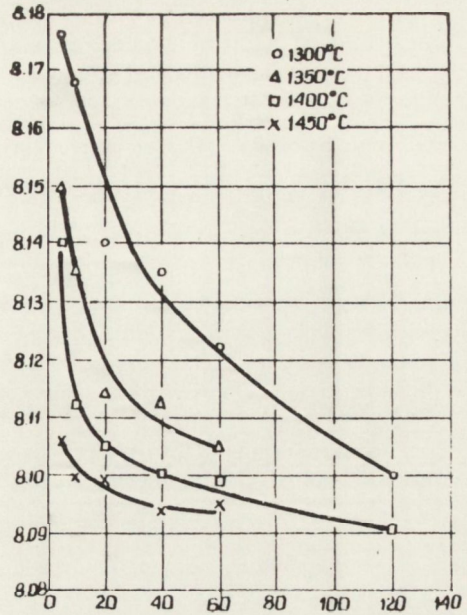
Istotnym czynnikiem, wpływającym na wielkość zmian koncentracji dyfundującej substancji, jest wielkość ziaren /procentowy udział granic ziaren i defektów/. W przypadku materiału drobnodziarnistego, udział granic w migracji jest większy, co powoduje wzrost koncentracji dyfundujących pierwiastków. Uzyskiwane wyniki odnoszą się wobec tego do konkretnego materiału ceramicznego i uogólnianie ich na ceramikę otrzymywaną inną technologią prowadzi do błędów.



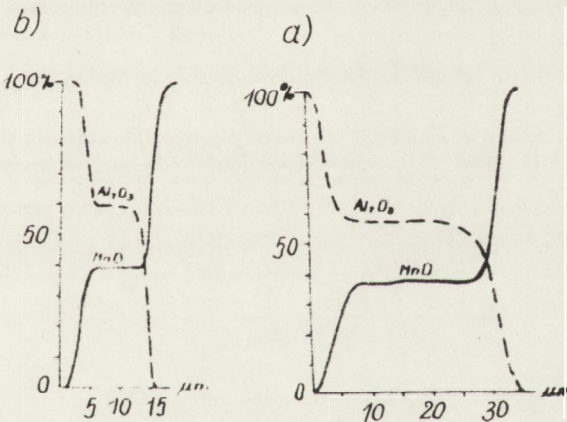
Rys.2. Zmiana stężenia  $MnAl_2O_4$  i  $Al_2O_3$  [7]

Helesson stwierdza np. głębszą dyfuzję  $MnO$  w materiale ceramicznym polikrystalicznym /do  $15 \mu m$  po 10 h wyżarzania w temperaturze  $1400^\circ C$ / niż w monokryształe  $Al_2O_3$  / $6 \mu m$  po 10 h wyżarzania w temperaturze  $1400^\circ C$ /. Autor tej pracy przypuszcza, że przyczyną różnej głębokości dyfuzji mogą być różne mechanizmy dyfuzji w poszczególnych materiałach. Rysunek 4 ilustruje wyniki badań Helessona, które w porównaniu z własnymi doświadczeniami autora wydają się znacznie zaniżone.

W tworzeniu złącza ceramiki z metalem ważną rolę odgrywają tytan i miedź. Stopy zawierające tytan metaliczny lub związki tytanu są bardzo rozpowszechnione przy łączeniu techniką lutów aktywnych. Również w technice metalizacji proszkowej, w celu poprawy jakości połączenia dodaje się często ok. 1,5% Ti do pasty molibdenowej lub molibdenowo-manganowej. Miedź i jej stopy lub stopy srebra są stosowane bardzo często jako lutowia przy wykonywaniu złączy ceramika-metal. Dobrą więc warstwę metalicznej z podłożem otrzymuje się dzięki dyfuzji składników tej warstwy, np. tytanu, do podłoża ceramicznego. W pracy [9] ukazano zachowanie się składników pasty



Rys. 3. Zmiana stałej sieciowej  $MnAl_2O_4$  w funkcji temperatury i czasu wyżarzania [7]



Rys. 4. Dyfuzja MnO: a/ do ceramiki korundowej, b/ do monokryształu  $Al_2O_3$  [8]

AgCuTi nałożonej na polikrystaliczny i monokrystaliczny  $Al_2O_3$  w procesie wyżarzania w próżni, przy czym celowo zastosowano dłuższe czasy wyżarzania, aby wyraźniej zaobserwować dyfuzję.

Literatura poświęcona zachowaniu się Ti, Cu i Ag na granicy z ceramiką korundową jest dość bogata i najczęściej dotyczy technologii łączenia, zwilżalności i przyczepności warstw metalicznych do ceramiki oraz analizy rentgenograficznej warstw pośrednich.

W cytowanej literaturze nie znaleziono jednak prac omawiających zagadnienia dyfuzji Ti, Cu i Ag do ceramiki korundowej, różniącej się strukturą, składem chemicznym i stopniem zdefektowania strukturalnego.

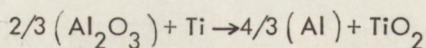
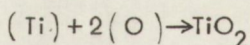
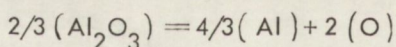
Winkler i inni [10] badali rozpuszczalność  $TiO_2$  w polikrystalicznym  $Al_2O_3$  metodami optycznymi i katodoluminescencyjnymi. Próbki  $Al_2O_3$  i  $TiO_2$  spiekano w powietrzu i w wodorze przez 2 h w temperaturze  $1300^\circ C$ . Zawartość  $Al_2O_3$  w próbkach równała się 99%, a średnia wielkość ziarna spiekane go proszku wynosiła  $0,3 \mu m$ . Za pomocą badań optycznych stwierdzono, że rozpuszczalność  $TiO_2$  w  $Al_2O_3$  wynosiła od 0,25 do 0,30% molowych. Drogą badań katodoluminescencyjnych stwierdzono w próbkach spiekanych w powietrzu obecność  $Ti^{3+}$  i  $Ti^{4+}$ , a w próbkach spiekanych w atmosferze wodorowej obecność tylko  $Ti^{3+}$ . Autorzy podają także rezultaty analizy rentgenowskiej, z której wynika, że rozpuszczalność  $TiO_2$  w  $Al_2O_3$  jest mniejsza od 0,5%.

Najdziej i inni [11] zajmują się zwilżalnością szafiru i ceramiki korundowej, zawierającej 99,5%  $Al_2O_3$ , przez stopy Au-Ti, Cu-Ti. Wyniki podane w pracy świadczą, że zwilżalność  $Al_2O_3$  przez stopy Cu-Ti jest większa niż przez stopy Au-Ti. W pracy Najdicza stwierdzono metodami rentgenograficznymi obecność TiO w układzie Cu-Ti- $Al_2O_3$ , oraz  $Ti_2O_3$  w układzie Au-Ti- $Al_2O_3$ .

Gibas [12] badał za pomocą metody kropli zwilżalność szafiru przez miedź /99,999% Cu/ w atmosferze regulowanej /zmienny stosunek CO do  $CO_2$ , w temperaturze  $1200^\circ C$ /. W pracy [12] podano, że na granicy cieczi-atmosfera stwierdzono tlenek  $Cu_2O$ , a na granicy cieczi-ciało stałe - związek  $CuAlO_2$ . Również Jeroszew

[13] podaje, że dodanie tytanu do standardowego składu MoMn poprawia jakość połączenia.

W pracach dotyczących korozji ceramiki niektórzy autorzy zajmują się korozyjnym oddziaływaniem Cu i Ti na  $Al_2O_3$ . Kostiuukow i inni [14] np. w pracy poświęconej korozji ceramiki korundowej w roztworach tytanu i miedzi podają przypuszczalne reakcje chemiczne na granicy ceramika-roztopiony metal:



Reakcje te mogą występować zarówno w próżni, jak i przy ciśnieniu atmosferycznym. Autorzy [14] stwierdzają, że tytan dyfunduje do ceramiki korundowej przy temperaturze  $850^\circ C$ , w czasie od 2 do 10 h na głębokość od 2 do  $75 \mu m$ . Ostatnio dość często wykorzystuje się dyfuzję Ti i Cu do ceramiki korundowej przy zgrzewaniu dyfuzyjnym tej ceramiki z metalami. Stosowanie tej techniki zapoczątkował w Polsce Piwowar [16]. Wykonane tą techniką przez Kazakowa [17] połączenie ceramiki korundowej z miedzią miało wytrzymałość na rozciąganie równą  $250 \text{ kG/cm}^2$ .

Z przeglądu literatury wynika, że przy oddziaływaniu tytanu i miedzi na  $Al_2O_3$  powstają związki chemiczne /np. typu  $CuAlO_3$  lub  $Ti_2O_3$ /, oraz że Ti dyfunduje w głąb ceramiki i to na znaczne głębokości.

Izuek i inni [15] badali za pomocą izotopu żelaza  $^{59}\text{Fe}$  / dyfuzję żelaza w korundzie. Wyżarzanie dyfuzyjne przeprowadzono jednak w próżni  $10^{-2}$  do  $10^{-3}$  Tr, w temperaturze 900, 1000 i 1100°C. Otrzymane wyniki obliczeń współczynnika dyfuzji żelaza w korundzie przedstawiono w tabl. 1.

Tablica 1

WSPÓŁCZYNNIK DYFUZJI ŻELAZA W KORUNDZIE  
PRZY WYŻARZANIU W PRÓŻNI [ 15 ]

Temperatura wyżarzania /°C/	Czas wyżarzania /h/	Współczynniki dyfuzji	
		objętościowy /D <sub>ob</sub> / /cm <sup>2</sup> /s 10 <sup>-12</sup> /	po granicach ziarn /D <sub>gr</sub> / /cm <sup>2</sup> /s 10 <sup>-10</sup> /
900	189	0,629	1,09
1000	90	2,02	2,18
1100	20	3,43	2,19

2. PRZEGLĄD TECHNIK ŁĄCZENIA MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH  
Z METALAMI

Próżnioszczelne złącza ceramiki z metalem są wykonywane za pomocą następujących technik:

- metalizacji proszkowej,
- lutów aktywnych,
- zgrzewania dyfuzyjnego,
- spajania szkliwami,
- równoczesnego spiekania warstw metalicznych i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

W praktyce jest najbardziej rozpowszechniona technika metalizacji proszkowej. Bardzo popularna staje się obecnie również technika równoczesnego spiekania warstw metalicznych z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zwłaszcza przy produkcji obudowy do monolitycznych układów scalonych.

Technika metalizacji proszkowej. Na powierzchnie łączonego elementu ceramicznego nakłada się metodą sitodruku /lub pędzlem/ warstwę pasty złożonej z proszków wolframu z manganem lub molibdenu z manganem i żelazo-krzemem [ 18 ], o grubości od 10 do 35  $\mu\text{m}$ . Sposób nakładania pasty i ich skład chemiczny były przedmiotem wielu opracowań, lecz do dnia dzisiejszego dodatki do past stanowią tajemnicę producentów połączeń ceramika-metal.

Niektóre z bardziej znanych i opublikowanych składów pasty do metalizacji ceramiki zestawiono w tabl.2. Najszersze zastosowanie posiada pasta o składzie: 80% Ma i 20% Mn, opracowana w 1950 r. przez Noltego i Spureka [ 19 ].

## CHEMICZNE SKŁADY PAST DO METALIZACJI CERAMIKI

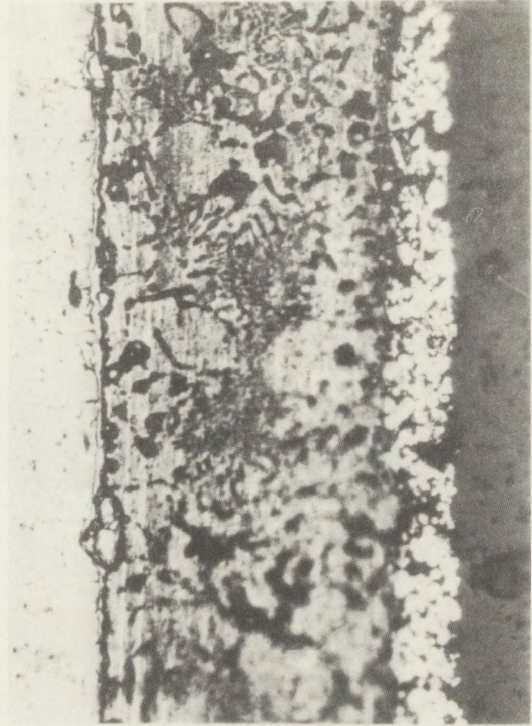
Lp.	Skład chemiczny past do metalizacji ceramiki w procentach ciężarowych																
	W	Mo	Mn	FeSi	WC	TiC	Co	Ni	Fe	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	MnO	szkło litowe
1	69,8		15					0,2									15
2		80	14	6													
3					78	16	6										
4		80	20														
5		95								5							
6		80									20						
7		64	10							7		4	15				
8	90													10			
9										5					90	5	
10		78	20							2							
11	99									0,5				0,5			
12		80	15					3								2	

Duża różnorodność past wynika głównie z konieczności metalizacji ceramik korundowych różniących się znacznie składem chemicznym /zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 90 do 99,9%/ i temperaturą spiekania /od 1450 do 1850°C/. Zastępowanie czystych pierwiastków, np. wolframu i tytanu, przez ich węgliki /WC, TiC/ miało na celu zwiększenie własności wytrzymałościowych spieczonej warstwy metalicznej. Jednak zdaniem autora niniejszej pracy [20] wytrzymałość złącza zależy w mniejszym stopniu od składu chemicznego warstwy metalicznej, głównie natomiast od rozkładu naprężeń w kształtce ceramicznej i wytrzymałości warstwy pośredniej.

Po wysuszeniu nałożone pasty spieka się w atmosferze wilgotnego wodoru /punkt rosy ok. +15°C/ przez 5 do 40 min, w temperaturze od 1200 do 1650°C, zależnie od składu chemicznego pasty i rodzaju podłoża ceramicznego. Warunki spiekania pasty - tzn. rodzaj atmosfery ochronnej, czas i temperatura spiekania oraz rodzaj podłoża ceramicznego - wpływają na dyfuzyjne formowanie się warstwy pośredniej; były one przedmiotem szczegółowych badań [9], [21] i zostaną omówione w dalszym ciągu pracy.

Dla polepszenia zwilżalności przez luty spieczonej warstwy metalicznej pokrywa się ją tzw. drugą warstwą, którą najczęściej stanowi żelazo lub nikiel. Grubość drugiej warstwy wynosi ok. jednej trzeciej grubości warstwy podstawowej, co w praktyce oznacza 6 do 12 μm. Spiekanie pasty żelaznej przeprowadza się w atmosferze suchego wodoru /punkt rosy ok. -20°C/, w temperaturze ok. 1070°C. Na rysunku 5 pokazano przykładowo mikrostrukturę złącza ceramika-metal otrzymanego drogą metalizacji ceramiki pastą o składzie 69,8% W, 15% Mn, 0,2% Ni i 15% szkła litowego.

W związku z koniecznością wdrażania tej techniki do produkcji wielkoseryjnej, przeprowadzono badania i próby technologiczne, których wyniki służą optymalizacji warunków spiekania i rodzaju past metalicznych [22] spiekanych w temperaturze powyżej 1400°C. Opracowano także i wdrożono do praktyki laboratoryjnej i produkcyjnej nowoczesną metodę sitodruku [23] i przebadano wpływ parametrów technologicznych na jakość złączy [24], [25]. Na podstawie tych i innych naszych opracowań, dotyczących np. możliwości stosowania domieszek chromu [26], [27] zostały wdrożone do produkcji i opatentowane takie wyroby, jak obudowy do diod mocy [28] i obudowy do układów scalonych [29].

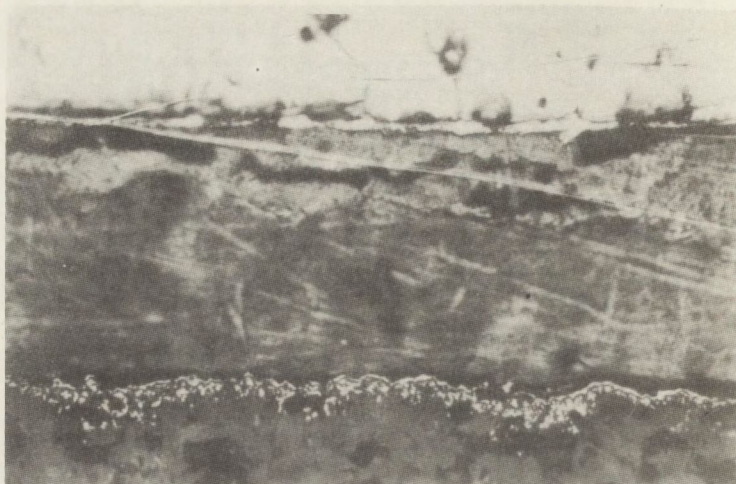


Rys.5. Struktura warstwy pośredniej WMnNiSi-szkło, uzyskanej techniką metalizacji proszkowej na podłożu ceramiki korundowej

Technika lutów aktywnych. Do lutów konwencjonalnych używa się takich metali, jak Zr, Ti i Mn, a lutowanie przeprowadza się w próżni lub w bardzo czystym wodorze albo w argonie. W czasie lutowania w wysokich temperaturach metale te zachowują się aktywnie względem podłoża ceramicznego i dyfundują do tego podłoża.

Istnieje wiele sposobów wprowadzania zachowujących się aktywnie metali. Najczęściej stosuje się obecnie metodę wodorkową  $TiH_2$ , opracowaną w latach pięćdziesiątych przez Bandleya [30]. Sposób ten polega na nakładaniu na powierzchnię kształtki ceramicznej warstwy wodorku tytanu  $TiH_2$  o grubości ok. 10 do 20  $\mu m$ . Po zestawieniu kształtki ceramicznej z częścią metalową na odpowiednim lucie, wygrzewa się ją w piecu próżniowym. Do połączeń aktywnych w piecu próżniowym osiąga się próżnię równą  $1 \cdot 10^{-5}$  Tr i temperaturę do  $1100^\circ C$ . W czasie podgrzewania wodorek tytanu rozkłada się na tytan i na wodór, który częściowo redukuje  $Al_2O_3$  i poprawia skład gazów szkodliwych w przestrzeni opróżnionej. Zredukowany glin tworzy z tytanem stop, stanowiący bardzo wytrzymałą warstwę pośrednią. Strukturę warstw pośrednich uzyskanych tą techniką pokazuje mikrografia na rys.6.

Technika zgrzewania dyfuzyjnego. Złącza otrzymuje się w wyniku współdziałania ciśnienia i temperatury, przy czym naciski można stosować w piecu próżniowym, w atmosferze gazów ochronnych, a nawet w solach hartowniczych. Według Jaroszewa [13] optymalne parametry otrzymywania połączeń ceramika-miedź w atmosferze wodoru to nacisk 1,6  $kG/mm^2$ , temperatura od  $1000$  do  $1030^\circ C$ , czas wygrzewania od 10 do 15 min, punkt rosy wodoru +5 do  $+15^\circ C$ .



Rys. 6. Struktura złącza uzyskanego techniką lutów aktywnych /pow. 500x/

W opracowanej w ONPMP metodzie dyfuzyjnego zgrzewania w próżni ceramiki korundowej, zawierającej 97,5%  $Al_2O_3$ , z miedzią próżniową, stosuje się następujące parametry: nacisk 0,1 kG/mm<sup>2</sup>, temperatura 900°C, próżnia  $3 \cdot 10^{-5}$  Tr, czas zgrzewania 15 min [26], [31]. Przy tych parametrach uzyskuje się złącza próżnioszczelne /nacisk  $1 \cdot 10^{-8}$  Tr/s/, odporne na działanie nagłych zmian temperatury /od +200 do -60°C/ i na obciążenia mechaniczne. Na rysunku 7 pokazano strukturę złącza ceramika korundowa-miedź otrzymanego techniką zgrzewania dyfuzyjnego.

Mechanizm tworzenia się warstwy pośredniej jest przedmiotem licznych prac badawczych [17], [32], [33]. Na razie brak jednak przekonujących wyników, które wskazywałyby wyraźnie na dyfuzyjny charakter złącza. Zdaniem autora sprawa ta może być wyjaśniona jednoznacznie po zastosowaniu precyzyjniejszych metod badania procesu dyfuzji /np. metodami izotopowymi/.

Technika spajania szklivami. W ostatnim okresie opanowano technikę łączenia szklivami, głównie do obudowy elementów mikroelektronicznych. Warstwę szkliwa /lutu szklanego/ nanosi się metodą natrysku na łączone ze sobą powierzchnie elementów metalowych i ceramicznych, następnie warstwy te są spiekane /glazurowane/, a w końcu - po zmontowaniu przedmiotu łączonego /np. obudowy/ - następuje spajanie w temperaturze wyższej o ok. 40°C od temperatury mięknięcia zastosowanego szkliwa. Istnieje tu duża możliwość wyboru lutów szklanych lub szklano-krystalicznych o dowolnej temperaturze mięknięcia i o różnych współczynnikach rozszerzalności cieplnej [34]

Technika równoczesnego spiekania warstw metalicznych z  $Al_2O_3$ . W technice tej, podobnie jak w technice metalizacji proszkowej, na kształtkę ceramiczną nakłada się warstwę pasty, która jest następnie spiekana. Różni się ona od tej ostatniej techniki tym, że warstwa pasty jest tu nakładana na surową /przed spiekaniem/ kształtkę ceramiczną. Także i skład chemiczny pasty do metalizacji różni się znacznie od past używanych w technice metalizacji proszkowej, chociaż i w tym przypadku podstawowymi pierwiastkami pozostają wolfram lub molibden. Temperatura równoczesnego





Rys.7. Struktura złącza ceramika-miedź uzyskanego przez zgrzewanie dyfuzyjne z przekładką Ti /pow. 500x/

spiekania warstw metalicznych i ceramiki jest znacznie wyższa od stosowanej w technice metalizacji proszkowej i wynosi od 1550 do 1750°C.

Technika równoczesnego spiekania warstw metalicznych z  $Al_2O_3$  okazała się szczególnie przydatna w masowej produkcji obudowy układów scalonych. Opracowały ją i wdrożyły do produkcji masowej jedynie nieliczne firmy na świecie. Technologia wytwarzania złączy za pomocą tej metody należy do najściślej przestrzeganych tajemnic. W 1973 roku rozpoczęto w ONPMP intensywne badania zespołowe nad opracowaniem techniki równoczesnego spiekania warstw metalicznych z  $Al_2O_3$ . Badania te zakończyły się pomyślnie [27] i w 1976 r. na podstawie tej techniki przystąpiono do uruchomienia produkcji obudowy ceramiczno-metalowej do układów scalonych o dużej skali integracji.

### 3. PODSTAWOWE WYMAGANIA STAWIANE POŁĄCZENIOM CERAMIKA-METAL

Obudowy i przepusty ceramiczno-metalowe muszą odpowiadać wielu bardzo istotnym wymaganiom. Muszą być one między innymi próżnioszczelne i odporne na działanie warunków klimatycznych /duża i zmienna wilgotność, słona mgła, zmienna temperatura/, muszą mieć ponadto odpowiednią rezystancję izolacji.

Jedną z najważniejszych właściwości, którą muszą odznaczać się obudowy i przepusty, to wysoka mechaniczna wytrzymałość połączeń /odporność na nagłe zmiany temperatury, wytrzymałość na rozrywanie i na skręcanie/. Niektóre wymagania techniczne dla obudowy ceramiczno-metalowej [35] zestawiono w tabl.3. Zagadnienia szczelności obudowy oraz zwiększenia jej niezawodności były przedmiotem badań Taczanowskiego [36], [37].

