

Katarzyna PIETRZAK

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Władysław K. WŁOSIŃSKI

POLITECHNIKA WARSZAWSKA, INSTYTUT TECHNOLOGII BEZWIÓROWYCH

ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

Spajanie ceramicznych przewodników jonowych z metalami

1. WPROWADZENIE

Ostatnio notuje się rozwój opracowań i zastosowania ceramicznych przewodników jonowych. Są one wykorzystywane głównie w niekonwencjonalnych źródłach energii przy produkcji wodoru, w bateriach "siarka-sód" /S/Na/ oraz w sondach tlenowych.

Jedną z głównych przyczyn ograniczonego wykorzystywania ceramicznych przewodników jonowych jest bardzo trudna do opanowania technologia spajania ich z metalami. Wynika to z faktu zupełnie odmiennej mikrostruktury spajanych materiałów, różnic we właściwościach fizycznych /współczynnik rozszerzalności liniowej, zwilżalność/ oraz często bardzo trudnych warunków eksploatacji złącza /bardzo wysokie temperatury, szoki termiczne, chemicznie aktywne środowisko pracy/.

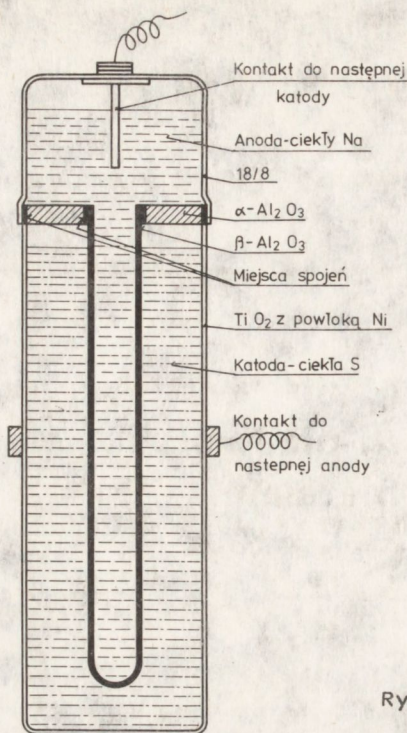
Prace naukowe i technologiczne dotyczące opracowania nowych metod spajania i adaptowania już istniejących koncentrują się głównie na poszukiwaniu ekonomicznych metod spajania, ale muszą również uwzględniać dużą wytrzymałość doraźną i zmęczeniową projektowanych złączy.

2. PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ ZŁĄCZY

Podstawowymi przykładami zastosowania przewodników jonowych typu β - Al_2O_3 są:

- baterie S/Na w samochodach,
- przepony przewodzące w produkcji H_2 .

Bateria S/Na jest budowana najczęściej w kształcie cylindrycznym lub płaskim /rys. 1/. Cylinder zewnętrzny stanowiący obudowę ogniwa jest wykonywany najczęściej ze stali chromowo-niklowej z naniesioną od wewnątrz warstwą aluminium. Cylinder wewnętrzny stanowi elektrolit. Elektrolitem tym jest β - Al_2O_3 o grubości ścianki mniejszej niż 1 mm. Wewnątrz elektrolitu znajduje się ciekły sól lub jego związek. Pomie-



Rys. 1. Typowa cylindryczna bateria S/Na [7].

dzy cylindrami jest umieszczona siarka, która łączy się z sodem dając Na_2S_5 w stanie naładowanym akumulatora i Na_2S_3 w stanie wyładowanym ogniwa. Do ciekłego sodu jest doprowadzona metalowa elektroda o dużym przewodnictwie elektrycznym. Druga elektroda ma bezpośredni kontakt z siarką. Ponieważ siarka jest dielektrykiem dodaje się więc sproszkowanego grafitu aby zapewnić dobre przewodnictwo tego obszaru.

W tabeli 1 zestawiono parametry ogniwa S/Na i akumulatora ołowiowego. Z podanego zestawienia wynika, że gęstość energii zmagazynowanej w ogniwie S/Na jest około 10 razy większa niż w akumulatorze o tej samej masie. Zestawienie gęstości energii dla różnych typów ogniw przedstawia tabela 2. Dane umieszczone w tabelach 1 i 2 powinny być traktowane jako wartości orientacyjne. Dotyczy to szczególnie wartości otrzymanych

Tabela 1. Porównanie parametrów ogniwa S/Na i akumulatora ołowiowego Pb/PbO₂

Rodzaj ogniwa	Największa gęstość prądu $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	Gęstość energii $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$	Koszt materiałów aktywnych USD/kWh	Koszt elektrody zbiorczej USD/kWh
S/Na	100	154-220	0,49	0,44 /C/
Pb/PbO ₂	15	17-33	10,00	10,00 /Pb/

eksperymentalnie. W różnych pracach opisujących konkretne ogniwa danego typu, są podane charakterystyczne dla nich wyniki pomiarów. Bardzo często różnią się one; np. gęstość prądu dla ogniwa S/Na podana w tabeli 1 wynosi $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a można znaleźć ogniwa pracujące przy $1 - 2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Nie zapominając o tych różnicach, widzimy na podstawie tabeli 2, że obok ogniwa S/Na interesującym może być ogniwo litowo-siarkowe i litowo-selenowe. Pracują one jednak w wyższych temperaturach, a także mają większe wartości oporności elektrycznej elektrolitu. Jest to bardzo ważne podczas ogniwa, gdyż zwiększa jego opór wewnętrzny i powoduje dodatkową stratę energii. Zastosowanie ogniw S/Na jest bardzo różnorodne. Pierwsze eksperymentalne samochody z ogniwami tego typu zbudowano w Wielkiej Brytanii w 1973 roku. W 1974 roku Toyota wyprodukowała pierwszą eksperymentalną serię samochodów elektrycznych, a Ford w USA wyposażył w napęd elektryczny samochód Mustang II. W czasie jazdy próbnej samochód ten zasilany bateriami S/Na, rozwijał szybkość do 160 km/h, a przy średniej szybkości 113 km/h przejechał 600 km bez konieczności ładowania akumulatora. Ogniwa S/Na mogą być stosowane jako baterie magazynujące energię w okresach podszczytowych oraz do celów specjalnych: stymulatory pracy serca, zasilacze radiostacji, w łodziach podwodnych, pojazdach wojskowych, rakietach itp.

