

Struktura warstw pośrednich i jej wpływ na wytrzymałość połączenia ceramiki z metalem

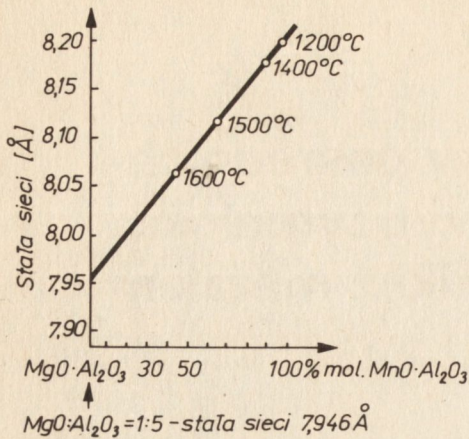
1. WSTĘP

W wyniku tworzenia się złącza pomiędzy ceramiką a spiekaną na jej powierzchni warstwą metaliczną WMn lub MoMn powstaje warstwa pośrednia na granicy rozdziału „ceramika-metal”. Skład tej warstwy i jej struktura są zmienne i uzależnione od składu ceramiki, składu warstwy metalicznej i technologii wykonania złącza. Złącza pomiędzy MoMn a Al_2O_3 i WMn a Al_2O_3 są stosunkowo najlepiej zbadane i mają w warstwie pośredniej spinel $MnO \cdot Al_2O_3$, korund i fazę szklistą [1, 2, 3, 4, 5]. Jakkolwiek istnienie fazy spinelowej w złączach MoMn- Al_2O_3 i WMn- Al_2O_3 jest potwierdzone przez wielu autorów, to struktura tej fazy jest przedmiotem dyskusji.

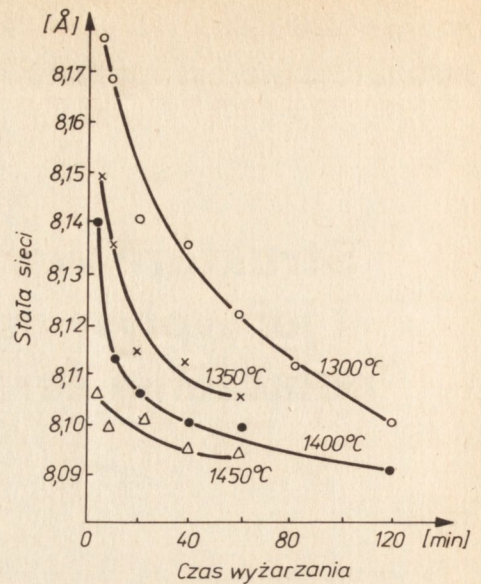
Wzrost koncentracji Mg w spinelu reakcyjnym oraz zmniejszenie się stałej sieciowej spinelu $MnO \cdot Al_2O_3$ w miarę wzrostu temperatury spiekania jest tłumaczone przez Meyera [2] podstawieniem w sieci spinelu glinowo-manganowego jonów Mn^{+2} / $r = 0,80\text{\AA}$ / przez jony Mg^{+2} / $r = 0,65\text{\AA}$ / i utworzeniem w ten sposób mieszaniny spineli $MnO \cdot Al_2O_3$ oraz $MgO \cdot Al_2O_3$ według wzoru: $Mn_{1-x} Mg_x Al_2O_4$. Autor przypuszcza, że tworzenie się tej mieszaniny spineli zostało zapoczątkowane w temperaturze $1200^\circ C$. Udział spinelu $MgO \cdot Al_2O_3$ w mieszaninie stale rośnie w miarę wzrostu temperatury, aż do 50% molowych w temperaturze $1600^\circ C$ /rys. 1/.

Hirota [6] dowiódł natomiast, że zmniejszenie komórki elementarnej spinelu $MnO \cdot Al_2O_3$ /rys. 2/ jest spowodowane opuszczeniem tetraedrycznej sieci tego spinelu przez jony Mn, które następnie przechodzą do fazy szklistej „transportującej” w ten sposób Mn w głąb ceramiki. Całkowite rozpuszczenie spinelu $MnO \cdot Al_2O_3$ w fazie szklistej następuje w temperaturze $1450^\circ C$.

Zaznacza się tu istotne znaczenie fazy szklistej w procesie łączenia ceramiki z metalem. Dostateczna wytrzymałość złącza jest zapewniona wtedy, gdy faza szklista wniknie całkowicie w pory warstwy metalicznej, co z kolei jest uzależnione od lepkości fazy szklistej, zdolności zwilżania



Rys. 1. Zmiana stałej sieci spinelu $Mn_{1-x}Mg_xAl_2O_4$ w funkcji zawartości $MgO \cdot Al_2O_3$ w $MnO \cdot Al_2O_3$ dla różnych temperatur spiekania [2]



Rys. 2. Zmiana stałej sieciowej $MnO \cdot Al_2O_3$ w funkcji temperatury i czasu wyżarzania [6]

ziaren metalicznych i temperatury topnienia tej fazy [1, 7, 8]. Powyższe własności zmieniają się wraz ze składem chemicznym fazy szklistej. Istotne dla otrzymania wytrzymałego złącza jest także to, aby pojemność luk pomiędzy spieczonymi ziarnami metalicznymi była w przybliżeniu równa objętości fazy szklistej [9]. Duże znaczenie w procesie łączenia ceramiki z metalem przypisuje się obecności MnO, który reaguje z $\alpha-Al_2O_3$ tworząc spinel $MnO \cdot Al_2O_3$ i z fazą szklistą zawartą w ceramice, powodując obniżenie temperatury jej topnienia [2].

