

Wpływ temperatury i czasu spiekania warstwy metalicznej W-Mn na strukturę i własności wytrzymałościowe złącza ceramika alundowa-metal

WPROWADZENIE

Wysokie wymagania stawiane przyrządom półprzewodnikowym takim, jak diody i tyrystory wysokiej mocy, spowodowały, że elementy obudowy muszą być wykonywane z ceramiki, metali i stopów metali. Zaistniała więc potrzeba łączenia tych materiałów. Połączenia takie uzyskuje się najczęściej przez naniesienie pasty metalicznej no ceramikę, złączenie jej z ceramiką za pomocą spiekania i następnie przylutowanie do tak spieczonej pasty części metalowej. Zasadniczym kryterium poprawności złącza jest jego wytrzymałość.

Wraz z rozwojem wymienionych wcześniej przyrządów półprzewodnikowych ukazały się liczne publikacje [1] - [5], na podstawie których należy sądzić, że za wytrzymałość złącza jest odpowiedzialna struktura warstwy metalicznej uzyskanej po spiekaniu. Dla ustalenia związku między parametrami spiekania warstwy metalicznej a wytrzymałością złącza, oraz określenia zmian w strukturze złącza w funkcji parametrów spiekania, przeprowadzono odpowiednie badania. Wytypowano do nich pastę W-Mn jako jedną z najczęściej używanych w tego typu połączeniach.

1. TECHNOLOGIA WYKONYWANIA ZŁĄCZ I MATERIAŁY WYJŚCIOWE

Złącza wykonywano między krążkiem z ceramiki alundowej o średnicy $d = 11,5$ mm i składzie podanym w tabl. 1, a kowarem /stopem Fe-Ni-Co/ o składzie jak w tabl. 2. Jako lutowia stosowano $AgCu_{28}$ i $AgCu_{21}Ni_2$, których skład przedstawiono w tabl. 3.

Na krążki ceramiczne nakładano metodą sitodruku warstwę pasty metalicznej w postaci kwadratów o boku $3,2$ mm i grubości $\sim 25 \mu m$, o składzie jak podano w tabl. 4, (rys. 1.) Pastę metaliczną spiekano następnie w atmosferze wilgotnego wodoru.

Tablica 1

Skład ceramiki alundowej

CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
0,10%	0,057%	0,014%	0,16%	0,050%	> 0,3%

Tablica 2

Analiza chemiczna kowaru Vacon 10

Zawartość procentowa								
Ni	Co	Mn	P	C	S	Mg	Si	Fe
29,35	18,0	0,48	0,013	0,031	< 0,002	< 0,01	< 0,01	reszta

Tablica 3

Analiza składu chemicznego lutowia AgCu₂1Ni₂ i AgCu₂8

Analizowane pierwiastki	Zawartość procentowa	
	lutowie AgCu ₂ 1Ni ₂	lutowie AgCu ₂ 8
Cu	21,0	28,35
Ni	2,1	-
Fe	ilości nieco wyższe niż śladowe	ilości nieco wyższe niż śladowe
Pb	nie wykryto	ilości nieco wyższe niż śladowe
Zn	nie wykryto	nie wykryto

Tablica 4

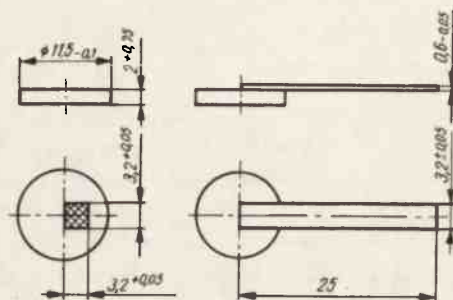
Skład chemiczny pasty stosowanej na warstwy metaliczne *

Pierwiastek chemiczny	Zawartość procentowa
W	73,5
Mn	15,8
Ni	0,2
szkło.litowe	10,5

* Jako lepiszcza użyto oleju Degusa

Proces spiekania prowadzono w następujących warunkach:

Temperatura °C	Czas /min/
1175	15, 30, 45
1215	15, 30, 45
1235	15, 30, 45
1275	15, 30, 45
1330	15, 30



Rys. 1. Próbkę do badań peel-test: a) krążek ceramiczny z naniesioną warstwą metaliczną; b) pometalizowany krążek ceramiczny z przylutowanym paskiem kowarowym

Po spieczeniu warstwę niklowano galwanicznie przez 15 minut prądem $\sim 0,3$ A. Po takiej operacji grubość warstwy niklu wynosiła ~ 2 μm .

Paski kowarowe (rys. 1) szlifowano jednostronnie dla uzyskania płaskiej powierzchni i zgrzewano elektrycznie, z folią z lutowia AgCu28 i AgCu21Ni2 w kształcie kwadratu o boku 3,2 mm. Po dokładnym umyciu w trójchloroetylenie i acetonie lutowano je następnie z poniklowaną warstwą metaliczną w specjalnie skonstruowanym przyrządzie. Lutowanie prowadzono w atmosferze suchego wodoru w następujących warunkach:

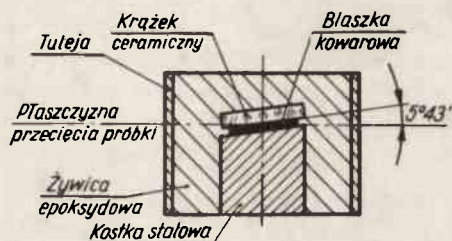
Lutowie	I strefa grzejna pieca	II strefa grzejna pieca	III strefa grzejna pieca
Temperatura $^{\circ}\text{C}$			
AgCu28	780	820	750
AgCu21Ni2	820	850	790

Tak przygotowane złącza poddano badaniom strukturalnym i wytrzymałościowym.

2. METODY BADAWCZE STRUKTURY ZŁĄCZ

Podstawowe badania metalograficzne złączy wykonywano na szlifach skośnych, zaproponowanych po raz pierwszy przez Pincusa [1], a później stosowanych przez Dentona i Rawsona [2], Meyera [3] i innych. Przeznaczony do badań metalograficznych krążek ceramiczny, z naniesioną i wypaloną warstwą metaliczną i z przylutowaną blaszką kowarową, przyklejano no kostkę stalową, której górna powierzchnia była nachylona do podstawy pod kątem $5^{\circ}43'$ /rys. 2/. Całość umieszczono w tulejce metalowej i inkludowano w żywicy epoksydowej, a następnie przecinano piłą diamentową w płaszczyźnie prostopadłej do osi tulei.

W rezultacie takiego przecięcia uzyskano przekrój przez złącze pod kątem $5^{\circ}43'$ w stosunku do górnej płaszczyzny krążka ceramicznego, co umożliwiło rozciągnięcie struktury złącza i dodatkowe 10-krotne powiększenie w kierunku nakładanych warstw. Przecięte próbki szlifowano no papieroch korundowych i polerowano pastami diamentowymi.



Rys. 2. Sposób uzyskiwania przekroju przez złącze pod kątem $5^{\circ} 43'$ do płaszczyzny krążka ceramicznego

Szlify metalograficzne trawiono w czasie 3-5 s z zastosowaniem konwencjonalnego odczynnika trawiącego wolfram:

KOH - 10 g
 $K_3 [Fe/CN/6]$ - 10 g
 H_2O destylowana - 100 ml.

Zdjęcia metalograficzne wykonano na mikroskopie Neophot 2 pod powiększeniem 50x i 250x (rys. 3-7). Rzeczywiste powiększenie przedstawionych zdjęć w kierunku prostopadłym do górnej płaszczyzny krążka ceramicznego wynosi 500x i 2500x.

Te same próbki ze szlifami skośnymi zostały następnie napyłone węglem i poddane jakościowej analizie mikrorentgenowskiej na mikrosondzie JXA-3A dla oznaczenia W, Mn, Si, Ni i Al. Jednocześnie ze szlifami skośnymi przygotowano szlify prostopadłe, przeznaczone do badań półilościowych na mikrosondzie. Szlify te wykonano w specjalnym uchwycie zapewniającym uzyskanie płaskości polerowanych powierzchni i ich prostopadłości do osi. Na próbkach tych wykonano rozkłady liniowe przez przekrój złącza z oznaczeniem zawartości pierwiastków: W, Mn, Al, Ni, Cu, Ag.

2.1. Rezultaty badania struktury złącz

Przedstawiona na mikrogrofiach (rys. 3-7) struktura złącz ceramika-metal wykazuje warstwowe rozłożenie poszczególnych składników złącza. Widoczna u dołu /rys. 5/ ciemna struktura ceramiki przechodzi w szarą fazę - warstwę przejściową, której nie można identyfikować za pomocą mikroskopu świetlnego. Nad warstwą przejściową znajduje się warstwa metaliczna, składająca się głównie z jasnych ziarn wolframu na tle szarej fazy /szkła litowego/. Warstwę metaliczną pokrywa nikiel galwaniczny o bardzo rozwiniętej powierzchni granicznej. Nad warstwą Ni znajduje się lutowie, o następnie jasno trawiący się kowar.

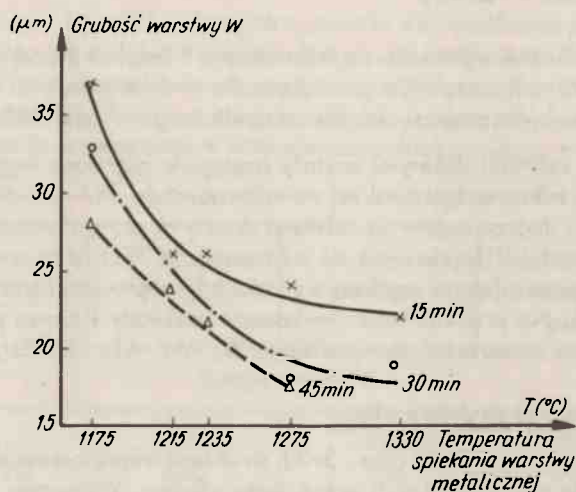
Już pobieżna analiza struktury charakteryzującej złącza uzyskane przez spiekanie warstwy metalicznej w różnych warunkach /rys. 3-7/ wykazuje istotne różnice w ich budowie.

Złącza różnią się przede wszystkim grubością warstwy przejściowej oraz grubością i wyglądem warstwy metalicznej. Grubość warstwy przejściowej zwiększa się w miarę podwyższania temperatury spiekania i np. dla czasu spiekania równego 15 min jej grubość wynosi 4 μm przy 1175°C, 8 μm przy 1235°C, 10 μm przy 1275°C i 14 μm przy 1330°C.

Przy zastosowaniu tych samych temperatur, lecz dłuższego czasu spiekania (45 min) zaobserwowano, że grubość omawianej warstwy zwiększa się nieznacznie i wynosi: 4 μm przy 1175°C, 10 μm przy 1235°C i 12 μm przy 1275°C. W miarę podwyższania temperatury spiekania zaobserwowano także różnice w strukturze warstwy metalicznej.

