

# Warstwy pośrednie w złączach materiałów różnoimiennych

## 1. WSTĘP

W technologii budowy maszyn, w urządzeniach przemysłowych, a także w podzespołach elektronicznych i kompozytach coraz częściej zachodzi konieczność spajania materiałów różniących się znacznie właściwościami. Chodzi tu przede wszystkim o spajanie szeroko rozumianej ceramiki /tlenki, azotki, borki i węgliki/ z metalami różniącymi się znacznie np. temperaturą topnienia.

Technologie spajania materiałów różniących się właściwościami są bardzo różnorodne i najczęściej zależą od grupy materiałów i z góry zaplanowanych do osiągnięcia właściwości złączy, np. duża wytrzymałość mechaniczna lub duża żaroodporność wymagają specjalnych warstw pośrednich wykorzystujących metale trudnotopliwe; dobre właściwości dielektryczne wymagają tlenkowych warstw pośrednich, a odporność chemiczna i duża odporność na przebicie wymaga stosowania szklistych warstw pośrednich. Obecnie przy spajaniu materiałów różnoimiennych są stosowane takie procesy jak: spiekanie warstw pośrednich, natryskiwanie połączone ze spiekaniem, nanoszenie warstw metodami CVD, lutowanie i infiltracja.

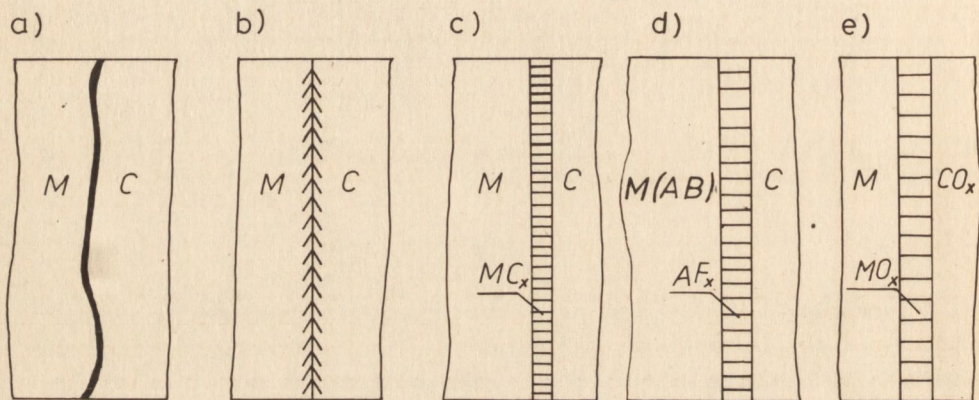
Przy projektowaniu procesu technologicznego spajania materiałów różnoimiennych należy rozpatrzyć i rozwiązać takie zagadnienia jak: układy równowag spajanych materiałów, zwilżalność, reaktywność spajanych materiałów w określonych warunkach technologicznych oraz wpływ procesów spajania na stan naprężeń w złączu w czasie procesu wytwarzania i eksploatacji. Wszystkie te procesy i zjawiska mają istotny wpływ na tworzenie się warstw pośrednich.

Niniejszy artykuł jest przeglądem ważniejszych publikacji oraz podsumowaniem naszych krajowych osiągnięć w tej dziedzinie.

## 2. PODZIAŁ WARSTW POŚREDNICH

Są podejmowane próby segregowania warstw pośrednich według procesów ich tworzenia lub według uzyskanych właściwości. Najpełniejszego podziału warstw pośrednich można jednak dokonać na podstawie fizykochemicznych zjawisk występujących w czasie ich tworzenia [1, 2].

Na rysunku 1 przedstawiono podział warstw na pięć grup obejmujących różny przebieg zjawisk fizykochemicznych i pokrywających się z zasadniczymi grupami procesów spajania. Każdy z wymienionych na rysunku 1 typ warstwy występuje w rozwiązaniach technicznych w zależności od zastosowanej technologii.



Rys. 1. Schemat typów warstw przejściowych

Warstwa /M/ oznacza warstwę metaliczną i zawiera co najmniej dwa elementy A i B

Warstwa /C/ oznacza warstwę, np. ceramiczną

a/ połączenie mechaniczne lub adhezyjne,

b/ warstwa graniczna powstała dzięki zwilżaniu i rozpuszczaniu, np. Nb w W lub Ni w Mo,

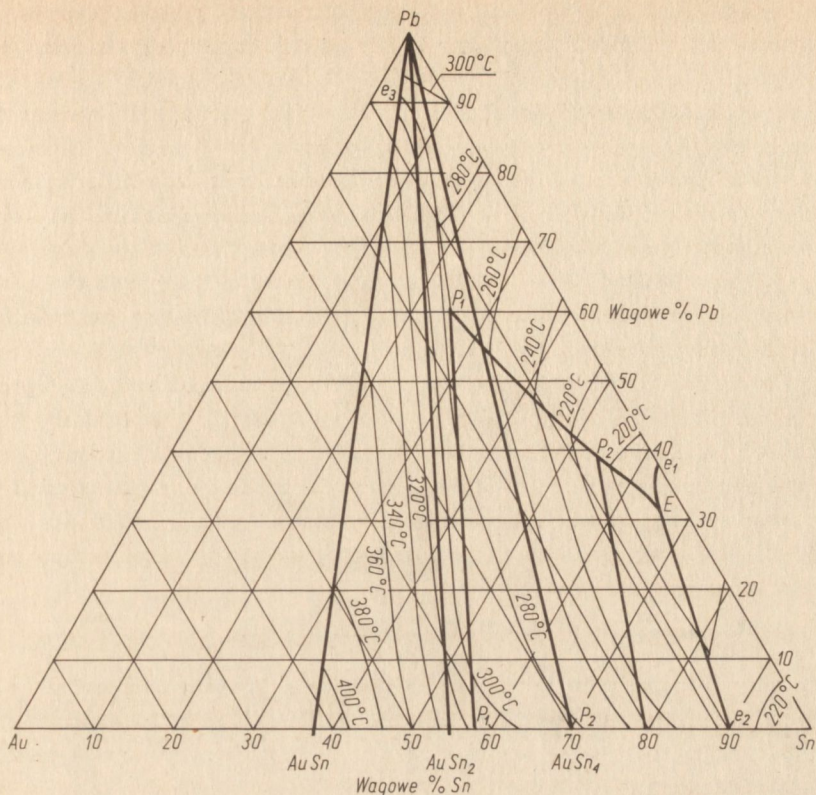
c/ warstwa graniczna reakcyjna, np.: Ti-C lub  $Al_2O_3$ -Mn,

