

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

# PRACE ITME

**SPAJALNOŚĆ CERAMIKI  
TLENKOWEJ TYPU  $Al_2O_3$   
Z MIEDZIĄ W ZALEŻNOŚCI  
OD STOSOWANYCH TECHNIK**

1988

Zeszyt 26

<http://rcin.org.pl>



**INSTYTUT TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Katarzyna PIETRZAK**

**SPAJALNOŚĆ CERAMIKI  
TLENKOWEJ TYPU  $Al_2O_3$   
Z MIEDZIĄ W ZALEŻNOŚCI  
OD STOSOWANYCH TECHNIK**

Redaktor naczelny **PRAC ITME**: doc. dr hab. inż. **Wiesław MARCINIAK**  
Redaktor działowy zeszytu: prof. dr hab. inż. **Władysław K. WŁOSIŃSKI**  
Sekretarz redakcji: dr. inż. **Łukasz KACZYŃSKI**

Adres redakcji:

**Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych**  
**ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa**

PL ISSN 0209-0066

*Niniejsze opracowanie jest obszernym skrótem pracy doktorskiej pod tym samym tytułem, której obrona odbyła się w lutym 1988 r. na Wydziale Mechanicznym Technologicznym Politechniki Warszawskiej. Autorka bardzo dziękuje tym wszystkim, którzy przyczynili się do powstania pracy, a w szczególności promotorowi prof. dr-owi hab. inż. Władysławowi Włosińskiemu za cenne wskazówki, uwagi i dyskusje.*

*Badania strukturalne oraz wyznaczenie krzywej DTA przeprowadzono w Zakładzie Badań Strukturalnych ITME; wszystkim, którzy przyczynili się do ich wykonania, autorka serdecznie dziękuje.*

Katarzyna PIETRZAK: "Spajalność ceramiki tlenkowej typu  $Al_2O_3$  z miedzią w zależności od stosowanych technik"

Praca jest poświęcona spajalności ceramiki tlenkowej typu  $Al_2O_3$  z miedzią. Zawiera: opracowane optymalne warunki technologiczne dla spajania szkliwami, spajania bezpośredniego i elektrospajania; wyniki badań strukturalnych i wytrzymałościowych uzyskanych połączeń oraz pomiary i obliczenia rozkładu temperatur i naprężeń w złączu  $\beta$ - $Al_2O_3$ -Cu obciążanym cyklicznie naprężeniami cieplnymi. W pracy wykazano, że wytrzymałość uzyskanych połączeń nie zależy od grubości powstałej warstwy pośredniej, ale od jej struktury i składu, i że niezależnie od stosowanej techniki spajania formujące się w złączu warstwy pośrednie mają charakter dyfuzyjny.

Katarzyna PIETRZAK: "Type  $Al_2O_3$  ceramics bondability to cooper depending on techniques used"

This work concerns the bondability type  $Al_2O_3$  ceramics to copper. Contains: elaboration of the optimalization process conditions for bonding with amorphous binding agents /glazes/, fieldassistent bonding and direct bonding; results of the structural testing and strength tests of joints; measurements and calculations of the distribution of temperatures and stresses in a  $\beta$ - $Al_2O_3$ -Cu joints cyclically loaded with thermal stresses.

It has been shown that the strenght of the joints obtained depends not on the thicknes of the interface, but only on its structure and composition. Inespective of the bonding technique applied the interface being formed in the bond are of a diffusion nature.

Катажина ПЕТШАК "Соединяемость окисной керамики типа  $Al_2O_3$  с медью в зависимости от применяемых техник"

Работа посвящена соединяемости окисной керамики типа  $Al_2O_3$  с медью. Содержит она разработаны оптимальные технологические условия для соединения с применением аморфных связок (глазурей), соединения с применением внешнего электрического поля (применительно к керамике  $\beta$ - $Al_2O_3$ ), прямого соединения; результаты структурных и прочностных исследований полученных соединений, притом измерения и расчёты распределения температур и напряжений в соединении  $\beta$ - $Al_2O_3$ -Cu, нагружаемом циклически тепловыми напряжениями. В работе показано, что прочность получаемых соединений не зависит от толщины образующегося промежуточного слоя а только от его структуры и состава, показано также, что независимо от техники соединения формирующиеся в соединении промежуточные слои имеют диффузионный характер.



## 1. WPROWADZENIE I CEL PRACY

Materiały, z których jest budowana aparatura pracująca w najnowocześniejszych gałęziach nauki i techniki, muszą charakteryzować się bardzo wieloma właściwościami, np. wysoką przewodnością cieplną, żaroodpornością, odpornością na ścieranie i czasami dobrą przewodnością jonową. Ponieważ znane dotychczas materiały nie spełniają równocześnie tych wszystkich wymagań, to istnieje konieczność tworzenia materiałów spajanych w formie materiałów warstwowych lub podzespołów. Właśnie ze względu na swoje właściwości szczególnie interesującą parą materiałów okazała się ceramika typu  $Al_2O_3$  i miedź.

Technologią ich spajania zajmują się czołowe laboratoria i placówki naukowe świata. Wciąż brak jednak kompleksowych opracowań, które zawierałyby podstawy fizykochemiczne procesu i technologii, a także umożliwiły - przy pewnej liczbie danych /materiały spajane, warunki pracy/ - szybki dobór najodpowiedniejszej metody i techniki wytwarzania. Potrzebne jest więc zweryfikowanie istniejących technik, opracowanie nowych i wybór optymalnej, a także coraz dokładniejsze poznanie mechanizmów spajania. Ułatwi opracowywanie technologii tej potrzebnej, a jednocześnie bardzo trudnej produkcji. Niniejsza praca jest poświęcona w całości właśnie tym zagadnieniom; na podstawie danych literaturowych i badań własnych zostały wytypowane najodpowiedniejsze technologie spajania ceramiki  $Al_2O_3$  i miedzi dla wyrobów o różnych zastosowaniach.

Po dokładnym przeanalizowaniu dostępnej literatury i wyciągnięciu wynikających z niej wniosków postawiono sobie następujące cele pracy: weryfikacja istniejących technologii, wybór spośród nich optymalnej oraz opracowanie nowych technologii, jak np. spajanie za pomocą szkliw ceramiki  $\alpha-Al_2O_3$  i  $\beta-Al_2O_3$  z Cu i spajanie bezpośrednie  $\alpha-Al_2O_3$  i  $\beta-Al_2O_3$  z Cu.

Jednym z ważnych celów pracy jest również analiza stanu naprężeń własnych w złączach oraz naprężeń termicznych powstających przy zmieniających obciążeniach cieplnych. Innym celem jaki został przyjęty w pracy jest zbadanie mikrostruktury złączy /ze szczególnym uwzględnieniem warstw przejściowych/ formowanych w różnych technologiach.

## 2. WARUNKI PRACY WYROBÓW, CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW, TECHNIKI SPAJANIA - DANE LITERATUROWE

### 2.1. Warunki pracy połączeń ceramika tlenkowa typu $Al_2O_3$ -Cu

Złącza ceramika-metal stały się ostatnio nieodzownymi w wielu dziedzinach nowoczesnej nauki i techniki. Ich zastosowanie jest bardzo szerokie i zależy od właściwości. Ceramika typu  $\alpha-Al_2O_3$  łączona z

miedzią jest stosowana [16]:

- w fizyce wysokiej próżni - przepusty prądowe, okienka i manipulatory,
- w energetyce jądrowej - nowoczesne rozwiązania kolektorów, przepustów ciśnieniowych i prądowych, połączenia giętkie, obudowy akceleratorów, charakteryzujących się bardzo dużymi wymiarami /średnice zewnętrzne około 800 mm/, próznouszczelne izolatory ceramiczne do kabli,
- w laserach - obudowy i elementy składowe,
- w przemyśle półprzewodnikowym - obudowy do diod i tyrystorów, specjalne obudowy do układów scalonych i hybrydowych, obudowy do mikrofalowych półprzewodnikowych elementów.

Jedną z najważniejszych własności, która musi cechować złącza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu jest duża wytrzymałość mechaniczna /odporność na nagłe zmiany temperatury, wytrzymałość na rozrywanie i na skręcanie/. Podstawowe wymagania techniczno-eksploatacyjne stawiane tym złączom, które odzwierciedlają ich warunki pracy, zebrano w tabelicy 2.1 [16].

Tabela 2.1. Niektóre wymagania techniczno-eksploatacyjne dla obudów ceramiczno-metalowych [16]

Rodzaj wymagania	Obudowy do:			
	diod mocy i tyrystorów	półprzewodnikowych elementów mikrofalowych	układów scalonych	elementów optoelektronicznych
Odporność na nagłe zmiany temperatury	213-473	223-423	208-428	-
Wytrzymałość na skręcanie	2 N na 1 m	2,5 N na 0,25 m	-	-
Wytrzymałość na rozrywanie	200 N na jedno złącze	-	0,5 N na jedną końcówkę	0,5 N na jedną końcówkę
Szczelność po badaniu	$1,3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{s}}$	$1,3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{s}}$	$1,3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{s}}$	-
Zastosowane materiały	97,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ Cu, Kowar, stal	97,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ Cu, Kowar	97,5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ Kowar	95% $\text{Al}_2\text{O}_3$ Kowar

Jonowe przewodniki ceramiczne typu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  mają również bardzo wiele zastosowań wynikających z ich specyfiki.

Stosowane są one [53], [54]:

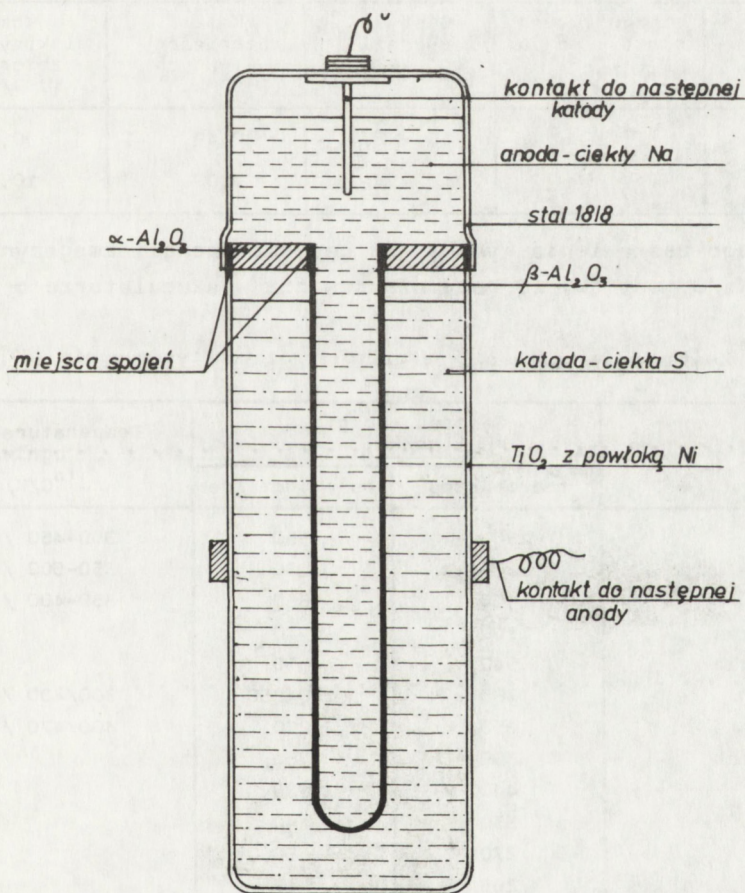
- w bateriach S/Na w samochodach,
- jako przepony przewodzące w produkcji  $\text{H}_2$ ,
- jako generatory bezpośredniej zamiany energii cieplnej na elektryczną,
- jako ogniwa do wyznaczania potencjałów termodynamicznych materiałów elektrodowych,



- jako elektrolity stałe w sondach elektrochemicznych /aktywometrach/ do pomiaru aktywności jonów w stopionych solach, metalach lub do pomiarów prężności par metali w atmosferze,
- jako membrany półprzepuszczalne do rozdzielania mieszanin stopionych soli i stopów metali lub do rafinacji ciekłych metali i soli,
- w luminoforach, w laserach /pierwsza informacja o możliwym zastosowaniu  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  w laserach pojawiła się na IV Konferencji Joniki Ciała Stałego w Grenoble w 1983 r./ [55], [56].

Do najważniejszych zastosowań  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zaliczyć jednak należy wykorzystanie tych materiałów w charakterze elektrolitu stałego w elektrochemicznych ogniwach akumulacyjnych. Najbardziej znanym przykładem jest ogniwo Na/S, w którym rolę separatora pełni właśnie  $\beta$ - lub  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bateria S/Na jest budowana najczęściej w kształcie cylindrycznym lub płaskim /rys. 2.1/ [58].



Rys. 2.1. Typowa cylindryczna bateria S/Na

Cylinder zewnętrzny, stanowiący obudowę ogniwa, jest wykonany najczęściej ze stali chromowo-niklowej lub innego metalu /np. Cu/ z naniesioną od wewnątrz warstwą aluminium. Cylinder wewnętrzny stanowi elektrolit. Elektrolitem tym jest  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o grubości ścianki  $< 1$  nm. Wewnątrz elektrolitu znajduje się ciekły sód lub jego związek. Między cylindrami jest umieszczona siarka, która łączy się z sodem dając  $\text{Na}_2\text{S}_5$  w stanie naładowanym akumulatora i  $\text{Na}_2\text{S}_3$  w stanie wyładowanym ogniwa. Do ciekłego sodu jest doprowadzana metalowa elektroda o dużym przewodnictwie elektrycznym. Druga elektroda ma bezpośredni kontakt z siarką. Ponieważ siarka jest dielektrykiem, więc aby zapewnić dobre przewodnictwo tego obszaru dodaje się sproszkowany grafit.

Porównanie parametrów ogniwa S/Na i akumulatora ołowiowego daje tablica 2.2 [57], [58].

Tablica 2.2. Porównanie parametrów ogniwa S/Na i akumulatora ołowiowego Pb/PbO<sub>2</sub>

Rodzaj ogniwa	Największa gęstość prądu [mA·cm <sup>-2</sup> ]	Gęstość energii [W·h·kg <sup>-1</sup> ]	Koszt materiałów aktywnych [USD/kWh]	Koszt elektryczności zbiorczej [USD/kWh]
Na/S	100	154-220	0,49	0,44 /C/
Pb/PbO <sub>2</sub>	15	17-33	10,00	10,00 /Pb/

Z podanego zestawienia wynika, że gęstość energii zmagazynowanej w ogniwie Na/S jest ok. 10 razy większa niż w akumulatorze o tej samej masie.

Tablica 2.3. Zestawienie gęstości energii dla różnych typów ogniw [57], [58]

Rodzaj ogniwa	Gęstość energii [Wh/kg]		Temperatura pracy ogniwa [°C/K/]
	teoretyczna	doświadczalna	
Li/S	2800	330	350-450 /623-723/
Li/Cl <sub>2</sub>	2200	150	350-500 /623-773/
Li/Se	1300	330	350-400 /623-673/
Zn/Powietrze	1100	60	
Fe/Powietrze	940	50	
Na/S	785	100/250	300/400 /573/673/
Li/Te	650	250	400/470 /673/743/
Cd/Powietrze	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 <sub>2</sub>	170	17	

Zestawienie gęstości energii dla różnych typów ogniów przedstawia tablica 2.3. Dane umieszczone w tablicach 2.2 i 2.3 winny być traktowane jako wartości orientacyjne. Szczególnie dotyczy to wartości otrzymywanych 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 tablicy 2.3/ wynosi  $100 \text{ mA/cm}^2$ , a można znaleźć dane mówiące o ogniwach wytrzymujących  $1-2 \text{ A/cm}^2$ .

Nie zapominając o tych rozbieżnościach widzimy jednak w tablicy 2.3, że oprócz ogniwa S/Na interesującym może być ogniwo litowo-siarkowe i litowo-selenowe. Pracują one jednak w wyższej temperaturze, a także mają wyższe wartości oporności elektrycznej elektrolitu. Jest to bardzo ważne podczas pracy ogniwa, gdyż zwiększa jego opór wewnętrzny i prowadzi do dodatkowej straty energii.

Zastosowanie ogniw S/Na jest bardzo różnorodne. Pierwsze eksperymentalne samochody z ogniwami tego typu zbudowano w Wielkiej Brytanii w 1973 r. W 1974 r. firma Toyota wypuściła pierwszą eksperymentalną serię samochodów elektrycznych, a w USA Ford wyposażył w napęd elektryczny samochód Mustang II. W czasie jazdy próbnej samochód ten /zasilany bateriami Na/S/ rozwinął prędkość do  $160 \text{ km/h}$ , a przy średniej prędkości  $113 \text{ km/h}$  przejechał bez ładowania  $600 \text{ km}$ .

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, raketach itp./. Najintensywniejsze badania zastosowań przewodników jonowych są prowadzone jednak pod kątem wykorzystania ich jako źródeł napędu dla samochodu elektrycznego. Jak poinformowano na IV Sympozjum pojazdów elektrycznych w Düsseldorfie - czołowe firmy motoryzacyjne Japonii i USA skonstruowały samochód elektryczny o prędkości maksymalnej  $v = 97 \text{ km/h}$ , przebiegu  $\sim 170 \text{ km}$  i trwałości alumulatora  $\sim 1000$  cykli. Jak podają eksperci od spajania metali z niemetalami, złącze  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  - metal należy do ekstremalnie zmiennie termicznie obciążonych połączeń.

May i Tan w swojej pracy [59] formułują następujące warunki pracy baterii S/Na, a więc również i jej złącza: żywotność - 3000 cykli, gęstość energii -  $150 \text{ Wh/kg}$ , maksymalna temperatura pracy baterii -  $625 \text{ K}$ . Bateria była zbudowana z rurek  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  o wymiarach  $D = 15 \text{ mm}$ ,  $l = 200 \text{ mm}$  połączonych z zewnętrzną obudową ze stali kwasoodpornej o wymiarach  $D = 33 \text{ mm}$  i  $l = 600 \text{ mm}$ . Petzow [60] podaje złącze  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  - metal obciążone zmiennym cyklem termicznym od  $+20^\circ\text{C} / 293 \text{ K}$  do  $+300^\circ\text{C} / 573 \text{ K}$  jako jeden z najostrzejszych /poza łopatkami turbin gazowych/ przykładów obciążeń złączy. May i Henderson w pracy [46]

określili, z uproszczonego wzoru  $\sigma = E \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T$ , naprężenia występujące w przegrodzie jonowej na  $\pm 140 \text{ MN/m}^2$ , przy przyjęciu modułu Younga  $2,1 \cdot 10^{11} \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ , odpowiedniej różnicy termicznych współczynników rozszerzalności, przy temperaturze pracy baterii 575 K.

Moorhead i inni w pracy [14] 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/.

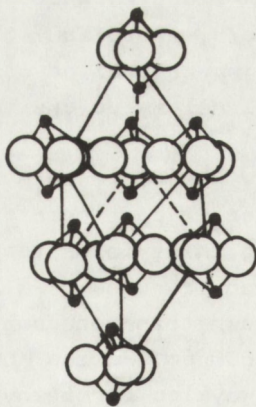
Należy stwierdzić, że zarówno połączenia  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu, jak i połączenia  $\beta$  - i  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu ze względu na warunki w jakich pracują muszą spełniać bardzo wysokie wymagania dotyczące głównie szczelności, odporności na bardzo duże szoki termiczne i wytrzymałości na rozrywanie i skręcanie /ten wymóg dotyczy bardziej połączeń  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu.

## 2.2. Charakterystyka stosowanych materiałów

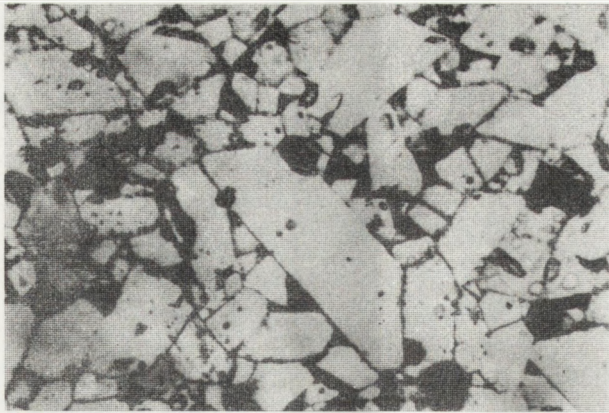
Jak pisano w poprzedniej części, bardzo szerokie zastosowanie w różnych gałęziach nowoczesnego przemysłu ma ceramika tlenkowa typu:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  w połączeniu z metalami, wśród których na jedno z czołowych miejsc wysuwa się miedź. Chcąc otrzymać połączenia tych materiałów, odpowiadające stawianym im wysokim i różnorodnym wymaganiom, należy znać ich właściwości, a także właściwości materiałów używanych jako dodatkowe w procesie spajania.

### 2.2.1. Ceramika tlenkowa typu $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

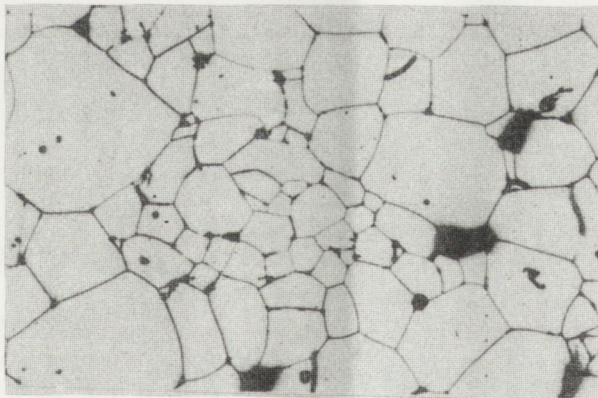
Tlenek glinowy występuje w odmianach krystalograficznych  $\alpha$  i  $\gamma$ . Do polikrystalicznych tworzyw korundowych używa się najtrwalszej odmiany  $\alpha$  krystalizującej w trygonalnym układzie romboedrycznym o parametrach  $a = 5,14 \text{ \AA}$  i kącie nachylenia równym  $55^\circ 6'$  /rys. 2.2–2.5/ [38],



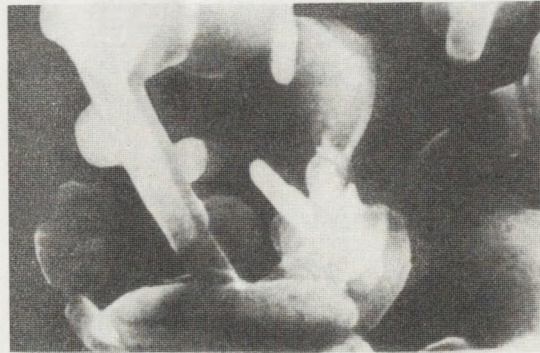
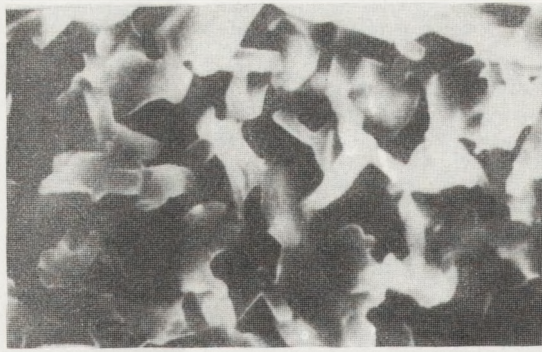
Rys. 2.2. Elementarna komórka sieciowa korundu /kółko duże oznacza atomy tlenu, kółko małe pełne - atomy glinu/



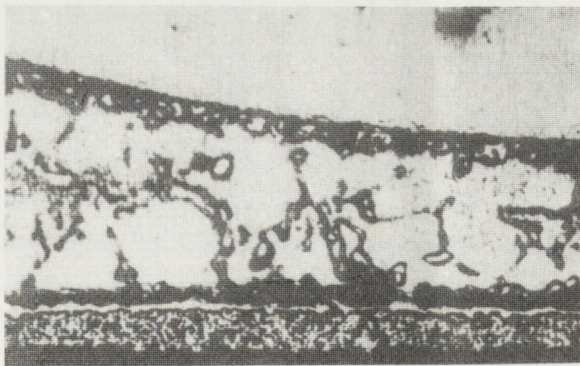
Rys. 2.4. Ceramika korundowa zawierająca 97,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 2.5. Ceramika polikrystaliczna  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zawierająca 99,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Rys. 2.6. Struktura ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Obraz z mikroskopu skaningowego



← Kowar

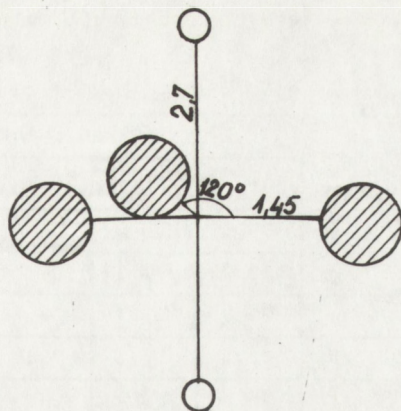
← Spoiwo

← Warstwa  
niklowa

← Warstwa  $\text{W}_x\text{Mn}$

← Ceramika  
korundowa

Rys. 2.7. Przykład mikrostruktury złącza ceramika-metal



Rys. 2.3. Struktura cząstki tlenku glinowego

[39]. Często przedstawia się go w formie sieci heksagonalnej o następujących parametrach:  $a = 4,76 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,01 \text{ \AA}$ . W elementarnej komórce heksagonalnej znajduje się sześć warstw anionów przegrodzonych warstwami kationów glinowych, znajdujących się w lukach oktaedrycznych. Odległość między warstwami  $/d/$  wynosi  $2,16 \text{ \AA}$ , promień kationu -  $0,51 \text{ \AA}$ , a grubość warstwy -  $0,84 \text{ \AA}$ , natomiast odległość pomiędzy płaszczyznami krystalograficznymi wynosi  $1,35 \text{ \AA}$  [39].

Gęstość ceramiki jest różna w zależności od czystości i wynosi od  $3,96$  do  $4,01 \text{ g/cm}^3$ . Temperatura topnienia bardzo czystego  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wynosi  $2324 \pm 4 \text{ K}$  [38]. Tlenek glinowy tworzy eutektyki z innymi tlenkami w temperaturach podanych w tabelicy 2.4.

Tabela 2.4. Temperatury topnienia eutektyk pomiędzy tlenkami w K [40]

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ThO}_2$	$\text{BeO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-	1973	2173	2133	1873	1873	1873
$\text{ZrO}_2$	1973	-	2953	2273	1873	2473	1948
$\text{ThO}_2$	2173	1953	-	2473	2373	2473	1973
$\text{BeO}$	2133	2273	2473	-	2128	1633	1833
$\text{MgO}$	1873	1873	2373	2128	-	2633	1823
$\text{CaO}$	1873	2473	2473	1633	1633	-	1673
$\text{SiO}_2$	1873	1948	1973	1833	1623	1673	-

W zastosowaniach przemysłowych najczęściej używa się tlenku glinowego z dodatkami innych tlenków. Najszerszej rozpowszechnione składy przedstawia tabela 2.5.

Tablica 2.5. Składy chemiczne ceramiek korundowych używanych do połączeń z metalami [16]

Nazwa tworzywa	Skład chemiczny [% mas.]					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	MnO <sub>2</sub>
Leukoszafir	99,99	-	-	-	-	-
Lukaloks	99,98	0,003	-	0,002	0,003	-
Ceramika korundowa 99	99,8	0,10	-	0,05	0,05	-
Ceramika korundowa Al19	97,2	1,6	0,8	0,3	0,1	-
Ceramika korundowa 95	95	2,10	-	1,9	1,0	-
Ceramika korundowa 90	90	5,5	-	2,5	1,8	0,2
Ceramika korundowa 92	92	1,0	1,0	1,0	-	5,0

Budowa tworzyw korundowych, ich skład chemiczny, wielkość ziarn proszku użytego do spiekania i zastosowane technologie otrzymywania decydują o mikrostrukturze tworzywa korundowego, w której najistotniejsze - z punktu widzenia charakteru i właściwości otrzymywanych złącz - są ziarna krystaliczne, wydzielenia substancji bezpostaciowej oraz pory. Najistotniejsze dla konstruktorów i technologów opracowujących złącza ceramika-metal są właściwości cieplne, mechaniczne, chemiczne i elektryczne. Najważniejszymi własnościami termicznymi są: współczynnik rozszerzalności liniowej i przewodność cieplna.

Zależność przewodności cieplnej od temperatury pokazuje tablica 2.6.

Tablica 2.6. Przewodność cieplna najczęściej spotykanych tlenków [16]

Rodzaj tlenku	Przewodność cieplna w temperaturze [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]							
	373 K	473 K	673 K	873 K	1073 K	1273 K	1473 K	1873 K
94,4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,6	12,5	10,0	7,96	7,12	-	-	-
98,0% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,4	18,0	15,5	9,6	8,38	-	-	-
99,7% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,0	18,0	15,5	9,6	8,38	-	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,3	-	13,8	-	11,6	6,28	6,28	7,5

Należy również zaznaczyć, że przewodność cieplna jest ściśle uzależniona od porowatości ceramiki i tak: przewodność cieplna nieporowatego tlenku glinu wynosi w temperaturze 773 K 9,46 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, a



przewodność cieplna tej samej ceramiki w tej samej temperaturze, ale o porowatości równej 20% wynosi  $5,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  [16].

Wartości współczynnika rozszerzalności liniowej  $\alpha$  ceramiki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  przedstawia tabela 2.7 [40], [41].

Tabela 2.7. Wartości współczynnika rozszerzalności liniowej  $\alpha$

Temperatura	Współczynnik rozszerzalności liniowej $[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$ dla ceramiki korunkowej		
	99,9% $\text{Al}_2\text{O}_3$	96% $\text{Al}_2\text{O}_3$	90% $\text{Al}_2\text{O}_3$
313 - 673 K	6,8	6,7	6,5
313 - 1073 K	7,5	7,6	7,3

Inne istotne właściwości ceramiki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  przedstawiają tablice 2.8 [41], [42] i 2.9 [16].

Tabela 2.8. Właściwości ceramiki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Zawartość $\text{Al}_2\text{O}_3$ [%]	Moduł Younga E [Pa]	Współczynnik Poissona $\nu$
94	$30 \cdot 10^4$	0,22
96	$30 \cdot 10^4$	0,22
98	$33 \cdot 10^4$	0,22
99,5	$38,7 \cdot 10^4$	0,22

Tabela 2.9. Rezystywność tworzyw ceramicznych  $[\Omega \cdot \text{m}]$

Nazwa materiału	Temperatura					
	273 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K
Ceramika korundowa zawierająca 94,4% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$5 \cdot 10^{16}$	$8 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^8$	$1 \cdot 10^8$
Ceramika zawierająca 98,0% $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	$3 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{13}$	$8 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
Ceramika zawierająca 99,7% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$1,1 \cdot 10^{16}$	$4,3 \cdot 10^{15}$	$9,4 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{11}$
Czysty $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	$3,2 \cdot 10^{15}$	-	$3 \cdot 10^{13}$	-	-

Natomiast tablica 2.10 [43] przedstawia wpływ wielkości ziarna na wytrzymałość mechaniczną korundu.

Tablica 2.10. Wpływ wielkości ziarna na mechaniczną wytrzymałość korundu modyfikowanego dodatkami

Średnica ziarna [ $\mu\text{m}$ ]	Wytrzymałość materiału na:	
	ściskanie [MPa]	zginanie [MPa]
21,0	430,0	236,0
21,6	424,0	212,0
22,2	451,0	203,0
21,7	654,0	214,0
22,6	791,0	208,0
23,9	761,0	228,0
25,8	663,0	246,0
21,7	589,0	232,0

Jak widać z zamieszczonych powyżej danych, ceramika  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ze względu na swoje właściwości jest tworzywem spełniającym szereg wysokich wymagań. Należy jednak przy projektowaniu złącz starannie dobrać jej typ /wielkość ziarna, porowatość itp./ i uwzględnić - biorąc pod uwagę możliwość zmian jej niektórych właściwości - warunki, w których będzie pracowała.

#### 2.2.2. Ceramiczne przewodniki jonowe / $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Nasicon, $\text{ZrO}_2$

Typowym przedstawicielem ceramicznych przewodników jonowych jest  $\beta$ - i  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Skład tych faz odpowiada kolejno:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ . W związkach tych wykazujących odpowiednio strukturę heksagonalną i romboedryczną można wyodrębnić bloki o gęstym upakowaniu jonów tlenu, które są oddzielone od siebie warstwami luźnego upakowania, w których znajdują się ruchliwe jony sodu. W blokach gęsto upakowanych znajdują się również jony glinu, a także /dla  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / jony domieszek stabilizujących strukturę np. Mg. Warstwy luźnego upakowania są płaszczyznami przewodzenia. Rysunek 2.6 przedstawia strukturę ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

W praktyce ceramika z  $\beta$ -aluminy jest mieszaniną obu postaci /zarówno  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$ , jak i  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 \text{Al}_2\text{O}_3$ / i jej właściwości są uzależnione od stosunku zawartości odmian i struktury. Gęstość  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest zdeterminowana składem chemicznym oraz warunkami spiekania, wytrzymałość  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest nieco niższa od wytrzymałości  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Obecne prace technologiczne, mające na celu udoskonalenie  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , obejmują przede wszystkim obniżenie temperatury spiekania z ok. 1873 K, poprawę przewodnictwa jonowego w temperaturze i uodpornienie na degradowanie struktury w czasie pracy /np. w czasie pracy ogniwo S/Na/.

Znanych jest wiele rozwiązań technicznych polegających głównie na zastępowaniu ruchliwych jonów sodu jonami srebra lub litu. Wychodząc między innymi z tych przesłanek, parę lat temu opracowano nowe spiekane elektrolity typu Lisicon i Nasicon, o temperaturze spiekania 1373 K.

Tablice 2.11-2.14 przedstawiają interesujące konstruktorów właściwości  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a także uzależnienie tych właściwości od składu chemicznego i warunków procesu otrzymywania, jak np. temperatury spiekania.

Jedną z istotniejszych /przy projektowaniu złączy/ właściwości jest termiczny współczynnik rozszerzalności liniowej. Wynosi on  $6,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  w zakresie temperatury 473-673 K i  $7,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  w zakresie temperatury 673-1073 K [46].

Tablica 2.11 [46] przedstawia średnie wartości współczynnika  $\alpha$  dla  $\beta$ - i  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tablica 2.11. Wartości współczynnika  $\alpha$  dla  $\beta$ - i  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Materiał	Zakres temperatury [K]	Wartość współczynnika $\alpha$ $10^{-6} [\text{K}^{-1}]$ .
$\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	293 - 1178	8,13
$\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	293 - 1178	7,55

Tablica 2.12..Właściwości  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [44]

Właściwość	$\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Gęstość [ $\text{G}/\text{cm}^3$ ]	3,18 - 3,23
Wytrzymałość [ $\text{MN}/\text{m}^2$ ]	160
Oporność w 300°C /573 K/[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]	5
Próżnioszczelność [ $\text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{cm}^2$ ]	$\leq 10$

Pomimo, że podawane w literaturze wartości współczynnika  $\alpha$  różnią się nieznacznie, to są one dość zbliżone do charakteryzujących ceramikę typu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Jak już wspomiano, innymi - znajdującymi równie szerokie zastosowanie - jonowymi przewodnikami ceramicznymi są: Nasicon, Lisicon i  $\text{ZrO}_2$ . Podstawowe właściwości tych ceramik zebrano w tablicach 2.15; 2.16 [47].

Tablica 2.13. Właściwości ceramiki przewodzącej w zależności od jej składu i procesu otrzymywania [36]

Na <sub>2</sub> O [% wag.]	LiO <sub>2</sub> [% wag.]	Temperatura spiekania [°C /K/]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Oporność [Ω · cm]	Wytrzymałość [MN/m <sup>2</sup> ]
9,0	0,6	1590 /1863/	3,11	10,6	160
10,0	0,6	1590 /1863/	3,15	10,4	123
9,0	0,7	1590 /1863/	3,16	7,2	138
10,0	0,7	1560 /1833/	3,16	12,3	138
9,0	0,8	1570 /1843/	3,20	4,7	133
10,0	0,8	1580 /1853/	3,19	7,0	179
9,0	0,9	1570 /1843/	3,18	3,8	116
10,0	0,9	1550 /1823/	3,17	6,2	181
9,0	1,0	1550 /1823/	3,18	4,0	119
10,0	1,0	1530 /1803/	3,19	7,2	110

Tabela 2.14. Właściwości β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45]

Właściwość	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Moduł Younga E [GPa]	197
Współczynnik rozszerzalności liniowej α [10 <sup>-6</sup> · K <sup>-1</sup> ]	8
Przewodność cieplna [W · m <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ]	w 298 K - 3,6 w 718 K - 2,9
Współczynnik Poissona ν	0,27

Tablica 2.15. Wybrane właściwości przewodników ceramicznych

Właściwość	Nasicon /Na <sub>1+x</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>x</sub> P <sub>3-x</sub> O <sub>12</sub> /	ZrO <sub>2</sub> /stabilizowany 6,5% mol. Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	3,27 · 10 <sup>3</sup>	5,98 · 10 <sup>3</sup>
Moduł Younga E [Pa]	-	2,07 · 10 <sup>11</sup>
Współczynnik naprężeń K <sub>1c</sub> [MN · m <sup>3/2</sup> ]	-	1,9
Wytrzymałość na rozciąganie R <sub>m</sub> [MN · m <sup>-2</sup> ]	~80	~84
α <sub>473</sub> <sup>673</sup> · 10 <sup>-6</sup> [K <sup>-1</sup> ]	7,2	9,1

Nasicon ma dwie zalety w porównaniu z  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta''$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : przewodnictwo jonowe w trzech kierunkach oraz niską temperaturę spiekania. Jego współczynnik rozszerzalności liniowej jest również zbliżony do omawianych wcześniej ceramiki i także uzależniony od temperatury. Przedstawia to tablica 26,1 [47]. Tablica 2.17 [48] przedstawia uzależnienie właściwości fizycznych Nasiconu od jego składu.

