

OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

WPŁYW
NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW
TECHNOLOGICZNYCH
NA PRZYCZEPNOŚĆ WARSTW
METALICZNYCH

1978

Zeszyt 4

Podziękowanie

Autor składa serdeczne podziękowania mgr inż. *M. Chylińskiej*, mgr inż. *Olesińskiej* i p. *Jackowi Małkowi* za pomoc w przeprowadzeniu części doświadczalnej pracy, p. *M. Hoffmanowi* za wykonanie dyfraktogramów rentgenowskich oraz mgr inż. *H. Kozłowskiej* za wykonanie rozkładów liniowych na mikrosondzie.

**OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH**

Marek BONIECKI

**WPŁYW
NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW
TECHNOLOGICZNYCH
NA PRZYCZEPNOŚĆ WARSTW
METALICZNYCH**

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 WŁOSINSKI

Sekretarz Redakcji: Krystyna GORSKA

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

tel. 43-74-61, 43-54-24

1. WSTĘP

Zasadniczą rolę w procesie spiekania metalizacji na ceramice przy otrzymywaniu złącza ceramika-metal, obok parametrów wyjściowych ceramiki i pasty metalizacyjnej, odgrywają czynniki technologiczne jak temperatura i czas spiekania oraz skład atmosfery ochronnej gazu w piecu. W przeważającej ilości prac o tematyce złączkowej, publikowanych dotychczas, autorzy badali głównie wpływ temperatury i czasu spiekania na przyczepność metalizacji do ceramiki. W literaturze światowej istnieją równolegle dwie teorie wyjaśniające przyczepność warstwy metalizacji do ceramiki alindowej. Pierwsza - jest to teoria penetracji fazy szklistej, która mówi o migracji składników szklistych z ceramiki do porowatej warstwy metalicznej, w wyniku czego tworzy się mechaniczne połączenie. Druga teoria mówi o reakcji między metalem a ceramiką, która powoduje powstanie fazy pośredniej z metalem i ceramiką, w wyniku czego tworzy się chemiczne wiązanie.

Pracą, która łączy z powodzeniem obie te teorie, jest [1]. W [1] omówiony został obszernie mechanizm tworzenia się połączenia ceramika alindowa - warstwa Mo Mn Fe Si. Według autora tej pracy polega to na tym, że w czasie spiekania warstwy metalicznej jony manganu i żelaza dyfundują z metalizacji do podłoża ceramicznego i powstaje nowa faza strukturalna spinel $Mn_{0,9}Fe_{0,1}Al_2O_4$. W tym samym czasie zachodzi migracja składników podłoża ceramicznego, a szczególnie składników szklistych, do warstwy metalicznej.

W wyniku obu tych procesów powstaje faza pośrednia decydująca o wytrzymałości złącza, a składająca się z 25% fazy krystalicznej wyżej wymienionego spinelu i 75% fazy szklistej, w której dominuje SiO_2 . Stwierdzono, że formowanie się warstwy pośredniej odbywa się w początkowym okresie łączenia ceramiki z metalizacją tzn. przez około 15 minut. Próbki spiekano w atmosferze wilgotnego wodoru o punkcie rosy $+15^{\circ}C$ w temperaturach 1280 - $1350^{\circ}C$ i te warunki należy uznać za optymalne dla tej metalizacji.

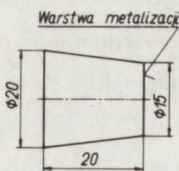
Autorzy pracy [2] badali metalizację W Mn szkło litowe na ceramice alindowej. Stwierdzono, że najbardziej optymalne warunki spiekania, przy których uzyskuje się największe wytrzymałości, występują dla zakresu temperatur 1235 - $1280^{\circ}C$ i dla czasu 15-30 minut, punktu rosy gazii ochronnego nie podano. Na granicy ceramika - warstwa metaliczna zaobserwowano spinel, którego skład chemicznego autorzy nie sprecyzowali, jedynie stwierdzono, że jego powstanie wiąże się z intensywnością dyfuzji manganu do ceramiki. Spinel ten wrażliwy w warstwę metaliczną, tworząc z nią trwałe połączenie.

W niniejszej pracy postawiono sobie za zadanie przebadanie wpływu temperatury i punktu rosy gazu ochronnego na przyczepność warstw metalizacyjnych do ceramiki alundowej i na strukturę tego połączenia. Z wielu możliwych składów past metalizacyjnych wybrano dwie najczęściej używane w Polsce przy produkcji obudów do różnych elementów elektronicznych. Są to pasta molibdenowa o składzie 80% Mo, 14% Mn i 6% FeSi, w skrócie oznaczona MoMnFeSi, pasta wolframowa o składzie 73,5% W, 15,8% Mn, 0,2% Ni i 10,5% szkło litowe, w skrócie oznaczana WMn - szkło litowe.

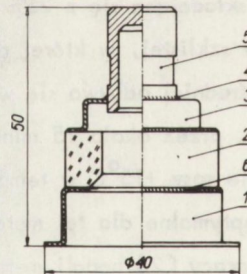
2. PRZYGOTOWANIE PRÓBEK I METODY POMIAROWE

Wykonywano dwa typy złączy:

- 1/ przy użyciu kształtek ceramicznych w postaci stożków ściętych /rys. 1/, które po metalizowaniu powierzchni czołowych lutowano ze sobą. Służą one tylko do badań wytrzymałości złączy na zrywanie;
- 2/ typowe złącza ceramika - metal wykonywane w obudowach do diod OD-1-2 produkowanych w Zakładzie Doświadczalnym ONPMP /rys. 2./