Płynna, powyżej 1300°C, faza szklista rozpuszcza częściowo spinel i korund, i przenika w pory warstwy metalicznej. Zwiększenie zawartości Mn polepsza zwilżalność ziaren Mo przez fazę szklistą oraz zwiększa ilość Al_2O_3 rozpuszczonego w tej fazie, co wpływa na polepszenie wytrzymałości złączy [1, 10]. Obraz zjawisk zachodzących na granicy warstwa „metaliczna-ceramika” komplikuje się dodatkowo przy stosowaniu szkła jako dodatku do pasty WMn. Główna korzyść z tak zmodyfikowanego składu polega na obniżeniu temperatury spiekania pasty WMn oraz na wyeliminowaniu zjawiska migracji szkła z ceramiki do porów warstwy metalicznej. Należy sądzić, że udział szklistej fazy ceramiki w tym procesie jest mały, co jest uzależnione od różnicy koncentracji szkła dodawanego do pasty WMn oraz fazy szklistej w ceramice, a także od temperatur topnienia obu szkieł [4].

Niniejsza praca ma na celu zbadanie wpływu struktury warstw pośrednich na wytrzymałość złącza w przypadku stosowania pasty wolframowo-manganowej domieszkowanej szkłem litowym.

2. WYNIKI BADAN

Złącza wykonano pomiędzy stopem FeNiCo a krążkami z ceramiki o następującym składzie: CaO-0,10%, Na₂O-0,05%, TiO₂-0,01%, MgO-0,56%, Fe₂O₃-0,03%, SiO₂-1,75%, reszta Al₂O₃. Elementem łączącym była pasta metaliczna nakładana metodą sitodruku o składzie podanym w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny pasty WMn^{**}

Pasta numer	Zawartość procentowa			
	W	Mn	Ni	Szkło litowe ^{***}
1	69,8	15,0	0,2	15,0
2	74,3	15,0	0,2	10,5
3	77,3	15,0	0,2	7,5
4	79,8	15,0	0,2	5,0

^{**} Jako nośnik organiczny stosowano olej Degusa

^{***} Szkło litowe o składzie: Li₂O-6,2%, CaO-5,8%, BaO-16,5%, Al₂O₃-2,1%, SiO₂-50,0%

Na warstwę metaliczną WMn spieczoną w atmosferze wilgotnego wodoru /temperatura punktu rosy +14°C/ nanoszono galwanicznie warstwę Ni o grubości ok. 2 µm, a następnie lutowano z kowarem przy użyciu lutowia AgCu28. Proces lutowania prowadzono w atmosferze suchego wodoru w temperaturze 780+820°C. Próbkę pasty nr 1, 2, 3, 4 spiekano w temperaturze 1175, 1235 i 1330°C przez 30 minut. Dodatkowo dla pasty nr 2 proces spiekania prowadzono w następujących warunkach: 1175°C - 15,45 min, 1215°C - 15, 30, 45 min, 1235°C - 15, 45 min, 1275°C - 15, 30, 45 min, 1330°C - 15 min. Podstawowe badania metalograficzne złączy wykonywano na szlifach skośnych pod kątem 5°40', co umożliwiło rozciągnięcie struktury złącza i 10-krotne powiększenie w kierunku nakładanych warstw. Mikrostrukturę warstw pośrednich charakteryzujących złącza uzyskane w różnych warunkach technologicznych przedstawiono na rysunku 3. Warstwa pośrednia jest widoczna tu jako szara faza pomiędzy ciemną mikrostrukturą ceramiki i warstwą metaliczną składającą się głównie z jasnych ziaren wolframu. Wzrost temperatury powoduje lepsze spieczenie warstwy metalicznej tzn. obserwuje się mniejszą ilość porów w obszarze tej warstwy. Grubość warstwy pośredniej zwiększa się w miarę podwyższania temperatury spiekania, np. dla czasu t=15 min jej grubość wynosi 4 µm przy 1175°C, 8 µm przy 1235°C, 10 µm przy 1275°C, 14 µm przy 1330°C.