Tablica 2.17. Właściwości fizyczne Nasiconu

Skład /wartość x w $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{2/}$	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Wytrzymałość [MPa]	Oporność w 300°C /573 K/ [ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]
2	3,23	80	3,6
2,4	3,20	82	3,95

Tablica 2.16. Wartości termicznego współczynnika rozszerzalności liniowej  $\alpha$  dla Nasiconu

Parametr	Wartość współczynnika $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup> ]
$\alpha$ $\frac{1073}{293}$	7,7
$\alpha$ $\frac{1073}{573}$	9,0
$\alpha$ $\frac{573}{293}$	10

Ceramika typu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jak i inne jonowe przewodniki ceramiczne, podobnie jak ceramika typu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  charakteryzuje się wieloma /z punktu widzenia konstruktorów/ zaletami. Rozpatrując jednak możliwości jej spajania z metalami należy uwzględnić, tak jak i przy ceramice typu  $\alpha$ , możliwość zmian jej niektórych właściwości w czasie spajania i później w trakcie pracy. Należy również pamiętać, że można uwzględnić jej przewodnictwo jonowe.

### 2.2.3. Metale spajane z ceramiką tlenkową typu $\text{Al}_2\text{O}_3$

Początkowo metalami spajanymi z omawianą ceramiką były Kowar i stop żelazo-nikiel - materiały o zbliżonym do ceramiki współczynniku rozszerzalności cieplnej. Obecnie na czoło wysuwa się miedź, alumi-

niem, molibden, stop żelazo-chrom. Podstawowym gatunkiem miedzi używanym do złączy z ceramiką jest miedź próżniowa oznaczone symbolem MOOB. Głównym zanieczyszczeniem występującym w miedzi jest bizmut, antymon, arsen, żelazo, cyna, cynk, siarka i fosfor. Wszystkie te zanieczyszczenia znacznie zmniejszają przewodność elektryczną miedzi, są jednak dodawane specjalnie, aby poprawić obrabialność mechaniczną lub jako odtleniacze.

Podstawowe właściwości miedzi przedstawia tablica 2.18 [15], [49].

Tablica 2.18. Właściwości miedzi

Właściwości	Cu
Współczynnik rozszerzalności liniowej $\alpha_{253}^{573} \cdot [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	19,9
Przewodność cieplna [W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ] / w temperaturze 273 K/	39,4
Temperatura topnienia [°C/K/]	1083 /1356/
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	227
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]	8,96·10 <sup>3</sup>
E [Pa]	12,9 · 10 <sup>4</sup>

#### 2.2.4. M a t e r i a ł y   d o d a t k o w e   u ż y w a n e w   p r o c e s i e   s p a j a n i a

Materiały dodatkowe znajdujące zastosowanie w procesach spajania ceramiki tlenkowej typu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z miedzią są różnorodne, a dobór ich jest zależny od odmiany ceramiki i warunków jakim musi odpowiadać złącze. Poniżej zostaną przedstawione materiały dodatkowe /ich skład chemiczny i właściwości/ podzielone według stosowanych technik spajania.

Przy stosowaniu techniki metalizacji proszkowej i techniki równoczesnego spiekania warstw metalicznych i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stosuje się pasty zawierające w swym składzie głównie mangan i molibden. Różnorodność tych past jest bardzo duża. Tablica 2.24, umieszczona w rozdziale omawiającym techniki spajania, zawiera chemiczne składy past do metalizacji ceramiki. Bardzo często stosuje się różne modyfikacje past /np. przez zastępowanie czystych pierwiastków, wolframu i tytanu, ich węglnikami/, mające na celu głównie wzrost wytrzymałości złącza. Spieczone pasty pokrywa się następnie najczęściej żelazem, niklem lub miedzią, a potem lutuje. Najbardziej jest rozpowszechniony lut AgCu28. Lut ten oraz inne stosowane w tych technikach luty metaliczne zebrano w tablicach 2.19 i 2.20 [16], [50], [13], [52].

Tablica 2.19. Skład chemiczny i zastosowanie niektórych spoiw metalicznych

Skład chemiczny spoiw metalicznych [% mol.]	Zastosowanie
97% Cu, 2,95% Ni, 0,05% B	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - stal i Nb
80% Au, 20% Ni	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - stal i Nb
Cu Ni 2	Ni Fe 45 - $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tablica 2.20. Skład chemiczny i temperatura topnienia typowych lutów do lutowania ceramiki z metalami

Skład chemiczny [% wag.]				Temperatura topnienia [°C /K/]	
Cu	Ag	Au	Ni	dolna	górna
99,99	-	-	-	1083 /1356/	
-	99,99	-	-	960,5 /1233,5/	
-	-	99,99	-	1063 /1336/	
28	72	-	-	779 /1052/	
60	40	-	-	779 /1052/	910 /1183/
50	-	50	-	950 /1223/	975 /1248/
65	-	35	-	1000 /1273/	1020 /1293/
70	-	30	-	1015 /1288/	1035 /1308/
-	-	82,5	17,5	950 /1223/	
28	71	-	1	780 /1053/	795 /1068/
62	-	35	3	975 /1248/	1030 /1303/

Inna metoda spajania polega na stosowaniu lutów aktywnych. Luty te są właściwie zmodyfikowanymi lutami konwencjonalnymi, zawierającymi pierwiastki aktywne chemicznie takie jak: Zr, Ti, Mn i V. W pracach można spotkać luty będące stopami cyrkonu, niobu i berylu [11], tytanu, cyrkonu i berylu [11], miedzi i tytanu [17].

Tablica 2.21 [11], [17], [14] przedstawia składy chemiczne stosowanych lutów aktywnych.

Ostatnio coraz bardziej rozpowszechniona staje się technika łączenia lutami amorficznymi. Ze względu jednak na ścisłą tajemnicę, obejmującą nowo opracowane ich składy, liczba danych nie jest zbyt duża. Luty amorficzne są to albo szkliwa /głównie kwarcowo-borowe/ albo luty metaliczne /stopy CuP, AuSi/.

Tablice 2.22 i 2.23 zawierają dane dotyczące spoiw amorficznych.

Tablica 2.21. Skład chemiczny lutów aktywnych

Lp.	Skład chemiczny [% wag.]	Temperatura lutowania /twardego/ [°C /K/]	Zastosowanie
1	49Ti - 49Cu - 2Be	980 /1253/	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Kowar /Fe29%-Ni17%-Co/
2	68Ti - 28Ag - 4Be	1040 /1313/	-"
3	48Ti - 48Zr - 4Be	1050 /1314/	-"
4	72Ti - 28Ni	1140 /1413/	-"
5	Zr - 19Nb - 6Be		
6	Ti - 48Zr - 4Be		
7	V - 30Nb - 5Ti		
8	Cu50 Ti50		α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Fe-Ni-Co

Tablica 2.22. Skład i właściwości lutów szklanych [51]

Lp.	Oznaczenie lutu	Współczynnik $\alpha_{20}^{300}$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]	Temperatura lutowania [°C /K/]	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]
1	8454	6,4	565 /838/	2,49
2	8465 /szkło borowo-ołowiowe/	8,2	520 /793/	5,38
3	8593	8,8	520 /793/	-
4	8436	6,6	-	2,75

Podsumowując należy stwierdzić, że pomimo tego, iż ilość możliwych do stosowania materiałów dodatkowych w poszczególnych technikach jest dość duża, nie zaspokaja ona wszystkich wymagań konstruktorów. Powstają wciąż nowe projekty zastosowań połączeń Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-metal. Projekty te jednak wymagają coraz lepszych parametrów złączy, a co za tym idzie materiałów o coraz wyższej jakości, zarówno jeśli idzie o samą ceramikę, metal, jak i materiały dodatkowe.

Prowadzone prace są więc ukierunkowane na ustabilizowanie właściwości materiałów podstawowych /głównie dotyczy to β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ i ekonomię ich produkcji /np. obniżanie temperatury spiekania/, a także prace te dotyczą nowych spoiw, głównie spoiw aktywnych i amorficznych, które rokują obecnie największe nadzieje.



Tablica 2.23. Skład chemiczny i właściwości lutów szklanych [37]

Lp.	Skład chemiczny [% mol.]								Temperatura pracy [°C /K/]	Współczynnik rozszerzalności liniowej $\alpha$ [ $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ]
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	BaO	SrO	CaO	MgO	N <sub>2</sub> O		
1	65	15	0	20	0	0	0	0	540 /813/	7,1
2	60	20	0	20	0	0	0	0	548 /821/	6,5
3	55	24	0	21	0	0	0	0	555 /828/	6,49
4	47,5	23	7,9	21,6	0	0	0	0	576 /849/	6,0
5	42,8	22,5	15,3	19,4	0	0	0	0	577 /850/	5,76
6	33	23	23	21	0	0	0	0	599 /872/	5,84
7	45	23	5	16	0	8	8	0	596 /869/	6,71
8	45	23	5	8	0	16	8	0	610 /883/	6,28
9	45	23	5	8	0	8	16	0	622 /895/	6,04
10	45	23	5	0	16	8	8	0	607 /880/	6,40
11	50	22	0	14	0	7	7	0	591 /864/	6,26
12	50	22	0	11	0	7	7	3	566 /839/	6,32
13	50	22	0	8	0	7	7	6	547 /820/	6,67

### 2.3 Techniki spajania

Technologie spajania ceramiki tlenkowej typu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z metalami są bardzo intensywnie rozwijane przez różne laboratoria naukowe i techniczne. Jest to związane przede wszystkim z wprowadzaniem wciąż nowych odmian materiałów ceramicznych, metali i ich stopów oraz wciąż nowych zastosowań złączy ceramika-metal w coraz to trudniejszych warunkach eksploatacyjnych. Początkowo przedmiotem opracowań były połączenia ceramiki korundowej typu  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z Kowarem /Fe-Ni-Co/ i innymi stopami niklu przeznaczone dla radiotechniki i techniki próżniowej.

Opanowano w tym czasie technikę spajania przez spiekane warstwy metaliczne [1], [2] oraz technikę spajania lutami aktywnymi [3], które panowały niepodzielnie w latach pięćdziesiątych i sześćdziesiątych naszego stulecia. Następnie wskutek bardzo burzliwego rozwoju przemysłu elektronicznego, a zwłaszcza elementów półprzewodnikowych i układów scalonych i hybrydowych, powstała konieczność opanowywania technik gwarantujących próżnioszczelność i wysoką wytrzymałość mechaniczną tych złączy, jednocześnie nadających się do produkcji masowej i zautomatyzowanej. Została opanowana w tym czasie technika łączenia spoiwami szklanymi i równoczesne spiekanie warstw ceramicznych z warstwami metalicznymi. W związku z możliwością stosowania ceramiki ko-

rundowej na specjalne części maszyn i podzespoły pracujące w wysokiej temperaturze lub środowisku agresywnym powstała konieczność opracowania specjalnych technik spajania ceramiki korundowej  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z metalami. Opracowano technologię zgrzewania dyfuzyjnego [4], [5], technologię spajania za pomocą metalicznych lutów amorficznych [6], technologię spajania bezpośredniego [7] oraz technologię spajania w wysokich ciśnieniach [8]. Nowy bodziec dla opracowania specjalnych technik spajania stanowiły ceramiczne przewodniki jonowe, stosowane jako przegrody jonowe i czujniki lub w produkcji energii elektrycznej.

Ceramiczne przewodniki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Nasicon, Lisicon,  $\text{ZrO}_2$  zostały zastosowane w latach siedemdziesiątych jako przegrody jonowe w bateriach siarka-sód w samochodach elektrycznych, jako przegrody w produkcji wodoru oraz czujniki tlenu aktywnego w ciekłych metalach i środowiskach gazowych.

We wszystkich tych zastosowaniach praktycznych jest wymagane trwałe zespojenie elementów ceramicznych z odpowiednio dobranymi metalami. Złącza pomiędzy metalem a ceramicznym przewodnikiem jonowym, podobnie jak złącza pomiędzy ceramiką korundową  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a metalem, muszą się charakteryzować dobrą wytrzymałością mechaniczną, należytą odpornością na środowisko aktywne oraz gazo- i próżnioszczelnością. Do spajania ceramicznych przewodników jonowych z metalami są wykorzystywane często techniki spajania opracowane do spajania ceramiki korundowej  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z metalami, jak np. spajanie przez spiekanie warstwy metalicznej, spajanie lutami aktywnymi oraz spajanie za pomocą szkliv. Biorąc jednak pod uwagę ekstremalnie trudne warunki eksploatacyjne złączy pomiędzy przewodnikami ceramicznymi a metalami [ $+20^\circ\text{C}$ - $+30^\circ\text{C}$ - $+20^\circ\text{C}$  /293 K-573 K-293 K/] w samochodzie elektrycznym i [ $+20^\circ\text{C}$  do  $+1150^\circ\text{C}$  /293 K do 1423 K/] w ciekłej miedzi opracowuje się nowe specjalne metody ich spajania. W latach siedemdziesiątych zostały opracowane nowe technologie spajania przewodników ceramicznych z metalami takie jak: spajanie metodą kompresyjną i termokompresyjną [9] i spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego [10].

Należy podkreślić, iż wszystkie opracowane techniki stanowią przedmiot bardzo ścisłej tajemnicy technologicznej, gdyż najczęściej wchodzi one w zakres technologii najnowocześniejszych w produkcji elementów elektronicznych, nowoczesnych urządzeń technologicznych oraz niekonwencjonalnych źródeł energii.

Opanowane i opisane w literaturze techniki spajania ceramiki tlenkowej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /zarówno odmiany  $\alpha$ , jak i  $\beta$ / można podzielić w sposób następujący:

- technika metalizacji proszkowej /spiekanie warstw metalicznych/,
- równoczesne spiekanie warstw metalicznych i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,
- technika lutów aktywnych,
- technika spajania bezpośredniego,

- zgrzewanie dyfuzyjne,
- technika spajania w wysokich ciśnieniach,
- technika spajania kompresyjnego i termokompresyjnego,
- spajanie lutami amorficznymi /szkliwa, luty metaliczne/,
- spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego.

### 2.3.1. Technika metalizacji proszkowej

Na powierzchnie łączonego elementu ceramicznego nakłada się warstwę pasty złożonej z proszków wolframu z manganem lub molibdenu z manganem; grubość warstwy wynosi zazwyczaj od 10 do 35  $\mu\text{m}$ . Sposób nakładania past i ich skład chemiczny były przedmiotem wielu opracowań, lecz do dnia dzisiejszego dodatki do past są tajemnicą producentów złączy ceramika-metal.

Niektóre z bardziej znanych i opublikowanych składów past do metalizacji zestawiono w tabelicy 2.24. Najszersze zastosowanie ma pasta o składzie 80% Mo i 20% Mn, opracowana w roku 1950 przez Noltego i Spurcka [1].

Tabela 2.24. Chemiczne składy past do metalizacji ceramiki /bez dodatków organicznych/

Lp.	Skład chemiczny past do metalizacji ceramiki [% mas.]																
	W	Mo	Mn	FeSi	WC	TiC	Co	Ni	Fe	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO <sub>2</sub>	MoO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	MnO	szkło litowe
1	69,8		15					0,2									15
2		80	14	6													
3					78	16	6										
4		80	20														
5		95							5								
6		80									20						
7		64	10							7		4	15				
8	90													10			
9										5					90	5	
10		78	20							2							
11	99									0,5				0,5			
12		80	15						3							2	

Duża różnorodność past wynika głównie z konieczności metalizacji ceramik korundowych różniących się znacznie składem chemicznym /wartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> od 90 do 99,9%.

Zastępowanie czystych pierwiastków /np. wolframu i tytanu/ przez ich węgliki /WC, TiC/ miało na celu zwiększenie wytrzymałości spieczonej warstwy metalicznej.

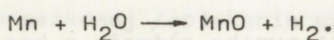
Po wysuszeniu nałożone pasty spieka się w atmosferze wilgotnego wodoru /punkt rosy 288 do 303 K/ przez 5 do 40 minut w temperaturze 1473-1923 K /zależnie od składu chemicznego pasty i rodzaju podłoża ceramicznego/. Warunki spiekania pasty, tzn. rodzaj atmosfery ochronnej, czas i temperatura spiekania, oraz rodzaj podłoża ceramicznego wpływają na dyfuzyjne formowanie się warstwy pośredniej.

Dla polepszenia zwilżalności spieczonej warstwy metalicznej przez luty pokrywa się ją tzw. drugą warstwą, którą najczęściej stanowi żelazo, nikiel lub miedź. Grubość drugiej warstwy wynosi około jednej trzeciej grubości warstwy podstawowej, co w praktyce oznacza 5 do 12  $\mu\text{m}$ . Tak przygotowane elementy ceramiczne po zmontowaniu w odpowiednich szablonach z częściami metalowymi są lutowane odpowiednimi spoiwami, przy czym praktycznie najczęściej stosuje się eutektyczny stop AgCu28. Na rysunku 2.7 pokazano przykładowo mikrostrukturę złącza ceramika-metal, otrzymanego w wyniku metalizacji ceramiki pastą o składzie 69,8% W, 15% Mn, 0,2% Ni i 15% szkła litowego.

Technika ta jest wciąż udoskonalana i rozwijana, i tak np. autorzy prac [11] i [12] wprowadzają /w celu uzyskania wyższej wytrzymałości mechanicznej złącza/ do spiekanej pasty metalicznej tlenek itru  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , a jako spoiwa stosują specjalne cermetale. Aby osiągnąć podobne cele przy spajaniu ceramicznych czujników tlenowych łączonych ze stopem żelazo-niklowym /FeNi45/, autorzy pracy [13] modyfikowali skład pasty metalicznej molibdenowo-manganowej oraz stosowali specjalne spoiwo o składzie CuNi2. Również autorzy pracy [14] do twardego lutowania sond tlenowych wprowadzili specjalne spoiwa ze stopów tytanowo-niklowo-berylowo-miedzianych /72% Ti - 28% Ni lub 49% Ti - 49% Cu - 2% Be [% wagowe]/.

W innej pracy [15] dla zintensyfikowania procesów adhezyjnych warstwy metaliczne były spiekane z proszków, w których obok składu podstawowego /Mo, Mn/ dodawano aktywatory spiekania w postaci tlenków /CaO, MgO, MnO/.

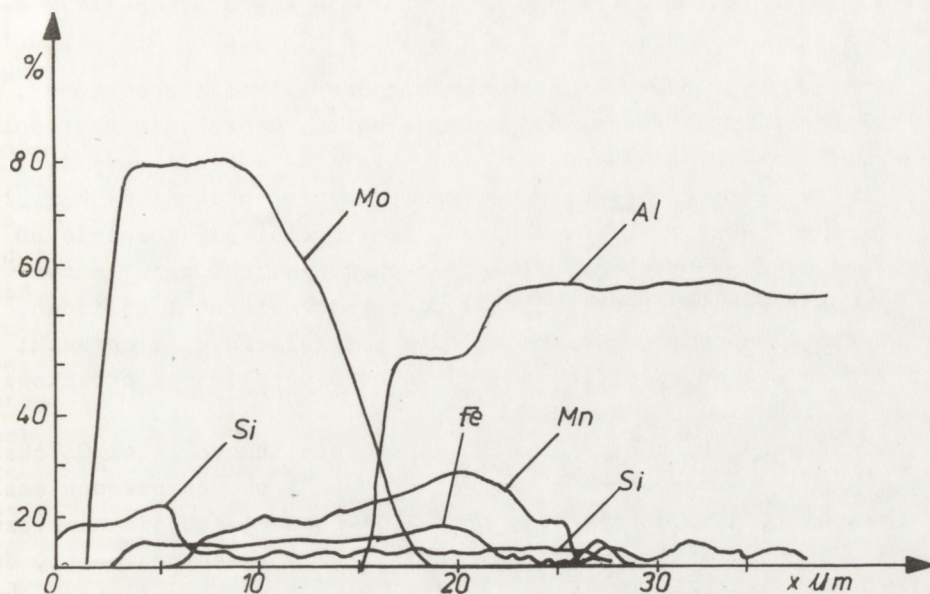
Fizykochemiczne podstawy tej techniki są oparte na dyfuzji pierwiastków z warstwy metalicznej do podłoża ceramicznego i przy sprzyjających warunkach stechiometrycznych na powstawaniu nowych związków chemicznych /spinel/. W procesie spiekania warstwy MoMn w wilgotnym wodorze następuje utlenianie się manganu do tlenków w reakcji:



Powstały tlenek wchodzi w reakcję z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tworząc spinel manganowo-glinowy  $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

<http://rcin.org.pl>

Formowanie się warstwy spinelowej jest możliwe dzięki istnieniu dyfuzji reaktywnej składników pasty metalicznej do podłoża ceramicznego. Obliczone przez autora pracy [16] potencjały termodynamiczne w warunkach równowagi w atmosferze wilgotnego wodoru /punkt rosy 293 K/



Rys. 2.8. Wykres rozkładów liniowych składników w warstwie metalicznej na ceramice korundowej

w temperaturze od 1000 do 1600 K wykazały, iż w warunkach spiekania warstw ceramicznych na ceramice korundowej najłatwiej powstaje spinel glinowo-manganowy, który jest związkami termodynamicznie trwałymi. Z tych samych obliczeń wynika, że istnieje również możliwość powstania krzemianu manganowego  $MnSiO_3$  z tlenku manganowego i dwutlenku krzemu, natomiast nie ma możliwości w warunkach spiekania tworzenia się tlenku molibdenu, który by wchodził w reakcję z tlenkiem glinu. Podstawę tych procesów chemicznych stanowią jednak [16] zjawiska dyfuzyjne. Na rysunku 2.8 są przedstawione przykładowo rozkłady liniowe składników w warstwie metalicznej na ceramice korundowej  $\alpha-Al_2O_3$ , które to rozkłady całkowicie potwierdzają reaktywność związków manganu i braku tej reaktywności w przypadku molibdenu.

Technika metalizacji proszkowej jest jedną z najczęściej stosowanych technik przy spajaniu ceramiki tlenkowej  $\alpha-Al_2O_3$  z metalami, ale również stosuje się ją czasem w spajaniu przewodników ceramicznych z metalami, zwłaszcza w zastosowaniu ich jako sond tlenowych.

Podsumowując, można stwierdzić, że technika ta jest dobra i pewna, pozwala na uzyskanie szczelnych i charakteryzujących się wysoką wytrzymałością połączeń, a jednocześnie może być dość łatwo modyfikowa-

na przez odpowiedni dobór nowych składów past. Natomiast wadą jej w odniesieniu do spajania przewodników jonowych jest zmniejszanie czynnego przekroju tych przewodników wskutek dyfuzji składników pasty do nich.

### 2.3.2. Technika równoczesnego spiekania warstw metalicznych i $Al_2O_3$

W technice tej, podobnie jak w technice metalizacji proszkowej, na kształtkę ceramiczną nakłada się warstwę pasty, która jest następnie spiekana. Różni się jednak od techniki metalizacji proszkowej tym, że warstwa pasty jest tu nakładana na surową /przed spiekaniem/ kształtkę ceramiczną. Także i skład chemiczny pasty różni się znacznie od past używanych w technice metalizacji proszkowej, chociaż i w tym przypadku podstawowymi pierwiastkami pozostają wolfram i molibden. Temperatura równoczesnego spiekania warstw metalicznych i ceramiki jest znacznie wyższa od stosowanej w technice metalizacji proszkowej i wynosi od 1823 do 2023 K.

Technika równoczesnego spiekania warstw metalicznych i  $Al_2O_3$  okazała się szczególnie przydatna w masowej produkcji obudów układów scalonych. Opracowały ją i wdrożyły do produkcji masowej jedynie nieliczne firmy na świecie. Technologia wytwarzania złączy tą metodą należy do najściślej przestrzeganych tajemnic firmowych. Jak na razie technika ta nie znalazła zastosowania do spajania przewodników ceramicznych z metalami.

### 2.3.3. Technika lutów aktywnych

Do lutów konwencjonalnych dodaje się takie metale jak: Zr, Ti, Mn i V, a lutowanie przeprowadza się w próżni lub w bardzo czystym wodoroze albo argonie. W czasie lutowania w wysokich temperaturach metale te zachowują się aktywnie względem podłoża ceramicznego; dyfundują do tego podłoża poprawiając przyczepność. Istnieje wiele sposobów wprowadzania zachowujących się aktywnie metali. Obecnie stosuje się najczęściej "metodę wodorkową"  $TiH_2$ , opracowaną przez Bandleya [3]. Sposób ten polega na nakładaniu na powierzchnię kształtki ceramicznej warstwy wodorku  $(TiH_2$  lub  $TiH_4)$  o grubości od około 10 do 20  $\mu m$ . Po zestawieniu kształtki ceramicznej z częścią metalową i z odpowiednim lutem wygrzewa się ją w piecu próżniowym. W czasie podgrzewania wodorek tytanu rozkłada się na tytan i na wodór, który częściowo redukuje  $Al_2O_3$  i poprawia skład gazów szczątkowych w przestrzeni opróżnionej. Zredukowany glin tworzy z tytanem stop, który jest bardzo wytrzymałą warstwą pośrednią. Technika lutów aktywnych jest udoskonalana głównie przez wprowadzanie nowych spoiw metalicznych zawierających składniki aktywne, i tak np. autor pracy [11] wprowadza Zr, Ti, V w postaci nas-

tępujących stopów: Zr-19Nb-6Be, Ti-48Zr-4Be, V-30Nb-5Ti, autorzy pracy [17] zastosowali do spajania  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ze stopem Fe-Ni-Co spoiwo zawierające Ti o składzie Cu50Ti50. Podobnie uczynili to autorzy pracy [18] stosując do spajania ceramiki z ceramiką spoiwo aktywne Cu50Ti50.

W pracy [14], przy wykonywaniu połączeń odpornych na wysokie temperatury pomiędzy ceramiką a stopami żaroodpornymi, stosowano spoiwa aktywne w postaci stopów Ni-Ti. Innym kierunkiem rozwojowym tej techniki, modyfikującym ją w pewien sposób, jest proces równoczesnego spiekania ze spajaniem /sinterwelding/ [19], polegający na tym, iż aktywne spoiwo /np. ZrH<sub>2</sub>/ naniesione na spajane części - wskutek podgrzewania go wiązką elektronów - podlega reakcji chemicznej, spiekaniu i jednocześnie trwale łączy elementy. Opisana technika nie znalazła zastosowania w produkcji masowej, natomiast z racji tego, iż gwarantuje wysoką wytrzymałość oraz próżnioszczelność połączeń jest chętnie stosowana w produkcji jednostkowej, np. przy spajaniu elementów do reaktorów nuklearnych, sond tlenowych pracujących w wysokich temperaturach, czy też części maszyn odpornych na wstrząsy mechaniczne i termiczne. Z tych samych powodów co metalizacja proszkowa, technika ta nie znajduje zastosowania przy spajaniu ceramicznych przewodników jonowych.

#### 2.3.4. Technika spajania bezpośredniego

W poszukiwaniu nowych materiałów konstrukcyjnych, spełniających funkcje mechaniczne i cieplne, technolodzy coraz częściej opracowują tworzywa złożone z metali dobrze odprowadzających ciepło i z tlenków charakteryzujących się np. elektroizolacyjnością, wysoką odpornością na ścieranie lub też dobrą żaroodpornością. Przykładem kombinacji takiej pary materiałów jest ceramika korundowa  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i miedź, stosowane ostatnio na podłoża w mikroukładach i jako podłoża montażowe w zintegrowanych blokach mocy, złożonych z kilku tyrystorów i diod mocy.

Dickson zajmuje się w swojej pracy [20] chemicznymi i metalurgicznymi zjawiskami występującymi przy bezpośrednim spajaniu Cu z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wykorzystuje się tu układ podwójny miedź-tlen. Jak wiadomo, temperatura topnienia czystej miedzi wynosi 1083°C /1356 K/, a eutektyki miedź-tlen - przy zawartości tlenu 0,39% wagowych - wynosi 1065°C /1338 K/. Po chemicznym utlenieniu folii miedzianej /Cu<sub>2</sub>O/ do koloru niebieskoszarego następuje spajanie w wielostrefowych piecach - podobnych do tych, które stosuje się w produkcji układów grubowarstwowych - przy maksymalnej temperaturze w piecu wynoszącej 1065-1083°C /1338-1356 K/. Proces bezpośredniego spajania następuje wskutek wystąpienia fazy ciekłej i uformowania się warstwy pośredniej typu Cu-Cu<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Z podobnych przesłanek fizykochemicznych wychodzili już wcześniej Burgess i współautorzy [21] z tym, że proces spajania realizowali w piecu taśmowym o maksymalnej temperaturze  $1063^{\circ}\text{C} / 1338 \text{ K} / > T < 1085^{\circ}\text{C} / 1356 \text{ K} /$  w atmosferze gazu obojętnego, argonu lub azotu, z niewielką ilością tlenu. Przy ciśnieniu cząstkowym  $\text{O}_2$  wyższym niż  $1,5 \times 10^{-6} \text{ atm} / 0,2 \text{ Pa} /$  powstaje eutektyka  $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$  i następuje spajanie  $\text{Cu}$  z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  przez warstwę pośrednią  $\text{Cu}_2\text{O}$ , jak opisano poprzednio. Wytrzymałość złącza autorzy ci określili na  $1400 \text{ kg/cm}^2 / 14 \times 10^7 \text{ Pa} /$ .

Chaklander A.C.D. i współautorzy w pracy [22] podają wyniki badań warstw pośrednich pomiędzy szafirem a płynnym stopem  $\text{Cu-O}_2$ . Autorzy ci stwierdzili w warstwie pośredniej związek  $\text{CuAlO}_2$  będący wynikiem reakcji  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Zasygnalizowane pozycje literaturowe, chociaż bardzo nieliczne, wskazują na aktualność tej tematyki oraz możliwość rozwiązania problemu różnymi sposobami. Wydaje się jednak, że w każdej technologii, której zamierzeniem jest otrzymanie wytrzymałego połączenia pomiędzy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cu}$ , warunkiem koniecznym jest uformowanie warstwy pośredniej w wyniku reakcji chemicznej i dyfuzji. Mangan odgrywa, jak to zostanie udowodnione w pracach własnych, w tym procesie - obok tlenu - rolę znaczącą.

Metoda spajania bezpośredniego wydaje się być bardzo interesująca i autorka pracy zamierza po odpowiednich modyfikacjach, zastosować ją do spajania  $\text{Cu}$  z  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.3.5. Z g r z e w a n i e d y f u z y j n e

Jedną z technik spajania, znajdującą zastosowanie w łączeniu ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z metalem, jest zgrzewanie dyfuzyjne. Złącza uzyskiwane tą metodą powstają na skutek współdziałania ciśnienia i temperatury, przy czym proces może zachodzić w powietrzu, próżni lub w atmosferze ochronnej wodorowej.

Jak podaje literatura [11], najczęściej temperatura procesu wynosi około  $0,9 T_t$  /gdzie  $T_t$  - temperatura topnienia przyłączanego metalu/, ciśnienie jest zależne również od typu metalu i wynosi dla metali takich jak platyna, żelazo, nikiel i miedź /zgrzewanych w atmosferze wodorowej/ od  $0,025$  do  $5 \text{ N/mm}^2$ , a dla metali typu aluminium /z twardą warstwą tlenków/ jest wyższe i waha się od  $7$  do  $15 \text{ N/mm}^2$ . Jak podają autorzy prac, wytrzymałość uzyskiwanych tą techniką złączy nie jest niższa od uzyskiwanych techniką konwencjonalną tzn. metalizacji proszkowej.

I tak Klomp [28] podaje np. warunki procesu dla próbek z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w kształcie rurek o średnicy  $10 \text{ mm}$ , grubości ścianki  $2 \text{ mm}$  i długości  $50 \text{ mm}$ , łączonych folią metalową o grubości  $100 \mu\text{m}$ . Warunki te są zamieszczone w tablicy 2.25.



Tablica 2.25. Warunki zgrzewania dyfuzyjnego złączy  $Al_2O_3$ -metal [28]

Łączone materiały	Warunki procesu		
	ciśnienie [N/mm <sup>2</sup> ]	temperatura [°C /K/]	czas [s]
Fe - $Al_2O_3$	0,7	1375 /1648/	1200
Fe - szafir	0,7	1375 /1648/	1200
Pt - $Al_2O_3$	0,075	1550 /1823/	1200
Ni - $Al_2O_3$	98	1350 /1623/	1200
Cu - $Al_2O_3$	19,6	1000 /1273/	1200
Al - $Al_2O_3$	14,7	580 /853/	300
Al - szafir	14,7	580 /853/	120

Autorzy innej pracy [29] zgrzewali ceramikę  $Al_2O_3$  domieszkowaną MgO /od 0,0075% wag. do 0,75% wag./ . Proces trwał jedną godzinę, ciśnienie wynosiło od 34 do 138 MPa, a temperatura od 1200°C /1573 K/ do 1500°C /1773 K/.

Allen i inni [30] zgrzewali ceramikę  $Al_2O_3$  z  $ZrO_2$  poprzez przekładkę z platyny. Za optymalne przyjęli oni następujące warunki procesu: czas - 4 godziny, atmosfera - powietrze, temperatura - 1450°C /1723 K/, ciśnienie - 1 MPa.

Autorzy japońscy [31] zgrzewali dyfuzyjnie stop Al-Mg z ceramiką  $ZrO_2$  stabilizowaną CaO. Metal i ceramika miały postać krążków o wymiarach: metal - średnica 10 mm, grubość 0,5 mm; ceramika - średnica 13 mm, grubość 5 mm. Proces spajania prowadzili oni w próżni  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr / $6,7 \cdot 10^{-3}$  Pa/, w temperaturze 450-550°C /723-823 K/, przy nacisku wynoszącym od 0,3 do 70 kg/cm<sup>2</sup> / $0,3 \cdot 10^5$ - $70 \cdot 10^5$  Pa/ w czasie od 20 do 180 minut.

Optymalne warunki były następujące: temperatura 500°C /773 K/, ciśnienie 10 kg/cm<sup>2</sup> / $10 \cdot 10^5$  Pa/, czas 120 minut. Autorzy ci wyróżnili również trzy wyraźne etapy powstawania złącza: pierwszy, gdy ulega zniszczeniu warstewka tlenków na stopie Al-Mg i materiał stopu wnika w pory  $ZrO_2$ , drugi, gdy zachodzą reakcje między Mg, Al i  $SiO_2$  na granicach ziarn i częściowe łączenie przy nich oraz trzeci, gdy zachodzą reakcje między Mg, Al i  $ZrO_2$  na granicach ziarn i łączenie w ich okolicach.

W opracowanej w kraju technice zgrzewania dyfuzyjnego w próżni ceramiki korundowej zawierającej 97,5%  $Al_2O_3$  z miedzią próżniową stosowano następujące parametry: nacisk 10 MPa, temperatura 1173 K, próżnia  $1,3 \cdot 10^{-6}$  Pa, czas zgrzewania 15 minut [32].

Mechanizm tworzenia się warstwy pośredniej jest przedmiotem licznych prac badawczych [4], [28], [33], nie ma jednak - jak dotychczas - na ten temat całkowicie przekonujących i w miarę zbliżonych poglądów.

Należy stwierdzić, że choć technika zgrzewania dyfuzyjnego może mieć zastosowanie zarówno do spajania ceramiki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jak i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /oraz jej substytutów/, to w przypadku przewodników ceramicznych dużą przeszkodą są ich bardzo skomplikowane kształty, utrudniające lub nawet uniemożliwiające stosowanie równomiernego docisku; należy brać pod uwagę również niezbyt dużą wytrzymałość samej ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.3.6. Technika spajania w wysokich ciśnieniach

Interesującą techniką, o której informacje można znaleźć w literaturze, jest spajanie w wysokich ciśnieniach - stosowane do nowoczesnych ceramicznych tworzyw konstrukcyjnych takich jak  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Autorzy pracy [8] opisują spajanie tą metodą ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz ceramiki  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . W obu przypadkach proces przebiegał w temperaturze  $1800^\circ\text{C}$  / $2073\text{ K}$ /, pod ciśnieniem  $3\text{ GPa}$  wywieranym na spajane próbki przez jedną godzinę.

W rezultacie otrzymano złącza o dobrych właściwościach wytrzymałościowych i z wyraźnie uformowaną warstwą pośrednią.

