

OSRODEK
NAUKOWO-
PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW
PÓŁPRZEWODNIKOWYCH
WARSZAWA

PRACE ONPMP

BADANIE WPŁYWU
WARUNKÓW ŁĄCZENIA
CERAMIKI KORUNDOWEJ Z METALEM
NA KINETYKĘ TWORZENIA SIĘ
WARSTWY SPINELOWEJ

WŁASNOŚCI I ZACHOWANIE SIĘ
WARSTW NIKLOWYCH
W ZŁĄCZACH CERAMIKA-METAL

Autorzy pragną serdecznie podziękować
mgr *H. Kozłowskiej* i mgr *M. Pawłowskiej*
za wykonanie badań za pomocą sondy elektronowej
i mikroskopu scanningowego.

OŚRODEK NAUKOWO-PRODUKCYJNY
MATERIAŁÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

Wanda CUBER, Władysław WŁOSIŃSKI

**BADANIE WPŁYWU WARUNKÓW
ŁĄCZENIA CERAMIKI KORUNDOWEJ Z METALEM
NA KINETYKĘ TWORZENIA SIĘ
WARSTWY SPINELOWEJ**

Wacław MUSZKAT, Władysław WŁOSIŃSKI

**WŁASNOŚCI I ZACHOWANIE SIĘ
WARSTW NIKLOWYCH
W ZŁĄCZACH CERAMIKA-METAL**

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: Bolesław JAKOWLEW

Z-ca Redaktora Naczelnego: Paweł DRZEWIECKI

Redaktorzy Działowi:

Jan BEKISZ

Bohdan CISZEWSKI

Zenon HORUBAŁA

Andrzej HRUBAN

Czesław JAWORSKI

Edward SZABELSKI

Andrzej TACZANOWSKI

Władysław WŁOSIŃSKI

Sekretarz Redakcji: Krystyna GÓRSKA

Adres Redakcji:

ul. Konstruktorska 6, 02-673 Warszawa

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

BADANIE WPŁYWU WARUNKÓW ŁĄCZENIA CERAMIKI KORUNDOWEJ
Z METALEM NA KINETYKĘ TWORZENIA SIĘ WARSTWY SPINELOWEJ

1. WPROWADZENIE

W związku z dużym zastosowaniem połączeń ceramika korundowa-metal, m.in. w obudowach do diod mocy i tyrystorów, do układów scalonych i hybrydowych, do elementów mikrofalowych i optoelektronicznych oraz w różnego rodzaju przepustach, prowadzone są badania nad ustaleniem takich warunków prowadzenia procesów łączenia ceramiki z metalem, które zapewniłyby oprócz wymaganych parametrów elektrycznych złączy również ich wysoką wytrzymałość mechaniczną.

Wytrzymałość mechaniczna złączy zależy w mniejszym stopniu od składu chemicznego warstwy metalicznej, głównie natomiast od rozkładu naprężeń w kształtce ceramicznej i wytrzymałości warstwy pośredniej. Warstwa pośrednia powstająca podczas spiekania ceramiki korundowej z metalem MoMn to nowa faza pod względem chemicznym i strukturalnym, wprowadzająca do układu ceramiczno-metalowego dodatkowe naprężenia skurczowe i termiczne.

Wydaje się, że szczegółowe badania warstw pośrednich, m.in. analiza mechanizmu i kinetyki jej tworzenia, powinny umożliwić dokładniejszą interpretację powstawania złączy ceramika-metal.

2. STAN ZAGADNIENIA

W literaturze brak jest jednoznacznych danych o warunkach i kinetyce tworzenia faz przejściowych między ceramiką korundową i warstwą metaliczną MoMn. Wynika to z różnorodności stosowanych warunków technologicznych i różnej biografii podłoży ceramicznych. Struktura i skład chemiczny fazy pośredniej oraz przebieg zjawisk dyfuzyjnych w układzie ceramika-warstwa pośrednia-metal na pewno zależy od wielkości i struktury ziarn ceramiki, rozkładu składników szklistych, obecności domieszek itd. Wielkości te ściśle wiążą się z samą technologią ceramiczną, m.in. techniką formowania i warunkami spiekania.

W procesie metalizacji tworzy się między ceramiką korundową i warstwą metaliczną MoMn spinel manganawoglinowy $MnAl_2O_4$. Jest związkiem decydującym, w opinii Pincusa [1] i Hiroty [2], o trwałości połączenia warstwy metalicznej z podłożem ceramicznym. Według Hiroty [2] spinel tworzy się w warstwie przejściowej ceramika-MoMn w zakresie temperatur 1300-1350°C w początkowych stadiach procesu metalizacji.