Warstwa spiekana przez 15 min w temperaturze 1175°C wykazuje bardzo małe spieczenie /rys. 3/. Ciemne pola w obszarze tej warstwy są porami i zagłębieniami świadczącymi o małej spójności. Przedłużenie czasu spiekania do 30 min z zachowaniem tej samej temperatury powoduje lepsze spieczenie warstwy /rys. 4/. Ilość porów jest tu znacznie mniejsza niż na rys.3. Podwyższenie temperatury spiekania powoduje dobre spieczenie warstwy metalicznej; jest ona spójna i nie posiada zagłębień /rys. 6 i 7/.

Z liniowych rozkładów zawartości wolframu wykonanych no mikrosondzie JXA-3A, obliczono grubość warstw W spiekanych w różnych warunkach. Rysunek 8 przedstawia zależność grubości warstwy W od temperatury spiekania dla różnych czasów spiekania warstwy metalicznej.



Rys. 8. Grubość warstwy W w zależności od temperatury spiekania warstwy metalicznej dla różnych czasów spiekania tej warstwy

Na rysunku 9 jest widoczny efekt spieczenia warstwy W po spiekaniu w różnych warunkach. Zdjęcia te wykonano na mikrosondzie na szlifach prostopadłych do płaszczyzny warstwy metalicznej. W dalszej części badań stwierdzono, że istnieje określony wpływ opisanych wyżej elementów struktury złącza na wytrzymałość złącz. Obserwacja przełomów próbek zerwanych metodą peel-test wykazała, że zerwanie złącza następuje bądź w warstwie metalicznej, bądź też na granicy warstwy przejściowa-warstwa metaliczna, co szczegółowo zostanie opisane dalej. W związku z tym w dalszych badaniach nie zajmowano się strukturą kowaru, lutowia i niklu galwanicznego, gdyż wpływ struktury tych składników na wytrzymałość złącza jest mało istotny. Dla zbadania elementów struktury warstwy metalicznej i warstwy przejściowej, które mają bezpośredni związek z wytrzymałością złącz, wykonano analizę liniową rozkładu pierwiastków oraz analizę jakościową rozmieszczenia poszczególnych składników warstwy metalicznej.

Analizując obszar występowania warstwy przejściowej na liniowych wykresach zawartości poszczególnych pierwiastków w złączu można zaobserwować występowanie dwóch pierwiastków w tym obszarze: Mn i Al.

Rysunek 10 przedstawia przykładowy rozkład liniowy zawartości pierwiastków w złączu, którego warstwa metaliczna spiekana była przez 30 min. w temperaturze 1330°C.

Analizując od strony ceramiki przebieg linii określającej zawartość Al, można stwierdzić, że zawartość ta utrzymuje się na mniej więcej stałym poziomie /odchylenia od linii prostej są spowodowane krystaliczną budową ceramiki oraz wtrąceniami fazy szklistej/, po czym gwałtownie spada do pewnego poziomu, tworząc "siodło" o określonej długości na przekroju złącza. Dalszy przebieg linii wskazuje na gwałtowny spadek zawartości Al do poziomu zerowego. Linia obrazująca zawartość Mn wskazuje, że największa intensywność sygnału występuje w okolicy "siodła" Al, bądź tuż przed nim. Porównano grubość warstwy przejściowej na mikrografiach z szerokością "siodła" na rozkładach liniowych zawartości Al i stwierdzono dobrą zgodność tych wyników.

No podstawie powyższych badań stwierdzono, że między ceramiką, a warstwą metaliczną znajduje się warstwa przejściowa, składająca się m.in. z atomów Al i Mn, której grubość zależy od temperatury spiekania warstwy metalicznej i od czasu, tzn. im dłuższy czas i wyższa temperatura spiekania, tym jest większa grubość tej warstwy w złączu. Obserwowane "siodło", czyli niezmiennie zawartości Al i Mn, mogą świadczyć, że występuje tutaj jednolita faza o budowie krystalicznej. Na podstawie opracowań Pincusa [1], Meyera [3] i Floyda [5] można przypuszczać, że fazą tą jest spinel /MnO · Al₂O₃/.

Nie można było dokładnie stwierdzić obecności tego związku, ponieważ półilościowa metoda określania zawartości pierwiastków Al i Mn za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego jest obciążona bardzo dużym błędem, wynikającym m.in. z odmiennej absorpcji fal K α przez te pierwiastki. Informacje o rozmieszczeniu elementów struktury w warstwie przejściowej uzyskano także badając rozłożenie Mn w tej warstwie. Rysunek 12 obrazuje rozłożenie Mn na skośnych przekrojach przez złącza, których warstwa metaliczna spiekana była przy zachowaniu następujących parametrów: 1175°C - 15 min, 1235°C - 45 min, 1330°C - 30 min.

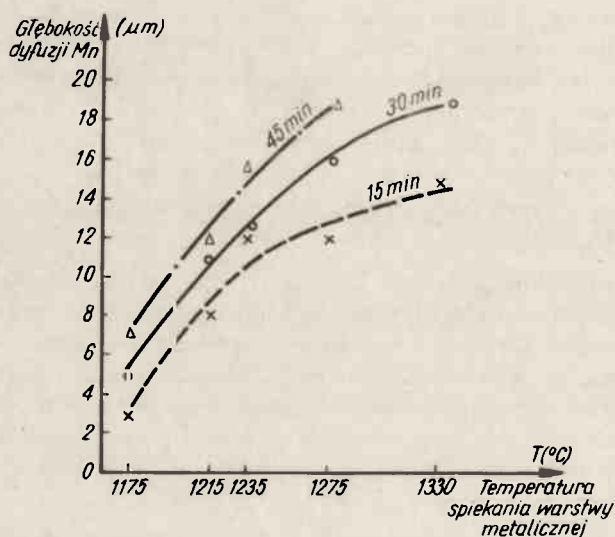
W próbce z warstwą metaliczną spiekaną przez 15 min w temperaturze 1175°C front dyfuzji Mn o bardzo rozwiniętej linii czołowej jest wyraźnie widoczny: Mn wdyfundował w ceramikę na pewną określoną głębokość, po czym intensywność jego występowania gwałtownie spada do zera /rys. 12a/. Największa intensywność występowania Mn zachodzi w warstwie przejściowej i zmniejsza się stopniowo, posuwając się w kierunku warstwy metalicznej.

W próbce złącza z warstwą metaliczną spiekaną przez 30 min w temperaturze 1330°C rozłożenie Mn wykazuje zasadnicze różnice w stosunku do omawianej wyżej próbki. Brak jest Mn w warstwie metalicznej, natomiast pierwiastek ten wdyfundował dosyć głęboko w ceramikę i intensywność jego występowania, posuwając się w kierunku ceramiki, zmniejsza się stopniowo, aż do zaniku /rys. 12c/.

Próbka z warstwą metaliczną spiekaną przez 45 min w temperaturze 1235°C posiada Mn rozlokowany w sposób stanowiący pośrednie stadium między rozłożeniem Mn w próbkach spiekanych przez 15 min w temperaturze 1175°C a próbkami spiekаныmi przez 30 min

w temperaturze 1330°C. Głębokość penetracji Mn jest pośrednia w stosunku do omówionych wyżej próbek. Intensywność występowania Mn zarówno w kierunku ceramiki, jak i w kierunku warstwy metalicznej, zmniejsza się bardzo wolno /rys. 12b/.

Na podstawie liniowych rozkładów zawartości Mn i Al wyznaczono zależność głębokości dyfuzji Mn do ceramiki od temperatury spiekania warstwy metalicznej dla różnych czasów spiekania /rys. 16/. Za grubość warstwy dyfuzyjnej przyjęto odległość między frontem dyfuzji Mn o granicą występowania wolframu, przyjmując, że wolfram nie dyfunduje w głąb ceramiki [6] . Głębokości dyfuzji Mn nie odnoszono do Al, gdyż, jak to widać na liniowym wykresie rozkładu Al /rys. 10/, aluminium przemieszcza się też w stronę warstwy metalicznej. Zjawisko to można wyjaśnić wnikaniem warstwy przejściowej /spinelu/ w głąb warstwy metalicznej, co widać na mikrografioch /rys. 4-6/. Przy obliczaniu głębokości dyfuzji Mn pominięto widoczną na rys. 10 dyfuzję po granicach ziaren ceramiki, ponieważ zdaniem autorów nie ma ona zasadniczego wpływu na wytrzymałość złącza.

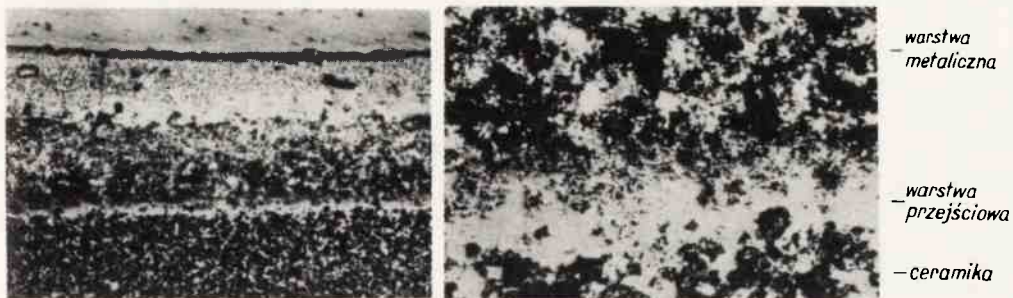


Rys. 16. Zależność głębokości dyfuzji Mn do ceramiki od temperatury spiekania warstwy metalicznej dla różnych czasów spiekania tej warstwy

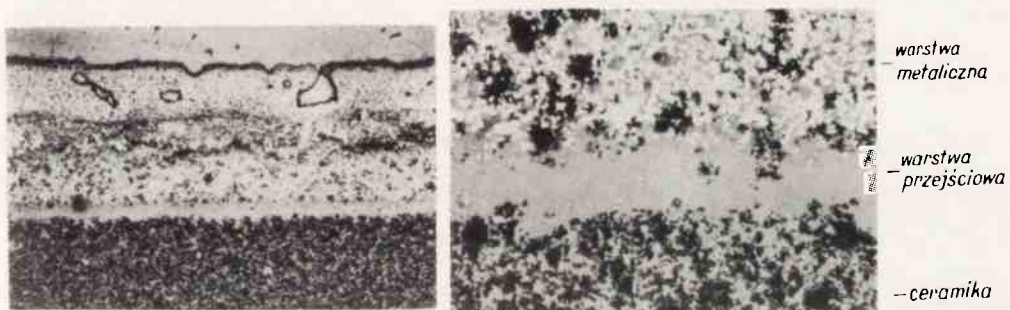
Stwierdzono, że głębokość dyfuzji Mn w ceramikę zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury i czasu spiekania /rys. 16/. Rozmieszczenie szkła litowego w warstwie metalicznej w zależności od warunków spiekania tej warstwy ilustrują rozkłady Si no rys. 13.