### 2.3.7. Technika spajania kompresyjnego i termokompresyjnego

Jeszcze inną dość ciekawą techniką spajania metali z ceramiką jest spajanie kompresyjne i termokompresyjne. Interesujące rozważania na ten temat zaproponował Neuhauser [9]. Zastosował on spajanie ciśnieniowe dwóch elementów przez warstwę indu lub aluminium. Warunki spajania dla indu były następujące: ciśnienie  $p = 63\text{ kG/cm}^2$  / $63 \cdot 10^5\text{ Pa}$ /, grubość przekładki z indu  $g = 0,5 \pm 1\text{ mm}$ , przekładka włożona między dwa spajane elementy.

Wykonane w ten sposób złącza wykazywały dobrą wytrzymałość mechaniczną i szczelność. Ponieważ jednak temperatura topnienia indu wynosi  $429\text{ K}$ , to złącza mogły pracować znacznie poniżej tej temperatury, a wytrzymałość połączenia była determinowana wytrzymałością indu.

Warunki spajania z przekładką z Al były następujące: łączenie odbywało się bez dodatkowego podgrzewania i była potrzebna znacznie większa precyzja elementów spajanych niż w przypadku przekładki z indu.

Nieutlenione aluminium - podobnie jak ind - odkształcało się plastycznie pod wpływem ciśnienia, wypełniając szczelnie nierówności łączonych powierzchni. Końcowa grubość przekładki aluminiowej wynosiła od  $1/2$  do  $1/3$  grubości pierwotnej /grubość pierwotna  $0,254\text{ mm}$ /. Autor

ten stosował 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 aluminium autor podaje łatwość zautomatyzowania procesu. Wytrzymałość na rozerwanie tego połączenia wynosiła  $280 \text{ kg/cm}^2$ .

Inną metodę spajania ciśnieniowego w zastosowaniu do sond tlenowych proponuje Frey i inni [26]. Przewodnik ceramiczny  $\text{ZrO}_2$  spajali oni kompresyjnie ze stopem Pt/Rh /w postaci rury/ w temperaturze 1973 K, przy ciśnieniu  $90 \text{ N/cm}^2$ , w czasie 10-20 minut. Technika spajania termokompresyjnego jest również przedmiotem patentu Bruce Dunn'a [27]. Zaproponował on w nim spajanie poprzez przekładkę aluminiową dwu elementów z przewodników ceramicznych w następujących warunkach: temperatura  $550\text{-}625^\circ\text{C}$  /823-893 K/, ciśnienie  $50\text{-}500 \text{ kg/cm}^2$  / $50 \cdot 10^5\text{-}500 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ /, czas 5-90 minut.

Nie znaleziono w literaturze informacji o zastosowaniu tej metody w odniesieniu do ceramiki typu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Wydaje się, że główną wadą tej metody są ograniczenia wynikające z własności materiału używanego na przekładkę. Nie są obojętne również dość skomplikowane kształty spajanych elementów, wymagające uwzględnienia rozkładu nacisków.

### 2.3.8. Spajanie lutami amorficznymi /szkliwa, luty metaliczne/

Jedną z ostatnio opanowanych technik jest łączenie szkliwami. Warstwę szkliwa /lutu szklanego/ nanosi się dowolną metodą na łączone ze sobą powierzchnie elementów metalowych i ceramicznych; następnie warstwy te są spiekane /glazurowane/, a w końcu - po zmontowaniu przedmiotu łączonego - następuje spajanie w temperaturze wyższej o około 40 K od temperatury mięknięcia zastosowanego szkliwa. Istnieje tu duża możliwość wyboru lutów szklanych lub szklanokrystalicznych o dowolnej temperaturze mięknięcia i o różnych współczynnikach rozszerzalności cieplnej. W literaturze nie można znaleźć jednak zbyt dużej liczby informacji dotyczących tej techniki, zwłaszcza jeśli chodzi o skład lutów i mechanizm tworzenia się warstw pośrednich.

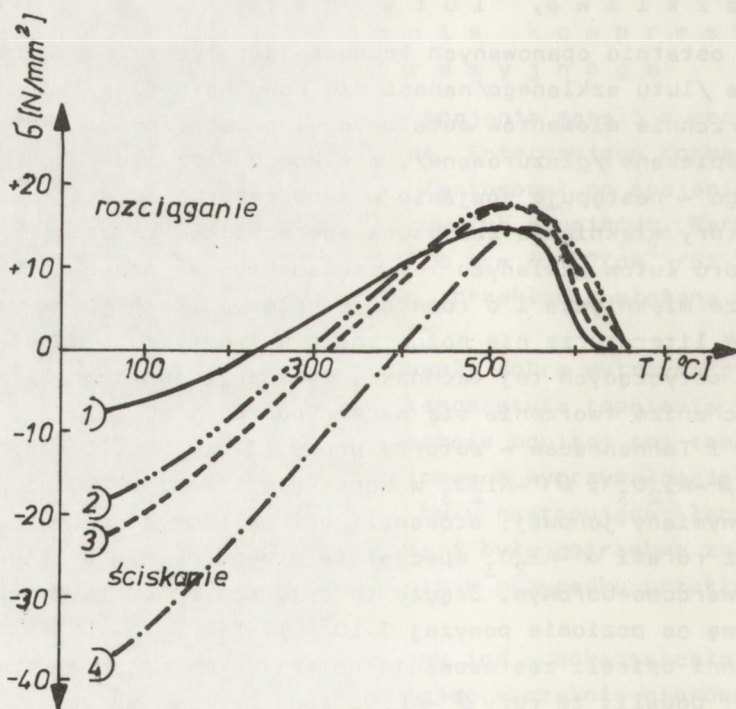
Crosbie i Tennenhouse - autorzy pracy [34] - badali własności mechaniczne  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  w kontakcie z solami  $\text{KNO}_3$  i  $\text{KCl}$  stosowanymi do wymiany jonowej; stosowali oni cylindryczne połączenia  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  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  $3 \cdot 10^{-7} \text{ Tr} \cdot 1 \cdot \text{s}^{-1}$  / $4 \cdot 10^{-8} \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ /. Gordon i inni opisali zastosowanie baterii S/Na w samochodzie elektrycznym [35]; podali, że rury  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  mogą być spajane z izolatorami ceramicznymi /np.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /, ceramiką rutilową, jak też z rurami ze stali kwasoodpornej m.in. za pomocą specjalnych szkliw.

Podobne rozwiązania w bateriach S/Na przeznaczonych do celów badawczych proponuje Lingscheit [36]. Informacje dotyczące tej techniki można również znaleźć w pracy Barry'ego i innych [37]. Zajmowali się oni pomiarami naprężeń termicznych w złączach  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dla różnych badanych przez siebie spoiw szklanych.

Przykładowo na rys. 2.9 są pokazane rozkłady naprężeń dla 4 badanych spoiw szklanych. Pomiary naprężeń wykonano metodą elastoptyczną. Kilka wybranych spoiw amorficznych przedstawia tablica 2.26.

Tablica 2.26. Wybrane spoiwa amorficzne [34], [35], [36]

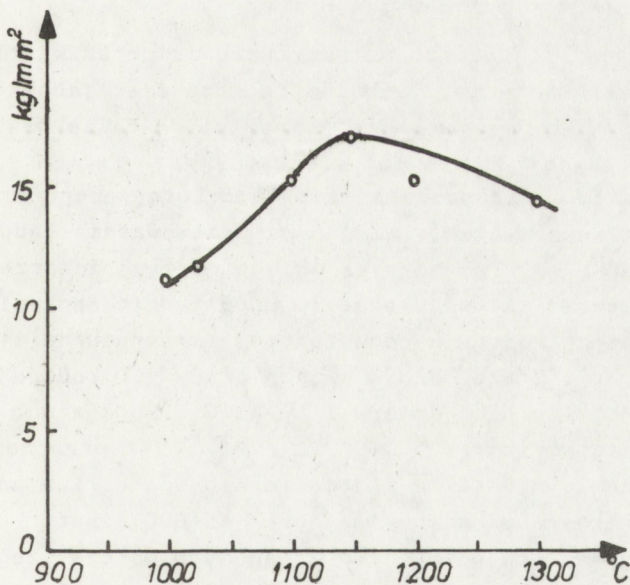
Lp.	Nazwa spoiwa lub skład chemiczny [% mol.]	Zastosowanie
1	Szkło krzemowo-borowe Pyrex - Corning	Spajanie $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ z $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ i ze stalą
2	47,5% $\text{B}_2\text{O}_3$ , 23% $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7,9% $\text{SiO}_2$ 21,6% $\text{BaO}$	Spajanie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



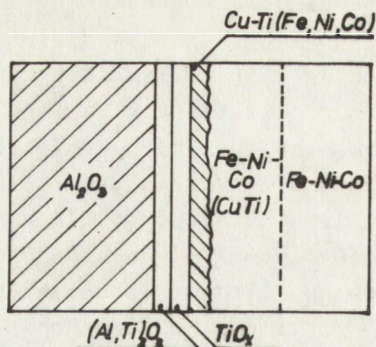
Rys. 2.9. Rozkłady naprężeń w różnych temperaturach dla czterech przykładowych spoiw szklanych [37]

Odmianę spoiw szklanych są nowo opracowywane spoiwa ze szkieł metalicznych. Spoiwa te, podobnie jak zwykle spoiwa szklane, są również amorficzne i dzięki temu stwarzają możliwość wykonywania lutów o dowolnym składzie chemicznym. Cecha ta jest szczególnie cenna przy takich składach spoiw, które w tradycyjnych spoiwach posiadałyby w swojej strukturze krystalicznej kruche związki międzymetaliczne, jak np. w stopach CuP, AuSi. Metaliczne szkliwa amorficzne /szkła metaliczne/ umożliwiają wykonanie spoiw o dowolnych składach chemicznych, co w praktyce oznacza możliwość np. otrzymania spoiwa o temperaturze lutowania 500-700°C /773-973 K/, trudnej do uzyskania przy spoiwach konwencjonalnych. Dodatkową korzystną cechą tych spoiw jest możliwość wprowadzenia do nich pierwiastków zachowujących się aktywnie względem części spajanych /Ti, Mn, V/. W ciekawie napisanej pracy [17] autorzy podali, że np. do spajania Kowaru z  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zastosowali metaliczne spoiwo amorficzne Cu50Ti50, uzyskując trwałe, próżnioszczelne i wytrzymałe złącze.

Omawiając tę technikę należy stwierdzić, że - ze względu na duży wybór lutów amorficznych, które można stosować, ich różne współczynniki rozszerzalności liniowej i temperatury topnienia - może mieć ona bardzo szerokie zastosowanie i na pewno będzie ciągle rozwijana. Technika ta jest również dość ekonomiczna. Jej główną zaletą jest jednak /dzięki możliwości dobrania lutu o współczynniku rozszerzalności cieplnej w miarę pośrednim dla dwu spajanych materiałów/ prawie całkowita - w porównaniu z innymi technikami - eliminacja naprężeń termicznych



Rys. 2.10. Zależność wytrzymałości na ścinanie uzyskanego połączenia od temperatury lutowania



Rys. 2.11. Schematyczny diagram struktury połączenia  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar

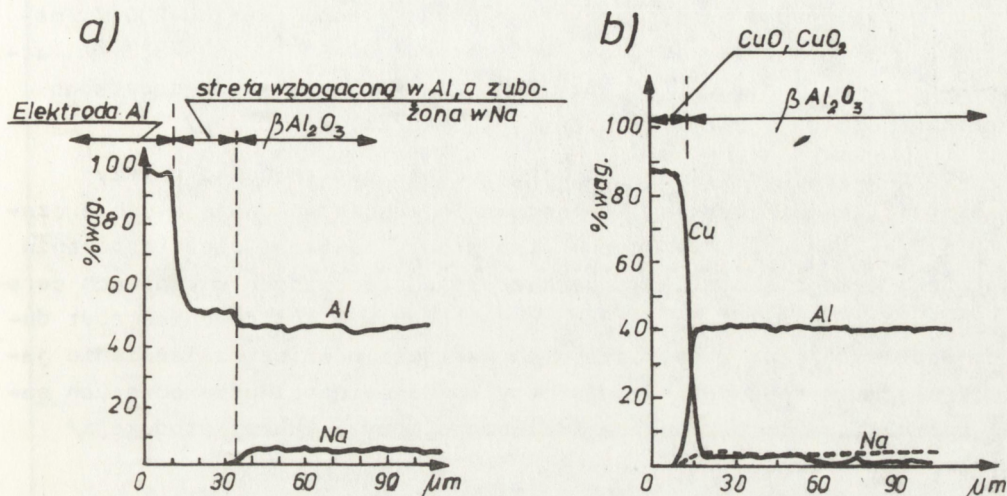
powstających w złączu podczas łączenia. Powyższe zalety spowodowały, że technika ta została włączona do części badawczej pracy i wykonano zarówno złącza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu, jak i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu, specjalnie przygotowanymi szklivami.

### 2.3.9. Spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego /elektrospajanie/

Inną opisaną w literaturze metodą łączenia ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest elektrospajanie. Technika ta może mieć jednak zastosowanie tylko dla odmiany alotropowej  $\beta$  tej ceramiki, a także dla innych ceramik będących w pewnej mierze jej substytutami - takich jak  $\text{ZrO}_2$ , Nasicon czy Lisicon. Spowodowane jest to istotą samego procesu, który zachodzi dzięki wykorzystaniu własności przewodzenia ładunków elektrycznych przez ceramikę. Technika ta 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 [10] opisuje proces spajania Cu, Fe, Mo, Ti, Al i Kowaru z  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Podaje on, że łączenie odbywało się w temperaturze 500-600°C /773-873 K/ przy napięciu 50-500 V, natężeniu 0,5-10 mA w atmosferach  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  lub powietrza, a czas trwania procesu był różny i wynosił 45-600 minut.

Identyfikacja warstw pośrednich uzyskanych podczas tego spajania jest zestawiona w tablicy 2.27, a rozkłady liniowe Al, Cu i Na w złączach uzyskanych przez autora: Cu- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i Al- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  są pokazane na rysunku 2.12.

Inną pracą omawiającą tę technikę spajania jest praca [23], w której Wallis opisuje łączenie szkła z metalem. Stosował on następujące warunki: szkło krzemowo-borowe było spajane z metalem /wypolerowanym/, anoda była napylna warstwą Al na grubość 3000 Å, a czasem platyną lub srebrem na podobną grubość, temperatura procesu wynosiła 500°C /773 K/.



Rys. 2.12. Rozkłady liniowe Al, Cu i Na w złączach  
a/ Cu- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b/ Al- $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tablica 2.27. Fazy zidentyfikowane w warstwie pośredniej złącza [10]

Anoda /metal/	Zidentyfikowane fazy
Cu	CuO, Cu <sub>2</sub> O
Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Mo	MoO <sub>3</sub> , Mo /ślady/
Kowar	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO
Ti	TiO <sub>2</sub> , Ti /ślady/

Jeszcze innym przykładem wykorzystania tej techniki spajania jest praca Borom'a [24], który zajął się badaniem za pomocą mikroskopu elektronowego złączy szkło-metal wykonanych tą metodą. Opisane przez niego warunki procesu były różne od podawanych przez poprzednich autorów i wynosiły: napięcie 20-200 V, natężenie 1-3200  $\mu\text{A}$ , czas 10+ +1560 min, atmosfera -  $\text{N}_2$ , próżnia, powietrze. Technikę tę opisują również autorzy japońscy [25], którzy spajali szkło z aluminium. Proces przebiegał w następujących warunkach: napięcie 100-200 V, natężenie 2-500  $\mu\text{A}$ , czas 10 min, temperatura 400-550 $^{\circ}\text{C}$  /673-823 K/, atmosfera - próżnia  $5 \cdot 10^{-5}$  Tr / $6,7 \cdot 10^{-3}$  Pa/; stosowali oni dodatkowo nacisk na spajaną próbkę, wynoszący 0,3  $\text{kg}/\text{cm}^2$  / $3 \cdot 10^4$  Pa/.

Podsumowując dane literaturowe dotyczące tej techniki należy stwierdzić, że korzystniej na formowanie złącza wpływają dłuższe czasy i niższa temperatura. Obecny stan wiedzy na temat elektrospajania oraz fakt dużego skomplikowania kształtów stosowanych w ogniwach ceramicznych nie upoważniają jednak do pokładania w tej technice zbyt dużych nadziei. Jedną z jej istotnych wad jest również uzależnienie jakości złącza w sposób bardzo istotny od właściwości przewodzących samej ceramiki, a te z kolei są /zwłaszcza przy większej produkcji/ zwykle niestabilne.

Tym niemniej technika ta ma szereg korzystnych cech, jak np. możliwość precyzyjnego sterowania czynnikami technologicznymi oraz niska cena, spowodowana głównie brakiem w zestawie technologicznym precyzyjnych wysokotemperaturowych pieców.

Dlatego też w części eksperymentalnej tej pracy metoda elektrospajania  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  z Cu została dodatkowo zbadana i praktycznie zweryfikowana.

Powyżej zostały przedstawione opanowane i opisane w literaturze techniki spajania ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z metalami. Tablica 2.28 przedstawia natryby warstw pośrednich i wytrzymałość mechaniczną tych złączy w zależności od stosowanych technik spajania.



Tablica 2.28. Porównanie natury warstw pośrednich i wytrzymałości mechanicznej złączy metal -  $Al_2O_3$ , otrzymanych różnymi technikami spajania

Lp.	Rodzaj materiałów	Technika spajania	Natura warstwy pośredniej	Ocena wytrzymałości mechanicznej	Źródło literaturowe
1	$\beta-Al_2O_3-Cu$	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią: $Cu-CuO$ , $Cu_2O-\beta-Al_2O_3$ , grubość warstwy pośredniej $\sim 10 \mu m$	-	[10]
2	$\beta-Al_2O_3-Kovar$	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią: $Kovar-Fe_2O_3$ , $Fe_3O_4$ , $NiO-\beta-Al_2O_3$	-	[10]
3	$\beta-Al_2O_3-Fe$	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią: $Fe-Fe_3O_4$ , $Fe_2O_3$ , $\beta-Al_2O_3$	-	[10]
4	$\beta-Al_2O_3-Mo$	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią: $Mo-MoO_3$ , $Mo$ /ślady/- $\beta-Al_2O_3$	-	[10]
5	$\beta-Al_2O_3-Ti$	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią: $Ti-TiO_2$ , $Ti$ /ślady/- $\beta-Al_2O_3$	-	[10]
6	$\beta-Al_2O_3-Al$	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzji objętościowej, $Al-\beta-Al_2O_3$ , głębokość dyfuzji $> 100 \mu m$	-	[10]
7	szkło kwarcowe lub szkło borowo-kwarcowe Si i Al	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym - dyfuzja jonów	-	[23]
8	szkło sodowe z żelazem armco	elektrospajanie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym, głębokość dyfuzji Fe w szkło do $600 \mu m$	-	[24]

Lp.	Rodzaj materiałów	Technika spajania	Natura warstwy pośredniej	Ocena wytrzymałości mechanicznej	Źródło literaturowe
9	$\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ i $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	spajanie w wysokich ciśnieniach	połączenie o charakterze dyfuzyjnym, grubość warstwy pośredniej $\sim 100 \mu\text{m}$	dla połączenia $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ spadek mikrotwardości z 22 HV do 11 HV [ $\text{GN}/\text{m}^2$ ], a dla połączenia $\text{Si}_3\text{N}_4$ z $\text{Si}_3\text{N}_4$ spadek mikrotwardości z 22 HV do 18 HV [ $\text{GN}/\text{m}^2$ ]	[8]
10	Pt/Rh-ZrO <sub>2</sub>	spajanie kompresyjne i termokompresyjne	-	duża wytrzymałość w zmiennych warunkach termicznych	[26]
11	szkło-ind-szkło, szkło-aluminium-szkło	spajanie kompresyjne i termokompresyjne	-	wytrzymałość na rozciąganie /złącza szkło-Al-szkło/ 280 kg/cm <sup>2</sup>	[9]
12	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	zgrzewanie dyfuzyjne	w 1300°C /1573 K/ - wyraźna warstwa pośrednia, a w temperaturze 1400-1500°C /1673-1873 K/ w warstwie pośredniej pojawia się znaczna porowatość	-	[29]
13	Fe- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	zgrzewanie dyfuzyjne	-	wytrzymałość na zginanie /R <sub>g</sub> /-216 N/mm <sup>2</sup>	[11]
14	Ni- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	zgrzewanie dyfuzyjne	-	wytrzymałość na zginanie /R <sub>g</sub> /-196 N/mm <sup>2</sup>	[11]
15	Cu- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	zgrzewanie dyfuzyjne	-	wytrzymałość na zginanie /R <sub>g</sub> /-137 N/mm <sup>2</sup>	[11]
16	Al- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	zgrzewanie dyfuzyjne	-	wytrzymałość na zginanie /R <sub>g</sub> /-88 N/mm <sup>2</sup>	[11]
17	ZrO <sub>2</sub> ze stopami Al-Mg	zgrzewanie dyfuzyjne	warstwa pośrednia powstała w wyniku dyfuzji objętościowej "płynne przejście" Al-Mg-ZrO <sub>2</sub>	wytrzymałość na rozciąganie 0,35 N/mm <sup>2</sup> przy czasie zgrzewania 120 min	[31]
18	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	spajanie lutami aktywnymi /Cu50Ti50/	warstwa pośrednia złożona z $\text{Al}_2\text{O}_3$ /CuTi/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ o grubości $\sim 30 \mu\text{m}$	wytrzymałość na ścinanie 120 N/mm <sup>2</sup> przy temperaturze lutowania 1100°C /1373 K/	[18]

Lp.	Rodzaj materiałów	Technika spajania	Natura warstwy pośredniej	Ocena wytrzymałości mechanicznej	Źródło literaturowe
19	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kowar	spajanie lutami aktywnymi	warstwa pośrednia powstała na skutek dyfuzji reakcyjnej jest złożona z $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - -Al, Ti/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - -TiO <sub>x</sub> -Kowar	wytrzymałość na ścinanie 170 N/mm <sup>2</sup> przy temperaturze lutowania 1100°C /1373 K/	[17]
20	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - - $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	spajanie szklivami	-	napięcia dopuszczalne w złączu - od +15 do -38 [N/mm <sup>2</sup> ] dla spoiwa borowo-glinowo-magnezowego	[37]
21	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kowar	technika metalizacji proszkowej /Mo - Mn/	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią - spinel MnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	[15]
22	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kowar	technika metalizacji proszkowej /Mo-Mn-Fe-Si/	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią - spinel Mn <sub>0,9</sub> Fe <sub>0,1</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	wytrzymałość na rozciąganie 60 [MPa] przy temperaturze spiekania 1625 K	[16]
23	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kowar	technika metalizacji proszkowej /W, Mn, Ni + szkło litowe/	połączenie o charakterze dyfuzyjnym z warstwą pośrednią - spinel glinowo-manganowy	średni moment ni szczyty 9,8 [Nm] przy temperaturze spiekania 1508 K	[16]
24	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cu	spajanie bezpośrednie	połączenie o charakterze dyfuzyjnym. Głębokość dyfuzji Cu ~ 10 $\mu$ m przy temperaturze spajania 1050°C	wytrzymałe złącza	[7]

#### 2.4. Metody badań złączy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu

Złącza ceramiki typu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z miedzią pracują w bardzo niekorzystnych warunkach /np. cykliczne zmiany temperatury lub nadciśnienie/. Stawia to wysokie wymagania co do ich wytrzymałości mechanicznej i próżnioszczelności, czynników odpowiedzialnych za niezawodność pracy podzespołów i urządzeń. Badania złączy można podzielić na dwie zasadnicze grupy: badania wytrzymałościowe i strukturalne.

Celem badań strukturalnych jest poznanie procesów zachodzących podczas łączenia w warstwach granicznych pomiędzy ceramiką i metalem. Istotną grupę stanowią tu badania wzajemnej dyfuzji składników ceramiki i metalu /szczególne znaczenie ma dyfuzja reakcyjna/. Ponadto wyniki badań strukturalnych w powiązaniu z próbami technologicznymi pomagają we właściwym doborze warunków <http://resu.org.pl> łączenia. Ocena wytrzymałości

mechanicznej jest przeprowadzana bądź przez badania metodami określania tzw. kruchych pęknięć /współczynnik  $K_{1C}$ /, bądź metodami służącymi do oceny odporności na działanie szoków temperaturowych lub też innymi znormalizowanymi metodami, jak np. peel-test. Jeden ze znanych specjalistów tej dziedziny - Ellsner [61], zajmujący się spajalnością materiałów ceramicznych z metalami - twierdzi, iż materiały spajane powinny charakteryzować się odpowiednim podobieństwem tzw. "odpowiedniością". O dobrej "odpowiedniości" 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.

#### 2.4.1. B a d a n i a s t r u k t u r a l n e

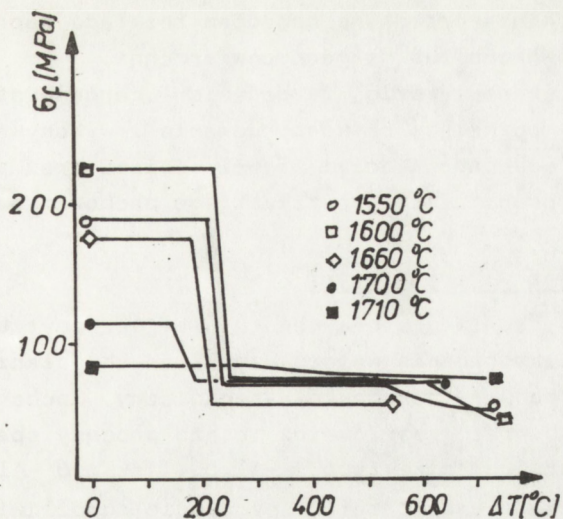
Przeprowadzenia badań strukturalnych omawianych złączy jest utrudnione dużym zróżnicowaniem twardości w spajanych materiałach oraz zazwyczaj skomplikowaną strukturą warstw pośrednich. Tym nie mniej, w niektórych pozycjach literatury [38], [62], [63], [69], [70] można znaleźć szczegółowy opis preparatyki i używanych odczynników oraz wyniki badań strukturalnych. Próbkki do badań mikroskopowych są przygotowywane w sposób tradycyjny /szlifowanie, docieranie i polerowanie/, a trawienie próbek jest prowadzone najczęściej dla  $\alpha$ - $Al_2O_3$  40-procentowym kwasem fluorowodorowym, stężonym kwasem siarkowym, stopionym wodorotlenkiem sodowym lub potasowym albo stopionym kwaśnym siarczanem potasu. Natomiast dla  $\beta$ - $Al_2O_3$  trawienie jest prowadzone kwasem fosforowym w temperaturze  $150^{\circ}C$  /423 K/. Następnie próbki można badać przy użyciu mikroskopu optycznego, mikroskopy elektronowej lub mikroskopu skaningowego.

#### 2.4.2. B a d a n i a w y t r z y m a ł o ś c i o w e

Badania wytrzymałościowe obejmują zarówno badania mechaniczne połączeń ceramika-metal /próba rozciągania, zginania i oddzierania peel-test/, jak i badania szczelności i odporności na szoki temperaturowe. Próby mechaniczne są opisane dokładnie w normach i literaturze źródłowej [64], [65], [66]. W większości prac dotyczących wytrzymałościowych badań złączy jest stosowana próba rozciągania złączy lub odrywania części metalowej przylutowanej do warstwy metalicznej /peel-test/ wg normy ASTM [65].

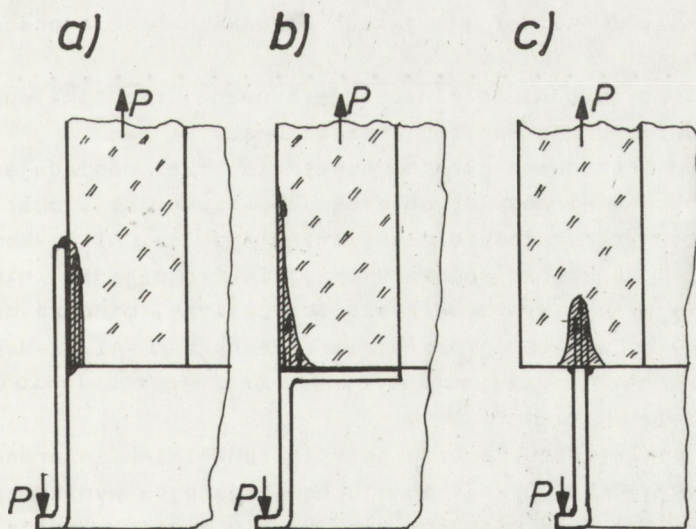
Osobną grupę stanowią badania odporności na szoki termiczne i obliczenia występujących wówczas naprężeń [16], [45], [46], [67], [68]. Wzorem, z którego można obliczyć dość dokładnie naprężenia termiczne, jest zależność podana przez Gatewood'a [68].

Rysunek 2.13 [45] pokazuje obliczone wartości naprężeń dla różnych wartości szoków temperaturowych.



Rys. 2.13. Krzywe szoków termicznych

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 [16], w której autor podaje trzy typy złączy: najbardziej wytrzymałe - ostrzowe, najmniej wytrzymałe - cylindryczne i pośrednie - płaskie /rys. 2.14 [16]/.



Rys. 2.14. Rozkłady naprężeń w trzech rodzajach złączy  
 a/ złącze cylindryczne, b/ złącze płaskie, c/ złącze ostrzowe

Zjawisko to jest interpretowane sposobem rozkładu naprężeń wewnątrz materiału spajanego lub na jego powierzchni.

Podsumowując można stwierdzić, że badania - zarówno strukturalne jak i mechaniczne - pozwalają na konstruowanie i wykonywanie złączy charakteryzujących się odpowiednimi właściwościami oraz pozwalają na prognozowanie żywotności złącza, a także jego zachowania podczas pracy.

## 2.5. Wnioski z danych literaturowych

Można stwierdzić, że literatura tematu nie jest zbyt bogata. Większość pozycji omawia pobieżnie walory uzyskiwanych połączeń i ma raczej charakter komercyjny niż naukowo-techniczny. Cechą charakterystyczną analizowanych prac jest również to, że procesy spajania z miedzią obejmują zarówno ceramikę typu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jak i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Jest to z jednej strony rozszerzenie tematu, a z drugiej umożliwia wykorzystanie technik spajania  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią do spajania  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią, a często i odwrotnie.

W oparciu o dane literaturowe i wynikającą z ich analizy tablicę 2.28 dotyczącą natury warstw pośrednich i wytrzymałości złącz metal- $\text{Al}_2\text{O}_3$  należy stwierdzić że:

1. Spajalność ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią w zależności od stosowanych technik spajania nie była dotychczas przedmiotem badań.
2. Nie ma konkretnych danych mówiących szczegółowo o podstawach fizykochemicznych procesu, a informacje dotyczące technologii są niekompletne.
3. Brak jest kompleksowych danych do wyboru optymalnej techniki w zależności od tego jaki materiał ma być spajany /ceramika typu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  czy  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / i w jakich warunkach będzie pracowało złącze.
4. Większość złączy, niezależnie od stosowanej techniki spajania, ma wyraźnie uformowaną warstwę przejściową.
5. Prawidłowo uformowana warstwa pośrednia, tzn. posiadająca strefę dyfuzji objętościowej lub objętościowo-reakcyjnej, charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną /jak np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kovar/.
6. Wydaje się, że złącza powstałe przy elektrospajaniu, nie charakteryzują się wysoką wytrzymałością mechaniczną, mimo że mają charakter dyfuzyjny z warstwą pośrednią złożoną z  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MeO}_x$ -Me, ale sam tlenek metalu jest niewytrzymały oraz jest osłabiony dodatkowo przez przepływ jonów.
7. W dostępnej literaturze brak jest jakichkolwiek informacji na temat natury warstwy przejściowej, powstającej w wyniku spajania ceramiki typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z metalami przy użyciu szkliv. Wydaje się - na podstawie własnych badań - że strefy te mają znaczną grubość, co jest dowodem na ich "dyfuzyjny" charakter.

### 3. BADANIA WŁASNE

W pracy przyjęto następującą tezę:

Niezależnie od stosowanej techniki spajania oraz niezależnie od odmiany spajanego tlenku glinu warstwa pośrednia tworząca się w złączu  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$  ma zawsze charakter dyfuzyjny.

Szczegółowe badania obejmowały:

1. Opracowanie technologii spajania ceramiki tlenkowej typu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  z miedzią i  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  z miedzią, przy użyciu spoiw amorficznych /szkliw/.
2. Opracowanie technologii bezpośredniego spajania  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i Nasiconu z miedzią.
3. Spajanie  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  z miedzią za pomocą zewnętrznego pola elektrycznego.

Próbki uzyskane w wyniku tych procesów posłużyły następnie do przeprowadzenia badań strukturalnych warstw pośrednich za pomocą mikroskopu metalograficznego, mikrosondy elektronowej i metodą rentgenograficzną. Dla zorientowania się w wielkości i charakterze naprężeń wykonano badania rozkładu temperatur i obliczenia naprężeń termicznych występujących pod wpływem cyklicznych zmian temperatury.

### 4. WYNIKI PRAC WŁASNYCH

#### 4.1. Spajanie ceramiki tlenkowej typu $\text{Al}_2\text{O}_3$ z miedzią przy użyciu spoiw amorficznych /szkliw/

Jak zostało powiedziane w części teoretycznej pracy, jedną z weryfikowanych technik spajania ceramiki korundowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią jest spajanie szkliwami. Przyczyn zajęcia się tą techniką było kilka. W dostępnej i przeanalizowanej literaturze nie można znaleźć ani dokładnych składów stosowanych lutów szklanych, ani warunków technologicznych procesu łączenia. Należy również stwierdzić, że technika ta ma wiele zalet. Przede wszystkim można sterując odpowiednio składem chemicznym tak dobrać lutowie, aby jego współczynnik rozszerzalności liniowej w bardzo dużym stopniu zapewniał eliminację naprężeń termicznych. Sam proces spajania jest w porównaniu z innymi technikami dość ekonomiczny i bezpieczny dla wykonującego go pracownika, gdyż - w przypadku dobrania odpowiedniego szkliwa - może odbywać się w atmosferze powietrza, bez użycia żadnych atmosfer ochronnych i w niskiej temperaturze. Niska temperatura umożliwia stosowanie prawie wszystkich typów pieców lutowniczych, ale co jest jeszcze ważniejsze nie

wpływa /zwłaszcza w przypadku spajania  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / na zmianę właściwości spajanych materiałów. Trzeba dodać, że technika ta może mieć zastosowanie zarówno w produkcji jednostkowej, jak i masowej i jest uniwersalna dla różnych odmian ceramiki typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

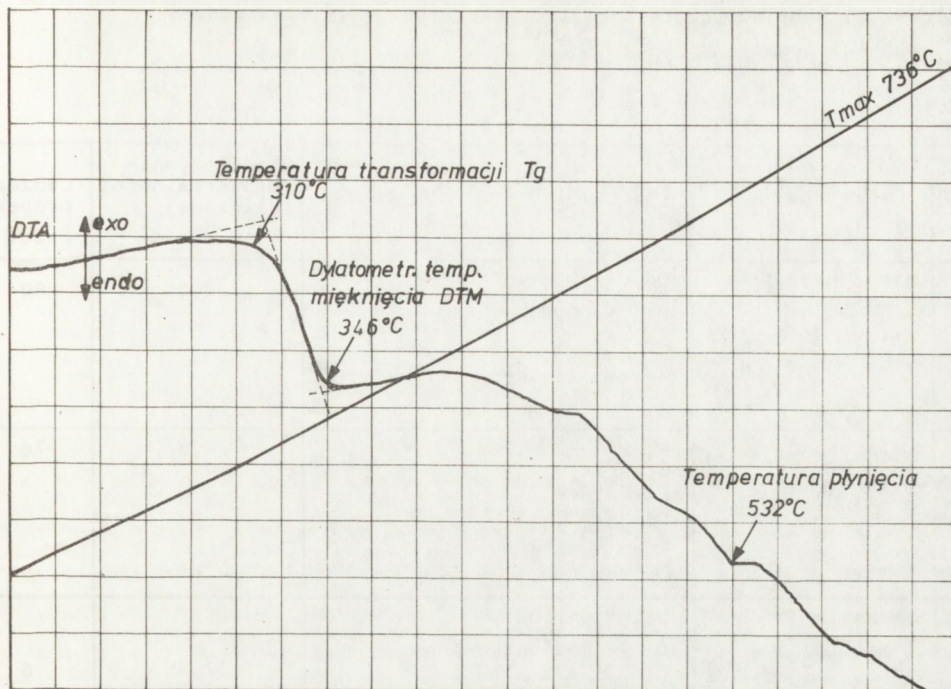
Głównym problemem w opracowaniu tej techniki spajania był dobór odpowiedniego gatunku lutu szklanego. Z jednej strony musiał charakteryzować się on odpowiednim współczynnikiem rozszerzalności liniowej  $\alpha$ , a z drugiej - wystarczającą przyczepnością do spajanych materiałów. W efekcie końcowym dobrano trzy luty. Ich właściwości interesujące z punktu widzenia spajania, przedstawia tablica 4.1. Rysunek 4.1. pokazuje krzywą DTA dla lutu szklanego ołowiowo-borowego wykreśloną na podstawie badań wykonanych na termicznym analizatorze wysokotemperaturowym firmy japońskiej Rigaku.