Wzrost temperatury oraz czasu spiekania powoduje zmniejszenie stężenia spinelu w fazie przejściowej, co wywołane jest rozpuszczeniem spinelu w składnikach szklistych ceramiki. Zjawisku temu towarzyszy obniżenie stałej sieci $MnAl_2O_4$ związane z wydfundowywaniem jonów manganowych z pozycji tetraedrycznych i migracją ich poprzez

fazę szklistą do wnętrza ceramiki. Hirota nie wykrył spinelu w temperaturach powyżej 1400°C.

Inną interpretację zjawisk przedstawia Jirkovský [3,4]. Według jego badań spinel $MnAl_2O_4$ tworzy się w warstwie pośredniej już w temperaturze 1200°C.

Wzrost temperatury spiekania powoduje rozwinięcie strefy reakcji. Przesuwa się ona w głąb ceramiki do ok. 40 μm w 1450°C.

Ważną sprawą jest określenie wpływu składników szklistych na przebieg reakcji w układach ceramika-metal. Frenkel [5] przeprowadził badania produktów przejściowych między warstwą metalu MoMn i ceramiką korundową o czystości 94,4%, 97,6% Al_2O_3 oraz monokryształu rubinu. Spiekanie warstwy metalicznej prowadzono w wilgotnej /pkt.rosy +30°C/ atmosferze gazu ochronnego N_2/H_2 /3:1/ w zakresie temperatur 1350-1400°C z przetrzymaniem w temperaturze maksymalnej - 1 h. Podczas spiekania na ceramice 94,4% tworzyła się warstwa polikrystaliczna złożona z tabliczkowych kryształów spinelu o wymiarach 4-6 μm, przestrzeń między ziarnami wypełniona była znaczną ilością /do 7%/ fazy szklistej.

Warstwa przejściowa na ceramice 97,6% również składała się z agregatu ziaren spinelu gęsto upakowanych. Stwierdzono minimalną ilość fazy amorficznej. W przypadku rubinu nie udało się w pełni zidentyfikować fazy przejściowej za pomocą chemicznego i termicznego trawienia.

Migracja fazy szklistej z ceramiki do warstwy przejściowej intensyfikuje proces przenoszenia Al_2O_3 do tej warstwy w ilościach wystarczających do tworzenia spinelu.

Rozpuszczanie tlenku glinu, a także produktów reakcji między tlenkiem glinu i składnikami warstwy metalicznej w fazie szklistej jest procesem złożonym i zależnym od wielu czynników, między innymi od czasu i temperatury spiekania ceramiki, a także od udziału domieszek szkłotwórczych w ceramice.

Trudno jest analizować oddziaływanie rozpuszczonego tlenku glinu w warunkach spiekania warstwy metalicznej, bowiem spiekanie tej warstwy wywołwać może dodatkowe rozpuszczenie tlenku glinu, zwłaszcza w obecności MnO /powstałego przez utlenienie Mn z warstwy metalicznej wilgotnym wodorem/, silnie obniżającego punkt mięknienia fazy szklistej.

3. METODYKA PRACY I PROGRAM PRÓB I BADAŃ

Do badań kinetyki syntezy spinelu $MnAl_2O_4$ wybrano układy proszkowo-tlenkowe oraz tlenkowo-metaliczne.

- | | | | |
|-----|----------|---|-------------------|
| I | MnO cz. | - | Al_2O_3 cz. |
| II | MnO cz. | - | Al_2O_3 /97,5%/ |
| III | MoMnFeSi | - | Al_2O_3 /97,5%/ |

Układ I - modelowy powinien dostarczyć informacji o syntezie spinelu, a II i III są kolejnymi zbliżeniami do warunków "rzeczywistych" tj. spiekania warstw metalicznych na podłożach ceramicznych.

Równocześnie spiekanie proszków powinno ułatwić interpretację wpływu fazy szklistej /w zestawie II i III/ na produkty spiekania.

W każdym z trzech układów zostaną przeprowadzone badania ilościowe wydajności syntezy. Będą one podstawą do wyznaczenia równania kinetyki procesu, tj. opisanie

zależności między stopniem przereagowania, temperaturą i czasem prowadzenia reakcji.

W świetle danych literaturowych [6] układy tlenkowe typu $A^{II}O-B_2^{III}O_3$ w obszarze dyfuzyjnym sprawdzają założenia modelu dyfuzji Wagnera, tj. "przeciwprądowej" dyfuzji kationów A^{2+} i B^{3+} przez międzywęzłowe pozycje tetra- i oktaedryczne sieci spinelowej.

Udział domieszek w układzie będzie modyfikował przebieg dyfuzji, zmieniając kształt równań kinetycznych.