Tablica 3

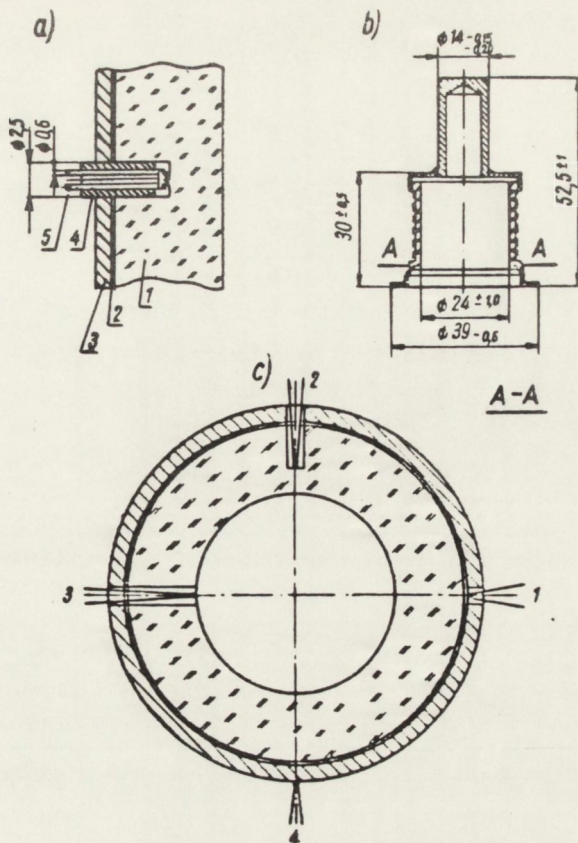
NIEKTÓRE WYMAGANIA TECHNICZNE DLA OBUDÓW  
CERAMICZNO-METALOWYCH

Rodzaj wymagania	Obudowy do:			
	diod mocy i tyrystorów	półprzewodnikowych elementów mikrofalowych	układów scalonych	elementów optoelektronicznych
oporność izolacji	$1 \cdot 10^{12} \Omega$	$1 \cdot 10^9 \Omega$	$1 \cdot 10^{11} \Omega$	$1 \cdot 10^{11} \Omega$
odporność na nagłe zmiany temperatury	od $-60^{\circ}\text{C}$ do $+200^{\circ}\text{C}$	od $-50^{\circ}\text{C}$ do $+150^{\circ}\text{C}$	od $-65^{\circ}\text{C}$ do $+155^{\circ}\text{C}$	-
wytrzymałość na skręcanie	2 kG/m	2,5 kG siła zginająca	-	-
wytrzymałość na rozrywanie	200 kG	-	0,5 kG na 1 końcówkę	0,5 kG na 1 końcówkę
szczelność	$10^{-8}$ Tr 1/s	$10^{-8}$ Tr 1/s	$10^{-8}$ Tr 1/s	-
zastosowane materiały	97,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ miedź, kowar, stal	97,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ miedź, kowar	97,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ kowar	95% $\text{Al}_2\text{O}_3$ kowar

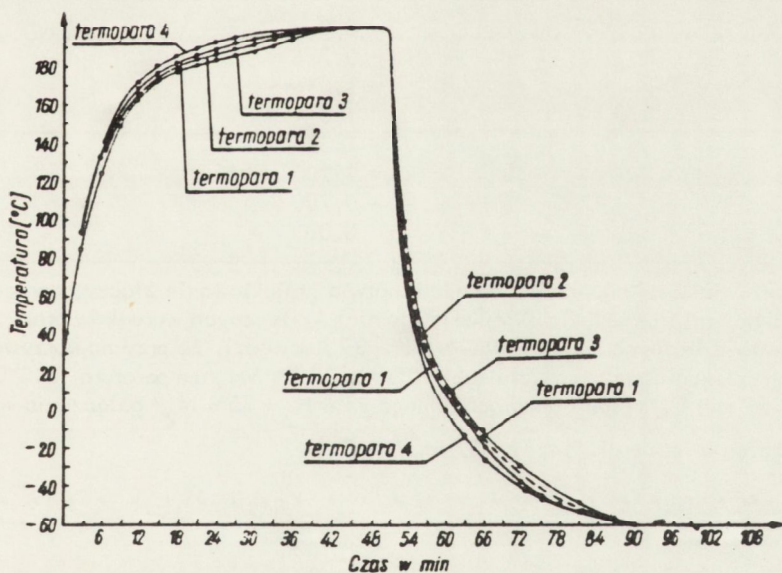
Wytrzymałość stanowi nie tylko podstawową cechę dobrej obudowy czy przepustu, ale jest jednocześnie wskaźnikiem czy zastosowano prawidłową technologię. Wytrzymałość mechaniczna obudowy jest sprawdzana prawie we wszystkich pomiarach kontrolnych [20], [38].

Większość obudów i przepustów ceramiczno-metalowych jest obciążana dynamicznie naprężeniami cieplnymi lub przenosi zewnętrzne obciążenia mechaniczne. Celem jednej z prac autora [38] było zbadanie wpływu grzania i studzenia na wielkość naprężeń, przy założeniu stałych fizycznych materiału oraz jednakowych współczynników rozszerzalności materiałów konstrukcyjnych. Do rozkładu temperatury i obliczenia naprężeń przyjęto obudowy do diod mocy, poddawane zmianom temperatury od  $-60$  do  $+200^{\circ}\text{C}$ .

Pomiaru rozkładu temperatury w złączu dokonano za pomocą mikrotermopar Cu-Ni, wmontowanych w ścianki obudowy /rys.8/. Wyniki pomiaru w czasie pełnego cyklu grzania i oziębiania zestawiono na rys. 9. Wykorzystując różnice temperatury, przy



Rys.8. Badana obudowa diody i rozstawienie termopar:  
 a/ zamocowanie termopar - 1 - kształtka alundowa, 2 - warstwa metalizacji twardej, 3 - pierścień ko-warowy, 4 - rurka izolacyjna, 5 - termopara;  
 b/ obudowa do diody mocy  
 c/ schemat rozstawienia termopar - 1, 2, 3, 4 - mikrotermopary



Rys.9. Zmiany temperatury w obudowie ceramiczno-metalowej w czasie jednego cyklu grzania i oziębiania

założeniu stałości  $E$  i  $\nu$ , obliczano wielkość naprężeń cieplnych w czasie trwania jednego cyklu w miejscu złącza ceramiki z metalem. Obliczenia dokonano posługując się wzorem:

$$\sigma_{\theta} = \frac{\alpha E}{1-\nu} \left(\frac{1}{r}\right) \left(\frac{r^2-a^2}{b^2-a^2}\right) \int_a^b t \cdot r \, dr + \frac{\alpha E}{1-\nu} \left(\frac{1}{r}\right) \int_a^r t \cdot r \, dr - \frac{\alpha E}{1-\nu} \cdot \left(\frac{1}{r}\right) t \cdot r^2, \quad (2)$$

gdzie:

$\alpha$  - współczynnik rozszerzalności liniowej ( $\alpha_{\text{ceramiki}} = \alpha_{\text{kowaru}}$ )  $1/^{\circ}\text{C}$

$E$  - moduł sprężystości podłużnej  $\approx 235344 \text{ MN/m}^2$

$\nu$  - współczynnik Poissona  $\approx 0,25$

$a$  - promień wewnętrzny obudowy  $\approx 11,5 \text{ mm}$

$b$  - promień zewnętrzny obudowy  $\approx 15,5 \text{ mm}$

$r$  - promień warstwy pośredniej, złączowej  $\approx 15,2 \text{ mm}$

$t$  - temperatura  $^{\circ}\text{C}$

Wyrażenia podatkowe obliczono planimetrycznie. Wyniki obliczenia naprężeń według powyższego wzoru zestawiono w tabl. 4 i na rys. 10.

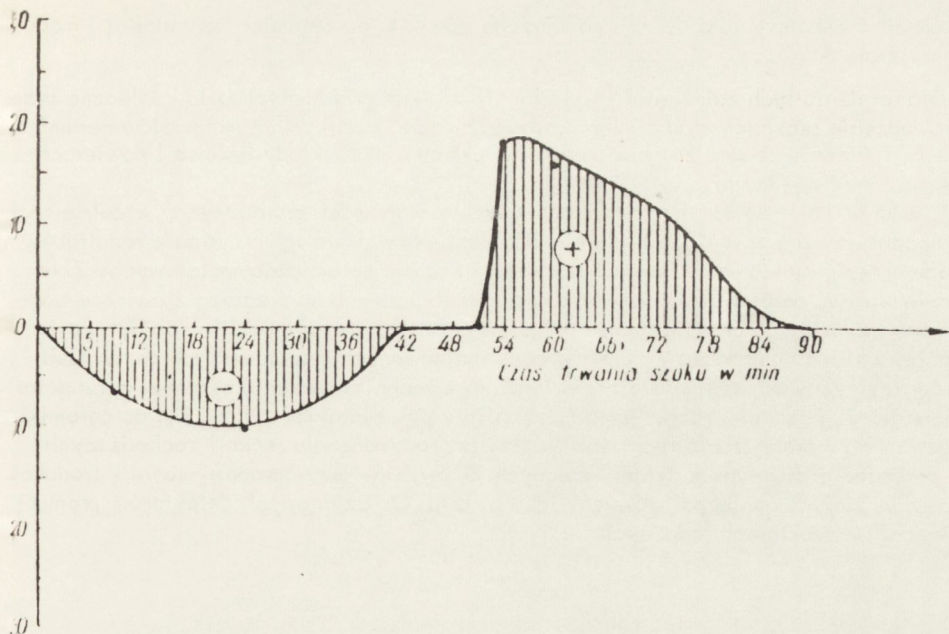
Tablica 4

OBLICZONA WIELKOŚĆ NAPRĘŻEN W FUNKCJI CZASU JEDNEGO CYKLU GRZANIA I OZIĘBIANIA

Czas /min/	Wielkość naprężeń ściskających i rozrywających /kG/mm <sup>2</sup> /
0	0,00
9	- 0,736
24	- 1,036
54	+ 1,614
60	+ 1,520
72	+ 1,200
78	+ 0,700
90	0,00

Znajomość wielkości naprężeń cieplnych ułatwia projektowanie złączy, opracowywanie technologii i umożliwia określenie dla nich krytycznych warunków pracy.

Na podstawie licznych badań i prób Arthur [39] dowodzi, że przy najkorzystniejszych warunkach spiekania pasty zawierającej 90% Mo i 10% Mn /temperatura  $1540^{\circ}\text{C}$ , czas spiekania 12 min i atmosfera gazu ochronnego 25%  $\text{H}_2$  + 75%  $\text{N}_2$ / połączenia wytrzymują naprężenia równe ok.  $14,70 \text{ kG/mm}^2$ .



Rys.10. Zmiany napiężeń w złączu w czasie szoku temperaturowego

#### 4. CEL PRACY I SPOSÓB REALIZACJI

Cel niniejszej pracy polega na ustaleniu zjawisk zachodzących w warstwach granicznych w czasie wykonywania połączeń ceramiki korundowej z metalami /w literaturze nie ma zgodnych poglądów na ten temat/. Badania zostały przeprowadzone na przykładzie najbardziej rozpowszechnionych w Polsce past  $\text{MoMnFeSi}$  i  $\text{AgCu/TiH}_2$ /.

Łączenia typu ceramika korundowa-metal / $\text{MoMnFeSi}$ / występują w obudowach do diod mocy i tyrystorów, do układów scalonych i hybrydowych, do elementów optoelektronicznych i w różnego rodzaju przepustach. Są one bardzo ważnymi elementami, od których zależy rozwój wielu podzespołów półprzewodnikowych i elektronicznych. Produkcja obudów i złączy ceramiczno-metalowych jest zazwyczaj produkcją wielkoseryjną lub masową i dlatego technologia tej produkcji powinna być dobrze poznana, aby była możliwa jej optymalizacja. Dla osiągnięcia wytyczonego celu postanowiono zbadać:

- strukturę warstwy pośredniej powstającej pomiędzy ceramiką korundową a warstwami  $\text{MoMnFeSi}$ ;
- wpływ podstawowych parametrów technologicznych na zachowanie się tej warstwy;
- wpływ czasu i temperatury spiekania w atmosferze wodoru na charakter i głębokość dyfuzji składników warstwy metalicznej  $\text{MoMnFeSi}$  do podłoża ceramicznego;
- wpływ czasu wyżarzania w próżni na głębokość dyfuzji składników pasty metalicznej  $\text{AgCuTi}$  do materiałów ceramicznych polikrystalicznych i monokryształów  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- zmiany zachodzące w strukturze warstw pośrednich w czasie formowania złącza między ceramiką korundową a warstwą  $\text{MoMnFeSi}$ ;
- dyfuzję objętościową i pograniczną manganu do ceramiki korundowej i monokryształu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- określić współczynniki dyfuzji powierzchniowej Mn po ceramice korundowej i monokryształe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dla ustalenia tych zależności i wyjaśnienia zjawisk granicznych było konieczne przeprowadzenie szczegółowych, mikroskopowych badań stosowanych materiałów ceramicznych. Należało zbadać za pomocą sondy elektronowej rozkłady liniowe i powierzchniowe Mn, Fe, Mo, Si.

Zbadanie i określenie zjawisk zachodzących w warstwach granicznych, w zależności od podstawowych czynników technologicznych, pozwoli na wykorzystanie rezultatów badań przy projektowaniu nowych połączeń i obudów ceramiczno-metalowych. Zbadanie wpływu podstawowych czynników technologicznych na przebieg zjawisk w warstwach granicznych oraz na jakość połączeń ceramika-metal umożliwi ich optymalizację, zwłaszcza przy projektowaniu zmechanizowanych i zautomatyzowanych linii produkcyjnych, a także pozwoli rozwinąć nowe techniki łączenia ceramiki korundowej z metalami. Poznanie mechanizmów dyfuzji i współczynników dyfuzji Mn do ceramiki pozwoli na wykorzystanie tych zjawisk przy przeprowadzaniu reakcji zachodzących w ceramice pod wpływem dyfuzji obecnych jonów, np. przy opracowywaniu i produkcji nowych, stałych ogniw paliwowych, jak np.  $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  czy nowych detektorów promieniowania w reaktorach jądrowych.

## Część II

### 5. BADANIA TECHNOLOGICZNE I STRUKTURALNE ZŁĄCZY CERAMIKA-METAL

Opis próbek. Stosowane do badań próbki ceramiki korundowej, - polikrystalicznego i monokrystalicznego  $Al_2O_3$  miały kształt walca o średnicy od 8 do 12 mm i wysokość 6 mm.

Przeprowadzono dwie serie badań różniące się rodzajem użytej pasty metalicznej.

W pierwszej serii do badań użyto pasty metalicznej o składzie 80% Mo, 14% Mn i 6% FeSi ciężarowych. Pastę nakładano na próbki ceramiczne metodą sitodruku /przez siatkę o gęstości 240 mesh/. Próbki spiekano i wyżarzano dyfuzyjnie w atmosferze wilgotnego wodoru /punkt rosy  $+15^{\circ}C$ /, w piecu rurowym typu Carbolite z programowanym grzaniem i z dokładnością temperatury  $\pm 1^{\circ}C$ . Próbki pokryte pastą MoMnFeSi wyżarzano w temperaturze od 1180 do  $1350^{\circ}C$ , w czasie od 0,5 do 100 h /tabl.5/.

Tablica 5

#### WARUNKI SPIEKANIA WARSTW MoMnFeSi I WYŻARZANIA DYFUZYJNEGO PRÓBEK W ATMOSFERZE WODORU O PUNKCIE ROSY $+15^{\circ}C$

Seria I próbka nr	Materiał podłoża	Warunki spiekania i wyżarzania		Metoda badań
		tempera- tura / $^{\circ}C$ /	czas /h/	
1	2	3	4	5
1	ceramika korundowa zawierająca: 97,2% $Al_2O_3$ 1,5% $SiO_2$ 0,8% $Fe_2O_3$ 0,4% $TiO_2 + BaO$ + $MgO + Na_2O$ struktura przedstawiona na rys.11 procentowy udział granic ziaren i szkła - 13,67%, ilość porów - 0,14%	1180	0,50	sonda elektronowa
2		1180	30	izotopowa
3		1180	50	izotopowa
4		1180	100	izotopowa
5		1250	0,50	rentgenostrukturalna i sonda elektronowa
6		1250	1	rentgenostrukturalna
7		1250	2	rentgenostrukturalna
8		1280	30	izotopowa
9		1280	50	izotopowa
10		1280	100	izotopowa
11		1300	0,50	rentgenostrukturalna
12		1300	1	rentgenostrukturalna
13		1300	2	rentgenostrukturalna
14		1330	0,20	sonda elektronowa
15		1330	0,50	rentgenostrukturalna i sonda elektronowa

1	2	3	4	5
16	jw.	1330	1	sonda elektronowa
17		1330	1,5	sonda elektronowa
18		1330	2	sonda elektronowa
19		1330	50	izotopowa
20	leukosafir	1180	50	izotopowa
21		1280	50	izotopowa
22		1280	100	izotopowa

W drugiej serii badań skład chemiczny pasty był następujący: 72% Ag, 28% Cu ciężarowych, tytan domieszkowano w postaci sproszkowanego wodoru tytanu /TiH<sub>2</sub>/ w ilości 6% na 94% ciężarowych proszku AgCu. Ponieważ te właśnie składniki past metalicznych są najbardziej rozpowszechnione w przemyśle światowym, przyjęto je do badań, zwłaszcza że i w Polsce są to jedne pasty, na których jest oparta produkcja masowa złączy ceramika korundowa-metal. Przygotowaną z proszków pastę nakładano na podłoże Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metodą sitodruku /jak w pierwszej serii badań/, przy czym nakładano ją na jedną z czołowych powierzchni uprzednio oszlifowanych do gładkości R<sub>A</sub> = 0,3 μm.

Wyżarzanie próbek drugiej serii przeprowadzono w piecu próżniowym typu WJ/70/100 hp firmy Leybold-Heraeus, w próżni 5 · 10<sup>-5</sup> Tr, podgrzewając od temperatury pokojowej do 850°C przez 1 h; przy pierwszym cyklu - w którym nastąpił rozkład TiH<sub>2</sub> - czas podgrzewania wynosił 0,25 h, a czas chłodzenia z temperatury 850°C około 4,5 h. W następnych cyklach podgrzewanie i studzenie były takie same, a czas wygrzewania w temperaturze 850°C wynosił po 6 h.

Wszystkie próbki serii znajdowały się w jednakowych warunkach i wyjmowano je z komory grzewczej po upływie czasu, który podano w tabl.6.

Tablica 6

WARUNKI PRZEPROWADZANIA BADAŃ NA PRÓBKACH POKRYTYCH PASTĄ AgCuTi

Seria II próbka nr	Materiał podłoża	Warunki wygrzewania: próżnia 5 · 10 <sup>-5</sup> Tr, temperatura - 850°C		Porównawcza ocena przy- czepności warstwy meta- licznej do podłoża [18]
		czas /h/		
1	2	3		4
1	leukosafir	0,25		b. dobra
2	Al 19	0,25		b. dobra
3	lukałoks	0,25		b. dobra
4	leukosafir	0,25+6 = 6,25		dobra
5	Al 19	0,25+6 = 6,25		dobra
6	lukałoks	0,25+6 = 6,25		dobra



1	2	3	4
7	leukoszafor	$0,25+2 \cdot 6 = 18,25$	dobra
8	Al 19	$0,25+2 \cdot 6 = 18,25$	dobra
9	lukałoks	$0,25+2 \cdot 6 = 18,25$	dobra
10	leukoszafor	$18,25+3 \cdot 6 = 36,25$	niska
11	Al 19	$18,25+3 \cdot 6 = 36,25$	niska
12	lukałoks	$18,25+3 \cdot 6 = 36,25$	niska

Metoda mikroskopii optycznej. Próbkę do badań mikroskopowych przecinano w płaszczyźnie prostopadłej do warstwy metalicznej i po inkludowaniu szlifowano i polerowano pastami diamentowymi. Próbkę z ceramiki korundowej i polikrystalicznego  $Al_2O_3$  po polerowaniu mechanicznym trawiono termicznie w piecu próżniowym /próżnia  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr/ w temperaturze  $1450^{\circ}C$  przez 1 h. Próbkę z monokryształów  $Al_2O_3$  w stanie wyjściowym polerowano mechanicznie i trawiono termicznie w temperaturze  $1700^{\circ}C$  /próżnia  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr/, a następnie dodatkowo trawiono chemicznie w stężonym  $H_3PO_4$  w temperaturze  $420^{\circ}C$  przez 0,5 h. Obserwacje i zdjęcia mikroskopowe wykonywano za pomocą mikroskopu metalograficznego typu Neophot lub mikroskopu skaningowego.

Metoda sondy elektronowej. Próbkę do badań za pomocą sondy elektronowej cięto w płaszczyźnie prostopadłej do warstwy metalicznej, następnie inkludowano, szlifowano i polerowano pastami diamentowymi. Rozkłady liniowe i powierzchniowe wykonywano za pomocą sondy elektronowej /typ JXA3A/ stosując  $i_a$  od 170 do 200 nA oraz zakres czułości od  $1 \cdot 10^3$  do  $1 \cdot 10^4$  cps.

Metody izotopowe. Do wykonania badań dyfuzji użyto izotopu promieniotwórczego  $^{54}Mn$ . Izotop ten ma korzystny dla długotrwałych badań okres połowicznego rozpadu /310 dni/ i emituje promieniowanie  $\gamma$  o energii 0,335 MeV. Ponieważ mangan wchodzi w skład pasty metalicznej w postaci tlenkowej, preparat izotopowy przygotowano w postaci  $Mn_2O_3$ . Pastę do metalizacji próbek sporządzono ze składników:

0,00 g Mo, 0,60 g FeSi, 1,35 g MnO, 0,45 g  $Mn_2O_3$  - preparat izotopowy.

Zawartość manganu powinna wynosić w materiale redukcji ok. 14,0%. Aktywność właściwa znacznika izotopowego w przeliczeniu na czysty mangan wynosiła około 3,7 m Ci/g.

Składniki pasty starannie wymieszano w moździerzu agatowym z olejem w czasie 30 min. Pastę nanoszono na próbki ceramiki i leukoszaforów stosując szablony i specjalne sito o gęstości 240 mesh /szablony zabezpieczały brzegi próbki/. Próbkę z naniesioną pastą suszono na powietrzu i poddawano procesowi wygrzewania dyfuzyjnego. Dla kontroli wykonano również pomiary aktywności niektórych próbek przed dyfuzją, stosując te same aparaty i warunki pomiarowe, które stosowano w badaniach dyfuzji.

Wygrzewanie dyfuzyjne [40] przeprowadzono w temperaturach 1180, 1280 i  $1330^{\circ}C$ ; wahania temperatury wynosiły  $\pm 5^{\circ}C$ . Stosowano czas dyfuzji dla wzorców i "zimnej próby" równy 3 h. Próbkę do badań dyfuzji powierzchniowej wygrzewano w temperaturze  $1280^{\circ}C$ . Przebieg zmian temperatury w czasie był następujący:

ogrzewanie od 20 do  $800^{\circ}C$  1 h  
ogrzewanie od  $800^{\circ}C$  do  $t_{max}$  od 2 do 3 h

wygrzewanie dyfuzyjne	3, 50, 100 h
studzenie od $t_{\max}$ do $800^{\circ}\text{C}$	2 h -
studzenie od $800$ do $250^{\circ}\text{C}$	2 h
studzenie od $250$ do $20^{\circ}\text{C}$	- kilka godzin wraz z piecem.

Przed rozpoczęciem i po zakończeniu wygrzewania piec przedmuchiwało przez 15 min azotem. Po rozpoczęciu ogrzewania i osiągnięciu temperatury  $250^{\circ}\text{C}$  aż do ostudzenia pieca przedmuchiwało przez niego wodór; przepływ gazu wynosił od ok. 3 do 4 l/min. Przy wymiarach rury piecowej 44x1100 mm zapewniało to dwukrotną wymianę atmosfery gazowej na minutę.

Próbki umieszczano w piecu /po kilka sztuk ceramiki i leukosafirów razem/ w koszykach z blachy molibdenowej, zawieszonych na drutach molibdenowych. Odpowiednia konstrukcja, uszczelniona zamknięciem wodnym, umożliwiała opuszczanie części próbek ze strefy grzejnej do zimnej części pieca. Przed rozpoczęciem badań wykonano tzw. "zimną" próbę /przeprowadzanie procesu bez izotopu promieniotwórczego/, przy użyciu próbek wyżarzonych w temperaturze  $1280^{\circ}\text{C}$  i w czasie 3 h. Próba dała wynik pozytywny, uzyskano złącza dobrej jakości, co świadczy o tym, że zastosowana aparatura laboratoryjna dobrze odtwarza warunki produkcyjne.

Po dyfuzji próbki różniły się znacznie wyglądem i aktywnością. Próbki z ceramiki korundowej były pokryte równą warstwą metalu, ich aktywność w porównaniu z aktywnością przed dyfuzją prawie nie ulegała zmianie, co świadczy o niezmienionej zawartości manganu. Na próbkach leukosafirów uformował się z reguły na powierzchni metalu wzgórek o wysokości kilkudziesięciu  $\mu\text{m}$ . Aktywność próbek /a więc i zawartość manganu/ była w leukosafirach bardzo mała, około 100 razy mniejsza od aktywności przed dyfuzją.

Badania wykonano stosując metodę analizy warstwowej i pomiary aktywności próbki po zdjęciu kolejnej warstwy. Składały się one z następujących czynności: zdjęcie cienkiej warstwy z powierzchni próbki /płaskorównoległe do powierzchni próbki/, określenie grubości zdjętej warstwy, pomiar aktywności próbki po zdjęciu kolejnej warstwy.