Za pomocą opisanych powyżej szkliv spajano kształtki ceramiczne z miedzianymi.

Tablica 4.1. Właściwości lutów szklanych stosowanych w eksperymentach

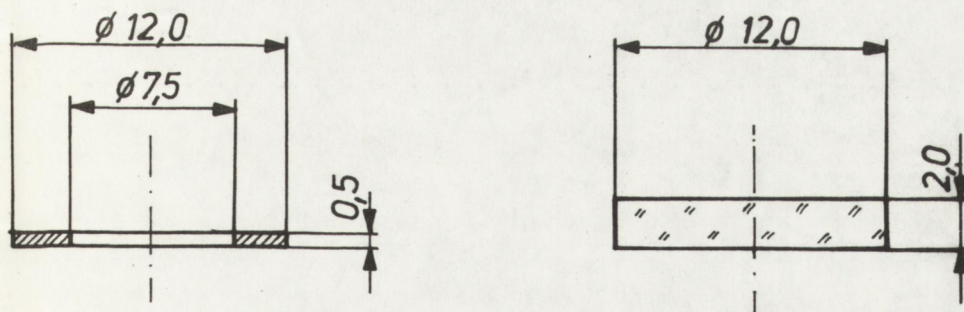
Nazwa lutu	Skład chemiczny	Moduł Younga E [MPa]	Współczynnik rozszerzalności liniowej $\alpha_{293}^{673}$ [ $10^{-6}\text{K}^{-1}$ ]
Szklivo ołowiowo-borowe	$\text{PbO}$ - 74% mol. $\text{B}_2\text{O}_3$ - 15% mol. $\text{ZnO}$ - 8% mol. $\text{SiO}_2$ - 2% mol. $\text{ZrO}_2$ - 1% mol. } 10% obj. $\text{ZrSiO}_4$	0,065	9,54
Szklivo krzemowo-glinowo-wapniowe	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - 12-12,5% wag. $\text{SiO}_2$ - 62,5-63% wag. $\text{CaO}$ - 6,5-7,5% wag. $\text{MgO}$ - 3-4% wag. $\text{Na}_2\text{O}$ - 0,3-0,5% wag. $\text{K}_2\text{O}$ - 1,5-1,8% wag. $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - < 0,3% wag. $\text{TiO}_2$ - < 0,1% wag. straty prażenia 9-10% wag.	0,07	5-6,5
Szklivo borowo-glinowe	$\text{B}_2\text{O}_3$ - 42,8% mol. $\text{Al}_2\text{O}_3$ - 22,5% mol. $\text{BaO}$ - 19,4% mol. $\text{SiO}_2$ - 15,3% mol.		





Rys. 4.1. Krzywa DTA dla lutu szklanego ołowiowo-borowego

Kształtki ceramiczne były to zarówno elementy wykonane z ceramiki korundowej  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , jak i  $\beta$ - $Al_2O_3$  oraz Nasiconu. Dokładne dane dotyczące kształtek ceramicznych i miedzianych zebrano w tablicy 4.2. Rysunek 4.2 przedstawia postać i wymiary spajanych elementów.

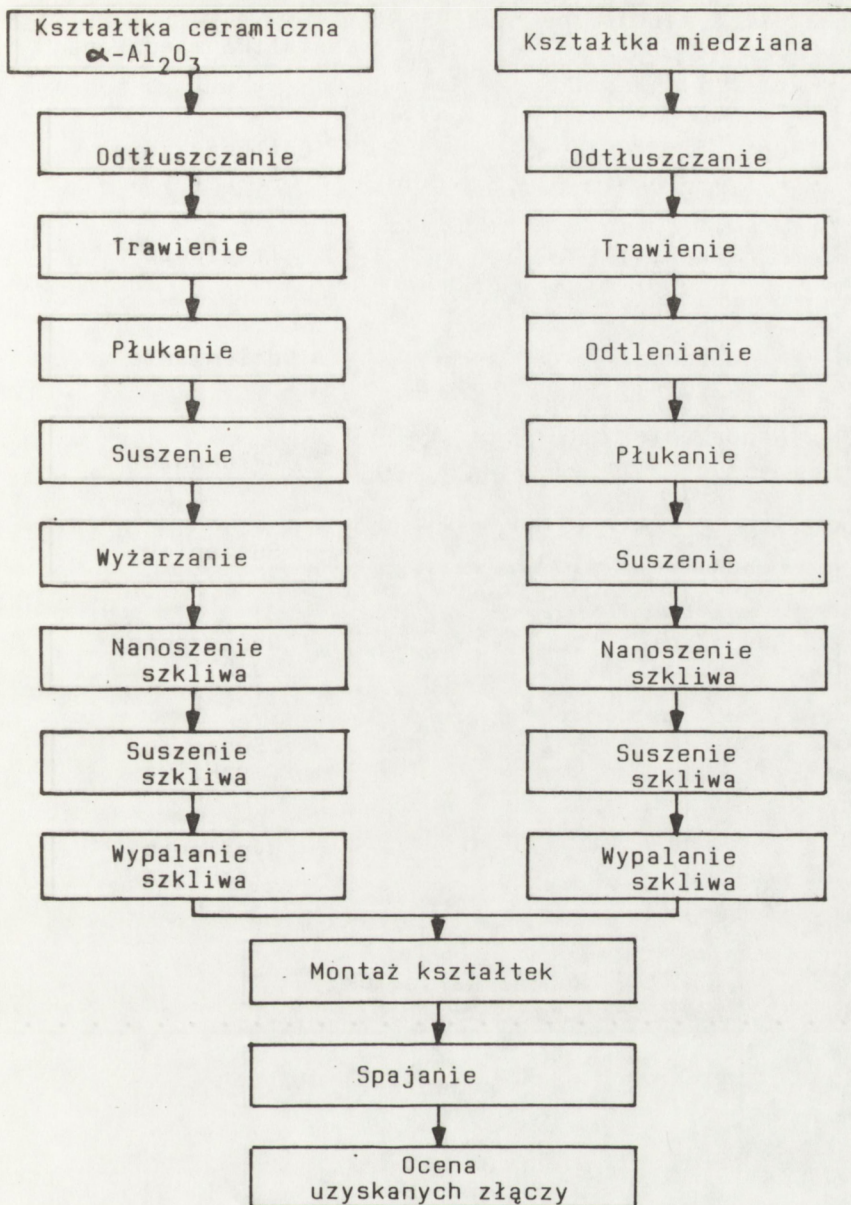


Rys. 4.2. Postać i wymiary spajanych materiałów

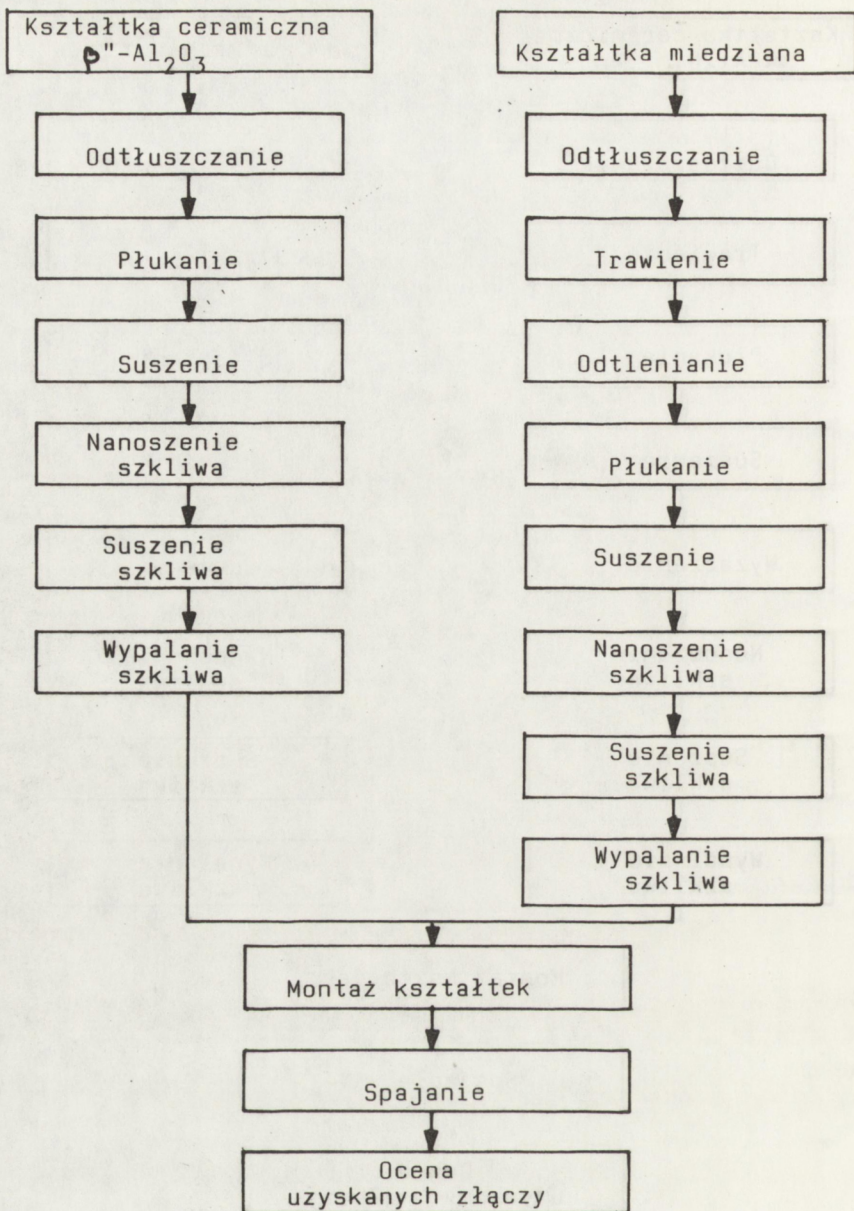
Tablica 4.2. Dane dotyczące kształtek ceramicznych i miedzianych spajanych szkliwami

Lp.	Materiał	Skład chemiczny [% wag. lub wzór cząsteczki]	Współczynnik rozszerzalności liniowej $\alpha [10^{-6} \cdot K^{-1}]$	Liczba próbek [szt.]
1	Miedź próżniowa MOOB	Cu - 99,9 Bi - 0,002 Pb - 0,005 reszta zanieczyszczeń: S, P, Zn, Sn, Fe	19,9	86
2	Ceramika korundowa $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 97,2 SiO <sub>2</sub> - 1,6 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 0,8 MgO - 0,3 CaO - 0,1	7,6	76
3	Ceramika $\beta$ "-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O · 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> I - domieszkowana 0,9% Li <sub>2</sub> O II - domieszkowana 1,13% Li <sub>2</sub> O III - domieszkowana 7,85% NiO	7,55 7,55 7,55	6 3 1
4	Ceramika typu Nasicon	Na <sub>1+x</sub> Zr <sub>2</sub> Si <sub>x</sub> P <sub>3-x</sub> O <sub>12</sub> x = 2,4	7,7	6

Przedstawione powyżej materiały przed właściwym procesem spajania były odpowiednio przygotowywane, następnie montowane i łączone w piecu taśmowym do lutowania. Schematy technologiczne procesów wytwarzania złączy ceramika-miedź przy użyciu szkliw przedstawiają rysunki 4.3 i 4.4. Poniżej przedstawiono szczegółowy opis kolejnych faz procesu.



Rys. 4.3. Schemat technologiczny procesu wytwarzania złącza ceramika  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź przy pomocy szkliwa



Rys. 4.4. Schemat technologiczny procesu wytwarzania złącza ceramika  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź przy użyciu szkliv

## Przygotowanie kształtek ceramicznych i miedzianych

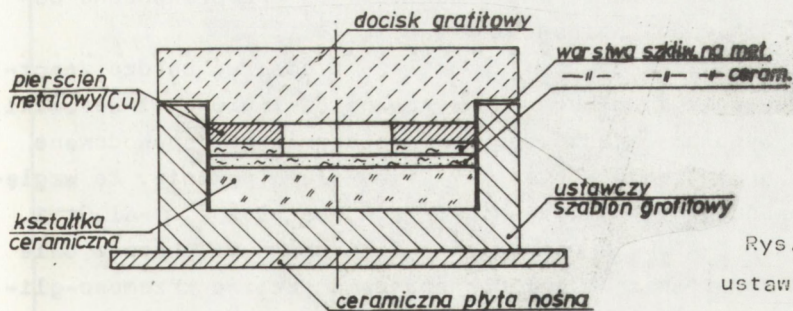
Ceramika korundowa  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  była odtłuszczana w acetonie w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, następnie wytrawiana w mieszaninie  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  /1:1/ przez 10 min, płukana /również w płuczce ultradźwiękowej/ w wodzie destylowanej przez 5 min, suszona i wyżarzana w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  /1173 K/ w atmosferze powietrza przez 4 godziny.

Ceramiczne przewodniki jonowe / $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i Nasicon/ były odtłuszczone w acetonie w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, następnie płukane w wodzie destylowanej również w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min i suszone.

Miedź /MOOB/ była odtłuszczana w acetonie przez 5 min, wytrawiana w  $\text{HCl}$  przez 5 min, odtleniana w mieszaninie  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$  /1:2/, płukana w wodzie destylowanej i suszona.

Przygotowane w ten sposób kształtki /zarówno ceramiczne jak i miedziane/ pokrywano szklivem pędzelkiem /średnia grubość warstwy -  $300\ \mu\text{m}$ / lub przez stemplowanie /średnia grubość warstwy -  $150\ \mu\text{m}$ /. Stosowanie dwóch metod nakładania szkliwa miało na celu uzyskanie różnych grubości nanoszonych warstw. /Metoda stemplowania stwarza możliwość warstw znacznie cieńszych i bardziej równomiernie rozłożonych na całej pokrywanej powierzchni/

Do spajania dobierano kształtki o równych grubościach warstw szkliwa. Kształtki z nałożonym szkliwem suszono przez 4 h w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  /423 K/ w atmosferze powietrza, a następnie wypalano i spajano w piecu taśmowym. Oba zabiegi odbywały się w atmosferze powietrza. Wypalanie prowadzono we wszystkich przypadkach w temperaturze  $450^\circ\text{C}$  /723 K/ przy przesuwie taśmy  $0,51\ \text{mm/s}$ . Czas przebywania w strefie głównej pieca wynosił 20 min. Następnie elementy montowano i spajano. Szablony montażowe zostały wykonane z grafitu w celu zapewnienia dużej precyzji ustawienia spajanych części względem siebie oraz nieprzywierania szkliwa do ich powierzchni. Szczególnie dbano o precyzję wykonania powierzchni cylindrycznych szablonu / $d \pm 0,05\ \text{mm}$ /. Przy większej liczbie próbek stosowano szablony wielogniazdowe /do dziesięciu gniazd/. Sposób ustawienia kształtek w szablonie przedstawia rys. 4.5.



Rys. 4.5. Sposób ustawienia kształtek w szablonie

W celu dobrania optymalnych warunków procesu spajania, temperaturę w czasie prób zmieniano w zakresie od 450 do 550°C /723-823 K/, a prędkość przesuwu taśmy w zakresie od 0,76 do 1,27 mm/s.

Proces spajania prowadzono pod stałym dociskiem wynoszącym  $0,5 \text{ G/mm}^2 / 5 \cdot 10^{-3} \text{ N/mm}^2$ . Ocenę prób spajania przedstawia tablica 4.3.

Do oceny jakości uzyskanych złączy przyjęto sześciowskaznikową skalę /od zera do pięciu/, w której kolejne wskaźniki oznaczają:

- 0 - brak złącza,
- 1 - ślady złącza,
- 2 - miejscowe złącze,
- 3 - niezbyt wytrzymałe złącze,
- 4 - dobre złącze,
- 5 - bardzo dobre, wytrzymałe i szczelne złącze.

Jak widać z tablicy, najbardziej istotnym czynnikiem procesu jest temperatura. Przy temperaturze zbyt niskiej złącze nie powstaje. Można co prawda sterować procesem zmniejszając prędkość przesuwu taśmy, a co za tym idzie zwiększając czas przebywania próbek w poszczególnych strefach pieca, ale nie ma to dużego wpływu na jakość połączenia /próby nr 1 do 18/.

Przy temperaturze za wysokiej złącze również nie formuje się prawidłowo. W tym przypadku pewną poprawę jakości można osiągnąć zwiększając prędkość przesuwu taśmy, choć zbyt szybki przesuw, a więc i gwałtowniejsze studzenie, powiększa prawdopodobieństwo pęknięć spowodowanych naprężeniami termicznymi /próby nr 25 i 30/.

Warstwa nanoszonego szkliwa nie może być zbyt cienka, ale jest to czynnik raczej drugorzędny.

Czynnikiem technologicznym, który poza temperaturą spajania ma istotne znaczenie, jest więc szybkość grzania i studzenia próbek, co jak już wspomniano wpływa bezpośrednio na stan naprężeń w złączu /próby nr 6, 12, 18, 24, 33/.

Czynniki technologiczne mające najistotniejszy wpływ na jakość złącza są przedstawione na wykresach /rys. 4.6-4.8/.

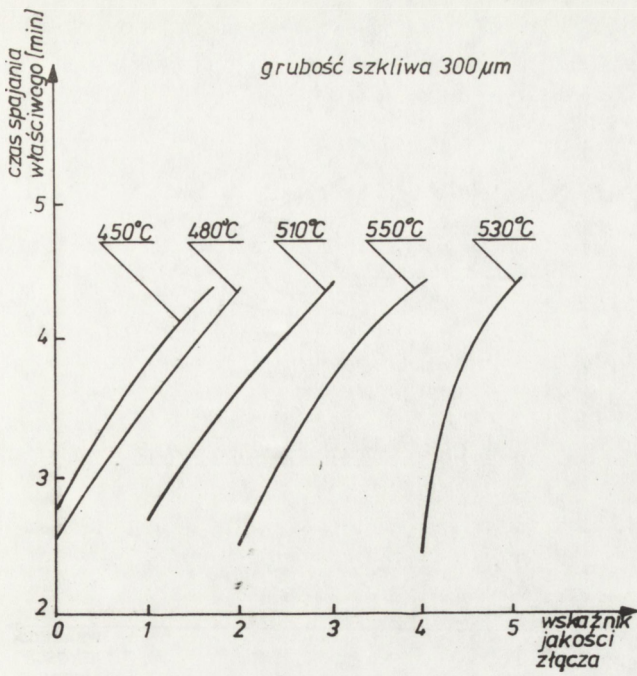
Ponieważ w wyniku przeprowadzonych prób stwierdzono, że złącza najczęściej pękają na przejściu ceramika-szklivo, to przeprowadzono dodatkowe próby ze szklivami opisanymi w tablicy 4.1.

Pęknięcie złączy właśnie w tym miejscu należy tłumaczyć bardzo znaczącymi różnicami we współczynnikach rozszerzalności liniowej i ceramiki, które to różnice wywołują znaczne naprężenia termiczne /spowodowane również prędkością studzenia - rys. 4.7/ i wywołują pęknięcie. Ze względu na to przeprowadzono próby spajania trzech pastylek z  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i trzech pastylek z  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  z pierścionkami miedzianymi poprzez dwie warstwy szkliwa. Na ceramikę  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  nanoszono szkliwo krzemowo-glinowo-wapniowe, a na pierścionki miedziane - szkliwo ołowiowo-borowe.

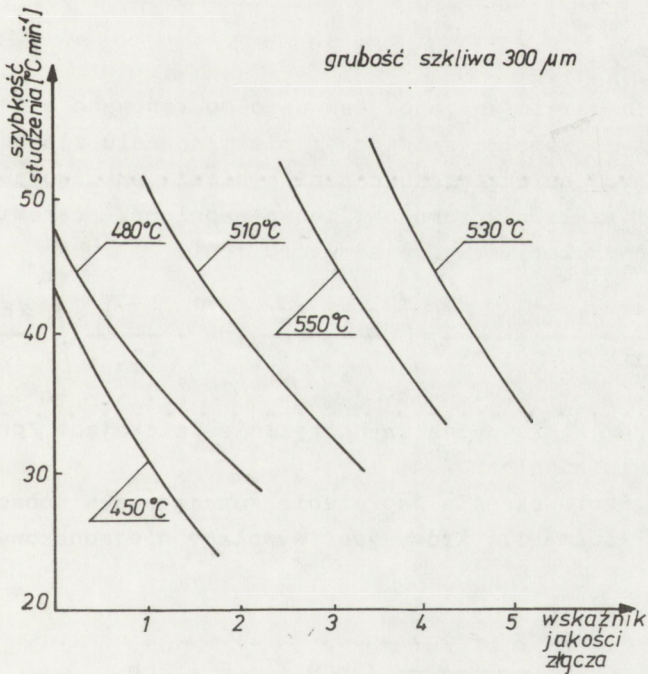
Lp. /nr próby/	Liczba próbek	Spajane materiały	Temperatura spajania [°C /K/]			Prędkość przesuwu w piecu [mm/s]	Grubość warstwy szklawa [µm]		Ocena złącza	
			I strefa	II strefa	III strefa		nanoszo- ne pe- dzel- kiem	stem- płowa- ne	przy grubo- ści 300 µm	przy grubo- ści 150 µm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cu								
1	2		220 /493/	450 /723/	420 /693/	0,76	300	150	1	0
2	3		220 /493/	450 /723/	420 /693/	0,85	300	150	1	0
3	3		220 /493/	450 /723/	420 /693/	0,95	300	150	1	0
4	2		220 /493/	450 /723/	420 /693/	1,05	300	150	0	0
5	2		220 /493/	450 /723/	420 /693/	1,15	300	150	0	0
6	2		220 /493/	450 /723/	420 /693/	1,27	300	150	0	0
7	2		250 /523/	480 /753/	450 /723/	0,76	300	150	2	1
8	2		250 /523/	460 /753/	450 /723/	0,85	300	150	1	1
9	3		250 /523/	480 /753/	450 /723/	0,95	300	150	1	0
10	2		250 /523/	480 /753/	450 /723/	1,05	300	150	1	0
11	2		250 /523/	480 /753/	450 /723/	1,15	300	150	0	0
12	2		250 /523/	480 /753/	450 /723/	1,27	300	150	0	0
13	3		280 /553/	510 /783/	480 /753/	0,76	300	150	3	3
14	2		280 /553/	510 /783/	480 /753/	0,85	300	150	2	3
15	2		280 /553/	510 /783/	480 /753/	0,95	300	150	2	2
16	2		280 /553/	510 /783/	480 /753/	1,05	300	150	2	2
17	2		280 /553/	510 /783/	480 /753/	1,15	300	150	1	1
18	2		280 /553/	510 /783/	480 /753/	1,27	300	150	1	0
19	3		300 /573/	530 /803/	500 /773/	0,76	300	150	5	4
20	3		300 /573/	530 /803/	500 /773/	0,85	300	150	4	3
21	3		300 /573/	530 /803/	500 /773/	0,95	300	150	4	4
22	3		300 /573/	530 //803/	500 /773/	1,05	300	150	4	4
23	3		300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,15	300	150	4	4
24	3		300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,27	300	150	4	3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
25	2	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cu	320 /593/	550 /823/	520 /793/	0,76	300	150	4	4
26	2		320 /593/	550 /823/	520 /793/	0,85	300	150	3	4
27	2		320 /593/	550 /823/	520 /793/	0,95	300	150	3	3
28	2		320 /593/	550 /823/	520 /793/	1,05	300	150	3	2
29	2		320 /593/	550 /823/	520 /793/	1,15	300	150	3	2
30	2		320 /593/	550 /823/	520 /793/	1,27	300	150	2	2
31	2	$\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /domieszkowana 0,9% Li <sub>2</sub> O/ - Cu	300 /573/	530 /803/	500 /773/	0,76	300	150	4	3
32	2		300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,05	300	150	5	4
33	1		300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,27	300	-	3	-
34	2	Nasicon - Cu	300 /573/	530 /803/	500 /773/	0,76	300	150	4	3
35	2		300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,05	300	150	5	4
36	1		300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,27	300	-	3	-
37	2	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /domieszkowana 1,13% Li <sub>2</sub> O/	300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,05	300	150	5	4
38	1	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Nasicon	300 /573/	530 /803/	500 /773/	1,05	300	-	5	-

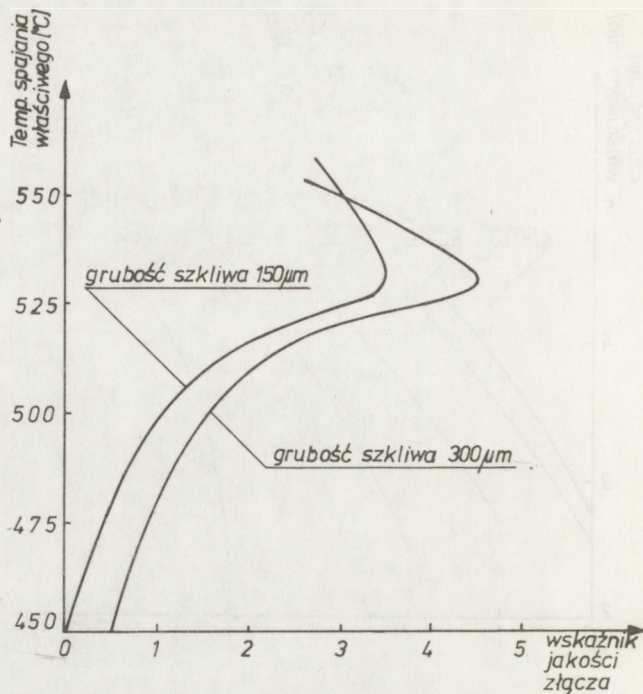




Rys. 4.6. Wpływ czasu spajania właściwego na jakość złącza



Rys. 4.7. Wpływ szybkości studzenia na jakość złącza



Rys. 4.8. Wpływ temperatury spajania właściwego na jakość złącza

Po zglazurowaniu detale spajano. Tak samo postępowano w przypadku szkliva /o różnych współczynnikach  $\alpha$ / miało na celu złagodzenie naprężeń termicznych na przejściu ceramika-miedź, szklivo ołowiowo-borowe - ceramika i szklivo krzemowo-glinowo-wapniowe - ceramika przeprowadzono obliczenia korzystając ze wzoru [68]:

$$\sigma_x = \sigma_z = - \frac{\alpha ET \cdot /y/}{1 - \nu} + \frac{1}{2c} \int_{-c}^{+c} \frac{\alpha ET \cdot /y/}{1 - \nu} dy + \frac{3Y}{2c^3} \int_{-c}^{+c} \frac{\alpha ET \cdot /y/ \cdot Y}{1 - \nu} dy.$$

Pierwszy wyraz wzoru wyznacza naprężenia ściskające /przeciwdziałające rozszerzaniu cieplnemu/.

Drugi wyraz wzoru określa naprężenia rozciągające spowodowane niejednakowym rozkładem sił, który jest wywołany niejednakowym rozkładem temperatury

$$\int_{-c}^{+c} \frac{\alpha ET \cdot /y/}{1 - \nu} \cdot bdy / : F = 2cb$$

<http://rcin.org.pl>

Trzeci wyraz wyznacza wartość naprężeń wywołanych przez moment gnący  $M_z$

$$M_z = \int_{-c}^{+c} \frac{\alpha E T / y}{1 - \nu} \cdot b \cdot y dy$$

$$\sigma_x \text{ gn.} = \frac{M_z \cdot Y}{I_z} = \frac{3M_z Y}{2c^3 b} = \frac{3Y}{2c^3 b} \int_{-c}^{+c} \frac{\alpha E T / y}{1 - \nu} b y dy = \frac{3Y}{2c^3} \int_{-c}^{+c} \frac{\alpha E T / y}{1 - \nu} Y dy$$

gdzie:

$Y = c$  - połowa grubości płyty,

$T/y$  - wartość różnicy temperatury na grubości płyty.

Ze względu na bardzo małe wartości drugiego i trzeciego wyrazu we wzorze w obliczeniach korzystano ze wzoru uproszczonego do postaci:

$$\sigma_x = - \frac{\Delta \alpha E \Delta T}{1 - \nu}$$

gdzie:

$\Delta \alpha$  - różnica współczynników rozszerzalności liniowej dwu rozpatrywanych materiałów [ $10^{-6} \cdot K^{-1}$ ],

$E$  - moduł Younga [MPa],

$\nu$  - współczynnik Poissona,

$\Delta T$  - różnica temperatury [K].

Tablica 4.4. Dane do obliczeń

Materiał	Wartość współczynnika rozszerzalności liniowej $\alpha [10^{-6} K^{-1}]$	Moduł Younga $E$ [MPa]	Współczynnik Poissona $\nu$
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,6	0,33	0,22
$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,5	0,19	0,27
Cu	19,9	0,13	-
Szkliwo ołowiowo-borowe	9,5	0,065	0,2
Szkliwo krzemowo-glinowo-wapniowe	6,5	0,07	0,2

Wartości  $\Delta T_i$  wynosiły kolejno:  $\Delta T_1 = 703 \text{ K}$ ,  $\Delta T_2 = 733 \text{ K}$ ,

$\Delta T_3 = 763 \text{ K}$ ,  $\Delta T_4 = 783 \text{ K}$ ,

$\Delta T_5 = 803 \text{ K}$ .

<http://pcin.org.pl>

Obliczenia wartości  $\sigma_x$  przy bezpośrednim spajaniu ceramiki  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  z miedzią bez żadnym warstw pośrednich:

$$\sigma_{x_i} = - \frac{/7,6 - 19,9/ \cdot 10^{-6} \cdot 0,33 \Delta T_i}{1 - 0,22}$$

$$\sigma_{x_1} = 3,65 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_2} = 3,81 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_3} = 3,96 \cdot 10^{-3} \text{ MPa},$$

$$\sigma_{x_4} = 4,07 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_5} = 4,17 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}.$$

Obliczenia wartości  $\sigma_x$  w strefie ceramika  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  - szkliwo ołowiowo-borowe:

$$\sigma_{x_i} = - \frac{/7,6 - 9,5/ \cdot 10^{-6} \cdot 0,33 \Delta T_i}{1 - 0,22}$$

$$\sigma_{x_1} = 0,56 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_2} = 0,58 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_3} = 0,61 \cdot 10^{-3} \text{ MPa},$$

$$\sigma_{x_4} = 0,62 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_5} = 0,64 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}.$$

Obliczenia wartości  $\sigma_x$  w strefie ceramika  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  - szkliwo krzemowo-glinowo-wapniowe:

$$\sigma_{x_i} = - \frac{/7,6 - 6,5/ \cdot 10^{-6} \cdot 0,33 \Delta T_i}{1 - 0,22}$$

$$\sigma_{x_1} = - 0,32 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_2} = - 0,34 \cdot 10^{-3} \text{ MPa},$$

$$\sigma_{x_3} = - 0,35 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_4} = - 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ MPa},$$

$$\sigma_{x_5} = - 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}.$$

Obliczenia wartości  $\sigma_x$  przy bezpośrednim spajaniu ceramiki  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  - miedź bez dodatkowych warstw pośrednich:

$$\sigma_{x_i} = - \frac{/7,5 - 19,9/ \cdot 10^{-6} \cdot 0,19 \Delta T_i}{1 - 0,27}$$

$$\sigma_{x_1} = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_2} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_3} = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ MPa},$$

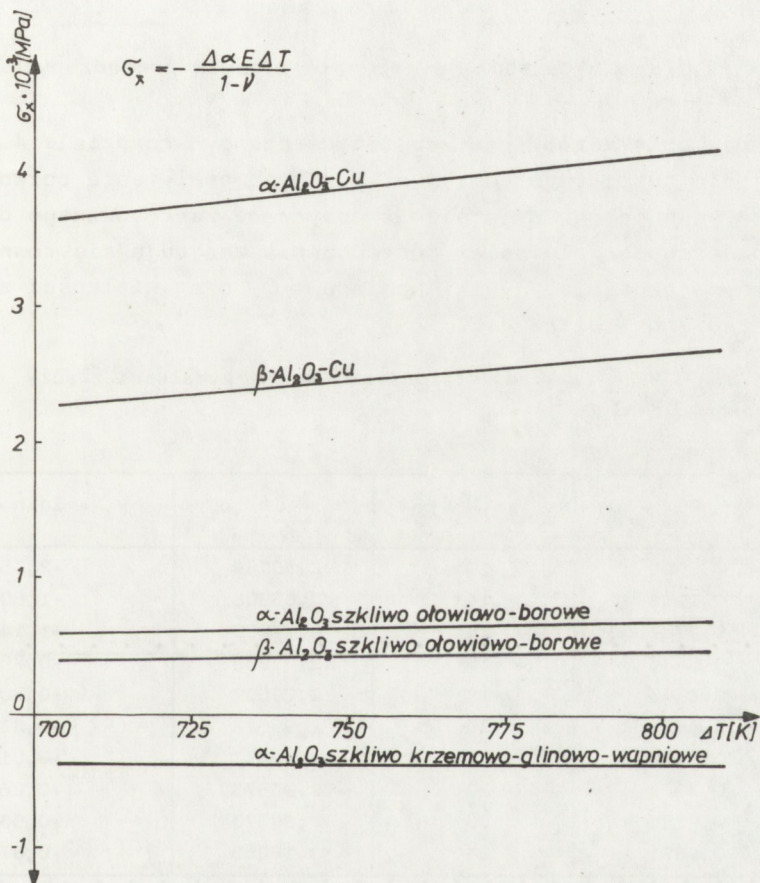
$$\sigma_{x_4} = 2,52 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_5} = 2,59 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}.$$

Obliczenia wartości  $\sigma_x$  w strefie ceramika  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - szklivo ołowiowo-borowe:

$$\sigma_{x_i} = - \frac{7,5 - 9,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,19 \Delta T_i}{1 - 0,27}$$

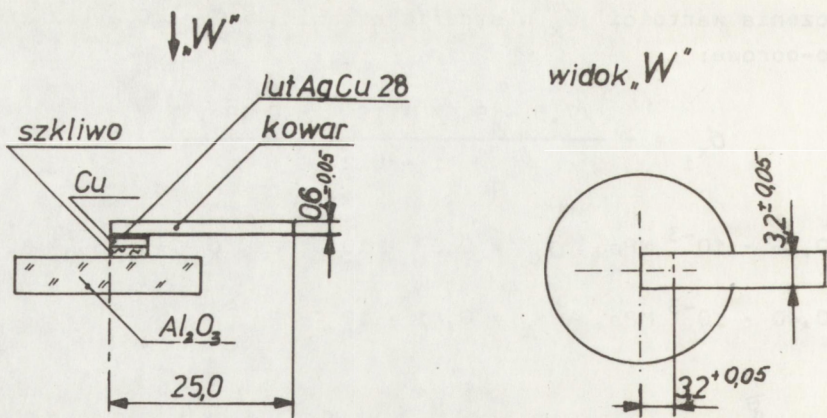
$$\sigma_{x_1} = 0,36 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_2} = 0,38 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_3} = 0,39 \cdot 10^{-3} \text{ MPa},$$

$$\sigma_{x_4} = 0,40 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}, \quad \sigma_{x_5} = 0,41 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}.$$



Rys. 4.9. Wartość naprężeń  $\sigma_x$  w funkcji temperatury

W celu dokonania obiektywnej oceny własności wytrzymałościowych złącz uzyskanych tą metodą spajania przeprowadzono próby wytrzymałościowe metodą peel-test. Do badań wytrzymałościowych dodatkowo do kształtki miedzianej przed procesem spajania lutowano spoiwem AgCu28 pasek kowarowy. Wygląd próbek przedstawia rysunek 4.10.



Rys. 4.10. Próbkki do badań wytrzymałościowych prowadzonych metodą peel-test

Dokładny opis metody pomiaru zamieszczono w rozdziale 4.2 dotyczącym spajania bezpośredniego. Wyniki z prób peel-testu pozwoliły na ich obiektywną ocenę. Wyjaśnienia dotyczące zastosowanego do obliczeń wzoru, oznaczeń i kolejności postępowania znajdują się również we wspomnianym rozdziale. Wyniki pomiarów  $\sigma_i$  oraz wielkości z nich obliczone zawiera tablica 4.5.