d/ warstwa typu objętościowo-dyfuzyjnego, np.: Ti/Al/-B lub  $Al_2O_3$ -Ti,

e/ połączenie tlenkowe, gdzie  $\Delta F_{MOy} < \Delta F_{COy}$

## 3. WYKORZYSTANIE UKŁADÓW RÓWNOWAG DO OCENY WARSTW POŚREDNICH

Przy projektowaniu procesów technologicznych spajania, jak i do oceny mikrostruktury warstw pośrednich, bardzo przydatna jest analiza układów równowag danych metali lub stopów. Chodzi przede wszystkim o rozpatrzenie możliwości tworzenia przez dane metale lub stopy roztworów stałych, wzajemnej rozpuszczalności lub ewentualnie tworzenia się związków między-metalicznych. Przykładem analizy podwójnych i potrójnych układów równowag jest praca Alpera [3], gdzie zostały rozpatrzone szczegółowo zjawiska "gorących pęknięć" w procesie spawania, możliwości tworzenia związków



Rys. 2. Układ potrójny równowagi Au-Sn-Pb

międzymetalicznych w lutowaniu miękkim i twardym oraz obniżanie temperatury aktywnego spajania ceramiki z metalami.

Na rysunku 2 pokazano potrójny układ równowagi "złoto-cyna-olów" przydatny do analizy lutowania miękkiego. W często spotykanym składzie spoiwa miękkiego 40Pb60Sn rozpuszczalność Au, jak widać z wykresu równowagi, jest zależna od temperatury i tak np.: w temperaturze 225°C rozpuszcza się w formie roztworu stałego 11% Au, w temperaturze 250°C - 17% Au, a w temperaturze 275°C - już 24%. Z tego można wyciągnąć wniosek praktyczny w technologii lutowania, a mianowicie, że regulując grubość warstwy złota na lutowanych zespołach oraz dobierając temperaturę lutowania można uniknąć powstawania kruchych związków w warstwie pośredniej.

Przy analizie złączy miedzianych obwodów drukowanych spoiwem SnAg<sub>2,5</sub> stwierdza się występowanie szkodliwych, kruchych związków międzymetalicznych.

Jak wynika z potrójnego układu równowagi Cu-Ag-Sn w temperaturze 400°C rozpuszczalność Cu jest wystarczająca do powstania związku Cu<sub>3</sub>Sn. Przy chłodzeniu następuje reakcja ciecz + Cu<sub>3</sub>Sn ⇌ Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. W temperaturze 350°C może wystąpić również czwarta faza, a mianowicie ciecz + Cu<sub>3</sub>Sn ⇌ Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> + Ag<sub>3</sub>Sn. Tak więc dobierając skład chemiczny spoiwa, temperaturę i czas

spajania można świadomie kształtować mikrostrukturę złącza. Wykres Cu-Ag-Sn może być również przydatny w badaniach struktury złącza. W połączeniach "ceramika-metal" wykonywanych metodą warstw z proszków spiekanych trudno topliwych metali /MoMn lub WMn/ na podłożu ceramicznym, a następnie pokrywanych warstwami niklu, miedzi lub żelaza i lutowanych do części metalowych przy użyciu tzw. spoiw twardych /Ag-Cu/, przedmiotem analizy może być to, czy i w jakim stopniu występujące metale mogą tworzyć roztwory stałe ciągłe, a kiedy mogą występować niepożądane związki, jak np.  $Fe_3Mo_2$ . Przy złączach aktywnych, w których metale spaja się z ceramiką przy pomocy spoiw /Ti, V, Zr i Nb/ aktywnie zachowujących się względem podłoża ceramicznego, stopy Ti-Zr charakteryzują się bardzo wysokimi temperaturami topnienia, co utrudnia proces lutowania. Wprowadzenie jednak 5% Be do stopu Ti-Zr powoduje obniżenie temperatury topnienia do  $965^{\circ}C$ . Innym przykładem wykorzystania układów równowag jest analiza rozkładu związku tytan-wodór, który obecnie jest powszechnie wykorzystywany przy aktywnym lutowaniu w próżni. Wykorzystuje się tu aktywność Ti względem podłoża ceramicznego oraz niską temperaturę rozkładu wodoru tytanu.

#### 4. ZJAWISKA POWIERZCHNIOWE ŁĄCZONYCH MATERIAŁÓW

Zjawiska powierzchniowe występujące w czasie spajania materiałów różnoimiennych można opisać za pomocą powierzchniowej energii swobodnej, która jest energią potrzebną do utworzenia jednego centymetra kwadratowego nowej powierzchni.