Zdejmowania warstw dokonywano na szlifierce Minosupan z tarczą żeliwną pokrytą pastą diamentową. Osiągnięto znaczną płaskorównoległość /dla zdjętych 100  $\mu\text{m}$  ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  różnice w wysokości próbki wynosiły około  $\pm 2 \mu\text{m}$ , a dla 1000  $\mu\text{m}$  około  $\pm 20 \mu\text{m}$ /. Jednorazowo zdejmowano warstwy o grubości właściwej dla zasięgu dyfuzji i spadku zawartości manganu /np. dla próbek ceramicznych po dyfuzji w temperaturze  $1280^{\circ}\text{C}$  początkowo około 5 do 10  $\mu\text{m}$ , a następnie około 50  $\mu\text{m}$ ; dla próbek po dyfuzji w temperaturze  $1330^{\circ}\text{C}$  nawet po 100  $\mu\text{m}$  - zasięg dyfuzji był tu bardzo duży, możliwy do wymierzenia w mm/. Leukosafiry szlifowano zdejmując bardzo cienkie warstwy, rzędu 1  $\mu\text{m}$  /możliwy do wymierzenia zasięg dyfuzji był niewielki/. Warstwę metaliczną zdejmowano zwykle jednorazowo, a w kilku próbkach - etapami, aby oznaczyć zawartość manganu w tej warstwie.

Grubość zdjętych warstw oznaczano dwiema metodami: przez bezpośredni pomiar /mikromierzem/ i przez ważenie /na wadze o czułości  $10^{-5}$  g/. Uzyskano w ten sposób dwa szeregi danych do obliczeń i interpretacji. Na ogół oznaczenia bezpośrednie i wagowe były zgodne, znaczne różnice występowały jedynie w zakresie źródła dyfuzji i w jego pobliżu, gdzie wartość gęstości materiału szlifowanego różniła się znacznie od gęstości ośrodka dyfuzji.

Zdejmowanie bardzo cienkich /rzędu 1  $\mu\text{m}$ / warstw z leukosafirów czyniło pomiar bezpośredni problematycznym, w zasadzie opierano się więc na wartościach grubości zdjętych warstw oznaczonych przez ważenie.

Pomiary aktywności próbek wykonano w ustalonych warunkach geometrycznych, używając radiometru Radpol z sondą scyntylicyjną SSU i kryształem NaJ /Tl/. Układ wykazywał bieg własny  $1,40 \pm 0,1$  imp./s i dużą stabilność w czasie /powtarzalność wyników rzędu 2%/ . Pomiary próbek ceramicznych wykonywano w czasie 100 s, uzyskując szybkości liczenia od 500 do 10 imp./s /zależnie od aktywności próbki i zasięgu dyfuzji/, a pomiary leukoszafirów w czasie 1000 s, uzyskując szybkości zliczeń od 5 do 0,5 imp./s /próbki te były bardzo mało aktywne/.

Dla ilościowego wyznaczenia profilów dyfuzji przeprowadzono skalowanie; wykorzystano w tym celu kilka uprzednio sporządzonych wzorców o znanych masach naniesionego na ich powierzchnię manganu. Stwierdzono, że szybkość liczenia 1 imp./s /po odjęciu tła/ odpowiada masie manganu równej  $0,31 \cdot 10^{-5}$  g. Granica oznaczalności manganu znakowanego izotopem  $^{54}\text{Mn}$  wynosiła więc w badaniach około  $10^{-5}$  g, co dla warstw ceramiki o grubości 10  $\mu\text{m}$  odpowiada około 0,1%, a dla warstw o grubości 50  $\mu\text{m}$  około 0,02%.

Metody rentgenograficzne. Badania rentgenostrukturalne i rentgenospektralne warstwy przejściowej ceramika-metal prowadzono na próbkach, z których mechanicznie usunięto warstwę metalu oraz na próbkach wypreparowanych po uprzednim wytrawieniu warstwy metalicznej.

Badania wykonano za pomocą aparatury produkcji japońskiej firmy Rigaku Denki Co., Ltd. w następujących warunkach: dyfraktometr rentgenowski - promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ , 10-20 mA, 35-40 kV, czynnik skali  $\delta$ , stała czasu 4 s, szczelina 0,2 mm, zapis  $1^\circ/2$  cm /2 min i  $1^\circ/4$  cm/4 min; spektrometr rentgenowski - lampa Rh, 10 mA, 30 kV, kryształ LiF, licznik scyntylicyjny, stała czasu 1 s /zapis  $1^\circ/2$  cm/1 min. Pomiar natężenia linii  $\text{MoK}\alpha$  był dokonywany przy stałej czasu 0,5 s w ciągu 10 s. Metody wykonania próbek podano razem z wynikami.

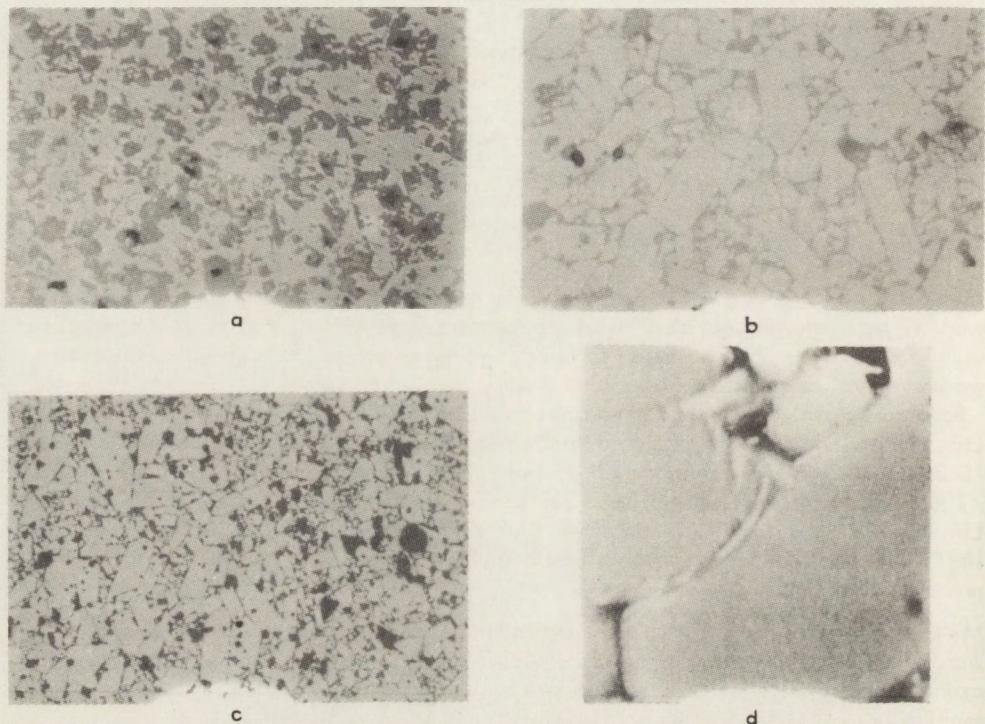
Metoda pomiaru gładkości. Do badań gładkości próbek przed nakładaniem warstw metalicznych oraz do pomiarów wielkości ubytków w podłożu po usunięciu spieczonej warstwy metalicznej i warstwy pośredniej, stosowano gładkościomierz typu Hobson-Taylor.

### 5.1. Mikroskopowe badania stosowanych materiałów ceramicznych

Do badań używano ceramiki korundowej oznaczonej symbolem A119, która zawierała 97,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,6%  $\text{SiO}_2$ , 0,8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{TiO}_2 + \text{BaO} + \text{MgO} + \text{NaO}$ . Ceramika ta charakteryzuje się następującymi własnościami: ciężar objętościowy 3,75 g/cm<sup>3</sup>, nasiąkliwość wodna 0%, wytrzymałość na ściskanie 2000 kG/cm<sup>2</sup>, przenikalność dielektryczna w temperaturze 20°C przy 3 MHz 9,0; współczynnik rozszerzalności liniowej  $\alpha_{20}^{200} = 68 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{20}^{500} = 81 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ ,  $\alpha_{20}^{800} = 83 \cdot 10^{-7} 1/^\circ\text{C}$ ;

rezystancja skrośna  $10^{14} \Omega/\text{cm}$  przy temperaturze 20°C,  $5^{11} \Omega/\text{cm}$  przy temperaturze 300°C,  $5^{10} \Omega/\text{cm}$  przy temperaturze 500°C,  $5^7 \Omega/\text{cm}$  przy temperaturze 800°C, wytrzymałość dielektryczna 40 kV/mm, ciepło właściwe 0,21 cal/g °C, moduł sprężystości podłużnej  $3,3 \cdot 10^4 \text{ kG/mm}^2$ .

Optymalna temperatura spiekania tej ceramiki wynosi 1750°C. Struktura ceramiki korundowej Al19 jest przedstawiona na rys. 11. Procentowy udział granic ziarna i składnika szklistego wynosił 13,67%, a ilość porów 0,14%. Występujący w ceramice Al19 składnik szklisty nie ma charakteru ciąglego.

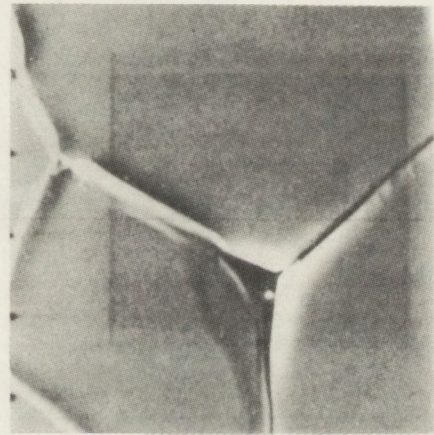
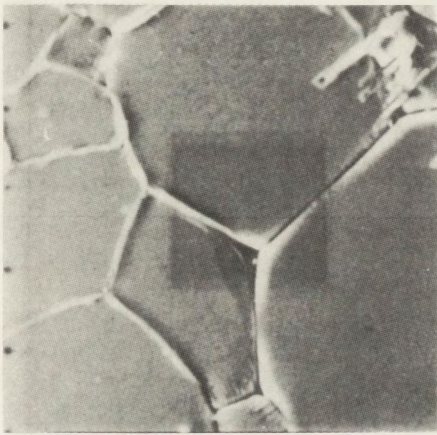
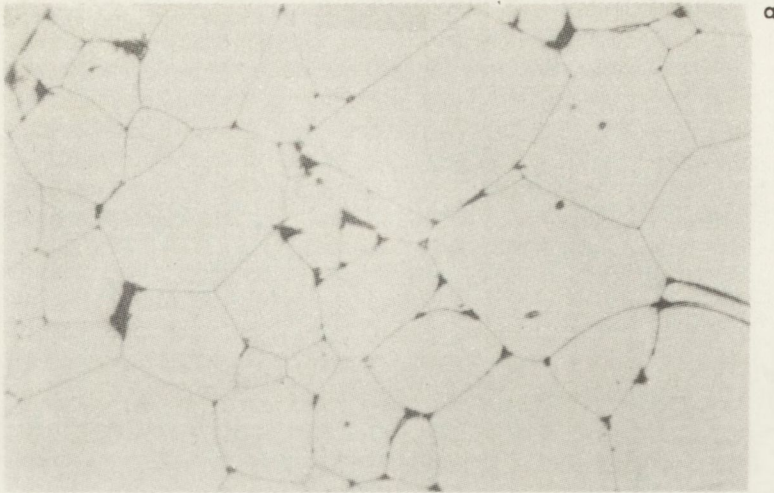


Rys. 11. Struktura ceramiki korundowej Al19: a/ nie trawiona /pow. 400x/, b/ trawiona termicznie w próżni  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr przez 1 h w temperaturze 1450°C - widoczne ziarna i szklivo /pow. 500x/, c/ trawiona termicznie w próżni  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr przez 1 h w temperaturze 1450°C - widoczne ziarna /pow. 250x/, d/ trawiona termicznie w próżni  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr przez 1 h w temperaturze 1450°C - widoczne granice ziarn i szklivo /zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego - pow. 1000x/

Drugim materiałem ceramicznym, który wykorzystywano w badaniach, był polikrystaliczny tlenek glinu o nazwie lualoks [41] zawierający 99,98%  $Al_2O_3$ , 0,003%  $MgO$ , 0,003%  $CaO$ , 0,003%  $SiO_2$ , 0,003%  $Na_2O$ , 0,001%  $TiO_2$  i dodatkowo wprowadzone do masy 0,1%  $Y_2O_3$  oraz 0,2%  $MgO$ . Ten materiał poddawano procesowi spiekania i rekrytalizacji w temperaturze 1850°C.

Polikrystaliczny tlenek glinu charakteryzuje się następującymi własnościami: ciężar objętościowy 3,98  $G/cm^3$ , wytrzymałość na zginanie 2500  $kG/cm^2$ , moduł sprężystości podłużnej 3,3 do 4,4  $\cdot 10^4$   $kG/mm^2$  [13].

Strukturę polikryształu  $Al_2O_3$  ukazano na rys. 12. Procentowy udział granic ziaren wynosił 2,78%, a ilość porów równała się zeru.

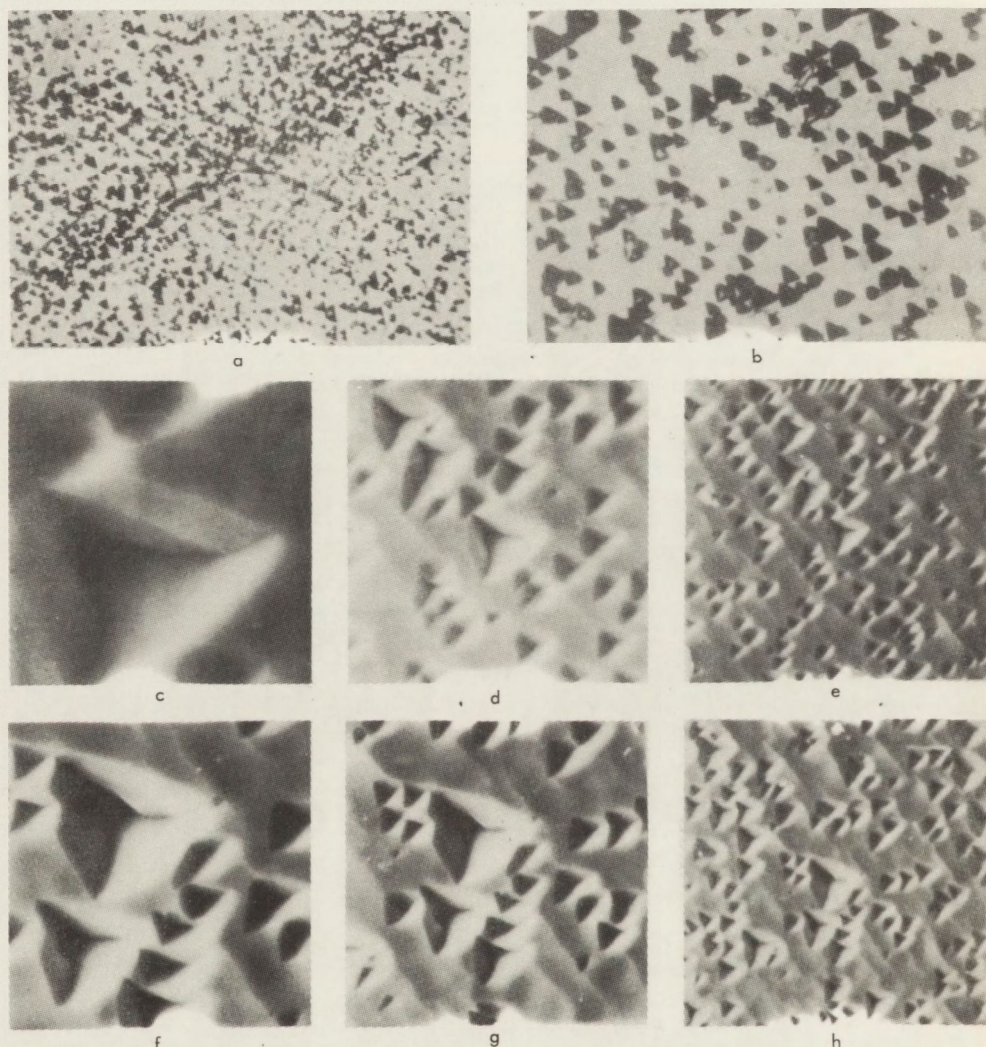


Rys.12. Struktura polikryształu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trawionego termicznie w próżni  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr przez 1 h w temperaturze  $1450^\circ\text{C}$  - widoczne ziarna korundu: a/zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu metalograficznego - pow. 250x, b/ zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego - pow. 500x, c/ zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego - pow. 1000x

Trzecim wreszcie materiałem, którego używano do badań dyfuzyjnych w warstwach granicznych był monokryształ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - leukosafir [43]. Podstawowe własności stosowanego w badaniach leukosafiru to: ciężar objętościowy  $3,98$  do  $4,01 \text{ G/cm}^3$ , przewodnictwo cieplne  $0,004 \text{ cal/cm s}^\circ\text{C}$  / przy temperaturze  $20^\circ\text{C}$ /, wytrzymałość na ścisnienie  $2100 \text{ kG/cm}^2$ , wytrzymałość na zginanie  $4060 \text{ kG/cm}^2$ , stała dielektryczna 11 /przy  $10 \text{ GHz}$ /, oporność skrośna  $10^9 \Omega/\text{cm}$  /przy temperaturze  $900^\circ\text{C}$ /, gęstość defektów /jamki trawienia/ wg badań własnych autora od  $4,8 \cdot 10^5$  do  $5,06 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ ,

z tym że jamek trawienia o średnim polu  $274 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$  było  $404\,893 \text{ cm}^{-2}$ , a o średnim polu  $115 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$  -  $73\,105 \text{ cm}^{-2}$ .

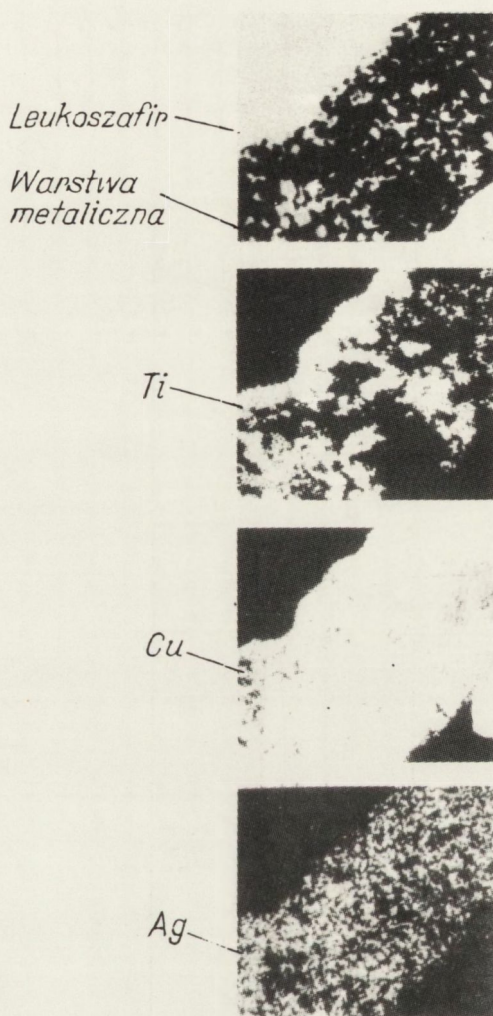
Struktura leukoszaferu po trawieniu termochemicznym jest pokazana na rys.13.



Rys.13. Monokryształ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /leukoszafer/ trawiony termicznie przez 1 h w temperaturze  $1700^\circ\text{C}$  i chemicznie w kwasie stężonym  $\text{H}_3\text{PO}_4$  przez 25 min w temperaturze  $420^\circ\text{C}$  - widoczne jamki dyslokacyjne w płaszczyźnie  $\langle 0001 \rangle$ : a/ gęstość  $5,06 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  /oprócz pasa środkowego//zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu metalograficznego - pow.  $200\times$ , b/ jamki małe  $\bar{A} = 274 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$ ;  $N = 404\,893/\text{cm}^2$ , jamki duże  $\bar{A} = 1150 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2$ ;  $N = 73\,105/\text{cm}^2$ ; łącznie  $4,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  /zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu metalograficznego - pow.  $450\times$ , c/ zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego - pow.  $500\times$ , d/ pow.  $1000\times$ , e/ pow.  $500\times$ , f/ pow.  $3000\times$ , g/ pow.  $1000\times$ , h/ pow.  $500\times$ .

Podstawowym jej elementem są jamki trawienia związane z wyjściami linii dyslokacyjnych na badaną powierzchnię.

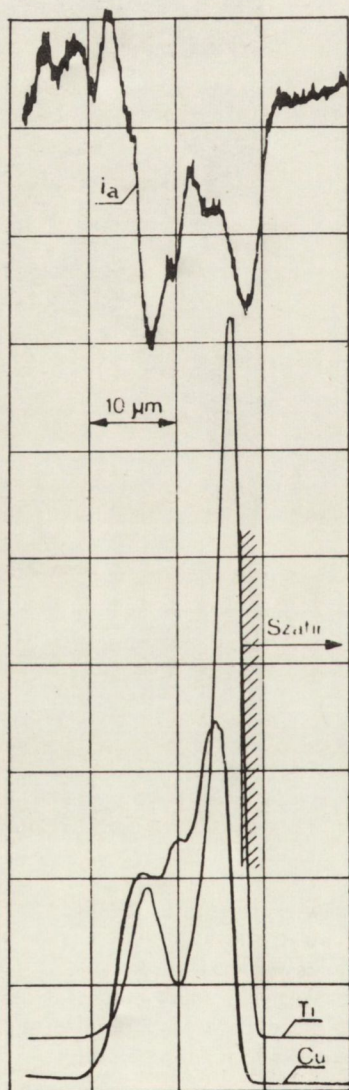
### 5.2. Badanie próbek z warstwami AgCuTi wygrzewanych w próżni



Rys.14. Obraz składu chemicznego i rozkładu Ti, Cu, Ag wykonane za pomocą sondy elektronowej

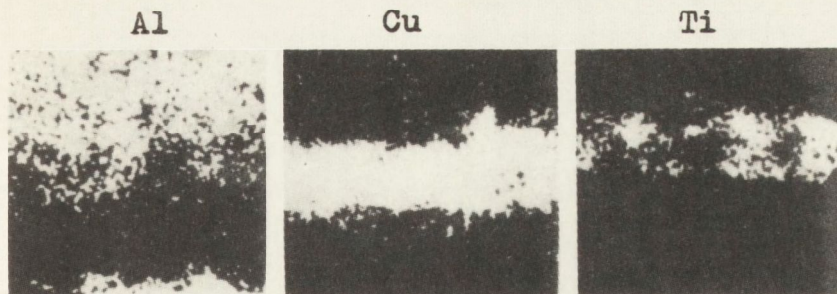
Na zdjęciach /rys.14/ jest widoczna segregacja składników warstwy metalicznej. W wyniku pierwszego cyklu grzania do temperatury  $850^{\circ}\text{C}$  i wytrzymywania w tej temperaturze przez czas 0,25 h, tytan przemieścił się w kierunku powierzchni podłoża ceramiki. Pewne przemieszczenie w tym samym kierunku zaobserwowano również w rozkładzie miedzi. Srebro wykazywało stałe stężenie na całej grubości warstwy metalicznej. Zjawisko podobnej segregacji składników warstwy metalicznej było już obserwowane poprzednio przy badaniach warstw metalicznych MoMnFeSi [21].

Przy przedłużeniu czasu wyżarzania o 6 h można zaobserwować dość wyraźnie dyfuzję Ti i Cu po granicach ziaren ceramiki korundowej i lualoksu oraz przez pęknięcia występujące w leukoszafirze. W próbkach, dla których przedłużono czas wygrzewania o następne 12 h /razem 18,25 h/, stwierdzono rozszerzenie do 13,6  $\mu\text{m}$  zakresu, w którym z podłoża leukoszafiru występują jednocześnie składniki warstwy metalicznej /Ti,Cu/ oraz Al. W próbkach z ceramiki korundowej Al<sub>19</sub> i lualoksu również nastąpiło znaczne rozszerzenie zakresu, w którym jednocześnie występują Ti, Cu i Al, przy czym stwierdzono tutaj wyraźną dyfuzję Ti i Cu w głąb podłoża poprzez granice ziaren /rys.15 i 16/. Na rysunkach 17 i 18 jest widoczna typowa dla tej serii próbek wysępka miedzi, oddalona od powierzchni metalicznej o około 40  $\mu\text{m}$ .