W warunkach spiekania przez 15 min w temperaturze 1175°C, Si zgrupował się w warstwie metalicznej, przy czym rozmieszczenie jego nie jest równomierne i można zaobserwować obszary o większej i mniejszej intensywności występowania Si /rys. 13a/.

W warunkach spiekania przez 45 min w temperaturze 1235°C Si jest rozlokowany w warstwie metalicznej, chociaż można zaobserwować pewne zwiększenie intensywności występowania Si w warstwie graniczącej z ceramiką /rys. 13b/.



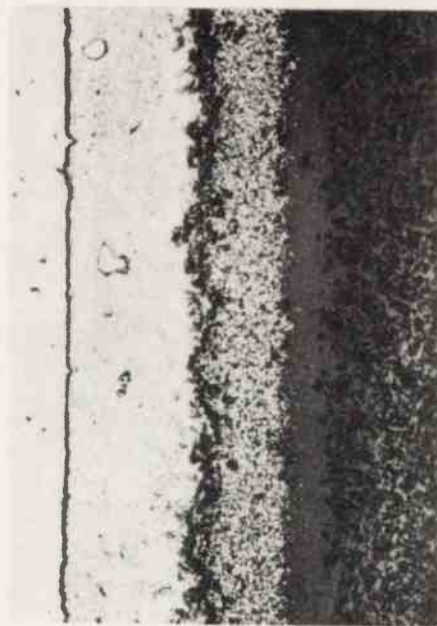
Rys. 3. Struktura złącza ceramika-metal: szlif skośny, parametry spiekania warstwy metalicznej-1175°C-
-15 min, lutowie AgCu28



Rys. 4. Struktura złącza ceramika-metal: szlif skośny, parametry spiekania warstwy metalicznej - 1175°C-
-30 min, lutowie AgCu28



Rys. 5. Struktura złącza ceramika-metal: szlif skośny, parametry spiekania warstwy metalicznej - 1215°C-
-15 min, lutowie AgCu28

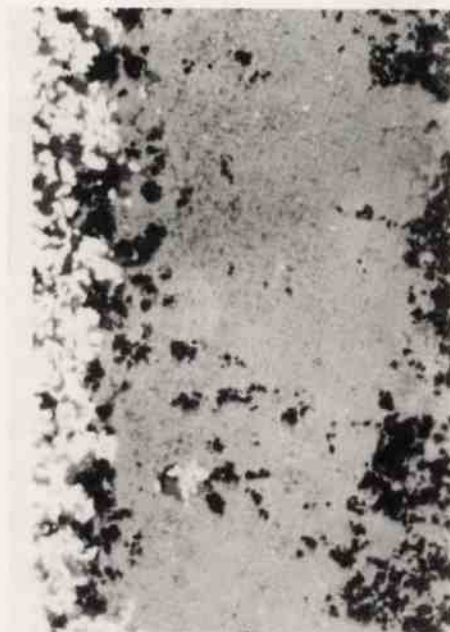
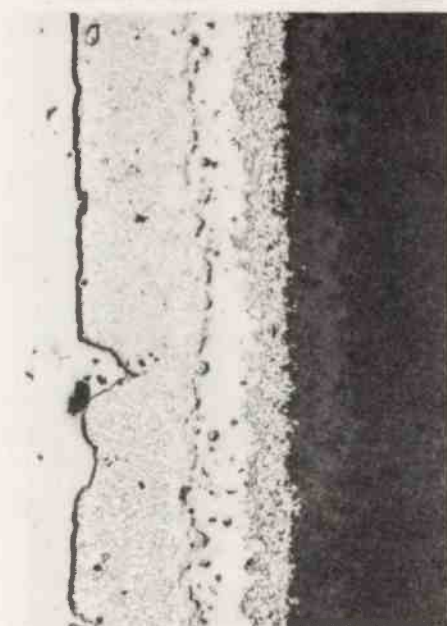


warstwa
metaliczna

warstwa
przejściowa

—ceramika

Rys. 6. Struktura złącza ceramika-metal: szlif skośny, parametry spiekania warstwy metalicznej - 1235°C-45 min, lutowie AgCu28

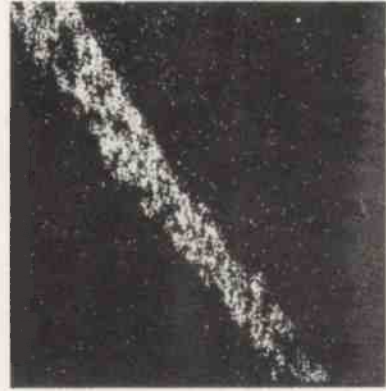


warstwa
metaliczna

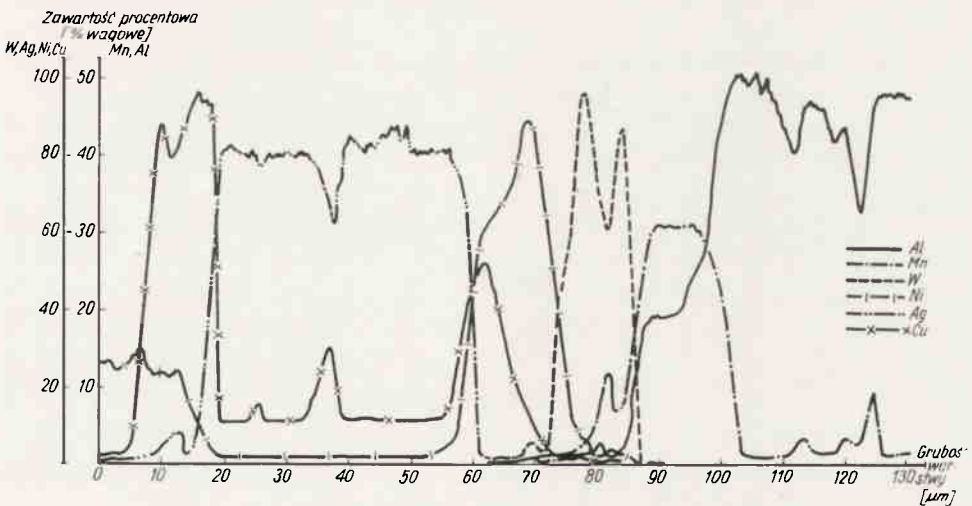
warstwa
przejściowa

—ceramika

Rys. 7. Struktura złącza ceramika-metal: szlif skośny, parametry spiekania warstwy metalicznej - 133°C-30 min, lutowie AgCu28



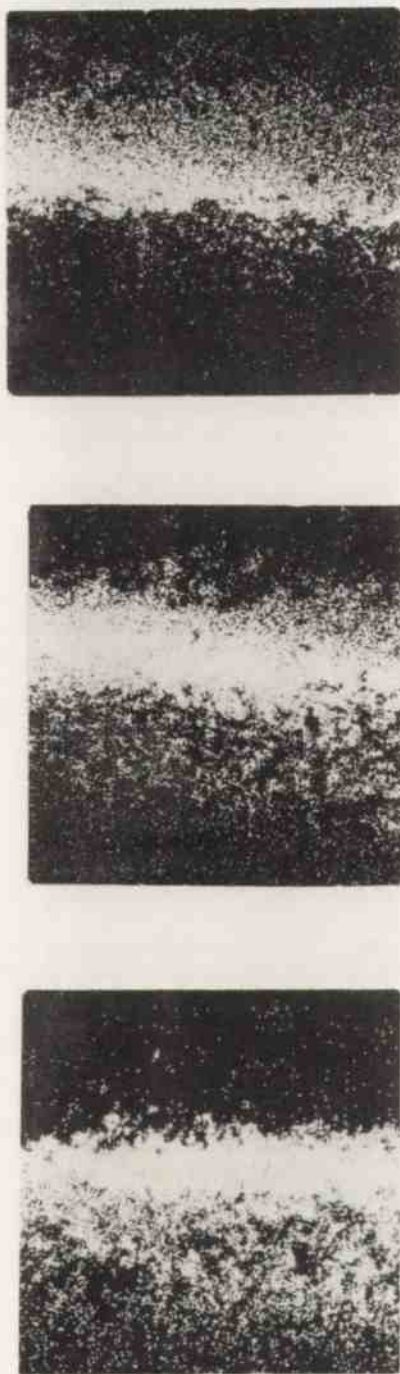
Rys. 9. Rozkład wolframu w złączach ceramika-metal, których warstwa metaliczna była spiekana w następujących warunkach: (a) 1175°C - 15 min; (b) 1235°C - 30 min, (c) 1330°C - 30 min



Rys. 10. Rozkłady liniowe zawartości pierwiastków w złączu ceramika-metal; parametry spiekania warstwy metalicznej - 1330°C - 30 min, lutowie AgCu₂Ni₂



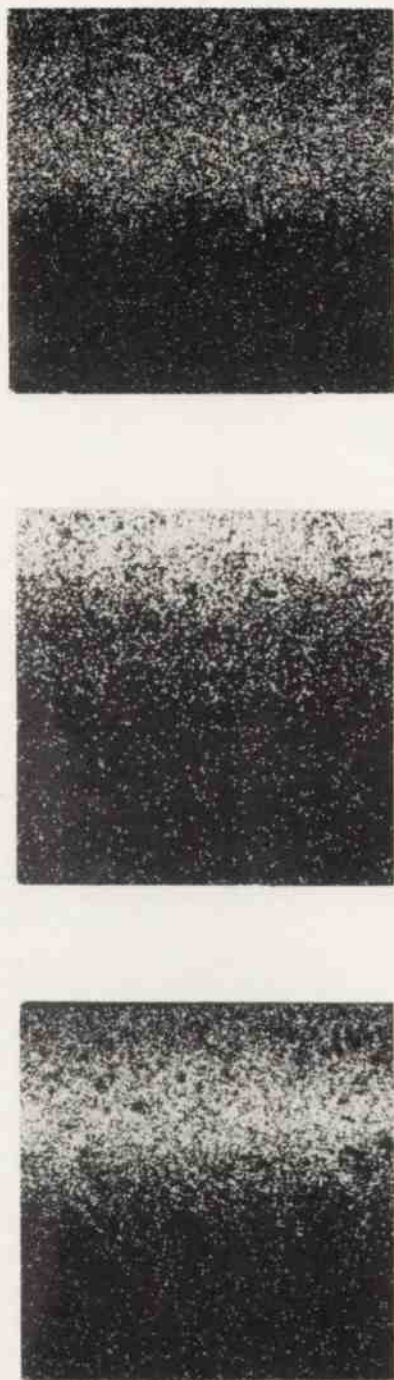
Rys. 11. Relief powierzchni złącz z wałwą metaliczną spiekana w następujących warunkach: (a) 1175°C - 15 min, (b) 1235°C - 45 min, (c) 1330°C - 30 min