Obliczenie energii powierzchniowej kryształów jonowych w odróżnieniu od energii powierzchniowej kryształów kowalencyjnych lub ciał stałych o wiązaniach Van der Waalsa jest trudne. Należy bowiem uwzględnić, poza sumą wzajemnego oddziaływania atomów na powierzchni, energię kulombowską oraz oddziaływanie dipolowe. Przy obliczaniu energii powierzchniowej metali uwzględnia się głównie czynnik jakim jest energia elektronów przewodnictwa. Stosując np. metodę "cząstki w pudle" energię powierzchniową otrzymuje się jako różnicę między energią elektronów w pudle otoczonym ścianami potencjału a energią w nieskończonym ośrodku o jednorodnej gęstości elektronów.

Powierzchniowa energia swobodna jest wielkością termodynamiczną i odgrywa ważną rolę w reakcjach chemicznych, w zwilżaniu i w adhezji. Praktycznym wskaźnikiem charakteryzującym zwilżalność spajanej powierzchni przez zastosowane spoiwo jest graniczny kąt zwilżania  $\Theta$  pomiędzy ciałem stałym i cieczą /spoiwem/ określony ze wzoru

$$\cos \Theta = \frac{W_{sp} - W_{sc}}{W_{cp}}$$

gdzie:

$W_{sp}$  - energia jednostkowa na powierzchni rozdziału fazy stałej i par fazy ciekłej,

$W_{sc}$  - energia jednostkowa na powierzchni rozdziału fazy ciekłej i stałej,

$W_{cp}$  - energia jednostkowa na powierzchni rozdziału fazy ciekłej i własnych par.

Warunkiem dobrego zwilżania /rozpływania się spoiwa po ciele stałym/ jest spadek energii swobodnej. Zachodzi to wtedy, gdy energia powierzchniowa ciała stałego przewyższa sumę energii powierzchniowej cieczy oraz energię granic rozdziału "ciecz-ciało stałe".

W tabeli 2 są zestawione wartości napięcia powierzchniowego i stałych kapilarnych zgodnie ze wzorem

$$h = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho g}}$$

gdzie:

$\sigma$  - energia powierzchniowa,

$\rho$  - gęstość cieczy,

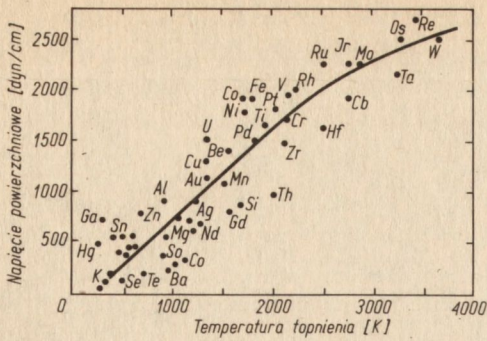
$g$  - przyspieszenie ziemskie.

Tabela 1. Napięcie powierzchniowe i stałe kapilarne [25]

Pierwias-tek	Rodzaj środowiska	Tempe- ratura top- nienia	Tempe- ratura bada- nia	Napięcie powierzchniowe	Stała kapilarna h
		/°C/	/°C/	/dyn/cm/	/cm/
H <sub>2</sub> O	powietrze	0	25	71,97	0,383
Hg	próżnia	-38,9	25	484	0,269
Sn	próżnia	232	250	≈ 550	≈ 0,400
Pb	próżnia	327	330	≈ 450	≈ 0,293
Zn	próżnia	419	420	773	0,490
Al	próżnia	660	800	≈ 850	≈ 0,854
Ag	H <sub>2</sub>	961	1000	≈ 1000	≈ 0,477
Cu	próżnia	1083	1083	1300	0,576
Ni	próżnia	1455	1455	≈ 1700	≈ 0,668
Fe	próżnia	1535	1535	1500-1800	0,661+0,724
Mo	próżnia	2620	2620	2080	0,674
W	próżnia	3410	3410	2300-2500	0,518+0,540

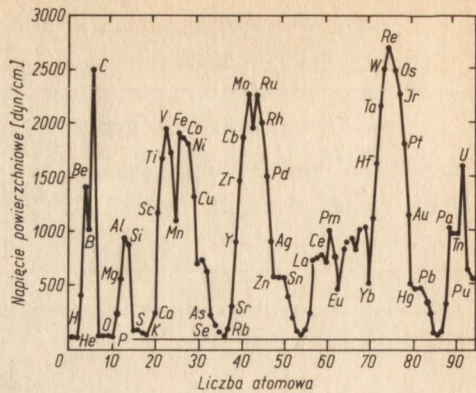
Mimo iż napięcie powierzchniowe nie jest wprost zależne od temperatury, to jednak można powiedzieć, że jest tym wyższe im wyższa jest temperatura topnienia metali /rys. 3/.

Wielkość napięcia powierzchniowego zmienia się w zależności od liczby atomowej pierwiastka, co jest uwidocznione na rysunku 4.



Rys. 3. Napięcie powierzchniowe w zależności od temperatury topnienia [25]

W pracach technologicznych i w badaniach stosuje się poza znanymi metodami mikroskopowymi pomiaru granicznego kąta zwilżania lub pomiaru rozplýwmości spoiwa na podłożu przeznaczonym do spajania inne, dokładniejsze metody jak np. zastosowana przez Tomasika [5] metoda pomiaru równoważnego ciśnienia argonu wprowadzanego do ciekłego metalu lub zastosowana przez Senkarę dynamiczna ocena kąta zwilżania przez pomiar kamerą szybko zmieniających się zdjęć [6]. Stosuje się też próby rachunkowego ujęcia zjawisk kapilarnych w warstwie metalicznej spiekanej na podłożu ceramicznym [7].