Najintensywniejsze badania zastosowań przewodników jonowych dotyczą źródeł napędu dla samochodu elektrycznego. Jak poinformowano na IV Sympozjum Pojazdów Elektrycznych w Düsseldorfie - główne firmy motoryzacyjne Japonii i USA skonstruowały samochód elektryczny o prędkości maksymalnej $v = 97 \text{ km/h}$, przebiegu $\sim 170 \text{ km}$ i trwałości akumulatora ~ 1000 cykli.

Tabela 2. Zestawienie gęstości energii dla różnych typów ogniw

Rodzaj ogniwa	Gęstość energii Wh/kg		Temperatura pracy ogniwa °C
	teoretyczna	doświadczalna	
Li/S	2800	330	350-450
Li/Cl ₂	2200	150	350-500
Li/Se	1300	330	350-400
Zn/pow.	1100	60	
Fe/pow.	940	50	
S/Na	785	100/250	300-400
Li/Te	650	250	400-470
Cd/pow.	500	50	
Ag/Zn	440	120	
Ni/Zn	330	40	
Ag/Cd	270	50	
Ni/Fe	265	17	
Ni/Cd	210	17/20	
Pb/PbO ₂	170	17	

Innym przykładem zastosowania przewodników ceramicznych są sondy typu ZrO_2 o odpowiednio ukształtowanej strukturze, pracujące jako mierniki tlenu w hutnictwie stali i metali kolorowych oraz jako czujniki stosowane w kontrolowanych atmosferach przy obróbce cieplno-chemicznej, np. w piecach do nawęglania stali.

3. WARUNKI PRACY

Złącze $\beta-Al_2O_3$ - metal należy do ekstremalnie zmiennie termicznie obciążonych połączeń. May i Tan w swojej pracy [1] określają następujące warunki pracy baterii S/Na, a więc również i jej złącza: żywotność - 3000 cykli, gęstość energii - 150 Wh/kg, maksymalna temperatura pracy baterii 625 K. Bateria była zbudowana z rurek $\beta-Al_2O_3$ o $D=15$ mm, $l=200$ mm połączonych z zewnętrzną obudową ze stali kwasoodpornej o $D=33$ mm i $l=600$ mm. Petzow [2] podaje złącze $\beta-Al_2O_3$ - stal kwasoodporna obciążone zmiennym cyklem termicznym od $+20$ do $+300$ °C jako jeden z przykładów największych obciążeń złączy poza łopatkami turbin gazowych. May i Henderson w pracy [3] określili z uproszczonego wzoru $\sigma = E\alpha\Delta T$ naprężenia występujące w przegrodzie jonowej na ± 140 MN/m², przy przyjęciu modułu Younga $2,1 \cdot 10^{11}$ N·m⁻², odpowiedniej różnicy termicznych współczynników rozszerzalności, przy temperaturze pracy baterii 575 K. Moorhead i inni w pracy [5] podają następujące warunki pracy dla ceramiczno-metalowych sond funkcjonujących w zbiornikach wysokotemperaturowych: temperatura 1073-1173 K przez 5 h - w tym czasie 50 cykli; szok termiczny wynosił: 223-573 K w czasie 2 s lub 223-473 K przez 0,5 s.

4. KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW ZŁĄCZA

Typowym przedstawicielem ceramicznych przewodników jonowych jest β i β' $-Al_2O_3$. Skład faz odpowiada: $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$ lub $Na_2O \cdot 5Al_2O_3$. Oba związki składają się z bloków Al_2O_3 rozdzielonych warstwami zawierającymi sód i tlen. Gęstość $\beta-Al_2O_3$ jest zdeterminowana składem chemicznym oraz warunkami spiekania; wytrzymałość $\beta-Al_2O_3$ jest nieco niższa od wytrzymałości $\alpha-Al_2O_3$. Obecne prace technologiczne mające na celu udoskonalenie $\beta-Al_2O_3$ dotyczą przede wszystkim obniżenia temperatury spiekania z ok. 1873 K, poprawy przewodnictwa jonowego w funkcji temperatury, uodpornienia na degradowanie struktury w czasie pracy ogniw S/Na. Znanych jest wiele rozwiązań technicznych polegających głównie na zastępowaniu ruchliwych jonów Na jonami srebra lub litu. Parę lat temu opracowano spiekane elektrolity typu lisikon i nasikon o temperaturze spiekania 1373 K. Wybrane właściwości omawianych przewodników ceramicznych: $\beta-Al_2O_3$, nasikonu $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ i ZrO_2 przedstawiono w tabeli 3.

Wymienione przewodniki ceramiczne są najczęściej spajane z takimi metalami jak: Cu, Al, stal kwasoodporna typu 18/8 i kowar oraz z ceramiką korundową / $\alpha-Al_2O_3$ /. Wybrane właściwości tych materiałów zebrano w tabeli 4.

Tabela 3. Wybrane właściwości przewodników ceramicznych: β - Al_2O_3 , nasiconu $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ i ZrO_2 /stabilizowany Y_2O_3 6,5% molowego/

Materiał Właściwość	β - Al_2O_3	Nasicon	ZrO_2
Gęstość [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	~ 3	3,27	5,98
E [$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]	$2,1\cdot 10^{11}$	-	$2,07\cdot 10^{11}$
K_{1c} [$\text{MN}\cdot\text{m}^{3/2}$]	3,1	-	1,9
R_m [$\text{MN}\cdot\text{m}^{-2}$]	$>170/\text{ziarno}<120 \mu\text{m}/$ $\sim 270/\text{ziarno}<5 \mu\text{m}/$	~ 80	~ 84
α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	$6,8\cdot 10^{-6}/200-400^{\circ}\text{C}/$ $7,9\cdot 10^{-6}/400-800^{\circ}\text{C}/$	$7,2\cdot 10^{-6}/200-400^{\circ}\text{C}/$ $5,5\cdot 10^{-6}/400-800^{\circ}\text{C}/$	$9,1\cdot 10^{-6}$ -

Tabela 4. Wybrane właściwości Cu, Al, kowaru, 18/8, α - Al_2O_3

Materiał Właściwość	Cu	Al	kowar	18/8	α - Al_2O_3
Gęstość [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	8,96	2,7	-	$\sim 7,3$	~ 4
E [MPa]	$12,9\cdot 10^4$	$7,1\cdot 10^4$	$/12+15/\cdot 10^4$	-	$37,5\cdot 10^4$
$K_{1c}\cdot 10^5$ [$\text{N}\cdot\text{m}^{3/2}$]	-	-	-	-	45
R_m [MPa]	227	~ 160	490-608	-	-
α $773\cdot 10^6 \text{K}^{-1}$ 253	18,7	2,38	6,2	17,0	6,8
Temperatura topnienia [K]	1356	933,2	-	~ 1673	2324 _{±4}

5. PRZEGLĄD TECHNIK SPAJANIA

Dotychczas są znane następujące techniki spajania przewodników ceramicznych z metalami:

- spajanie lutami amorficznymi /szkliwami/,
- lutowanie poprzez metaliczne warstwy pośrednie,
- spajanie lutami aktywnymi,
- spajanie metodą kompresyjną i termokompresyjną,
- spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego /elektrospajanie/.