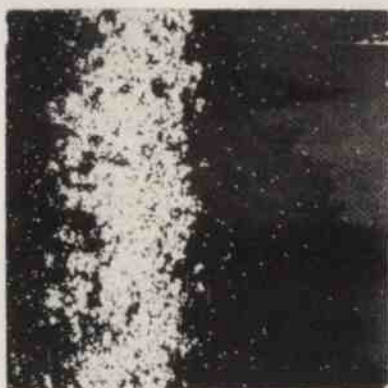
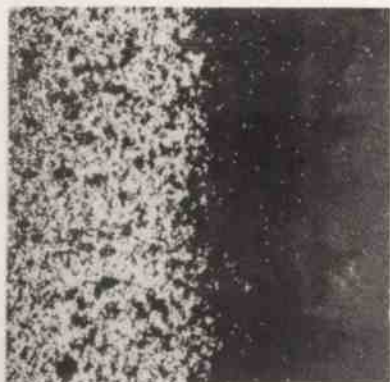
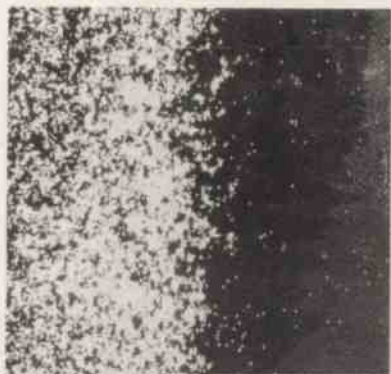
Rys. 12. Rozłożenie Mn w złączach z wałwą metaliczną spiekana w następujących warunkach: (a) 1175°C - 15 min, (b) 1235°C - 45 min, (c) 1330°C - 30 min



Rys. 13. Rozłożenie Si w złączach z warstwą metaliczną spiekana w następujących warunkach: (a) 1175°C - 15 min, (b) 1235°C - 45 min, (c) 1330°C - 30 min



Rys. 14. Rozłożenie Al w złączach z warstwą metaliczną spiekana w następujących warunkach: (a) 1175°C - 15 min, (b) 1235°C - 45 min, (c) 1330°C - 30 min



Rys. 15. Rozłożenie W w złączach z warstwą metaliczną spiekana w następujących warunkach: (a) 1175°C - 15 min, (b) 1235°C - 45 min, (c) 1330°C - 30 min



Rys. 17. Struktura złącza, którego warstwa metaliczna spiekano była przez 30 min w temperaturze 1215°C; w obszarze warstwy przejściowej widoczna ciemna niezidetyfikowana faza

Zgrupowanie Si przy powierzchni ceramiki jest już bardzo wyraźne w warstwie spiekanej przez 30 min w temperaturze 1330 °C, przy czym zaobserwowano, że obszar występowania Si zachodzi na obszar występowania Al i Mn, co świadczy o tym, że składniki szkła litowego migrują na niewielką głębokość w stronę ceramiki w wyższej temperaturze spiekania /rys. 13c/.

Na rysunku 11 przedstawiono relief powierzchni złącza powyższych próbek, rys. 14 przedstawia rozłożenie Al, o rys. 15 - rozłożenie W w tych złączach.

2.2. Podsumowanie badań struktury

Przeprowadzone badania sugerują istnienie silnej zależności pomiędzy strukturą a wytrzymałością złącza. Najlepsze wyniki wytrzymałościowe otrzymano dla struktury uzyskanej po stosowaniu następującej technologii: spiekanie warstwy metalicznej w przedziale temperatur 1235-1275 °C w czasie od 15 do 45 min, lutowanie w temperaturze 820-850 °C /w zoleźności od stosowanego lutowia/. Charakterystycznymi cechami tok uzyskanej struktury są: grubość warstwy spieczonej 20-25 μm, grubość warstwy przejściowej 10-12 μm. Struktura to charakteryzuje się dużą jednorodnością. Nie zaobserwowano w niej porów, warstwa przejściowa nie posiadała niezidentyfikowanej obcej fazy widocznej na rys. 17. Głębokość dyfuzji manganu do ceramiki wynosi w warunkach optymalnej technologii 10-15 μm. Różnice w grubości warstwy przejściowej i głębokości wnikania manganu mogą być spowodowane tym, że dla uzyskania warstwy przejściowej jest konieczne nasycenie ceramiki manganem do odpowiedniego stopnia. Warstwa przejściowa, która spaja ceramikę z warstwą metaliczną, osiąga w tym przypadku większą wytrzymałość od spieczonej warstwy metalicznej. Jest oczywiste, że wytrzymałość złącza zależy od wytrzymałości najsłabszego elementu struktury; w przypadku badanych złącza jest nim warstwa metaliczna, której stopień spiekania decyduje o wytrzymałości złącza /przy otrzymaniu warstwy przejściowej o odpowiednich porametoch/. Należy zwrócić uwagę również na to, aby warstwa przejściowa obejmowała zarówno ceramikę, jak i warstwę metaliczną, tzn. wrosła w warstwę metaliczną, a nie zostawała od niej oddzielona. W przypadku występowania warstwy przejściowej tylko w ceramice, co ma miejsce gdy mangan wdyfundował całkowicie do ceramiki, złącze pęka w próbie wytrzymałościowej na granicy warstwa przejściowa-spieczony wolfram, co opisano szczegółowo w dalszej części pracy.

Z uzyskanych wyników wynikają również pewne sugestie dotyczące mechanizmu łączenia ceramiki z warstwą metaliczną.

Podane przez Cole i Sommera [7] i Forge [8] teorie łączenia ceramiki z warstwą metaliczną zakładają, że za wytrzymałość złącza odpowiada przede wszystkim wnika-nie fazy szklistej z ceramiki do warstwy metalicznej. W świetle przedstawionych wyników teorii tych nie można zastosować do badanych złącza.

Migracja szkliwa z ceramiki do warstwy metalicznej nie może zachodzić, ponieważ koncentracja szkła litowego w tej warstwie przekracza koncentrację szkliwa w ceramice. Potwierdza to także obserwowana migracja Si z warstwy metalicznej do granicy warstwa metaliczno-warstwa przejściowa /rys. 13/. Wydaje się więc, że za połączenie w zakresie temperatur 1175-1275 °C jest odpowiedzialna w głównej mierze dyfuzja Mn do ceramiki; dyfundując do ceramiki do odpowiedniej koncentracji Mn tworzy najprawdopodobniej warstwę spinelu, o grubości zależnej od koncentracji tego pierwiastka w ceramice. Spinel ten wrosła w warstwę metaliczną, tworząc z nią trwałe połączenie. O wytrzymałości złącza decyduje w tym przypadku stopień spiekania warstwy W.

Potwierdzają to obserwacje przełomów złącz w próbie peel-test, wykazujące że zerwanie nastąpiło wewnątrz warstwy metalicznej. Przy stosowaniu wyższych temperatur spiekania /1330°C, czas spiekania 30 min/ spinel na skutek całkowitego przejścia Mn do ceramiki traci kontakt z warstwą metaliczną /rys. 12/. Spinel nie reaguje z wolframem, o więc połączenie następuje w tym przypadku prawdopodobnie dzięki reakcji pomiędzy szkłem litowym o spinelem, czego słuszność sugerują badania Floyda [5]. Sugestię tę potwierdza fakt, że pęknięcie złącz w próbie peel-test następuje tutaj no granicy warstwa metaliczno-ceramika.

3. BADANIA WYTRZYMAŁOŚCIOWE ZŁĄCZ

Jak wspomniano wcześniej oceną jakości uzyskanego złącza jest jego wytrzymałość. Najczęściej określa się ją metodą peel-test opisaną w normie ASTM [11]. Niszczący moment zginający określa się według uszkodzenia mechanicznego. Pomiar ten polega na odrywaniu cienkiej blaszki metalowej, przylutowanej do warstwy metalicznej, naniesionej no krążek ceramiczny /rys. 1/.

W normie ASTM podano jedynie generalne zasady prowadzenia próby. Wytycznych do konstrukcji i zasady działania urządzenia nie podano. W związku z tym dla przeprowadzenia próby zgodnie z wymienioną normą skonstruowano oprzyrządowanie zapewniające odrywanie blaszek od warstwy metalicznej /rys. 18/. Pomiar wykonano no zakresie zrywarki 0-1 kG, a wyniki rejestrowano z dokładnością $\pm 0,5\%$. Przebieg próby był rejestrowany w układzie: moment gnący-strzałka ugięcia. Na otrzymanym wykresie można było łatwo zaobserwować moment odrywania blaszki kowarowej od warstwy metalicznej /rys. 19/. Jako kryterium zniszczenia złącza przyjęto moment zginający, w którym rozpoczęło się odrywanie blaszki, nazywamy dalej niszczącym momentem zginającym.

Jak wspomniano wcześniej celem pracy było określenie parametrów technologicznych wykonania złącz, zapewniających ich najwyższą wytrzymałość. Analiza prac omawiających badania wytrzymałości złącz [4], sugeruje potrzebę statystycznego opracowania wyników, dla zapewnienia ich obiektywnej oceny. Ze względu no ograniczone możliwości wykonywania złącz do badań, zdecydowano się no porównanie średnich niszczących momentów zginających otrzymanych przy różnych parametrach technologicznych /jak wiadomo zmieniano czas i temperaturę spiekania/. Przy tym założeniu ilość prób wytrzymałościowych potrzebnych do porównania mieści się w przedziale 10-13, co dalej nazwano serią. Chociaż średnia wartość jest dobrym reprezentantem otrzymanego zbioru wyników dla danej serii, testy statystyczne, jakimi można się posłużyć przy tak małym zbiorze, nie pozwalają na ocenę minimalnych niszczących momentów zginających otrzymanych dla określonych parametrów wykonania złącza, co byłoby najlepszym kryterium do ustalenia wymagań wytrzymałościowych dla złącz z badaną warstwą metaliczną.

Określenie dolnej granicy zbioru dla poziomu ufności $\alpha = 0,05$ wymagałoby przeprowadzenia 80 do 120 prób wytrzymałościowych dla każdej serii.