Rys. 4. Napięcie powierzchniowe w zależności od liczby atomowej pierwiastka

## 5. ASPEKTY TERMODYNAMICZNE TWORZENIA SIĘ WARSTW POŚREDNICH

W spajaniu materiałów różniących się znacznie właściwościami, duże znaczenie mają chemiczne i fizyczne oddziaływania pomiędzy łączącymi materiałami, warstwami lub składnikami łączonymi w jedną całość. Sumę tych wzajemnych oddziaływań Elssner i Petzow [8] określają jako odpowiedniość. O dobrej odpowiedniości mówi się wtedy, gdy wzajemne oddziaływania materiałów przy łączeniu ich w jedną całość i w czasie ich eksploatacji nie prowadzą do jakichkolwiek niedopuszczalnych dużych zmian właściwości. Autorzy ci podkreślają na przykładzie spajania Nb z  $Al_2O_3$  znacznie właściwości termodynamicznych, od których zależy m.in. tworzenie się związków i morfologia warstwy pośredniej, co z kolei wpływa znacznie na zachowanie się złącza w czasie eksploatacji. Przy ustaleniu wielkości potencjału termodynamicznego  $\Delta G^0$ , dla przewidywanych reakcji chemicznych przebiegających w procesie spajania, można korzystać z metody Evansa-Kubaszewskiego wyznaczania zależności  $\Delta G = f/T$  opisanej wzorem:

$$\Delta G^0 = A + BT \lg T + CT^2 + DT^{-1} + IT \quad /cal/mol/.$$

Współczynniki A, B, C, D i I dla określonych temperatur T i dla prawdopodobnych reakcji chemicznych zachodzących przy łączeniu ceramiki korundowej z metalami zostały obliczone i podane w pracy [9]. Jeżeli proces spajania przebiega w określonych regulowanych atmosferach ochronnych, to wtedy zależność potencjału termodynamicznego od prężności składników tej atmosfery można opisać wzorem

$$\Delta G_{T_1} = \Delta G^0_{T_1} + RT_1 \ln \left( \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right)^m$$

Obliczenia potencjałów termodynamicznych  $\Delta G^0$  dla reakcji zachodzących przy spajaniu  $Al_2O_3$  z metalami przez warstwy pośrednie molibdenowo-manganowe i tytanowe wykonane w pracy [9] i przedstawione w tabeli 2.

Tabela 2. Wielkość potencjałów termodynamicznych dla reakcji chemicznych zachodzących przy spajaniu ceramiki korundowej z metalami

Lp.	Rodzaj reakcji	Potencjał termodynamiczny $\Delta G$ w temperaturze	
		1300 K	1500 K
1	$Mn + Al_2O_3 + H_2O = MnAl_2O_4 + H_2O$	- 38786	- 38411
2	$Mn + SiO_2 + H_2O = MnSiO_3 + H_2$	- 31406	- 31212
3	$Fe + Al_2O_3 + H_2O = FeAl_2O_4 + H_2$	- 13512	- 15227
4	$2Fe + SiO_2 + 2H_2O = Fe_2SiO_4 + 2H_2$	- 16747	- 10803
5	$Mg + Al_2O_3 + H_2O = MgAl_2O_4 + H_2$	- 80509	- 78869
6	$Mg + SiO_2 + H_2O = MgSiO_3 + H_2$	+ 52171	+ 54130
7	$2Mg + SiO_2 + 2H_2O = Mg_2SiO_4 + 2H_2$	- 156538	- 155229
8	$FeSi + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2 + Fe$	- 76969	- 76166
9	$Si/Fe/ \text{ stop} + 2H_2O = SiO_2/Fe/ + 2H_2$	- 157133	- 153564
10	$Si + 2H_2O = SiO_2 + 2H_2$	- 74330	- 73121
11	$Ti_{/s/} + H_2O_{/g/} = TiO_{/s/} + H_2_{/g/}$	- 65727	- 65014
12	$2Ti_{/s/} + 3H_2O_{/g/} = Ti_2O_3_{/s/} + 3H_2_{/g/}$	- 162577	- 160077
13	$Ti_{/s/} + 2H_2O_{/g/} = TiO_2_{/s/} + 2H_2_{/g/}$	-	-
14	$Ti_{/s/} + 2H_2O_{/g/} = TiO_2_{/s/} + 2H_2_{/g/}$	- 89640	- 88346

Z otrzymanych wyników widać, że spinel manganowo-glinowy jest związkami termodynamicznie trwałym w zakresie temperatur do 1500 K w atmosferze wilgotnego wodoru. Nie można również wykluczyć tworzenia się związków kilkuskładnikowych typu  $Mn/MgO/Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

Tworzenie się związków złożonych w warstwach pośrednich często rozstrzyga o własnościach mechanicznych złącza. Nieco inne podejście do obliczeń termodynamicznych prezentują Klomp i Vrugt [10]. Autorzy ci przyjmują, że pierwszym istotnym etapem procesu spajania jest kontakt fizyczny - zwiłzalność.

Tworzącą się warstwę pośrednią pomiędzy metalem i ceramiką można obliczyć uwzględniając zmianę energii powierzchniowej metalu  $\gamma_m$ , ceramiki  $\gamma_c$  i formującej się warstwy pośredniej  $\gamma_{mc}$  z zależności:

$$\Delta G = [(\gamma_m - \gamma_c) - \gamma_{mc}]$$

Zmiana energii  $\Delta G$  winna odpowiadać pracy adhezji  $W_{ad}$ , która z kolei jest równa naprężeniu teoretycznemu  $\sigma$  potrzebnemu do rozdzielenia złączonych ze sobą elementów

$$\sigma = \frac{1,03 W_{ad}}{d \gamma_{mc}}$$

gdzie:  $d$  - odległość pomiędzy metalem i ceramiką.