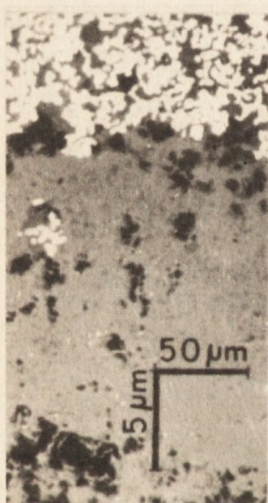
(a)



(b)



(c)

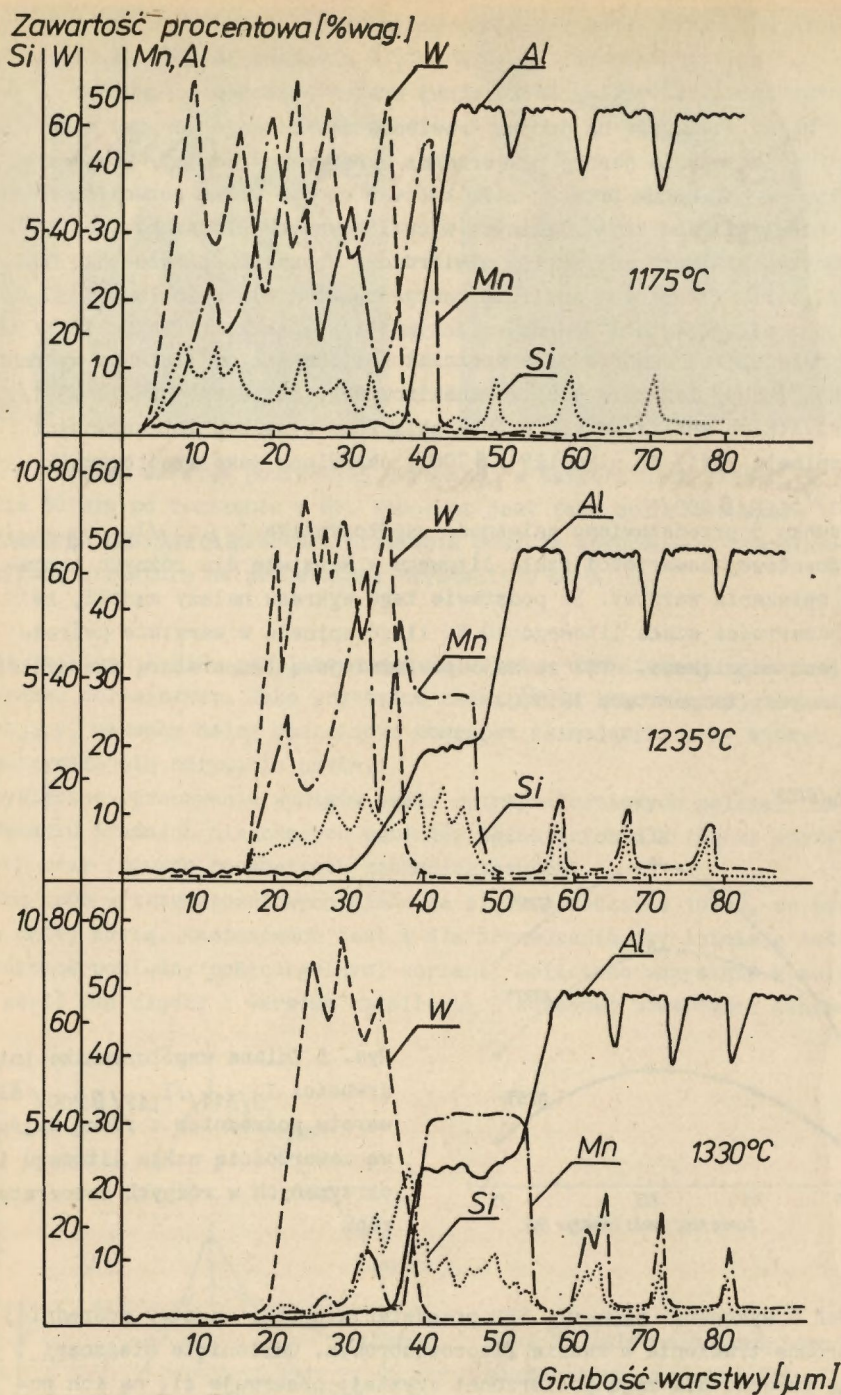


(d)

Rys. 3. Wygląd warstw pośrednich na skośnych przekrojach przez złącza „ceramika-metal”. Warunki spiekania warstwy metalicznej; /a/ 15 min, 1175°C /b/ 15 min, 1215°C /c/ 45 min, 1235°C /d/ 30 min, 1330°C /warstwa metaliczna zawiera 10,5% szkła litowego/

Analizując obszar występowania warstwy pośredniej, korzystając z liniowych wykresów zawartości Al, W, Mn, Si na przekroju złącza /rys. 4/, należy stwierdzić, iż w przypadku temperatury 1235°C i 1330°C zawartość Mn i Al utrzymuje się w obszarze warstwy pośredniej na stałym poziomie, tworząc plateau o szerokości, która jest porównywalna z grubością warstwy pośredniej na mikroografiach przedstawionych na rysunku 3. Taki charakter rozłożenia Mn i Al w złączu sugeruje obecność fazy krystalicznej w obszarze warstwy pośredniej.