Spajanie lutami amorficznymi /szkliwami/

Przy badaniu własności mechanicznych β - Al_2O_3 i β'' - Al_2O_3 w kontakcie z solami KNO_3 i KCl stosowanymi dla wymiany jonowej - Crosbie

i Tennenhouse [6] stosowali cylindryczne połączenia $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ z rurami $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ specjalnie przygotowanym do tego celu szkliwem kwarcowo-borowym. Złącze to było szczelne i wytrzymało próbę helową na poziomie powyżej $3 \cdot 10^{-7} \text{ Tr} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$. Gordon i inni opisując zastosowania baterii S/Na dla samochodu elektrycznego [7] a, podają, iż rury $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ mogą być spajane z izolatorami ceramicznymi, np. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ceramiką rutylową jak też z rurami ze stali kwasoodpornej, m.in. przy pomocy specjalnych szkliw. Podobne rozwiązania w bateriach S/Na przeznaczonych do celów badawczych proponuje Lingscheit [8]. Wybrane spoiwa amorficzne zebrano w tabeli 5.

Tabela 5. Wybrane spoiwa amorficzne [6, 7, 8]

Lp.	Nazwa spoiwa lub skład chemiczny [%mol]	Zastosowanie	Pozycja literatury
1	Szkło krzemowo-borowe Pyrex-Corning	Sp. $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i stalą	[6]
2	47,5% B_2O_3 ; 23% Al_2O_3 ; 7,9% SiO_2 ; 21,6% BaO	} $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ze stalą 18/8 poprzez przekładkę z $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	[7a]
3	42,8% B_2O_3 ; 22,5% Al_2O_3 ; 15,3% SiO_2 ; 19,4% BaO		
4	33% B_2O_3 ; 23% Al_2O_3 ; 23% SiO_2 ; 21% BaO .		

Lutowanie poprzez metaliczne warstwy pośrednie i spajanie lutami aktywnymi

Cytowany już Moorhead w pracy [5], w której szczegółowo opisał metody lutowania twardego przy pomocy warstw pośrednich i lutów aktywnych, podaje, że warstwy pośrednie - obok tradycyjnie występującej warstwy Mn-Mo - można otrzymać poprzez naparowanie lub platerowanie jonowe. Inny sposób lutowania autorzy wykonywali przez dysocjację TiH_2 w cyklu lutowania, wprowadzali również pierwiastki aktywne, jak np. Ti i Zr do stopów z Ni. Przy ogrzewaniu powyżej 1228 K tworzyła się entektyka Ni-Ti jako korzystny materiał do spajania. Autorzy zajmowali się wyłącznie wytrzymałością mechaniczną spoin, a zupełnie pominieli dyfuzję pierwiastków aktywnych do przewodnika jonowego, która, jeżeli jest zbyt głęboka, to może co prawda nie osłabiać połączenia, ale degradowuje jego strukturę.

Inny przykład łączenia przewodnika jonowego typu $\text{ThO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ ze stopem NiFe45 podaje Jung i inni [9]. Autorzy wykonując złącza cylindryczne wymienionych materiałów, najpierw spiekali warstwę Mn-Mo na podłożu $\text{ThO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, a później lutowali lutowiem CuNi2. Częściej spotykane spoiwa aktywne i metaliczne zebrano w tabeli 6.

Tabela 6. Wybrane spoiwa aktywne i metaliczne [5, 10].

Lp.	Skład chemiczny spoiwa [%mol]	Zastosowanie	Pozycja literatury
1	Spoiwa aktywne: 72% Ti; 28% Ni	} czujniki ceramiczno-metalowe	[5]
2	Spoiwa 49% Ti; 49% Cu; 2% Be		
3	Spoiwa 48% Ti; 48% Zr; 4% Be		
4	Spoiwa metaliczne: 97% Cu; 2,95% Ni 0,05% B	} β -Al ₂ O ₃ ze stalą i Nb	[10]
5	Spoiwa metaliczne: 80% Au; 20% Ni		

Spajanie metodą kompresyjną i termokompresyjną

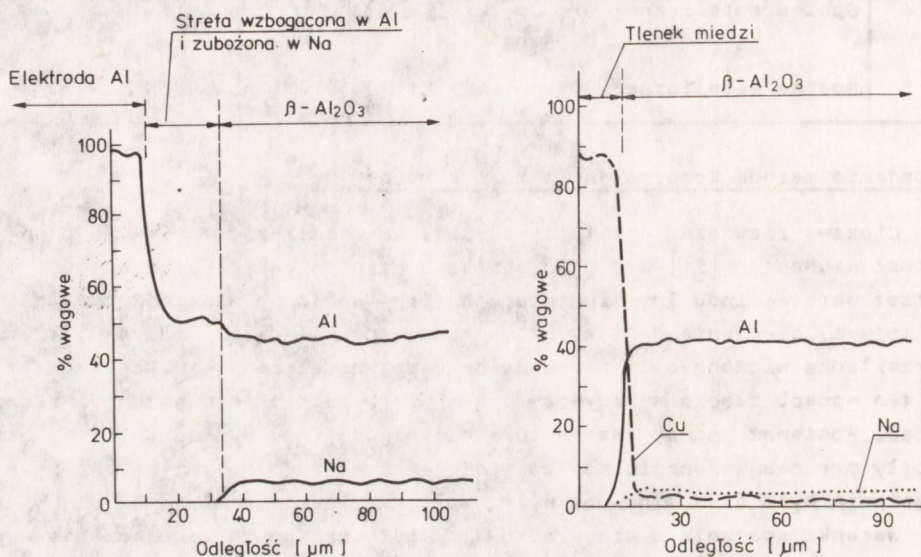
Ciekawe rozwiązania dotyczące spajania metali z ceramiką zaproponował Neuhauser [11] stosując spajanie ciśnieniowe dwóch elementów przez warstwę indu lub aluminium. Warunki spajania dla indu były następujące: ciśnienie $p=63 \text{ kg/cm}^2$, grubość przekładki z indu $g=0,5 \pm 1 \text{ mm}$; przekładka włożona była pomiędzy dwa spajane elementy. Wykonywane w ten sposób złącza wykazywały dobrą wytrzymałość mechaniczną i szczelność. Ponieważ jednak temperatura mięknięcia indu wynosi 429 K, złącza mogły pracować znacznie poniżej tej temperatury, a wytrzymałość połączenia była determinowana wytrzymałością indu.