Rys. 1. Kształtka ceramiczna do testu na zrywanie



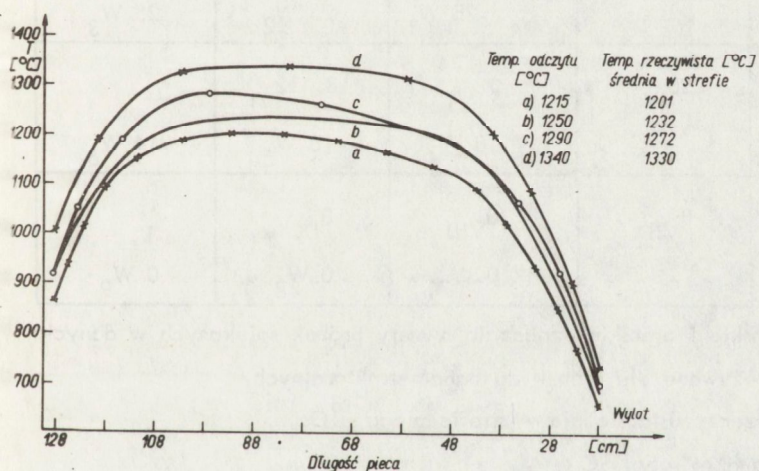
Rys. 2. Obudowa do diody OD-1-2

- 1 - miseczka dolna, 2 - ceramika, 3 - miseczka górna,
- 4 - lutowie /złącze górne/, 5 - tulejka, 6 - lutowie /złącze dolne/

Obrobki OD-1-2 wykonywano jedynie dla metalizacji molibdenowej ze względu na jej częste stosowanie w praktyce produkcyjnej. Wynika to z tego, że można ją niklować chemicznie przed procesem litowania, co jest technologicznie prostsze i tańsze od pokrywania żelazem metalizacji wolframowej.

Kształtki ceramiczne dla obu typów złącz wykonywano z jednej masy o następującym składzie chemicznym 96,67% Al_2O_3 , 0,90% SiO_2 , 0,49% Fe_2O_3 , 1,85% BeO , 0,02% TiO_2 , 0,03% Na_2O , 0,04% CaO .

Wszystkie kształtki wypalano w jednakowych warunkach. Do metalizacji używano pasty MoMnFeSi i WMn szkła litowego. Szkło litowe miało skład: 50% SiO_2 , 21,5% Al_2O_3 , 16,5% BeO , 5,8% CaO i 6,2% Li_2O . Kształtki ceramiczne dla obydwu typów złącz pokrywano pastą metalizacyjną metodą sitodruku w celu uniknięcia dłuższych rozrzutów grubości warstwy metalizacji. Spiekanie metalizacji przeprowadzono w piecu wodorowym rurowym typu "Carbolite".



Rys. 3. Rozkład temperatur w piecu "Carbolite" dla temperatur odczytywanych na pulpicie pieca dla strefy

Rys.3 ilustruje rozkład temperatur w piecu wykonany przy nadmuchu azotu 800 l/h dla czterech wybranych temperatur odczytywanych na wskaźniku pieca dla strefy. Temperaturę rzeczywistą średnią liczone jako średnią arytmetyczną wyników dla

5 punktów strefy. Wilgotność gazii ochronnego w pieciu określaną przez punkt rosy regulowano przez zmianę poziomu wody w nawilżaczii, przez który gaz był przepuszczany przy wlocie do pieca. Ze względu na to, że trudno było uzyskać idealną powtarzalność wartości punktów rosy, podzielono punkty doświadczalne z grubsza na trzy grupy zawierające punkty leżące obok siebie, a więc: grupę wysokich punktów rosy $25 \div 30^{\circ}\text{C}$, grupę średnich $12 \div 20^{\circ}\text{C}$ i niskich około 0°C .

Warunki spiekania metalizacji molibdenowej i wolframowej ilustruje tabela 1.

Tabela 1

Warunki spiekania metalizacji

T_{rz} [$^{\circ}\text{C}$] t_p [$^{\circ}\text{C}$]	1330	1272	1232	1201
wysokie	25 _I	27, 28 _{II} 28 W ₁	30 _{III} 25 W ₂	25 W ₃
średnie	20 _{IV}	18 _V 18 W ₄	18, 12 _{VI} 18 W ₅	14 W ₆
niskie	0 _{VII}	0 _{VIII} 0 W ₇	0 _{IX} 0 W ₈	0 W ₉

gdzie: indeksy rzymskie i arabskie oznaczają numery próbek spiekanych w danych warunkach /używane dla próbek do badań strukturalnych/

T_{rz} - temperatura rzeczywista średnia w strefie pieca [$^{\circ}\text{C}$]

t_p - temperatura punktu rosy [$^{\circ}\text{C}$]

Cyfy w rzybkach tabeli oznaczają punkty rosy:

górne dla metalizacji molibdenowej, dolna z literą W dla wolframowej.

Każdą z tych metalizacji spiekano, jak widać w tabeli 1, w trzech różnych temperaturach i trzech różnych punktach rosy, przy czym metalizację wolframową spiekano od temperatury 1201°C , a molibdenową od 1232°C wzwyż. Spiekanie metalizacji wykonywano w atmosferze wodoru o ustalonej prędkości przepływu gazu 800 l/h . Molibdenową łódkę z próbkami wsypano do pieca i wysypano za każdym

razem w ustalony sposób przedstawiony w tabeli 2. Sposób ten, jak wynika z rozkładu temperatur w piecu /rys. 3/, zapewniał przy braku automatycznego powolnego przesuwu łódki stosunkowo łagodne zmiany temperatur w czasie. Efektywny czas spiekania wynosił 30 minut i był to okres przebywania łódki w strefie najwyższych temperatur. W śmie łódka przebywała w piecu 1 h i 50 min oraz kilka godzin w chłodnicy.

Po spiekaniu wszystkie próbki poddawane były kontroli grubości warstwy metalizacji na betaskopie DZ-800 firmy Fischer. Nie stwierdzono, aby grubość warstwy metalizacji zależała w widoczny sposób od temperatury spiekania i od punktu rosy gazów. Grubości średnie poszczególnych partii wahały się dla metalizacji:

- molibdenowej

16 - 18 μm kształtki OD-1-2

13 - 16 μm stożki ścięte

- wolframowej

20 - 27 μm stożki ścięte

Rozrzut grubości metalizacji w partii i dla pojedynczych próbek nie przekraczał $\pm 5 \mu\text{m}$.

Na spieczoną metalizację molibdenową na kształtkach przeznaczonych do wykonania złącz nakładano następnie chemicznie warstwę niklu. Stosowano kąpiel w roztworze składającym się głównie z chlorku niklowego i podfosforynu sodowego o pH = 7-8, o temperaturze 75 - 80°C w czasie około 10 minut, co dawało warstwę niklu o grubości średniej około 3 μm .