Do badań rentgenograficznych użyto próbek pośrednich warstw złączy o różnej wyjściowej zawartości szkła litowego w warstwie metalicznej: 5; 7,5; 10,5; 15%, spiekanych w różnych temperaturach: 1175, 1235, 1330°C /czas



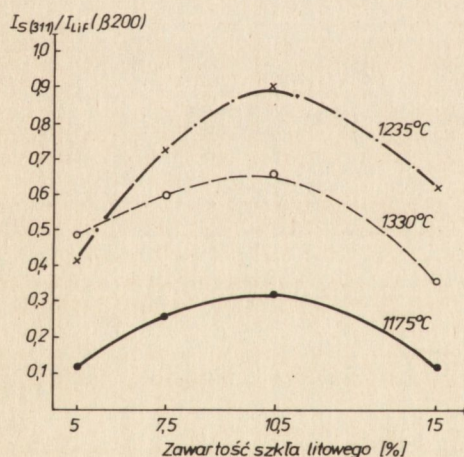
Rys. 4. Rozkłady liniowe zawartości pierwiastków w złączach z warstwą metaliczną spiekaną w różnych temperaturach /czas spiekania 30 min, warstwa metaliczna zawiera 10,5% szkła litowego/

spiekania 30 min/. Preparaty miały postać prostokątnych płytek o grubości ok. 0,5 mm i powierzchni $9,6 \pm 0,8 \text{ mm}^2$, a uzyskano je przez wycięcie piłą diamentową obszaru warstwy metalicznej wraz z podłożem korundowym, a następnie przez usunięcie na drodze trawienia chemicznego warstwy metalicznej, aż do uzyskania jasnej powierzchni warstwy pośredniej. Preparaty osadzano na podkładzie proszku LiF, którego ubogie widmo pozwoliło na odróżnienie linii faz krystalicznych w analizowanych próbkach.

W badanych warstwach pośrednich stwierdzono obecność spinelu $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. W ilościowej analizie rentgenowskiej dla spinelu $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ posłużono się pomiarami intensywności najsilniejszego refleksu /311/ tej fazy. Rolę wzorca zewnętrznego spełniał LiF; na pik odniesienia wybrano refleks / β 200/ leżący w pobliżu analizowanego refleksu spinelu /311/. Dla wszystkich analizowanych próbek obliczono stosunek intensywności pików spinelu /311/ do pików LiF / β 200/, określony jako współczynnik

$$I_{S/311}/I_{\text{LiF}/\beta 200}$$

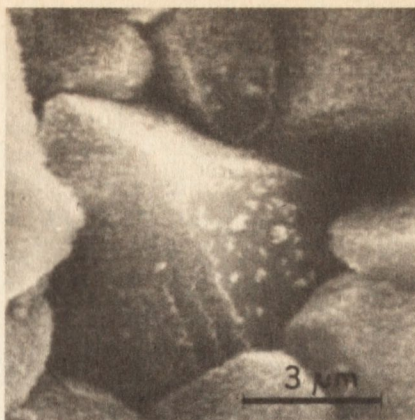
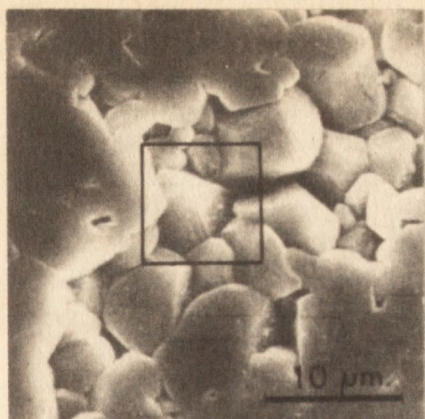
Na rysunku 5 przedstawiono zależność współczynnika $I_{S/311}/I_{\text{LiF}/\beta 200}$ od procentowej zawartości szkła litowego w warstwie dla różnych temperatur spiekania warstwy. Na podstawie tego wykresu należy sądzić, że przy zawartości szkła litowego 10,5% ilość spinelu w warstwie pośredniej jest największa, oraz że najodpowiedniejszą temperaturą dla syntezy spinelu jest temperatura 1235°C.



Rys. 5 Zmiana współczynnika intensywności $I_{S/311}/I_{\text{LiF}/\beta 200}$ dla warstw pośrednich z różną wyjściową zawartością szkła litowego i otrzymanych w różnych temperaturach

Rysunek 6 wykonany techniką SEM przedstawia próbkę warstwy pośredniej po obróbce trawienia w kwasie fluorowodorowym. Odsłonięte miejscami ziarna korundu nie mają powierzchni czystej; obserwuje się na ich powierzchni wgłębienia, co może być wynikiem początkowego stadium tworzenia się fazy $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

Wytrzymałość złącza „ceramika-metal” oznaczano metodą peel-test. Metodą tą, określona normą ASTM Designation F-44-64T, polega na odrywaniu

