

Rola składu chemicznego warstw pośrednich w połączeniach ceramika-metal

1. STAN ZAGADNIENIA

Połączenia "ceramika-metal" o wysokiej wytrzymałości mechanicznej /około $70 \cdot 10^6$ N/cm²/ oraz hermetyczne o nacieku poniżej $1,33 \cdot 10^{-8}$ Pa m³/s są wykonywane za pomocą następujących technik:

- metalizacji proszkowej,
- lutów aktywnych,
- zgrzewania dyfuzyjnego,
- łączenia poprzez szkliwa.

W praktyce przemysłowej najbardziej rozpowszechniona jest technika metalizacji proszkowej.

Obecnie najczęściej wykonuje się równoczesne spiekanie warstw metalicznych i podłoża ceramicznego. Wybór odpowiedniej metody łączenia jest uzależniony przede wszystkim od rodzaju łączonych materiałów, konstrukcji połączeń i względów ekonomicznych.

Uzyskanie połączeń o wysokich parametrach eksploatacyjnych dla większości wymienionych technik, jest uwarunkowane wytwarzaniem na materiale ceramicznym przejściowej warstwy metalicznej bądź szklanej.

Wymienione metody łączenia są stosowane zarówno dla tworzyw ceramicznych o różnej zawartości procentowej Al₂O₃, jak i dla materiałów ceramicznych o wysokiej czystości [10], np. polikrystalicznego tlenku glinu zwanego lualoksem, monokryształu korundu w postaci leukosafiru czy rubinu oraz monokryształu tlenku berylu.

W niniejszej pracy zwrócono uwagę tylko na metodę metalizacji proszkowej. W metodzie tej powierzchnie ceramiki przeznaczone do łączenia z metalem pokrywa się pastami metalicznymi, wykonanymi z drobnoziarnistych /1 ÷ 5 μm/ proszków metali trudno topliwych Mo lub z dodatkiem innych metali, takich jak Mn, Si, Fe, Ti i ich tlenków bądź węglików zawieszonych

w organicznym ośrodku dyspergującym. Dodatki wprowadzone do proszku podstawowego ułatwiają jego spiekanie oraz zwiększają adhezję warstwy metalicznej do podłoża drogą fizyczną lub chemiczną.

Największe zastosowanie ma pasta o składzie 80% wagowych Mo i 20% wagowych Mn, opracowana przez H.J. Moltego i R.F. Spureka [11]. Warstwy metaliczne uzyskane po spieczeniu pasty /zazwyczaj w temperaturze powyżej 1400°C w atmosferze wodoru o punkcie rosy +20°C, były przedmiotem badań wielu autorów. Konieczność modyfikowania tego składu wynika między innymi z faktu metalizowania ceramiki o różnej biografii oraz ze względów ekonomicznych, tzn. obniżenia temperatury spiekania. Osiąga się ją przez wprowadzenie do mieszaniny Mo - Mn innych składników, najczęściej zamiast części lub całkowitej ilości Mn.

Procesy zachodzące podczas spiekania proszków metalicznych, w wyniku których otrzymuje się trwałe połączenie warstwy metalicznej z podłożem ceramicznym są złożone i trudne do jednoznacznego interpretowania. Składniki biorące udział w tym procesie mogą wchodzić w reakcje chemiczne jednocześnie biorąc udział w procesach fizycznych przenoszenia masy tak na odległości atomowe, jak i makroskopowe. Mechanizmy te zależą od wielu czynników, między innymi od rodzaju i składu stosowanych proszków metalicznych, warunków termicznych, rodzaju atmosfery ochronnej, rodzaju podłoża oraz czasu trwania procesu spiekania.

W literaturze przedmiotowej opisano prawdopodobny mechanizm łączenia warstw metalicznych z podłożem oraz szczegółowe badania mikroskopowe i rentgenograficzne ich struktury.

Równolegle sformułowano dwie hipotezy powstawania przyczepności: w drodze reakcji chemicznych składników warstwy metalicznej z ceramiką bądź migracji składników szklistych z ceramiki do warstwy metalicznej.

Według opinii A.G. Pincusa [12] i M. Hiroty [1] o trwałości połączenia warstwy metalicznej Mo, Mn z podłożem ceramicznym decyduje powstający w procesie spiekania spinel manganowo-glinowy $MnAl_2O_4$. M. Hirota na podstawie badań rentgenograficznych stwierdził, że spinel ten tworzy się w warstwie przejściowej "ceramika-metal" w początkowej fazie spiekania w temperaturze 1300 ÷ 1350°C.

Występowanie spinelu potwierdzają również prace W.K. Włosińskiego [8]. W wyodrębnionej warstwie pośredniej na granicy styku warstwy metalicznej Mo, Mn, FeSi i leukoszafiru stwierdził za pomocą badań rentgenostrukturalnych istnienie spinelu o wzorze $Mn_{0,9}Fe_{0,1}Al_2O_4$ w ilości 25%. Resztę warstwy przejściowej stanowiła substancja bezpostaciowa, której głównym składnikiem była krzemionka.

A.M. Reszetnikow i W.S. Kuskowa [13] stosowali do metalizacji szafiru mieszaniny proszków Mo, Mn i V_2O_5 . Na powierzchni granicznej wyodrębnili warstwę spinelową złożoną ze spinelu mieszanego /Mn, V/ Al_2O_4 i spinelu $MnAl_2O_4$. Nie uzyskali dobrego spiekania ziarn Mo na całej grubości warstwy. Autorzy pracy sugerują, aby do past metalicznych wprowadzać dodatkowo składniki wiążące ziarna Mo, np. szkliska wysokotopliwe.