Dla każdego z trzech układów zostaną obliczone energie aktywacji syntezy.

Przeprowadzona zostanie również próba obliczenia i zbadania rozkładu kationów w sieci spinelowej domieszkowanej żelazem w zakresie 0,1 - 0,5 mola Fe /zestaw IV/.

3.1. Przygotowanie zestawów spinelowych

Zestawy I-IV przygotowano w proporcjach odpowiadających stechiometrii reakcji, tj. 1 m MnO : 1 m Al_2O_3 . W zestawie III zawartości Mo, Mn, Fe, Si odpowiadają udziałom wagowym tych składników w stosowanej masie metalicznej tj. 80% wag. Mo, 14% wag. Mn i 6% wag. FeSi, natomiast stosunek wagowy Mn : Al_2O_3 wynosi 1 m : 1 m. W zestawie IV przyjęto proporcje 1 m Al_2O_3 : 1 m MnO : 0,1 - 0,5 m Fe. Obliczenia zestawów przedstawiono w tabl.1.

Tablica 1

OBLICZENIA ZESTAWÓW % WAG./ DO SYNTEZY

	Al_2O_3 cz.	Al_2O_3 97,5%	MnO cz.	Mo cz.	Mn cz.	FeSi cz.	Fe cz.
I	58,9705	-----	41,0295	-----	-----	-----	-----
II	-----	59,5807	40,4193	-----	-----	-----	-----
III	-----	21,0403	-----	63,1670	11,0543	4,7384	-----
IV	57,1555 50,8870	-----	39,7648 35,4037	-----	-----	-----	3,0797 13,7093

Jako czysty tlenek glinu wzięto Al_2O_3 produkcji Zakładu Doświadczalnego Huty Aluminium w Skawinie, tlenek Al_2O_3 /97,5%/ jest masą oznaczoną symbolem Al-19 /produkowaną przez ONPMP/. Średnia wielkość ziarna Al_2O_3 wynosiła ca 9 μm . Mo, Mn, FeSi - to składniki pasty metalicznej o uziarnieniu mniejszym niż 5 μm ; MnO otrzymano przez redukcję MnO_2 w wilgotnym wodorze /pkt. rosy + 20°C/ w temperaturze 1330°C /0,5 h/.

Mieszanki proszków I-IV otrzymano przez łączny pięciogodzinny przemiał substratów w alkoholu etylowym w młynku agatowym firmy Fritscha Pulveristte [2]. Z każdego typu zestawu zarabiano masę do formowania. Stosowano dodatek 10% wagowych 5-procentowego roztworu polialkoholu winylowego.

Z mas formowano pastylki o wymiarach $d=20$ mm; $h=3$ mm na prasie hydraulicznej pod ciśnieniem 1000 kG/cm².

Przed spiekaniem przeprowadzono wstępne odpędzanie plastyfikatora w suszarce w zakresie temperatur 70–200°C w czasie do 20 h.

Pastyłki poddano spiekaniu w atmosferze wilgotnego wodoru /pkt. rosy +20°C/ w temperaturze $T = 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450^\circ\text{C}$ w czasie $t = 5, 10, 20, 30, 60$ i 120 minut. Spiekanie przeprowadzano w rurowym silytowym piecu typu Carbolite z programowanym grzaniem i dokładnością temperatury $\pm 1^\circ\text{C}$ w zakresie temperatur do 1350°C. Do wyższych temperatur stosowano wysokotemperaturowy piec z molibdenowymi elementami grzejnymi firmy Metals Research, typu PCA-10 z kontrolowaną szybkością ogrzewania i studzenia.

Próbki, po określonym czasie t przetrzymania w żądanej temperaturze, były szybko chłodzone w tej samej atmosferze. Taki sposób postępowania miał zapewnić warunki "zamrożenia" reakcji, co ważne jest w badaniach postępu reakcji oraz rozkładu kationów w sieci spinelowej.

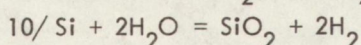
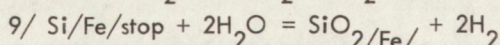
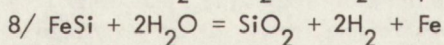
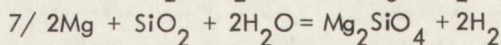
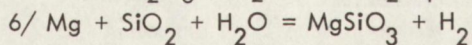
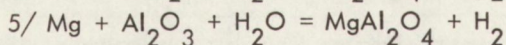
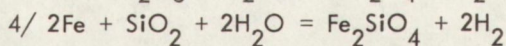
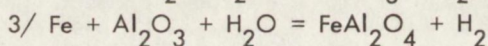
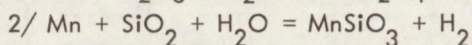
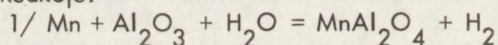
Według Dekkera [11] sposób przeprowadzenia spiekania spinelu oraz studzenia próbek spinelowych ma istotny wpływ na stopień inwersji MnAl_2O_4 i stabilność jego struktury /istnieje możliwość tetragonalizacji regularnej komórki wsłutek częściowego utleniania Mn^{2+} do Mn^{3+} - efekt Jahna-Tellera/.