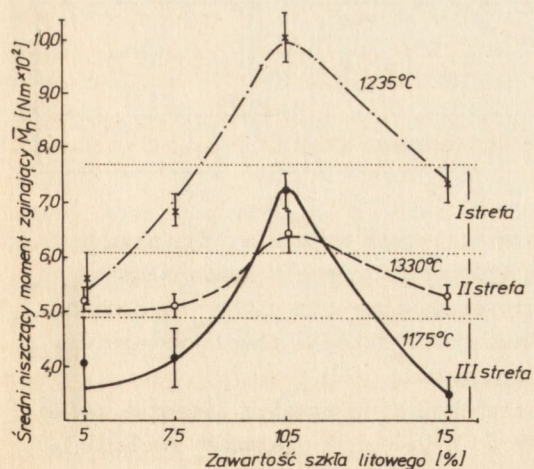


Rys. 6. Wygląd warstwy pośredniej uzyskanej w temperaturze 1235°C, w czasie 30 min po trawieniu w HF. Widoczna jest faza spinelowo-amorficzna oraz odkryte w procesie trawienia podłoże korundowe z charakterystyczną strukturą na powierzchni krystalitów α -Al₂O₃

paska ze stopu FeNiCo przylutowanego do warstwy metalicznej spieczonej na krążku ceramicznym. Jako kryterium zniszczenia złącza przyjęto moment zginający, nazwany dalej niszczącym momentem zginającym, przy którym rozpoczynało się odrywanie paska.

Statystyczne opracowanie wyników badań wytrzymałościowych polegało na porównaniu średnich niszczących momentów zginających dla złączy otrzymanych przy różnych parametrach technologicznych.

Liczba prób wytrzymałościowych mieściła się w przedziale 10+13, co nazwano dalej serią. Zastosowano test t dla sprawdzenia czy istnieją istotne różnice pomiędzy poszczególnymi seriami. Obliczono wszystkie kombinacje serii dla złączy z warstwą metaliczną o zmiennej zawartości szkła



Rys. 7. Zależność średniego niszczącego momentu zginającego od zawartości szkła litowego w warstwie metalicznej dla różnych temperatur spiekania tej warstwy

litowego. W tabeli 2 zamieszczono wyniki prób uzyskanych metodą peel-test dla złączy z warstwą metaliczną o różnej zawartości szkła litowego, natomiast na rysunku 7 przedstawiono zależność średniego niszczonego momentu zginającego od zawartości szkła litowego dla różnych temperatur spiekania warstwy. Przebieg funkcji sugeruje istnienie ekstremów lokalnych dla zawartości 10,5% szkła litowego dla warstw metalicznych spiekanych w temperaturze 1175, 1235, 1330°C.

Analiza statystyczna potwierdziła istnienie tych ekstremów. Największe wartości niszczonego momentu zginającego uzyskano dla warstwy zawierającej 10,5% szkła litowego i spiekanej w temperaturze 1235°C. Na rysunku 7 zaznaczono także strefy, w których wyniki należą do tego samego zbioru.

Tabela 2. Wyniki prób uzyskanych metodą peel-test dla złączy z warstwą metaliczną o różnej zawartości szkła litowego

Zawartość szkła litowego w warstwie metalicznej	Temperatura spiekania warstwy metalicznej ^{*)}	Niszczący moment zginający M_n	Odchylenie standardowe S
%	°C	Nm·10 ²	Nm·10 ²
15	1175	3,591	0,718
	1235	7,334	0,718
	1330	5,392	0,436
10,5	1175	7,438	0,712
	1235	10,065	0,859
	1330	6,568	0,918
7,5	1175	4,203	1,142
	1235	6,934	0,718
	1330	5,074	0,436
5	1175	4,097	1,683
	1235	5,651	1,036
	1330	5,239	0,447

^{*)} Czas spiekania stały = 30 min

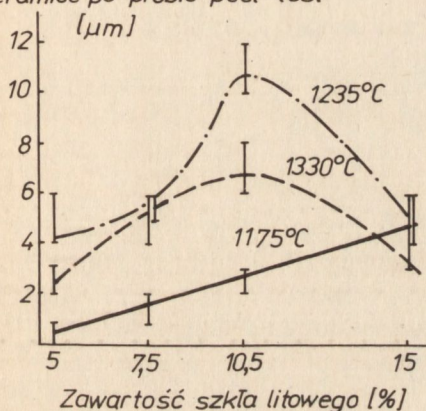
Obserwacja przełomów złączy po próbie peel-test wykazała, że warunki spiekania oraz skład pasty WMn mają wpływ na miejsce pęknięcia złącza. Rysunek 8 przedstawia zależność grubości warstwy pozostałej na podłożu korundowym po próbie peel-test od zawartości szkła litowego w warstwie metalicznej dla różnych temperatur spiekania.

Analizując obszary istotne dla pęknięcia złącza na granicy „warstwa pośrednia- warstwa metaliczna”, należy zwrócić uwagę na wzajemne rozłożenie

dwóch pierwiastków Al oraz W /rys. 4/, z którego wynika, że glin przemieszcza się w stronę warstwy wolframu przy jednoczesnej obecności w tym obszarze manganu. Jakkolwiek nie można mieć pewności, że dyfunduje nie sam glin, ale spinel glinowo-manganowy /wykonanie dyfrakcji rentgenowskiej bezpośrednio z przełomów było niemożliwe z uwagi na maskujące widmo wolframu/, wydaje się to prawdopodobne i sugestie te potwierdzają badania Floyda i Meyera [1, 2] .