Dla oceny, czy są istotne różnice między średnimi niszczącymi momentami danych serii, wytypowano test t-Studento. Przed przystąpieniem do obliczeń sprawdzono testem χ^2 , czy otrzymane wyniki mają założoną statystykę. Wynik testu był pozytywny. W związku z tym nie było przeszkód w stosowaniu testu t-Studenta dla określenia istotności różnic między średnimi dla danych serii. Przyjęto hipotezę H_0 , że średnie

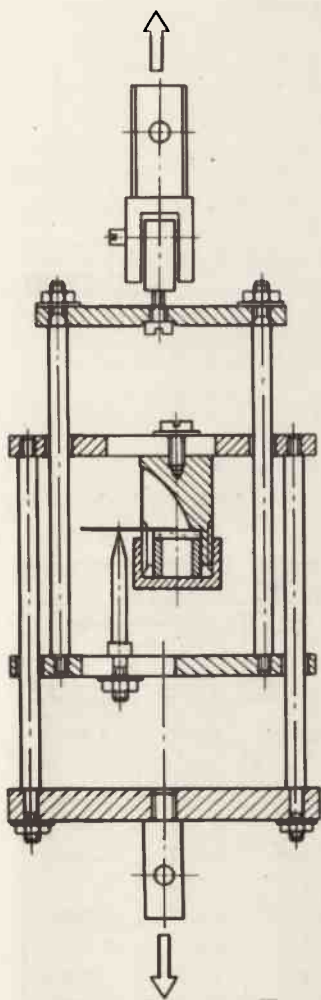
dla badanych serii pochodzą z tego samego zbioru. Średnią wartość dla każdego zbioru obliczono z wzoru:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^n M_i}{n}$$

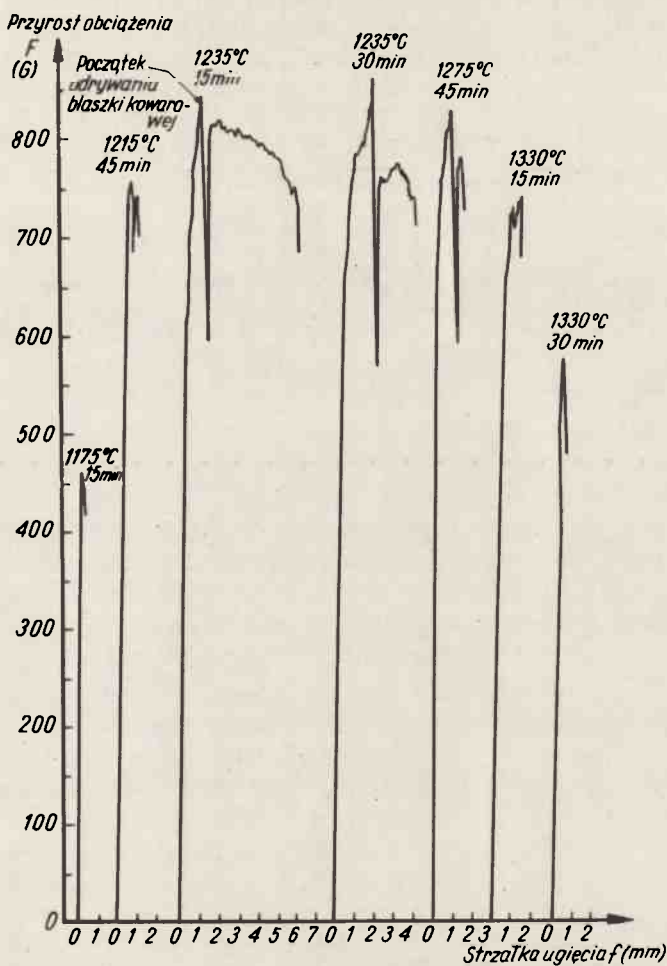
gdzie: \bar{M}_n - średni niszczyjący moment zginający dla danej serii

M_i - niszczyjący moment zginający i-tej próby danej serii

n - ilość prób / $n = 10 \div 13$.



Rys. 18. Urządzenie do przeprowadzania prób peel-test



Rys. 19. Charakterystyczne wykresy "przyrost obciążenia-strzałka ugięcia" w próbie peel-test dla próbek z warstwą metaliczną spiekaną w różnych warunkach i lutowanych lutowniem AgCu28

Odchylenie standardowe średniej określono z wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\bar{M}_n - M_i)^2}$$

Następnie dla wszystkich par zweryfikowano hipotezę H_0 testem:

$$\frac{\bar{M}^{(l)} - \bar{M}^{(k)}}{S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}} \geq t(\alpha, n+m-2)$$

gdzie: $\bar{M}^{(l)}$ - średni niszczący moment zginający (l) -tej serii

$\bar{M}^{(k)}$ - średni niszczący moment zginający (k) -tej serii

n - liczebność próbki dla (l) -tej serii

m - liczebność próbki dla (k) -tej serii

α - poziom ufności /przyjęto $\alpha = 0,05/$

S - odchylenie standardowe obliczono z wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_i^{(l)} - \bar{M}^{(l)})^2 + \sum_{i=1}^m (M_i^{(k)} - \bar{M}^{(k)})^2}{n + m - 2}}$$

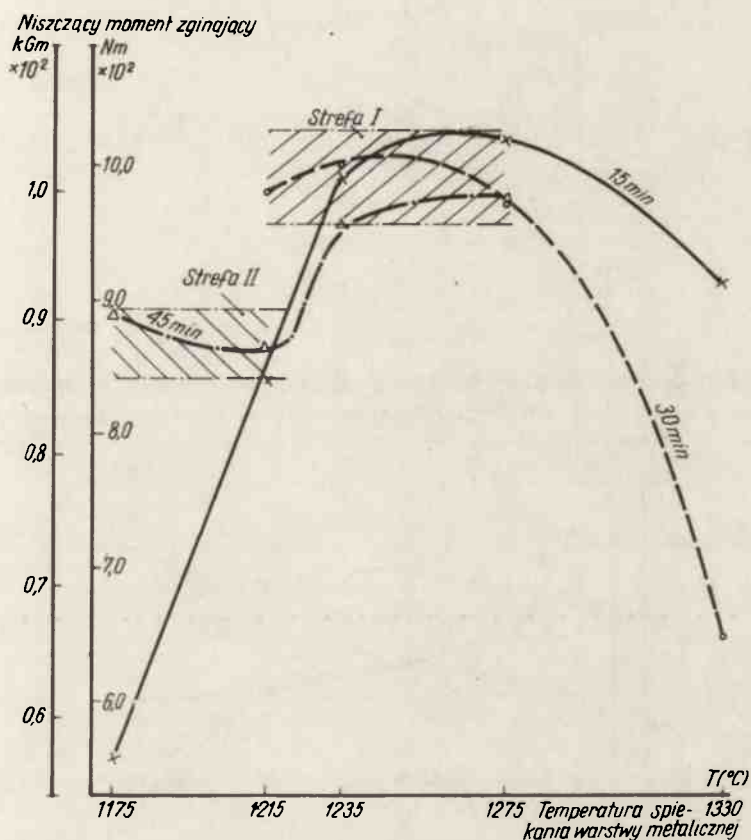
Obliczono wszystkie kombinacje $l \neq k$ dla złącz lutowanych AgCu28 i AgCu21Ni2 oraz między nimi. Wyniki obliczeń średnich niszczącego momentu zginającego i odchylenia standardowego średniej wartości podano w tabl. 5.

Tablica 5

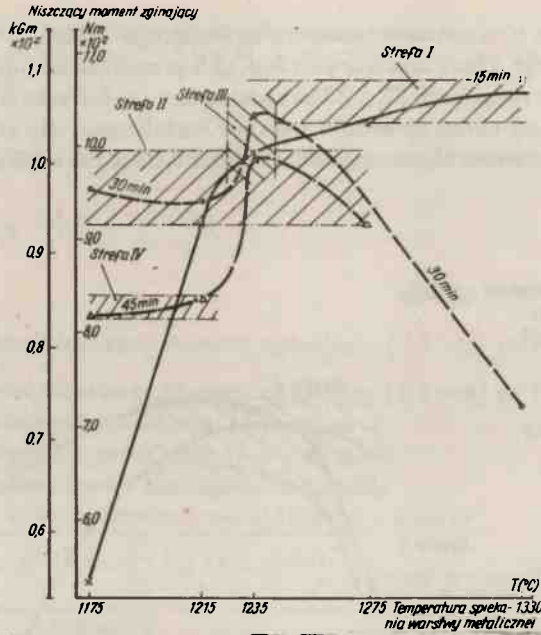
Wyniki prób peel-test dla próbek złącz spiekanych w różnych parametrach

Parametry spiekania metalizacji (°C/min)	Lutowie AgCu21Ni2				Lutowie AgCu28			
	niszczący moment zginający (Mn)		odchylenia standardowe (S)		niszczący moment zginający (Mn)		odchylenia standardowe (S)	
	kGmx10 ²	Nmx10 ²	kGmx10 ²	Nmx10 ²	kGmx10 ²	Nmx10 ²	kGmx10 ²	Nmx10 ²
1175/15	0,5436	5,3327	0,0744	0,7299	0,5700	5,5917	0,0492	0,4827
1175/30	0,9768	9,5824	0,0696	0,6828	-	-	-	-
1175/45	0,8388	8,2286	0,0828	0,8123	0,9120	8,9467	0,1104	1,0830
1215/15	0,9360	9,1822	0,0924	0,9064	0,8568	8,4052	0,1224	1,2007
1215/30	0,9624	9,4441	0,0840	0,8240	1,0056	9,8649	0,0552	0,5415
1215/45	0,8580	8,4170	0,0912	0,8947	0,8844	8,6760	0,0756	0,7416
1235/15	1,0176	9,9827	0,0996	0,9771	1,0176	9,9827	0,0732	0,7181
1235/30	1,0548	10,3476	0,0924	0,9064	1,0260	10,0651	0,0876	0,8594
1235/45	1,0164	9,9709	0,0912	0,8947	0,9816	9,6295	0,1308	1,2831
1275/15	1,0464	10,2632	0,0504	0,4944	1,0440	10,2416	0,1176	1,1537
1275/30	0,9576	9,3941	0,0828	0,8123	0,9960	9,7708	0,0576	0,5651
1275/45	0,9348	9,1704	0,1236	1,2125	0,9948	9,7590	0,1308	1,2831
1330/15	1,0920	10,7125	0,1032	1,0124	0,9372	9,1939	0,1176	1,1537
1330/30	0,7356	7,2162	0,0864	0,8476	0,6696	6,5688	0,0936	0,9182

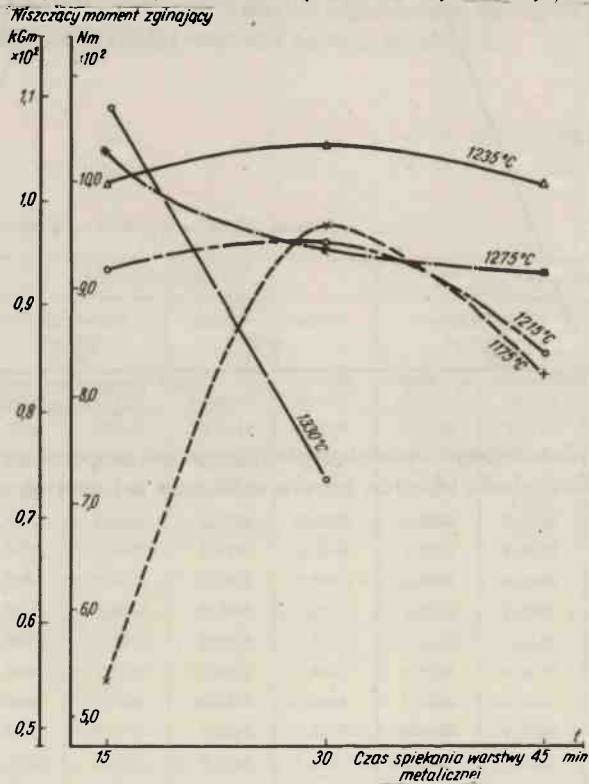
Zależność średniego niszcącego momentu zginającego w funkcji temperatury i stałego czasu spiekania dla złącz lutowanych AgCu28 przedstawiono na rys. 20, a AgCu-21Ni2 na rys. 21. Na rysunkach 22 i 23 przedstawiono zależność średniego niszcącego momentu zginającego od czasu spiekania warstwy metalicznej dla stałych temperatur spiekania dla złącz lutowanych odpowiednio AgCu28 i AgCu21Ni2.