Warunki spajania z przekładką z Al były następujące: złączenie odbywało się bez dodatkowego podgrzewania, potrzebna była również znacznie większa precyzja wykonania elementów spajanych niż w przypadku przekładki z indu. Nieutlenione Al podobnie jak In odkształcało się plastycznie pod ciśnieniem, wypełniając szczelnie nierówności łączonych powierzchni. Końcowa grubość przekładki aluminiowej wynosiła od 1/2 do 1/3 grubości pierwotnej /grubość pierwotna - 0,254 mm/. Autorzy stosowali dla uplastycznienia aluminium podgrzewanie wstępne do 723 K. Złącze obciążano stopniowo do $p_{\max}=230 \text{ kg/cm}^2$. Jako jedną z zalet łączenia poprzez przekładkę z Al, autorzy podają łatwość automatyzowania procesu. Wytrzymałość na rozzerwanie tego połączenia wynosiła 280 kg/cm^2 . Inną metodę spajania ciśnieniowego w zastosowaniu dla sond tlenowych proponuje Frey i inni [12]. Przewodnik ceramiczny ZrO₂ spajali oni kompresyjnie ze stopem Pt/Rh w postaci rury, w temperaturze 1973 K, przy ciśnieniu $90 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$, w czasie $10 \pm 20 \text{ min}$.

Spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego

Inną opisaną w literaturze metodę łączenia ceramicznych przewodników jonowych z metalami jest elektrospajanie. Spajanie tą techniką polega na tym, że przez łączone elementy przepuszcza się prąd stały o odpowiednim napięciu i natężeniu. Cały proces przebiega w podwyższonej temperaturze i czasem w atmosferze ochronnej. Bruce Dunn w swojej pracy [13] opisuje proces spajania Cu, Fe, Al, kowaru, Ti i Mo

z β - Al_2O_3 . Łączenie odbywało się w temperaturze $550\text{--}600^\circ\text{C}$, przy napięciu $75\text{--}500\text{ V}$, natężeniu $0,5\text{--}10\text{ mA}$, w atmosferach N_2 , H_2 lub powietrza, a czas trwania procesu był różny i wynosił $45\text{--}600\text{ min}$. Identyfikację warstw pośrednich uzyskaną podczas tego spajania zestawiono w tabeli 7, a rozkłady liniowe Al, Cu i Na w złączach uzyskanych przez autora: $\text{Cu-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Al-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ pokazano na rysunku 2.



Rys. 2. Rozkłady liniowe Al, Cu, Na w złączach $\text{Cu-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ i $\text{Al-}\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ [13]

Tabela 7. Wykaz faz zidentyfikowanych w złączach

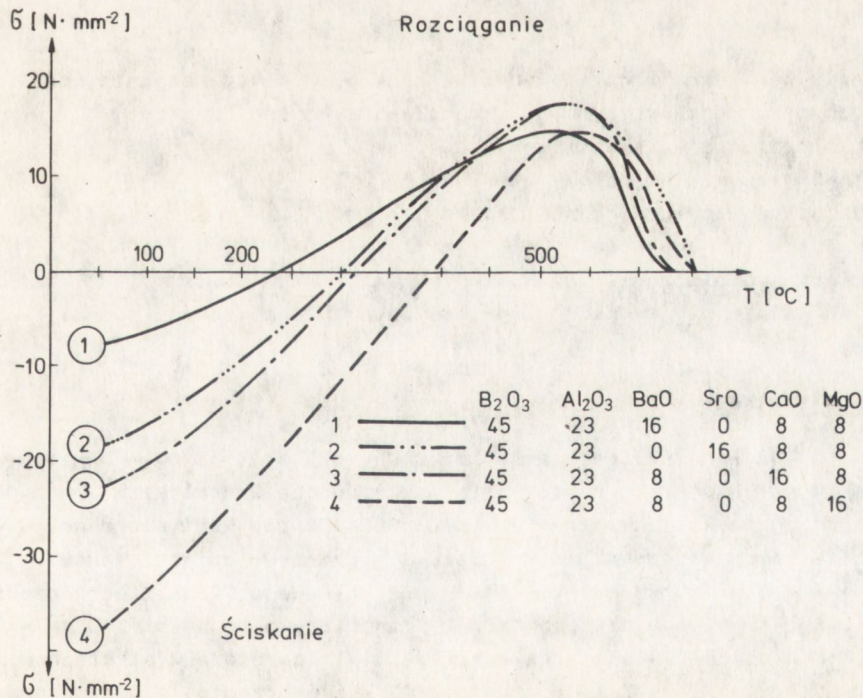
Metal anody	Zidentyfikowane fazy
Cu	CuO ; Cu_2O
Fe	Fe_3O_4 ; Fe_2O_3
Mo	MoO_3 ; Mo /ślad/
Kowar	Fe_2O_3 ; Fe_3O_4 ; NiO
Ti	TiO_2 ; Ti /ślad/

Technikę łączenia szkła z metalem opisał Wallis [14]. Stosował on następujące warunki: szkło krzemowo-borowe było spajane z metalem wypolerowanym. Anoda była nasylna warstwą Al na grubość 3000 \AA , czasem platyną lub srebrem na podobną grubość, temperatura procesu wynosiła 500°C .

Jeszcze innym przykładem wykorzystania tej techniki spajania jest praca [15] Borom'a, który zajął się badaniem przy pomocy mikroskopu elektronowego złączy "szkło-metal" wykonanych tą metodą. Opisane przez niego warunki procesu były różne od podawanych przez poprzednich autorów: $U=20-200$ V; $I=1-3200$ μ A; czas 12-1560 min, atmosfera: N_2 , próżnia, powietrze.