Większość autorów [2, 1, 13, 8] jest zgodna co do tego, że główną reakcją w procesie spiekania warstw MoMn jest synteza spinelu manganoglinowego, która może zachodzić w stanie stałym, limitowana może być tylko reakcją utleniania Mn do MnO. Świadczą o tym zarówno wyliczenia potencjałów termodynamicznych reakcji syntezy przeprowadzone przez W. Cuber, W.K. Włosińskiego [14], jak również badania rentgenostrukturalne.

Jednakże sam spinel nie jest odpowiedzialny za dobre połączenie warstwy metalicznej z podłożem. Konieczna jest również obecność fazy bezpostaciowej, która prawdopodobnie intensyfikuje proces syntezy spinelu oraz wiąże ziarna molibdenu. A. Meyer [4, 15] stwierdził korzystny wpływ dodatku krzemianów na temperaturę spiekania warstw Mo oraz na wytrzymałość mechaniczną złącza "ceramika-metal".

Wykres równowagi fazowej MnO-SiO₂ [16] oraz wyliczenia termodynamiczne [14] wskazują na możliwość reakcji między SiO₂ i MnO jako konkurencyjnej dla syntezy MnAl₂O₄.

Tak więc mechanizm powstawania przyczepności pomiędzy ceramiką korundową i warstwą metaliczną jest bardzo złożony, zależy on zarówno od składu chemicznego łączonych tworzyw, jak i od fizykochemicznych warunków spiekania [1, 2, 3, 4].

Ważnym czynnikiem decydującym również o właściwościach kompozytów warstwowych jest zgodność ich właściwości fizycznych w określonych warunkach, a więc odpowiednia skurczliwość oraz dopasowanie współczynników rozszerzalności liniowej [5, 6].

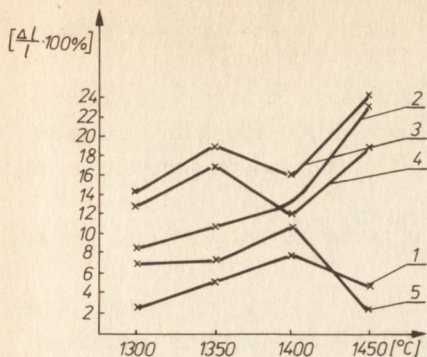
W niniejszej pracy omówiono wpływ dodatku SiO₂ do mieszanin Mo, Mn na niektóre właściwości tych kompozycji i warstw metalicznych otrzymywanych po spieczeniu ich na podłożach korundowych. Badano skurczliwość po spiekanii mieszanin Mo, Mn, SiO₂ i Al₂O₃, Mo, Mn, SiO₂, współczynnik rozszerzalności termicznej, właściwości użytkowe złącza "ceramika-metal" oraz struktury warstw Mn, SiO₂ spiekanych na podłożach korundowych.

2. PRÓBY TECHNOLOGICZNE I WYNIKI BADAŃ

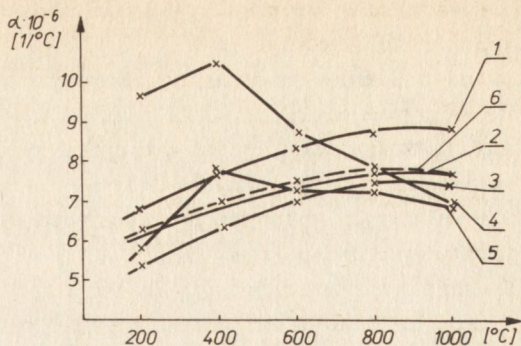
Przedmiotem badań były mieszaniny i warstwy metaliczne o następujących składach /% wagowy/: MoMn 20, MoMn 15 SiO₂ 5, MoMn 10 SiO₂ 10, MoMn 5 SiO₂ 15 i MoSiO₂ 20 oraz kompozyty ceramiczno-metalowe zawierające 50% wagowych Al₂O₃ i 50% wagowych wymienionych mieszanin. Warstwy metaliczne nakładano na podłoża z monokryształu, korundu i tworzyw zawierających 99, 97 i 95% Al₂O₃. Wszystkie próbki przygotowano w jednolity sposób i spiekano w temperaturze od 1300 do 1450°C w atmosferze wodoru o punkcie rosy +20°C w czasie od 30 do 120 min.

Dla mieszanin Mo, Mn i SiO₂ oznaczono skurczliwość po spiekanii oraz współczynnik rozszerzalności liniowej.

Badanie wykonano na próbkach o średnicy 5 i wysokości 10 mm, uformowanych



Rys. 1. Skurczliwość po spiekaniu mieszanin Mo, Mn i SiO_2 w funkcji temperatury
Czas spiekania 30 min, wodór o punkcie rosy $+20^\circ\text{C}$
1 - MoMn_2O , 2 - $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_2$,
3 - $\text{MoMn}_{10}\text{SiO}_2$,
4 - $\text{MoMn}_5\text{SiO}_2$, 5 - MoSiO_2



Rys. 2. Współczynnik rozszerzalności mieszanin Mo, Mn i SiO_2 w funkcji temperatury
1 - MoMn_2O , 2 - $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_2$,
3 - $\text{MoMn}_{10}\text{SiO}_2$, 4 - $\text{MoMn}_5\text{SiO}_2$,
5 - MoSiO_2 , 6 - tworzywo 95% Al_2O_3

przez prasowanie mieszanin proszkowych pod naciskiem ok. 10 000 N. Zależność tych właściwości od temperatury spiekania przedstawiono na rysunku 1 i 2.