Metalizację wolframową pokrywano pastą żelazową i wypalano w temperaturze 960 - 980°C w atmosferze ochronnej suchego wodoru przez 30 minut.

Ostatnim procesem otrzymywania złącz było lutowanie. Kształtki stożkowe lutowano ze sobą parami, a kształtki ceramiczne do obudowy OD-1-2 z odpowiednimi detalami kowalowymi przewidzianymi przez dokumentację techniczną dla tego typu obudowy. Stosowano lutowanie AgCu21Ni2 . Proces przeprowadzono w piecu firmy BTU w atmosferze suchego wodoru o temperaturze punktu rosy około -30°C przy stałym przeswiewie taśmy 2,5 cal/min.

Rozkład temperatur w piecu dla lutowania obudów OD-1-2 i stożków podaje tabela 3.

Metoda przesuwania łódki w piecu

Odległość [cm]	5	10	15	20	25	30	35	40	80	40	35	30	25	20	15	10	5	0	
Czas przebywania [min]	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	kilka godzin

gdzie: odległość liczona jest od wylotu rury chłodniczej pieca do tylnej ścianki łódki; długość łódki wynosiła 16 cm.

Rozkład temperatur w strefie grzejnej pieca BTU [$^{\circ}\text{C}$]

Nazwa	I strefa	II strefa	III strefa	IV strefa
Stożki	790	860	860	700
OD-1-2	900	920	880	700

Różnice temperatur lutowania dla diod i stożków wynikają z różnej masy i geometrii lutowanych w obu przypadkach elementów.

Tak otrzymane próbki poddawano następnie badaniom wytrzymałościowym i strukturalnym.

Badania wytrzymałościowe obejmowały:

- 1/ zrywanie zlutowanych czołowo stożków;
- 2/ zrywanie obudów do diod OD-1-2;
- 3/ poddanie obudów OD-1-2 nagłym zmianom temperatury w ośrodku gazowym w zakresie temperatur $-55 \pm +195^{\circ}\text{C}$, czas przejścia 5 s, czas przebywania w każdej temperaturze 0,5 h;
- 4/ poddanie obudów OD-1-2 nagłym zmianom temperatury w ośrodku gazowym w zakresie temperatur $20 \pm 650^{\circ}\text{C}$. Czas przejścia 5 s, czas przebywania w wysokiej temperaturze 5 min.

Ad. 1/ Zrywanie wykonano na zrywacze WPM f-my VEB Thüringer Industriewerk Rautenstein na zakresie z dokładnością 5 kG.

Ad. 2/ Zrywanie wykonywano na zrywacze FM-500 firmy VEB na zakresie z dokładnością 1 kG.

Ad. 3/ Próbę wykonywano w komorze firmy Vötsch.

Ad. 4/ Próbę wykonywano wkładając obudowy do pieca o dużej objętości rozgrzanego do temperatury 650°C , a następnie studząc w temperaturze pokojowej.

Jako test wytrzymałości złącz dla prób w p. 3/ i 4/ stosowano badanie szczelności na wykrywaczii helowym ASM-4 firmy Alcatel. Nacisk graniczny ustalono na poziomie 10^{-8} Trl/s.

Badania strukturalne złącz obejmowały:

- 1/ badanie na dyfraktometrze rentgenowskim,

- 2/ badanie rozkładu pierwiastków na przekroju złącza na mikrosondzie rentgenowskiej /szlify prostopadłe/,
- 3/ badanie na mikroskopie metalograficznym /szlify skośne/,
- 4/ badanie na mikroskopie scanningowym.
- Ad. 1/ Jako próbkę do badań używano stożek /rys. 1/ z pometalizowaną powierzchnią czołową. Warstwę metalizacji trawiono w roztworze gotującej się wody królewskiej /75% HCL i 25% HNO₃/. Po usunięciu warstwy metalicznej próbkę umieszczano w chwycie dyfraktometru tak, aby badana powierzchnia czołowa była właściwie naświetlona. Badanie przeprowadzono na dyfraktometrze typu DRON-2 z goniometrem typu SUR-5 i promieniowaniem o długości fali CuK α .
- Ad. 2/ Szlify prostopadłe przeznaczone do badań na mikrosondzie przygotowywano w ten sposób, że od stożka odcinano plaster ze spieczoną metalizacją, który następnie przecinano prostopadłe do powierzchni metalizacji. Próbkę inkludowano w żywicy i szlifowano. Badania przeprowadzono na mikrosondzie typu JXA-3A.
- Ad. 3/ Szlify skośne przygotowywano w ten sposób, że plastry ceramiki z metalizacją naklejano metalizacją do kowarowej kostki o górnej powierzchni nachylonej do podstawy pod kątem 5°43', całość inkludowano w żywicy w tulei metalowej i przecinano piłą diamentową prostopadłe do osi tulei. Otrzymywano wówczas przekrój złącza rozciągnięty 10-krotnie w stosunku do przekroju prostopadłego. Szlify te obserwowano przy użyciu mikroskopu metalograficznego Neophot 2 pod powiększeniem 200x, co dawało powiększenie w kierunku prostopadłym do powierzchni górnej plastra 2000x.
- Ad. 4/ Obserwowano powierzchnię próbek omówionych w punkcie 1. Badania przeprowadzono na mikroskopie scanningowym typu JSM-2.

3. WYNIKI BADAŃ WYTRZYMAŁOŚCIOWYCH

A. Metalizacja molibdenowa

Średnie wartości siły zrywającej dla próbek stożkowych w funkcji temperatury spiekania i punktu rosy przedstawia tabela 4.

Średnie wartości siły zrywającej $/\text{kG}/\text{cm}^2/$, dla próbek stożkowych w funkcji temperatury spiekania T_{rz} i punktu rosy t_p . Metalizacja molibdenowa.
Powierzchnia złącza $S = 1,77 \text{ cm}^2$.

Liczby w lewym górnym rogu oznaczają wartość punktu rosy.