4. OBLICZENIA POTENCJAŁÓW TERMODYNAMICZNYCH

W celu lepszego poznania procesów zachodzących między składnikami ceramiki korundowej i składnikami pasty metalicznej Mo, Mn, Fe, Si przeprowadzono odpowiednie obliczenia potencjałów termodynamicznych niektórych prawdopodobnych reakcji chemicznych biegnących w warunkach spiekania warstw metalicznych.

W obliczeniach wykorzystano metody Evansa-Kubaschewskiego wyznaczania zależności $\Delta G = f/T$.

Reakcje:



opisywane są równaniem:

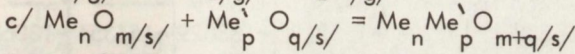
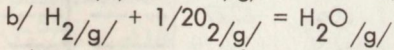
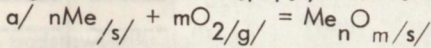
$$\Delta G^\circ = A + B \lg T + CT^2 + DT^{-1} + JT \text{ /cal/mol/}.$$

Wielkości współczynników w reakcji 1-10 zostawiono w tabl. 2.

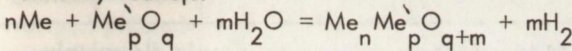
WIELKOŚCI WSPÓŁCZYNNIKÓW

Reakcja Lp.	A	B	C	D	J	Zakres temp. /K/
1	-46520	-6,75	-0,00064	8000	27,80	800-1500
2	-38270	-6,75	-0,00064	8000	27,10	800-1500
3	-14620	-6,75	-0,00064	8000	21,99	298-1500
4	-21440	-13,50	-0,00128	16000	51,88	298-1642
5	-96920	-6,99	-0,00064	8000	35,19	923-1400
6	+33680	-6,99	-0,00064	8000	36,79	923-1400
7	-191840	-13,98	-0,00128	71,83	71,83	923-1400
8	-179340	-16,86	-0,00147	-58500	71,92	848-1642
9	-96210	-16,86	-0,00128	16000	68,89	848-1642
10	-96210	-16,86	-0,00128	16000	70,91	848-1683

W obliczeniach temperaturowych zależności potencjałów termodynamicznych reakcji wykorzystano podane przez Kubschewskiego [7] oraz Ondracka [8] swobodne energie tworzenia następujących związków:



Potencjał reakcji 1-10 można obliczyć jako sumę potencjałów termodynamicznych powyższych reakcji cząstkowych a, b i c. Np. w temperaturze T_1 potencjał termodynamiczny reakcji:



oblicza się:

$$\Delta G_{T_1}^{\circ} = n\Delta G_{T_1,a}^{\circ} - m\Delta G_{T_1,b}^{\circ} + \Delta G_{T_1,c}^{\circ}$$

W warunkach oddalenia od równowagi tj. dla określonego składu atmosfery gazowej zależność potencjału termodynamicznego od prężności cząstkowych składników tej atmosfery wyraża się wzorem:

$$\Delta G_{T_1} = \Delta G_{T_1}^{\circ} + RT_1 \ln \left/ \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right/^m$$

Reakcja 9 odpowiada utlenieniu żelazokrzemu w wilgotnym wodorze. Żelazokrzem jest stopem Fe-Si o zawartości ok. 25% wag. Fe. W obliczeniach uwzględniono wpływ stężenia tego roztworu stałego na stałą równowagi przyjmując, że aktywności składników roztworu odpowiadają ich ułamkom molowym $a_i = X_i$ oraz aktywności czystych faz skondensowanych są równe jedności.

Wartości potencjałów termodynamicznych reakcji 1-10 w temperaturach 1000, 1300, 1500 i 1600 K w warunkach równowagi oraz dla atmosfery wilgotnego wodoru /pkt. rosy +20°C/ przedstawiono w tabelicy 3.

Z obliczeń wynika, że spinel manganowo-glinowy jest związkami termodynamicznie trwałym w zakresie temperatur 1000-1500 K w atmosferze wilgotnego wodoru.