Następny etap procesu spajania jest już ściśle związany z reakcjami zachodzącymi w warstwach kontaktowych.

W przypadku, gdy łączone materiały nie są prostymi metalami lub ich związkami /np. tlenki pojedyncze/, liczenie potencjałów termodynamicznych przebiegających reakcji jest znacznie trudniejsze.

Gardon [11] rozpatrzył taki złożony układ spajania stopów z ceramiką wykorzystując znajomość zjawisk zachodzących w procesie korozji metali wywołanej stopionym szkłem, licząc siłę elektromotoryczną jako funkcję stosunku aktywności chemicznej tlenku do tlenu ze wzoru

$$E = E_0 + RT \ln \frac{a_{MeO} / a_{O_2}^{1/2}}$$

gdzie:  $E_0$  - stała ogniwa pomiarowego /w przeprowadzonych pomiarach była równa 1/.

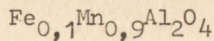
Przy braku rozpuszczalności tlenku MeO  $[a_{MeO}^{-1}]$  zależność tę można zapisać

$$E = E_0 + RT \ln \frac{1}{P_{O_2}^{1/2}}$$

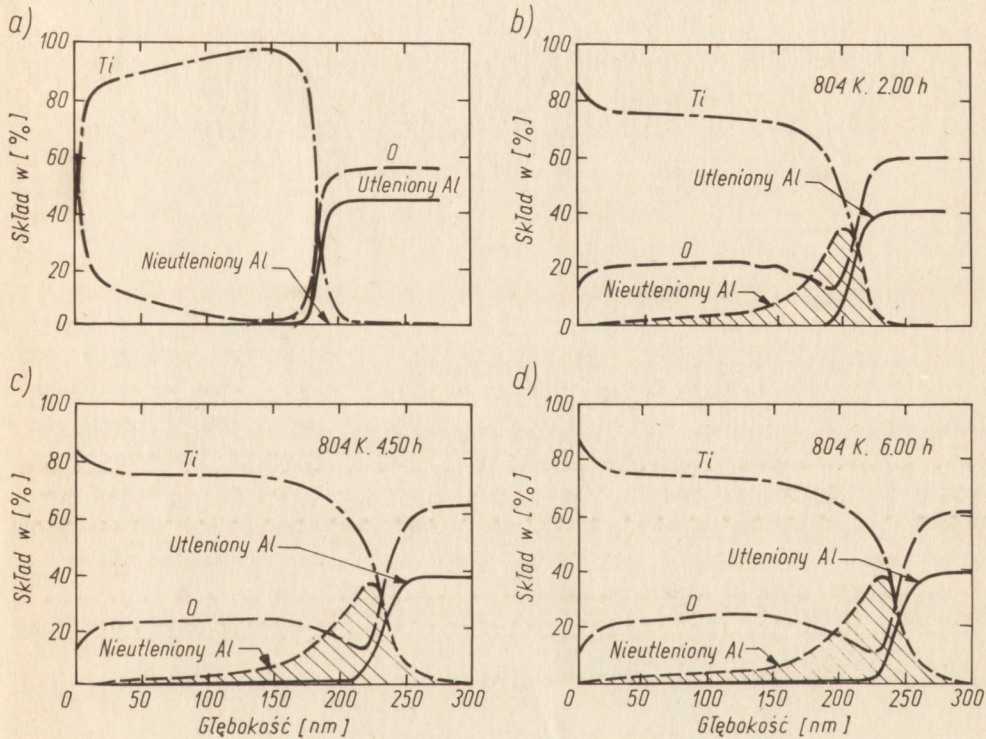
Na podstawie tej zależności autor ten przedstawił szereg pomiarów  $E$  dla złożonych układów, np. Mo lub Nb szkło glinowo-borowo-lantanowe, lub  $Si_3N_4$  - szkło sodowe, stwierdzając utlenianie Mo do  $MoO_2$  i Nb do  $NbO_2$  przy ciśnieniu cząstkowym tlenu  $PO_2$  równym od  $2 \cdot 10^{-6}$  do  $5 \cdot 10^{-3}$  atm. Skład chemiczny warstw pośrednich jest najczęściej bardzo złożony i zależy od reaktywności chemicznej łączonych elementów, np. w złączach  $Al_2O_3$  z metalami z wykorzystaniem spiekanych warstw molibdenowo-manganowych obok ok. 75% wagowych substancji bezpostaciowej występuje 25%



wagowych krystalicznego spinelu glinowo-manganowo-żelazowego o wzorze

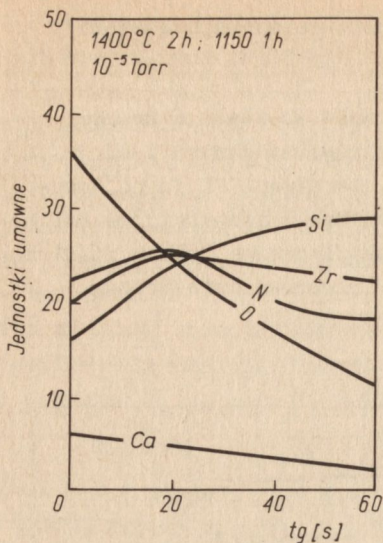


W warstwie pośredniej powstałej w czasie lutowania spoiwami aktywnymi /np.  $\text{TiH}_2$ / istnieją obok tlenku glinu i tytanu również stopy Ti-Al. Ostatnie badania Chamberlana [13] z napyłanymi warstwami Ti na powierzchnię szafiru i po dyfuzyjnym wygrzaniu tych próbek w temperaturze 840 K w próżni  $< 5 \cdot 10^{-8}$  Pa wykazały istnienie obok metalicznego tytanu również nieutlenionego aluminium /rys. 5/. Badania te przeprowadzono metodą Auger.