Wszystkie mieszaniny wykazują dość duże zmiany skurczliwości, świadczące o przemianach fizykochemicznych zachodzących podczas spiekania. Zmiany te są adekwatne do przemian fazowych w układzie MnO-SiO_2 wg Haya [7] i prawdopodobnie świadczą o syntezie i topnieniu krzemianów manganu podczas spiekania mieszanin Mn i SiO_2 w atmosferze nawilżonego wodoru. Na podstawie tych wyników można przypuszczać, że w mieszaninach zawierających Mn i SiO_2 w temperaturze 1400°C kończy się proces syntezy krzemianów. Powyżej tej temperatury zachodzi już tylko spiekanie w obecności fazy ciekłej. Temperaturę 1400°C przyjęto jako optymalną dla spiekania warstw metalicznych wykonanych z badanych mieszanin.

Zmiany współczynników rozszerzalności liniowej mieszanin Mo, Mn i SiO_2 /spiekanych w temperaturze 1400°C / w funkcji temperatury przedstawiono na rysunku 2.

Mieszaniny $\text{MoMn}_5\text{SiO}_2$ i MoSiO_2 zawierające SiO_2 w postaci niezwiązanej wykazują znaczne zmiany współczynnika rozszerzalności liniowej w zakresie niskich temperatur, wynikające z przemiany polimorficznej SiO_2 . Może to mieć znaczny wpływ na właściwości złączy. Najmniejsze zmiany współczynnika rozszerzalności, w porównaniu z tworzywem zawierającym 95% Al_2O_3 , wykazuje mieszanina o składzie $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_2$.

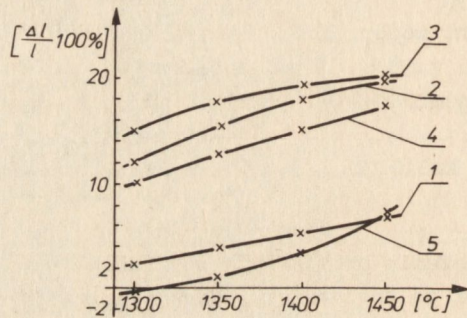
Ponieważ podczas spiekania na podłożach korundowych warstw metalicznych zawierających Mn zachodzi również synteza spinelu manganowo-glinowego [1, 4],

zbadano przebieg procesu spiekania mieszanin wykonanych z Al_2O_3 i składników past metalicznych.

Wykonano proszkowe mieszaniny kompozytowe zawierające 50% wagowych Al_2O_3 i 50% wagowych mieszanin Mo, Mn i SiO_2 , wykonanych w proporcjach uprzednio podanych. Uformowane z nich pastylki spiekano w takich samych warunkach jak składniki past metalicznych.

Dla mieszanin kompozytowych oznaczono skurczliwość po spiekaniu w funkcji temperatury i czasu /rys. 3/.

Mieszaniny zawierające tylko Mn lub SiO_2 wykazują nieznaczne zmiany skurczliwości w badanym zakresie temperatur spiekania. W tych samych warunkach proces spiekania kompozytów Al_2O_3 ; MoMn SiO_2 przebiega znacznie instensywniej. Zmiany skurczliwości mieszanin ceramiczno-metalowych są znacznie mniejsze niż



Rys. 3. Skurczliwość liniowa kompozytów ceramiczno-metalowych w funkcji temperatury

1 - Al_2O_3 , MoMn20, 2 - Al_2O_3 , MoMn15 SiO_2 5, 3 - Al_2O_3 , MoMn10 SiO_2 10, 4 - Al_2O_3 , MoMn5 SiO_2 15, 5 - Al_2O_3 , Mo SiO_2 20

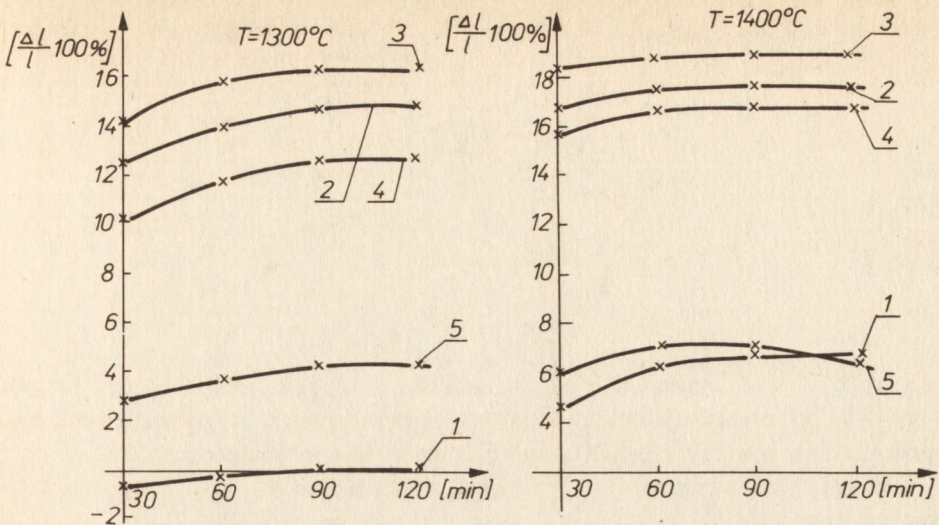
mieszanin metalicznych, mimo że zawierają one takie same ilości Mn i SiO_2 . Powyżej temperatury 1400°C dla tych mieszanin obserwuje się tylko nieznaczne zmiany skurczliwości.