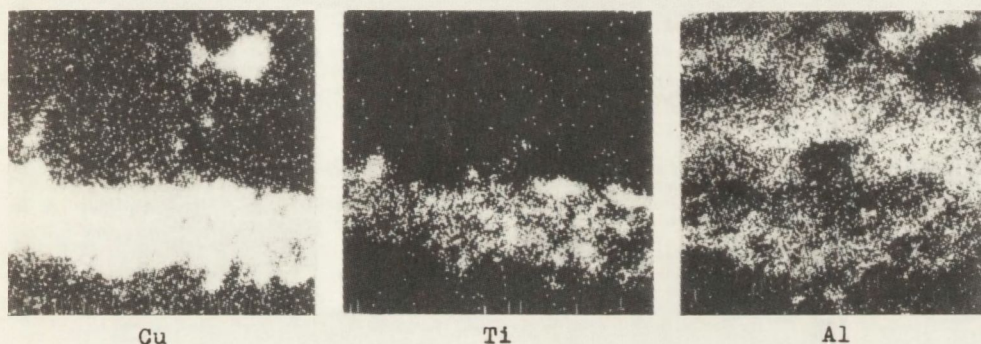


Rys.15. Rozkłady liniowe Ti i Cu w próbce leukoszafiru wyżarzanego przez 18,25 h





Rys.16. Rozkłady powierzchniowe Al, Cu i Ti na próbce z ceramiki korundowej wygrzewanej przez 18,25 h

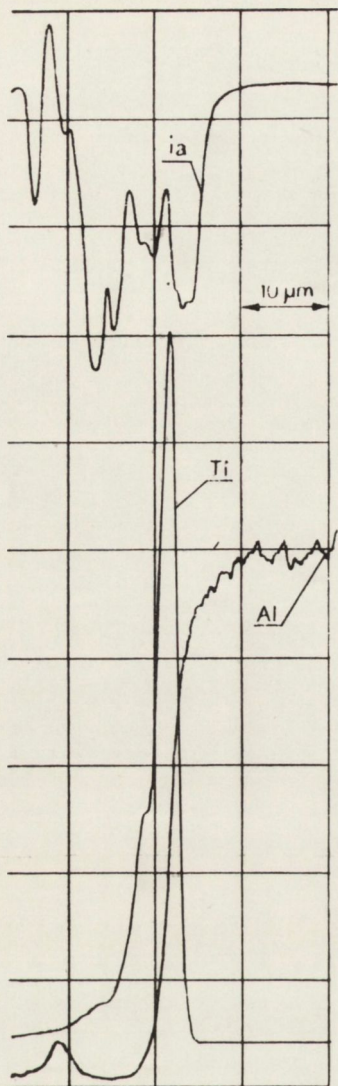


Rys.17. Rozkłady Cu, Ti i Al na próbce z ceramiki korundowej

W serii próbek wygrzewanych w czasie 36,25 h można zaobserwować zjawiska podobne do zaobserwowanych przy seriach poprzednich, z tym że przy dłuższym wygrzewaniu wystąpiły one znacznie wyraźniej. Na próbkach leukoszaferu stwierdzono znaczną liczbę pęknięć przypowierzchniowych, po których Ti i Cu dyfundowały w głąb podłoża /rys.19 i 20/. Na rysunku 19 pokazano rozkład liniowy miedzi w leukoszaferze i poprzez pęknięcia oddalone od warstwy metalicznej o około 32  $\mu\text{m}$ ; rysunek ten wykazuje pewną dyfuzję miedzi do leukoszaferu nie tylko poprzez te pęknięcia.

Bardzo ciekawe wyniki uzyskano przy próżniowym wygrzewaniu warstwy AgCuTi na polikrystalicznym  $\text{Al}_2\text{O}_3$  typu lukaloks. Po 36,25 h wygrzewania w próżni w temperaturze 850°C, zaobserwowano bardzo wyraźną dyfuzję Cu i Ti do podłoża, przy czym dominuje tu mechanizm dyfuzji poprzez granice ziaren /rys.21 i 22/ obok występowania innego, znacznie mniej intensywnego, mechanizmu dyfuzji. Przy badaniu próbek z ceramiki korundowej typu Al19 najgłębsza była dyfuzja Ti i Cu, przebiegająca w tych samych warunkach, co dla próbek leukoszaferu i lukaloksu.

Z badań wynika, że połączenie warstwy metalicznej typu AgCuTi z podłożem ceramicznym ma charakter połączenia dyfuzyjnego. Rodzaj użytego podłoża ceramicznego wpływa na głębokość wnikania dyfuzyjnego. Przedłużone czasy wygrzewania w próżni wpłynęły korzystnie na głębokość dyfuzji, natomiast nie zaobserwowano wpływu czasu wygrzewania na przyczepność warstwy do podłoża. Zaobserwowano jednocześnie, że



Rys.18. Rozkład liniowy Cu w próbce leukosairu

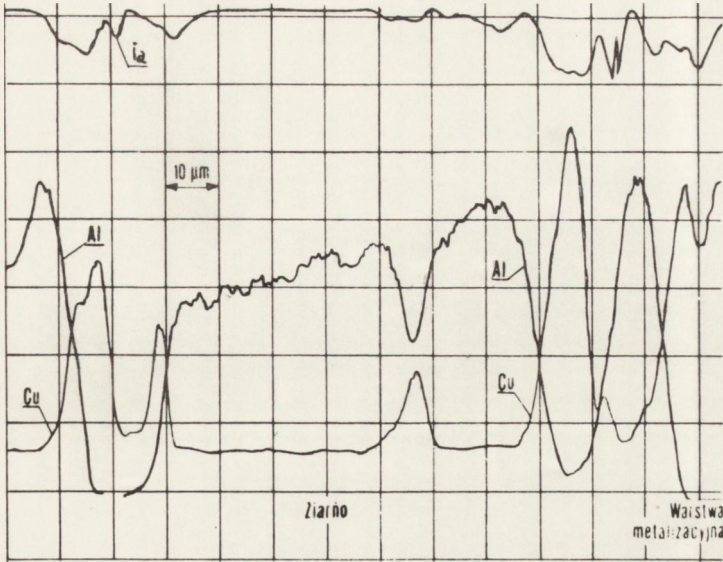


Podłoże z lukaloksu

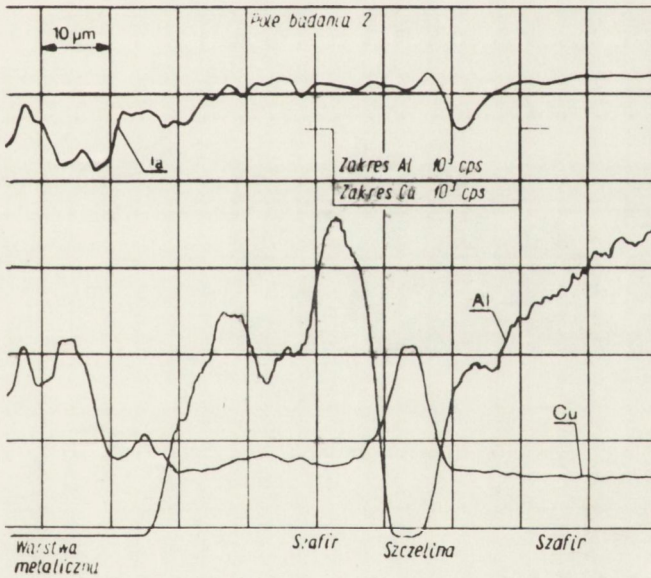
Warstwa metaliczna

300

Rys.19. Obraz składu chemicznego próbki z lukaloksu metalizowanej, wyżarzanej przez 36,25 h, wykonany za pomocą sondy elektonowej



Rys.20. Rozkłady liniowe Cu i Al w próbce lualoksu



Rys.21. Rozkład liniowy Cu w próbce leucosafiru wyżarzanego przez 36,25 h

a

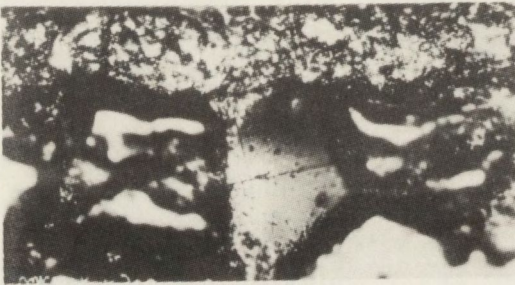


— Warstwa metaliczna

— Ceramika typu Al-Ig

500 x

b



— Warstwa metaliczna

— Lualoks

500 x

c



— Warstwa metaliczna

— Leukoszafir

250 x

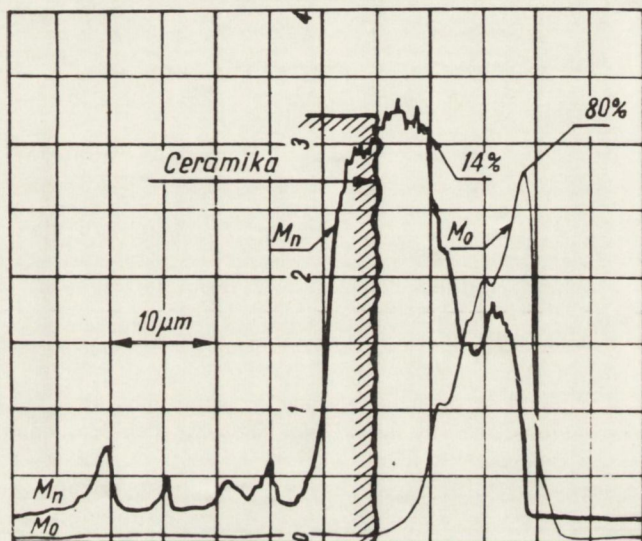
Rys.22. Mikrofotografie próbek metalizowanych: ceramiki typu Al19 /a/, lualoksu /b/, leukoszafiru /c/

stwierdzone wyraźne skupienie tytanu przy podłożu ceramicznym rozmywa się przy przedłużonych czasach wyżarzania.

Na podstawie przeprowadzonych prób można stwierdzić, że zarówno tytan, jak i miedź dyfundują do podłoża. Najgłębiej dyfundują te pierwiastki do ceramiki korundowej typu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i do polikrystalicznego tlenku glinu typu lukaloks, a stosunkowo płytko dyfuzja - w monokryształe typu leukosafir. Można zatem wyciągnąć wniosek, że najprawdopodobniej występuje tutaj współistnienie mechanizmów dyfuzji po granicach ziaren i objętościowej łącznie z dyfuzją reakcyjną.

### 5.3. Badania próbek z warstwami MoMnFeSi wygrzewanych w wodorze

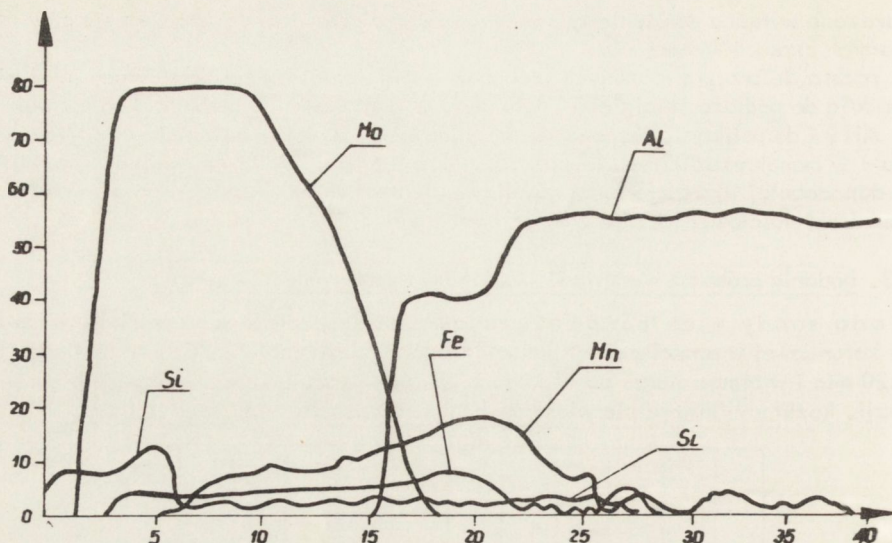
Metoda sondy elektronowej. Pasta MoMnFeSi, spiekana na próbkach z ceramiki korundowej w atmosferze wilgotnego wodoru /punkt rosy +25°C/, w czasie od 30 do 120 min i w temperaturze od 1180 do 1330°C, wykazuje znaczne różnice głębokości dyfuzji. Rozkłady liniowe pierwiastków badano za pomocą sondy elektronowej.



Rys.23. Rozkłady liniowe Mn i Mo w próbce spiekanej przez 30 min w temperaturze 1330°C

Na rysunku 23 ukazano typowe rozkłady liniowe Mn i Mo. Widać tu wyraźną dyfuzję Mn w głąb podłoża ceramicznego na głębokość około 30 μm /temperatura spiekania 1330°C, czas 1 h/. Na rysunku 24 przedstawiono wykresy rozkładów liniowych Mo, Mn, Fe, Si i Al, w próbkach wyżarzonych dyfuzyjnie przez 0,5 h, w temperaturze 1230°C.

Ilustrację głębokości dyfuzji Mn do ceramiki korundowej w funkcji temperatury i czasu spiekania przedstawiono na rys.25; widać na nim wyraźnie dyfuzję Mn do ceramiki korundowej. Głębokość dyfuzji Mn jest tym większa, im wyższa jest temperatura spiekania i im dłuższy czas wytrzymywania próbek w tej temperaturze. W temperaturze 1330°C i w czasie 0,5 h, a więc w optymalnych, przemysłowych warunkach spiekania warstw MoMnFeSi, określona za pomocą sondy elektronowej głębokość dyfuzji Mn do ceramiki wynosiła ok. 50 μm. Przy czasie spiekania czterokrotnie dłuższym, głębokość dyfuzji Mn wzrosła do 150 μm. Charakter linii krzywej, obrazującej zmienne stężenie Mn



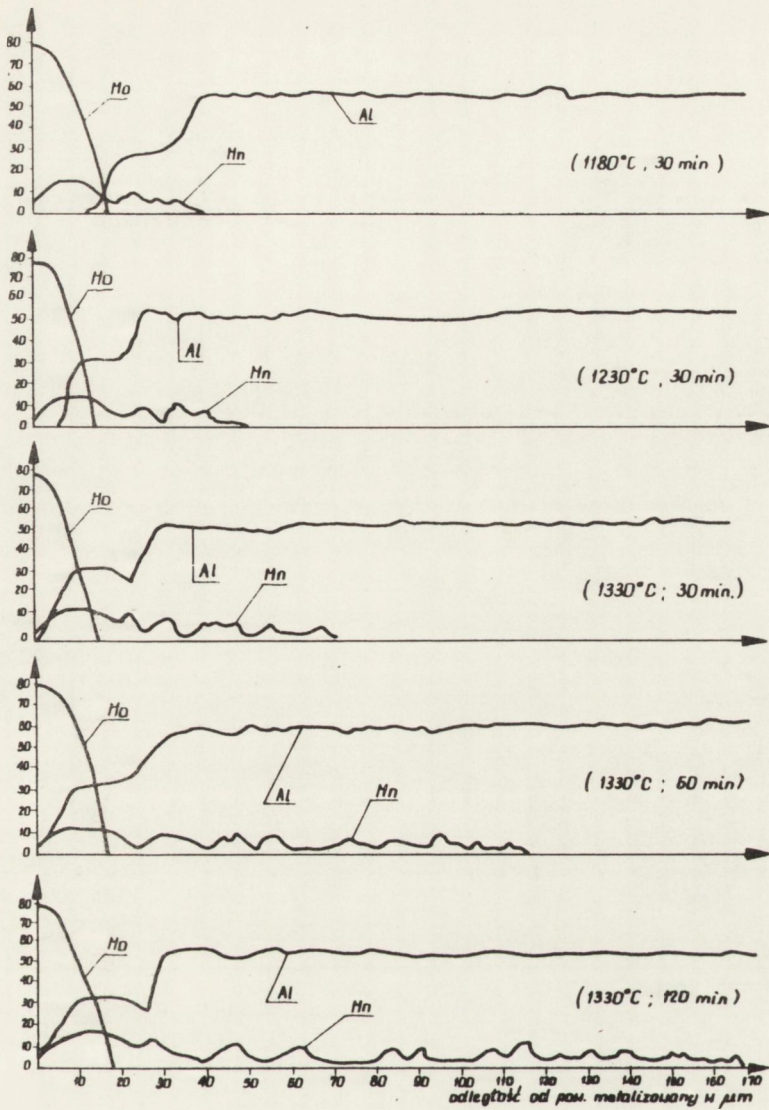
Rys. 24. Wykres rozkładów liniowych składników w warstwie metalicznej na ceramice korundowej

w funkcji odległości od czoła warstwy metalicznej, świadczy wyraźnie o istnieniu dyfuzji przez granice ziaren.

Rozkład Mo jest w przybliżeniu jednakowy dla wszystkich serii próbek, przy czym nie stwierdzono dyfuzji Mo w głąb ceramiki.

W wyniku badań stwierdzono ponadto istnienie różnicy w dyfuzji poszczególnych składników warstwy metalicznej do ceramiki. Przedstawione na rys.26 i 27 obrazy składu chemicznego oraz charakterystycznego promieniowania Mo, Mn i Fe dowodzą, że istnieje wyraźne przesunięcie frontu dyfuzji Mn i Fe względem Mo, co świadczy o tym, że w tych warunkach molibden nie bierze udziału w tworzeniu warstwy pośredniej pomiędzy  $Al_2O_3$  a warstwą metaliczną. Z otrzymanych obrazów widać również, że dyfuzja występuje tu nie tylko po granicach ziaren, ale że istnieje jeszcze inny mechanizm dyfuzji objętościowej, na przykład dyfuzja reakcyjna.

Z przeprowadzonych badań wynika, że połączenia ceramika-metal, uzyskane przez spiekanie warstw MoMnFeSi, mają charakter połączenia dyfuzyjnego, przy czym pierwiastkami dyfundującymi najgłębiej są Mn i Fe.



Rys. 25. Wykres stężeń Mn i Mo w ceramice korundowej w różnych warunkach spiekania warstwy MoMnFeSi



obraz składu chemicznego

$d=45\ \mu\text{m}$



Mo

$d+0=45\ \mu\text{m}$



Fe

$d+10=55\ \mu\text{m}$

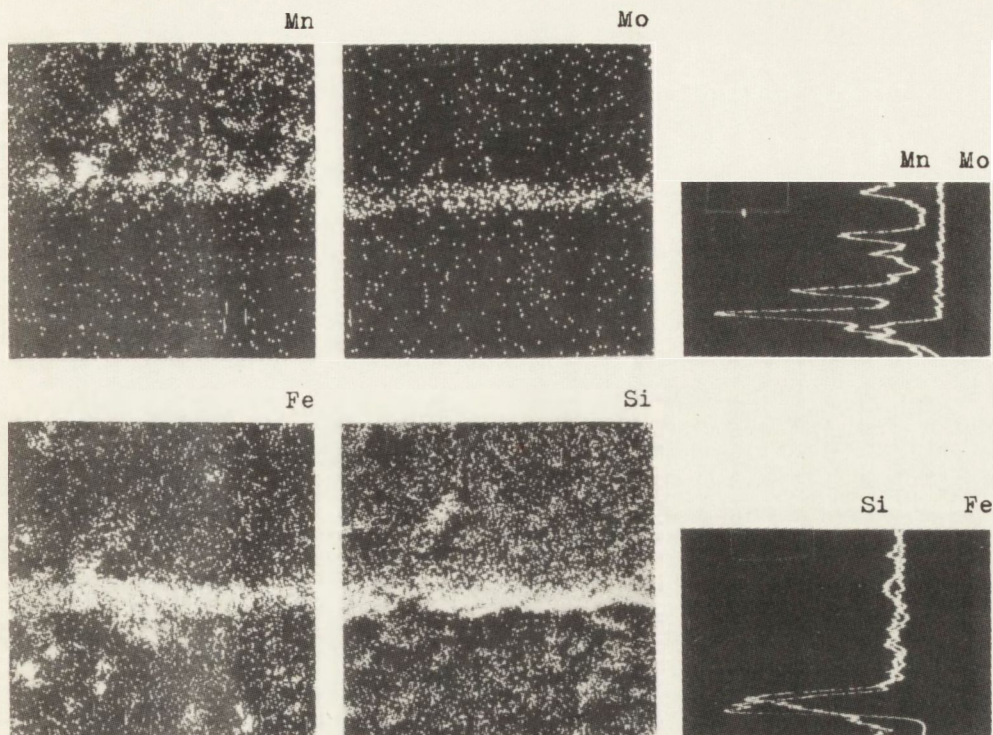


Mn

$d+17=62\ \mu\text{m}$

Rys.26. Obraz składu chemicznego oraz rozkłady powierzchniowe Mo, Mn, Fe w próbce z ceramiki korundowej spiekanej przez 60 min w temperaturze 1330°C





Rys.27. Rozkłady liniowe i powierzchniowe Mn, Mo, Fe, Si w próbkach spiekanych przez 2 h w temperaturze 1330°C

Badania izotopowe. Na podstawie analizy warstwowej [40] obliczono stężenie manganu w poszczególnych warstwach próbek. Stężenie to odniesiono do środka grubości zdjętych warstw; przebieg zmian w funkcji drogi dyfuzji /profile dyfuzji/ dla wybranych warunków prób przedstawiono na rys.28-31. Otrzymane profile dyfuzji manganu umożliwiły wyznaczenie stałych dyfuzji. Procesy dyfuzji prowadzono ze źródła stałego [44] [45], gdzie rozkład koncentracji domieszki po czasie dyfuzji  $t_d$  opisuje zazwyczaj zależność:

$$C = N_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt_d}} \right),$$

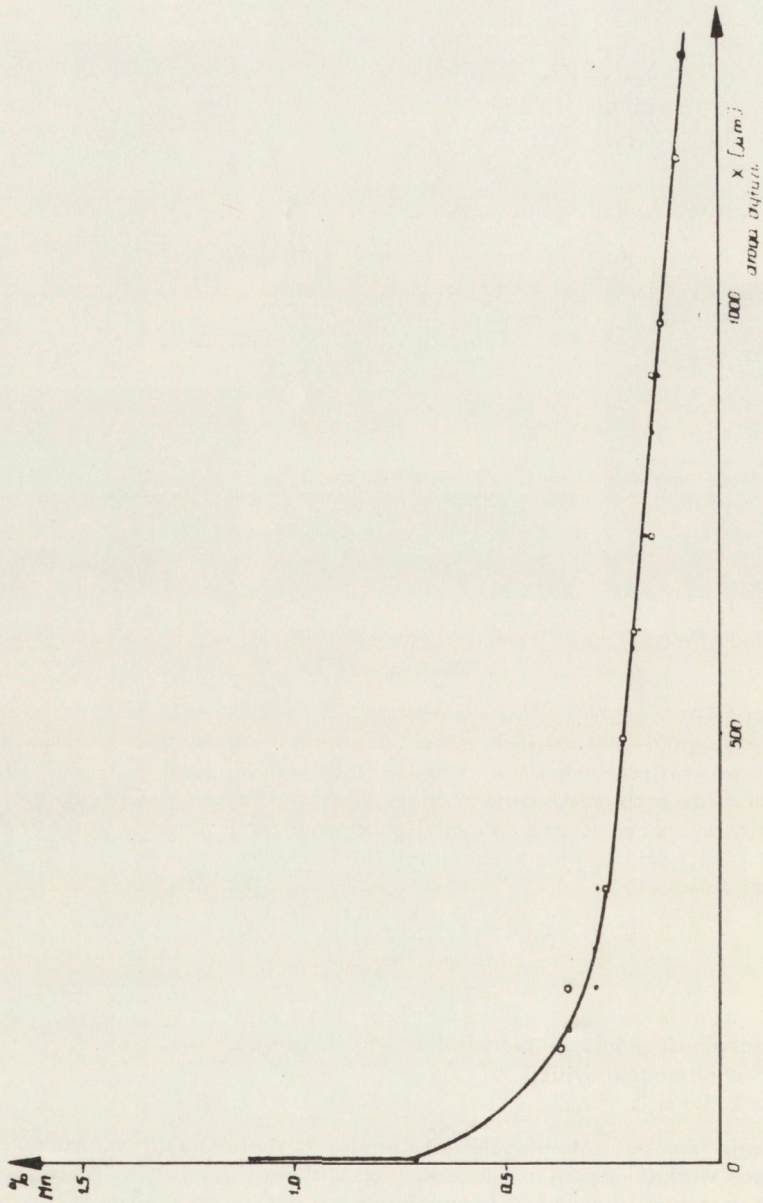
gdzie:

$N_0$  - rozpuszczalność graniczna pierwiastka dyfundującego,

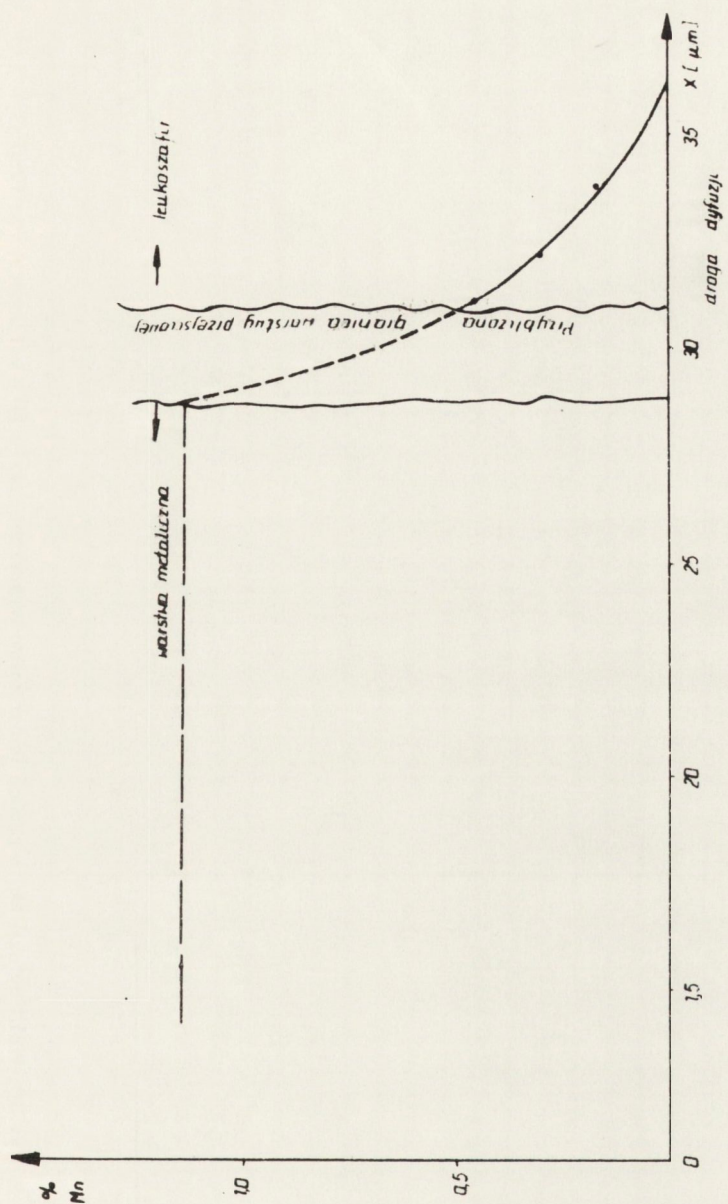
$t_d$  - czas trwania procesu dyfuzji

$x^d$  - głębokość dyfuzji.