$T_{rz} [^{\circ}\text{C}]$ $t_p [^{\circ}\text{C}]$	1330	1272	1232
wysoki	$/25^{\circ}/$ $> 610_{\underline{45}}$	$/28^{\circ}/$ $> 515_{\underline{70}}$	$/30^{\circ}/$ $570_{\underline{35}}$
średni	$/20^{\circ}/$ $> 510_{\underline{85}}$	$/18^{\circ}/$ $500_{\underline{125}}$	$/12^{\circ}/$ $585_{\underline{75}}$
0	$305_{\underline{35}}$	$295_{\underline{50}}$	$> 515_{\underline{25}}$

Dla każdego z punktów doświadczalnych zaznaczonych w tabeli wyliczono po pięć próbek. Niektóre z nich nie dały się w ogóle zerwać, gdyż pękły stożki ceramiczne w znacznej odległości od złącza. Dla tych próbek wyniki podawano jako większe od siły, przy której następowało pęknięcie ceramiki. Przy liczeniu średniej brano pod uwagę te wyniki, ale wartość średnią oznaczono wtedy znakiem $>$. Obok średniej podane jest również odchylenie standardowe.

Oglądając przełomy po zrywaniu można stwierdzić, że złącza słabsze zrywały się na granicy ceramika-metalizacja /dotyczy to przede wszystkim próbek spiekanych w warunkach: 1330°C , 0°C , 1272°C , $0^{\circ}\text{C}/$, co świadczy o słabym spieczeniu metalizacji.

Inne złącza zrywały się w warstwie metalizacji lub ceramice. Porównajmy uzyskane tu wyniki z danymi literaturowymi dotyczącymi metalizacji molibdenowej. Przykładowo Floyd [3] spiekał metalizację 80% Mo, 20% Mn na ceramice o składzie 94% Al_2O_3 , 4,5% SiO_2 , 0,5% CaO i 1% MgO w wodorze o punkcie rosy $+30^{\circ}\text{C}$ w temperaturach 1250°C i 1350°C przez 50 minut, a więc w warunkach podobnych do naszych. Dla temperatury 1250°C uzyskał siłę zrywania około $520 \text{ kG}/\text{cm}^2$, a dla 1350°C - $580 \text{ kG}/\text{cm}^2$, a więc wyniki zbliżone do uzyskanych w tej pracy. Słabsze złącza uzyskiwał dla ceramiki o mniejszym procentowym

składzie SiO_2 . W pracy [4] pokryto ceramikę zawierającą 94% Al_2O_3 metalizacją o składzie 80% Mo i 20% Mn i spieczono w atmosferze wodoru w punkcie rosy -5°C w temperaturze 1400°C przez 15 minut; uzyskano siłę zrywania 400 kG/cm^2 . Dla ceramik o większym składzie procentowym Al_2O_3 otrzymywano mniejsze siły zrywania.

Tabela 5

Wartość średniej siły zrywania dla obudów do diod OD-1-2, /w kG/

$T_{rz} [^\circ\text{C}]$ $t_p [^\circ\text{C}]$	1330	1272	1232
wysoki	/25°/ 265+ <u>27</u>	/27°/ 210+ <u>19</u>	/30°/ 237+ <u>9</u>
średni	/20°/ 202+ <u>13</u>	/18°/ 149+ <u>14</u>	/18°/ 225+ <u>77</u>
0	105+ <u>17</u>	105+ <u>20</u>	130+ <u>19</u>

Wyniki przedstawione w tabeli 5 dla obudów OD-1-2 potwierdzają zależność zaobserwowaną w tabeli 4 dla próbek stożkowych, tzn. wyraźny spadek wytrzymałości złącza wraz ze zmniejszeniem się punktu rosy oraz brak wyraźnej zależności od temperatury spiekania.

Oczywiście trudno porównywać bezwzględne wyniki tabeli 4 i 5 ze względu na to, że są to złącza różnego typu i różny był sposób ich zrywania. Obudowy zrywały się jedynie na złączu dolnym /powierzchnia złącza $S \approx 3,5\text{ cm}^2$ /. Złącza o większej wytrzymałości zrywały się głównie w warstwie metalizacji, w niektórych wypadkach częściowo w ceramice. Złącza słabsze zrywały się na granicy ceramika-metalizacja tzn. zostawała kształtka ceramiczna zupełnie nie pokryta metalizacją.

Zgodnie z założeniami pracy, część obudów do diod OD-1-2 poddano testowi na nagłe zmiany temperatury w ośrodku gazowym. Mimo wykonania 450 cykli tych szoków termicznych $-55 \div +195^\circ\text{C}$ na jednej partii obudów, 2 cykli $+20 \div +650^\circ\text{C}$ na drugiej, nie stwierdzono żadnej obudowy nieszczelnej. Partia składała się z obudów z metalizacją spiekaną według warunków tabeli 21.

Warunki techniczne dla obudowy do diody OD-1-2 zakładają wykonanie jedynie trzech cykli w ośrodku gazowym $-55 \pm +195^{\circ}\text{C}$.

B. Metalizacja wolframowa

Badania wytrzymałościowe dla tej metalizacji obejmowały jedynie zrywanie próbek stożkowych. Wartość siły zrywającej dla tej metalizacji przedstawia tabela 6.

Tabela 6

Średnie wartości siły zrywającej $[\text{kG}/\text{cm}^2]$ dla próbek stożkowych w funkcji temperatury spiekania T_{rz} i punktu rosy t_p ; metalizacja wolframowa

$T_{rz} [^{\circ}\text{C}]$ $t_p [^{\circ}\text{C}]$	1272	1232	1201
wysoki	$/28^{\circ}/$ 445 \pm 30	$/25^{\circ}/$ 290 \pm 70	$/25^{\circ}/$ 340 \pm 50
średni	$/18^{\circ}/$ 440 \pm 95	$/18^{\circ}/$ 455 \pm 110	$/14^{\circ}/$ 365 \pm 95
0	495 \pm 60	390 \pm 60	430 \pm 95