Na rysunku 4 przedstawiono zmianę skurczliwości po spiekaniu w temperaturach 1300 i 1400°C w funkcji czasu.

Praktycznie niezależnie od składu kompozytu w temperaturze 1300°C nie obserwuje się zmian skurczliwości po 90 min spiekania, natomiast w temperaturze 1400°C równowaga ustala się po 60 min.

Wpływ dodatku SiO_2 do past MoMn na wytrzymałość mechaniczną złącza "ceramika-metal" przedstawiono na rysunku 5. Badano złącza lutowane z warstwami metalicznymi spiekanyymi w temperaturze 1400°C przez 30 min w atmosferze wodoru o punkcie rosy +20°C.

Na wykresie podano wartość średnią z 10 pomiarów. Rozrzut mierzonych wartości sił niszczących wynosił +15%.



Rys. 4. Skurczliwość po spiekaniu kompozytów ceramiczno-metalowych w funkcji czasu

1 - Al_2O_3 , MoMn_2O , 2 - Al_2O_3 , $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_2_5$, 3 - Al_2O_3 , $\text{MoMn}_{10}\text{SiO}_2_{10}$,
4 - Al_2O_3 , $\text{MoMn}_5\text{SiO}_2_{15}$, 5 - Al_2O_3 , MoSiO_2_{20}

Niezależnie od rodzaju podłoża korundowego stwierdzono pewną prawidłowość zależności wytrzymałości mechanicznej złączy od zawartości SiO_2 w paście metalicznej.

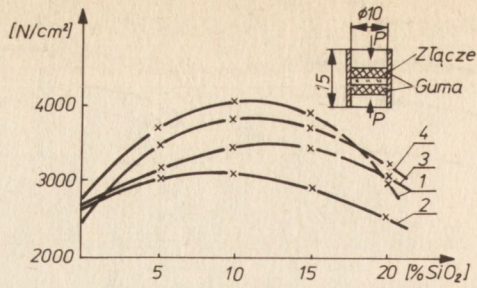
Najniższą wytrzymałość stwierdzono dla złączy lutowanych z warstwami zawierającymi tylko Mn lub SiO_2 . Dodatek SiO_2 do past metalicznych MoMn powoduje znaczny wzrost wytrzymałości mechanicznej, największe wartości uzyskano dla równowagowych ilości Mn i SiO_2 . Nieco mniejsze wartości, ale porównywalne mają złącza lutowane z warstwami zawierającymi 5 i 15% SiO_2 .

Istotnym parametrem użytkowym złączy jest również ich próżnioszczelność - naciek helu maks. $1,33 \cdot 10^{-8}$ Pa m^3/s . Przy badaniach szczelności złącza lutowane z warstwami metalicznymi o składzie $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_2_5$ i $\text{MoMn}_{10}\text{SiO}_2_{10}$ wykazały powtarzalność 100%.

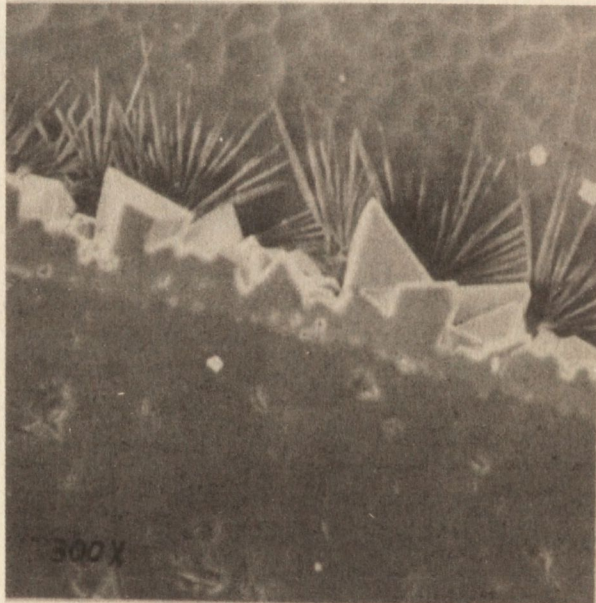
Analiza uzyskanych wyników podstawowych właściwości warstw metalicznych i złączy "ceramika-metal" pozwala na określenie optymalnych proporcji Mn i SiO_2 w pastach metalicznych oraz na wyznaczenie właściwej temperatury spiekania.

Poniżej podano niektóre wyniki badań mikroskopowych i rentgenograficznych warstw pośrednich pomiędzy mieszaninami Mn, SiO_2 i podłożem korundowym, obrazujące w pewnym uproszczeniu proces powstawania połączeń "ceramika-warstwa metaliczna" w procesie wspólnego spiekania.