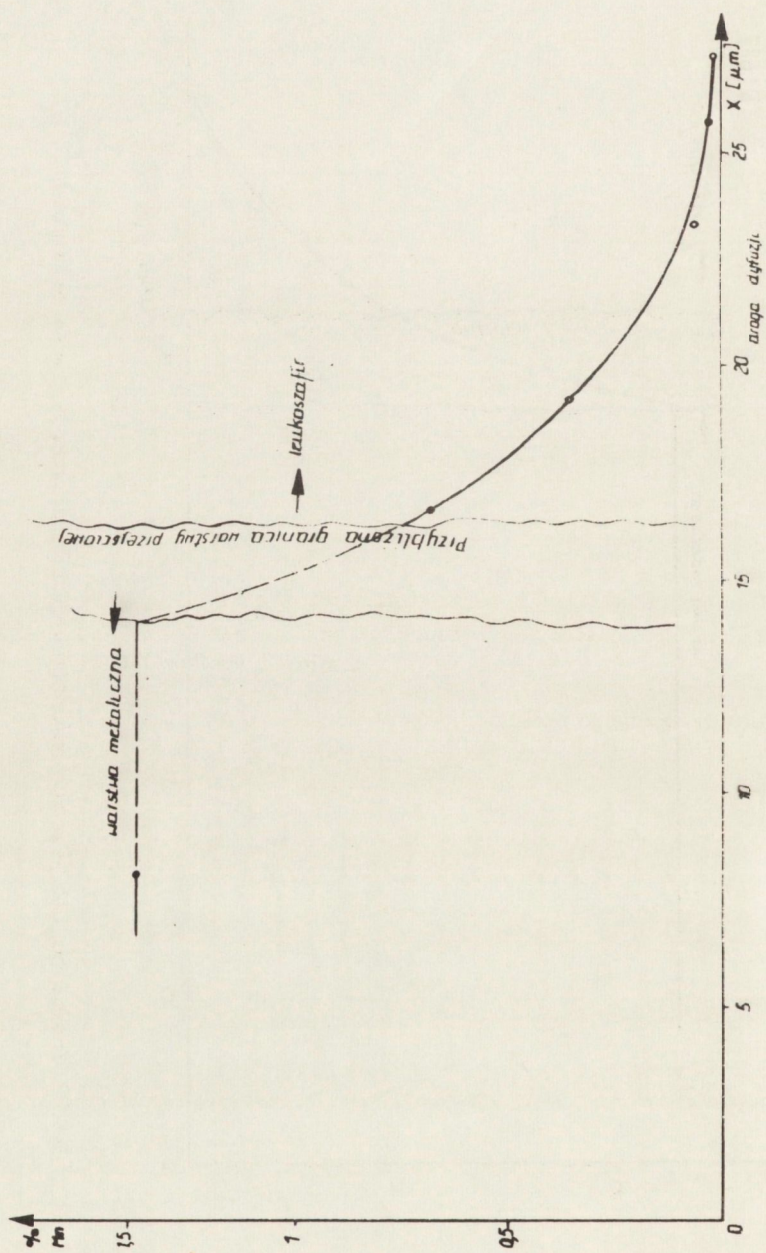
Promieniowanie izotopu  $^{54}\text{Mn}$  ulegało jedynie nieznacznej absorpcji w ośrodku dyfuzji, obliczone wartości stężeń manganu są więc bliskie rzeczywistym. Przedstawiając wyniki badań na wykresach w układzie współrzędnych  $\ln C_{\text{Mn}} = f(x)$  uzyskano możliwość wyznaczenia wartości współczynników dyfuzji. Przykładowo przedstawiono takie wykresy dla badanej ceramiki korundowej. Wykorzystano przy tym wartości grubości warstw, otrzymanych zarówno przez bezpośredni pomiar, jak i przez ważenie.



Rys. 23. Profil dyfuzji Mn w próbce ceramiki korundowej wyżarzanej przez 50 h w temperaturze 1280°C



Rys.29. Profil dyfuzji Mn w próbce leukoszafliru wyżarzanej przez 50 h w temperaturze 1180°C



Rys.30. Profil dyfuzji Mn w próbce leukosafiru wyżarzanej przez 50 h w temperaturze 1280°C

Po zestawieniu wyników okazało się, że obie metody pomiaru dają zbliżone wartości.

Dla ceramiki korundowej, wygrzewanej w temperaturze 1180°C, stwierdzono występowanie dwóch rodzajów dyfuzji, z których jeden może być przypisany dyfuzji międzyziarnowej i po defektach, a drugi - dyfuzji śródziarnowej /zwanej objętościową/. Efekty dyfuzji po granicach ziaren i defektach oraz przez ziarna, nakładają się w tym zakresie na siebie w obszarze zbliżonym do źródła dyfuzji.

Dla dwóch punktów wybranych na krzywej rozkładu koncentracji i określonego modelu dyfuzji otrzymuje się układ dwóch równań:

$$C_1 = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x_1}{2 \sqrt{Dt_d}} \quad \text{oraz} \quad C_2 = N_0 \operatorname{erfc} \frac{x_2}{2 \sqrt{Dt_d}} \quad (4)$$

z niewiadomymi  $N_0$  i  $D$ . Po wykonaniu przekształceń matematycznych i przy założeniu, że  $D$  jest stałe dla danego mechanizmu dyfuzji, otrzymamy  $C_1/C_2$  i  $x_1/x_2$ ; po odczytaniu z wykresu odpowiednich wartości punktów doświadczalnych

$$\ln C = f(x).$$

Używając odpowiedniej funkcji błędów /erfc/, zależność ta umożliwia znalezienie wartości argumentów w punktach  $x_1$  i  $x_2$ , a następnie obliczenie wartości  $N_0$  i  $D$  dla danego mechanizmu dyfuzji z zależności:

$$z_1 = \frac{x_1}{2 \sqrt{Dt_d}} \quad \text{oraz} \quad C = N_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2 \sqrt{Dt_d}} \right) \quad (5)$$

Uzyskano dobrą powtarzalność wyników badań różnych próbek, jak również próbek pochodzących z różnych temperatur i czasów wyżarzania. Z wyników tych otrzymano następujące współczynniki dyfuzji  $D$ :

- dla leukoszaferu wyżarzonego przez 50 h w temperaturze 1180°C

$$D = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- dla leukoszaferu wyżarzonego przez 50 h w temperaturze 1280°C

$$D = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- dla leukoszaferu wyżarzonego przez 100 h w temperaturze 1280°C

$$D_I = 1,22 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ /pomiar stężenia przez ważenie/}$$

$$D_{II} = 1,65 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ /pomiar bezpośredni/},$$

a dla ceramiki korundowej wyżarzanej porównawczo razem z próbkami leukoszaferu:

- przez 50 h w temperaturze 1180°C

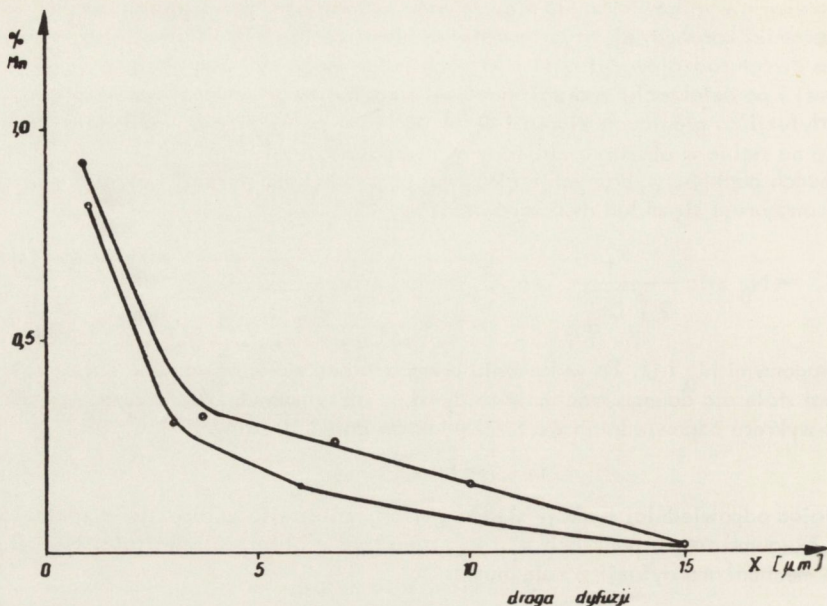
$$D_I = 4,86 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ /dyfuzja międzyziarnowa/}$$

$$D_{II} = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ /dyfuzja objętościowa/}$$

- przez 50 h w temperaturze 1280°C

$$D_I = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{II} = 6,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$



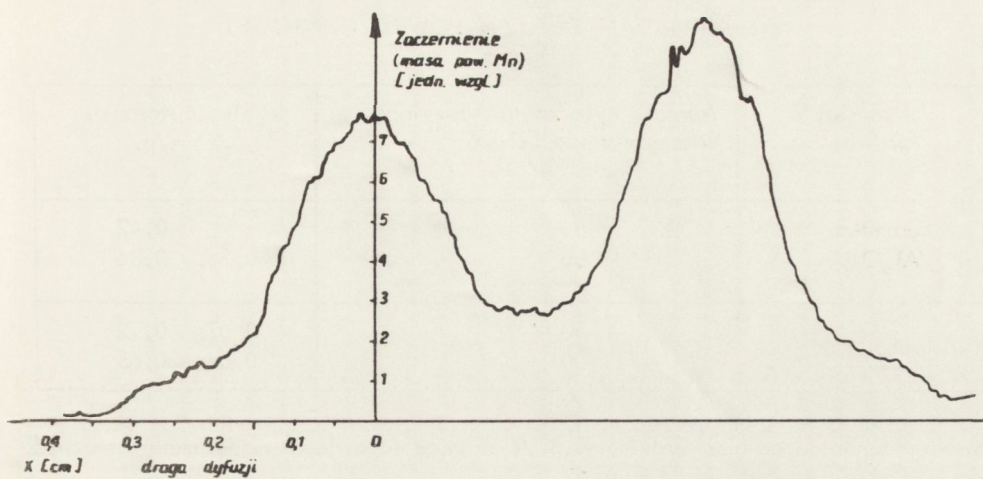
Rys.31. Profil dyfuzji Mn w próbce leukosafiru wyżarzanej przez 100 h w temperaturze 1280°C

Badania dyfuzji manganu po powierzchni ceramiki korundowej i leukosafiru przeprowadzono w czasach 30 i 50 h w temperaturze 1280°C na próbkach o gładkości powierzchni  $R_A = 0,3 \mu\text{m}$ . Badania wykonano metodą autoradiografii, stosując film AF-3. Ze względu na małą czułość emulsji fotograficznej napromieniowanie prowadzono przez 21 dni. Wszystkie próbki ekspozowano w jednakowych warunkach.

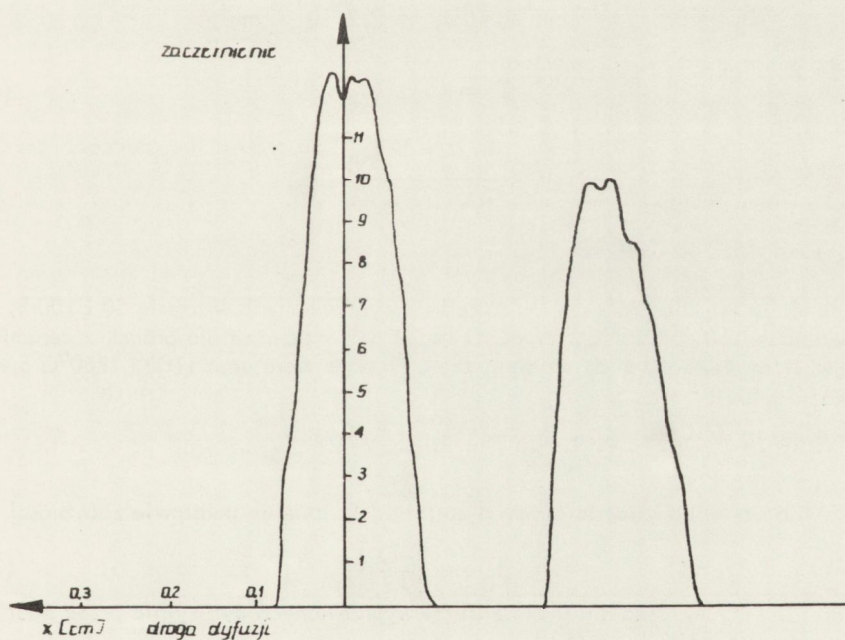
Autoradiogramy sfotometrowano uzyskując wykresy zacementowania /droga dyfuzji/ prostopadle do pasków warstwy metalicznej; typowe krzywe fotometrowania przedstawiono na rys.32 i 33. Na wykresach widać wyraźnie, że po powierzchni ceramiki zachodzi dyfuzja intensywna, natomiast na powierzchni leukosafiru - bardzo powolna. Wobec różnych stanów powierzchni ceramiki i leukosafiru ocena ta może być obarczona pewnym błędem.

Ze względu na naturalną chropowatość ceramiki i znaczny stopień jej zdefektowania dyfuzji powierzchniowej towarzyszy znaczna dyfuzja w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki. Zarówno chropowatość, jak i dyfuzja w głąb badanej próbki ceramicznej zmniejszają sublimację dyfundującego pierwiastka /Mn/, natomiast w przypadku leukosafiru dyfuzji powierzchniowej towarzyszą lepsze warunki sublimacji. Dla leukosafiru może więc wystąpić efekt skrócenia drogi dyfuzji, co przy analizie autoradiograficznej i dalszej ocenie dyfuzji powierzchniowej sugeruje współczynnik dyfuzji powierzchniowej mniejszy od występującego faktycznie.

Miarą ilościową zjawiska może być niekiedy stosunek  $k$  szerokości maksimum /pików/ zacementień, odpowiadających stężeniu powierzchniowemu dyfundującego pierwiastka w połowie wysokości pików  $s$  do podstawy pików  $p$ . Im stosunek ten jest mniejszy, tym intensywniejsza dyfuzja powierzchniowa. Uzyskane średnie wartości zestawiono w tabl.7.



Rys.32. Krzywa fotometrowania autoradiogramu próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 30 h w temperaturze 1280°C



Rys.33. Krzywa fotometrowania autoradiogramu próbki z leukosafiru wyżarzanej przez 50 h w temperaturze 1280°C

## WYNIKI BADAŃ DYFUZJI POWIERZCHNIOWEJ

Materiał podłoża	Warunki wyżarzania dyfuzyjnego w temperaturze 1280°C czas /h/	Wielkość stosunku /k = s/p/
ceramika /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /	30	0,42
	50	0,34; 0,36
leukoszafir	50	0,67; 0,72
	100	0,67; 0,65

Zaczernienie autoradiogramu jest proporcjonalne do stężenia izotopu, a więc i stężenia dyfundującego pierwiastka /rys.33/. Stosując odpowiedni model matematyczny, przy założeniu stałego źródła dyfuzji:

$$D_I = 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Na podstawie wyniku badań przeprowadzonych na próbkach z leukoszafiru, wygrzewanych dyfuzyjnie w czasie 50 h w temperaturze 1180 i 1280°C oraz po obliczeniu współczynników dyfuzji

$$D_I = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ i } D_{II} = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

obliczono energię aktywacji ze wzoru:

$$Q = R \operatorname{tg} \alpha \quad (6)$$

gdzie:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln D_I - \ln D_{II}}{1/t_1 - 1/t_2}$$

$$\text{Stąd } Q = 4,1383 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$$

$$Q = 1,795 \text{ eV}$$

Energia aktywacji dla próbek z leukoszafiru, wygrzewanych w czasie 50 i 100 h, w temperaturze 1180 i 1280°C, wynosi  $Q = 0,91 \text{ eV}$ , natomiast dla próbek z ceramiki korundowej, wygrzewanych dyfuzyjnie przez 50 h w temperaturze 1180 i 1280°C o współczynnikach dyfuzji:

$$D_I = 4,86 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ oraz } D_{II} = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

wynosi  $Q = 3,8678 \text{ eV}$ .

Obliczenia czynników częstościowych zostały dokonane na podstawie zależności Arrheniusa:

$$D = D_0 \exp \left[ \frac{-Q}{kT} \right] \quad (7)$$

Czynniki  $D$  i  $D_0$  wynoszą dla leukoszafirów wygrzewanych dyfuzyjnie przez 50 h - w temperaturze 1180°C /1453 K/

$$D = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_0 = 3,71 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s};$$



- w temperaturze 1280°C /1553 K/

$$D = 5,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_0 = 3,69 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s};$$

a dla wygrzewanych dyfuzyjnie próbek z ceramiki korundowej

- w temperaturze 1180°C /1453 K/

$$D = 4,86 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_0 = 1,323 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s};$$

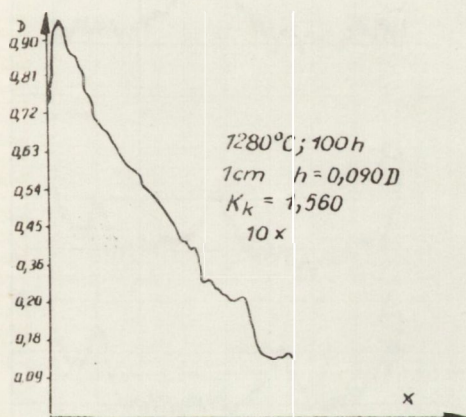
- w temperaturze 1280°C /1553 K/

$$D = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D_0 = 1,321 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Czynnik częstościowy  $D_0$  dla tych samych próbek i tych samych warunków wyżarzania dyfuzyjnego, obliczony metodą najmniejszych kwadratów, wynosił dla leukosafiru wygrzewanego dyfuzyjnie przez 50 h w temperaturze 1180 i 1280°C

$$D_0 = 3,75 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$$

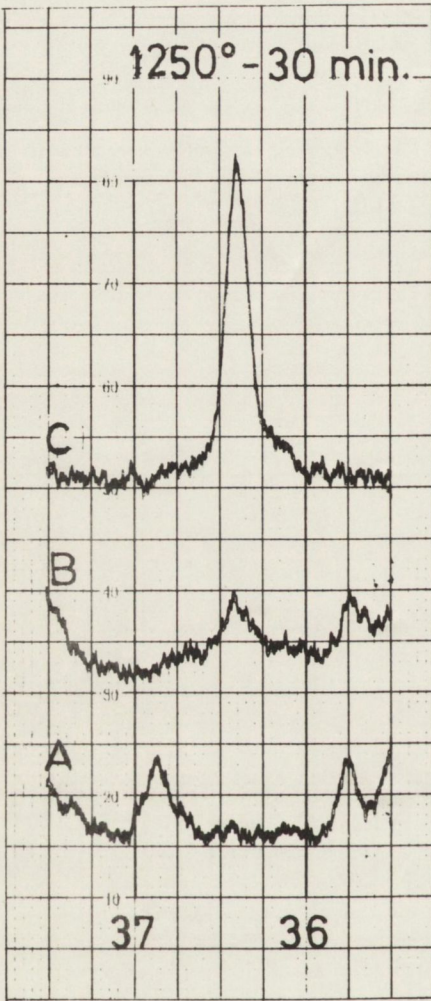
Na rysunku 34 przedstawiono autoradiogram próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 100 h w temperaturze 1280°C. Na krzywej autoradiograficznej w miejscu tworzącej się warstwy pośredniej występuje wyraźny pik.



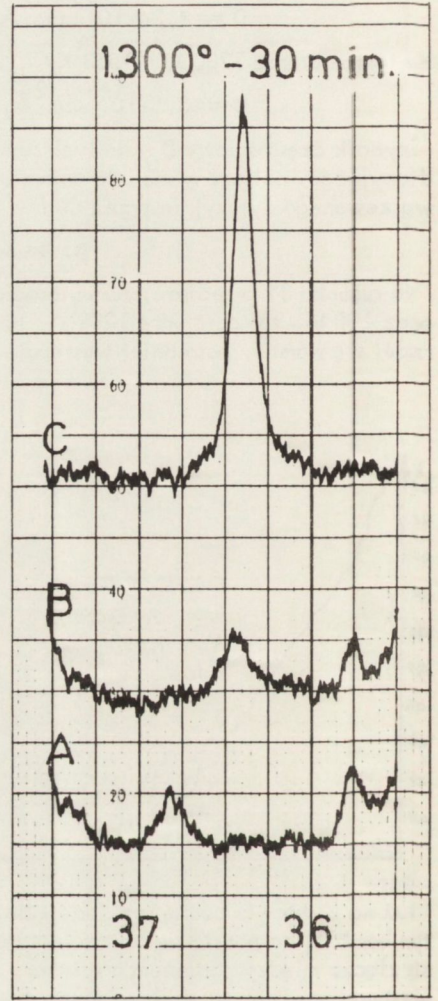
Rys.34. Autoradiogram próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 100 h w temperaturze 1280°C

Już na podstawie badań rozkładów liniowych wykonywanych sondą elektronową, a tym bardziej na podstawie badań izotopowych, można przypuszczać, że w tworzeniu się złącza między podłożem a spiekaną warstwą metaliczną zasadniczą rolę odgrywa warstwa pośrednia, utworzona w wyniku dyfuzji manganu i żelaza w kierunku z warstwy metalicznej do podłoża ceramicznego oraz pod wpływem częściowej dyfuzji składników podłoża ceramicznego do warstwy metalicznej.

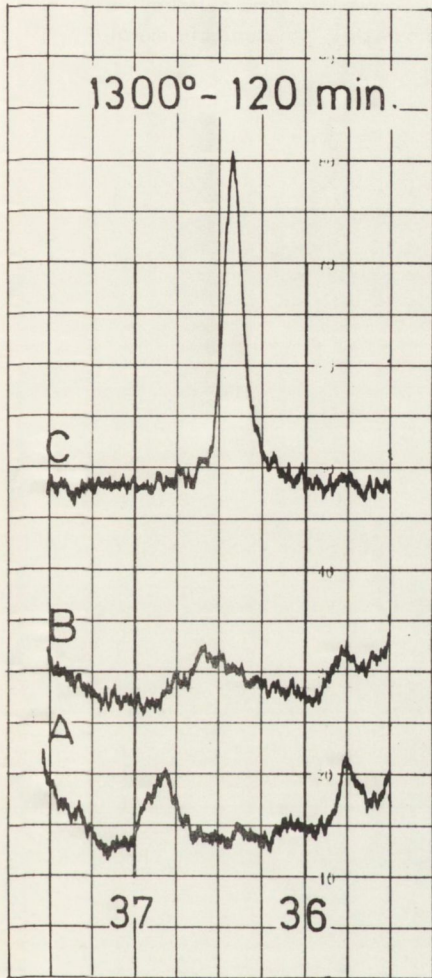
**Badania rentgenograficzne.** Pokryte pastą MoMnFeSi próbki ceramiki korundowej, wygrzewane i spiekane przez 0,5, 1 i 2 h /tabl.5/ w temperaturach 1250, 1300 i 1350°C, po mechanicznym usunięciu warstwy metalicznej, poddano szczegółowym badaniom rentgenostrukturalnym [46]. Dyfraktogramy wykonane w warunkach standardowych, w pełnym zakresie kątowym i przy zapisie 1°/1 cm/1 min, wykazały jedynie obecność produktów wyjściowych, a więc korundu, z najmocniejszymi refleksami 2,09, 2,55, 1,60 składnika pasty metalicznej, tzn. molibdenu 2,23.