Tablica 4.5. Funkcje rozkładu statystycznego wytrzymałości złączy Cu - szkliwo -  $\beta$  -  $Al_2O_3$

i	$P_i$	$\sigma_i$ [N·m]	$x_i = \ln \sigma_i$	$y_i = \ln \ln \frac{1}{1 - P_i}$
1	0,0909	10	2,30259	-2,35062
2	0,1818	14	2,63906	-1,60609
3	0,2727	16	2,77259	-1,14428
4	0,3636	16	2,77259	-0,79411
5	0,4545	18	2,89037	-0,50065
6	0,5455	20	2,99573	-0,23768
7	0,6364	20	2,99573	+0,01153
8	0,7273	20	2,99573	+0,26181
9	0,8182	20	2,99573	+0,53342
10	0,9091	24	3,17805	+0,87459

Na podstawie tablicy 4.5 otrzymano następujące wyniki:

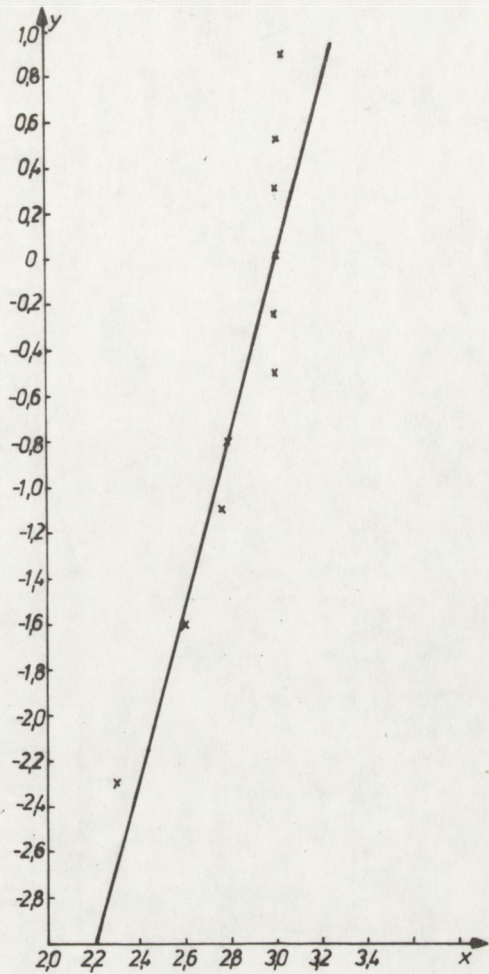
$$a = -11,6168, m = 3,8971, \sigma_w = 19,7053 \text{ [N·m]}, r = 0,96259.$$

Współczynnik  $r$  bliski jedności świadczy o bardzo dobrej korelacji.

Na podstawie wartości  $a$  oraz  $m$  wykreślono prostą /rys. 4.12/ i naniesiono punkty odpowiadające wynikom eksperymentalnym, następnie obliczono wartość średnią  $\bar{\sigma}$  oraz odchylenie standardowe  $\Delta\sigma$ :

$$\bar{\sigma} = 17,83 \text{ [N·m]}, \Delta\sigma = 5,127 \text{ [N·m]}.$$

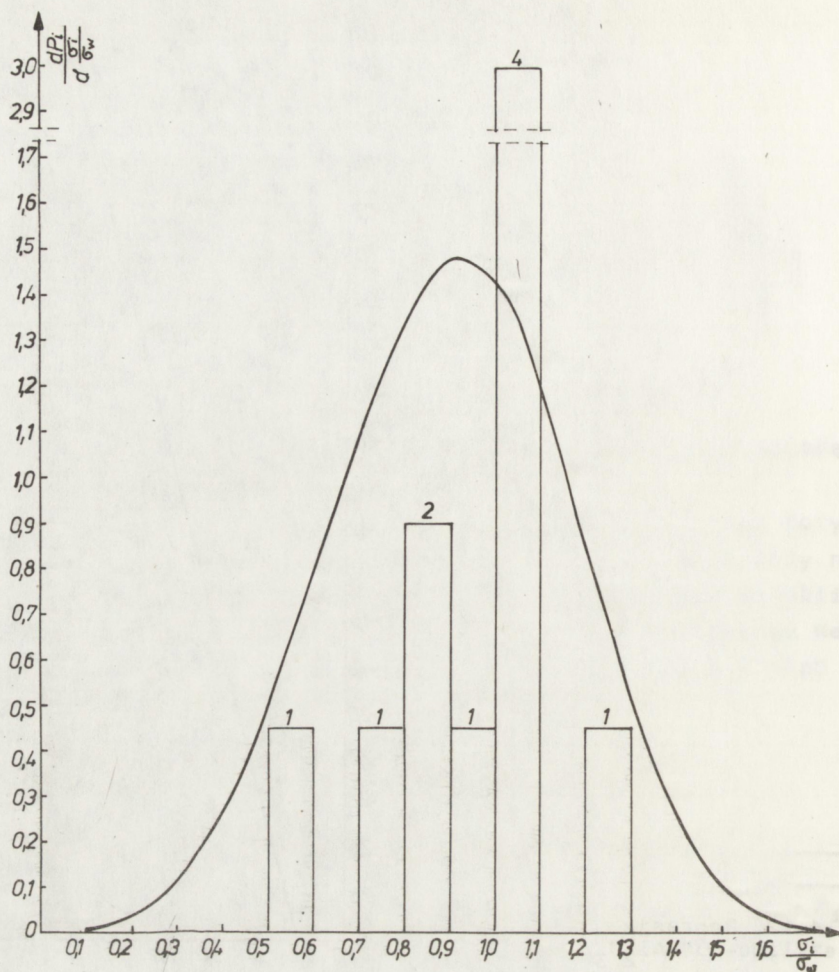
Rys. 4.12. Regresja  
/Cu-szkliwo- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ /



Wartość pochodnej  $dP_i/d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}$  zebrano w tabelicy 4.6 oraz przedstawiono na wykresie /rys. 4.11/, na którym wrysowano również względny histogram /liczby wewnątrz wykresu oznaczają liczbę próbek/.

Tabela 4.6. Wartości pochodnych

$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$
0,1	0,0049	0,6	0,7739	1,1	1,2051	1,6	0,0295
0,2	0,0367	0,7	1,0809	1,2	0,8636	1,7	0,0066
0,3	0,1180	0,8	1,3427	1,3	0,5170	1,8	0,0010
0,4	0,2664	0,9	1,4795	1,4	0,2526	1,9	0,0001
0,5	0,4891	1,0	1,4337	1,5	0,0982		



Rys. 4.11. Rozkład statystyczny /Cu-szkliwo- $\beta$ "- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /

Podsumowanie wyników eksperymentów spajania ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z Cu przy użyciu spoiw amorficznych /szkliw/

1. Zastosowanie techniki spajania przy użyciu spoiw amorficznych /szkliw/ do łączenia ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią, wskutek różnych współczynników rozszerzalności liniowej szkliw oraz możliwości stosowania dodatkowych warstw pośrednich /przejściowych/, stwarza możliwość kompensacji dużej różnicy współczynników rozszerzalności liniowej  $\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  i  $\alpha_{\text{Cu}}$ , a przez to umożliwia spajanie materiałów trudnospalnych a nawet pozornie niespalnych.
2. Jak widać z tabelicy 4.3, a co dodatkowo pokazują rysunki 4.6-4.8, zasadnicze znaczenie przy formowaniu się złącza ceramika-miedź mają temperatura procesu, czas spajania i szybkość studzenia. Warun-



- ki te wyznaczają optymalną technologię procesu. Charakter przebiegu krzywych na wykresach potwierdza wysuniętą tezę o dyfuzyjnym charakterze warstwy pośredniej w złączu ceramika tlenkowa typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź.
3. Analizując otrzymane z powyższego wzoru kolejne wartości  $\sigma_{x1}$ , należy stwierdzić, że mogą być one o około 5-10% większe od rzeczywistych. Wynikać to może z tego, że wartość stałej fizycznej  $E$ , była w obliczeniach przyjmowana dla temperatury pokojowej.
  4. Przy spajaniu bezpośrednim ceramiki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią, a także w strefach pomiędzy tymi ceramikami, a szkliwem ołowiuowo-borowym wartości naprężeń  $\sigma_{x1}$  są dodatnie. Spowodowane jest to większymi współczynnikami rozszerzalności liniowej materiału spajanego niż ceramiki. Dodatkowo wartości naprężeń świadczą o tym, że obie ceramiki w tych przypadkach są rozciągane. Natomiast naprężenia ujemne wywołane przez warstwę szkliwa krzemowo-glinowo-wapniowego powodują ściskanie ceramiki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . /Dla tego połączenia współczynnik rozszerzalności liniowej  $\alpha$  materiału spajanego był mniejszy od współczynnika rozszerzalności liniowej ceramiki/.
  5. Na podstawie wnikliwej analizy procesu i badań własności użytkowych otrzymanych złączy oraz ich mikrostruktury /rozd. 4.4/ można przyjąć, że optymalnymi warunkami spajania są: temperatura spajania właściwego -  $530 \pm 10^\circ\text{C}$  / $803 \pm 10 \text{ K}$ /, czas spajania -  $26 \pm 3 \text{ min}$ , atmosfera - powietrze, grubość warstwy szkliwa  $\sim 300 \mu\text{m}$ , szybkość studzenia złącza  $\leq 40^\circ\text{C}/\text{min}$  / $313 \text{ K}/\text{min}$ /.
  6. Wyniki z obliczeń statystycznych metodą peel-test pokazują, że zastosowanie metody spajania szkliwami zapewnia dużą powtarzalność wytrzymałości mechanicznej złączy.

#### 4.2. Spajanie bezpośrednie ceramiki tlenkowej typu $\text{Al}_2\text{O}_3$ z miedzią

Obliczenia wartości pracy adhezji miedzi na podłożu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

W tezie, którą przyjęto w pracy, stwierdzono, że złącza ceramika tlenkowa typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź niezależnie od stosowanej techniki spajania mają zawsze charakter dyfuzyjny. Wiadomo, że aby mogła nastąpić dyfuzja muszą przedtem wystąpić siły adhezji. Miarą adhezji określa się jej pracę, tzn. energię uwolnioną przy usunięciu warstwy jednej fazy z powierzchni drugiej fazy. Jeżeli przyjmujemy, że na początku procesu faza stała S jest pokrywana fazą ciekłą C /a faza C może parować/, to istnieją dwie powierzchnie graniczne o dwu energiach  $W_{sc}$  i  $W_{cp}$  /sumujących się w przypadku równowagi układu/. Jeśli założyć, że na koniec

procesu wystąpi oddzielna faza S /o energii  $W_{sp}$ / i warstwy fazy C /o energii  $W_{cp}$ /, to równanie wyrażające zmianę energii będzie miało postać:

$$W_a = W_{sp} + W_{cp} - W_{sc}$$

gdzie:  $W_a$  - praca adhezji.

Po zastosowaniu wzoru Dupre, równanie to można przedstawić w formie uproszczonej:

$$W_a = W_{cp} / 1 + \cos \theta /$$

gdzie:  $\theta$  - graniczny kąt zwilżania.

Powyższe rozważania nawiązują do mechanizmu formowania się strefy przejściowej w złączu  $Al_2O_3$ - miedź i o jej charakterze. Dlatego też postanowiono wykonać obliczenia pracy adhezji miedzi na podłożu  $\alpha-Al_2O_3$  i  $\beta-Al_2O_3$ .

Do obliczeń wykonano próbki /pokazane na rysunku 4.13/ w temperaturze  $1120^{\circ}C$  / $1393$  K/, w atmosferze suchego wodoru [ $-30^{\circ}C$  / $243$  K/].

Tablica 4.7. Wyniki pomiarów granicznego kąta zwilżania  $\theta$  pomiędzy Cu i  $Al_2O_3$

Lp.	Materiał podłoża	Wartość kąta $\theta$ [stopnie]	Wartość średnia przyjęta do obliczeń $\theta_{sr}$ [stopnie]
1	$\alpha-Al_2O_3$	128	128
2	$\alpha-Al_2O_3$	128	
3	$\alpha-Al_2O_3$	128	
4	$\alpha-Al_2O_3$	128	
5	$\alpha-Al_2O_3$	128	
6	$\alpha-Al_2O_3$	128	
7	$\beta-Al_2O_3$	135	135
8	$\beta-Al_2O_3$	135	
9	$\beta-Al_2O_3$	135	

Po ostudzeniu kropla miedzi była trwale połączona z podłożem ceramicznym, co umożliwiło dokonanie pomiarów granicznego kąta zwilżania.

Na mikroskopie dokonano pomiaru wielkości graficznego kąta zwilżania  $\theta$  i - po wstawieniu jego średniej wartości do wzoru - wykonano obliczenia pracy adhezji  $W_a$ . Tablica 4.7 przedstawia wyniki pomiarów kąta  $\theta$ .

Energię powierzchniową  $W_{cp}$  na granicy ciecz-gaz przyjęto [73] równą  $1345,2 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2} / 1,34 \text{ N/m}$ .

Stąd praca adhezji miedzi na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  wynosi:

$$W_a = 1345,2 / 1 + \cos 128^\circ / = 517 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2} / 0,51 \text{ N/m},$$

a na  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$

$$W_a = 1345,2 / 1 + \cos 135^\circ / = 394 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2} / 0,39 \text{ N/m}.$$

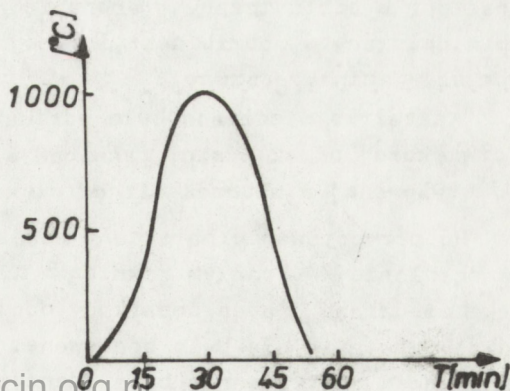
Jak widać z tych obliczeń praca adhezji miedzi na  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  jest większa od pracy miedzi na  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  co powinno mieć znaczenie w procesie spajania tych materiałów.

Całkowicie nowo opracowaną techniką łączenia ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią jest spajanie bezpośrednie. Jest to technika wymagająca w jeszcze większym stopniu - w porównaniu z pozostałymi - ścisłego przestrzegania warunków technologicznych procesu. Głównym problemem był dobór odpowiedniej atmosfery, w której przebiegało spajanie.

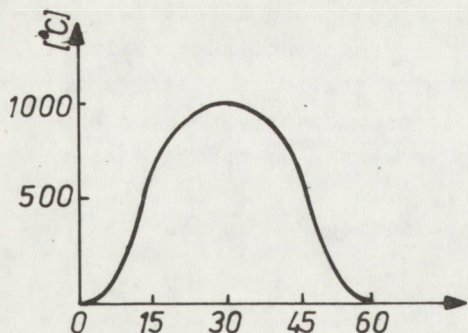
Proces prowadzono w dwóch różnych typach pieców. Były to:

- piec taśmowy trzystrefowy do lutowania z regulowaną wielkością punktu rosy od  $-35^\circ\text{C}$  do  $+35^\circ\text{C}$  /  $238 \text{ K}$  do  $308 \text{ K}$  /,
- piec rurowy, w którym proces prowadzono w trzech różnych typach atmosfer: w wilgotnym wodorze, w mieszaninie suchego wodoru i azotu, przy zachowaniu stosunku  $\text{H}_2:\text{N}_2 = 10:1$  oraz w czystym azocie.

Dokładniej piece te charakteryzują rysunki 4.14 i 4.15 przedstawiające rozkłady temperatur w funkcji czasu grzania.

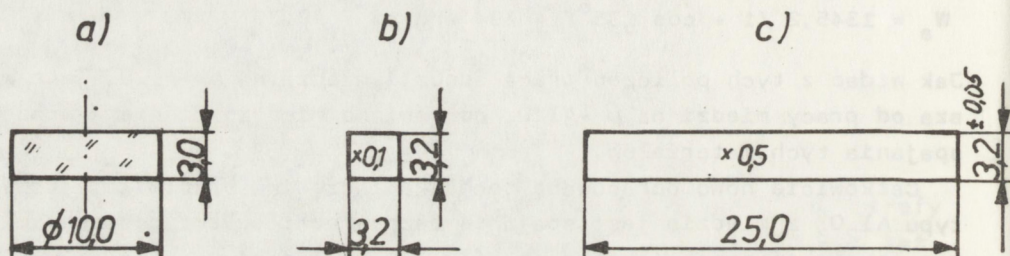


Rys. 4.14. Rozkład temperatury /900-1000-900/ w funkcji czasu grzania, w piecu taśmowym



Rys. 4.15. Rozkład temperatury /1000°C/ w funkcji czasu grzania, w piecu rurowym

Spajane materiały,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i miedź, były odpowiednio przygotowane. Ich kształt i wymiary pokazuje rysunek 4.16.



Rys. 4.16. Kształt i wymiary spajanych materiałów  
a/ ceramika  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b/ kształtka miedziana,  
c/ pasek kowarowy

Przygotowanie ceramiki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Ceramika była odtłuszczana w acetonie w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, a następnie trawiona w mieszaninie  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  /1:1/ przez 10 min, płukana w wodzie destylowanej również w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, suszona i wyżarzana w atmosferze powietrza w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  /1173 K/ przez 4 h.

Ceramiczny przewodnik jonowy  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  był najpierw polerowany /w celu zapewnienia większej powierzchni styku z kształtką miedzianą/, następnie odtłuszczany w acetonie w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, płukany w wodzie destylowanej również w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min i suszony.

Kształtka miedziana była odtłuszczana w acetonie w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, trawiona w  $\text{HCl}$  przez 10 min, płukana w wodzie destylowanej w płuczce ultradźwiękowej przez 10 min i suszona.

Po przygotowaniu materiały spajano. Pastylki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  umieszczałam w szablonie /wykonanym również z  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ / i na nie nakładałam kształtkę miedzianą. Żaden dodatkowy docisk ani zabezpieczenie przy tym rodzaju spajania nie było stosowane. Przy spajaniu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią kolejność postępowania była identyczna z tym, że szablon, w którym

umieszczono ceramikę i kształtkę miedzianą, był wykonany z grafitu i zamykany. Postępowano tak w celu zabezpieczenia próbek i wnętrza pieca przed parowaniem sodu.

Dla obu typów ceramiek  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  spajanie w piecu taśmowym prowadzono w zakresie temperatur od  $980^\circ\text{C}$  do  $1175^\circ\text{C}$  / $1253\text{ K}$  do  $1448\text{ K}$ /, zmieniając prędkość przesuwu taśmy od  $0,04\text{ mm/s}$  do  $0,6\text{ mm/s}$  i regulując atmosferę. Kształtka metalowa była domieszkowana 3% wagowymi manganu. Dobierając ten dodatek do miedzi, poza innymi czynnikami miano na uwadze, czy jego obecność nie jest niepożądana ze względu na późniejsze zastosowanie całego złącza. Konieczna tu była ocena dyfuzji i segregacji. Dodatek manganu był konieczny w celu stworzenia możliwości powstawania tlenku, który reaguje z ceramiką tlenkową. Mangan był wprowadzony do układu przez tworzenie stopu, w postaci warstwy /nanoszonej galwanicznie/ lub w postaci warstwy napyłanej próżniowo.

Do badań wytrzymałościowych dodatkowo do kształtki miedzianej przed procesem spajania lutowano spoiwem AgCu28 pasek kowarowy /rys. 4.17/.

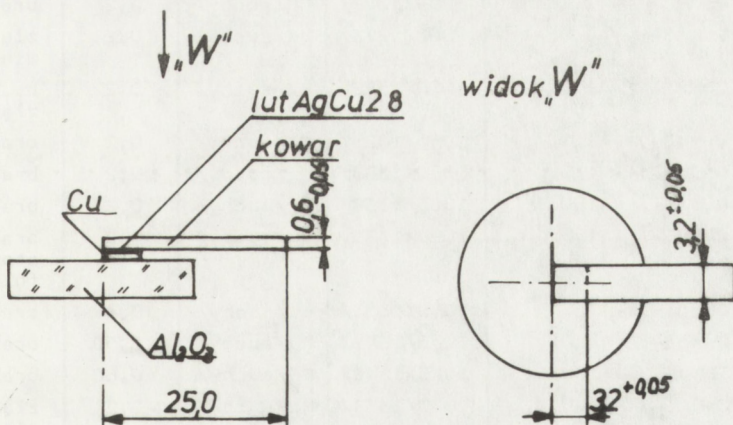
Wyniki przeprowadzonych w opisany sposób eksperymentów przedstawia tablica 4.8.

W próbkach nr 32 i 34 mangan był napyłany próżniowo, a w próbkach 33 i 35 był nanoszony galwanicznie.

Dobre złącza, otrzymane w opisany sposób, były poddawane badaniom wytrzymałościowym.

Próby wytrzymałościowa były prowadzone metodą peel-test - zgodnie z normą ASTM Designation F44-64T [66].

Zgodnie z powyższą normą niszczący moment zginający określa się na podstawie uszkodzenia mechanicznego. Pomiar ten polega na odrywaniu paska kowarowego przylutowanego do warstwy metalicznej znajdującej się na podłożu ceramicznym. Wygląd próbki przedstawia rys. 4.17.



Rys. 4.17. Próбка do badań peel-test

Tablica 4.8. Wyniki uzyskane przy bezpośrednim spajaniu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią

Numer próbki	Liczba prób	Materiały spajane	Warunki spajania			Ocena uzyskanego złącza
			temperatura [°C /K/]	atmosfera	prędkość przesuwu taśmy [mm·s <sup>-1</sup> ]	
1	2	3	4	5	6	7
1	5	Cu- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	980/1253/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	brak złącza
2	5	Cu- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000/1273/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	brak złącza
3	5	Cu- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1100/1373/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	skupiona roztopiona kształtka miedziana
4	4	Cu- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	980/1253/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,42	brak złącza
5	4	Cu- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000/1273/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,42	brak złącza
6	4	Cu- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1100/1373/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,42	skupiona roztopiona folia
7	3	Cu- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	980/1253/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	brak złącza
8	3	Cu- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000/1273/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	brak złącza
9	3	Cu- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1100/1373/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	skupiona roztopiona folia
10	4	Cu- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	980/1253/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,42	brak złącza
11	4	Cu- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000/1273/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,42	brak złącza
12	3	Cu- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1100/1373/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,42	skupiona roztopiona folia
13	3	CuMn3- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	980/1253/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	brak złącza
14	3	CuMn3- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000/1273/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	złącze miejscowe
15	4	CuMn3- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1050/1323/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,04	złącze miej- scowe i miejscowo roztopiona folia
16	3	CuMn3- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	980/1253/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	brak złącza
17	3	CuMn3- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000/1273/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	złącze miejscowe
18	24	CuMn3- $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1050/1323/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	b. dobre złącze
19	3	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1050/1323/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	brak złącza
20	2	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1060/1333/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	brak złącza
21	4	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1065/1338/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	brak złącza
22	3	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1090/1363/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	brak złącza stopiona folia
23	3	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1080/1353/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,42	brak złącza
24	2	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1075/1348/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,50	brak złącza
25	3	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1075/1348/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,60	brak złącza
26	3	CuMn3- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	1070/1343/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	złącze miejscowe

cd. tablicy 4.8

1	2	3	4	5	6	7
27	10	CuMn3- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1075/1348/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	b. dobre złącze
28	3	CuMn3- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1075/1348/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,3	dobre złącze
29	3	CuMn3- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1080/1353/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	dobre złącze folia częściowo sto- piona
32	3	Cu/Mn10 $\mu$ m- $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050/1323/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	brak złącza
33	3	Cu/Mn30 $\mu$ m- $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050/1323/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	b. dobre złącze
34	3	Cu/Mn10 $\mu$ m- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050/1323/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	brak złącza
35	3	Cu/Mn30 $\mu$ m- $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1050/1323/	H <sub>2</sub> /suchy/	0,2	b. dobre złącze

W normie ASTM podano jedynie generalne zasady prowadzenia próby. W związku z tym dla wykonania badań, zgodnych z wymienioną normą, skonstruowano oprzyrządowanie umożliwiające odrywanie pasków kowarowych od warstwy miedzi. Pomiary wykonano na maszynie wytrzymałościowej WPM10. Jako kryterium zniszczenia złącza przyjęto moment zginający, przy którym rozpoczynało się odrywanie paska, nazywany niszczącym momentem zginającym. Wyniki z prób peel-test pozwoliły, dzięki oszacowaniu statystycznemu, na ich obiektywną ocenę.

Rozkład statystyczny wyników badań wytrzymałości złączy  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z miedzią, uzyskanych metodą spajania bezpośredniego

Według literatury [71], [72] prawdopodobieństwo zniszczenia kształtki materiału wskutek naprężeń  $\sigma_i$ , można obliczyć z rozkładu Weibulla:

$$P_i = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_w} \right)^m \right]$$

gdzie:  $\sigma_w$ ; m - stałe parametry rozkładu.

Po przekształceniu otrzymujemy:

$$\ln \ln \frac{1}{1 - P_i} = m \ln \sigma_i - m \ln \sigma_w.$$

Jest to równanie prostej:

$$y = mx + a$$

gdzie:  $y = \ln \ln \frac{1}{1 - P_i}$ ,  $x = \ln \sigma_i$ ,  $a = -m \ln \sigma_w = \text{const.}$

<http://rcin.org.pl>

Wzajemne zależności zmiennych losowych można wyrazić przez funkcję regresji. Regresja liniowa ma postać:

$$E[Y/x] = a + mx$$

Metoda najmniejszych kwadratów umożliwia obliczenie współczynników prostej regresji  $a$  i  $m$ . Współczynnik korelacji wyraża się wzorem:

$$r = \frac{n \sum_i x_i Y_i - \sum_i x_i / \sum_i Y_i /}{\left[ n \sum_i x_i^2 - \left( \sum_i x_i \right)^2 \right]^{1/2} \left[ n \sum_i Y_i^2 - \left( \sum_i Y_i \right)^2 \right]^{1/2}}$$

$$0 \leq r \leq 1$$

Wartość średnia w rozkładzie Weibulla wynosi:

$$\bar{\sigma} = \sigma_w \int_0^{\infty} t^{1/m} e^{-t} dt$$

a odchylenie standardowe:

$$\Delta \sigma = \sigma_w \left[ \int_0^{\infty} t^{2/m} e^{-t} dt - \left( \int_0^{\infty} t^{1/m} e^{-t} dt \right)^2 \right]^{1/2}$$

Częstotliwość występowania próbek o określonej  $\sigma_i$  w danej serii pomiarowej określa pochodna z równania na rozkład Weibulla:

$$\frac{dP_i}{d\sigma_i} = \frac{m}{\sigma_w} \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_w} \right)^{m-1} \left[ \exp - \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_w} \right)^m \right]$$

Lepsze pojęcie o rozrzutach zmierzonych wartości daje pochodna:

$$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}} = m \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_w} \right)^{m-1} \exp \left[ - \left( \frac{\sigma_i}{\sigma_w} \right)^m \right]$$

Obliczenia dla złącza  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuMn3

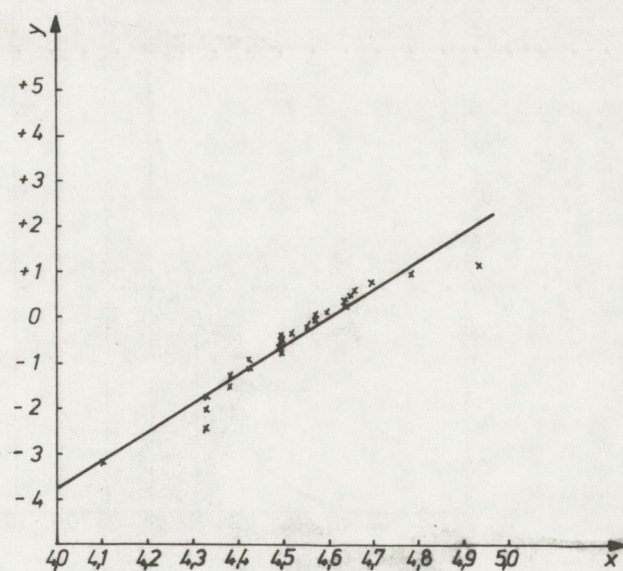
Wyniki z pomiarów peel-test ułożono w rosnącej kolejności przypisując próbkom liczby porządkowe  $i = 1, \dots, n$  /tabl. 4.9/.

Na podstawie powyższych wzorów i tablicy 4.9 wyznaczono wartości:  $a = -23,12541$ ,  $m = 6,09933$ ,  $\sigma_w = 100,68376$  [N.m],  $r = 0,9645$ .



Tablica 4.9. Funkcje rozkładu statystycznego wytrzymałości złącz  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuMn<sub>3</sub>

$i$	$P_i$	$\sigma_i$ [N·m]	$x_i = \ln \sigma_i$	$y_i = \ln \ln \frac{1}{1 - P_i}$
1	0,04	60,2	4,09767	-3,19853
2	0,08	76,0	4,33073	-2,48433
3	0,12	76,0	4,33073	-2,05703
4	0,16	76,0	4,33073	-1,74667
5	0,20	80,0	4,38203	-1,49994
6	0,24	80,4	4,38701	-1,29303
7	0,28	84,0	4,43082	-1,11321
8	0,32	84,0	4,43082	-0,95279
9	0,36	90,0	4,49981	-0,80679
10	0,40	90,0	4,49981	-0,67173
11	0,44	90,4	4,50424	-0,54504
12	0,48	90,4	4,50424	-0,42476
13	0,52	92,2	4,52396	-0,30929
14	0,56	96,0	4,56435	-0,19726
15	0,60	96,4	4,56851	-0,08742
16	0,64	96,8	4,57265	+0,02142
17	0,68	99,6	4,60116	+0,13053
18	0,72	104,0	4,64439	+0,24135
19	0,76	104,0	4,64439	+0,35566
20	0,80	104,8	4,65205	+0,47589
21	0,84	106,0	4,66344	+0,060573
22	0,88	110,4	4,70411	+0,75154
23	0,92	120,8	4,79414	+0,92653
24	0,96	140,0	4,94164	+1,16903



Rys. 4.18. Regresja  
/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu/

<http://rcin.org.pl>

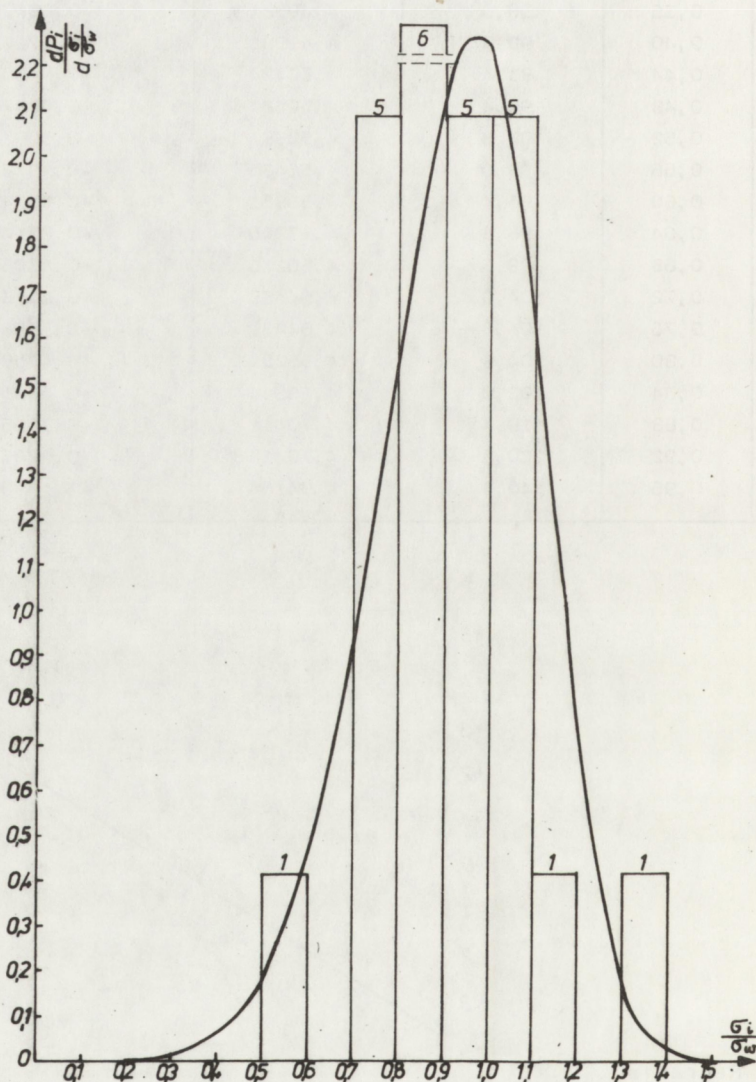
Współczynnik korelacji  $r$  bliski jedności świadczy o bardzo dobrej korelacji zastosowanego rozkładu statycznego.

Wartości  $a$  oraz  $m$  umożliwiły wykreślenie prostej /rys. 4.18/, wzdłuż której zaznaczono punktami wyniki eksperymentalne.

Obliczona wartość średnia i odchylenie standardowe wynoszą:

$$\bar{\sigma} = 93,49 \text{ [N}\cdot\text{m]}, \Delta\sigma = 17,85 \text{ [N}\cdot\text{m]}$$

Wartości pochodnej  $dP_i/d\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$  zebrano w tabelicy 4.10, a także przedstawiono na rys. 4.19. Na rysunku tym wrysowano również względny histogram - liczby wewnątrz wykresu oznaczają liczbę próbek.



Rys. 4.19. Rozkład statystyczny  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu/

<http://rcin.org.pl>

Tablica 4.10. Wartości pochodnych

$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$
0,1	0,0004	0,5	0,175	0,9	2,106	1,3	0,164
0,2	0,005	0,6	0,431	1,0	2,243	1,4	0,014
0,3	0,013	0,7	0,883	1,1	1,658	1,5	0,003
0,4	0,057	0,8	1,513	1,2	0,739		

Obliczenia dla złączy  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuMn}_3$

Postępowano analogicznie jak poprzednio. Wyniki pomiarów  $\sigma_i$  oraz obliczone z nich wartości zamieszczono w tablicy 4.11.

Tablica 4.11. Funkcje rozkładu statystycznego wytrzymałości złączy  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuMn}_3$

i	P <sub>i</sub>	$\sigma_i$ [N·m]	$x_i = \ln \sigma_i$	$Y_i = \ln \ln \frac{1}{1 - P_i}$
1	0,0909	16	2,77259	-2,35062
2	0,1818	18	2,89037	-1,60609
3	0,2727	20	2,99573	-1,14428
4	0,3636	20	2,99573	-0,79411
5	0,4545	20	2,99573	-0,50065
6	0,5455	20	2,99573	-0,23768
7	0,6364	22	3,09104	+0,01153
8	0,7273	22	3,09104	+0,26181
9	0,8182	24	3,17805	+0,53342
10	0,9091	30	3,40120	+0,87459

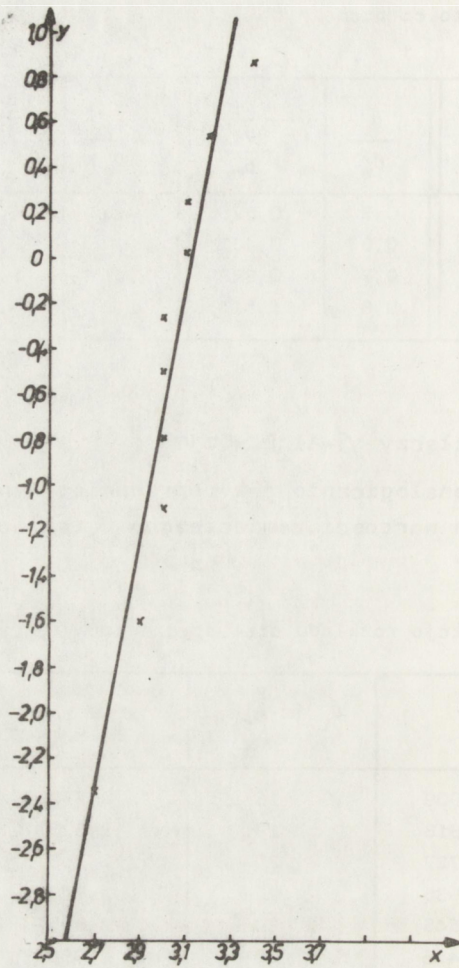
Pozostałe obliczone na podstawie powyższej tablicy wartości są następujące:

$a = -17,0283$ ,  $m = 5,4372$ ,  $\sigma_w = 22,9151$  [N·m],  $r = 0,9169$ .

Ostatnia wartość świadczy o dobrej korelacji, choć trochę gorszej niż w przypadku połączeń  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuMn}_3$ .

Prostą regresji liniowej przedstawia rys. 4.20, naniesiono na nim również punktami wyniki eksperymentalne.