Reakcją konkurencyjną jest synteza krzemianu manganowego $MnSiO_3$ między tlenkiem manganowym /powstałym przez utlenienie metalicznego manganu w wilgotnym wodorze/ i dwutlenkiem krzemu. Wartości potencjałów obydwu reakcji wskazują, że mogą one zachodzić w tych samych warunkach.

Nie można również wykluczyć tworzenia związków kilkuskładnikowych pomiędzy produktami reakcji, np. $MnO/MgO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

Brak danych termodynamicznych nie pozwala na przeprowadzenie odpowiednich obliczeń. /tabl.3/.

Tablica 3

POTENCJAŁY TERMODYNAMICZNE REAKCJI 1-10 /cal/mol/

Reakcja	1000 K		1300 K		1500 K		1600 K	
	$\Delta G^\circ 1000$	$\Delta G 1000$	$\Delta G^\circ 1300$	$\Delta G 1300$	$\Delta G^\circ 1500$	$\Delta G 1500$	$\Delta G^\circ 1600$	$\Delta G 1600$
1	-39618	-32219	-38786	-29167	-38411	-27313	-----	-----
2	-32052	-24653	-31406	-21787	-31212	-20113	-----	-----
3	-13512	-6113	-13512	-4779	-15227	-4128	-----	-----
4	-20142	-5644	-16747	+2491	-10803	+11394	-----	-----
5	-83332	-75933	-80509	-70890	-78869	-67771	-----	-----
6	+48868	+56267	+52171	+61789	+54130	+65229	-----	-----
7	-163214	-148416	-156538	-137298	-155229	-133029	-154351	-130634
8	-160529	-145729	-76969	-60368	-76166	-57011	-75576	-55144
9	-79164	-66394	-157133	-137896	-153564	-131367	-----	-----
10	-77134	-62334	-74330	-55090	-73121	-50921	-72328	-48648

Dla porównania z syntezą spinelu manganowego wykonano obliczenia dla spinelu $MgAl_2O_4$ - reakcja 5, w podobnym układzie reagentów.

Wyniki obliczeń syntezy $MnAl_2O_4$ są potwierdzeniem danych doświadczalnych redukcji spinelu wodorem.

Otrzymana przez Leneva [9] empiryczna zależność stałej równowagi K od temperatury dla takiej reakcji $/MnAl_2O_4 + H_2 = Mn + H_2O + Al_2O_3/$ odpowiada obliczonym wartościom potencjału termodynamicznego reakcji 1.

$$\log K_p [9] = \frac{-10650}{T} + 1,9994$$

Wydaje się, że reakcje 1-10 limitowane są utlenieniem reagenta metalicznego wilgotnym wodorem. Z danych literaturowych [10] wynika, że w zakresie rozpatrywanych temperatur i dla wybranego składu atmosfery gazowej trwałe są związki: MnO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 . Tlenek żelazawy w takich warunkach ulega redukcji do metalicznego żelaza. Trwałość glinianu żelazawego w tych warunkach potwierdzałaby informacje o wbudowywaniu się kationów Fe^{2+} do sieci spinelu manganowego, czyli tworzeniu połączeń typu $MnO \cdot FeO \cdot Al_2O_3$.

Przeprowadzone obliczenia dla glinianu żelazawego /reakcja 3/ nie są jednoznaczne, bowiem otrzymane wyniki wartości potencjałów termodynamicznych w punkcie rosy $+20^\circ C$ porównywalne są z wielkością błędu /rzędu kilokalorii/ danych termochem-

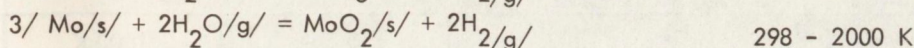
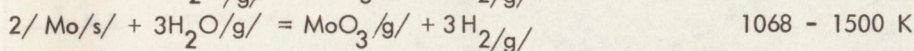
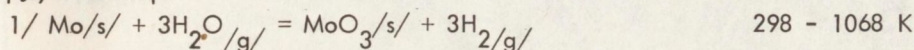
micznych otrzymywanych eksperymentalnie.

Zjawisko "wbudowywania" żelaza do sieci spinelowej może być inaczej interpretowane. Ziarna żelaza, obecne w warstwie metalicznej, mogą wnikać do ciekłego szkliwa /zwiększenie mechaniczne/ i wraz z nim migrować do ceramiki poprzez fazę pośrednią, powodując ewentualne rozpuszczenie fazy spinelowej. W celu wyjaśnienia procesów zachodzących w warstwie spinelowej przygotowano zestaw IV; MnO cz. - Al₂O₃ cz. -

- Fe cz., w którym zostaną przeprowadzone badania rozkładu kationów w sieci spinelowej oraz pomiary stałych sieci MnAl₂O₄ w temperaturach odpowiadających spiekaniu warstw metalicznych.