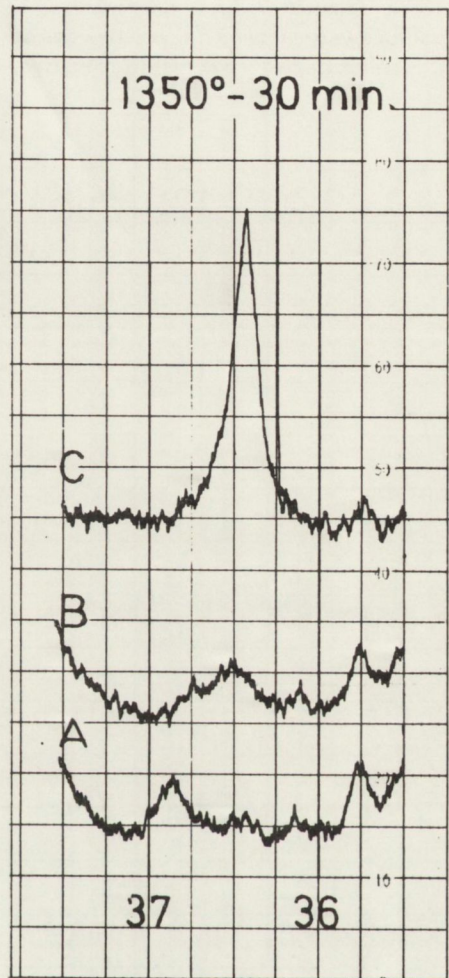
Rys.35. Dyfraktogram rentgenowski próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 30 min w temperaturze 1250°C



Rys.36. Dyfraktogram rentgenowski próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 30 min w temperaturze 1300°C

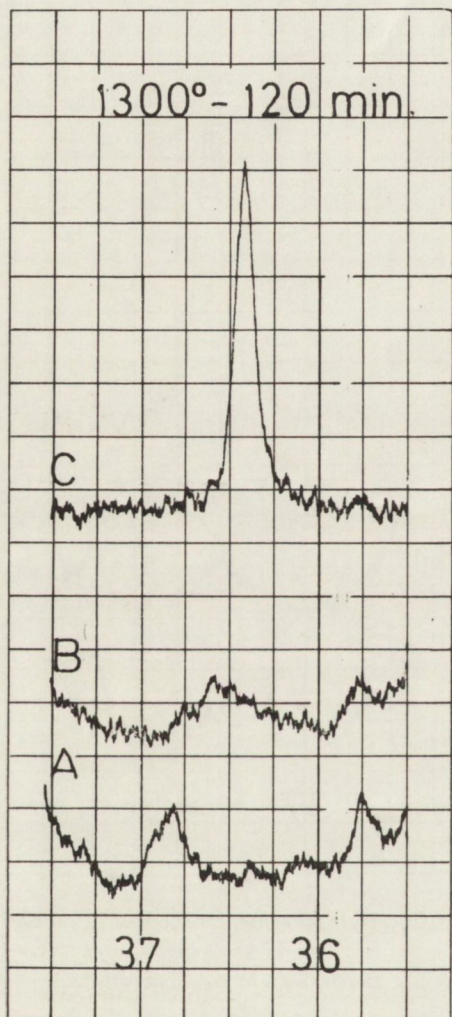


Rys.37. Dyfraktogram rentgenowski próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 60 min w temperaturze 1300°C



Rys.38. Dyfraktogram rentgenowski próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 30 min w temperaturze 1350°C

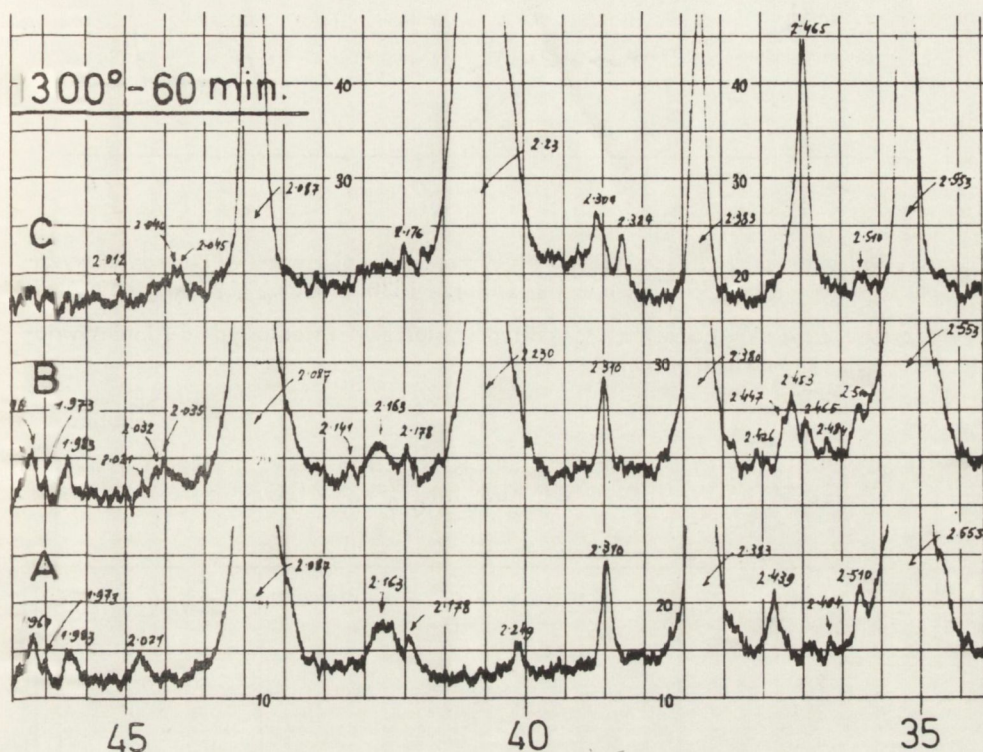
Kolejne badania wykonano dla wąskiego zakresu kąтового /od  $35^{\circ}30'$  do  $37^{\circ}30'$  /, w którym można było oczekiwać pojawienia się najintensywniejszego refleksu spinelu manganowo-glinowego. Zastosowano wyższe parametry pracy lampy /20 mA, 40 kV/ i rozciągnięto zapis do  $4 \text{ cm}/1^{\circ}$ . Na tym samym fragmencie taśmy dla próbek wyżarzonych przez 0,5 h w temperaturach 1250 i  $1300^{\circ}\text{C}$  oraz przez 1 i 2 h w temperaturze  $1300^{\circ}\text{C}$  i przez 0,5 h w temperaturze  $1350^{\circ}\text{C}$  zarejestrowano widma dyfrakcyjne: A - podłoże ceramiczne; B - warstwy pośrednie ceramika-metal, po usunięciu metalu; C - spieczona warstwa metaliczna /rys. 35-39/.



Rys.39. Dyfraktogram rentgenowski próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 2 h w temperaturze  $1300^{\circ}\text{C}$

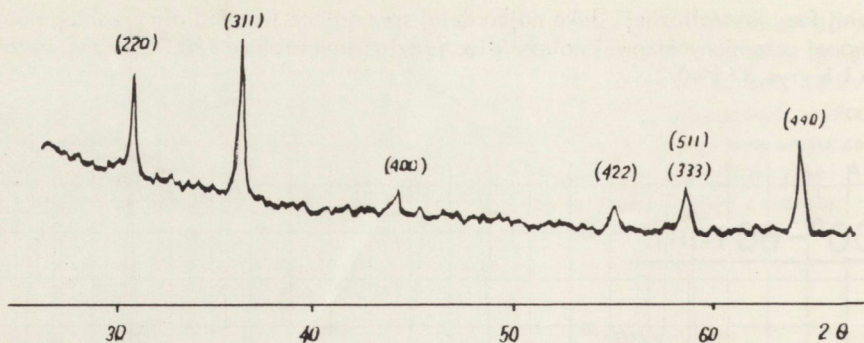
Na dyfraktogramie próbki wygrzewanej przez 1 h w temperaturze  $1300^{\circ}\text{C}$  zaobserwowano pojawienie się wyraźnego refleksu, odpowiadającego wartości  $d = 2,47 \text{ \AA}$ . Na dyfraktogramach próbek wyżarzanych dłużej, bądź w wyższej temperaturze, jest widoczne rozmycie refleksu, co może świadczyć o wystąpieniu zaburzeń w strukturze ncwo

powstałej fazy krystalicznej. Jako najbardziej sprzyjające warunki dla przebiegu obserwowanej przemiany fazowej należy więc przyjąć temperaturę 1300°C i czas wyżarzania 1 h /rys.37 i 40/.



Rys.40. Dyfraktogram rentgenowski próbki z ceramiki korundowej wyżarzanej przez 1 h w temperaturze 1300°C. A - ceramika korundowa; B - warstwa przejściowa /po usunięciu metalu/; C - metal,  $\text{CuK}\alpha$ , 20 mA, 40 kV, czynnik skali 8, stała czasu 4 sek, zapis 1/2 cm/2 min

Ze względu na maskujące widmo podłoża, jak i nie zeszlifowanej pozostałości warstwy metalicznej nie można było wykonać jednoznacznej identyfikacji powstającej fazy na tych samych, zeszlifowanych preparatach. Dlatego było niezbędne jej oddzielenie od podłoża ceramicznego przez uprzednie wytrawienie metalu. Uzyskano w ten sposób 15 mg jasnokremowej, miękkiej substancji, którą poddano dalszym badaniom. Ze względu na ograniczoną objętość próbki sporządzono preparat do badań na dyfraktometrze na szkiełku, przez naniesienie zawiesiny w alkoholu i wysuszenie. Dyfraktogram rentgenowski /rys.41/ wykonano w zakresie kątowym obejmującym wszystkie ważniejsze refleksy spinelu manganowo-glinowego. Zarejestrowano dyfraktogram typowy dla wysokosymetrycznej fazy krystalicznej o małej liczbie intensywnych, chociaż nieco poszerzonych, linii, co może wiązać się z małymi rozmiarami kryształitów w preparacie. Zostało to potwierdzone badaniami przeprowadzonymi na mikroskopie skaningowym.



Rys.41. Dyfraktogram rentgenowski próbki wypreparowanej z warstwy pośredniej wyżarzonej przez 1 h w temperaturze 1330°C.  $\text{CuK}\alpha$ , 20 mA, 40 kV

Odczytane z dyfraktogramu wartości odstępów płaszczyzn sieciowych  $d$  i intensywności refleksów  $I$  zestawiono w tabl.8.

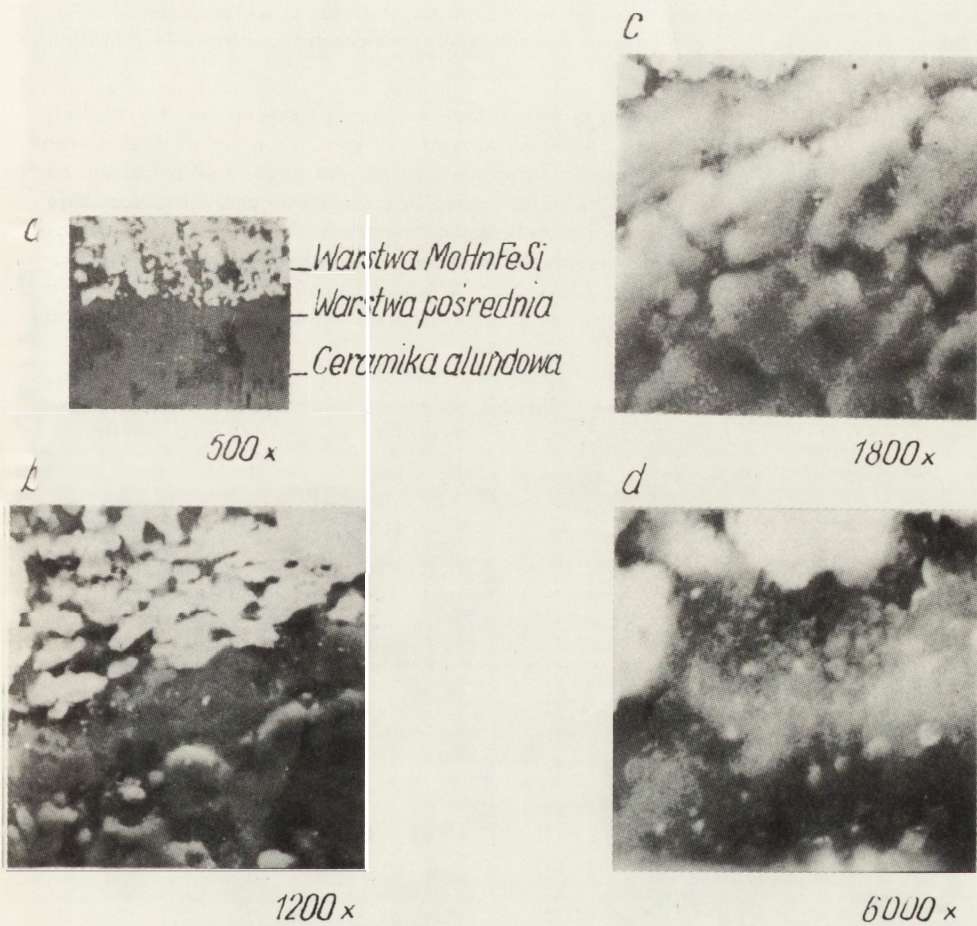
Tablica 8

WARTOŚĆ ODSTĘPÓW PŁASZCZYZN SIECIOWYCH  $d$  ORAZ INTENSYWNOŚĆ REFLEKSÓW  $I$  DLA SPINELU  $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$

Wskaźnik płaszczyzn /hkl/	Odstępy płaszczyzn sieciowych /d/	Refleks $I$
220	2,893	69
311	2,469	100
400	2,047	17
422	1,670	13
511 ; 333	1,574	25
440	1,437	52
533	1,248	6

Na podstawie sześciu refleksów obliczono wielkość parametru  $a_0$  regularnej komórki elementarnej; wynosi on  $8,184 \pm 0,014 \text{ \AA}$ . Jest to wielkość pośrednia między wielkością parametru galaksytu  $[\text{MnAl}_2\text{O}_4 - a_0 = 8,26 \text{ \AA}]$  a wielkością parametru hercynitu  $[\text{FeAl}_2\text{O}_4 - a_0 = 8,12 \text{ \AA}]$ .

Po zdjęciu ze szkiełka ten sam preparat poddano badaniom rentgenospektralnym. Wykorzystując mieszaniny wzorcowe o znacznych zawartościach składników, oznaczono ilościowo Mn /6,8% cięż./ i Fe /0,7% cięż./. Stwierdzono ponadto, że w próbce występują: Si /powyżej 60% cięż.  $\text{SiO}_2$ / i Al /poniżej 20% cięż.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / oraz śladowe ilości Mg. Przyjmując, że stosunek Mn i Fe jest jednakowy w całej masie warstwy pośredniej można wyrazić wzór spinelu następująco :  $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .



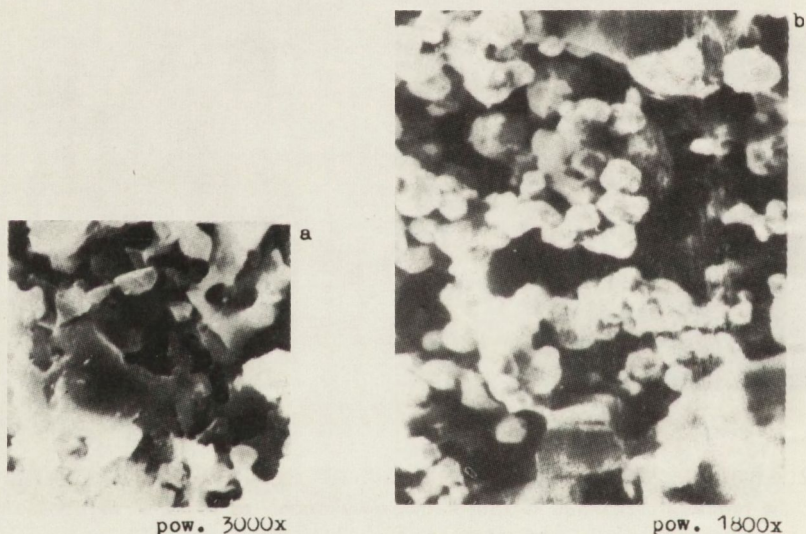
Rys. 42. Mikrofotografie warstwy próbki spinelowo-amorficznej spiekanej przez 1 h w temperaturze  $1300^{\circ}\text{C}$  /zdjęcia: a/ wykonane za pomocą mikroskopu metalograficznego; b, c, d/ wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego/

Spinel ten stanowi około 25% cięż. substancji wyseparowanej z warstwy przejściowe ceramika-metal. Pozostałe 75% cięż. to bezpostaciowe szkliwo, w którym dominuje  $\text{SiO}_2$ . Niewielkie ilości Mg występują zapewne w szkliwie, chociaż nie można wykluczyć jego obecności także w spinelu.

Dla stwierdzenia powtarzalności procesu tworzenia się spinelu wykonano pomiary intensywności linii  $\text{MnK}\alpha$  na dwóch różnych próbkach. Średnie z trzech pomiarów dla każdej z próbek wyniosły 10 929 i 10 959 imp./s. Różnica ta /poniżej C, 3% wzgl./ mieści się w granicach błędu wynikającego z niedoskonałości aparatury pomiarowej. Można więc przyjąć, że w zakresie prowadzonych prób proces powstawania spinelu jest powtarzalny.

Badania mikroskopowe. Na próbkach z ceramiki korundowej, na których były spiekane przez 1 h w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$  warstwy  $\text{MoMnFeSi}$  /uprzednio badane rentgenograficznie/, przeprowadzono badania mikroskopowe. Na rysunku 42 pokazano mikrofotografie przejściowej warstwy spinelowo-amorficznej, wykonane w płaszczyźnie prostopadłej do warstwy metalicznej. Grubość warstwy spinelowo-amorficznej wynosiła od 7 do  $14\ \mu\text{m}$ , w zależności od miejsca badania oraz od gładkości podłoża ceramicznego. Przy małych powiększeniach /fot. a, b/ w warstwie pośredniej nie uwidacznia się budowa krystaliczna, dopiero przy większych powiększeniach /fot. c, d/ widoczne są drobne kryształy.

Na tych samych próbkach, ale w płaszczyźnie równoległej do warstwy metalicznej, po chemicznym usunięciu warstwy  $\text{MoMnFeSi}$ , wykonano fotografię warstwy spinelowo-amorficznej /rys.43/. Kształt obserwowanych kryształów jest różny, a ich wielkość



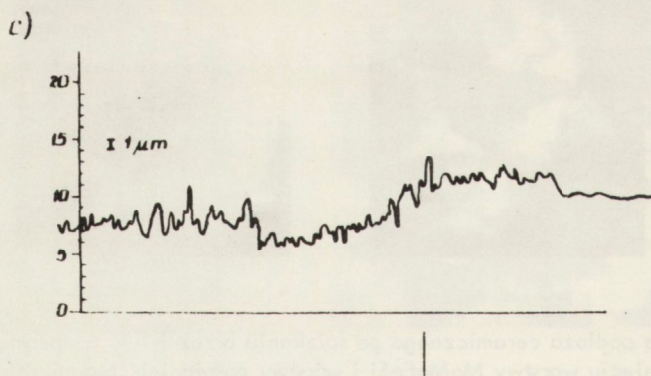
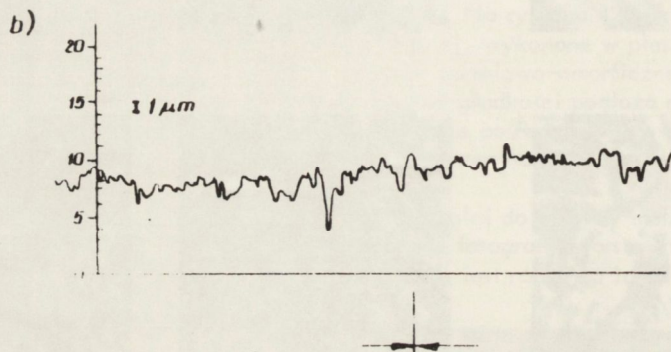
Rys.43. Zdjęcie warstwy spinelowo-amorficznej próbki spiekanej przez 1 h w temperaturze  $1300^\circ\text{C}$

średnia wynosi od 0,2 do  $5\ \mu\text{m}$ . Przed badaniami podłoża ceramicznego usunięto mechanicznie warstwę spinelowo-amorficzną, podobnie jak przy badaniach rentgenowskich. Fotografii podłoża ceramicznego, po usunięciu tej warstwy, pokazano na rys.44. Na mikrofotografiach tych są widoczne trwałe zmiany w podłożu ceramicznym. Zmiany te





Rys.44. Struktura podłoża ceramicznego po spiekaniu przez 1 h w temperaturze  $1300^{\circ}\text{C}$  i po usunięciu warstwy  $\text{MoMnFeSi}$  i warstwy pośredniej. Na mikrofotografiach a, b, c widoczne mikropęknięcia. Na mikrofotografiach a, b, d, e, f, g, h widoczne trwałe ubytki w masie ziaren oraz ukierunkowana topografia powierzchni



Rys.45. Wykresy gładkości powierzchni po usunięciu warstwy  $\text{MoMnFeSi}$  i warstwy spinelowo-amorficznej

zostały wywołane zapewne przez reakcyjny charakter dyfuzji oraz przez duże naprężenia termiczne powstające w czasie cyklu spiekania warstwy metalicznej. Na fakt istnienia znacznych naprężeń między warstwą metaliczną a podłożem ceramicznym

zwracali uwagę autorzy prac [6], [9]. Należy przypuszczać, że pęknięcia, powstające w kontaktowej warstwie ceramicznej, stanowią dodatkowe /poza granicami ziaren i składnikami szklistymi/ drogi szybkiej dyfuzji pierwiastków reagentów.

Badania warstw pośrednich gładkościerzem. Interesujące wyniki uzyskano, mierząc trwałe uszkodzenia podłoża ceramicznego po chemicznym wytrawieniu spieczonej warstwy metalicznej, a następnie mechanicznym usunięciu warstwy pośredniej, spinelowo-amorficznej /rys.45/. Okazało się, że grubość warstwy pośredniej wynosi od 7 do 14  $\mu\text{m}$  /rys.45a/, co jest zgodne z wynikami poprzednich pomiarów przeprowadzonych na mikroskopie skaningowym i że formowanie się warstwy spinelowej powoduje trwałe zmiany na podłożu ceramicznym. W przypadku ceramiki korundowej ubytek jest niewielki i wynosi od 0 do 1  $\mu\text{m}$  /rys.45b/, natomiast w przypadku leukosafiru jest znacznie większy i wynosi od 3 do 5  $\mu\text{m}$  /rys.45c/.

To przesuwanie się pierwotnych granic styku łączonych materiałów dowodzi także istnienia reakcyjnego charakteru dyfuzji i prawdopodobnie wiąże się z różną zawartością krzemu w badanych materiałach ceramicznych: im mniejsza zawartość krzemu, tym głębszy ubytek.

Badania wytrzymałościowe. Wyniki badań wytrzymałościowych próbek wykonanych z ceramiki korundowej Al19 i pasty MoMnFeSi są zestawione w tabl.9. Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej typu WPM/F M500.

Próbki do badań wytrzymałościowych miały kształt walca o średnicy zewnętrznej 22 mm, średnicy wewnętrznej 14 mm i wysokości 20 mm. Do powierzchni czołowych walca, pokrytych pastą MoMnFeSi i niklem, były lutowane tulejki kowarowe /lutowie AgCu28/.