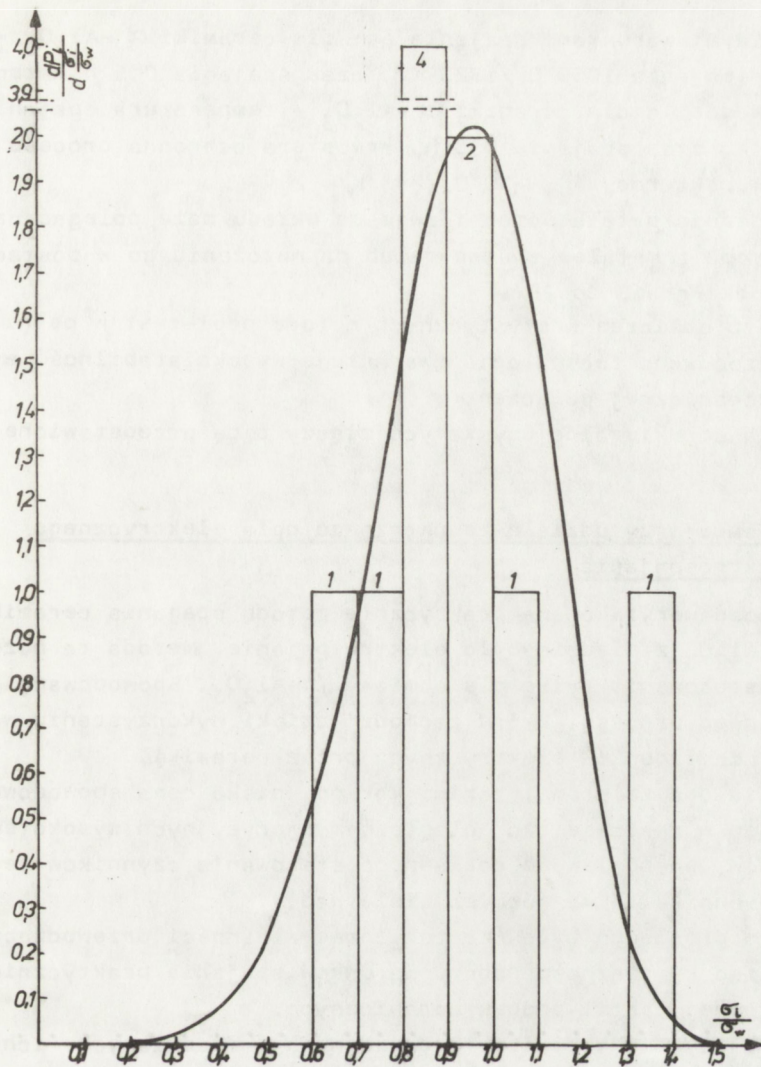
Analogicznie jak poprzednio wyznaczono wartość średnią  $\bar{\sigma} = 21,14$  [N·m] i odchylenie standardowe  $\Delta\sigma = 4,485$  [N·m], a następnie pochodną  $dP_i/d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}$  / tabl. 4.12 i rys. 4.21/.



Rys. 4.20. Regresja /  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu/

Tablica 4.12. Wartości pochodnych

$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$	$\frac{\sigma_i}{\sigma_w}$	$\frac{dP_i}{d \frac{\sigma_i}{\sigma_w}}$
0,1	0,0002	0,5	0,2452	0,9	1,9384	1,3	0,2706
0,2	0,0043	0,6	0,5296	1,0	2,0002	1,4	0,0476
0,3	0,0259	0,7	0,9673	1,1	1,5483	1,5	0,0037
0,4	0,0926	0,8	1,5006	1,2	0,8249	1,6	0,0001



Rys. 4.21. Rozkład statystyczny  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$

Na rysunku 4.21 wrysowano również względny histogram - liczby wewnątrz wykresu oznaczają liczbę próbek.

Podsumowanie wyników eksperymentów spajania bezpośredniego ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią

1. Jak widać z tablicy 4.8 podstawowe znaczenie przy formowaniu się złącza  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź przy zastosowaniu techniki spajania bezpośredniego mają: temperatura procesu, atmosfera ochronna i czas spajania.
2. Na podstawie dokładnej analizy procesu spajania bezpośredniego oraz badań wytrzymałościowych uzyskanych złączy można przyjąć, że

optymalnymi warunkami spajania są: dla ceramiki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - temperatura spajania  $1050^\circ\text{C}$  / $1323$  K/, czas spajania 0,5 h, atmosfera suchy wodór; a dla ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - temperatura spajania  $1075^\circ\text{C}$  / $1348$  K/, czas spajania 0,5 h, atmosfera ochronna procesu suchy wodór [punkt rosy  $\geq -30^\circ\text{C}$  / $243$  K/].

3. Wprowadzenie metalu pomocniczego do układu może polegać na użyciu jego stopu z metalem spajanych lub na nałożeniu go w postaci warstwy /próbki nr 13 do 35/.
4. Wyniki z obliczeń statystycznych metodą peel-test w pełni wykazują, że zastosowana technologia gwarantuje wysoką stabilność wytrzymałości mechanicznej połączeń.
5. Badania strukturalne uzyskanych złączy będą przedstawione w rozdziale 4.4.3.

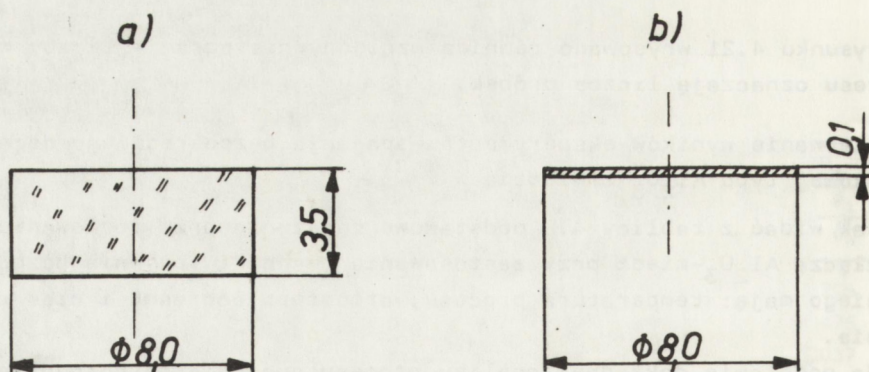
#### 4.3. Spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego /elektrospajanie/

Kolejność weryfikowaną praktycznie metodą spajania ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią było elektrospajanie. Metoda ta może mieć jednak zastosowanie tylko dla odmiany  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Spowodowane jest to istotą samego procesu, który zachodzi dzięki wykorzystaniu własności przewodzenia ładunków elektrycznych przez ceramikę.

Poza wieloma zaletami, takimi jak np. niska cena spowodowana głównie brakiem w zestawie technologicznym precyzyjnych wysokotemperaturowych pieców lub możliwość dokładnego sterowania czynników technologicznych, technika ta ma również wiele wad.

Głównym problemem była niestabilność własności przewodzących ceramiki, a stąd konieczność doboru warunków spajania praktycznie oddzielnie dla każdej partii próbek ceramicznych.

Do prób używano kształtek ceramicznych i miedzianych; ich kształt i wymiary przedstawia rys. 4.22.



Rys. 4.22. Wymiary kształtek użytych do eksperymentu  
a/ kształtka  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  b/ krawiec z Cu

Próbki przed procesem spajania były odpowiednio przygotowane. Ceramika  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  była najpierw polerowana, następnie odtłuszczana w acetonie w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, płukana w wodzie destylowanej również w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min i suszona.

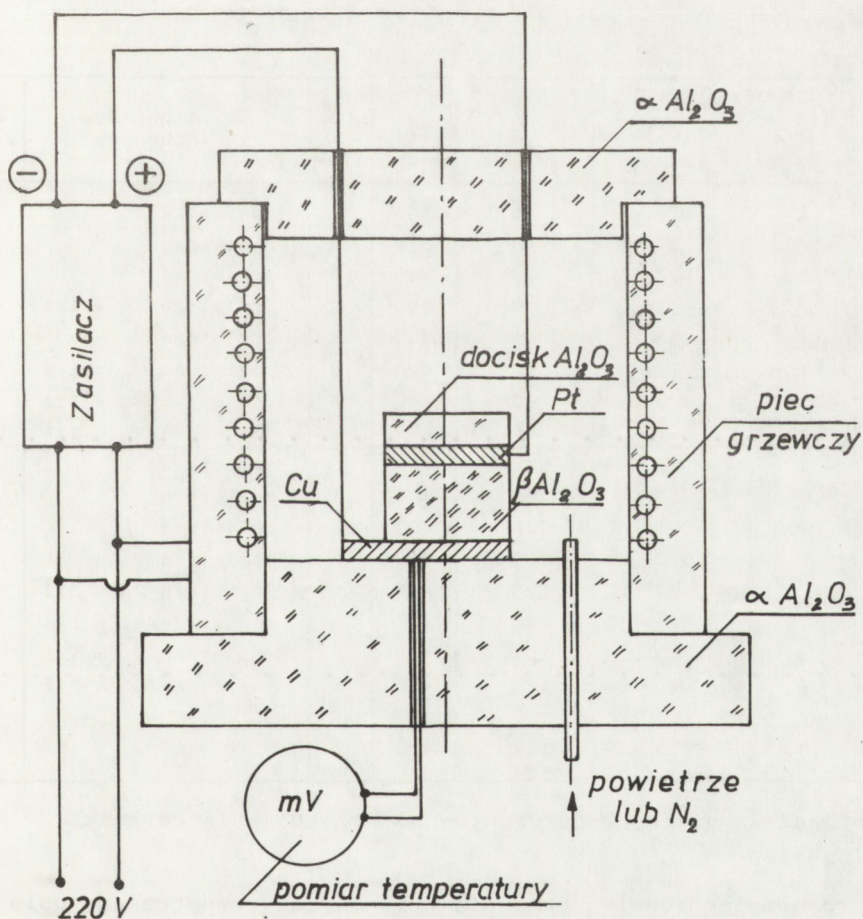
Krążek miedziany był odtłuszczany w acetonie w płuczce ultradźwiękowej przez 5 min, trawiony w HCl przez 10 min, płukany w wodzie destylowanej w płuczce ultradźwiękowej przez 10 min i suszony.

Po takim przygotowaniu kształtki były spajane.

Krążek miedziany, kształtkę ceramiczną i katodę, która była wykonana z cienkiej folii platynowej, umieszczono w specjalnie zaprojektowanym i wykonanym piecu grzewczym.

W piecu regulowano atmosferę od utleniającej do obojętnej /azot/.

Na kształtki wywierano niewielki nacisk  $\sim 0,05 \text{ G/mm}^2 / 5 \cdot 10^{-4} \text{ N/mm}^2$  wykonanym specjalnie do tego celu ciężarkiem z  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nacisk ten miał zapewnić lepsze przyleganie miedzi i ceramiki. Eksperymenty wy-



Rys. 4.23. Schemat urządzenia do elektrospajania

konano z zastosowaniem stabilizatora napięciowego typu IZS-S/71. Schemat układu służącego do przeprowadzania eksperymentów spajania ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią przedstawia rysunek 4.23.

Próby spajania prowadzono zmieniając atmosferę od utleniającej do obojętnej /azot/, czas spajania wynosił od 40 do 120 min, temperatura była regulowana w zakresie od 673 K do 973 K, napięcie na spajanych próbkach wynosiło od 380 V do 450 V, a natężenie zmieniano od 2 mA do 10 mA.

Ocenę odrywania krążków miedzianych od kształtek ceramicznych przeprowadzonych prób spajania przedstawia tablica 4.13.

Do oceny jakości złączy przyjęto trzywskaźnikową skalę od zera do dwóch, w której kolejne wskaźniki oznaczają:

- 0 - brak złącza,
- 1 - miejscowe złącze,
- 2 - dobre złącze /zespojenie na całej powierzchni/.

Tablica 4.13. Ocena prób spajania złączy  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź

Lp. Nr próby	Liczba próbek	Temperatura spajania [K]	Czas spajania [min]	U [V]	J [mA]	Atmosfera ochronna	Ocena złącza
1	2	673	40	380	2	powietrze	0
2	2	773	40	380	2	powietrze	0
3	2	873	40	450	2	powietrze	0
4	2	973	40	450	2	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	0
5	2	673	80	400	4	powietrze	0
6	2	773	80	400	4	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	0
7	2	873	80	400	4	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	1
8	2	973	80	400	4	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	0
9	2	673	120	400	6	powietrze	1
10	2	773	120	400	6	powietrze	1
11	2	873	120	400	6	powietrze	1
12	2	973	120	400	6	powietrze	0
13	2	673	120	400	6	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	1
14	2	703	120	400	6	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	1
15	2	723	120	400	6	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	2
16	2	773	120	400	6	powietrze/ $\text{N}_2 = 1:1$	2
17	3	723	120	400	6	$\text{N}_2$	2
18	3	773	120	400	6	$\text{N}_2$	2

Podsumowanie wyników eksperymentów elektrosparowania ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź

1. Zastosowanie techniki spajania przy użyciu zewnętrznego pola elektrycznego do łączenia ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią pozwala na uzyskanie dobrych połączeń.



2. Jak widać z tablicy 4.13 ważne znaczenie przy formowaniu złącza  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź mają: temperatura procesu, czas jego trwania, napięcie i natężenie prądu oraz rodzaj atmosfery ochronnej. Sprawa ciśnienia jest czynnikiem drugorzędnym.
3. Z analizy uzyskanych złączy można stwierdzić /tabl. 4.13/, że korzystniej na formowanie połączenia wpływają dłuższe czasy i niższa temperatura oraz atmosfera obojętna.
4. Optymalne warunki spajania, w których uzyskiwano najlepsze złącza to: natężenie = 6 mA, temperatura = 723 K, napięcie = 400 V, czas = 120 min, atmosfera obojętna -  $\text{N}_2$ .
5. Uzyskane struktury złącza będą omówione dokładnie w rozdziale 4.4.4.

#### 4.4. Badania strukturalne złączy

##### 4.4.1. O p i s m e t o d b a d a ń

Złącza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź, otrzymane trzema technikami spajania /poprzez spajanie bezpośrednie, elektrospajane i spajane spoiwami amorficznymi-szkliwami/, były poddawane zarówno badaniom wytrzymałościowym, jak i strukturalnym. Badania wytrzymałościowe polegające na przeprowadzeniu prób peel-test opisano w poszczególnych rozdziałach dotyczących kolejnych technik spajania. Ten rozdział zawiera wyniki i opis przeprowadzonych badań strukturalnych.

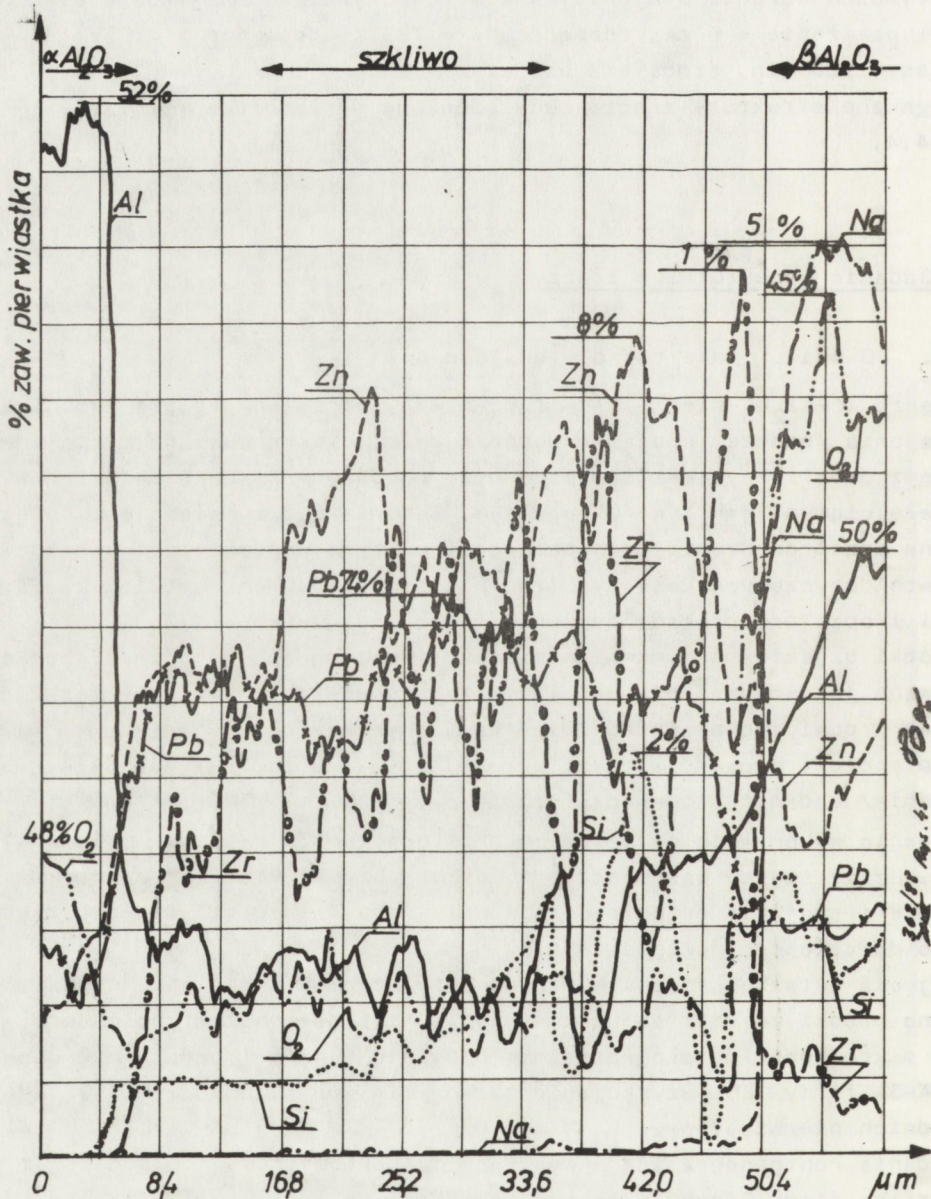
Próbki uzyskiwane wymienionymi technikami badano metalograficznie, poddawano jakościowej mikroanalizie rentgenowskiej wykonując rozkłady liniowe i powierzchniowe pierwiastków, obserwowano w skaningowym mikroskopie elektronowym, a także /próbki uzyskane poprzez spajanie bezpośrednie/ badano rentgenograficznie na **dyfraktometrze rentgenowskim**.

Badania wykonywano na szlifach prostopadłych i skośnych pod kątem  $5^\circ 43'$ . Szlif skośny zastosowano do próbek uzyskanych poprzez elektrospajanie i spajanie bezpośrednie w celu "rozciągnięcia" obszaru złącza i jego dodatkowego powiększenia.

Zdjęcia metalograficzne wykonane przy użyciu mikroskopu Neophot 2. Zarówno próbki ze szlifami skośnymi, jak i prostopadłymi po obserwacji w mikroskopie metalograficznym napyłano węglem i badano mikrosondą JXA-3A firmy JEOL uzyskując rozkłady liniowe i powierzchniowe odpowiednich pierwiastków.

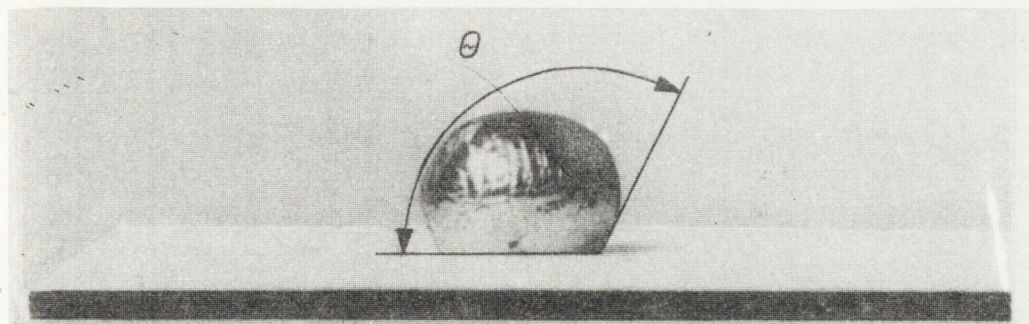
Badania rentgenograficzne wykonano dyfraktometrem rentgenowskim Geigerflex firmy Rigaku w następujących warunkach: promieniowanie  $\text{CuK}\alpha = 10 \text{ mA}$ , 35 kV, czynnik skali 16/8/, stała czasu 4 s, prędkość goniometru  $1^\circ / 0,5^\circ / 20/1 \text{ min}$ , <http://rcin.org.pl>

4.4.2. Wyniki badań strukturalnych dla złącz ceramicznych tlenkowych typu  $Al_2O_3$ -miedź, otrzymanych poprzez spajanie spoiwami amorficznymi - szklivami

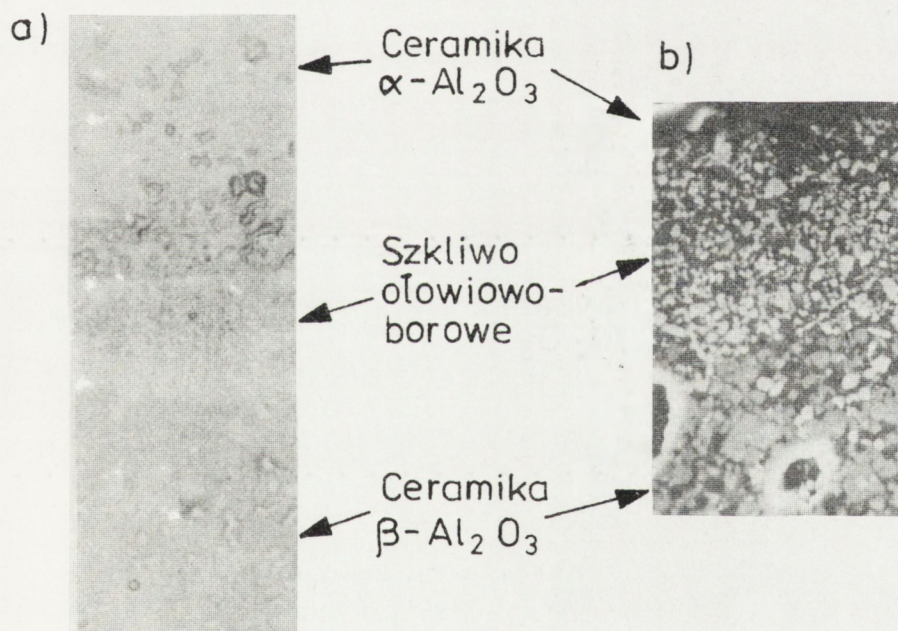


Rys. 4.27. Rozkłady liniowe Al, O, Na, Zn, Si, Zr i Pb w złączach  $\alpha-Al_2O_3$ -szkliwo ołowiono-borowe i  $\beta-Al_2O_3$ -szkliwo ołowiono-borowe

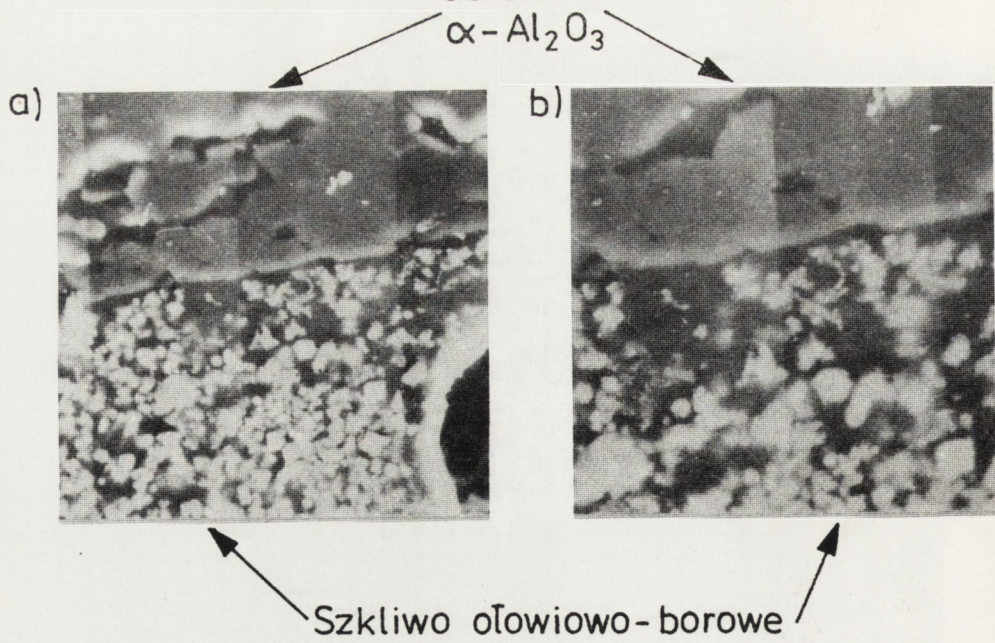
<http://rcin.org.pl>



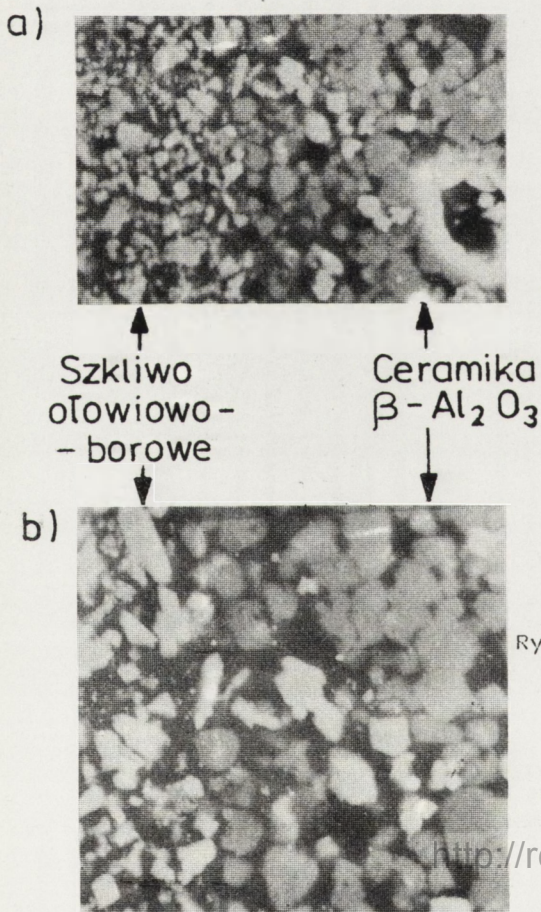
Rys. 4.13. Wygląd próbki do pomiaru skrajnego kąta zwilżania  $\theta$



Rys. 4.24. Mikrostruktura złącza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo ołowiuowo-borowe i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo ołowiuowo-borowe  
 a/ obraz z mikroskopu metalograficznego; pow. 250x,  
 b/ obraz z mikroskopu skaningowego; pow. 1000x

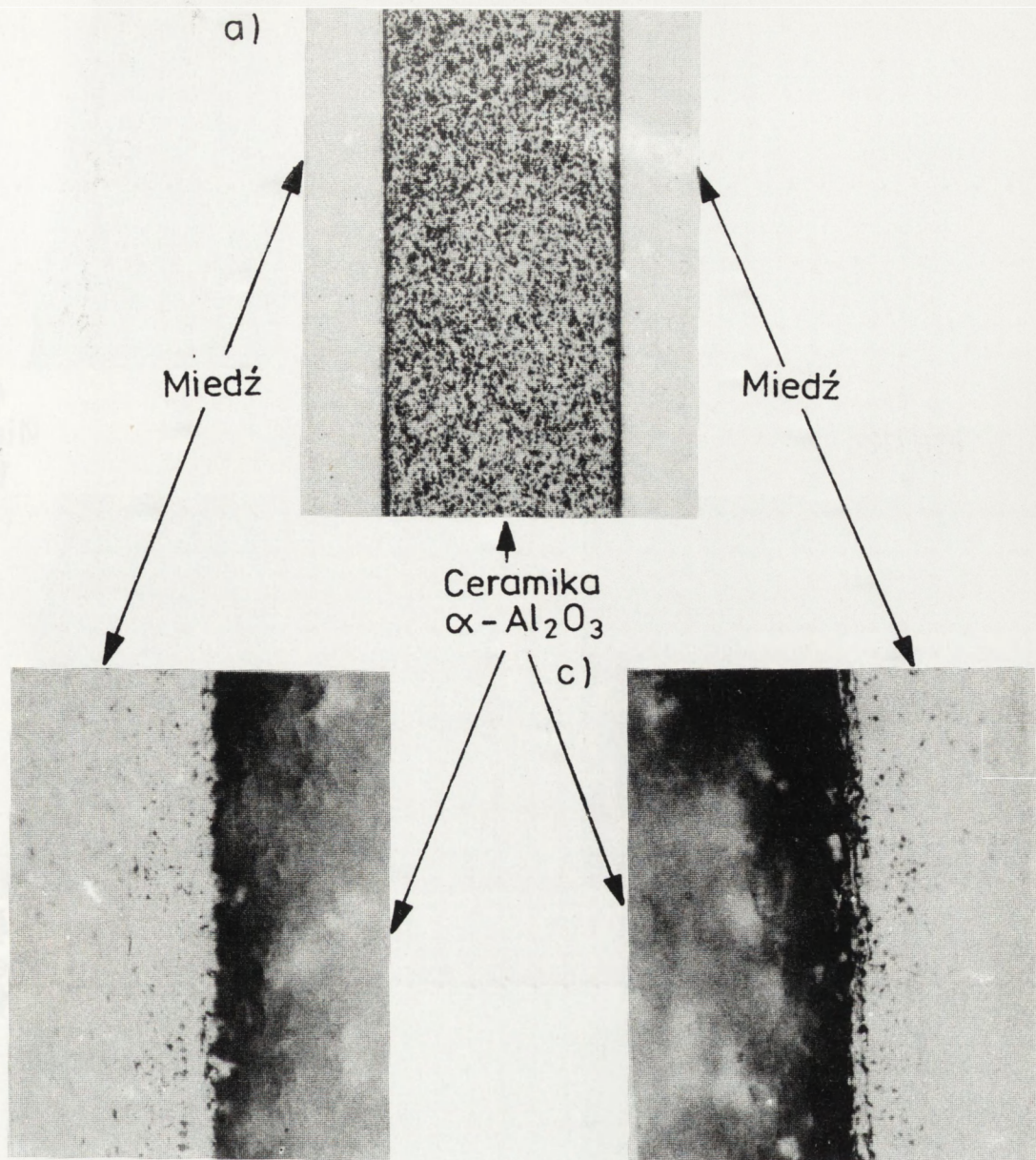


Rys. 4.25. Mikrostruktura złącza  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo ołowiowo-borowe.  
 Obraz z mikroskopu skaningowego  
 a/ pow. 1800x, b/ pow. 3000x



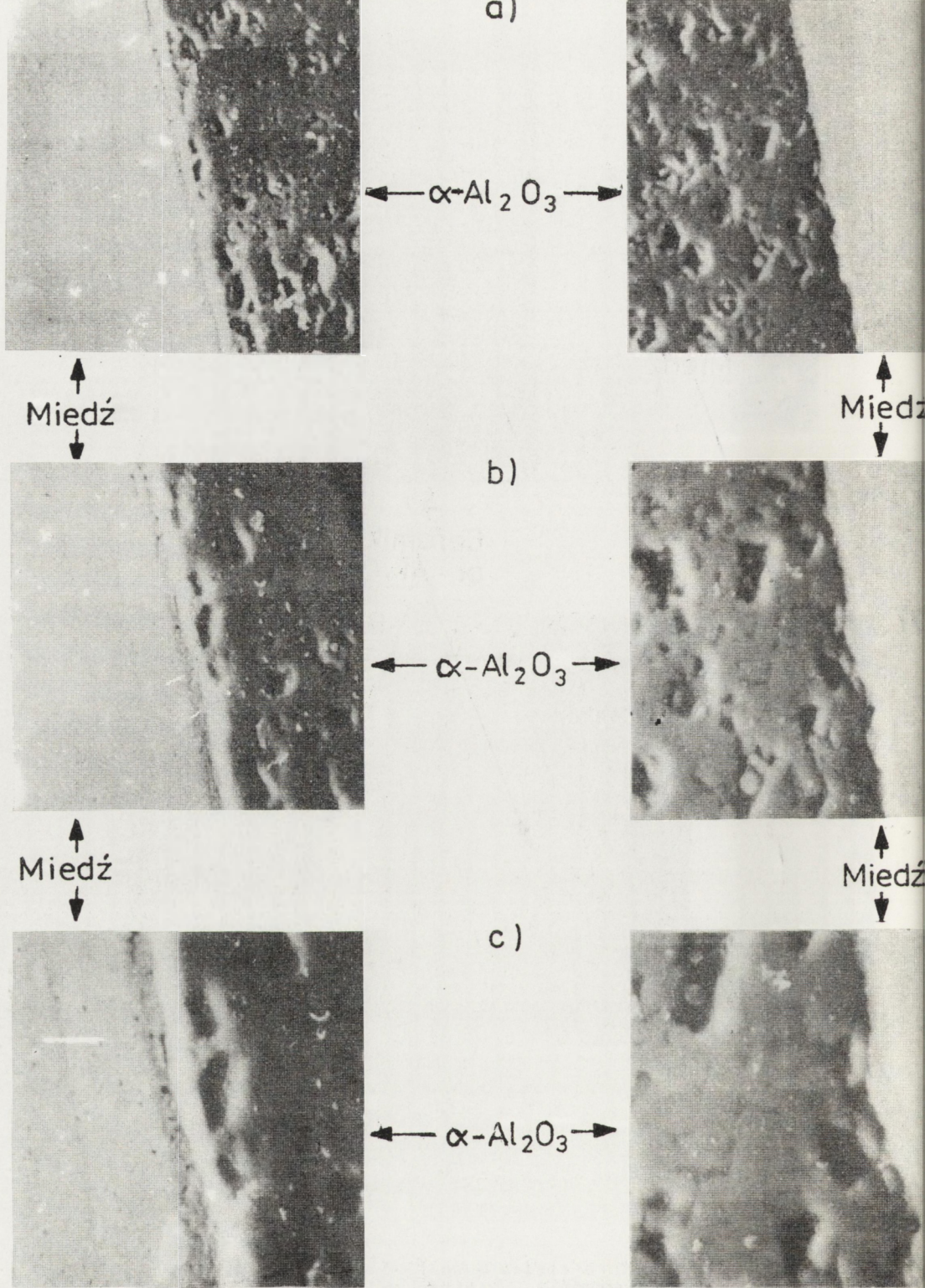
Rys. 4.26. Obraz mikrostruktury złącza  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo ołowiowo-borowe,

uzyskany z mikroskopu skaningowego  
 a/ pow. 1800x, b/ pow. 3000x

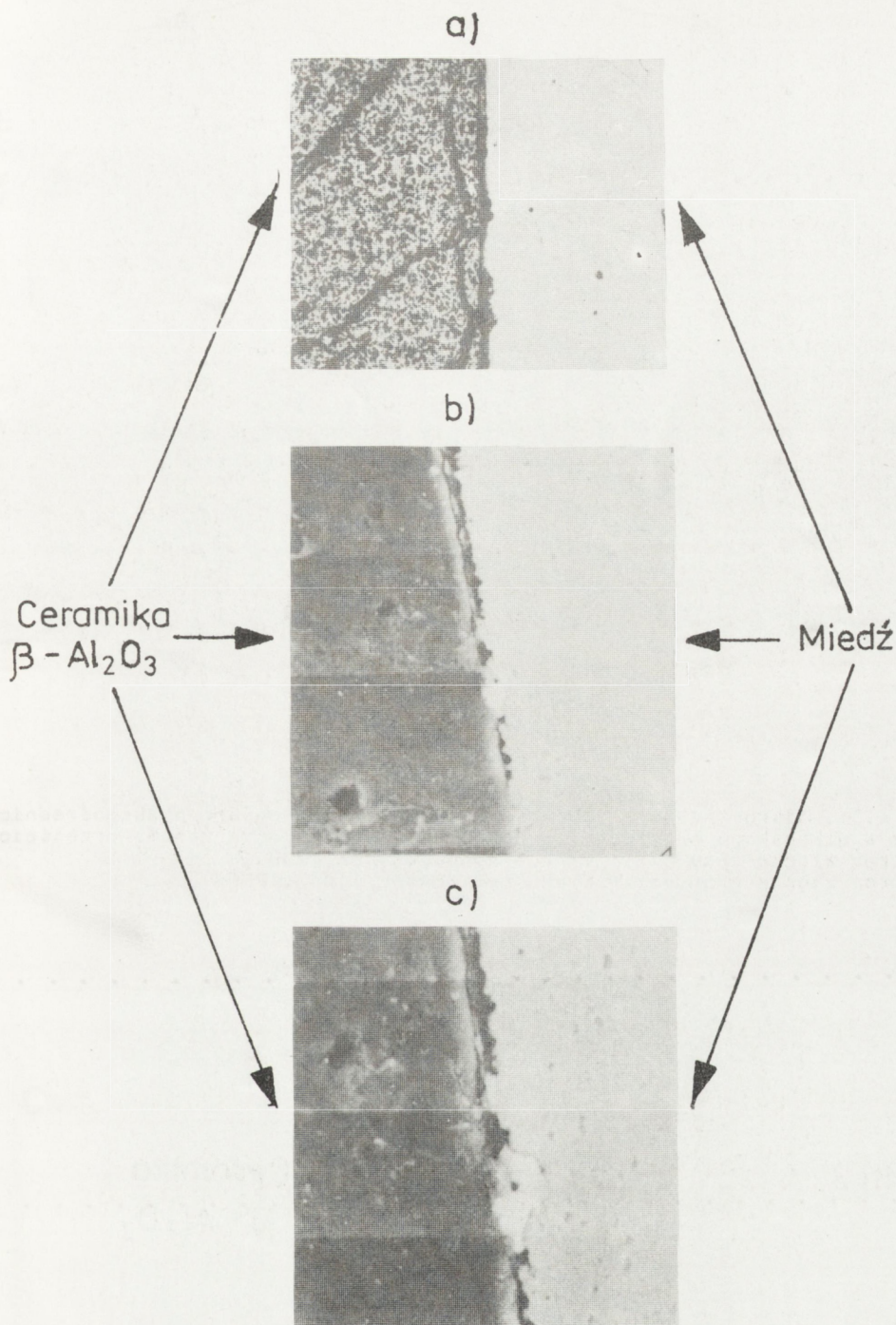


Rys. 4.28. Mikrostruktura złącza CuMn<sub>3</sub> - α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - CuMn<sub>3</sub>, uzyskanego poprzez spajanie bezpośrednie. Wyraźnie widoczna warstwa przejściowa uformowana pomiędzy materiałami

a/ pow. 50x, b/ pow. 1000x, c/ pow. 1000x



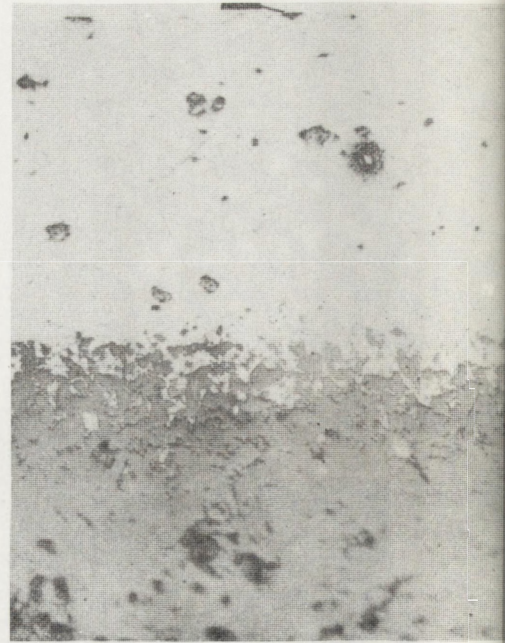
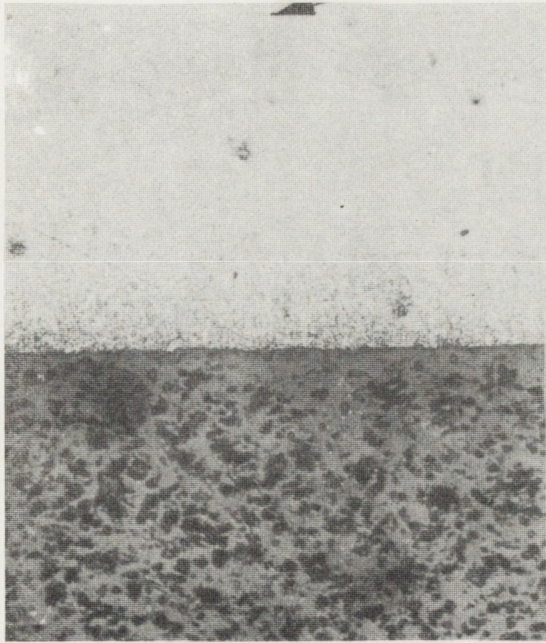
Rys. 4.29. Mikrostruktura złącza  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuMn}_3$  uzyskanego poprzez spajanie bezpośrednie. Obraz uzyskany z mikroskopu skaningowego. Wyraźna strefa przejściowa  
 a/ pow. 1000x, b/ pow. 1800x, c/ pow. 3000x