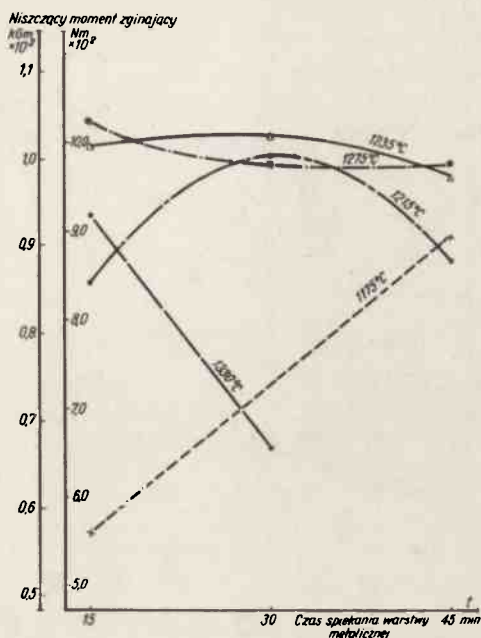
Rys. 20. Zależność niszcącego momentu zginającego od temperatury spiekania warstwy metalicznej dla różnych czasów spiekania tej warstwy /lutowie AgCu28/



Rys. 21. Zależność niszcącego momentu zginającego od temperatury spiekania warstwy metalicznej dla różnych czasów spiekania tej warstwy /lutowie AgCu₂Ni₂/

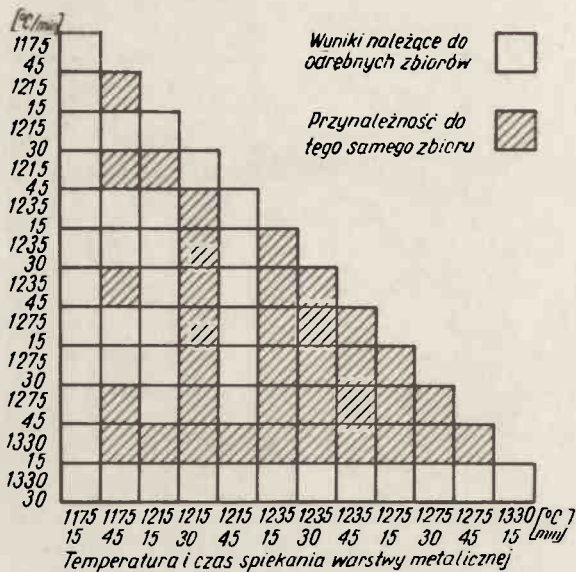


Rys. 22. Zależność niszcącego momentu zginającego od czasu spiekania warstwy metalicznej dla różnych temperatur spiekania tej warstwy /lutowie AgCu₂₈/

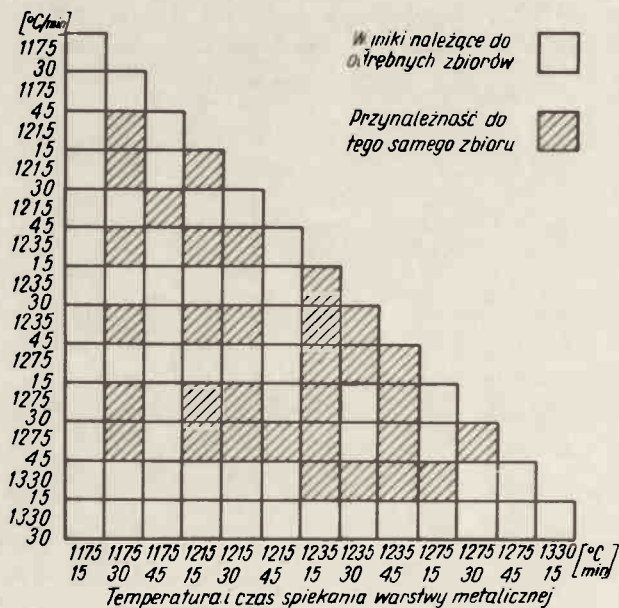


Rys. 23. Zależność niszcącego momentu zginającego od czasu spekania warstwy metalicznej dla różnych temperatur spekania tej warstwy /lutowie $\text{AgCu}21\text{Ni}2$ /

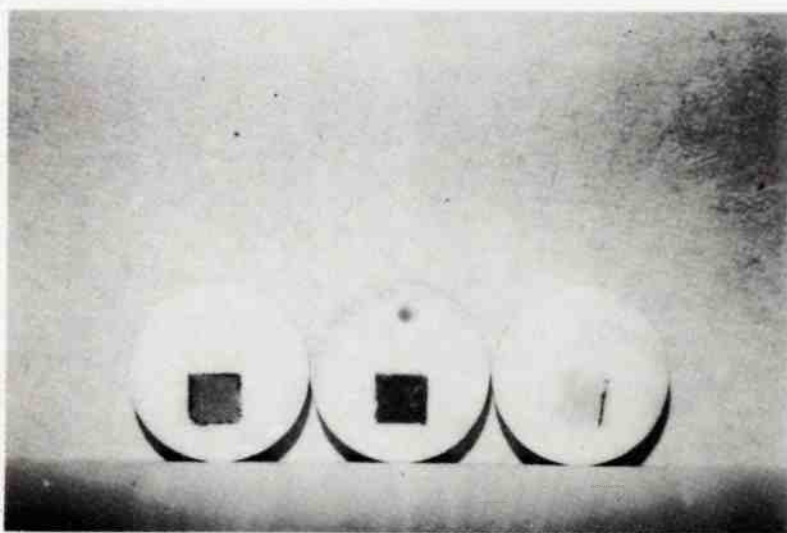
Wyniki weryfikacji hipotezy H_0 , przynależności do tego samego zbioru podano na nomogramach na rys. 24 i 25. Na podstawie tych obliczeń na wykresach funkcji $\bar{M}_n = f(T, t)$, zaznaczono strefy wyników należących do tego samego zbioru.



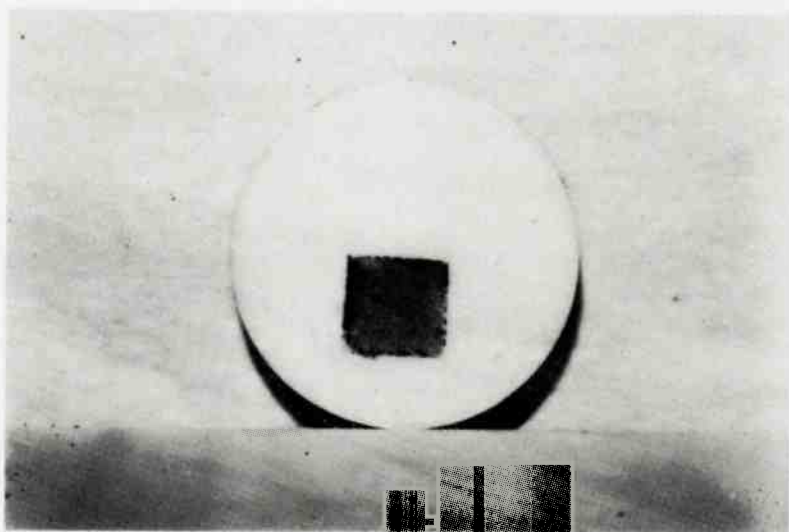
Rys. 24. Nomogram przedstawiający wyniki testu t-Studenta dla próby peel-test wykonanej na próbkach spiekanych w różnych warunkach technologicznych /lutowie AgCu28/



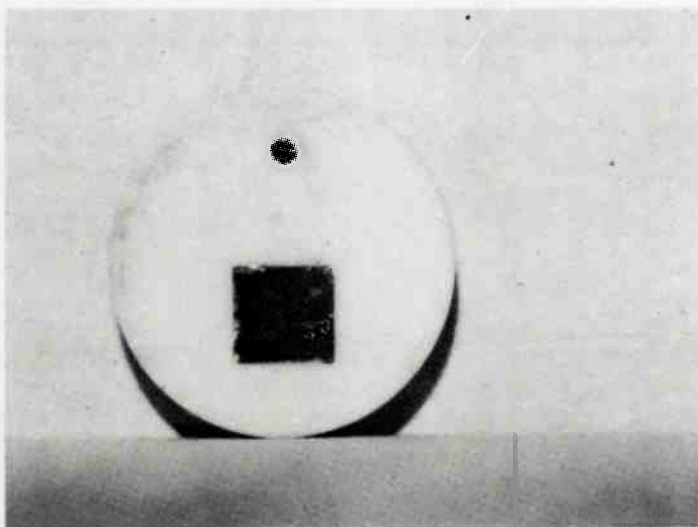
Rys. 25. Nomogram przedstawiający wyniki testu t-Studenta dla próby peel-test wykonanej na próbkach spiekanych w różnych warunkach technologicznych /lutowie AgCu21Ni2/



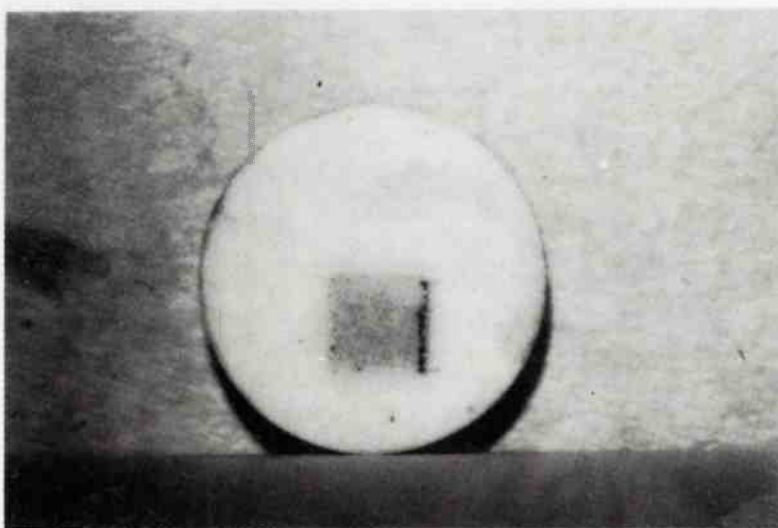
Rys. 26. Wygląd przełomów uzyskanych po próbach wytrzymałościowych złącz z warstwą metaliczną spiekanką w różnych warunkach