Tablica 9

WARTOŚĆ WYTRZYMAŁOŚCI MECHANICZNEJ

Lp.	Warunki spiekania pasty MoMnFeSi		Wytrzymałość złącza w $\text{MNm}^{-2}$
	temperatura / $^{\circ}\text{C}$ /	czas / h /	
1	1180	0,5	20
2	1200	0,5	28
3	1250	0,5	33
4	1280	0,5	58
5	1300	0,5	61
6	1350	0,5	60
7	1350	5	51
8	1350	16	46
9	1400	0,5	50
10	1450	0,5	42

Jak wynika z zestawionych rezultatów najwyższą wytrzymałość na rozzerwanie posiadają próbki spiekane w czasie 30 min i temperaturze od 1280 do 1350 $^{\circ}\text{C}$ . Próbki spiekane w temperaturach niższych od 1280 $^{\circ}\text{C}$  wykazują znacznie niższe wytrzymałości; spadek wytrzymałości zauważono również przy przedłużaniu czasu spiekania i podwyższeniu temperatury spiekania powyżej 1350 $^{\circ}\text{C}$ .

## 6. PODSUMOWANIE UZYSKANYCH WYNIKÓW

W wyniku strukturalnych badań materiałów ceramicznych, używanych przez autora w części eksperymentalnej, stwierdzono, że powierzchniowy udział granic ziaren i składnika szklistego w ceramice korundowej wynosi 13,67%, a w polikrystalicznym  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,1%. Gęstość dyslokacji w monokryształe  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , stwierdzona po trawieniu termochemicznym, wynosiła  $5,06 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ . Liczba defektów i ich jakość mają decydujący wpływ na szybkość i mechanizm dyfuzji. Należy przypuszczać, że przy innych materiałach ceramicznych, o jakościowo różnych defektach strukturalnych, zjawiska dyfuzji na granicy styku ceramika-metal mogą przebiegać inaczej.

Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że na skutek spiekania warstwy metalicznej na podłożu ceramicznym w wyniku dyfuzji manganu i żelaza do podłoża, powstaje nowa faza o strukturze spinelu manganowo-żelazowo-glinowego.

Badania wykazały, że w przypadku ceramiki korundowej istnieje również dyfuzja śródziarnowa, której rola nie może być pominięta. Dotychczasowe wyniki badań, przedstawione przez Pincusa [1], Cole'a [3], Hirotę [7] i Izeekowa [15], jakkolwiek sugerowały reakcyjny charakter powstającego połączenia, to jednak nie uwzględniały mechanizmów dyfuzyjnych. Dobra znajomość zjawiska dyfuzyjnych występujących w procesie formowania się złącza, rola poszczególnych mechanizmów dyfuzji, rodzaj i trwałość nowo powstałej fazy strukturalnej - oto elementy, które umożliwiają zrozumienie znaczenia poszczególnych czynników technologicznych oraz doprowadzenie do optymalizacji trudnego i skomplikowanego procesu technologicznego.

Na podstawie badań izotopowych stwierdzono, że im bardziej materiał ceramiczny jest zdefektowany, tym współczynniki dyfuzji są większe. Dla badanej ceramiki korundowej wartość współczynnika dyfuzji po granicach ziaren wynosi np.  $3,5 \cdot 10^{-8}$ , wartość współczynnika dyfuzji objętościowej -  $6,8 \cdot 10^{-10}$ , a dla leukosafiru wartość współczynnika dyfuzji objętościowej równa się  $5,5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Na podstawie wyników badań rentgenostrukturalnych i rentgenospektralnych stwierdzono, że w procesie spiekania warstwy  $\text{MoMnFeSi}$  na ceramice korundowej powstaje nowa faza o strukturze spinelu  $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

Szeroki zakres temperatury oraz długie czasy wyżarzania dyfuzyjnego, które stosowano w badaniach, miały na celu wykazanie wpływu tych czynników na zjawiska dyfuzyjne w warstwach granicznych. Okazało się, że podwyższenie temperatury i przedłużenie czasu wyżarzania nie wpływa korzystnie na własności mechaniczne i elektryczne złączy ceramika-metal; mają one jedynie wpływ na zwiększenie głębokości dyfuzji pierwiastków z warstwy metalicznej do podłoża ceramicznego, co może być np. wykorzystane do zmian strukturalnych w materiałach ceramicznych.

Dyfuzja manganu i żelaza po granicach ziaren i przez składnik szklisty w początkowym okresie spiekania warstwy metalicznej ma znaczenie korzystne ze względu na to, że umożliwia powstanie spinelu decydującego o wytrzymałości złącza, stanowiąc drogę szybkiego transferu wymieniających pierwiastków z warstwy metalicznej do podłoża ceramicznego.

Zjawiska migracji oraz proces rekrytalizacji spinelu mogą prawdopodobnie przebiegać także w niższych temperaturach, o czym świadczy wiele danych o spadku wytrzymałości złączy w czasie długotrwałego eksploataowania diod tunelowych i waraktorów.

Badania dyfuzji manganu po powierzchniach ceramiki korundowej i leukoszafiru wykazały, że mangan szybko dyfunduje po powierzchni ceramiki korundowej /współczynnik dyfuzji w temperaturze 1280°C wynosi  $2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ /, a bardzo wolno po powierzchni leukoszafiru. Wyniki te mają poważne znaczenie techniczne i będą wykorzystywane przy projektowaniu złączy i obudów dla urządzeń jądrowych i półprzewodnikowych, dla których warunkiem podstawowym jest rezystancja izolacji w podwyższonych temperaturach /minimum  $1 \cdot 10^{11} \Omega$ /.

Zaobserwowane przez autora ubytki w podłożu ceramicznym i leukoszafirze są dodatkowym dowodem istnienia reakcyjnego charakteru dyfuzji na styku podłoże ceramiczne-warstwa metaliczna, co w przyszłości powinno stać się punktem wyjścia do bardziej wnikliwego badania procesów dyfuzji. Jednak już obecnie można stwierdzić, że ubytek w złączach ceramika-metal jest związany z procentową zawartością krzemu w łączonym materiale ceramicznym: im mniejsza jest zawartość krzemu, tym ubytek jest większy.

Uwidocznione pęknięcia niektórych ziaren, znajdujących się pod powierzchnią spinelowo-amorficzną /rys.45/, świadczą o istnieniu w warstwie pośredniej znacznych naprężeń skurczowych i termicznych. Naprężenia termiczne były już uprzednio wykazane przez autora w pracach [38] i przez Clarka w pracy [6].

Na podstawie badań własnych oraz informacji znajdujących w literaturze, zwłaszcza w pracach Pincusa, Cole'a, Rawsona, Helessona, Meyera i Hiroty, można zaproponować mechanizm powstawania trwałego złącza między podłożem a warstwą metaliczną MoMnFeSi. W czasie procesu spiekania warstwy metalicznej zachodzi dyfuzja manganu i żelaza do podłoża ceramicznego, połączona z ich utlenianiem, i przy odpowiednim stężeniu powstaje nowa faza strukturalna: spinel manganowo-żelazowo-glinowy o wzorze  $\text{Mn}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{Al}_2\text{O}_4$ .

Jednocześnie występuje dyfuzja składników podłoża ceramicznego, a zwłaszcza szkła, w kierunku warstwy metalicznej. Kierunek dyfuzji krzemu jest uzależniony od jego procentowej zawartości w podłożu i w warstwie metalicznej.

W wyniku złożonego procesu dyfuzji, w badanym złączu powstaje warstwa pośrednia, złożona, jak wykazały badania rentgenospektralne, z ok. 25% fazy spinelowej /manganowo-żelazowo-glinowej/ oraz z 75% substancji bezpostaciowej, w której rolę dominującą odgrywa krzemionka. Tak uformowana warstwa pośrednia decyduje o wytrzymałości połączenia ceramika korundowa-metal. Jednocześnie, na skutek tych samych procesów dyfuzji w wysokiej temperaturze i w odpowiedniej atmosferze ochronnej, następuje spiekanie warstwy metalicznej w formie spieku ziaren metalicznych z tlenkami i ewentualnie ze składnikami szklistymi. Formowanie warstwy pośredniej odbywa się w stosunkowo krótkim czasie /ok. 15 min/, a przedłużenie czasu wygrzewania w wysokiej temperaturze wywołuje dalszą dyfuzję. Ma ona ujemne skutki ponieważ powoduje zmianę stałej sieciowej komórki elementarnej spinelu oraz jego ewentualny rozpad, przedostanie się składników szklistych na górną powierzchnię warstwy metalicznej, a przez to utratę zwilżalności przez tę warstwę, a ponadto, intensywną dyfuzję powierzchniową - utratę elektroizolacyjnych własności podłoża ceramicznego.

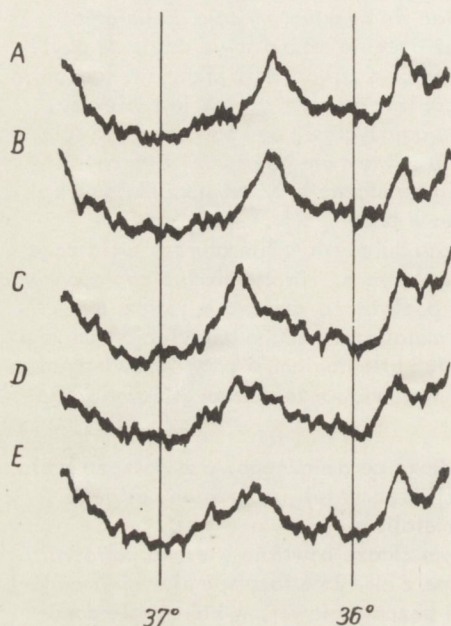
Występujące w procesie formowania złącza ujemne skutki dyfuzji mogą być z powodzeniem wykorzystane do reakcji w stanie stałym, np. przy otrzymywaniu z odmiany  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  odmiany  $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na podstawie wyników uzyskanych z prób wyżarzania w próżni warstw AgCuTi na podłożu ceramicznym należy przypuszczać, że mechanizm połączenia jest w tym przypadku odmienny od mechanizmu występującego w atmosferze wilgotnego wodoru przy spiekanii warstw MoMnFeSi. W przypadku  $\text{AgCu} + \text{TiH}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  warstwy pośrednie

tworzą się prawdopodobnie przez częściową redukcję  $Al_2O_3$  i powstawanie warstwy pośredniej, a mianowicie stopu Al-Ti.

Wyniki badań własnych autora oraz niektóre dane zawarte w literaturze stwarzają podstawę do optymalizacji technologii złączy ceramika korundowa-metal.

Wyniki uzyskane z badań nad wyżarzaniem warstw MoMnFeSi świadczą o tym, że w miarę przedłużania czasu i podwyższania temperatury wyżarzania obniża się maksimum stężenia spinelu manganowo-żelazowo-glinowego, znajdującego się w warstwie



Rys.46. Dyfraktogramy rentgenovskie warstwy spinelowej na próbkach z ceramiki korundowej wyżarzonych:  
A/ przez 30 min w temperaturze 1250°C  
B/ przez 30 min w temperaturze 1300°C  
C/ przez 60 min w temperaturze 1300°C  
D/ przez 120 min w temperaturze 1300°C  
E/ przez 30 min w temperaturze 1350°C

pośredniej /rys.46/. Podobne wyniki uzyskano również przy wyżarzaniu warstw  $AgCuTi$ , gdzie wydłużenie czasu wyżarzania znacznie obniża maksimum stężenia tytanu w warstwie pośredniej. Należy przypuszczać, że ze względu na podobieństwo technologiczne, będą się zachowywały podobnie także warstwy pośrednie, uzyskiwane w złączach wykonywanych techniką równoczesnego spiekania warstw metalicznych z foliami  $Al_2O_3$  oraz techniką grzewania dyfuzyjnego. Przedłużenie czasu wyżarzania jest więc we wszystkich rodzajach połączeń nie tylko niewskazane, ale wręcz szkodliwe, gdyż procesy dwukierunkowej dyfuzji składników z warstwy metalicznej do podłoża ceramicznego i składników szklanych podłoża ceramicznego do warstwy metalicznej przebiegają dalej, już po uformowaniu się warstwy pośredniej. Przedłużanie czasu wyżarzania może wpływać na obniżenie wytrzymałości złącza oraz powodować wypływanie składników szklanych na górną powierzchnię warstwy metalicznej, co uniemożliwia nakładanie na tę powierzchnię warstwy niklu lub żelaza.

Wydłużenie czasu i podwyższanie temperatury spajania odbija się również ujemnie na jakości złączy uzyskiwanych przez spajanie szkliwami, mimo że występuje tu odmienny mechanizm łączenia. Przy spajaniu szkliwami zachodzą procesy powierzchniowej migracji szkliwa, co powoduje obniżenie wytrzymałości mechanicznej złącza oraz obniżenie rezystancji elektrycznej podłoża ceramicznego.

Zjawiska dyfuzji powierzchniowej, zaobserwowane w badaniach warstw MoMnFeSi, występują we wszystkich rodzajach złączy otrzymywanych techniką metalizacji proszkowej, techniką lutów aktywnych, techniką zgrzewania dyfuzyjnego, przy równoczesnym spiekaniu warstw metalicznych z foliami  $Al_2O_3$  oraz przy spajaniu szkliwami. Zjawiska dyfuzji powierzchniowej mają prawie zawsze ujemny wpływ na jakość złączy, gdyż powodują obniżenie własności dielektrycznych podłoża ceramicznego.

Stosowane w niniejszej pracy metody badań za pomocą mikroskopii optycznej, sondy elektronowej, rentgenografii i radioizotopowe - wykazują dużą zgodność wyników i wzajemnie się uzupełniają, chociaż z każdej z tych metod otrzymuje się odmienne /jakkolwiek zbieżne/ informacje. Z zestawienia wyników, przedstawionych na rys.47, widać na tle mikrostruktury otrzymanej z badań mikroskopowych uzyskane metodą sondy elektronowej rozkłady liniowe Mn, Mo, Fe, Si w obszarze warstwy pośredniej. Mangan wykazuje ponadto nierównomierny rozkład w podłożu ceramicznym, co świadczy o jego dyfuzji po granicach ziaren i po obszarach szklistych. Wyniki osiągnięte tymi dwiema metodami nie są jednak wystarczające ani do dokładnego określenia współczynników dyfuzji pogranicznej, ani do zbadania rodzaju struktury warstwy pośredniej.

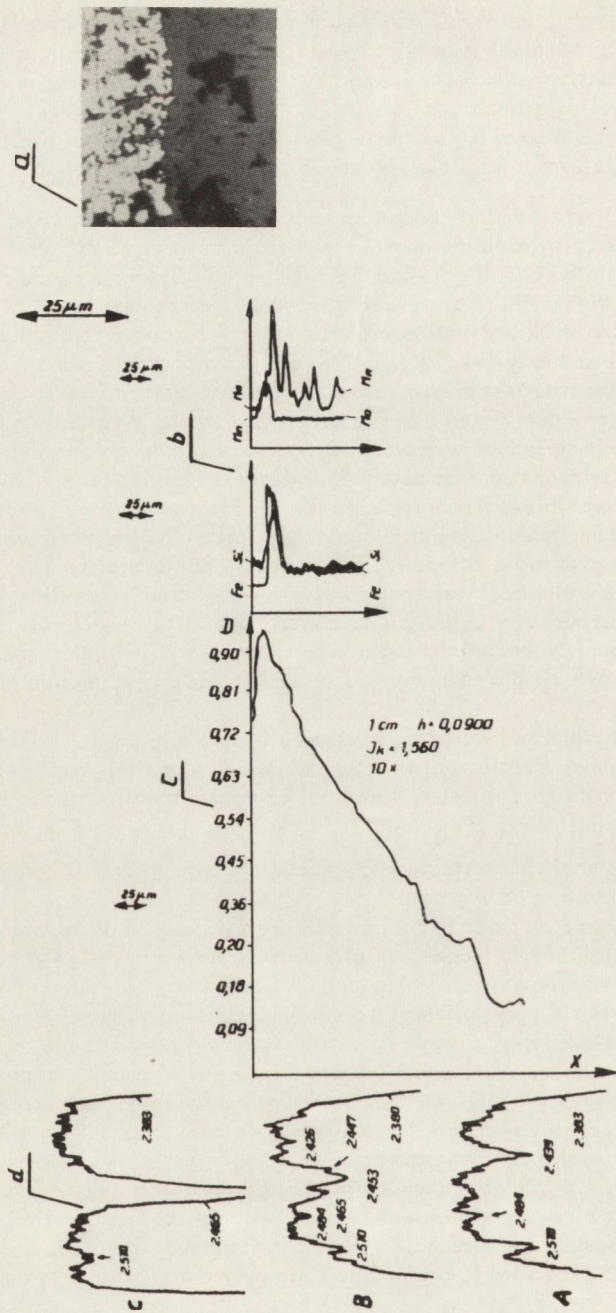
Potwierdzenie występowania maksimum stężenia Mn w obszarze warstwy pośredniej otrzymano z krzywej fotometrowania autoradiogramu, pokazanego przykładowo na rys.47. Informacje uzyskane z badań radioizotopowych są znacznie dokładniejsze od wyników otrzymanych metodą sondy elektronowej, ponieważ nie ma tu błędów rozkładu liniowego, powodowanych przez przypadkowy układ granic ziaren, defektów i wymiarów ziaren. Dzięki temu wyniki osiągnięte badaniami radioizotopowymi umożliwiają dokładne obliczenie współczynników dyfuzji dla różnych mechanizmów dyfuzji, m.in. dla dyfuzji pogranicznej.

Badania rentgenostrukturalne potwierdzają wystąpienie wyraźnie odmiennej od podłoża ceramicznego i warstwy metalicznej struktury warstwy pośredniej /rys.47/. Wykorzystując możliwości metody rentgenostrukturalnej i rentgenospektralnej zbadano strukturę warstwy pośredniej  $/Mn_{0,9}Fe_{0,1}Al_2O_3/$  i określono jej skład chemiczny  $/25\%$  spinelu i  $75\%$  substancji bezpostaciowej/, czego nie było można osiągnąć za pomocą innych metod stosowanych w pracy.

Każda z omawianych tu metod może być z powodzeniem stosowana do badania złączy ceramika korundowa-metal, z tym jednak, że otrzymane informacje będą wycinkowe, a zatem niewystarczające do naprawdę dokładnego zbadania warstw pośrednich i wyciągnięcia wniosków na temat optymalizacji warunków technologicznych. Wyniki uzyskiwane metodami mikroskopu optycznego i sondy elektronowej dają jedynie odpowiedź jakościową co do mikrostruktury i liniowego lub powierzchniowego rozkładu pierwiastków. Dla zbadania mechanizmów dyfuzji oraz struktury i składu chemicznego warstwy pośredniej staje się konieczne wykonanie bardziej pracochłonnych badań radioizotopowych, rentgenostrukturalnych i rentgenospektralnych.

Metody radioizotopowe nie były dotychczas stosowane do badania złączy ceramika korundowa-metal; po raz pierwszy zastosował je autor w niniejszej pracy. Także i preparatyka badań rentgenowskich oraz technika termochemicznego trawienia szlifów do badań mikroskopowych leukoszafiru są oryginalne i nie były dotąd opisane w dostępnej literaturze.

Zastosowane w niniejszej pracy metody dobrano tak, aby się wzajemnie uzupełniały, dając w konsekwencji całość potrzebnych informacji o otrzymanych złączach ceramika korundowa-metal. Taki układ zastosowanych metod jest układem oryginalnym i nie był przedmiotem doniesień w ogólnie dostępnej literaturze.



Rys.47. Zestawienie wyników badań warstwy pośredniej: a/ zdjęcie mikrostruktury złącza ceramika korundowa-metal /badania za pomocą mikroskopu/, b/ rozkłady liniowe Mo, Mn, Fe, Si /badania za pomocą sondy elektronowej/, c/ krzywe fotometriowania autoradiogramu złącza ceramika korundowa-metal, d/ dyfraktoogramy rentgenowskie: A - podłożę ceramiczne, B - warstwa pośrednia, C - warstwa metaliczna



## 7. WYKORZYSTANIE WYNIKÓW PRACY W NAUCE I TECHNICIE

Wszystkie, nawet cząstkowe, wyniki badań zjawisk dyfuzji, zachodzących przy połączeniach ceramika-metal, są obecnie wykorzystywane do opracowywania nowych technik i nowych konstrukcji złączy i obudów ceramiczno-metalowych.

Prace badawcze nad zagadnieniem połączenia materiałów ceramicznych z metalami i wdrażanie rezultatów tych badań do produkcji przemysłowej rozpoczęło się dopiero w latach sześćdziesiątych. W Polsce prace rozwojowe i wdrożeniowe prowadzone są od czternastu lat i tylko dzięki należytemu wykorzystywaniu badań naukowych zdołano już opanować i uruchomić produkcję seryjną kilkunastu bardzo skomplikowanych przepustów i obudów [35], [47], między innymi obudowy do diod mocy i tyrystorów, do układów scalonych i elementów mikrofalowych oraz do elementów optoelektronicznych.

Rozszerzenie zastosowania połączeń ceramiczno-metalowych staje się obecnie nieodłącznym w wielu nowych dziedzinach nauki i techniki, a przede wszystkim:

- w fizyce wysokiej próżni: przepusty prądowe, okienka i manipulatory oparte na leukoszafirze i stopach miedzi;

- w energetyce jądrowej: nowoczesne rozwiązania kolektorów, przepusty ciśnieniowe i prądowe, połączenia giętkie, charakteryzujące się bardzo dużymi wymiarami obudowy akceleratorów /średnice zewnętrzne - ok. 800 mm/, elementy wykonane z ceramiki i miedzi;

- w przemyśle lampowym: elementy lamp mikrofalowych i linie opóźniające, wykonane z ceramiki korundowej i molibdenu;

- w badaniach ogniw paliwowych: przegrody paliwowe oraz ogniwa paliwowe na paliwo stałe, wykonane z  $\beta$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  i stali austenitycznej typu 18/8;

- w laserach: połączenia rur z ceramiki korundowej z miedzią;

- w przemyśle półprzewodnikowym: obudowy do diod mocy i tyrystorów, specjalne obudowy do układów scalonych i hybrydowych, wielowarstwowe podłoża ceramiczno-metalowe do wskaźników czasu;

- w produkcji maszyn chemicznych i specjalnych: elementy narażone na ścieranie i na działanie środowisk agresywnych, dmuchawy i młyny strumieniowe, formy do prasowania itp.;

- w badaniach wysokich temperatur: mikrotermopary i elementy termoizolacyjne wykonane techniką równoczesnego spiekania warstw metalicznych i folii  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

- w optoelektronice: wielowarstwowe podłoża ceramiczno-metalowe, obudowy do półprzewodnikowych wskaźników cyfrowych, obudowy do wskaźników neonowych oraz obudowy i elementy do ciekłych kryształów;

- w przemyśle aparatury medycznej: elementy stymulatorów serca.

Wyniki badań zjawisk dyfuzyjnych, zachodzących w procesie łączenia ceramiki z metalem są już wykorzystywane do optymalizacji technologii i będą nadal wykorzystywane do doskonalenia konstrukcji złączy i obudów już opracowanych, a m.in. do:

- zwiększenia wytrzymałości mechanicznej obudów i zwiększenia odporności na szoki temperaturowe [18], [47];

- zwiększenia niezawodności obudów i poprawienia rezystancji elektrycznej [24], [27] przez ograniczenie ujemnych skutków dyfuzji powierzchniowej;

- zwiększenia rezystancji izolacji w wysokich temperaturach [48] przez wprowadzenie podłoży ceramicznych, odznaczających się małymi współczynnikami dyfuzji powierzchniowej;

- zastosowania materiałów złączowych, różniących się znacznie współczynnikami

rozszerzalności cieplnej [47] oraz do podwyższenia wytrzymałości warstwy pośrednie. Wyniki badań są ponadto niezbędne przy opracowywaniu zupełnie nowych konstrukcji, które spełniałyby wymagania stawiane im przez mikroelektronikę, energetykę jądrową, technikę ciepłą i optoelektronikę, a także przy badaniach nad ultrawysoką próżnią, wiązką elektronową i jonową oraz nad laserami. Obecnie poszukuje się miniaturowych rozwiązań połączeń ceramiczno-metalowych, które sprostałyby ekstremalnie trudnym wymaganiom wytrzymałościowym, klimatycznym i cieplnym [27], [48]. Przemysł układów scalonych i hybrydowych potrzebuje specjalnych obudów ceramiczno-metalowych, odznaczających się zwartą budową i dużą odpornością na działania mechaniczne i szoki cieplne. Wytwarzanie takich obudów będzie można zrealizować przez równoczesne spiekanie warstw metalicznych z warstwami  $Al_2O_3$ . Zastosowanie tej techniki wymaga jednak gruntownej znajomości procesów zachodzących w warstwach pośrednich złączy ceramika-metal.

W związku ze zwiększającą się ilością produkowanych urządzeń oraz z prowadzonymi badaniami i pomiarami, energetyka jądrowa stawia wciąż nowe zadania podwyższania w wysokich temperaturach rezystancji izolacji kilkunastoprzewodowych kabli ceramiczno-metalowych i do stosowania nowych materiałów na połączenia. Planuje się również wykorzystanie niektórych technik łączenia ceramiki z metalem do opracowania oryginalnych konstrukcji kolektorów.