Metody i wyniki badań połączeń

Najważniejszymi cechami, którymi powinny charakteryzować się złącza "przewodnik jonowy-metal" lub "przewodnik jonowy-dielektryk" są: wytrzymałość mechaniczna i mikrostruktura. Ocena wytrzymałości mechanicznej jest przeprowadzana bądź przez badanie metodami określania tzw. kruchych pęknięć /współczynnik K_{1c} /, metodami służącymi do oceny odporności na działanie szoków temperaturowych lub też innymi znormalizowanymi metodami, jak np. peel-test. Jeden z najbardziej znanych specjalistów tej dziedziny - Elsner [16] - który zajmuje się specjalnością materiałów ceramicznych z metalami twierdzi, iż materiały spajalne powinny charakteryzować się tzw. "odpowiednością". O dobrej "odpowiedności" wg tego autora mówi się wtedy, gdy materiały spajane w czasie procesu spajania i w czasie ich eksploatacji nie zmieniają znacznie swoich właściwości w stosunku do materiałów wyjściowych.



Rys. 3. Rozkłady naprężeń dla czterech przykładowych spoiw szklanych [17]

Badania złączy z wykorzystaniem spoiw amorficznych /szkieł/ w zastosowaniu do baterii S/Na przeprowadził Barry i inni [17]. Autor ten szczególnie zajął się pomiarami naprężeń termicznych w złączach dla różnych badanych przez siebie spoiw szklanych. Dla przykładu na rysunku 3 są pokazane rozkłady naprężeń dla 4 badanych spoiw szklanych. Pomiary naprężeń wykonano metodą elastooptyczną. Przy ocenie własności wytrzymałościowych złącza "ceramika-metal" należy brać pod uwagę nie tylko strukturę warstw pośrednich, ale również konstrukcję złącza. Temat ten został opisany w pracy [18], w której autor podaje trzy typy złączy: najbardziej wytrzymałe - ostrzowe, najmniej - cylindryczne i pośrednie - płaskie. Zjawisko to jest interpretowane przez sposób rozkładu naprężeń wewnątrz materiału spajanego lub na jego powierzchni.

Badania mikroskopowe

Przeprowadzenie badań mikroskopowych omawianych złączy jest utrudnione z powodu różnic twardości spajanych materiałów oraz zazwyczaj skomplikowanej struktury warstw pośrednich. Tym niemniej w pracy [19] i [20] są przedstawione wyniki badań strukturalnych oraz szczegółowy opis preparatyki.

Próbki do badań mikroskopowych przygotowywano w sposób tradycyjny przez szlifowanie i polerowanie, a trawienie próbek prowadzono kwasem fosforowym w temperaturze 150°C lub trawiono termicznie bez użycia kwasów, ale w temperaturze 1470°C.

6. PRACE WŁASNE

W celu weryfikacji opracowanych i opisanych metod spajania ceramicznych przewodników jonowych z metalami wykonano badania:

- technologii spajania szkliwami,
 - spajania z udziałem pola elektrycznego
- oraz dodatkowo opracowano nowe metody:
- bezpośredniego spajania β -Al₂O₃ z miedzią,
 - lutowania metalicznymi spoiwami miękkimi.

Niektóre ważniejsze wyniki przeprowadzonych badań zostały podane poniżej.

Spajanie szkliwami

Do prób używano szliwa o składzie CaO - 57% mol, Al₂O₃ - 35% mol, SiO₂ - 8% mol w postaci past. Pastę nakładano na kształtki z β -Al₂O₃ i nasiconu w postaci warstw o grubości 300-400 μ m. Naniesione warstwy suszono w temperaturze 423 K w czasie 4 godzin. Po zglazurowaniu warstwy w temperaturze maksymalnej pieca taśmowego 723 K i po złożeniu kształtki β -Al₂O₃ lub nasiconu z folią miedzianą o grubości 100 μ m - spajano w piecu taśmowym trzystrefowym, /temperatura w strefach wynosiła: w pierwszej - 573 K, w drugiej 803 K i w trzeciej 773 K/ z prędkością przesuwu taśmy 75 mm·min⁻¹. Tak zlutowane złącza były sprawdzane wytrzymałościowo. Uzyskane z tych prób wyniki ~ 2 N·mm⁻²/ potwierdziły,

że podane wyżej warunki technologiczne są wartościami optymalnymi i że technologia ta - podawana w czasopiśmie zagranicznych - może być z powodzeniem stosowana do spajania jonowych przewodników ceramicznych z metalami.

Spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego /elektrospajanie/

Próby wykonano z zastosowaniem stabilizatora napięciowego typu IZS-S/71, spajając próbki β - Al_2O_3 , lub nasicon, z folią miedzianą o grubości 100 μm w piecu rurowym, zmieniając atmosferę od utleniającej do czystego azotu. Nacisk $\sim 0,05 \text{ G}\cdot\text{mm}^{-2}$ na spajane części w czasie spajania wywierano w specjalnie skonstruowanym szablonie. W procesie spajania zmieniano czas od 40 do 120 min, temperaturę od 673 do 973 K, napięcie na spajanych próbkach od 380 V do 450 V, a natężenie od 2 do 10 mA. Najkorzystniejsze wyniki spajania, charakteryzujące złącze dobrą wytrzymałością mechaniczną oraz widoczną w badaniach strukturalnych dobrze uformowaną dyfuzyjną warstwę przejściową, uzyskiwano w następujących warunkach: $I=6 \text{ mA}$; $U=400 \text{ V}$; $T=723 \text{ K}$; $t=90 \text{ min}$. Należy zaznaczyć, że korzystniej na formowanie złącza wpływają dłuższe czasy, niższe temperatury i atmosfera obojętna.

Obecny stan wiedzy na temat elektrospajania oraz fakt dużego skomplikowania kształtów stosowanych w ogniwach ceramicznych przewodników jonowych z metalami /rys. 1/ nie upoważniają autorów do pokładania dużych nadziei w jej stosowaniu.

Bezpośrednie spajanie β - Al_2O_3 z miedzią

Badanie bezpośredniego spajania kształtek β - Al_2O_3 /lub nasiconu/ z folią miedzianą wzbogaconą manganem, przeprowadzono w piecu taśmowym trzystrefowym z atmosferą ochronną - wodorową.

Najkorzystniejsze warunki, w których uzyskiwano złącza o dobrej wytrzymałości mechanicznej, były następujące: temperatura w strefie środkowej $\sim 1323 \text{ K}$, szybkość przesuwu taśmy $12,7 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, atmosfera ochronna - wodór wilgotny o punkcie rosy H_2 równym 248 K. Wyniki badań strukturalnych warstw pośrednich w złączach uzyskiwanych w spajaniu bezpośrednim pokazano na rysunkach 4, 5, 6, 7. Jak widać z rozkładów liniowych Cu i Mn dyfundują do podłoża ceramicznego zapewniając dobrą wytrzymałość mechaniczną formowanego połączenia. Na rysunku 4 jest obserwowana wyraźna segregacja Mn w Cu z tym, że najwyższe wartości obserwuje się na powierzchni miedzi przylegającej do złącza β - Al_2O_3 . Zjawisko to opisano w pracy [21]. Wpływa ono korzystnie na tworzenie się złącza "ceramiczne przewodniki jonowe-miedź".