Rys. 5. Rozkłady liniowe Al, Ti, O i tlenku glinu otrzymane za pomocą metody Auger w złączu monokryształu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z Ti

Z kolei Tressler [14] i współautorzy dowodzą istnienie w warstwie pośredniej pomiędzy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -Ti w temperaturze 922-1253 K związku  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Na rysunku 6 są podane rozkłady liniowe otrzymane metodą Auger Si, Zr, N, O i Ca w złączu pomiędzy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{ZrO}_2$  [14]. Podane przykłady są dowodem na złożoność składu chemicznego i strukturalnego warstw pośrednich oraz na to, że istnieją nowe możliwości poznawcze dzięki stosowaniu metody elektrochemicznej lub metod SIMS czy Auger.



Rys. 6. Rozkłady liniowe Zr, N, Si, O, Ca w złączu pomiędzy  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{ZrO}_2$

## 6. ZAGADNIENIA WYTRZYMAŁOŚCIOWE

Niezależnie od złożonych procesów fizykochemicznych występujących przy spajaniu materiałów różniamiennych, wytrzymałość mechaniczna złącza jest cechą decydującą o jego walorach eksploatacyjnych. Nic więc dziwnego, że temu zagadnieniu poświęcono tak dużo miejsca w pracach badawczych. Obecnie w literaturze przedmiotowej wytrzymałość mechaniczna złącza materiałów różniamiennych oraz metody jej oceny stanowią główny przedmiot doniesień. Jest to prawdopodobnie związane z tym, że warunki w jakich złącza te pracują są często skrajnie trudne.

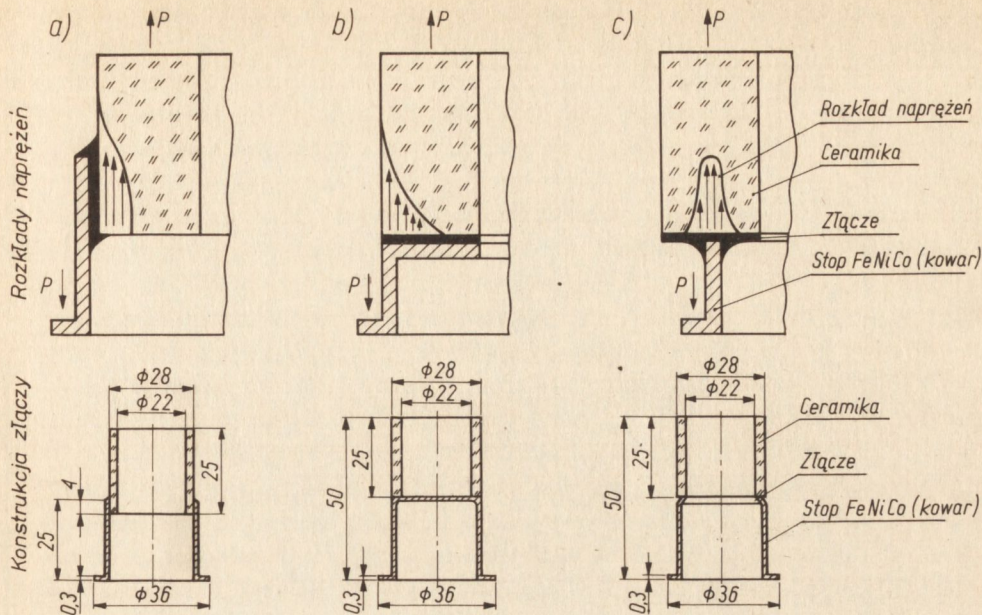
Petzow [15] podaje trzy następujące przykłady złącza obciążonych cyklicznie:

a/ połączenia  $\beta\text{Al}_2\text{O}_3$  - stal 18/8, narażone obciążeniami zmiennymi termicznymi  $+20$   $+300^\circ\text{C}$  w bateriach sodowo-siarkowych,

b/ połączenia  $\text{ZrO}_2$  - metale szlachetne, narażone naprężeniami termicznymi w temperaturze ok.  $1000^\circ\text{C}$  w czasie produkcji wodoru,

c/ złącza  $\text{Si}_3\text{N}_4$  z węglnikami spiekanymi przenoszą znaczne, zmienne naprężenia w turbinach obrotowych w temperaturze ok.  $1100^\circ\text{C}$ .

Tak więc wszystkie te złącza musi charakteryzować wysoka wytrzymałość mechaniczna. Również zmienne obciążenia cieplne występują w złączach "ceramika korundowa-metal". Jednym z ważnych zagadnień wytrzymałościowych złącza jest ich konstrukcja, która poza współczynnikami rozszerzalności liniowej, precyzji wykonania podzespołu musi uwzględniać kompensację naprężeń i sposób rozłożenia naprężeń w obszarze złącza. Na rysunku 7 pokazano [17] przykłady trzech rozwiązań złącza pomiędzy dwoma cylindrycznymi elementami wykonanymi z ceramiki i stali węglowej.