Chociaż wartości obliczonych potencjałów termodynamicznych wskazują na potencjalną siłę napędową procesów w danym układzie, to jednak nie mówią nic pewnego o jego kinetyce.

Obserwowana szybkość reakcji będzie zależeć w rzeczywistości także od tzw. oporów kinetycznych, których miarą jest przede wszystkim energia aktywacji. Dodatkowo obliczono potencjały termodynamiczne tworzenia się tlenków molibdenu według następujących reakcji:



Po podstawieniu danych do równań otrzymano:

$$\Delta G_T^{\circ}/1/ = -11860 - 29,11 T \lg T - 0,00192 T^2 + 24000 T^{-1} + 116,29 T;$$

$$\Delta G_T^{\circ}/2/ = -8980 - 56,59 T \lg T - 0,00192 T^2 + 24000 T^{-1} + 193,89 T;$$

$$\Delta G_T^{\circ}/3/ = -28620 - 23,22 T \lg T - 0,00128 T^2 + 16000 T^{-1} + 91,87 T;$$

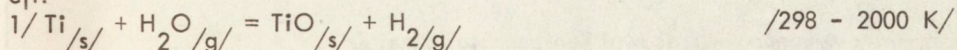
Obliczone wartości potencjałów termodynamicznych zestawiono w tabelicy 4. Wartości potencjałów termodynamicznych reakcji /1/ - /3/ w warunkach równowagi oraz dla atm. wilgotnego wodoru - pkt. rosy + 20°C w temp. 1000 - 1600 K

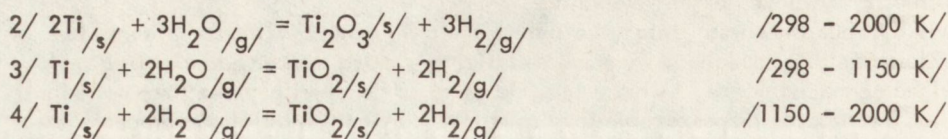
T a b l i c a 4

/cal/mol/

Reakcja	1000 K		1300 K		1500 K		1600 K	
	$\Delta G^{\circ}1000$	$\Delta G1000$	$\Delta G^{\circ}1300$	$\Delta G1300$	$\Delta G^{\circ}1500$	$\Delta G1500$	$\Delta G^{\circ}1600$	$\Delta G1600$
1	+15204	+57443	-	-	-	-	-	-
2	+13244	+35483	+11057	+39968	+7617	+40976	-	-
3	-7674	+7126	-5218	+14022	-4443	+17757	-3781	-19898

Dla porównania z potencjałami termodynamicznymi tworzenia się tlenków molibdenu podobne obliczenia wykonano dla tlenków tytanu według czterech następujących reakcji:





Obliczenia wykonano ze wzorów:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_T^{\circ}/1/ &= -78670 - 10,33 \text{ TlgT} - 0,00069 \text{ T}^2 + 8000 \text{ T}^{-1} + 42,91 \text{ T}; \\
 \Delta G_T^{\circ}/2/ &= -206510 - 35,03 \text{ TlgT} - 0,00192 \text{ T}^2 + 24000 \text{ T}^{-1} + 145,22 \text{ T}; \\
 \Delta G_T^{\circ}/3/ &= -114500 - 26,30 \text{ TlgT} + 0,00039 \text{ T}^2 + 213500 \text{ T}^{-1} + 100,29 \text{ T}; \\
 \Delta G_T^{\circ}/4/ &= -114520 - 21,12 \text{ TlgT} - 0,00092 \text{ T}^2 + 181500 \text{ T}^{-1} + 85,91 \text{ T};
 \end{aligned}$$

Obliczone wartości zestawiono w tabl. 5

Potencjały termodynamiczne reakcji 1-4 w warunkach równowagi oraz dla punktu rosy H_2 /+20°C/ w cal/mol

Tablica 5

Reakcja	1000 K		1300 K		1500 K		1600 K	
	$\Delta G^{\circ}1000$	$\Delta G1000$	$\Delta G^{\circ}1300$	$\Delta G1300$	$\Delta G^{\circ}1500$	$\Delta G1500$	$\Delta G^{\circ}1600$	$\Delta G1600$
1	-67382	-59969	-65727	-56090	-65014	-53895	-64537	-52676
2	-168276	-146037	-162577	-133666	-160077	-126719	-158412	-122830
3	-92749	-77923	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-89640	-70366	-88346	-66107	-87440	-63718

Jak widać z obliczeń wielkości potencjałów termodynamicznych tlenki tytanu TiO , Ti_2O_3 i TiO_2 mogą się łatwo tworzyć i występować w całym zakresie spiekania warstw metalicznych na ceramice korundowej. Nie będą się natomiast tworzyć tlenki molibdenu, co pozostaje w zgodności z pracami stwierdzającymi brak dyfuzji molibdenu do podłoża ceramicznego w czasie spiekania warstw metalicznych.