Optoelektronika, której rozwój w dużym stopniu zależy od podzespołów ceramiczno-metalowych, stawia zadania rozwiązań podłoży ceramicznych z takimi metalami, jak nikiel i miedź, a także opracowania wielowarstwowych podłoży ceramiczno-metalowych oraz obudów z kilkunastoma polami montażowymi.

Zbadanie zjawisk dyfuzyjnych, zachodzących w warstwach przypowierzchniowych podłoża ceramicznego, umożliwi opanowanie nowej techniki wytwarzania miniaturyzowanych i gazoszczelnych połączeń wielowyprowadzeniowych i wielowarstwowych, a to z kolei pozwoli na wykonywanie gazoszczelnych czujników termoelektrycznych, służących do precyzyjnych pomiarów wysokich temperatur w dowolnych atmosferach przemysłowych.

Omówione tu zagadnienia są obecnie opracowywane, one właśnie wywołały potrzebę badania zjawisk dyfuzyjnych, które występują w ceramice korundowej. Każdy, nawet cząstkowy, wynik jest natychmiast wykorzystywany w technologii.

Znajomość współczynników dyfuzji i jej mechanizmów w ceramice korundowej przyczyni się do opracowania i rozpowszechniania nowych technik łączenia, np. metody zgrzewania dyfuzyjnego, metody tarciowej, połączeń formowanych zmiennymi naprężeniami mechanicznymi oraz rozszerzenia technik połączeń za pomocą tzw. lutów aktywnych.

Wymienione tu przykładowo techniki są oparte na wykorzystywaniu zjawisk dyfuzji składników warstwy metalicznej do podłoża i, odwrotnie, niektórych składników podłoża ceramicznego do warstwy metalicznej. Połączenia ceramika-metal są więc tą dziedziną, której dalszy rozwój będzie możliwy dzięki dobrej znajomości mechanizmów łączenia, a wszystkie badania wyjaśniające te mechanizmy będą natychmiast wykorzystywane w praktyce.

Istnieją również inne dziedziny techniki, które będą korzystały z wyników badań dyfuzji w tlenku glinu, a obliczone wartości współczynników dyfuzji dla różnych pierwiastków i przy różnych temperaturach będą służyć przy opracowywaniu nowych materiałów kompozycyjnych. Na ogół materiały kompozycyjne muszą spełniać bardzo różne wymagania, jak np. muszą mieć dużą odporność na ścieranie, a jednocześnie łatwość

poślizgu oraz dużą odporność chemiczną, albo bardzo wysoką twardość, a zarazem skłonność do odkształceń plastycznych, albo wysokie przewodnictwo cieplne i dużą rezystancję. Przykładem może być tu tlenek glinu w postaci zarówno polikrystalicznej, jak i monokrystalicznej, który poddany obróbce cieplno-dyfuzyjnej nabiera bardzo interesujących własności.

Zmiany strukturalne w ceramice korundowej, zachodzące w czasie dyfuzji pierwiastków z warstwy metalicznej na niej spiekanej, będą prawdopodobnie wykorzystywane do innych zabiegów cieplno-dyfuzyjnych, jak np. chromowanie [26], wanadowanie, cyrkonowanie czy tytanowanie narzędzi odpornych na ścieranie i utlenianie w wysokich temperaturach. Dzięki zastosowaniu takich zabiegów cieplno-dyfuzyjnych będzie możliwe opracowanie cermetów oraz takich materiałów na narzędzia. Własności tych materiałów powinny być podobne do własności trudno obrabialnych węglików spiekanych.

Znajomość mechanizmów dyfuzji oraz skutków wywołanych w strukturze  $Al_2O_3$  przez dyfuzję różnych pierwiastków pozwoli na kierowanie zmianami strukturalnymi materiałów ceramicznych, co stanowi nowe, wdzięczne pole do popisu dla badaczy i konstruktorów ogniów paliwowych.

Należy zauważyć, że badania zjawisk dyfuzyjnych w ceramice korundowej następują w praktyce sporo trudności; wynika to stąd, że ceramika ma strukturę zależną od warunków formowania i spiekania, jest materiałem twardym i wymaga stosowania drogich metod badania profili dyfuzji. Tym chyba należy tłumaczyć fakt, że w Polsce zagadnienie to nie było do tej pory należycie opracowane.

Opisane w niniejszej pracy wyniki badań, po sporządzeniu szczegółowej technologii, zostały wdrożone do masowej produkcji obudów do diod mocy i tyrystorów oraz obudów ceramiczno-metalowych do układów scalonych. Na ważniejsze fragmenty wdrożonych technologii uzyskano pięć patentów.

### 3. WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie przeprowadzonych badań można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Na podstawie badań mikroskopowych stwierdzono, że używana w badaniach ceramika korundowa składa się z ziaren o średniej wielkości  $30 \mu m$ ; procentowy udział granic ziaren i składników szklistych wynosi  $13,67\%$ , a ilość porów -  $0,14\%$ . Natomiast używany w badaniach polikrystaliczny  $Al_2O_3$  /lucaloks/ ma ziarna o średniej wielkości  $45 \mu m$ , a procentowy udział granic ziaren wynosi  $2,78\%$ . W monokryształach  $Al_2O_3$  /leukoszarfirze/ po trawieniu termochemicznym stwierdzono, że w płaszczyźnie  $\langle 0001 \rangle$  gęstość dyslokacji wynosi od  $4,8 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$  do  $5,06 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$ .

2. Badania rentgenostrukturalne i rentgenospektralne wykazały, że warstwa pośrednia powstająca w czasie spiekania warstwy metalicznej, składa się z ok. 25% nowo powstałej fazy krystalicznej spinelu manganowo-żelazowo-glinowego o wzorze  $Mn_{0,9}Fe_{0,1}Al_2O_4$  oraz z ok. 75% substancji bezpostaciowej. Grubość warstwy pośredniej jest różna i waha się od 8 do  $15 \mu m$ .

3. Z wyników badań metodami izotopowymi dyfuzji manganu do podłoża ceramicznego obliczono następujące wielkości współczynników dyfuzji:

- dla leukoszarfiru wyżarzanego przez 50 h w temperaturze  $1280^\circ C$

$$D = 2,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- dla ceramiki korundowej wyżarzanej przez 50 h w temperaturze 1180°C

$$D_I = 4,86 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ /dyfuzja międzyciarna/}$$

$$D_{II} = 3,10 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ /dyfuzja objętościowa/}$$

- dla ceramiki korundowej wyżarzanej przez 50 h w temperaturze 1280°C

$$D_I = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{II} = 6,8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_p = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ /dyfuzja powierzchniowa/}$$

Na podstawie badań autoradiograficznych stwierdzono maksimum w miejscu formowania się warstwy przejściowej, co świadczy o istnieniu w tym obszarze dyfuzji reakcyjnej.

4. Badania mikroskopowe i badania gładkościomierzem wykazały, że w łączonym materiale ceramicznym na skutek spiekania warstwy MoMnFeSi powstają trwałe ubytki materiału; wielkość ubytków jest większa dla monokryształu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a mniejsza dla ceramiki korundowej. Po usunięciu spieczonej warstwy metalicznej i spinelowo-amorficznej stwierdzono w podłożu ceramicznym mikropeknięcia i ślady po odkształceniach plastycznych. Zmiany te występują na skutek znacznych naprężeń skurczowych i termicznych.

5. Na podstawie badań własnych i informacji zawartych w literaturze można przedstawić mechanizm powstającego połączenia ceramika korundowa-metal /MoMnFeSi/ w sposób następujący

W czasie spiekania warstwy metalicznej jony manganu i żelaza dyfundują do podłoża ceramicznego i przy odpowiednim stężeniu manganu, żelaza i tlenku glinowego powstaje nowa faza strukturalna spinelu manganowo-żelazowo-glinowego. W tym samym czasie zachodzi migracja składników podłoża ceramicznego, a zwłaszcza składników szklistych, w kierunku do warstwy metalicznej. W wyniku tego dwukierunkowego procesu dyfuzji i migracji powstaje warstwa pośrednia, decydująca o wytrzymałości złącza, oraz następuje spiekanie ziaren w warstwie MoMnFeSi.

6. Na podstawie wyników badań i prób technologicznych stwierdzono, że formowanie warstwy pośredniej odbywa się w początkowym okresie łączenia ceramika-metal /około 15 min/, przy temperaturze od 1280 do 1350°C. Warunki te należy uznać za optymalne dla otrzymania złącza zdolnego przenosić duże obciążenia mechaniczne.

7. Dokonany przegląd różnych technik łączenia materiałów ceramicznych z metalami oraz wyniki badań zjawisk dyfuzyjnych w warstwach granicznych w funkcji różnych warunków technologicznych, umożliwiają wyciągnięcie wniosku, iż zjawiska w warstwach granicznych, uzyskanych za pomocą różnych technik, przebiegają podobnie, a w związku z tym przez korzystne kojarzenie tych technik /np. techniki metalizacji proszkowej z techniką lutów aktywnych - dodatek Ti, zgrzewania dyfuzyjnego z techniką lutów aktywnych - dodatek Zr lub Ti, czy techniki równoczesnego spiekania folii ceramicznych i warstw metalicznych ze zgrzewaniem dyfuzyjnym - wywieranie nacisku/ można osiągnąć znacznie bardziej wytrzymałe i trwalsze połączenie, niż przy stosowaniu każdej z tych technik oddzielnie.

## LITERATURA

1. Pincus A.G.: Metalographic examination of ceramic-metal seals. *J. Am. Ceram. Soc.* 36 /5/, 1953
2. Denton E.P., Rawson H.: The metallizing of high -  $Al_2O_3$  ceramics. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 59/2/, 1960
3. Cole S.S., Sommer G.: Glass migration mechanism of ceramic to metal seal adherence. *J. Am. Ceram. Soc.* 44/6/, 1961
4. Floyd J.R.: Effect of composition and crystal size of alumine ceramics on metal to ceramic bond strength. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 42, 2, 1970
5. Meyer A.: Bonding mechanism of molybdenum manganese metallizing layers on corundum ceramics. *Ber. Deut. Keram. Ges.* 42, 11, 1965
6. Clark D.E., Hench L.L., Bates S.R.: Molybdenum metallizing on beryllie. *Cer. Bull.* 53, 6, 1974
7. Hirota M.: X-Ray studies on the reaction product formed in the metallized layer-ceramic interface of metal to ceramic seal. *Trans. JIM* 9, 1968
8. Helesson C.: Investigations of the banding mechanism between metals ceramics. *Trous. Chelmers Univ. Techn., Gothenburg* 1966 /Sveden/
9. Włosiński W.: Wpływ wygrzewania w próżni i rodzaju podłoża ceramicznego na zachowanie się warstw metalicznych. *Szkło i Ceramika* 7, 1975
10. Winkler E.R., Sawyer J.F., Cutler J.B.: *J. Am. Cer. Soc.* 49, 12, 1971
11. Najdic I., Žuravlev E., Čuprina W.G.: Poróškovaja metalurgija nr 11, 1973
12. Gibbs T.: Korund i jego zastosowanie w technice. Katowice, Wyd. Śląsk 1971
13. Jarošev V.K.: Metalokeramiceskije vakumnoplytnyje konstrukcije. Moskva, Energija 1970
14. Kostjakov N.C., Haritanovo F.J., Antonova N.P.: Radiocionnaja i korozionnaja stojkost elektrokera-miki. Moskva, Atomizdat 1973
15. Izeekov W.J., Gorbunova K.M.: Issledovanije diffuzijzeleza w korunde i rutyle s pomocju indikatora  $^{59}Fe$ . *Fizika metallov i metallovvedenija t.VII*, 1959
16. Piwowar S.: Zgrzewanie dyfuzyjne. Warszawa, WNT 1974
17. Kazakov N.F.: Diffuzionnoje spajanije w vakume metallov, splavov i niemetaliceskich materialov. Moskva 1970
18. Włosiński W., Olesińska W., Maliszewski B.: Zastosowanie warstw MoMnFeSi do obudów układów scalonych. *Materiały Elektroniczne* 4, 1973
19. Nolte H.J., Spurek R.F.: *Television Eng.* 1, 14, 11, 1950
20. Włosiński W., Olesińska W., Piela E.: Opracowanie technologiczno-konstrukcyjne obudów do diod mocy. Sprawozdanie z prac ONPMP 1975
21. Włosiński W.: Wyniki badania warstw MoMnFeSi spiekanych na ceramice alundowej. *Materiały Elektroniczne* 1, 1975
22. Muszkat W.: Metalizacja wysokotemperaturowa ceramiki alundowej. Sprawozdanie z prac ONPMP 15, 1974
23. Włosiński W., Olesińska W., Kujawa E.: Wykorzystanie techniki sitodruku w obudowach do mikroelektroniki. *Mikroelektroniczna technika warstwowa*. Rzeszów, Wyd. WSI 1973, s. 187-191
24. Taczanowski A.: Badanie parametrów złączy metal-ceramika. Sprawozdanie z prac ONPMP 15, 1972
25. Grodziński J., Drożdż T.: Badania strukturalne połączeń ceramika-metal. Sprawozdanie z prac ONPMP 1975
26. Włosiński W., Kulesza T.: Dyfuzyjne zgrzewanie ceramiki z metalami. *Przegląd Spawalnictwa* 12, 1975
27. Włosiński W., Adamiec M., Jakowlew B., Maliszewski B., Muszkat W., Olesińska W.: Monolityczne obudowy do układów scalonych dużej skali integracji. Sprawozdanie z prac ONPMP 1975
28. Drzewiecki P., Jakowlew B., Osuch Z., Piela E., Włosiński W.: Zgłoszenie patentowe nr UP-0-172, 175 z 15.04.1974
29. Włosiński W., Olesińska W., Maliszewski B.: Patent PRL nr 20/14/44/74
30. Bandle R.J.: *Ceramic Age* 58 /1/, 15, 1951
31. Taczanowski A., Włosiński W., Kulesza T.: Złącza ceramika-metal. Referat wygłoszony na Konferencji Specjalistów RWPG. Warszawa, listopad 1971 /protokół nr 3/72/
32. Kulesza T.: Otrzymywanie próżnioszczelnych połączeń metal-metal i metal ceramika techniką zgrzewania dyfuzyjnego. *Materiały Elektroniczne* 3, 1973

33. Iżycki B.: Rozprawa doktorska przygotowana na Politechnice Warszawskiej pod kierunkiem prof. St. Wojciechowskiego, 1974
34. Gołajewski Z.: Lutowia szklane stosowane w elektronice. *Materiały Elektroniczne* 7, 1974
35. Włosiński W.: Metalokeramiczne korpusy za polprzewodnikowe elementy. *Elektroprzemysłowość i przybortrojenie* 5/1976 /Bułgaria/
36. Taczanowski A.: Problemy przemysłowej kontroli szczelności obudów elementów półprzewodnikowych za pomocą wykrywacza helowego. *Materiały Elektroniczne* 3, 1973
37. Taczanowski A.: Wytrzymałość obudów elementów elektronicznych na narażenia klimatyczne. *Materiały Elektroniczne* 7, 1974
38. Włosiński W.: Pomiary i obliczenia rozkładów temperatur i naprężeń w złączach ceramika-metal. *Materiały Elektroniczne* 1, 1972
39. Arthur M.E., Fussel L.E.: Effect of sintering conditions an  $Al_2O_3$ -MoMn bond strenghts. *Cer. Bull.* 50, 12, 1971
40. Waliś L., Lutze-Birk A., Bilski W. i in.: Izotopowe badania dyfuzji manganu w złączach ceramika alundowa-metal i szafir-metal. Pomiary wykonane na zlecenie ONPMP, Warszawa 1975
41. Radziszewska E.: Sprawozdanie z prac ONPMP 13, 1973
42. Presnov V.: *Keramika i jej spoi s metalom w technike*. Moskwa, Atomizdat 1969
43. Zalewski E.: Sprawozdanie z prac ONPMP 1972
44. Buda N.J.: Rozprawa doktorska. Warszawa, WAT 1970
45. Buda M.J.: Określenie parametrów dla poszczególnych jednocześnie działających mechanizmów dyfuzji w ciałach stałych. *Biuletyn WAT* nr 6/262, 1974
46. Włosiński W., Stępniewski M. i in.: Ekspertyza nr 2C8/16/75, wykonana w SEP - Izba Rzeczoznawców w 1975
47. Włosiński W.: Połączenie ceramika-metal w elektronice. *Przegląd Spawalnictwa* 10, 1974
48. Olesińska W.: Połączenie metal-szafir i metal-lukaloks. Sprawozdanie z prac ONPMP 1, 1974

## BIBLIOGRAFIA

1. Alper A.M.: High temperature oxides. New York - London, Academic Press 1971
2. American Lava Co. Katalog 1970
3. ASTM 08-94, 1970
4. ASTM 10-310, 1970
5. Cahn R.W.: Fizičeskie mietal'ovvedenije. Moskwa, Wyd. Mir 1968
6. Ceramics elements. Katalog Tesla. Praha-Hradec Kralove 1973
7. Choi J., Shewmon P.: Trans. AJME 230, 123, 1964
8. Ciszewski B.: Fizyka kryształów. Cz.5. Defekty struktury krystalicznej. Warszawa, Wyd. WAT 1973
9. Ciszewski B., Grudziński J.: Geometryczne rozważania nad możliwością prostych dyslokacji krawędziowych w monokryształach syntetycznego korundu. Biuletyn WAT nr 9, 1968, s. 125
10. Davis R.F., Pask J.A.: Diffusion and reaction studies in system  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ . J.Am.Cer.Soc. 55, 10, 1972
11. Doukhan N., Escaing B.: Dissociation of dislocations in spinels  $Al_2O_3/MgO$ . J. Phys. 35, 10, 1974
12. Girifalco L.A.: Wędrówka atomów w kryształach. Warszawa, PWN 1969
13. Hannay H.B.: Chemia ciała stałego. Warszawa, PWN 1972
14. Harper Ch.A.: Handbook of materials and processes for electronics. London, McGraw Hill Book Co. 1970
15. Hener A.H., Roberts J.P.: Thermal etching of single-crystal corundum. Trans.Brit.Cer.Soc. 65, nr 5, 1968
16. Iwański L., Żółtowski P.: Złącza ceramiczno-metalowe w nowoczesnych lampach elektronowych. Prace PIE 3, 1962
17. Jastrzębski Z.M.: Dyfuzje w metalach. Katowice, Wyd. Śląsk 1975
18. Jašlan S.: Obróbka ciepło-dyfuzyjna. Warszawa, WNT 1969
19. Kaczyński J., Prowans S.: Podstawy teoretyczne metaloznawstwa. Katowice 1961
20. Kalinowski L.: Fizyka metali. Warszawa PWN, 1970
21. Karliński W.: Spajanie dyfuzyjne metali. Przegląd Spawalnictwa 5, 1970
22. Kingery W.D.: Introduction to ceramics. New York, John Wiley and Son 1962
23. Kitazawa K., Cable R.L.: Chemical diffusion in polycrystalline  $Al_2O_3$  as determined from electrical conductivity measurements. J.Am.Cer.Soc. 57, 6, 1974
24. Klassen-Nekudovoj M.W., Bagdasarova H.C.: Rubin i saphir. Moskwa, Wyd. Nauka 1974
25. Knol A.: Handbook of materials and techniques for vacuum devies. Reinhold Publ. Co. 1967
26. Kotasińska M., Kowza K., Noižberg Z., Wojtun W., Zalewski E.: Monokrystaliczne tlenkowe podłoża izolacyjne do celów heteroepitaksji półprzewodnikowej. Biuletyn Informacyjny CEMI 6, 1973
27. Krasovskaja A.K., Šutova F.C.: Referativnyj Žurnał Chimiji 1972
28. Levin E.M., Robbins C.R., McMuridie H.F.: Phase Diagrams for ceramics. Amer.Cer.Soc. Columbus, Ohio 1964
29. Lutze-Birk A.: Dyfuzja w metalach i stopach. Warszawa 1972
30. Majewska A., Pytlak A.: Elektronika 11, 1970
31. Manning J.R.: Kinetika diffuzji atomow w kristalach. Moskwa. Wyd. Mir 1971
32. Maślankiewicz K., Szymański A.: Mineralogia stosowana. Warszawa, Wyd. Geolog. 1976
33. Mrowec S.: Defekty struktury i dyfuzja atomów w kryształach jonowych. Warszawa, PWN 1974
34. Obrien T.E., Chaklader A.C.D.: J.Am.Cer.Soc. 57, 8, 1974
35. Oding J.A.: Teoria dyslokacji w metalach i jej zastosowanie. Warszawa, PWT 1961
36. Oishi Y., Kingery W.D.: Self-diffusion of oxygen in single crystal-and polycrystalline aluminium oxide. J.Chem.Phys. 33, 2, 1960, pp. 480-486
37. Ondracek G., Wedemeyer H.: Freie Bildungsenthalpen und Metall-Keramik Wechselwirkungen. Sprechsal 3-4, 1975
38. Palandino A.E., Kingery W.D.: Aluminium jon diffusion in aluminium oxide. J.Chem.Phys. 37, 5, 1962, pp. 957-962
39. Pampuch R.: Podstawy inżynierii materiałów ceramicznych. Warszawa, PWN 1971
40. Paško S., Žmija J.: Radiologiczne metody badania metali. Warszawa, Wyd. WAT 1976
41. Pilecki S.: Wstęp do dyfuzyjnej teorii zmęczenia metali. Prace IPPT PAN nr 8, 1970
42. Ranachowski J., Święcki Z., Łas T.: Ceramika w technice wysokich napięć. Warszawa, PWN 1970
43. Shewmon P.G.: Diffusion in solids. New York, McGraw-Hill 1963

44. Stolarz S.: Wysokotopliwe związki i fazy. Katowice, Wyd. Śląsk 1974
45. Stoch K.: Korozja materiałów ogniotrwałych przez stopione szkło krzemianowe w świetle zagadnień rozpuszczania fazy stałej. Kraków, Wyd. AGH 1965
46. Stoch L.: Materiały ilaste. Warszawa, Wyd. Geolog. 1974
47. Toropov N.A, Bozakovski V.P., Ładin V.V., Kurseva N.N.: Dijadramy sostojanija silikonnych sistem. Moskwa, Wyd. Nauka 1965
48. West R.R., Cray T.J.: Vzaimodejstwije w kremnezjomnoglinozjomnych smesiach. Chimia i Technołogija Silikatov 5, 1959
49. Żmija J.: Radioizotopowe badania dyfuzji w metalach. Warszawa, Wyd. Ośrodek Informacji o Energii Jądrowej 1967



## WSTĘP

### Część I

1. Stan zagadnienia .....	5
2. Przegląd technik łączenia materiałów ceramicznych z metalami .....	11
3. Podstawowe wymagania stawiane połączeniom ceramika-metal .....	15
4. Cel pracy i sposób realizacji .....	19

### Część II

5. Badania technologiczne i strukturalne złączy ceramika-metal .....	21
5.1. Mikroskopowe badania stosowanych materiałów ceramicznych .....	25
5.2. Badania próbek z warstwami AgCuTi wygrzewanych w próżni .....	29
5.3. Badania próbek z warstwami MoMnFeSi wygrzewanych w wodorze .....	35

### Część III

6. Podsumowanie uzyskanych wyników .....	58
7. Wykorzystanie wyników pracy w nauce i technice .....	63
8. Wnioski końcowe .....	65
Literatura .....	67
Bibliografia .....	69

1. Wstęp

2. Podstawowe pojęcia i definicje

3. Podstawowe prawa i zasady

4. Podstawowe metody

5. Podstawowe dane i wyniki

6. Podstawowe wnioski

7. Wykaz literatury

8. Wzrostki

9. Bibliografia





ERRATA  
do nr 11 "Prac ONPMP"

Str.	wiersz od góry	wiersz od dołu	Jest	Powinno być
6	1		85°C	850°C
6		18	165°C	1650°C
13	Rys.5		(w podpisie brak wielokrotności powiększenia)	(500x)
26		8	0,003% SiO <sub>2</sub> , 0,003% N <sub>2</sub> O	0,002% SiO <sub>2</sub> 0,001% N <sub>2</sub> O
32	Rys.18		Rozkład liniowy Cu w próbce leukoszafrinu	Rozkład liniowy Ti w próbce leukoszafrinu
34	Rys.22a		Ceramika typu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ceramika typu Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
39	Rys.27		(Maksima w rozkładach powierzchniowych i liniowych Mn, Mo, Si, i Fe nie pokrywają się)	(winny się pokrywać)
52	Rys.42a	-	-Warstwa MoMnFeSi	Warstwa MoMnFeSi
62	Rys.47 a,b		(Warstwa pośrednia na zdjęciu "a" nie pokrywa się z maksimami w rozkładach liniowych Mn, Mo, Si i Fe przedstawionymi na wykresie "b").	(winny się pokrywać)
65	11		..oraz takich materiałów..	..oraz innych materiałów..