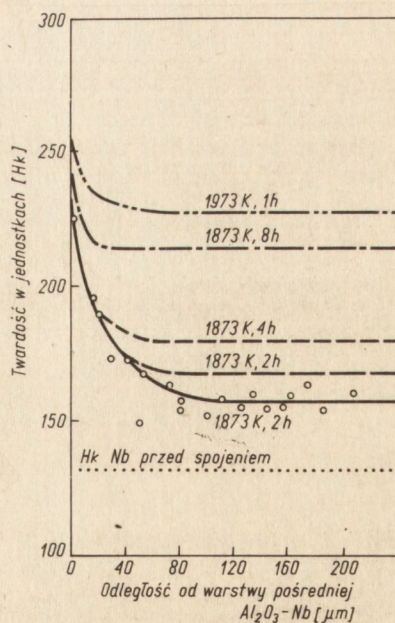


Rys. 7. Przykłady rozwiązań konstrukcyjnych złączy "ceramika-metal" oraz rozkłady naprężeń w tych złączach

a/ złącza cylindryczne,

b/ złącza płaskie,

c/ złącza ostrzowe

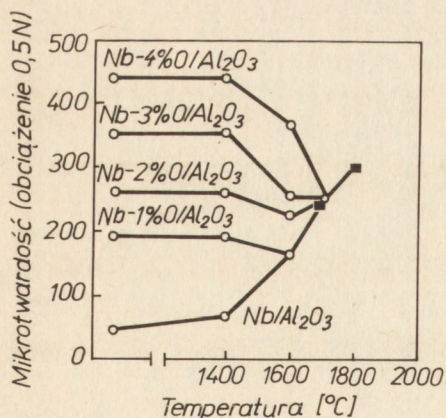


Rys. 8. Mikrotwardość warstwy pośredniej złączy Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w zależności od temperatury i czasu wyżarzania

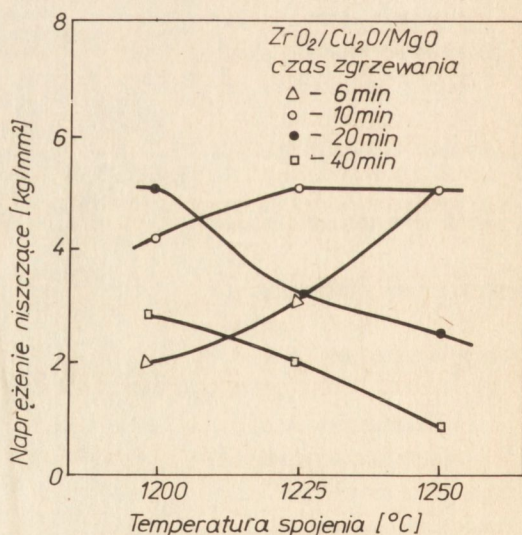
Jak to udowodniono [17], wytrzymałość na rozerwanie złącza typu ostrzowego /c/ jest znacznie wyższa od złącza płaskiego /b/, a to z kolei jest wyższe od złącza cylindrycznego /a/. Przyczyna tego stanu tkwi w sposobie rozłożenia naprężeń w złączu /rys. 7/. Maksymalna wartość naprężeń występujących na powierzchni łączonych zespołów z uwagi na defekty tej powierzchni jest najbardziej niekorzystna.

Naprężenia mechaniczne dla różnych rodzajów złączy i różnych sposobów obciążeń podano na podstawie prac własnych i literaturowych w pracy [16]. Również skład chemiczny warstwy pośredniej i kinetyka tworzenia się poszczególnych faz i związków, jak to zostało poprzednio powiedziane, znacznie wpływa na wytrzymałość mechaniczną złącza. Dla połączeń "ceramika korundowa-metal" zależności te zostały udowodnione w pracach Grodzińskiego [18] i Olesińskiej [19], którzy w swoich badaniach stosowali różne pary łączonych materiałów i różne procesy technologiczne.

W literaturze światowej spotyka się obecnie wiele pozycji na temat charakterystyki wytrzymałościowej połączeń coraz to nowych par materiałów metodami kruchych pęknięć, metodami pomiaru mikrotwardości oraz metodami akustycznymi. Morozumi i współautorzy [20] dokonali pomiaru mikrotwardości warstw pośrednich pomiędzy Nb -  $Al_2O_3$  metodą Knoopa. Złącza te były wykonywane metodą zgrzewania dyfuzyjnego, a następnie wygrzewano je w temperaturze 1873 i 1973 K w czasie od 1 do 8 godz. /rys. 8/. Również Elssner i współautorzy [21] podają wyniki z pomiarów mikrotwardości złącza Nb- $Al_2O_3$  z tym, że niob był celowo nasycony tlenem /rys. 9/.



Rys. 9. Mikrotwardość złącza  $Al_2O_3$ -Nb- $Al_2O_3$  przy różnym stopniu nasycenia niobu tlenem



Rys. 10. Wytrzymałość złączy  $ZrO_2$ - $Cu_2O$ - $MgO$  w zależności od temperatury i czasu spajania

Jak widać na rysunku 9, występują znaczne różnice w mikrotwardości pomiędzy poszczególnymi próbkami. Na wytrzymałość złączy, poza konstrukcją, wpływają znacznie warunki spajania, np. temperatura i czas. Arata i Ohmori [22] wykazali, że wytrzymałość połączeń jest zależna w znacznym stopniu od temperatury i czasu spajania /rys. 10/, co jest zresztą potwierdzeniem naszych wcześniejszych prac krajowych. Petzow [15] podaje wytrzymałość złączy dla różnych par materiałów za pomocą wskaźnika  $K_{ic}$  /tabl. 3/.