Lutowanie miękkimi spoiwami metalicznymi

Do lutowania przygotowano specjalnie pastylki z β - Al_2O_3 i nasiconu w ten sposób, że na ich powierzchni spajane metodą plazmy prądowo-impulsowej nanoszono warstewkę Ti.

Na przyłączaną folię Cu nanoszono galwanicznie warstewkę Ni. Następnie po zmontowaniu pastylek z miedzią przełożoną folią ze stopu PbSn63 lutowano je w piecu taśmowym w temperaturze 320°C. Wyniki badań mikrostruktury uzyskanych złączy przedstawiają rysunki 8 i 9.

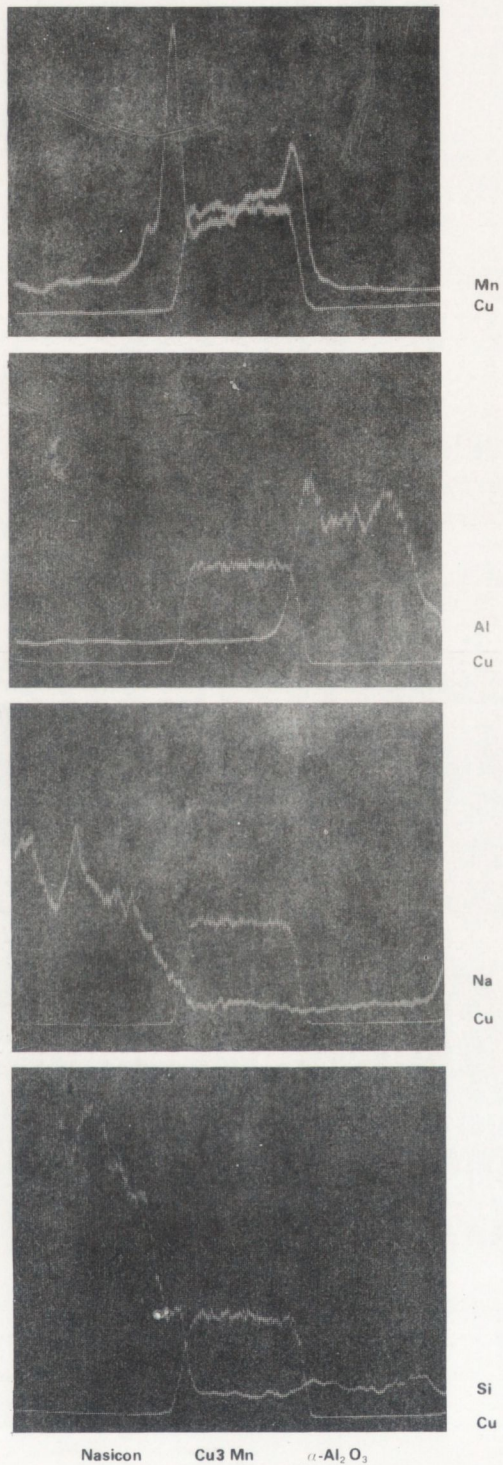
Z mikrofotografii /rys. 8, 9/ widać, że stop PbSn daje połączenie ciągle z tym, że ekstrahuje naniesioną na miedź warstewkę niklu, co z punktu widzenia wytrzymałości mechanicznej złącza jest zjawiskiem korzystnym. Również na tych zdjęciach jest widoczna wyraźnie uformowana warstwa pośrednia Ti na ceramicznym przewodniku jonowym.

7. PODSUMOWANIE

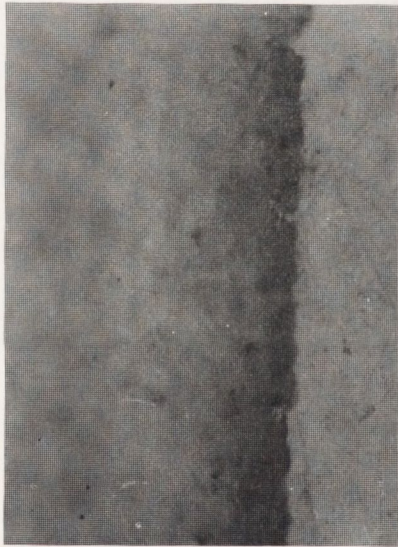
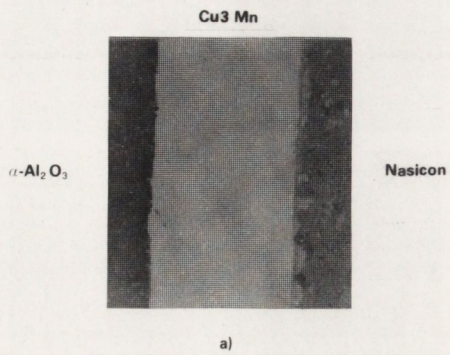
1. Na podstawie przedstawionych metod spajania ceramicznych przewodników jonowych z metalami, technologiczności oraz gwarantowanych przez nie właściwości użytkowych złączy, można stwierdzić, że chociaż wszystkie opisane w literaturze i opracowane przez nas metody są ciekawe, to jednak największe nadzieje na praktyczne zastosowanie można pokładać w metodzie spajania szkliwami oraz w metodzie spajania bezpośredniego ceramicznych przewodników jonowych z metalami.

2. W związku ze wzrostem zastosowań ceramicznych przewodników jonowych w krajach o wysokim poziomie technologii, należy również w naszym kraju prowadzić intensywne prace badawcze nad metodami spajania. Zagadnienie to jest tak samo ważne jak prace nad samymi przewodnikami jonowymi.