5. WYNIKI PRÓB TECHNOLOGICZNYCH

Dla wszystkich próbek wykonano oznaczenia porowatości i gęstości objętościowej metodą ważenia hydrostatycznego /wg BN-73/6460-14/ oraz wyznaczono skurczliwość liniową poprzez mierzenie zmian wielkości średnicy próbek śrubą mikrometryczną. Wyniki oznaczeń przykładowo dla zestawu II i III przedstawiono w tabl. 6.

Próbki spinelowe poddane zostały rentgenowskim badaniom ilościowym^{x/}.

Wstępnie przeprowadzona analiza substratów wykazała:

^{x/} Pomiary wykonano w Pracowni Rentgenograficznej Z-1.

Tablica 6

WYNIKI POMIARÓW PRÓBEK WYKONANYCH Z ZESTAWU II i III

Temp. /°C/ t /min/	Gęstość obj. g/cm ³	Porowatość p /2/	Skurczliwość s %	
1200°C	5	2,14	58,5	-7,3
	10	2,18	54,0	-6,9
	20	2,25	46,5	-6,4
	30	2,30	41,5	-5,6
	60	2,39	40,5	-4,4
	120	2,40	40,1	-3,7
1250°C	5	2,27	38,1	-6,8
	10	2,35	36,0	-6,2
	20	2,40	35,3	-5,0
	30	2,53	32,7	-4,1
	60	2,75	30,1	-2,0
	120	2,80	29,4	+0,5
1300°C	5	2,78	31,1	+1,5
	10	2,87	28,0	+2,1
	20	2,98	24,0	+3,0
	30	3,01	24,1	+3,8
	60	3,03	21,1	+4,3
	120	3,05	21,1	+4,5
1350°C	5	2,86	16,0	+3,0
	10	2,87	16,0	+3,2
	20	2,91	15,6	+3,7
	30	2,94	13,9	+4,5
	60	3,15	12,0	+4,8
	120	3,21	11,8	+4,9
Zestaw III				
1200°C	5	3,84	38,9	-2,4
	10	3,90	35,5	-1,8
	20	3,94	30,0	-1,5
	30	3,95	24,3	-1,0
	60	4,35	18,9	+0,5
	120	4,65	17,3	+1,8
1250°C	5	4,45	28,1	+2,2
	10	4,52	24,7	+2,5
	20	4,60	18,9	+3,3
	30	4,73	13,0	+3,7
	60	4,91	10,8	+4,0
	120	4,96	9,3	+4,1

Temp. / °C / t / min /	Gęstość obj. g/cm ³	Porowatość p/2/	Skurczliwość s%	
1300°C	5	4,90	10,8	+3,8
	10	4,99	8,4	+4,5
	20	5,09	6,3	+5,1
	30	5,23	5,8	+6,0
	60	5,37	5,3	+9,1
	120	5,41	5,2	+9,8
1350°C	5	5,40	6,0	+9,5
	10	5,45	5,5	+10,3
	20	5,47	5,4	+10,7
	30	5,50	4,3	+11,1
	60	5,54	4,1	+11,3
	120	5,60	4,1	+11,4

- otrzymany MnO jest tlenkiem regularnym, dość czystym, zanieczyszczenia stanowią pojedyncze linie;
- tlenek glinu w masie Al-19 odpowiada w pełni liniom ASTM dla α - Al_2O_3 ;
- żelazo stosowane w zestawie IV jest czystym α - Fe;
- żelazokrzem FeSi wykazuje linie Si, nie zdołano zidentyfikować Fe, co może być spowodowane jego zanieczyszczeniem;
- spieczenie żelazokrzemu w warunkach spiekania warstw MoMnFeSi /1330°C; 15 min, atm. wil. H_2 / powoduje utlenienie krzemu do SiO_2 , natomiast Fe pozostało niezidentyfikowane /analiza chemiczna żelazokrzemu stosowanego w pastach metalicznych podaje 25% wag. Fe/.

6. WSTĘPNE WYNIKI ANALIZ FAZOWYCH PRÓBEK SPINELOWYCH ^{x/}

Pojedyncze, słabe linie spinelu $MnAl_2O_4$ pojawiają się już w próbce spieczonej w 1000°C/5 min. Próbka spiekana w 1350°C/60 min zawiera spinel, ślady Al_2O_3 /2 linie/, 1 linia MnO.