Tabela 3. Wytrzymałość złączy związków trudno topliwych z metalami

Rodzaj złącza	Wytrzymałość mechaniczna	
	$K_{ic}$ MN/m <sup>2</sup> 3/2	$\sigma_B$ N/mm <sup>2</sup>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	4,1	276
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - Zr - Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,1 ±0,2	155
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Nb - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,9 ±0,6	365
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - FeNiCo - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,8 ±0,8	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - AgCu - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,9 ±0,4	221
Al - Epoksyd - Al	0,4	72

Innym sposobem zwiększania wytrzymałości mechanicznej złącza jest celowe modyfikowanie mikrostruktury warstw pośrednich lub używanych spoiw. Badania takie przeprowadzili z powodzeniem Tomasiak [5] celowo wprowadzając fosfor do spoiwa typu SnPb i Nowakowski [23], który wzrost wytrzymałości złącza, lutowanych elementów miedzianych otrzymał przez utwardzenie wydzieleniowe spoiwa SnPb przy pomocy cząstek niklu.

Zagadnienie warstw pośrednich, jak widać z tego krótkiego przeglądu, jest problemem bardzo ważnym, ale i złożonym. Jest to zagadnienie główne w spajaniu materiałów różnoimiennych i przez odpowiednie ukształtowanie warstwy pośredniej nie tylko można ingerować w proces technologiczny, ale również świadomie kształtować właściwości użytkowe złączy.

Problemy dotyczące warstw pośrednich mają charakter interdyscyplinarny, skupiają w sobie zarówno stan fizyczny powierzchni, reaktywność spajanych materiałów, modyfikację spoiw, jak i wytrzymałość złącza i bardzo liczne i wciąż rozwijające się metody badań.

Jest to również zagadnienie bardzo aktualne o czym świadczą zarówno nasze prace, jak też wciąż publikowane bardzo oryginalne prace w literaturze światowej.

## LITERATURA

1. Metcalfe A.G.: Interface in metal matrix composites Vol 1, Academic Press, New York and London, 1974
2. Włosiński W.K.: The terminal layers in the "ceramic-metal" joints after sintering, Elsevier Amsterdam, 1983 /Proceedings of Conference in Portorozh/
3. Alper M.: The use of phase diagrams in the joining of metals. Vol II of Materials Science and Technology, Plenum Press N.Y. 1976
4. Hanney N.B.: Chemia ciał stałego, tłumaczenie polskie PWN, 1974
5. Tomasiak E.: Wpływ dodatku fosforu na niektóre własności fizykochemiczne i lutownicze eutektycznego stopu SnPb /praca doktorska/, Politechnika Wrocławska, 1981
6. Senkara J.: Wpływ antymonu na zjawiska powierzchniowe w procesie wytwarzania kompozytu W-CuSb /praca doktorska/, Politechnika Warszawska, 1983
7. Twentymen E.M., Popper P.: J. Mater. Sci. 10, 1975, s. 765 - 790
8. Elssner G., Petzow G.: Z. Metallkunde 64 /1973/ II. 4
9. Cuber W., Włosiński W.K.: Badania wpływu warunków łączenia ceramiki korundowej z metalami na kinetykę tworzenia się warstwy spinelowej, Prace ONPMP Nr 1, 1978
10. Klomp I.T., Vrugt P.I.: Interface between metals and ceramics, Surfaces and interfaces in ceramic and ceramic-metal system, Plenum Publishing Co p. 1981. Edited by J. Paseph and A. Evans
11. Gardon J.L.: Published by the International Commission on Glass /UDC. 620.193/, Charleroi, Belgium, 1975
12. Włosiński W.K.: Zjawiska dyfuzyjne w warstwach granicznych połączeń ceramika-metal w aspekcie optymalizacji technologii, Prace ONPMP Nr 11, 1976
13. Chamberlain M.B.: Solid-state reaction of Ti and sapphire, I.Vac.Sci.Technol. 15/2/, March/April, 1978
14. Tressler R.E., Moore T.L.: J. Mater. Sci. 8, 151, 1973
15. 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, pp. 139-159
16. Włosiński W.K.: Ceramic-metallic composites for electronic use, Synthetic Materials for Electronics, PWN - Elsevier 1981, pp. 181-204
17. Włosiński W.K.: Złącza metaloceramiczne, książka PWN /w druku/
18. Grodziński A.: Wpływ warunków technologicznych na strukturę i wytrzymałość złączy ceramika korundowa-metal. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, 1980
19. Olesińska W.: Wpływ rodzaju pasty metalicznej i technologii spiekania na strukturę warstw pośrednich i właściwości złączy ceramika-metal. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, 1980
20. Morozumi S., Kikuchi M., Nishino T.: Bonding mechanism between alumina and niobium. I.Mater.Sci. /1981/ pp. 2137-2144
21. Elssner G., Jehn H., Fromm E.: Influence of gas impurities on the solid-state bonding of Nb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Composites above 1200°C., High temperatures - High pressures  
1978 -V- 10, pp. 487-492

22. Arata Y., Ohmori A.: Bonding of ceramics, Japan, Welding J. /1983/ pp. 6-13
23. Nowakowski M.: Własności strukturalne, wytrzymałościowe i technologiczne lutów Sn - Pb wzmacnianych niklem. Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, 1983
24. Boniecki M., Librant Z., Włosiński W.K. i inni: Emisja akustyczna i jej zastosowanie do oceny wytrzymałości mechanicznej złączy ceramika-metal, Acta Ceramica 2 /1982/ s. 29-34
25. Matsunawa A., Ohji T.: Role of surface tension in fusion welding, Transactions of JWRI Vol 12, No 1, 1983