/Tekst dostarczono 1986.02.05/



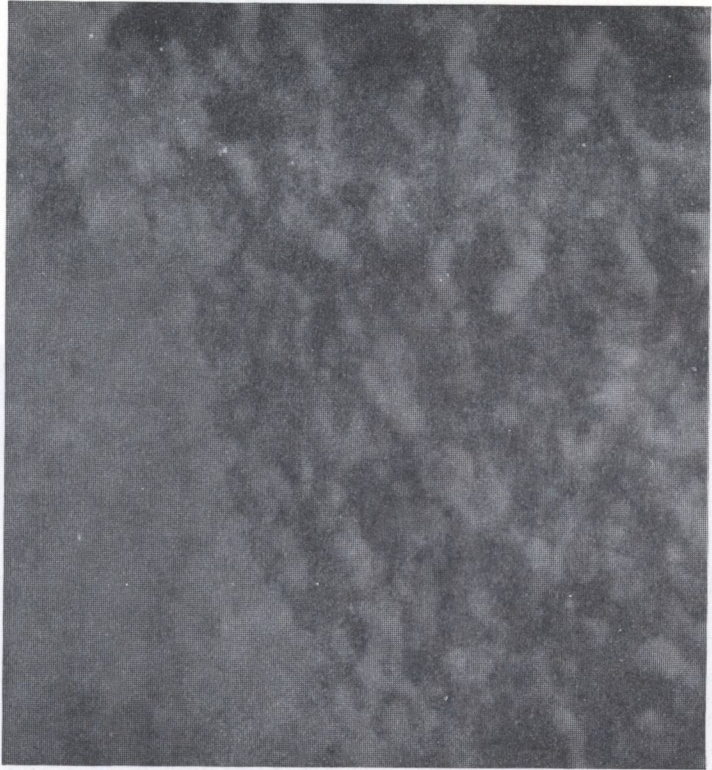
Rys. 4. Rozkłady liniowe Mn, Al, Na, Si w złączach Cu₃Mn z Nasiconem i α-Al₂O₃



Rys. 5. Mikrostruktura złącza $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}_3\text{Mn-Nasicon}$
a/ pow. 200x, b/ pow. 1000x, c/ pow. 1000x



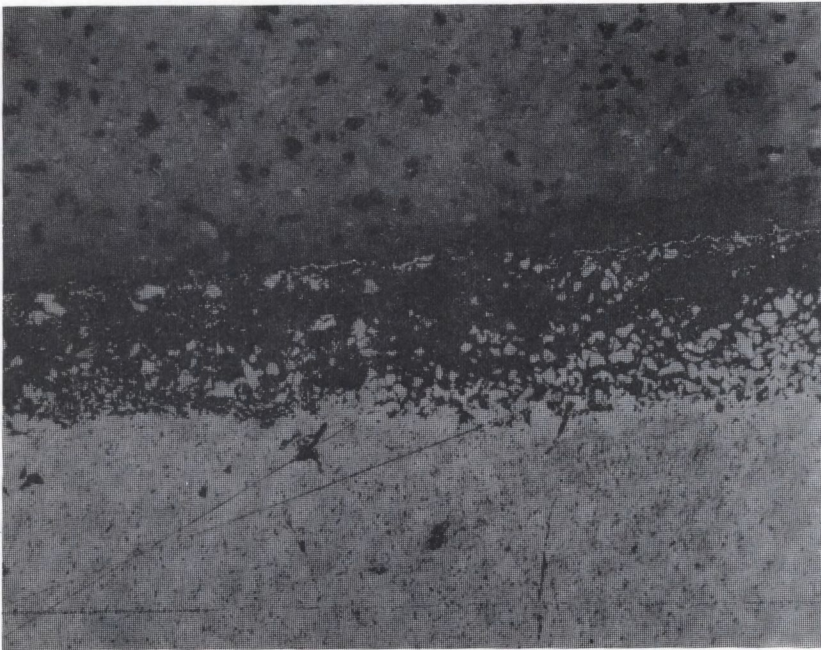
Rys. 6. Mikrostruktura złącza Cu₃Mn-NaClcon. Pow. 1800x



Rys. 7. Mikrostruktura złącza Cu₃Mn- α Al₂O₃. Pow. 1800x

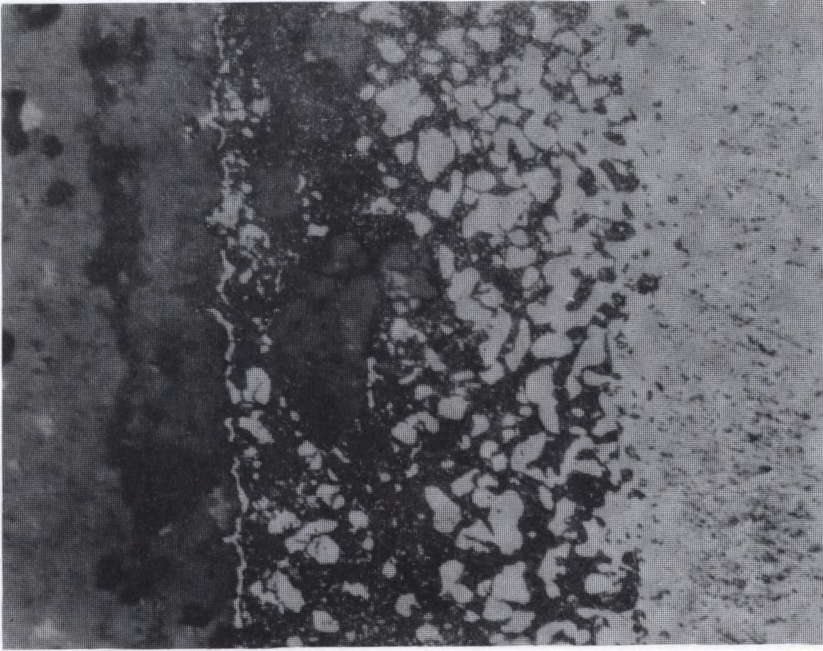
Cu 3 Mn

β -Al₂O₃



a)