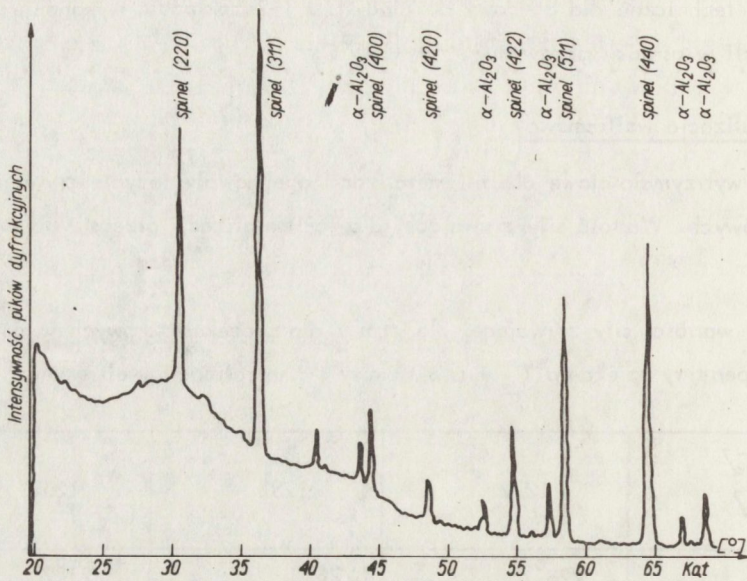
Z tabeli 6 nie wynikają żadne zależności wytrzymałości złącz od temperatury spiekania i punktu rosy. Obserwacje przełamów wskazują na to, że niemal wszystkie złącza zrywały się na granicy metalizacja-żelazo.

Wynika więc z tego, że w tym przypadku o wytrzymałości złącz decydowała przyczepność warstwy żelaza do podstawowej metalizacji, podczas gdy metalizacja wolframowa była we wszystkich przypadkach dobrze spieczona, co oznacza, że jest ona mniej czuła na zmiany warunków spiekania niż metalizacja molibdenowa.

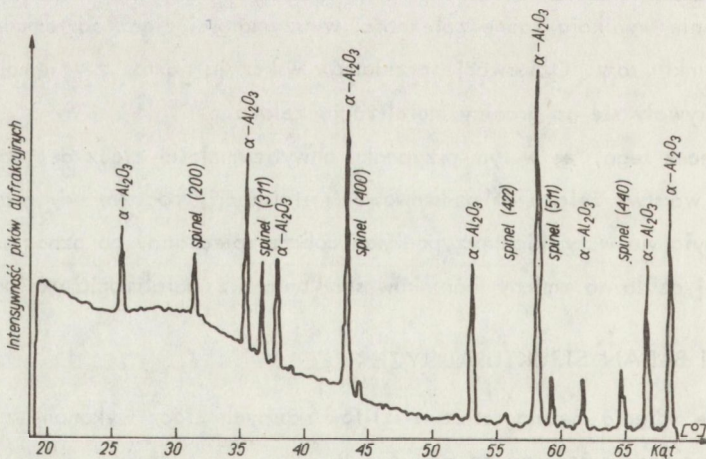
4. WYNIKI BADAŃ STRUKTURALNYCH

Przykładowe zdjęcia metalograficzne szlifów skośnych złącz wykonane z powiększeniem 200x przedstawione są na rys. 4 ÷ 9.

Faktyczne powiększenie obszaru złączowego w kierunku prostopadłym do powierzchni metalizowanej wynosi 2000x. Zdjęcia te wskazują, że pomiędzy ceramiką



Rys. 10. Dyfraktogram rentgenowski powierzchni próbki ceramicznej po strawieniu warstwy WMM szkło litowe spiekanej w 1272°, 28°C



Rys. 11. Dyfraktogram rentgenowski powierzchni próbki ceramicznej warstwy MoMnFeSi spiekanej w 1272°, 28°C

a metalizacją istnieje warstwa przejściowa w postaci szarej fazy. Obszar występowania tej fazy jest większy dla przypadków metalizacji wolframowej niż molibdenowej i wynosi dla tej pierwszej około 15 μm a dla drugiej ok. 5 μm .

Badania powierzchni próbek po strawieniu warstwy metalizacji wykonywane przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego /przykładowe dyfraktogramy - rys. 10 i 11/ wykazują, że w warstwie przejściowej występuje α - Al_2O_3 i spinel $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Przeprowadzono porównawcze oszacowanie ilości spieku w stosunku do fazy α - Al_2O_3 na powierzchni badanych próbek, wykorzystując zależności z pracy [6]

$$\frac{V_s}{V_a} = K \frac{I_{s/311}/I_{a/113}}{I_{s/311}/I_{a/113}} \quad /1/$$

gdzie: V_s - objętościowa zawartość spineli $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

V_a - " " " α - Al_2O_3

K - stała

$I_{s/311}$ - intensywność refleksu /311/ spineli

$I_{a/113}$ - " " /113/ α - Al_2O_3

Wybrane intensywności należą do najsilniejszych linii dla tych substancji. Stosunek intensywności $I_{s/311}/I_{a/113}$ dla obu metalizacji przedstawiają tabele 7 i 8.

Tabela 7

$I_{s/311}/I_{a/113}$ dla metalizacji molibdenowej w funkcji temperatury piekania T_{rz} i punktu rosy t_p

T_{rz} [°C] t_p [°C]	1330°C	1272°C	1232°C
wysoki	/25°/ 0,21	/28°/ 0,29	/30°/ 0,34
średni	/20°/ 0,10	/18°/ 0,20	/12°/ 0,20
0	0,0	0,07	0,15

Js/311/ Ja/133/ dla metalizacji wolframowej w funkcji
temperatury spiekania T_{rz} i punktu rosy t_p

T_{rz} [°C] t_p [°C]	1272	1232	1201
wysoki	/28°/ 14,6	/25°/ 5,7	/25°/ 4,0
średni	/18°/ 17,8	/18°/ 7,2	/14°/ 2,1
0	7,9	3,7	4,0

Na rys. 12 i 13 przedstawiono zdjęcia wykonane na mikroskopie scanningowym powierzchni próbki po wytrawieniu warstwy metalizacji wolframowej spiekanej w 1272, 28°C. Próbkę tę wybrano ze względu na dużą zawartość spineli w warstwie przejściowej według tabeli 8. Na powierzchni próbki obserwujemy fazę w postaci plastrów maskujących ziarnistą budowę ceramicznego podłoża przedstawioną na rys. 14 i 15.