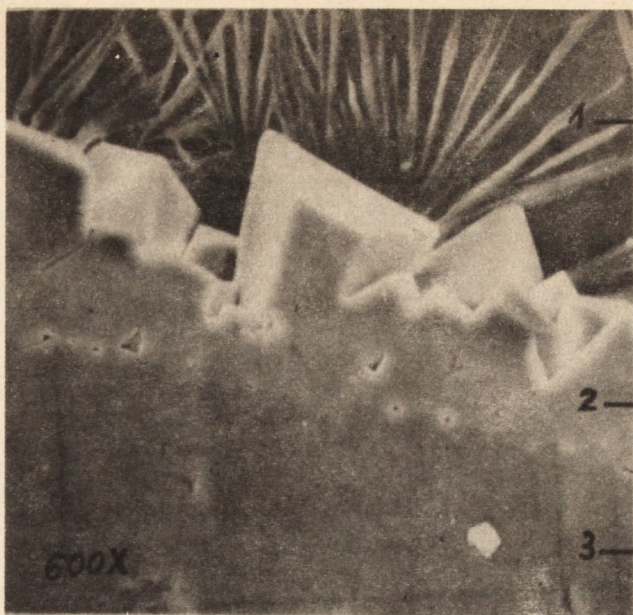
Na rysunku 6 i 7 przedstawiono mikrostrukturę warstw $\text{Mn}_5\text{O}_5\text{SiO}_2_{50}$ spiekanych na monokryształach korundu i podłożu zawierającym 95% Al_2O_3 w temperaturze 1400°C przez 30 min w atmosferze wodoru o punkcie rosy $+20^{\circ}\text{C}$.



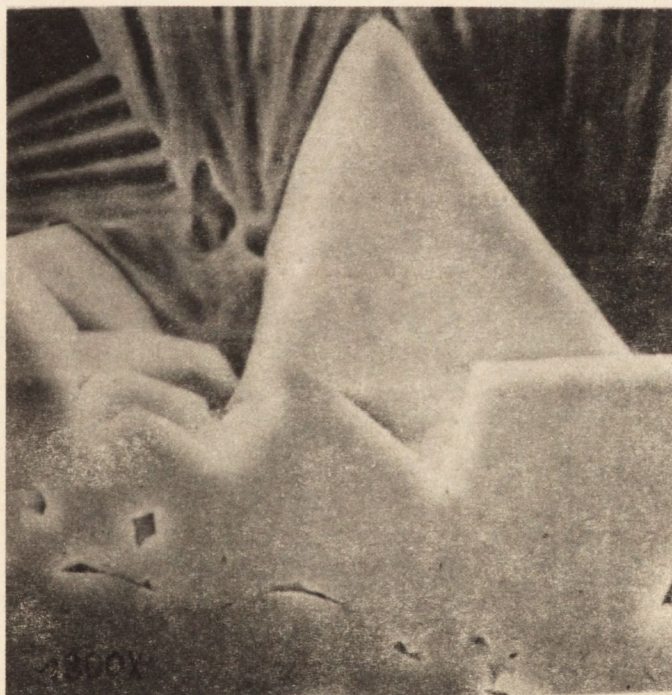
Rys. 5. Zależność wytrzymałości mechanicznej na rozrywanie złączy "ceramika-metal" od zawartości SiO_2 w paście metalicznej i od rodzaju podłoża. Złącza lutowane stopem AgCu_{28} , tulejki metalowe wykonane z FeNi_{42}
 1 - monokryształ korundu, 2 - tworzywo zawierające 99,5% Al_2O_3 , 3 - tworzywo zawierające 97% Al_2O_3 , 4 - tworzywo zawierające 95% Al_2O_3



Rys. 6. Mikrostruktura warstw $\text{Mn}_{50}\text{Si}_{0.50}$ spiekanych na monokryształe korundu
 Zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu skaningowego. Zgląd trawiony

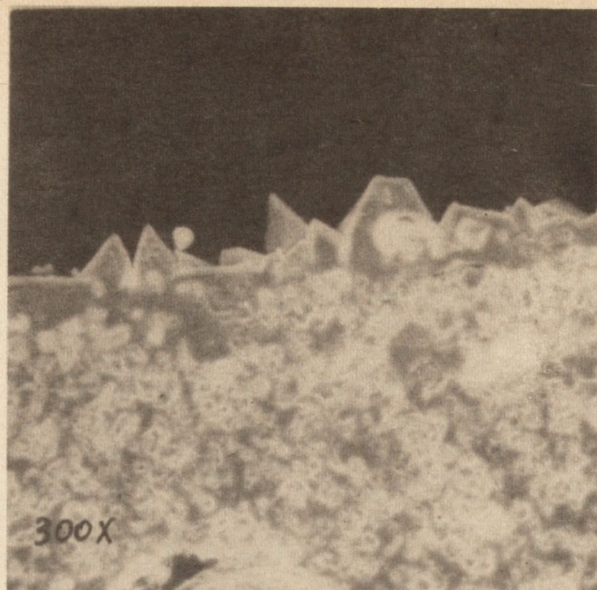


Rys. 6

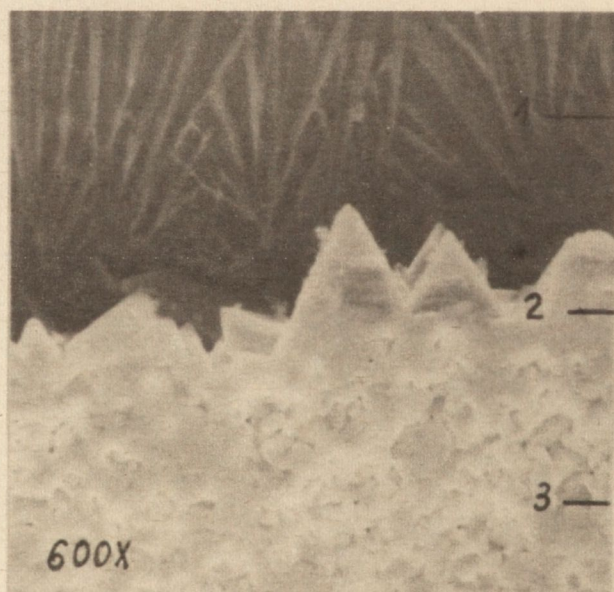


Rys. 6

1 - mieszanina Mn, SiO₂, 2 - warstwa przejściowa, 3 - monokryształ korundu



Rys. 7



Rys. 7. Mikrostruktura warstw $Mn_{50}SiO_{250}$ spiekanych na podłożu korundowym zawierającym 95% Al_2O_3
 Zgląd trawiony
 1 - mieszanina Mn_2SiO_4 , 2 - warstwa przejściowa, 3 - tworzywo korundowe 95% Al_2O_3