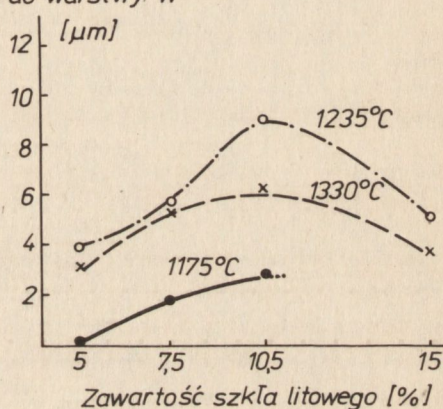
Zmierzono głębokość wnikania Al w głąb warstwy metalicznej tzn. odległość frontów występowania Al i W, i odniesiono ją do zawartości szkła litowego w warstwie dla różnych temperatur spiekania /rys. 9/. Uzyskano zależność taką, jak na rysunku 8, co przemawiałoby za tym, że pękanie złącza następuje w pobliżu granicy występowania fazy spinelowej, obecnej w warstwie metalicznej.

Grubość warstwy pozostałej na ceramice po próbie peel-test



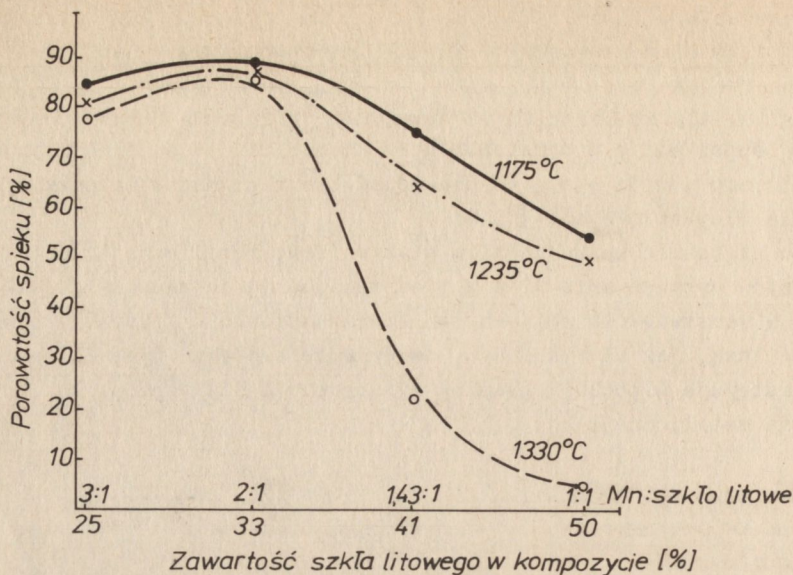
Rys. 8. Zależność grubości warstwy pozostałej na ceramice po próbie peel-test od zawartości szkła litowego w warstwie metalicznej dla różnych temperatur spiekania tej warstwy

Głębokość wnikania Al do warstwy W



Rys. 9. Zależność głębokości wnikania Al do warstwy W od zawartości szkła litowego w warstwie metalicznej dla różnych temperatur spiekania tej warstwy

W celu poznania zależności wpływu ilości szkła na sposób spiekania warstwy metalicznej wykonano badania modelowe, w których były spiekane składniki warstwy metalicznej poza wolframem, pierwiastkiem - jak się na ogół uważa - obojętnym chemicznie w warunkach spiekania złącza w stosunku do pozostałych jego składników. Do badań modelowych zastosowano jako podłoże te same krążki z ceramiki korundowej, co w badaniach strukturalnych i wytrzymałościowych złączy. Na krążkach tych spiekano mieszaniny manganu i szkła litowego w takich stosunkach wagowych, w jakich stosowano te dwa składniki w paście WMn do produkcji badanych złączy.



Rys. 10. Porowatość spieków „Mn-szkło litowe” przy różnych temperaturach spiekania

Operację spiekania mieszanin modelowych prowadzono w tym samym piecu i takich samych warunkach, jak w przypadku badanych wcześniej złączy. Rysunek 10 przedstawia porowatość spieków Mn-szkło litowe w zależności od składu kompozytu dla różnych temperatur spiekania. Nagły spadek porowatości obserwuje się już dla składu Mn-szkło litowe w stosunku 1,43 : 1, co odpowiada zawartości równej 10,5% szkła litowego w paście WMn /pasta nr 2 - tabela 1/.

Interesująca w spiekach jest obecność warstwy pośredniej na granicy rozdziału, podobnie jak w złączach; przy czym dla temperatury spiekania 1175°C grubość jej jest nieznaczna ~ 5 μm i praktycznie nie zmienia się ze zmianą składu kompozytu. W temperaturze 1235°C grubość warstwy pośredniej zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości szkła litowego w kompozycie od około 10 μm dla zestawu Mn:szkło litowe = 3:1 do około 20 μm dla zestawu Mn:szkło litowe = 1,43:1 i do około 25 μm dla zestawu Mn:szkło litowe = 1:1. Analogicznie dla temperatury 1330°C grubość warstw pośrednich wynosi około 15, 30, 45 μm.