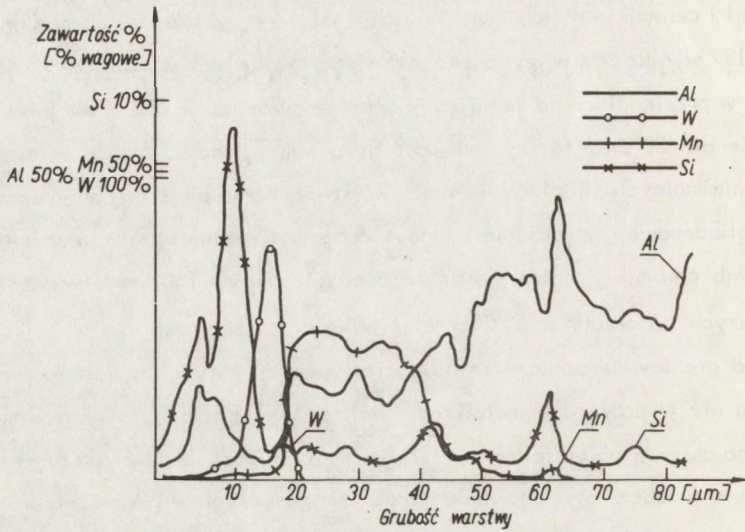
Z przedstawionych tu wyników badań dyfraktometrycznych widać, że spinel $MnO \cdot Al_2O_3$ występuje znacznie intensywniej przy metalizacji wolframowej niż przy molibdenowej, że w obydwu wypadkach ilość spineli maleje wraz ze zmniejszeniem się punktu rosy oraz że obniżenie temperatury spiekania zmniejsza ilość spineli przy metalizacji wolframowej a zwiększa przy metalizacji molibdenowej.

Ostatnia zaobserwowana tu zależność dla metalizacji molibdenowo-manganowej znajduje potwierdzenie w literaturze w pracy [3] i [6]. Dla wyjaśnienia tych zjawisk posłużono się badaniami na mikroskondzie. Wykonano po pięć wykresów /dla każdej metalizacji/ półilościowej analizy zawartości pierwiastków w złączu. Wybrano próbki oznaczone numerami: dla molibdenowej I, II, III, IV, VII a dla wolframowej 1, 2, 3, 4, i 7 /patrz tabela 1/ tak, żeby można było zaobserwować zmiany w funkcji temperatury i punktu rosy dla najwyższych temperatur spiekania i wilgotności gazów. Analizowano cztery główne pierwiastki wchodzące w skład

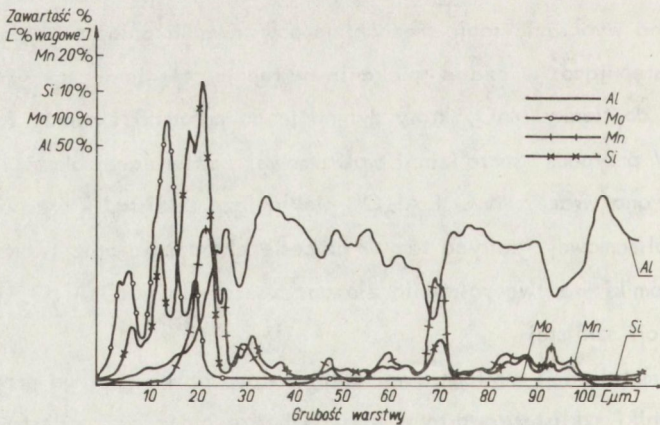
metalizacji i ceramiki: W lub Mo, Mn, Si i Al. Z wykresów /załączono nr 1 i nr 11 rys. 16 i 17/ wynika, że w przypadku metalizacji wolframowej mangan z metalizacji dyfunduje w przylegającą do metalizacji warstwę ceramiki na głębokość nie większą przeważnie niż 30 μm , tworzy tam dość dużą koncentrację. Mangan występuje jedynie w minimalnych ilościach w samej warstwie metalizacji. W przypadku metalizacji molibdenowej sytuacja jest inna. Mangan dyfunduje tu na znaczne odległości w głąb ceramiki, można go znaleźć na głębokości 150 μm , szczególnie w najwyższych temperaturach. Charakter wykresu koncentracji Mn w funkcji odległości od granicy ceramika - metalizacja świadczy o tym, że jest to innego typu dyfuzja niż w przypadku metalizacji wolframowej i tam wyraźnie była to dyfuzja o charakterze objętościowym, tutaj - po granicach ziaren /przez fazę szklistą/, o czym świadczy występowanie pików manganu wraz z pikami krzemu. Zasadnicza koncentracja manganu występuje tu w warstwie metalizacji. W związku z tym koncentracja spineli w warstwie **przypowierzchniowej** ceramiki jest dużo mniejsza aniżeli dla metalizacji wolframowej. Różnica dla obu tych metalizacji w rozkładzie zawartości manganu na pograniczu ceramika-metalizacja jest prawdopodobnie związana z występowaniem różnych czynników szkłoformujących w obu metalizacjach i większą stałą w dyfuzji manganu w metalizacji wolframowej niż molibdenowej.

Opierając się na badaniach własnych i danych literaturowych /głównie prace [1] i [5]/ można wyobrazić sobie mechanizm powstawania połączenia ceramika-metalizacja następująco: w czasie spiekania następuje utlenienie manganu w wilgotnym wodrze do tlenku MnO, który dyfunduje do ceramiki i tworzy spinel $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. W przypadku metalizacji wolframowej zawierającej około 10% szkła litowego tworzy ono wraz z MnO i Al_2O_3 ciekłą fazę szklistą, która penetruje pory warstwy wolframowej, zastyga tam w procesie chłodzenia oraz tworzy przy powierzchni ceramiki warstwę pośrednią złożoną ze spinela $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i bezpośredniowej substancji szklistej.

W przypadku metalizacji molibdenowej tworzy się podobna warstwa przejściowa z tym, że składniki szkliste zawarte w niej pochodzą głównie z podłoża ceramicznego, w związku z tym warstwa ta jest cieńsza niż metalizacji wolframowej i zawiera też mniej manganu, którego jony dyfundują w tym przypadku po granicach



Rys. 16. Rozkłady liniowe zawartości pierwiastków w złączu ceramika-metalizacja WMn szkło litowe, warunki spiekania metalizacji 1272, 28°C



Rys. 17. Rozkłady liniowe zawartości pierwiastków w złączu ceramika-metalizacja Mo Mn Fe Si, warunki spiekania metalizacji 1272, 28°C

ziaren, a nie objętościowo wraz z fazą szklistą, jak dla metalizacji wolframowej.