Rys. 4.30. Mikrostruktura złącza  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3 uzyskanego poprzez spajanie bezpośrednie. Wyraźna strefa przejściowa  
 a/ obraz z mikroskopu metalograficznego, pow. 50x,  
 b/ obraz z mikroskopu skaningowego, pow. 1000x,  
 c/ obraz z mikroskopu skaningowego, pow. 1800x

a)

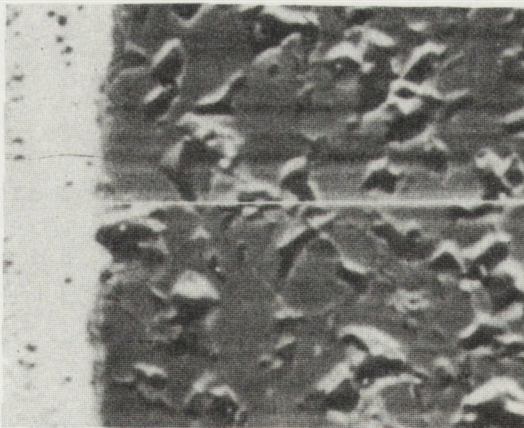
CuMn3



Ceramika  
 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Rys. 4.31. Mikrostruktura złącza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3, spajanego bezpośrednio. Obraz z mikroskopu metalograficznego. Widoczna głęboka strefa przejściowa  
a/ obraz złącza przy szlifie prostopadłym; pow. 200x,  
b/ obraz złącza przy szlifie skośnym /5043°/; pow. 200x

CuMn3

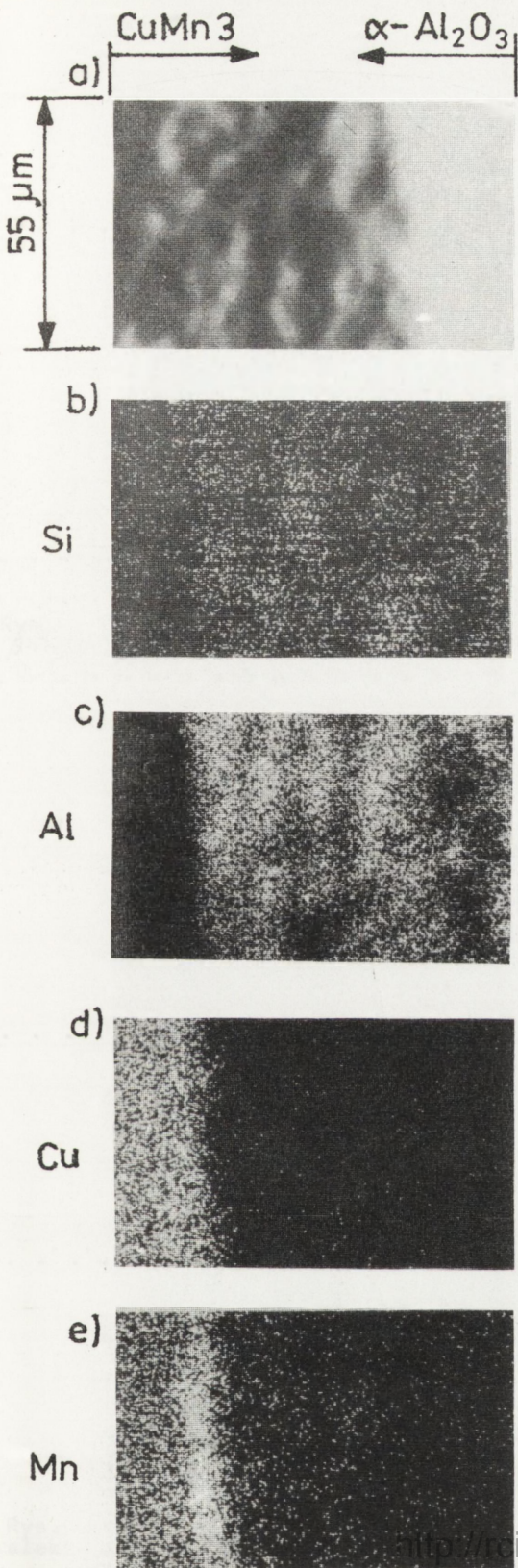


Ceramika  
 $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Rys. 4.35. Obraz składu chemicznego uzyskany z mikroskopu skaningowego złącza  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - CuMn3 spajanego bezpośrednio. Pow. 1000x

<http://rcin.org.pl>

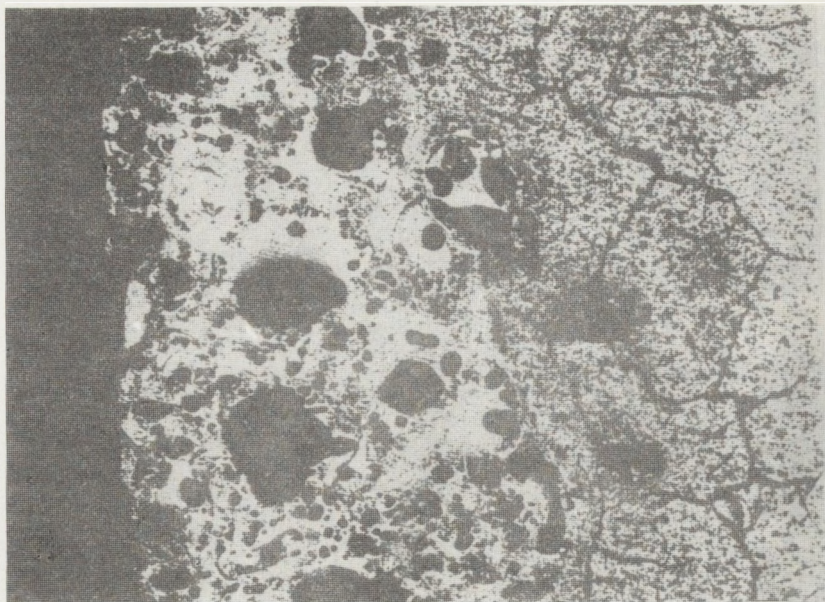




Rys. 4.33. Rozkłady powierzchniowe Si, Al, Cu i Mn w złączu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuMn}_3$  spajającym bezpośrednio. Mikrosonda elektronowa

- a/ relief powierzchni złącza,
- b/ rozkład powierzchniowy Si,
- c/ rozkład powierzchniowy Al,
- d/ rozkład powierzchniowy Cu,
- e/ rozkład powierzchniowy Mn

a)



Cu

Warstwa  
pośrednia

Ceramika  
 $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

b)



Rys. 4.37. Mikrostruktura złącza  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-miedź, uzyskanego przez elektrospajanie. Zdjęcie wykonane ze szlifu skośnego /kąt 5°45'/, nietrawionego. Widoczna jest warstwa miedzi /częściowo porowata, częściowo uszkodzona w czasie polerowania/, warstwa pośrednia i ceramika  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

a/ pow. 50x, b/ pow. 800x

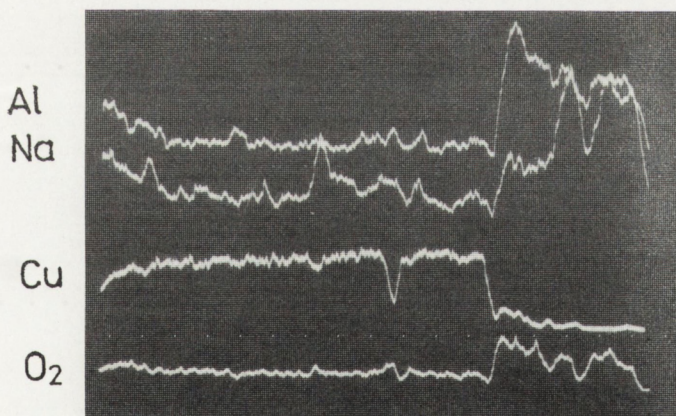
<http://rcin.org.pl>



Cu

Ceramika  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rys. 4.38. Obraz składu chemicznego uzyskany z mikrosondy elektronicznej  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu elektroszewanego. Pow. 1000x



Rys. 4.39. Przykład rozkładów liniowych Al, Na, Cu i O<sub>2</sub> w złączu elektroszewanym  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cu. Pow. 100x



Na zdjęciach wyraźnie jest widoczna ostra granica przejścia  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo ołowiuowo-borowe i łagodniejsza granica przejścia  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo ołowiuowo-borowe.

Na rysunku 4.26 wyraźnie jest widoczna "rozciągnięta" /szeroka/ warstwa pośrednia oraz miejscowe skupienia szkliva w ceramice  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Migracja szkliva prawdopodobnie nastąpiła po makrodefektach struktury  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

W tezie pracy przyjęto, że - niezależnie od stosowanej techniki spajania - złącza  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź mają zawsze charakter dyfuzyjny. Jak napisano w podsumowaniu przeglądu literatury, brak jest jakichkolwiek informacji na temat natury warstwy przejściowej, powstającej w wyniku spajania ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z miedzią /lub innymi metalami/ przy użyciu szkliv.

Przedstawione wyniki badań strukturalnych w pełni potwierdzają przyjętą tezę. Warstwy przejściowe  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo i  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -szkliwo mają bardzo znaczną grubość, a rozkłady liniowe pierwiastków Al, Na, O, Zn, Si, Zr, Pb dodatkowo potwierdzają dyfuzyjny charakter złącza.

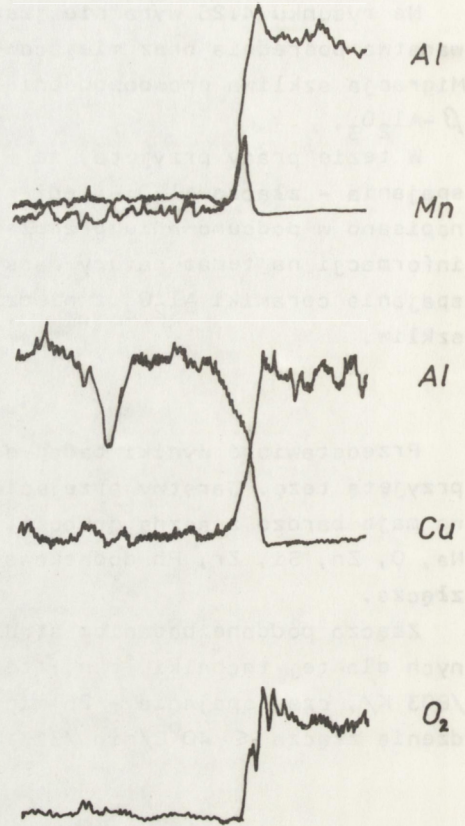
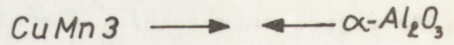
Złącza poddane badaniom strukturalnym wykonano w warunkach optymalnych dla tej techniki, tzn.: temperatura spajania właściwego -  $530^\circ\text{C}$  /803 K/, czas spajania - 26 min, atmosfera - powietrze, szybkość studzenia złącza  $\leq 40^\circ\text{C}/\text{min}$  /313 K/min/.

#### 4.4.3. Wyniki badań strukturalnych dla złączy ceramika tlenkowa typu $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź, otrzymanych poprzez spajanie bezpośrednie

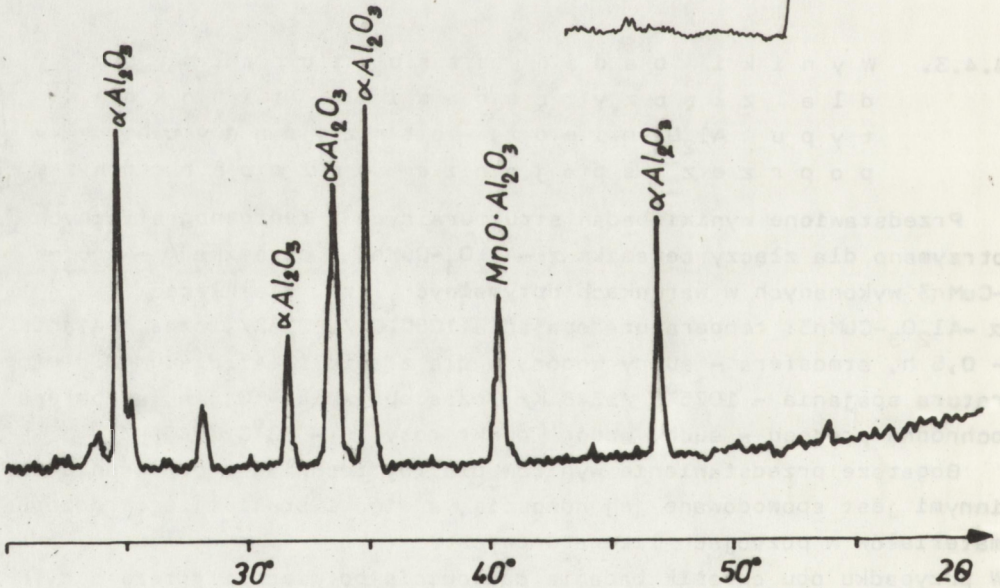
Przedstawione wyniki badań strukturalnych i rentgenograficznych otrzymano dla złączy ceramika  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3 i ceramika  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3 wykonanych w warunkach optymalnych, tzn. dla złącza  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3: temperatura spajania  $1050^\circ\text{C}$  /1323 K/, czas spajania - 0,5 h, atmosfera - suchy wodór, a dla złącza  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3: temperatura spajania -  $1075^\circ\text{C}$  /1348 K/, czas spajania - 0,5 h, atmosfera ochronna procesu - suchy wodór [punkt rosy  $\geq -30^\circ\text{C}$  /243 K/].

Bogatsze przedstawienie wyników dla tej techniki w porównaniu z innymi jest spowodowane jej nowością, a więc i brakiem tego rodzaju materiałów w pozycjach literaturowych.

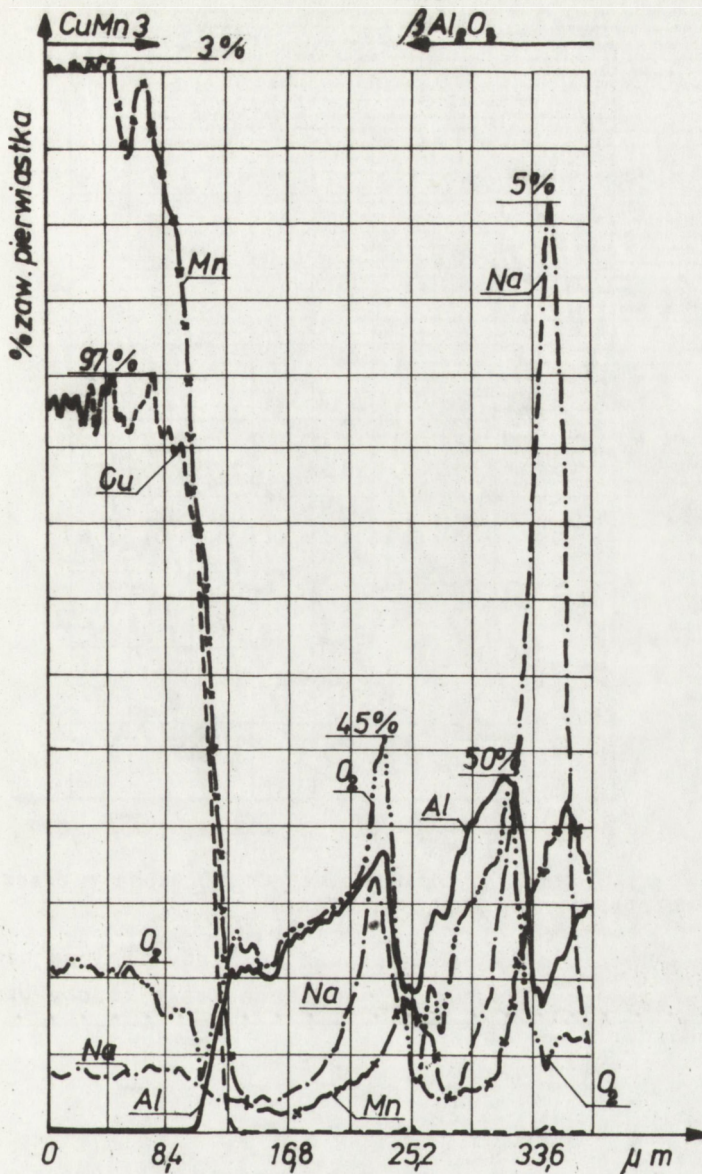
W przypadku obu ceramik badania całkowicie potwierdziły tezę o dyfuzyjnym charakterze złącz formujących się przy zastosowaniu tej techniki spajania.



Rys. 4.32. Przykład rozkładów liniowych Al, Mn, Cu i O<sub>2</sub> w spajonym bezpośrednio złączu  $\alpha-Al_2O_3 - CuMn3$ . Rozkłady wykonane mikrosondą elektronową dla szlifów prostopadłego



Rys. 4.34. Dyfraktogram rentgenowski złącza  $\alpha-Al_2O_3 - CuMn3$ . Wyraźnie widoczny pik spinelu  $MnO \cdot Al_2O_3$

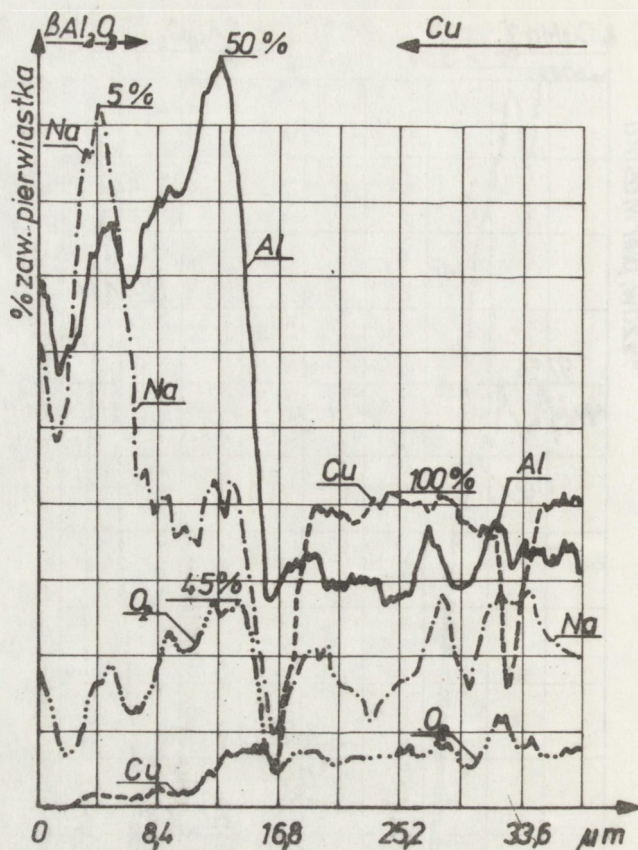


Rys. 4.36. Rozkłady liniowe Al, Cu,  $\text{O}_2$ , Mn, Na w złączu  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{CuMn}_3$  spajanych bezpośrednio

#### 4.4.4. Wyniki badań strukturalnych dla złączy ceramika $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -miedź, otrzymanych przez elektrospajanie

Przedstawione wyniki badań strukturalnych otrzymano dla złączy wykonanych w warunkach optymalnych dla tej techniki tzn. dla natężenia 6 mA, temperatury 723 K, napięcia 400 V, czasu 120 min i atmosfery obojętnej  $\text{N}_2$ .

<http://rcin.org.pl>



Rys. 4.40. Rozkłady liniowe Al, Cu, O<sub>2</sub> i Na w złączu elektrospajanym  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zdjęcia mikroskopowe pola badania oraz rozkłady liniowe pierwiastków potwierdzają tezę pracy o dyfuzyjnym charakterze złączy uzyskanych tą techniką spajania.

#### 4.4.5. Analiza wyników badań strukturalnych

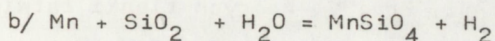
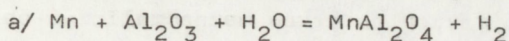
W niektórych dotychczasowych publikacjach wskazywano na dyfuzyjny charakter połączeń ceramiki tlenkowej typu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z metalami. W szczególności autorzy prac [8], [10], [16], [18] wskazują, iż złącza pomiędzy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a miedzią powstałe w procesie elektrospajania, lutowania w próżni i zgrzewania dyfuzyjnego charakteryzują się wyraźną warstwą pośrednią powstałą wskutek dyfuzji aktywnej. Również poprzednie prace własne [7] nad spajaniem bezpośrednim  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z miedzią wykazywały wyraźnie występującą warstwą pośrednią zawierającą spinel. Uzyskane wyniki z badań w całej rozciągłości potwierdziły wcześniejsze informacje o dyfuzyjnym charakterze warstwy przejściowej, a także wykazały dyfuzyjny charakter warstw przejściowych w złączach spajanych bezpo-



średnio  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu i w złączach spajanych przy użyciu szkliw. Choć niezależnie od stosowanej techniki spajania otrzymuje się zawsze złącze z warstwą pośrednią o charakterze dyfuzyjnym, to jednak grubość tych warstw, ich skład chemiczny i struktura są różne, co świadczy o różnych mechanizmach ich tworzenia. Wydaje się jednak, iż we wszystkich przypadkach siłą motoryczną są procesy dyfuzyjne. Z tym jednak, iż w spajaniu bezpośrednim i elektrospajaniu jest to dyfuzja reaktywna, w której wyniku powstają nowe związki chemiczne /podwójne tlenki metali i spinele/, a w przypadku spajania szkliwami występuje dyfuzja objętościowa, a przede wszystkim dyfuzja - migracja po defektach /pory i granice ziarn/.

Przypadek ten jest wyraźnie widoczny na rys. 4.26a.

W celu lepszego poznania mechanizmów spajania ceramiki tlenkowej typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ze stopami Cu-Mn, przeprowadzono obliczenia potencjałów termodynamicznych niektórych prawdopodobnych reakcji chemicznych, przebiegających w warunkach spajania. W obliczeniach wykorzystano znane metody z uwzględnieniem danych Kubaschewskiego-Evansa:



Z obliczeń /tabl. 4.14/ wynika, że spinel manganowo-glinowy jest związkiem termodynamicznie trwałym w zakresie temperatur spajania. Reakcją konkurencyjną może być tutaj tylko tworzenie się krzemianu manganowego  $\text{MnSiO}_3$  między tlenkiem manganowym /powstałym przez utlenianie metalicznego manganu/ i dwutlenkiem krzemu  $\text{SiO}_2$ .

Tablica 4.14. Wielkości potencjałów termodynamicznych  $\Delta G^\circ$

Reakcja	Wielkości potencjałów termodynamicznych $\Delta G^\circ$ w temperaturze		
	1000°C /1273 K/	1300°C /1573 K/	1500°C /1773 K/
$\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnAl}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$	-39,618	-38,586	-38,411
$\text{Mn} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnSiO}_3 + \text{H}_2$	-32,052	-31,406	-31,212

W celu dokładniejszego wyjaśnienia mechanizmu powstawania złączy ceramika tlenkowa typu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -metal, poza obliczeniami potencjałów termodynamicznych, wykonano również szereg badań rentgenostrukturalnych. W tym celu przygotowano próbki z proszków złożonych z tlenku glinu, tlenków manganu i proszków miedzi. Pastylki wykonane z tych proszków miały następujące składy chemiczne:

a/  $\alpha$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  + MnO = 1:1 /stosunki wagowe/,

b/  $\alpha$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  /99,7%/ + CuMn3 = 1:1 /stosunki wagowe/.

Układ a/ miał dostarczyć informacji o syntezie spinelu manganowo-glinowego, a układ b/ był zbliżony do rzeczywistego. Próbkę wykonaną z obu układów proszkowych były spiekane w piecu taśmowym, przy następujących parametrach /zbliżonych do optymalnych warunków spajania/: temperatura spajania -  $1050^\circ\text{C}$  /1323 K/, prędkość posuwu taśmy -  $0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ , atmosfera - suchy wodór. Wyniki badań rentgenowskich dla obu układów proszkowych wykazały występowanie w strukturze spieku spinelu glinowo-manganowego /rys. 4.34/.

W przypadku spajania materiałów różniących się znacznie strukturą i brakiem uzyskania warstwy pośredniej, która charakteryzowałaby się strukturą wspólną dla tych materiałów - a z takim niewątpliwie przypadkiem mamy do czynienia przy łączeniu miedzi z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - można ich spajalność uzyskać lub poprawić przez wprowadzenie do metalu dodatku polepszającego spajalność. Do takich dodatków można zaliczyć oprócz zbadanego w pracy Mn, również Ti, Zr i V, których tlenki łatwiej wchodzi w reakcję z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Porównując wyniki z badań wytrzymałościowych przedstawione w tablicach 4.3; 4.8 i 4.13 oraz na wykresach z badań statystycznych /rys. 4.11, 4.12. 4.18 i 4.19/ z wynikami z badań struktury połączeń należy stwierdzić, iż nie występuje zależność pomiędzy grubością warstw pośrednich, a wytrzymałością złącza. Na przykład warstwa pośrednia w złączu  $\alpha$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3 uzyskanym przez spajanie bezpośrednie jest o wiele cieńsza niż warstwa pośrednia w złączu  $\beta$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu spajany poprzez szkliva, a wytrzymałość złącza pierwszego jest o wiele większa niż drugiego.

Należy więc sądzić, że o wytrzymałości uzyskiwanych połączeń decyduje nie grubość warstwy pośredniej, ale jej struktura i skład, a także kształt samego złącza. Istotnym czynnikiem są również wartości stałych fizycznych charakteryzujących spajane materiały / $\alpha$  i E/, które wpływają na wielkość naprężeń termicznych i własnych.

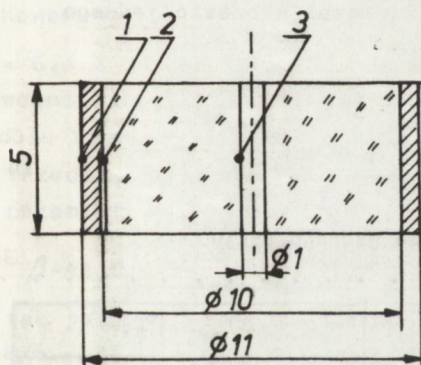
Z punktu widzenia zastosowań złącza ceramika  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -miedź są istotne, oprócz ich właściwości wytrzymałościowych, także przewodnictwo elektryczne i cieplne. Dla tych dwóch właściwości są niekorzystne grube warstwy przejściowe, które - stanowiąc odrębną strukturę materiału - obniżają przewodnictwo cieplne oraz niepotrzebnie zmniejszają przekrój czynny jonowego przewodnika ceramicznego. Z tych powodów wydaje się, że dla celów technicznych - przewodnictwa cieplnego i elektrycznego - najlepszą strukturą jest struktura uzyskana w spajaniu bezpośrednim  $\alpha$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3 i  $\beta$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn3 /rys. 4.29 i 4.30/.

#### 4.5. Pomiary i obliczenia rozkładu temperatur i naprężeń w złączu ceramika typu $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -metal

Jak wynika z przeglądu literatury większość złączy ceramika typu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -metal, poza zewnętrznymi obciążeniami mechanicznymi, jest obciążana - i to w sposób dynamiczny - naprężeniami cieplnymi. Ze względu na to, że wartości tych dynamicznych obciążeń cieplnych są bardzo wysokie, uznano za konieczne sprawdzenie odporności uzyskanych złączy na tzw. szoki termiczne. Żeby badania były najbliższe najostrożniejszym warunkom eksploatacyjnym, cykl cieplny, który przyjęto, był bardzo zbliżony do rzeczywistego, a nawet nieco ostrzejszy /temperatura maksymalna i minimalna zwiększona o  $20^\circ\text{C}$  /293 K/, a czas trwania cyklu skrócony o 30 s/. [60], [61].

##### Opis badania rozkładu temperatury

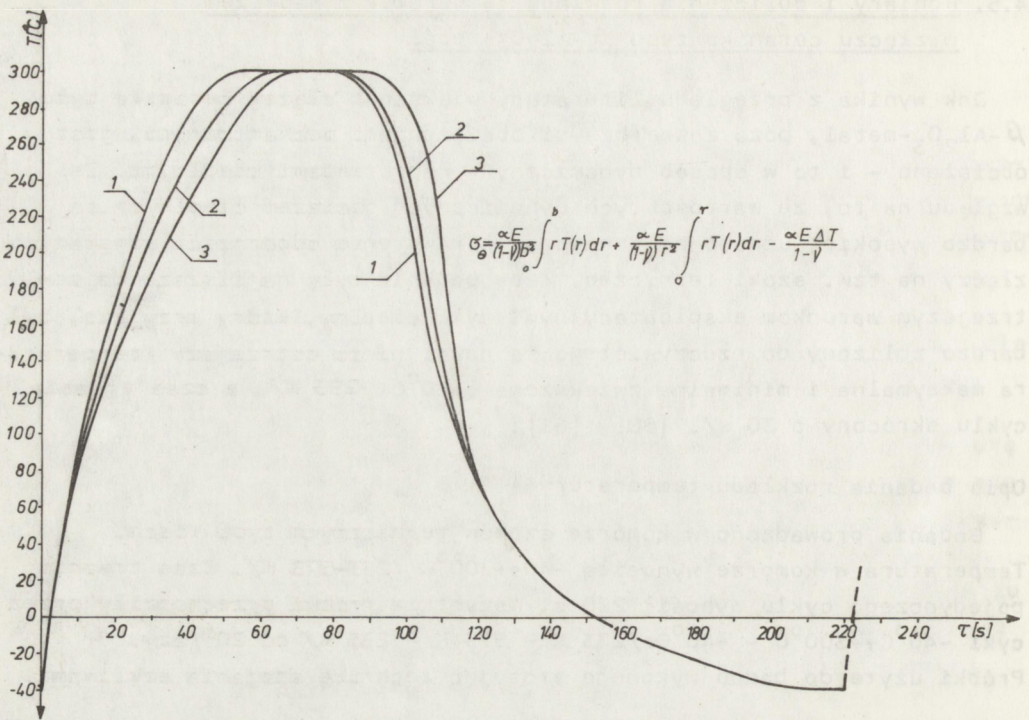
Badania prowadzono w komorze szoków termicznych typu Vösch. Temperatura w komorze wynosiła  $-40\text{++}300^\circ\text{C}$  /233-573 K/. Czas trwania pojedynczego cyklu wynosił 220 s. Wszystkie próbki przechodziły przez cykl  $-40^\circ\text{C++}300^\circ\text{C}$  -  $-40^\circ\text{C}$  /233 K - 573 K - 233 K/ po 20 razy. Próbki użyte do badań wykonano stosując technikę spajania szklawami.



Rys. 4.41. Próbka służąca do badania szoków termicznych

Dokładny opis technologii ich wykonania jest zgodny z przedstawionym w rozdziale 4.1 dotyczącym tej techniki łączenia. Wygląd próbek przedstawia rysunek 4.41. W punktach 1, 2, 3 umieszczono mikrotermopary, wykonane z drutów Cu-Ni o średnicy  $\varnothing$  0,2 mm, podłączone do rejestrujących miliwoltomierzy. Uzyskane wartości temperatury w poszczególnych punktach próbki, dla kolejnych czasów, w całym okresie nagrzewania i studzenia, umożliwiły wykonanie wykresu - zmian temperatury w funkcji czasu /rys. 4.42/.

Tablica 4.15 przedstawia różnice temperatury  $T_1-T_3$  i  $T_2-T_3$  w funkcji czasu. Wartości  $T_1-T_3$  i  $T_2-T_3$  są wartościami średnimi uzyskanymi z kolejnych dwudziestu parametrów dla jednej próbki.



Rys. 4.42. Zmiany termiczne w próbce  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -metal w czasie jednego cyklu grzania i oziębiania

Tablica 4.15. Zmiany temperatury w czasie trwania jednego cyklu

$\tilde{\tau}$ [s]	$\Delta T_{sr}$ [°C]		$\tilde{\tau}$ [s]	$\Delta T_{sr}$ [°C]	
	$T_1 - T_3$	$T_2 - T_3$		$T_1 - T_3$	$T_2 - T_3$
0	0	0	120	0	0
10	0	0	130	0	0
20	30	15	140	0	0
30	44	22	150	0	0
40	48	20	160	0	0
50	34	18	170	0	0
60	10	8	180	0	0
70	0	0	190	0	0
80	0	0	200	0	0
90	-12	-10	210	0	0
100	-56	-36	220	0	0
110	-76	-62			

Obliczenia naprężeń w złączu ceramika  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-metal

Obliczeń naprężeń cieplnych występujących w złączu ceramika-metal dokonano na podstawie wzoru [68] służącego do wyznaczania naprężeń w płycie kołowsymetrycznej, w punkcie odległym o  $r$  od jej środka.

$$\sigma_{\theta} = \frac{\alpha E}{1 - \nu/b^2} \int_0^b r T/r/ dr + \frac{\alpha E}{1 - \nu/r^2} \int_0^r r T/r/ dr \frac{\alpha E \Delta T}{1 - \nu}$$

gdzie:  $\sigma_{\theta}$  - wartość naprężeń,

$\alpha$  - liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej,

$E$  - moduł sprężystości Younga,

$\nu$  - współczynnik Poissona,

$b$  - promień zewnętrzny próbki,

$r$  - promień warstwy rozpatrywanej  $0 \leq r \leq b$ ,

$\Delta T = T_1 - T_3$  - różnica temperatury w warstwie złącza i w rdzeniu próbki.