W celu zidentyfikowania składu fazowego opisanych spieków wykonano dyfraktogramy powierzchni spieków o różnym składzie i otrzymanych w różnych temperaturach. Dyfraktogramy wykonano z powierzchni szlifów równoległych do płaszczyzny podłoża korundowego. Odległość analizowanej powierzchni od podłoża zmniejszano stopniowo przez zeszlifowanie warstwy w zakresie 100±0 μm. W spiekach otrzymanych w temperaturach 1235 i 1330°C wykryto obecność fazy tefroitu /Mn₂SiO₄/ i MnO, natomiast w spiekach

otrzymanych w temperaturze 1175°C tylko MnO /odległość analizowanej powierzchni od podłoża korundowego wynosiła 15+100 µm/.

Na szlifach spieków o grubości około 5 µm wykryto obecność spinelu $MnO \cdot Al_2O_3$, przy czym intensywność tej fazy jest znacznie większa dla temperatur spiekania 1235 i 1330°C niż w przypadku temperatury 1175°C.

3. Dyskusja wyników badań

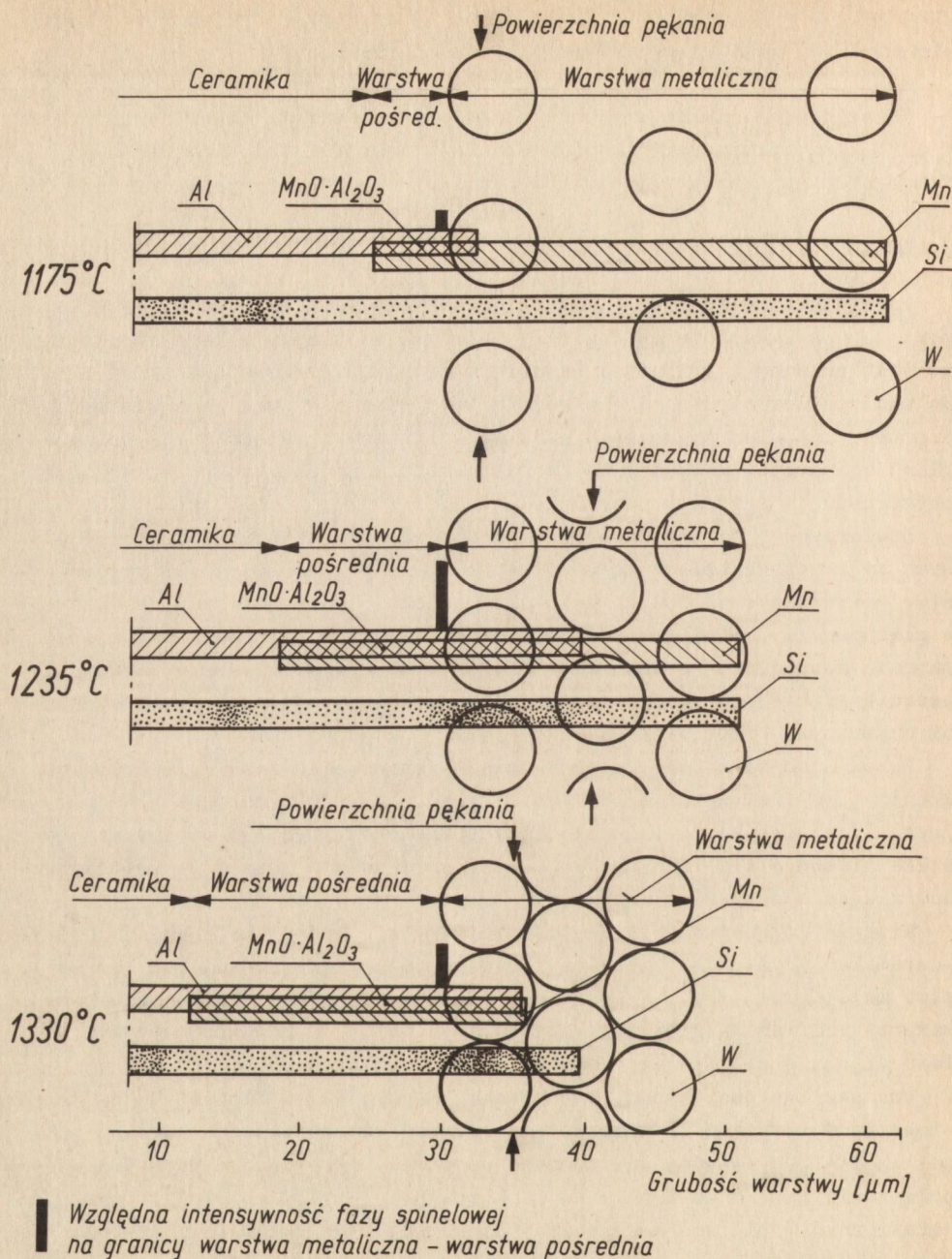
Zaprezentowane wyniki badań są dowodem na istnienie zależności pomiędzy warunkami technologicznymi tworzenia złącza a jego strukturą, to jest składem i grubością warstw pośrednich, głębokością dyfuzji Mn do podłoża korundowego i obecnością tego pierwiastka w warstwie metalicznej, stopniem spieczenia warstwy wolframowej, głębokością wnikania glinu do warstwy metalicznej, a także rozlokowaniem krzemu w warstwie metalicznej i warstwie pośredniej.