Rozdrobienie tej próbki w moździerz agatowym w alkoholu etylowym powoduje rozmycie i zniekształcenie dyfraktogramu m.in. zanika linia MnO. Wyrzanie próbki w 600°C/60 min w wilgotnym wodorze daje wyraźniejsze linie spinelu.

- Próbka spiekana w 1200°C/5 min zawiera spinel, Al_2O_3 /3 linie/.
- Próbka spiekana - 1200°C/5 min w wilgotnym wodorze zanieczyszczonym azotem na barwę ciemnobrązową. Mniejszy stopień przereagowania w porównaniu z próbką spiekana w temperaturze 1200°C przez 5 min w czystym wodorze. Wykryto spinel Al_2O_3 /4 linie/.

^{x/} Wykonane przez mgr K. Majchra z Z-1.

7. WNIOSKI

1. Spinel manganawo-glinowy tworzy się /zestaw II/ już w temperaturze $1000^{\circ}\text{C}/$ /5 min w wilgotnym wodorze /pkt. rosy $+20^{\circ}\text{C}/$, co potwierdza przewidywania teoretyczne /p.4/.
2. Wzrost temperatury i czasu przetrzymywania intensyfikuje reakcję syntezy. W temperaturze 1350°C osiąga się /zestaw II/ znaczne stopnie przereagowania /wartości oszacowane wizualnie/.
3. Próbki spinelowe są czułe na zmiany i zanieczyszczenia atmosfery spiekania. Zanieczyszczenie wodoru azotem pogarsza stopień przemiany, linie spinelu są słabsze, barwa próbki staje się ciemnobrązowa /czysty MnAl_2O_4 jest jasnożółty/.
4. Próbki zestawu II i III wykazują w zakresie temperatur $1200\text{--}1250^{\circ}\text{C}$ rozszerzalność: maksymalnie 7,3% /II/ i 2,4% /III/. Może to być spowodowane przegrupowaniem [12] struktury $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$.
5. Próbki zestawu II i III spieka się w $1350^{\circ}\text{C}/120$ min do gęstości objętościowej $d = 3,21 \text{ g/cm}^3$ /II/ i $d = 5,6 \text{ g/cm}^3$ /III/.
6. Obserwowana przez niektórych autorów segregacja składników pasty metalicznej w czasie spiekania tej warstwy pozostaje w ścisłej zależności z wielkością potencjałów termodynamicznych tworzenia się tlenków składników pasty oraz związków tych tlenków z tlenkami glinu.

LITERATURA

1. Pincus A.G.: J. Am. Ceram. Soc. 36/15/, 1953
2. Hirota M.: Trans. JIM 9, 1968
3. Jirkovský V.: Slaboproudý obzor, 33, 1968
4. Jirkovský V.: Tesla electronics 4, 1976
5. Frenkel E.: Fizicheska chimija powierchnostnych jawlenij pri wysokich temperaturach, Kijów, 1971, 276
6. Kononiuk I.: Geterogennyje chemiczeskie reakcji i reakcionna sposobnost', Minsk 1975
7. Kubaschewski O.: Metallurgical Thermochemistry, 1967
8. Ondracek G.: Sprechsaal, /108/ 3-4, 1975
9. Lenev L.: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Metaly, /3/ 1966
10. Rochow H.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44/1967/
11. Dekker E.: Z. anorg. allg. Chem. 415, 69-80, 1975
12. Itaru Y.: J. Ceram. Soc. Jap. 82, 950, 1974

SPIS TREŚCI

I. BADANIE WPŁYWU WARUNKÓW ŁĄCZENIA CERAMIKI KORUNDOWEJ Z METALEM NA KINETYKĘ TWORZENIA SIĘ WARSTWY SPINELOWEJ

1. Wprowadzenie	3
2. Stan zagadnienia	3
3. Metodyka pracy i program prób i badań	4
3.1. Przygotowanie zestawów spinelowych	5
4. Obliczenia potencjałów termodynamicznych	6
5. Wyniki prób technologicznych	10
6. Wstępne wyniki analiz fazowych próbek spinelowych	12
7. Wnioski	13
Literatura	14

II. WŁASNOŚCI I ZACHOWANIE SIĘ WARSTW NIKLOWYCH W ZŁĄCZACH CERAMIKA-METAL

1. Wprowadzenie	15
2. Niklowanie warstw metalicznych MoMn na podłożu ceramicznym w zastosowaniu do złączy z metalem	15
3. Opis stosowanych próbek i metod badawczych oraz program prób	19
4. Badania strukturalne warstw przejściowych	20
5. Wyniki prób wytrzymałościowych	21
6. Podsumowanie uzyskanych wyników i wnioski końcowe	22
Literatura	24