Przyjęty ten mechanizm tworzenia się złącza umożliwia wyjaśnienie zależności spinela od temperatury spiekania i punktu rosy widocznych w tabelach 7 i 8.

Podwyższenie temperatury spiekania powoduje więc w przypadku metalizacji:

- 1/ wolframowej - zwiększenie się ilości spinela $MnO \cdot Al_2O_3$ w warstwie przejściowej z powodu zwiększenia się intensywności migracji fazy szklistej zawierającej MnO z metalizacji do ceramiki;
- 2/ molibdenowej - zmniejszenie się ilości spinela z powodu dyfuzji manganu z sieci spinela w głąb ceramiki po granicach ziaren /poprzez fazę szklistą ceramiki/ powodującej jego rozpad.

Proces rozpadu spinela przy podwyższeniu temperatury spiekania zachodzi również dla przypadku metalizacji wolframowej, ale jego wpływ jest nieznaczny /przynajmniej w zakresie badanych temperatur/ z powodu intensywnej dyfuzji jonów manganu z warstwy metalizacji.

Zwiększenie wilgotności gazów ochronnego /podwyższenie jego punktu rosy/ powoduje w przypadku obu metalizacji zwiększenie się zawartości spinela w warstwie przejściowej z powodu zwiększenia się utleniania manganu MnO .

Analizy strukturalne wyjaśniają nam zależności wytrzymałości mechanicznej złącza od temperatury spiekania i punktu rosy dla obu metalizacji przedstawione w tabelach 4, 5 i 6.

W przypadku metalizacji wolframowej grubość warstwy przejściowej waha się $15 \pm 25 \mu m$, różnice grubości tej warstwy i zawartości spinela $MnO \cdot Al_2O_3$ między poszczególnymi próbkami spiekanyymi w różnych warunkach nie są główną przyczyną różnic sił zrywania. W danym przypadku na rozrzut wyników miało duży wpływ spiekanie warstwy metalizacji żelazowej, gdyż niemal wszystkie zrywały się na granicy metalizacja wolframowa - metalizacja żelazowa. W przypadku metalizacji molibdenowej warstwa przejściowa jest cienka, grubości ok. $5 \mu m$, i zawiera mało spinela $MnO \cdot Al_2O_3$ w porównaniu z metalizacją wolframową. Znaczny spadek wytrzymałości złącza przy obniżeniu punktu rosy można tłumaczyć według pracy [7] zwiększeniem się w trakcie spiekania kąta zwilżalności migrującej z ceramiką fazy szklistej w stosunku do metalizacji, tym samym zmniejszeniem się penetracji tej fazy w pory warstwy metalizacji. Osłabia to spójność tej warstwy z ceramicznym podłożem.

WNIOSKI KOŃCOWE

Na podstawie przedstawionych tu wyników badań można stwierdzić, że:

1. W tworzeniu się połączenia między metalizacją a podłożem ceramicznym zasadniczą rolę odgrywa powstanie przy powierzchni ceramiki warstwy przejściowej składającej się ze spinela $MnO \cdot Al_2O_3$, Al_2O_3 i bezpostaciowego szkliwa.
2. W przypadku metalizacji wolframowej
 - a/ warstwa przejściowa przyjmuje grubości w zakresie ok. 15÷25 μm dla wszystkich badanych próbek, grubość tej warstwy oraz zawartość spinela $MnO \cdot Al_2O_3$ zmniejsza się przy obniżaniu temperatury punktu rosy gazii ochronnego i obniżeniu temperatury spiekania;
 - b/ wydaje się, że przyczepność metalizacji do podłoża ceramicznego w małym stopniu zależy od czynników technologicznych jak temperatura spiekania i temperatura punktu rosy gazii ochronnego /przynajmniej w zakresie badanych temperatur/.
3. W przypadku metalizacji molibdenowej
 - a/ warstwa przejściowa ma grubość ok. 5 μm i zawartość spinela $MnO \cdot Al_2O_3$ maleje przy obniżeniu temperatury punktu rosy i podwyższeniu temperatury spiekania
 - b/ przyczepność metalizacji do podłoża ceramicznego zmniejsza się znacznie dla niskich punktów rosy ok. 0°C i nie wykazuje wyraźnej zależności od temperatury spiekania /przynajmniej w zakresie badanych temperatur/.
4. Złącza ceramika-metal dla konkretnego typu obudowy OD-1-2 wykazywały dużą odporność na nagłe zmiany temperatury w ośrodku gazowym, i to dla różnych warunków spiekania metalizacji stosowanych w tej pracy.

Ze względu na to i na dane literaturowe mówiące o spadku wytrzymałości złącz w czasie długotrwałej ich eksploatacji sugeruje się wykonanie w przyszłości badań odporności złącz na długotrwałe narażenia klimatyczne /np. długotrwałe działanie podwyższonej temperatury, wilgotności itp./.

LITERATURA

1. Włosiński W.: Zjawiska dyfuzyjne w granicznych warstwach połączeń ceramika-metal w aspekcie optymalizacji technologii. Prace ONPMP nr 11 1976 r.
2. Drożdż T., Grodziński A.: Wpływ temperatury i czasu spiekania warstwy

- metalicznej W-Mn na strukturę i własności wytrzymałościowe złącz ceramika
 alumina - metal. Materiały Elektroniczne nr 4 /16/ 1976 r.
3. Floyd J.R.: Effect of composition and crystal size of alumina ceramics on
 metal - to - ceramic bond strength. Ceramic Bulletin vol. 42 no 2 /1963/.
 4. Helgesson C.I.: Bonding mechanism in molybdenum manganese ceramic - to -
 metal seal. Trans. of Chalm. Univ. of Techn. Gothenburg Sweden n. 292
 /1964/
 5. Helgesson C.I.: Investigation of the bonding mechanism between metals and
 ceramics. Trans. of Chalm. Univ. of Techn. Gothenburg Sweden n. 311 /1966/
 6. Hirota M.: X-ray studies on the reaction product formed in the metallized
 layer - ceramic interface of metal - to - ceramic seal. Trans. JIM v. 9 p 266
 /1968/
 7. Twentymen M.E.: High - temperature metallizing. J. of Mat. Sei. v. 10 p.
 765 /1975/.