Rys. 7

Na granicy warstw: mieszanina Mn i SiO_2 - podłoża korundowe wykonane z monokryształu korundu bądź z tworzywa zawierającego 95% Al_2O_3 , powstaje charakterystyczna warstwa przejściowa o budowie krystalicznej. Oprócz dużych krystalitów są widoczne igłowe wydzielenia rozchodzące się w kierunku warstwy krzemianowej.

Analizę składu chemicznego tych warstw wykonaną za pomocą mikrosondy elektrycznej przedstawiono na rysunku 8 i 9.



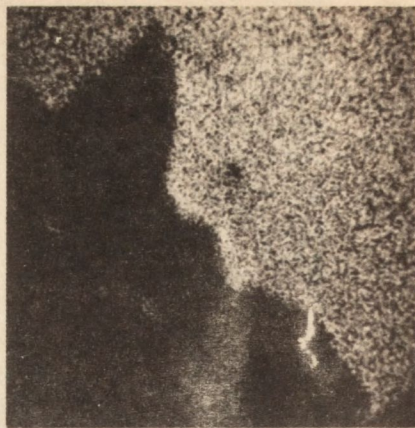
Rys. 8a



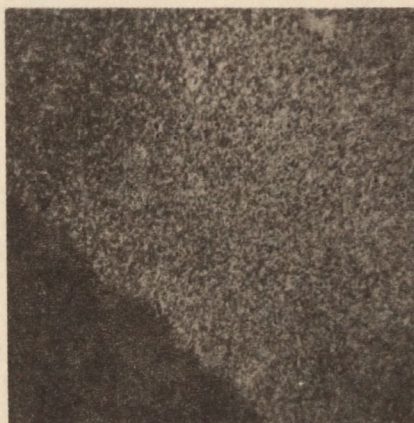
Rys. 8b



Rys. 8c

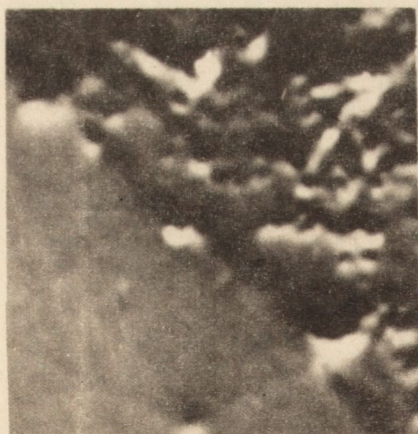


Rys. 8d

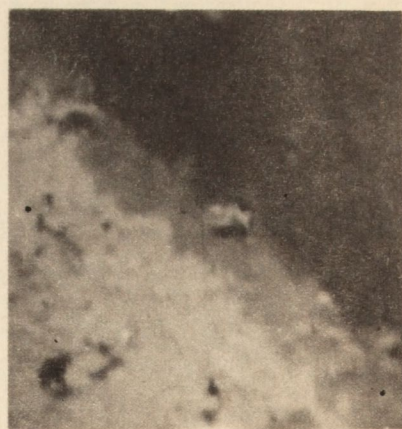


Rys. 8e

Rys. 8. Obraz składu chemicznego warstw $Mn_{50}SiO_{2.50}$ spiekanych na monokryształach korundu w temperaturze $1400^{\circ}C$ /pow. 1200x/
a/ relief powierzchni; b/ obraz składu chemicznego, c/ Al, d/ Mn, e/ Si