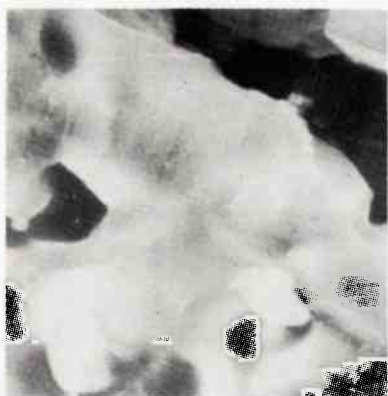
Rys. 27. Wygląd przełomu złącza z warstwą metaliczną spiekanką przez 15 min w temperaturze 1175°C



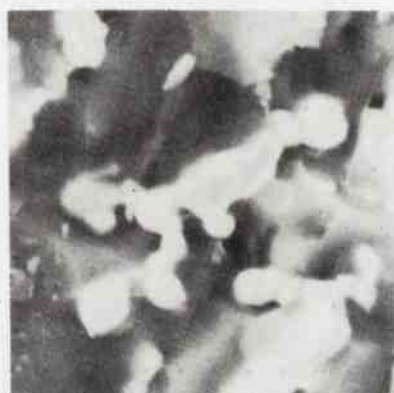
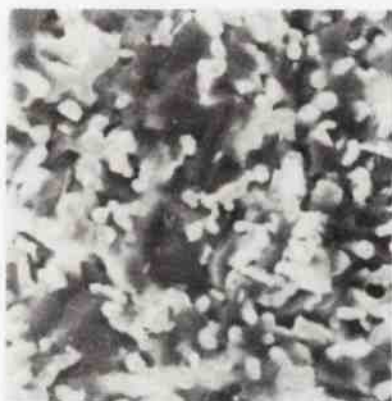
Rys. 28. Wygląd przełomu złącza z warstwą metaliczną spiekaną przez 30 min w temperaturze 1235°C



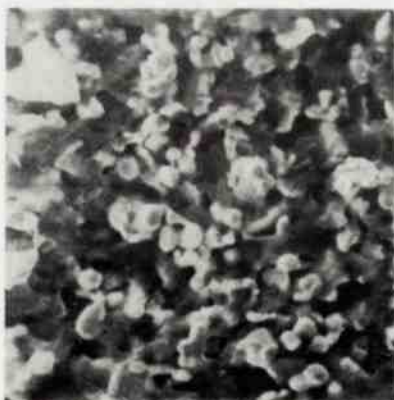
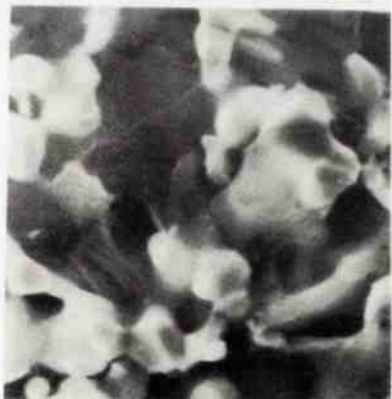
Rys. 29. Wygląd przełomu złącza z warstwą metaliczną spiekaną przez 30 min w temperaturze 1330°C



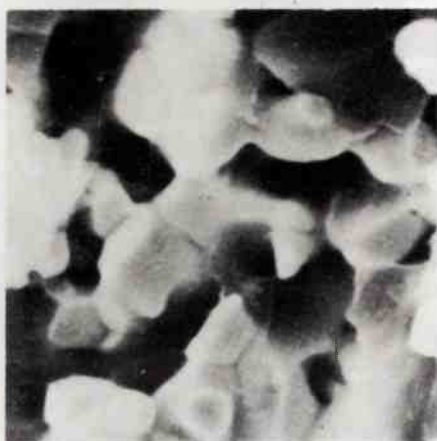
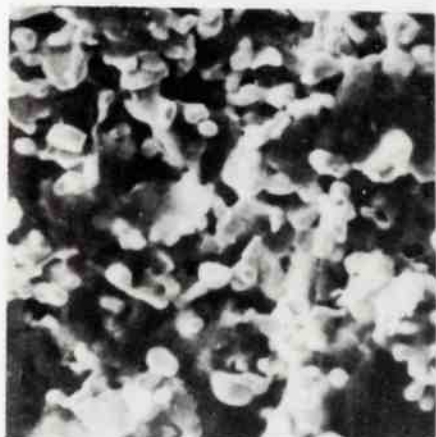
Rys. 30. Przełom rezerwanego złącza od strony ceramiki posiadającego warstwę metaliczną spiekana przez 15 min w temperaturze 1175°C; niszczący moment zginający $0,51 \cdot 10^{-2}$ kGm



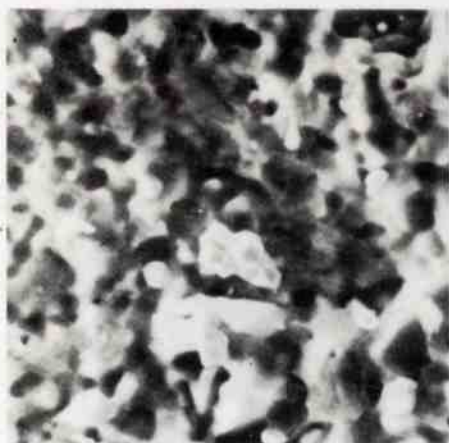
Rys. 31. Przełom rozerwanego złącza od strony ceramiki posiadającego warstwę metaliczną spiekana przez 45 min w temperaturze 1215°C; niszczący moment zginający $0,88 \cdot 10^{-2}$ kGm /strefa wytrzymałościowa II na rys. 20/



Rys. 32. Przełom rozerwanego złącza od strony ceramiki posiadającego warstwę metaliczną spiekana przez 15 min w temperaturze 1235°C; niszczący moment zginający $0,95 \cdot 10^{-2}$ kGm /strefa wytrzymałościowa I na rys. 20/



Rys. 33. Przełom rozerwanego złącza od strony ceramiki posiadającego warstwę metaliczną spiekaną przez 30 min w temperaturze 1235°C; niszczący moment zginający $1,02 \cdot 10^{-4}$ kGm /strefa wytrzymałościowa I na rys. 20/



Rys. 34. Przełom rezerwowanego złącza od strony ceramiki posiadającego warstwę metaliczną spiekaną przez 30 min w temperaturze 1330°C; niszczący moment zginający $0,54 \cdot 10^{-4}$ kGm

3.1. Analiza wyników prób wytrzymałościowych otrzymanych dla złączy lutowanych AgCu28

Przebieg pokazanych na rys. 20 funkcji $\bar{M}_n = f(T, t)$ sugeruje występowanie następujących ekstremów lokalnych dla parametrów spiekania: 1275°C - 15 min, 1215°C - 45 min, 1275°C - 45 min, 1250°C - 30 min, jednakże obliczenia statystyczne nie potwierdzają tego. Analiza statystyczna wyników prób wytrzymałościowych złączy posiadających warstwę metaliczną, spiekaną w temperaturze 1235°C i 1275°C sugeruje dla wszystkich stosowanych czasów spiekanych, że wyniki należą do jednego zbioru. Obszar ten przedstawiono na rys. 20, jako strefę I. Do tej strefy należą również wyniki uzyskane dla złączy z warstwą metaliczną, spiekaną, przez 30 min w temperaturze 1215°C.

Statystyka t-Studenta wykazała, że wyniki wytrzymałościowe uzyskane dla złączy z warstwą metaliczną, spiekaną przy następujących parametrach: 1175°C - 45 min, 1215°C - 15 min, 1215°C - 45 min należą do tego samego zbioru. Zbiór ten nazwano strefą II.

Wyniki otrzymane dla złączy z warstwą metaliczną spiekaną przez 15 min w temperaturze 1330°C leżą między strefami I i II.

Najniższe niszczące momenty zginające uzyskano zgodnie z oczekiwaniami przy stosowaniu warstwy metalicznej spiekanej przez 15 min w temperaturze 1175°C.

Wyniki obliczeń statystycznych sugerują, że własności wytrzymałościowe złączy z warstwą metaliczną spiekaną w temperaturze 1235°C i 1275°C są słabą funkcją czasu /w zakresie 15=45 min/.

Udowodnienie, że przebieg funkcji $\bar{M}_n = f(T, t)$ jest taki, jak zaznaczono na rys. 20, wymagałoby większej ilości prób, celem zbudowania dokładniejszej statystyki doświadczalnej.

3.2. Analizo wyników prób wytrzymałościowych otrzymanych dla złączy lutowanych AgCu21Ni2

Przebieg funkcji $\bar{M}_n = f(T, t)$ przedstawiono na rys. 21.

Wynika z niego, że krzywe $t = 30$ min i $t = 45$ min posiadają maksima w temperaturze 1235°C; dla $t = 15$ min krzywa asymptotycznie dąży do wartości $M_n = 1,05 \cdot 10^{-2}$ kGm.

Porównanie statystyczne wyników średnich niszczących momentów zginających sugeruje, że przedstawione na rysunku zależności mogą być nieistotne dla pewnych obszarów temperatury i czasów spiekania warstwy metalicznej. Może to wynikać stąd, że różnice między średnimi wartościami \bar{M}_n są małe w porównaniu do obliczonego odchylenia standardowego. Rozkład statystyki eksperymentalnej jest zbyt płaski, co wynika z małej ilości prób w stosunku do otrzymanego rozrzutu wyników. Zwiększenie ilości prób w każdej serii mogłoby potwierdzić przebieg przedstawionych na rys. 21 funkcji $\bar{M}_n = f(T, t)$.

Z opracowania statystycznego wynika, że można wyodrębnić kilka stref, w których wyniki należą do tego samego zbioru.

Do pierwszej strefy zaliczono wyniki uzyskane dla złączy z warstwą metaliczną spiekaną w następujących warunkach: 1235°C - 30 min, 1275°C - 15 min, 1330°C - 15 min. Dla tej strefy uzyskano najwyższe niszczące momenty zginające, wyższe niż w przypadku stosowania luowania AgCu28.

Do drugiej strefy należą wyniki uzyskane dla złączy z warstwą metaliczną spiekana w temperaturze 1175°C przez 30 min, 1215°C - 15 min, 1215°C - 30 min, 1235°C - 15 min, 1235°C - 45 min, 1275°C - 30 min i 1275°C - 45 min. Wartość niszczącego momentu zginającego dla tej strefy leży między strefą I i II dla lutowni AgCu28.