SPIS TREŚCI

1. Wstęp	3
2. Przygotowanie próbek i metody pomiarowe	4
3. Wyniki badań wytrzymałościowych	10
A. Metalizacja molibdenowa	10
B. Metalizacja wolframowa	13
4. Wyniki badań strukturalnych	13
Wnioski końcowe	20
Literatura	20



warstwa
metaliczna

warstwa
przejsciowa

ceramika

Rys. 4. Struktura złącza ceramika-metalizacja MoMnFeSi szlif skośny warunki spiekania metalizacji 1330°C, 25°C

warstwa
metaliczna

warstwa
przejsciowa

ceramika



Rys. 5. Struktura złącza ceramika-metalizacja MoMnFeSi: szlif skośny, warunki spiekania metalizacji 1330°C, 20°C



warstwa
metaliczna

warstwa
przejściowa

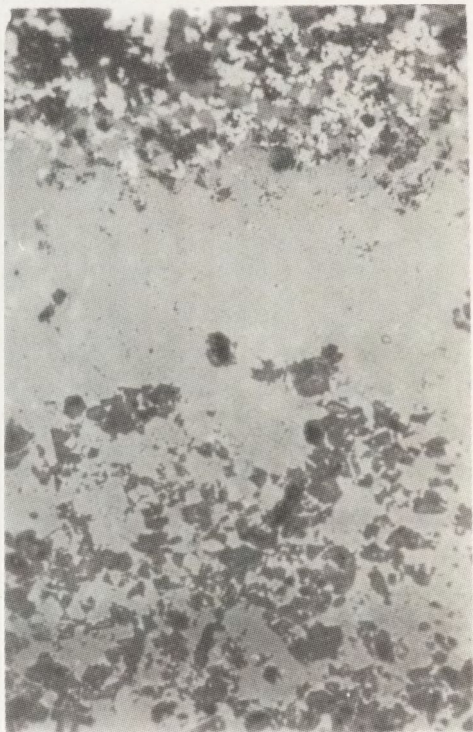
ceramika

Rys. 6. Struktura złącza ceramika-metalizacja MoMnFeSi szlif skośny, warunki spiekania metalizacji 1272°C, 18°C

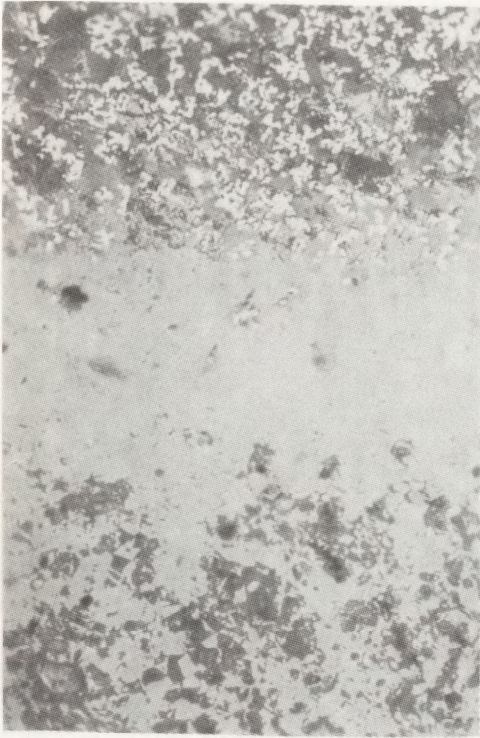
warstwa
metaliczna

warstwa
przejściowa

ceramika



Rys. 7. Struktura złącza ceramika-metalizacja WMn szkło litowe, szlif skośny, warunki spiekania metalizacji 1232°C, 18°C



warstwa
metaliczna

warstwa
przejściowa

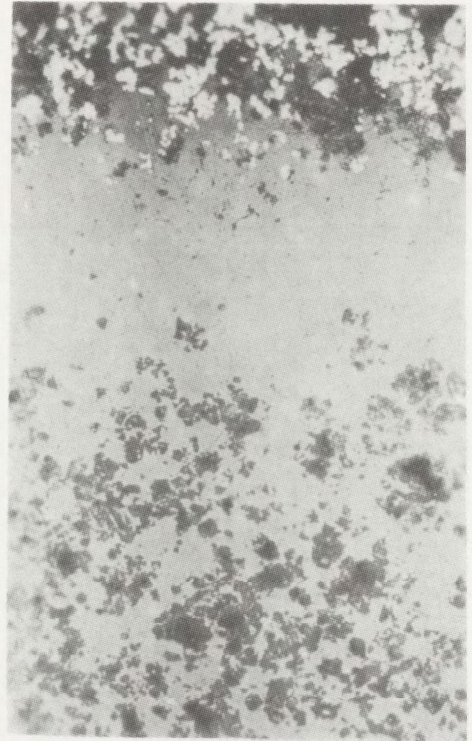
ceramika

Rys. 8. Struktura złącza ceramika-metalizacja WMn szkło litowe, szlif skośny, warunki spiekania metalizacji 1232 C, 0°C

warstwa
metaliczna

warstwa
przejściowa

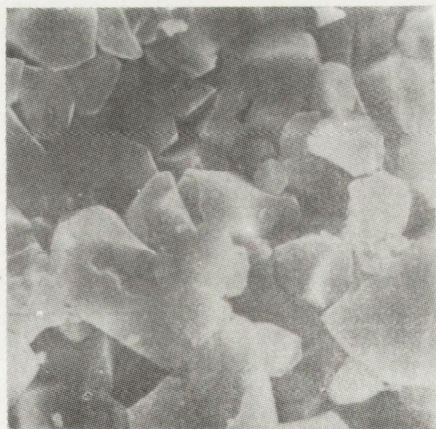
ceramika



Rys. 9. Struktura złącza ceramika-metalizacja WMn szkło litowe szlif skośny, warunki spiekania metalizacji 1201 C, 0 C



Rys. 12 i 13. Zdjęcia scanningowe powierzchni próbki ceramicznej po strawieniu warstwy metalizacji WMn szkło litowe spiekanej w 1272°, 28°C



Rys. 14 i 15. Zdjęcia scanningowe powierzchni próbki ceramicznej niemetalizowanej