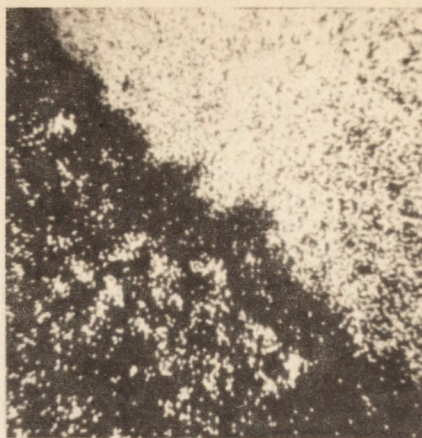
Rys. 9a



Rys. 9b



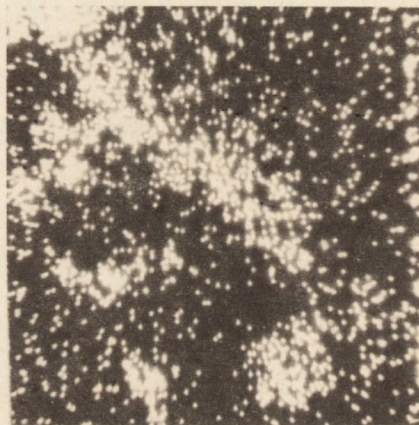
Rys. 9c



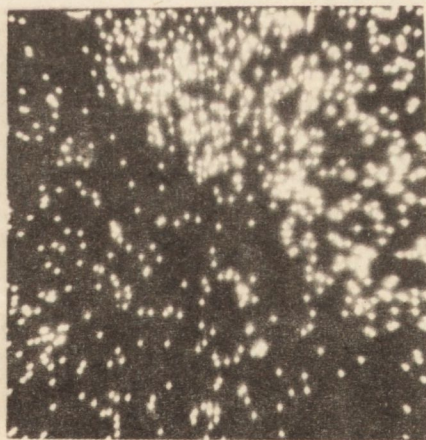
Rys. 9d



Rys. 9e



Rys. 9f



Rys. 9g

Rys. 9. Obraz składu chemicznego warstw $Mn_{50}SiO_{2.50}$ spiekanych na podłożu zawierającym 95% Al_2O_3 w temperaturze $1400^{\circ}C$ /pow. 1200x/
a/ relief powierzchni, b/ obraz składu chemicznego, c/ Al, d/ Si, e/ Mn,
f/ Mg, g/ Ca

Z porównania przedstawionej analizy składu chemicznego i analizy rentgenowskiej wynika, że warstwa przejściowa jest zbudowana z krystalicznego spinelu manganowo-glinowego [1, 8, 9] krystalicznych krzemianów manganowo-glinowych i szkła.

3. PODSUMOWANIE

Uzyskane wyniki badań podstawowych właściwości warstw metalicznych pozwalają na określenie optymalnych proporcji Mn i SiO_2 w pastach metalicznych, które gwarantują jakościowe i powtarzalne parametry użytkowe złączy "ceramika-metal", to jest wysoką wytrzymałość mechaniczną i próżnioszczelność.

Najniższą wytrzymałość mechaniczną na rozrywanie, niezależnie od rodzaju podłoża, mają złącza lutowane z warstwami MoMn_2O .

Najwyższe wartości uzyskano dla złączy lutowanych z warstwami o składzie $\text{MoMn}_{10}\text{SiO}_{210}$, nieco niższe, ale porównywalne dla warstw $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_{25}$ i $\text{MoMn}_5\text{SiO}_{215}$.

Stwierdzono również, że wytrzymałość mechaniczna złączy lutowanych z warstwami spiekanyymi na tworzywach polikrystalicznych zależy również od zawartości fazy szklistej w podłożu ceramicznym i jest najwyższa dla tworzyw zawierających 95% Al_2O_3 .

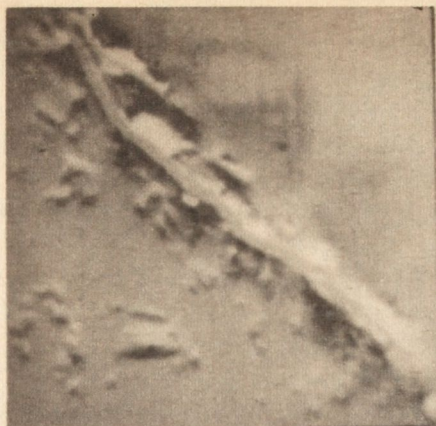
Kryterium próżnioszczelności spełniają jedynie złącza lutowane z warstwami metalicznymi o składzie: $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_{25}$ w dużym zakresie temperatur spiekania od 1300 do 1450°C i $\text{MoMn}_{10}\text{SiO}_{210}$ w nieco mniejszym zakresie temperatur spiekania od 1400 do 1450°C.

Powyższe wyniki są zgodne z badaniami podstawowych właściwości warstw metalicznych. Z oznaczonych zależności współczynników rozszerzalności liniowej w funkcji temperatury wynika, że mieszaniny o składzie: $\text{MoMn}_{15}\text{SiO}_{25}$ i $\text{MoMn}_{10}\text{SiO}_{210}$ wykazują najmniejsze zmiany badanej właściwości w stosunku do tworzywa zawierającego 95% Al_2O_3 .

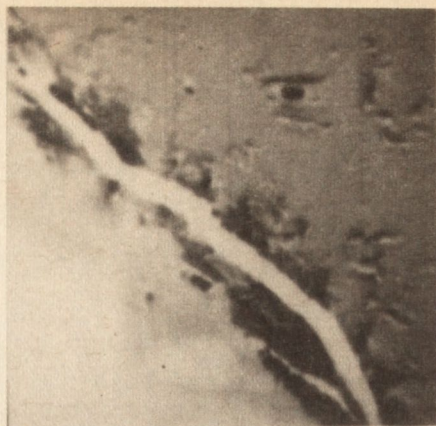
Z pomiarów skurczliwości liniowej po spiekanii wyznaczono optymalną temperaturę spiekania warstw metalicznych. Niezależnie od składu pasty metalicznej najwyższe parametry użytkowe złączy uzyskano w temperaturze 1400°C. Badania mikrostrukturalne i rentgenowskie układów modelowych Mn i SiO_2 oraz ich mieszanin wykonanych w różnych stosunkach wagowych, spiekanych w temperaturze 1400°C na leukoszafirze i podłożu polikrystalicznym zawierającym 95% Al_2O_3 obrazują w przybliżeniu proces powstawania warstwy przejściowej decydującej o właściwościach złączy.