β -Al₂O₃

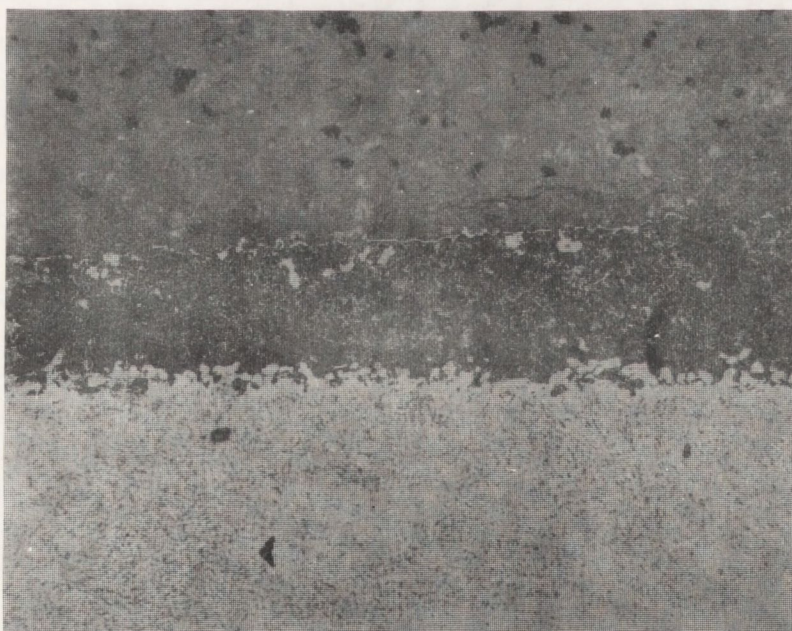


b) Cu 3Mn

Rys. 8. Mikrostruktura złącza β -Al₂O₃ - Cu₃Mn
a/ pow. 200x, b/ pow. 500x

Nasicon

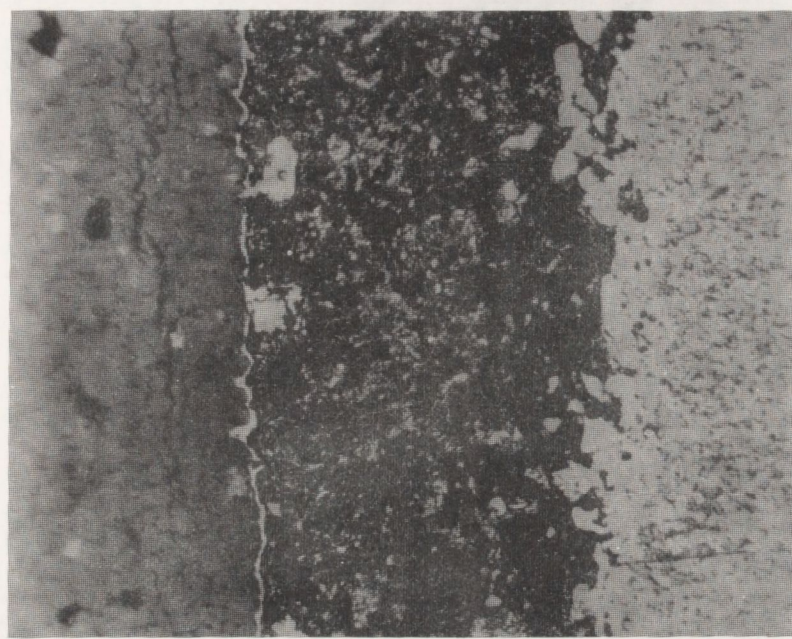
Cu 3 Mn



a)

Nasicon

Cu₃Mn



b)

Rys. 9. Mikrostruktura złącze Nasicon-Cu₃Mn
a/ pow. 200x, b/ pow. 500x

LITERATURA

1. May G.J., Tan S.R., Recent Progress in the Development of Beta - Alumina for the Sodium-Sulphur Battery, *Electrochimica Acta*, Vol. 24, 755-763, 1979.
2. Petzow G., Elssner G., Microstructural studies and mechanical properties of metal to ceramic joints, *Ceramic Science and Technology at the Present and in the Future*, Japan 1981, p.p.139-159.
3. May G.J., Henderson C.M.B., Thermal expansion behaviour of sodium-beta-alumina, *Journal of Materials Science*, 14/1979/, 1229-1237.
4. Desplanches G., Rigal M., Wicher A., Phase Transformation in an $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ Ceramic, *Ceramic Bulletin*, Vol. 59, No.5, 1980.
5. Moorhead A.J., Morgan C.S., Woodhouse J.J., Reed R.W., Brazing of Sensors for High - Temperature Steam Instrumentation Systems, *Weld.J.*60/4/17-28 Apr.1981.
6. Crosbie G.M., Tennenhouse G.J., Potassium Beta"-Alumina-Membranes *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 65, No.4, 1982.
7. Gordon R., Miller G.R., Ceramic Battery to Power Electric Vehicles, *Ceramic Industry Magazine*, March 1978.
8. Lingscheit J.N., Tennenhouse G.J., Wahlen T.J., Compositions and Properties of Conductive Ceramics for the Na-S Battery, *Ceramic Bulletin*, Vol. 58, No5, 1978.
9. Jung J., Reck A., Ziegler R., Erfahrungen mit einer Metall-Keramik-Verbindung für elektrochemische Sauerstoffmessgeräte, *DUS Berichte*, No.66, 1980.
10. Baker D.J., Bones R.J., Partridge B.A., Metal-ceramic seals for sodium/sulphure battery cells, *DUS*, p.92-95, 1980.
11. Neuhauser R.G., Pressure - made soft - metal vacuum seals for glass and ceramics, *Vacuum*, Vol. 29, No.6/7.
12. Frey T., Schaffer H., Fügeproblem bei der Entwicklung einer Sauerstoffsonde, *DUS Berichte*, No. 66, Dec. 1980.
13. Dunn B., Field Assisted Bonding of Beta-Alumina to Metals, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 62, No.11-12, 1979.
14. Wallis G., Direct-Current Polarization During Field-Assisted Glass-Metal Sealing, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 53, No.10.
15. Borom M., Electron-Microprobe Study of Field-Assisted Bonding of Glasses to Metals, *Journal of The American Ceramic Society* Vol.56, No.5, 1973.
16. Petzow G., Suga T., Elssner G., Turwitt M., Nature and Structure of Metal-Ceramic Interfaces, *Max Planck Institut für Metallforschung*.
17. Barry T.I., Schajer G.S., Stackpool F.M., Study of sealing glass characteristics related to their use in sodium/sulphur batteries, *DUS* 66,P.96-100, Dec. 1980.
18. Włosiński W., Połączenia ceramiczno-metalowe, *PWN*, 1984.
19. McNamee, N., Ashurst J.G., Ultrafast Ceramographic Preparation of Sodium -Alumina, *Metallography* 15, 1982.
20. Colomban Ph., Badot J.C., Elaboration de Ceramiques Superconductrices anisotropes / $\text{Na}^+ \text{Al}_2\text{O}_3$ / pour chauffage microwaves, *Mat.Res.Bul.* Vol.13, 1978.
21. Olszyna A., Pietrzak K., Riedl W., Włosiński W., Spajanie ceramiki korundowej z miedzią, "Materiały elektroniczne" /w druku/.