Wyniki prób wytrzymałościowych dla temperatury spiekania 1235°C i czasów 15, 30 i 45 minut zachodzą końcami swego obszaru no strefy I i II. Można je jednak wyodrębnić jako strefę III, leżącą pomiędzy strefami I i II. Można oprócz tego przyjąć, że wielkość niszczącego momentu zginającego zależy słabo od czasów spiekania warstwy metalicznej w temperaturze 1235°C /w zakresie czasów 15 do 45 min/.

Czwarta strefa obejmuje wyniki dla złączy posiadających warstwą metaliczną, spiekana w temperaturze 1175°C przez 45 min i 1215°C - 45 min.

Najniższe niszczące momenty zginające wykazują złącza z warstwą metaliczną spiekana w temperaturze 1175°C przez 15 min i 1330°C przez 30 min. Wartość niszczącego momentu zginającego spada w tym przypadku od 30 do 50% wartości maksymalnej możliwej do uzyskania.

3.3. Porównanie wyników prób wytrzymałościowych otrzymanych dla złączy lutowanych AgCu28 i AgCu21Ni2

Statystyczne porównanie średnich niszczących momentów zginających złączy lutowanych AgCu28 i AgCu21Ni2, posiadających warstwą metaliczną spiekana w tych samych warunkach - sugeruje, że nie ma istotnej różnicy między nimi, czyli że uzyskane wyniki należą do tego samego zbioru.

Z porównania przebiegu krzywych $\bar{M}_n = f(T, t)$ dla złączy lutowanych AgCu28 i AgCu21Ni2 pokazanych na rys. 20 i 21 można sądzić, że istnieją różnice między wielkościami \bar{M}_n dla warstwy metalicznej spiekanej w tych samych warunkach. Dla potwierdzenia należałoby przeprowadzić znacznie więcej prób wytrzymałościowych. Z punktu widzenia technologów te różnice, o ile istnieją, są mało istotne, ponieważ nie są praktycznie większe niż 10% \bar{M}_n .

3.4. Ocena przetomów uzyskanych po próbach peel-test

Jakość złącza jest najlepiej scharakteryzowana przez jego wytrzymałość. Informacje o przebiegu pęknięcia mogą natomiast pomóc w określeniu mechanizmu wiązania ceramiki z warstwą metaliczną. Mechanika pęknięcia złączy jest skomplikowana i znacznie odbiega od mechaniki zachodzącej w metalach i ich stopach. Celem autorów nie było jednak badanie mechaniki pęknięcia, a jedynie uzyskanie korelacji pomiędzy wyglądem przetomu, a wielkością niszczącego momentu zginającego.

Różnice w wyglądzie przetomów reprezentujących próby wytrzymałościowe z różnych stref są widoczne gołym okiem /rys. 26/. Jest charakterystyczne, że przetomy uzyskane dla próbek z warstwą metaliczną spiekana w niskich temperaturach i w krótkich czasach reprezentują powierzchnię cienkiej warstwy metalicznej /rys. 27/. Świadczy to o tym, że utrata spójności nastąpiła w warstwie metalicznej, która jest jeszcze słabo spieczona.

Przetomy próbek reprezentujących obszar najwyższych niszczących momentów pokazano na rys. 28. Utrata spójności nastąpiła w tym przypadku również w warstwie metalicznej. Grubość warstwy metalicznej no przetomie od strony ceramiki jest w tym przypadku większa.

Przełomy uzyskane dla złącz z warstwą metaliczną spiekaną w wysokiej temperaturze i w długim czasie pokazano na rys. 29. Praktycznie ceramika nie jest pokryta warstwą metaliczną. Obszar pod oderwaną blaszkę jest jasny, co jest prawdopodobnie produktem reakcji spinelu ze szkłem litowym.

Więcej szczegółów można zaobserwować badając przełomy pod mikroskopem skaningowym. Na rysunku 30 pokazano wygląd przeciętnie obserwowanego przełomu uzyskanego po próbie wytrzymałościowej złącza z warstwą spiekaną przez 15 min w temperaturze 1175°C. Widoczna warstwa metaliczna posiada słabo rozwiniętą powierzchnię.

Warstwa metaliczna pokrywa w małym stopniu obszar łączony, jej "ziarna" są niewykształcone, rozłożone przypadkowo na powierzchni i skupione na niewielkich obszarach.

Złącza z warstwą metaliczną spiekaną przez 45 min w temperaturze 1215°C posiadają przełomy, jak na rys. 31. Powierzchnia łączona jest nią pokryta w większym stopniu, niż dla przypadku opisanego wcześniej. Ziarna warstwy metalicznej są w dalszym ciągu słabo "wykształcone", co jest prawdopodobnie spowodowane ich niepełnym spieczeniem. Powierzchnia przełomu jest stosunkowo dobrze rozwinięta.

Wygląd przełomów próbek ze strefy zbioru niszczących momentów zginających o najwyższych wartościach pokazano na rys. 32 i 33.

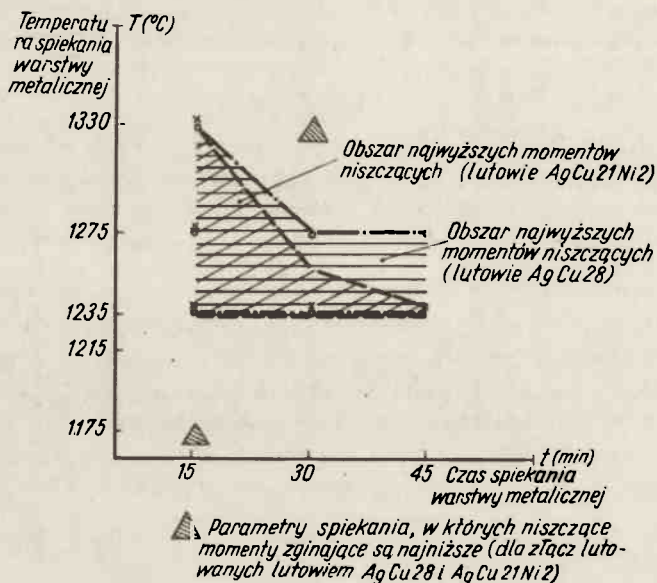
Warstwa metaliczna całkowicie pokrywa powierzchnię łączoną, jej "ziarna" posiadają ostre krawędzie, co świadczy o dobrym spieczeniu. Powierzchnia jest dobrze rozwinięta.

Wygląd przełomu rozerwanego złącza posiadającego warstwę metaliczną spiekaną przez 30 min w temperaturze 1330°C pokazano na rys. 34. Powierzchnia łączona jest zupełnie nie pokryta warstwą metaliczną. Na powierzchni obserwuje się czasami tylko jej pojedyncze ziarna. Ceramika posiada silnie rozwiniętą powierzchnię.

Badania wytrzymałościowe wskazują, że istnieje silna zależność między niszczącym momentem zginającym, a strukturą złącza uzyskaną w wyniku stosowania odpowiedniej technologii.

Opracowanie statystyczne wyników prób wytrzymałościowych pokazuje niebezpieczeństwo określenia różnic ze średnich wartości niszczących momentów zginających. Różnice, które wynikają z przebiegu krzywych $\bar{M}_n = f(T, t)$ mogą być nieistotne. Dlatego do wyników badań wytrzymałościowych należy podchodzić z dużą ostrożnością, zwłaszcza gdy próbka statystyczna jest mała. Zaproponowano przez autorów metodyka badań wytrzymałościowych pozwala na określenie z pewną dokładnością niszczącego momentu zginającego pochodzącego ze zbioru najwyższych wartości. Z otrzymanych wyników prób wytrzymałościowych widać, że obszar temperatur i czasów spiekania, które zapewniają wartości \bar{M}_n z tego zbioru, przedstawia się jak na rys. 35.

Badania przełomów na mikroskopie skaningowym wykazały, że istnieje korelacja między wyglądem przełomu, a wielkością niszczącego momentu zginającego. Sugerują one, że utrata spójności złącz, których warstwa metaliczna była spiekana w warunkach reprezentujących obszar zakresowany na rys. 35, następuje po granicach ziaren. Świadczy o tym zarówno kształt obserwowanych ziaren, jak i pozostające po nich luki.



WNIOSKI

Przedstawione wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Istnieje silna korelacja między niszczącym momentem zginającym, a strukturą złącza.
2. Istnieją dwa modele wiązań: jeden obowiązujący przy częściowym wdyfundowaniu manganu do ceramiki, drugi przy jego całkowitym wdyfundowaniu.
3. Spiekanie warstwy metalicznej w temperaturze od 1235 do 1280°C i czasie 15–30 min daje niszczące momenty zginające, należące do zbioru najwyższych ich wartości.
4. Niszczący moment zginający nie zależy praktycznie od tego czy złącze było lutowane AgCu28 lub AgCu21Ni2.
5. Istnieje korelacja między niszczącym momentem zginającym, a wyglądem przekroju zerwanego złącza.
6. Na granicy ceramika–warstwa metaliczna powstaje prawdopodobnie spinel.
7. Stopień spieczenia warstwy metalicznej można ocenić z wyglądu przekroju obserwowanego no mikroskopie skaningowym.

Na zakończenie autorzy pragną zwrócić uwagę na fakt, że wyniki badań strukturalnych i wytrzymałościowych złącz są bardzo silnie zależne od własności materiałów wyjściowych stosowanych do wykonania złącza. Stąd przedstawione wyżej wnioski mogą być słuszne tylko w przypadku stosowania takich materiałów no złącza, jak podano wcześniej, lub o własnościach bardzo zbliżonych do nich.

Autorzy składają serdeczne podziękowania mgr inż. W. Olesińskiej za pomoc w przeprowadzeniu części doświadczalnej niniejszej pracy oraz mgr M. Pawłowskiej za wykonanie zdjęć na mikroskopie skaningowym, mgr inż. H. Kozłowskiej za wykonanie zdjęć i rozkładów liniowych na mikroskopie oraz mgr M. Bonieckiemu za pomiar grubości warstw metalicznych.

Literatura

1. Pincus A. G.: J. Am. Ceram. Soc. 36, 152, 1953
2. Denton E. P., Rowson H.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 59, 25, 1960
3. Meyer A.: Ber. Deutch. Ker. Gesell. 42, 405, 1965
4. Taczanowski A.: Sprawozdanie ONPMP 145, 146, 233
5. Floyd J. R.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 42, 65, 1963
6. Włosiński W.: Materiały Elektroniczne 9, 7, 1975
7. Cole S. S., Sommer G.: J. Am. Ceram. Soc. 44, 265, 1961
8. La Forge L. H.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 35, 117, 1956
9. Pincus A. G.: Ceramic Age 63, 16, 1954
10. Cole S. S., Hynes F. J.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 37, 135, 1958
11. ASTM Designation F 44-64T: Tentative Specification for Matalized Surfaces on Ceramic.