Podczas spiekania Mn na podłożu z monokryształu korundu powstaje warstwa przejściowa spinelu manganowo-glinowego, niespójna z podłożem /rys. 10/. Na zdjęciach z mikroanalizatora rentgenowskiego jest widoczna mikroszczelina pomiędzy warstwą spinelową a monokryształem korundu.

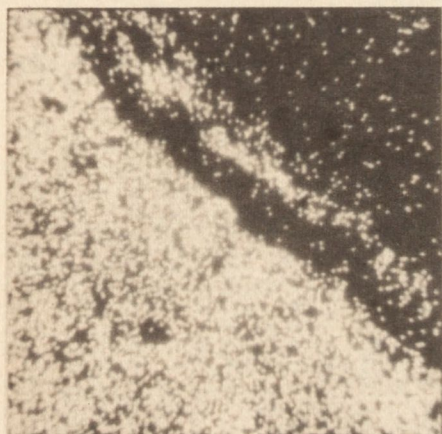
Warstwę przejściową związaną z podłożem korundowym uzyskano dla mieszanin $\text{Mn}_7\text{SiO}_{225}$ i $\text{Mn}_5\text{SiO}_{250}$, których spiekanie przebiega z udziałem fazy ciekłej.



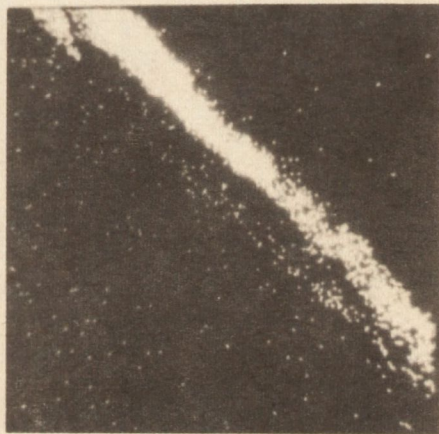
Rys. 10a



Rys. 10b



Rys. 10c



Rys. 10d

Rys. 10. Obraz składu chemicznego warstwy Mn spiekanej na monokryształe korundu w temperaturze 1400°C /pow. 600x/

a/ relief powierzchni,

b/ obraz składu chemicznego,

c/ Al, d/ Mn

1 - warstwa Mn, 2 - mikroszczelina, 3 - monokryształ korundu

W tym przypadku warstwa przejściowa jest zbudowana z krystalicznego spinelu manganowo-glinowego, krystalicznych wydzieli prawdopodobnie rondonitu i szkła.

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych i badań rentgenowskich można sformułować prawdopodobną hipotezę powstawania warstwy przejściowej.

Synteza spinelu manganowo-glinowego zachodzi w fazie stałej prawdopodobnie równolegle z syntezą krzemianów manganowych. W zakresie temperatur

powyżej 1250°C [7, 9] następuje topnienie krzemianów manganowych. Faza ciekła wypełnia przestrzeń kontaktową ułatwiając transport składników do strefy reakcji.

Na zdjęciach z mikroanalizatora rentgenowskiego są widoczne na granicy styku warstwy spinelowej i korundu zamknięte obszary bogate w Si /rys. 8/.

Podczas studzenia ze stopu manganowo-krzemowego krystalizuje również w niewielkiej ilości w kształcie igłowym krzemian manganowy /prawdopodobnie rodonit/.

W przypadku tworzyw polikrystalicznych w procesie przenoszenia masy bierze udział większa ilość składników /Mg, Ca/, zmienia się nieznacznie skład chemiczny warstwy, niemniej obrazy mikrostruktury warstw przejściowych w obu przypadkach są do siebie bardzo podobne.

W podsumowaniu można stwierdzić, że o właściwościach złączy "ceramika-metal" decydują wszystkie fazy wytworzone podczas spiekania. Utworzony spinel manganowo-glinowy stanowi ciągle połączenie z podłożem. Wytrącenia krystaliczne krzemianów umacniają dyspersyjnie szkło, podwyższając wytrzymałość mechaniczną złączy, zaś szkło jest odpowiedzialne za próżnioszczelność spiekanej warstwy.

LITERATURA

1. Hirota M.: Trans. JIM, 9, 1968
2. Twentymen E.M., Popper P.: J. Mater. Sci., 10, 1975, s. 765-790
3. Jirkovsky V., Mikulickova J.: Slaboproudy Obzor, 33, 3, 1972, s. 122-128
4. Meyer A.: Ber. Dtsch. Keram. Ges., 42, 12, 1965, s. 452-454
5. Chance A.D., Wilcox L.D.: IEEE, 59, 10, 1971, s. 1455-1462
6. Chance A.D.: Metalurgical Trans., 1, 3, 1970, s. 685-694
7. Hay R., Whiet J., Mc Intosh A.B.: J. West. Scot. Iron Steel Inst., 42, 99, s. 1934-1935
8. Włosiński W.K.: Prace ONPMP, 11, 1976
9. Olesińska W.: Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 1980
10. Olesińska W.: Prace ONPMP, 1, 1974
11. Nolte H.J., Spurek R.F.: Television Eng., 1, 11, 1950, s. 14-18
12. Pincus A.G.: J. Am. Ceram. Soc., 36, 5, 1953, s. 152-158
13. Reszetnikow A.M., Frenkiel E.B., Kuskowa B.S.: Referatywny Żurnał, 1972
14. Cuber W., Włosiński W.K.: Prace ONPMP, 1, 1978
15. Meyer A.: Ber. Dent. Keram. Ges.: 42, 12, 1965, s. 405-444
16. Glasser F.P.: Am., J. Sci.: 256, 398, 1958