Przeprowadzając obliczenia naprężeń termicznych przyjęto trzy założenia, które nie wpłynęły na zmianę obliczanych wartości. Po pierwsze przyjęto jednakowe współczynniki cieplnej rozszerzalności liniowej dla  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Kowaru. Warunek ten w przypadku ceramiki  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Kowaru jest spełniony, gdyż  $\alpha_{\beta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  i  $\alpha_{\text{Kowaru}} = 6,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Po drugie, w obliczeniach - ze względu na stosunkowo niewielki zakres temperatury - nie uwzględniono zmian wartości modułu Younga w funkcji temperatury, przyjmując stałą wartość  $E$ . Po trzecie, ze względu na prawie identyczne wartości modułu Younga dla ceramiki  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Kowaru, wynoszące odpowiednio

$$E_{\beta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 15,5 \cdot 10^4 \text{ MPa} \quad \text{ i } \quad E_{\text{Kowaru}} = 15 \cdot 10^4 \text{ MPa},$$

tak jak w przypadku współczynnika  $\alpha$ , przyjęto jedną wartość

$E/E = 15,5 \cdot 10^4 \text{ MPa/}$ . Poniżej zestawiono dane do obliczeń:

$$b = 5,5 \text{ mm},$$

$$r = 5 \text{ mm},$$

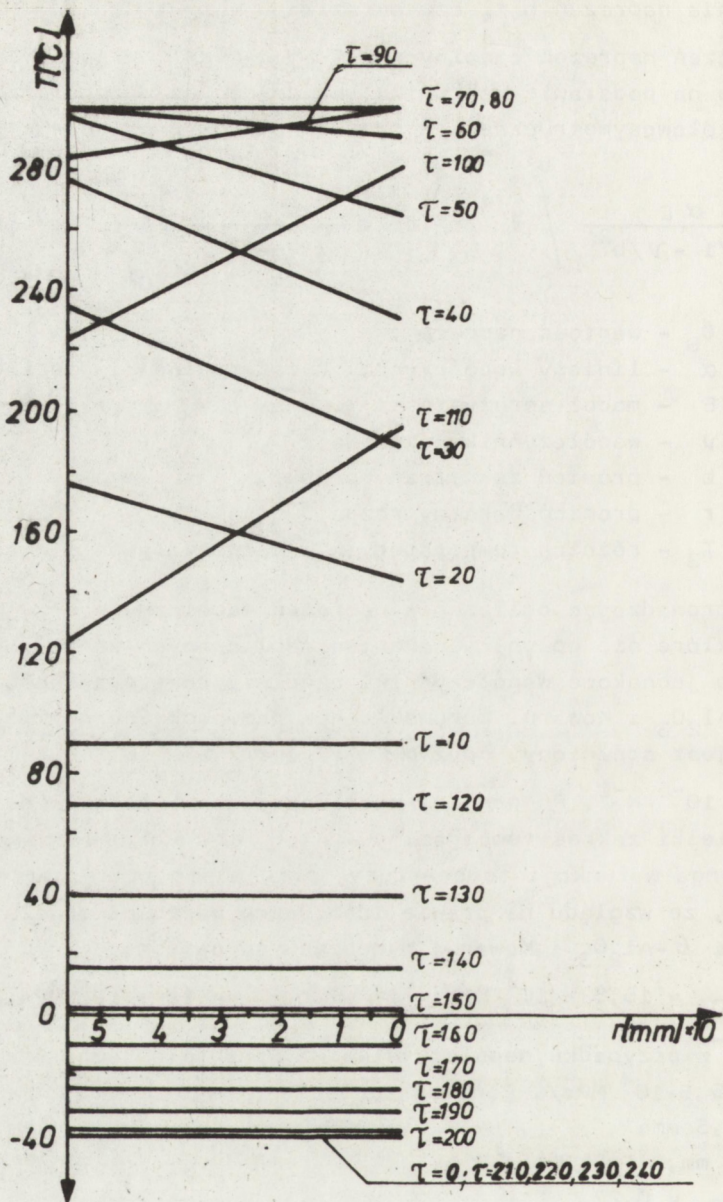
$$\nu_{\beta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 0,27,$$

$$\alpha_{\beta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1},$$

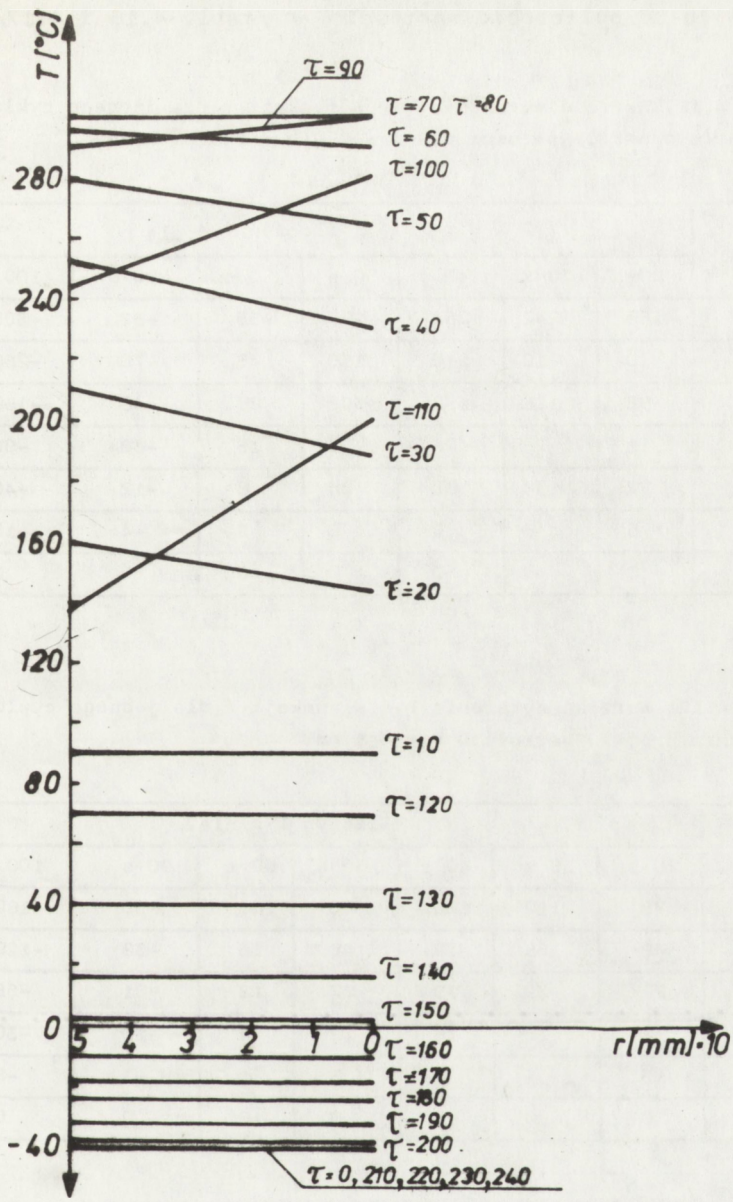
$$E_{\beta\text{-Al}_2\text{O}_3} = 15,5 \cdot 10^4 \text{ MPa}.$$

Wartości wyrażeń podcałkowych  $\int_0^b r T/r/ dr$  i  $\int_0^r r T/R/ dr$

znajdowano metodą graficzną. W tym celu wykonano wykresy temperatury w funkcji promienia dla poszczególnych czasów /rys. 4.43 i 4.44/.



Rys. 4.43. Rozkłady temperatury w próbce przy różnych czasach grzania i studzenia. Temperatura mierzona w rdzeniu próbki i na powierzchni



Rys. 4.44. Rozkłady temperatury w próbce przy różnych czasach grzania i studzenia. Temperatura mierzona w rdzeniu próbki i w złączu

Umożliwiło to obliczenie wartości  $T \cdot r$  /tabl. 4.16 i 4.17/.

Tablica 4.16. Wartość wyrażenia  $T \cdot r$  w funkcji  $r$  dla jednego cyklu grzania i studzenia próbki. Wartości dla  $0 \leq r \leq b = 5,5$  mm

r [mm]	Iloczyn $T \cdot r$ dla $\bar{t}$							
	20 s	30 s	40 s	50 s	60 s	90 s	100 s	110 s
5,5	165	242	264	187	55	-88	-308	-418
5	120	210	210	150	45	-70	-260	-320
4	88	136	132	96	28	-48	-168	-208
3	51	78	72	54	15	-30	-96	-114
2	22	34	32	24	8	-12	-40	-52
1	6	8	8	6	2	-4	-10	-14
0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tablica 4.17. Wartość wyrażenia  $T \cdot r$  w funkcji  $r$  dla jednego cyklu grzania i studzenia próbki. Wartość  $0 \leq r \leq 5$  mm.

r [mm]	Iloczyn $T \cdot r$ dla $\bar{t}$							
	20 s	30 s	40 s	50 s	60 s	90 s	100 s	110 s
5	75	110	100	90	40	-50	-180	-310
4	48	68	72	48	16	-32	-120	-200
3	27	39	39	27	12	-21	-66	-114
2	12	16	18	12	4	-10	-30	-52
1	3	4	4	3	1	-3	-8	-13
0	0	0	0	0	0	0	0	0

Przedstawione w tablicach wartości posłużyły do wykonania wykresów  $T \cdot r = f/r/$  /rys. 4.45 i 4.46/.

Pola zawarte pod poszczególnymi krzywymi a osią  $r$  splanimetrowano i po uwzględnieniu znaków przy poszczególnych czasach, wyznaczono wartości wyrażen

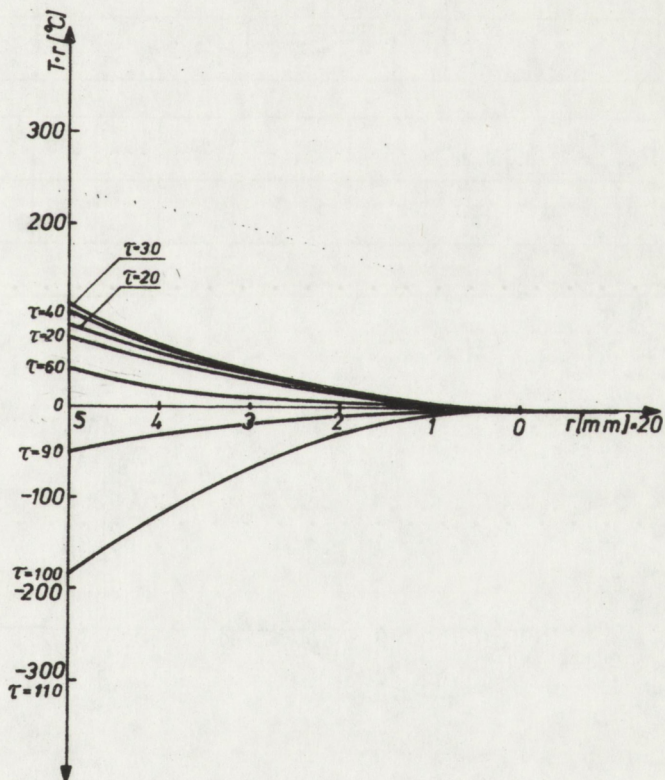
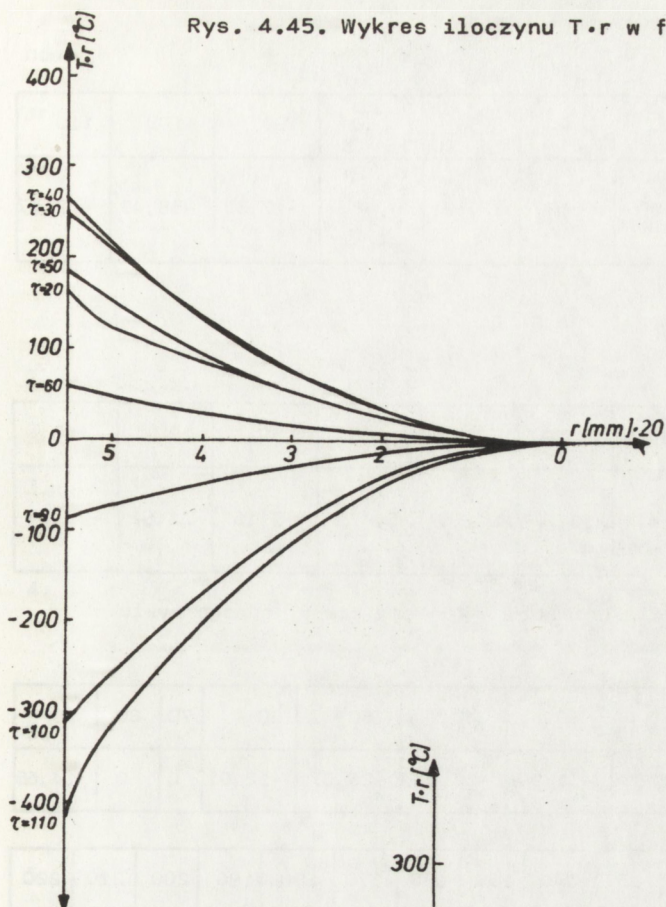
$$\int_{\theta}^b r T/r/ dr \text{ i } \int_{\theta}^r r T/r/ dr.$$

Wartości obliczone zebrano w tablicy 4.18 i 4.19.

Po podstawieniu do wzoru wszystkich powyższych wartości, otrzymano wielkości naprężeń termicznych w złączu dla poszczególnych czasów.



Rys. 4.45. Wykres iloczynu  $T \cdot r$  w funkcji  $r$ , dla  $0 \leq r \leq 5,5$



Rys. 4.46. Wykres iloczynu  $T \cdot r$  w funkcji  $r$ , dla  $0 \leq r \leq 5$

Tablica 4.18. Wartości wyrażenia  $\int_0^b T/r/r dr$

$\tau [s]$	20	30	40	50	60	90	100	110
$\int_0^{5,5} T/r/r dr$	31,42	46,97	46,82	33,32	9,48	-17,32	-58,48	-72,67

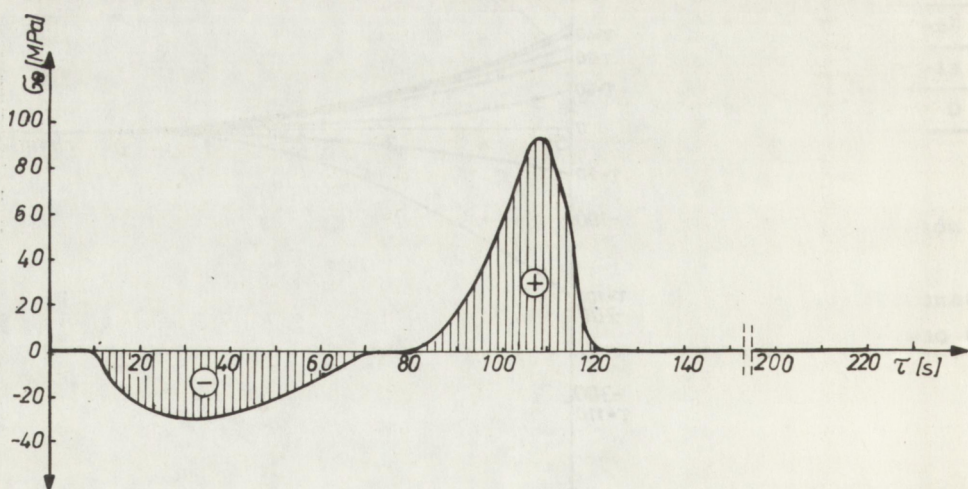
Tablica 4.19. Wartości wyrażenia  $\int_0^r rT/r/ dr$

$\tau [s]$	20	30	40	50	60	90	100	110
$\int_0^r rT/r/ dr$	13,20	18,47	18,30	15,30	5,47	-9,10	-31,62	-45,75

Tablica 4.20. Wartości naprężeń w złączu w funkcji czasu jednego cyklu grzania i oziębienia

$\tau [s]$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$\sigma_{\theta} [MPa]$	0	0	-21,80	-31,99	-28,83	-26,37	-12,01	0	0	14,66

$\tau [s]$	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220
$\sigma_{\theta} [MPa]$	53,00	92,81	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0



Rys. 4.47. Zmiany naprężeń w złączu w czasie jednego cyklu grzania i studzenia

<http://rcin.org.pl>

Tablica 4.20 przedstawia te wartości, a rysunek 4.47 pokazuje zmiany naprężeń  $\sigma_{\theta}$  w złączu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kowar.

Wnioski wynikające z obliczeń

1. Z otrzymanego wykresu naprężeń w funkcji czasu wynika, że najbardziej niebezpieczny odcinek tej krzywej znajduje się w czasie pomiędzy  $\bar{T} = 100$  s i  $\bar{T} = 110$  s, co odpowiada intensywnemu ochładzaniu próbki /rys. 4.42/. Naprężenia cieplne rozrywające są dla tego odcinka największe i należy przypuszczać, że jeśli nastąpi uszkodzenie złącza, to właśnie w tej fazie cyklu.
2. Należy przypuszczać, że dla innych wartości temperatury i czasu trwania cyklu przebieg krzywej naprężeń będzie miał podobny charakter, a zmiany ulegać będą jedynie wielkości naprężeń.
3. Podobne obliczenia można przeprowadzić dla dowolnych metali łączonych z ceramiką, oczywiście po uwzględnieniu odpowiednich wartości  $\alpha$ ,  $E$  i  $\nu$ .
4. Dokonane obliczenia są również interesujące ze względu na cykl cieplny występujący w czasie spajania. Zbyt raptowne chłodzenie wyrobów po ich spajaniu może wywołać silne naprężenia rozrywające, aż do zniszczenia wyrobu włącznie.
5. Przedstawione wyniki obliczeń mają charakter pionierski, gdyż do tej pory nie spotyka się obliczeń tego rodzaju od złączy  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -metal.

## 5. OMÓWIENIE WYNIKÓW UZYSKANYCH NA PODSTAWIE BADAŃ WŁASNYCH

Wyniki uzyskane z badań własnych wykazały słuszność tezy pracy, że: niezależnie od stosowanej techniki spajania oraz niezależnie od odmiany spajanego tlenku glinu warstwa pośrednia tworząca się w złączu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu ma zawsze charakter dyfuzyjny.

Potwierdziły to wyniki badań strukturalnych.

Dyfuzyjnego charakteru połączeń można było oczekiwać po zapoznaniu się z pracami Bruce Dunn'a, z tym, że proces ten /elektrospajanie/ jest wspomagany zewnętrznym polem elektrycznym i dlatego można tu mówić o dodatkowej "sile dyfuzji" mimo stosunkowo niskiej temperatury procesu spajania.

Również w przypadku spajania bezpośredniego można było spodziewać się połączeń o charakterze dyfuzyjnym, z uwagi na stosunkowo wysokie wartości temperatury i długie czasy trwania procesu.

Natomiast zupełnie niejasne były przypuszczenia co do natury warstw formujących się przy spajaniu szkliwami, gdyż nie były znane współczynniki dyfuzji jonów wchodzących w skład spoiw amorficznych, a stosunkowo niskie wartości temperatury bynajmniej nie wskazywały na możliwość tak szybkiej dyfuzji. Być może mamy tu do czynienia ze wspo-

maganiem dyfuzji przez procesy migracji roztopionego szkliwa albo też przede wszystkim mamy tu do czynienia z migracją i dyfuzją po defektach i po granicach ziaren.

Przedstawiona dokumentacja z badań strukturalnych wyraźnie wskazuje na to, że otrzymane warstwy pośrednie mają grubość  $\geq 8,4 \mu\text{m}$ . Grubość warstwy nie wpływa jednak w sposób jednoznaczny na wytrzymałość połączenia. Porównując wyniki z badań wytrzymałościowych przedstawione w tablicach 4.3, 4.8 i 4.13 oraz na wykresach z badań strukturalnych /rys. 4.11, 4.12 i 4.19/ z wynikami z badań struktury połączeń należy stwierdzić, że nie występuje zależność pomiędzy grubością warstw pośrednich a wytrzymałością złączy. Na przykład: warstwa pośrednia w złączu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CuMn<sub>3</sub> uzyskanym przez spajanie bezpośrednie jest o wiele cieńsza niż warstwa pośrednia w złączu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Cu spajany poprzez szkliwa, a wytrzymałość złącza pierwszego jest o wiele wyższa niż drugiego. Należy więc sądzić, że o wytrzymałości uzyskanych połączeń decyduje nie grubość warstwy pośredniej, ale jej struktura i skład, a także kształt samego złącza.

Istotnym czynnikiem są również wartości stałych fizycznych charakteryzujących spajane materiały / $\alpha$  i  $E$ /, które wpływają na wielkość naprężeń termicznych i własnych.

Jak wykazują badania statystyczne /rozdział 4.1; 4.2; 4.3/, otrzymuje się dużą powtarzalność uzyskanych wyników przy spajaniu szklivami i spajaniu bezpośrednim, co świadczy o walorach użytkowych tych technik.

Jak wykazały przeprowadzone pomiary i obliczenia w złączu ceramika tlenkowa typu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -metal występują duże naprężenia ściskające i rozrywające. Naprężenia te mogą występować zarówno w czasie procesu spajania - z tym, że najgroźniejsze są one przy studzeniu wyrobu - jak i w czasie normalnej eksploatacji, gdzie również mamy cykliczne obciążenia temperaturowe, jak np. dla  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Me  $+20$  to  $+300^\circ\text{C}$  / $293$  to  $573$  K/, a dla  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Me  $-40$  to  $+300^\circ\text{C}$  / $233$  to  $573$  K/, w bardzo krótkich czasach.

W zasadzie wszystkie zbadane procesy spajania /bezpośredniego, elektrospajania i spajania za pomocą szkliv/ nadają się do zastosowań przemysłowych, chociaż wydaje się, że - z uwagi na stosunkową prostotę procesu, wytrzymałość mechaniczną i cenę - najbardziej do zastosowań przemysłowych nadaje się spajanie poprzez szkliwa.

### 5.1. Wnioski końcowe

Podsumowując wyniki badań własnych i dane literaturowe można stwierdzić, że:

1. Warunki optymalne przy spajaniu przy użyciu spoiw amorficznych /szkliv/ są następujące: temperatura spajania właściwego -  $530 \pm 10^\circ\text{C}$  / $803 \pm 10$  K/, czas spajania -  $26 \pm 3$  min, atmosfera - powiet-

rze, grubość warstwy szkliva  $\sim 300 \mu\text{m}$ , szybkość studzenia złącza  $\leq 40^\circ\text{C}/\text{min} / 313 \text{ K}/\text{min}/$ .

2. Warunki optymalne przy spajaniu bezpośrednim są następujące:

- dla ceramiki  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : temperatura spajania -  $1050^\circ\text{C} / 1323 \text{ K}/$ , czas spajania - 0,5 h, atmosfera - suchy wodór,
- dla ceramiki  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ : temperatura spajania -  $1075^\circ\text{C} / 1348 \text{ K}/$ , czas spajania 0,5 h, atmosfera ochronna - suchy wodór [punkt rosy  $\geq -30^\circ\text{C} / 243 \text{ K}/$ ].

3. Naprężenia maksymalne w złączu  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -metal powstające w cyklu  $-40^\circ\text{C} - +300^\circ\text{C} - -40^\circ\text{C} / 233 \text{ K} - 573 \text{ K} - 233 \text{ K}/$  trwającym 220 s wynoszą: naprężenia ściskające - 31,99 MPa, naprężenia rozciągające + 92,81 MPa. Wartości te są mniejsze niż wykazały badania autorów pracy [46].

4. Wszystkie otrzymane złącza, niezależnie od stosowanej techniki spajania, mają charakter dyfuzyjny, a otrzymane grubości warstw wynoszą:

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| - w spajaniu bezpośrednim              | 8,4 - 12 $\mu\text{m}$   |
| - w elektrospajaniu                    | 9,4 - 15 $\mu\text{m}$   |
| - w spajaniu przy użyciu szkliv        |                          |
| dla $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 8,4 - 26 $\mu\text{m}$   |
| dla $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 8,4 - 19 $\mu\text{m}$ . |

## 6. SPIS LITERATURY

- [1]. Nolte H.E., Spurck R.F.: Television Eng., 1950, vol. 1, nr 11
- [2]. Pincus A.G.: J.Am.Ceram.Soc., 1953, nr 5
- [3]. Bendley R.J.: Ceramic Age., 1951, vol. 58, nr 1
- [4]. Kazakov N.F.: Diffuzionnaja svarka v vakume, Moskva, Maszynostrojenije 1970
- [5]. Suga T.: Bruchmechanische Charakterisierung und Bestimmung der Haftfestigkeit von Materialüberängen Max-Planck-Institut für Metalforschung, Stuttgart 1984
- [6]. Naka M., Asami K., Okamoto J. and Arata Y.: Intermediary Layer of Titanium Oxide in  $Al_2O_3/Cu$  Joint. Using Amorphous Cu-Ti Filler Metals. Trans. JWRI Vol. 12, No 1, 1983
- [7]. Olszyna A., Pietrzak K., Riedl W., Włosiński W.: Spajanie ceramiki korundowej z miedzią, Materiały Elektroniczne nr 1, 1986
- [8]. Kaba T., Shimada M. and Koizumi M.: Diffusional Reaction Bonding of  $Si_3N_4$  Ceramics under High Pressure, Journal of American Ceramic Soc. August 1983
- [9]. Neuhauser R.G.: Pressure - made soft - metal vacuum seals for glass and ceramics. Vacuum, Vol. 29, No 6/7, 1980
- [10]. Dunn B.: Field Assisted Bonding of Beta-Alumina to Metals - Journal of the American Ceramic Society, Vol. 62, No 11-12/1979
- [11]. Grünling H.W.: Hochtemperaturbeständige Keramik - Metal - Verbindungen, Schweißen und Schneiden, 2/1973
- [12]. Klomp J.T., Bodten Th.P.J.: Sealing Pure Alumina Ceramics Metals. Ceram.Bull. 49 /1970/. H.2.S.204/11
- [13]. Jung J., Reck A., Ziegler R.: Erfahrungen mit einer Metal - Keramik - Verbindung für elektrochemische Sauerstoffmeßgeräte - Detscher Verband Schweißtechnik, 1980 ISBN 3-87115-371-9
- [14]. Moorhead A.J., Morgan C.S., Woodhouse J.J., Reed R.W.: Brazing of Sensors for High - Temperature Steam Instrumentation Systems, Welding Journal, April 1981
- [15]. Matox D.M., Smith H.D.: Role of Manganese in the Metalization of High Alumina Ceramics, Ceramic Bulletin, Vol. 64, No. 10 /1985/
- [16]. Włosiński W.: Połączenia ceramiczno-metalowe, PWN Warszawa 1984
- [17]. Naka M., Sampath K., Okamoto J., Arata Y.: Influence of Brazing Condition on Shear Strength of Alumina-Kovar Joint Made with Amorphous  $Cu_{50}Ti_{50}$  Filler Metal - Trans. JWRI Vol. 12, No. 2, 1983
- [18]. Naka M., Kim K., Okamoto J.: Joining  $Al_2O_3$  to  $Al_2O_3$  by Brazing - Trans. JWRI Vol. 13, No. 1, 1984
- [19]. Elssner G., Pabst R.F.: J. Mat. Sci. 15, 1980
- [20]. Dickson J.F.: Direct bond copper technology: materials, methods, applications, International Journal for hybrid mikroelectronics, Vol. 5, No. 2 /1982/, str. 103-109
- [21]. Burgess J.F., Neugebauer C.A., Flangan G., Moore R.E.: The direct bonding of metals to ceramics and application in electronics, Electrocomponent Science and Technology 1976, Vol. 2, str. 233-240
- [22]. Chaklander A.C.D., Armstrong A.M., Misra S.K.: Wetting of Sapphire by liquid Copper-Oxygen Alloys, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 51, No 11, 1968, str. 630-633

- [23]. Wallis G.: Direct - Current Polarization During Field - Assisted Glass Metal Sealing, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 53, No. 10, 1970
- [24]. Borom M.: Electron - Microprobe Study of Field - Assisted Bonding of Glasses to Metals, *Journal of The American Ceramic Society*, Vol. 56, No. 5, 1973
- [25]. Arata Y., Ohmori A., Sano S., Okamoto J.: Pressure and Field Assisted Bonding of Glass to Aluminium - *Transactions of JWRI*, Vol. 13, No. 1, 1984
- [26]. Frey T., Schaeffer H.: Fügeproblem bei der Entwicklung einer Sauerstoffsonde - DVS Berichte No. 66, *Proceedings, International Conference, Joining of Ceramics, Glass and Metal. Baden-Baden, 3-5 Dec. 1980*
- [27]. Dunn B., Evenden T.: Thermocompression methods of forming sodium-sulfur cell casings, *United States Patent 4,236,661*, Dec. 2, 1980
- [28]. Klomp J.T.: Solid State Bonding of Metals to Ceramic. *Science of Ceramics*, Bd. 5, s. 501/22 *Publ.Swed.Inst. Silicate Res.*, 1970
- [29]. Scott C., Tran V.B.: Diffusion Bonding of Ceramics, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, Vol. 64, No 8 /1985/
- [30]. Allen R.V., Bailey F.P., Borbidge W.E.: Solid State Bonding of Ceramics with Platinum Foil, *Platinum Metals Review*, Vol. 25, No. 4, Oct. 1981, pp. 152-155
- [31]. Arata Y., Ohmori A.: Studies on Solid State Reaction Bonding of Metal and Ceramic /Report I/, *Transactions of JWRI*, Vol. 13, No. 1, 1984
- [32]. Włosiński W., Kulesza T.: Dyfuzyjne zgrzewanie ceramiki z metalami, *Przegląd Spawalnictwa*, 1975, nr 12
- [33]. Dawihl W., Klingler E.: Mechanische und thermische Eigenschaften von Schweißverbindungen des  $Al_2O_3$  mit Metallen, *Der. DKG 46 /1969/ H. 1 S 12/18*
- [34]. Crosbie G.M., Tennenhouse G.J.: Potassium Beta - Alumina Membranes, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 65, No. 4 1982
- [35]. Gordon R., Miller G.R.: Ceramic Battery to Power Electric Vehicles, *Ceramic Industry Magazine*, March 1978
- [36]. Lingscheit J.N., Tennenhouse G.J, Wahlen T.J.: Compositions and Properties of Conductive Ceramics for the Na-S Battery, *Ceramic Bulletin*, Vol. 58, No. 5, 1978
- [37]. Barry T.J., Schajer G.S., Stackpool F.M.: Untersuchung von Lötglas - Eigenschaften zur Verwendung in Natrium Schwefel - Batterien. *DVS Berichte No. 66*, 1980
- [38]. Gibas T.: Korund i jego zastosowanie w technice, *Wydawnictwo "Śląsk" Katowice*, 1970
- [39]. Ciszewski B., Grudzieński A.: Geometryczne rozważania nad możliwością występowania prostych dyslokacji krędeziowych w monokryształach syntetycznego korundu, *Biuletyn WAT*, 1968, nr 9, s. 25
- [40]. Desmay gest CEC Notice 1972 nr 2
- [41]. Kyoto Ceramic. Fine ceramics. Cat./107511 TD
- [42]. Quartex - Katalog RC Seine 56 B 382, 1983
- [43]. Ranachowski J., Święcki Z., Wala D.: Badanie zjawisk reologicznych w masach ceramicznych przeznaczonych na kształtki do elementów mocy, *Sprawozdanie z prac ONPMP*, 1977

- [44]. Miller M., Mc Entrie B., Miller G., Gordon R.: A prepilot process for the fabrication of polycrystalline  $\beta$  -Alumina Electrolyte Tubing, Ceramic Bulletin, Vol. 58, No. 5, 1979
- [45]. Evans J.R.G., Stevens R.: The thermal shock of  $\beta$  -alumina, Journal of Materials Science, No. 19, 1984
- [46]. May G.J., Henderson C.M.B.: Thermal expansion behaviour of sodium - beta-alumina, Journal of Materials Science, No. 14, 1979
- [47]. Desplanches G., Rigal M., Wocker 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
- [48]. Mc Entrie B., Barlett R.A., Miller G.R., Gordon R.S.: Effect of Decomposition on the Densification and Properties of Nasicon Ceramic Electrolytes, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 66, No. 10, 1983
- [49]. Buch A.: Własności mechaniczne czystych metali, WNT, Warszawa, 1968
- [50]. Baker D.J., Bones R.J., Partridge B.A.: Metal-ceramic seals for sodium/sulphure battery cells, DVS Berichte, No. 66, 1980
- [51]. Industrial Glasses - Product Information No. 9016.- prospekt firmy SCHOTT-RUHR-GLAS GmbH, 1985
- [52]. Radomski T., Ciszewski A.: Lutowanie, WNT, Warszawa 1979
- [53]. Chandra S.: Superionic Solids, North-Holland 1981
- [54]. Farrington G.C., Dunn B.: Solid State Ionics, 7,267 - 1982
- [55]. Dunn B., Farrington G.C.: Solid State Ionics, 9/10 - 1983, s. 223
- [56]. Ghosal B., Mangle E.A., Topp M.R., Dunn B., Farrington G.C.: Solid State Ionics, 9/10 - 1983, s. 273
- [57]. Miles L.J., Wynn J.: Jons, Proc.Brit.Cer.Soc. 19, 179, 1971
- [58]. Gordon R.S., Miller G.R.: Ceramic Battery to Power Electric Vehicles, Ceramic Industry Magazine, March 1978
- [59]. May G.J., Tan S.R.: Recent Progress in the Development of Beta - Alumina for the Sodium Sulphur - Battery, Electrochemia Acta, Vol. 24, 755-763/1979
- [60]. 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
- [61]. Petzow G., Suga T., Elssner G., Turwitt M.: Nature and Structure of Metall-Ceramic Interfaces, Max Planck Institut fur Metall forschung, 1986
- [62]. Mc Namee N., Ashuest J.G.: Ultrafast Ceramographic Preparation of Sodium-Alumina, Metallography 15/1982
- [63]. 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
- [64]. Mizuhara H., Mally K.: Ceramic to Metal joining with active brazing filler metal, Welding Journal, october 1985
- [65]. ASTM F-19-61 CLM-15
- [66]. ASTM Designation F-44-64T
- [67]. Oguma M., Fairbanks C., Hasselman D.: Thermal stress of Brittle Ceramic by conductive heat transfer in a liquid metal quenching medium, Journal American Ceramic Society, April 1986
- [68]. Gatewood B.E.: Thermal stresse, London Mc Graw-Hill 1957
- [69]. Dürrwächter E.: Kupfer - Keramik - Verbindungen für die Leistungselektronik, Pract.Met. 23, 1986



- [70]. Turwitt M., Müche H., Opiolka S., Elssner G.: Metallographische Prüfung von Metall - Keramik - Übergängen, Pract.Met. 23, 1986
- [71]. Evans A.G., Wiederhorn S.M.: Proof testing of Ceramic materials - on analytical basis for failure prediction - I.J. of Fracture 10 /1974/, s. 379-392
- [72]. Evans A.G.: Progress in Mat.Sci. 21 /1976/, s. 171-441
- [73]. Naka M., Hirono Y., Okamoto J.: Wetting of Alumina by Molten Aluminum and Aluminum - Copper Alloys, Transaction of JWRI, Vol. 13, No. 2, 1984

1. Wprowadzenie i cel pracy .....	5
2. Warunki pracy wyrobów, charakterystyka materiałów techniki spajania - dane literaturowe .....	5
2.1. Warunki pracy połączeń ceramika tlenkowa typu $Al_2O_3$ -Cu .....	5
2.2. Charakterystyka stosowanych materiałów .....	10
2.2.1. Ceramika tlenkowa typu $\alpha$ - $Al_2O_3$ .....	10
2.2.2. Ceramiczne przewodniki jonowe / $\beta$ - $Al_2O_3$ , $\beta$ "- $Al_2O_3$ , Nasicon, $ZrO_2$ / .....	14
2.2.3. Metale spajane z ceramiką tlenkową typu $Al_2O_3$ .....	17
2.2.4. Materiały dodatkowe używane w procesie spajania .....	18
2.3. Techniki spajania .....	21
2.3.1. Technika metalizacji proszkowej .....	23
2.3.2. Technika równoczesnego spiekania warstw metalicznych i $Al_2O_3$ .....	26
2.3.3. Technika lutów aktywnych .....	26
2.3.4. Technika spajania bezpośredniego .....	27
2.3.5. Zgrzewanie dyfuzyjne .....	28
2.3.6. Technika spajania w wysokich ciśnieniach .....	30
2.3.7. Technika spajania kompresyjnego i termokompresyjnego .....	30
2.3.8. Spajanie lutami amorficznymi /szkliva, luty metaliczne/ .....	31
2.3.9. Spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego /elektrospajanie/ .....	34
2.4. Metody badań złączy $Al_2O_3$ -Cu .....	39
2.4.1. Badania strukturalne .....	40
2.4.2. Badania wytrzymałościowe .....	40
2.5. Wnioski z danych literaturowych .....	42
3. Badania własne .....	43
4. Wyniki prac własnych .....	43
4.1. Spajanie ceramiki tlenkowej typu $Al_2O_3$ z miedzią, przy użyciu spoiw amorficznych /szkliw/ .....	43
4.2. Spajanie bezpośrednio ceramiki tlenkowej typu $Al_2O_3$ z miedzią .....	61
4.3. Spajanie przy udziale zewnętrznego pola elektrycznego /elektro- spajanie/ .....	74
4.4. Badania strukturalne złączy .....	77
4.4.1. Opis metod badań .....	77
4.4.2. Wyniki badań strukturalnych dla złączy ceramika tlenkowa typu $Al_2O_3$ -miedź, otrzymanych poprzez spajanie spoiwami amorficznymi - szklivami .....	78
4.4.3. Wyniki badań strukturalnych dla złączy ceramika tlenkowa typu $Al_2O_3$ -miedź, otrzymanych poprzez spajanie bezpośrednie .....	79
4.4.4. Wyniki badań strukturalnych dla złączy ceramika $\beta$ - $Al_2O_3$ -miedź otrzymanych przez elektrospajanie .....	81
4.4.5. Analiza wyników badań strukturalnych .....	82
4.5. Pomiary i obliczenia rozkładu temperatury i naprężeń w złączu ceramika typu $\beta$ - $Al_2O_3$ -metal .....	85
5. Omówienie wyników uzyskanych na podstawie badań własnych .....	93
5.1. Wnioski końcowe .....	94
6. Spis literatury .....	96