Stwierdzono, iż złącza o optymalnych własnościach wytrzymałościowych mają dobrze spieczoną warstwę wolframu o grubości 18+26 µm, a warstwę pośrednią o grubości 10+15 µm. Głębokość wnikania fazy spinelowej w głąb warstwy metalicznej wynosi około 10 µm, a głębokość dyfuzji manganu do podłoża korundowego - około 15 µm, przy czym Mn dyfunduje jeszcze głębiej po granicach ziaren ceramiki, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi przez Włosińskiego [3].

Porównując zależność intensywności występowania fazy spinelowej na granicy „wolfram-warstwa pośrednia” /rys. 5/, wytrzymałości złączy /rys. 7/ i głębokości wnikania fazy spinelowej /rys. 9/ od zawartości szkła litowego dla różnych temperatur spiekania - obserwuje się bardzo dobrą zgodność tych wykresów.

Większa intensywność występowania fazy spinelowej na granicy „metal-ceramika” /rys. 5/ i związana z tym głębsza migracja tej fazy do warstwy metalicznej /rys. 9/ przesuwają płaszczyznę pęknięcia z monoziarnowej warstwy wolframu w głąb tej warstwy /rys. 8/, co podwyższa wytrzymałość złącza o silnie spieczonych ziarnach wolframu.

Wniosek ten jest zgodny z poglądami Meyera [2] i Floyda [1] na temat większej wytrzymałości złącza, którego warstwa metaliczna zawiera spinel $MnO \cdot Al_2O_3$, w swej wierzchniej warstwie. Tak więc za wytrzymałość połączenia jest odpowiedzialne rozlokowanie fazy spinelowej w warstwie metalicznej, spieczenie warstwy wolframowej oraz skład i wytrzymałość fazy wypełniającej pory warstwy metalicznej. Rysunek 11 schematycznie ilustruje wzajemne położenie Mn, Si i Al w obszarze granicy rozdziału „ceramika-metal”, wyznaczone na podstawie cytowanych wyżej wyników badań. Na rysunku 11 zaznaczono obszary, w których jest obecny spinel $MnO \cdot Al_2O_3$, a także zaznaczono intensywność występowania tej fazy na granicy rozdziału „ceramika-metal”.



Rys. 11. Schemat rozłożenia Mn, Al, Si i $MnO \cdot Al_2O_3$ w warstwach przygranicznych złącza „metal-ceramika” dla różnych temperatur spiekania warstwy metalicznej /czas spiekania 30 min, warstwa metaliczna zawiera 10,5% szkła litowego/

Aby ściślej powiązać podane wyżej różnice struktury warstw pośrednich z własnościami wytrzymałościowymi złączy, należy odtworzyć prawdopodobny mechanizm łączenia ceramiki z metalem w zakresie temperatur spiekania 1175+1330°C.

Pierwszy etap spiekania jest zgodny z tym, który podaje większość autorów tzn. poniżej 850°C Mn utlenia się do MnO w atmosferze wilgotnego wodoru. W temperaturze 1175°C MnO stykając się z powierzchnią ceramiki tworzy spinel $MnO \cdot Al_2O_3$, jednak grubość warstwy spinelowej jest niewielka, zaębianie się tej warstwy z warstwą W jest nieznaczne. Dzieje się tak dlatego, gdyż szkło litowe w temperaturze 1175°C ma jeszcze dużą lepkość, co w efekcie utrudnia kontakt MnO z podłożem korundowym. Warstwa metaliczna słabo spieczona w temperaturze 1175°C wykazuje też niską wytrzymałość. Najsłabszym ogniwem tak uzyskanego złącza jest warstwa metaliczna w pobliżu podłoża korundowego. Tam też następuje pęknięcie. W temperaturze 1235°C szkło litowe staje się płynne [11] i ułatwia transport MnO w stronę podłoża korundowego. W wyniku tego tworzy się szeroka warstwa pośrednia składająca się z fazy szklistej oraz spinelu $MnO \cdot Al_2O_3$, wrastająca w pory warstwy metalicznej na głębokość 4+10 μm. Warstwa wolframu jest silnie spieczona, a pory jej są szczelnie wypełnione fazą międzyziarnową. Obszar przygraniczny warstwy metalicznej zajmuje spinel glinowo-manganowy, a pęknięcie tak utworzonego złącza następuje przez warstwę metaliczną w pobliżu granicy występowania spinelu czyli na głębokość 4+9 μm od podłoża korundowego. Wytrzymałość takiego złącza jest bardzo wysoka, a wpływa na to znaczna wytrzymałość spieczonej warstwy W. Podwyższenie temperatury spiekania do 1330°C powoduje niemal całkowite przedyfundowanie Mn w głąb ceramiki. Obserwowany spadek intensywności spinelu $MnO \cdot Al_2O_3$ i przesunięcie się granicy jego występowania w stronę ceramiki przesuwa granicę pęknięcia do pierwszej warstwy ziaren metalicznych. Silnie spieczona ziarna W nie ulegają rozerwaniu, a pęka słabsza faza międzyziarnowa.

Wyjaśnienie zależności wytrzymałości złącza od zawartości szkła litowego w warstwie WMn /rys. 7/ następuje pewnie trudno. Szkło litowe spaja warstwę metaliczną wypełniając szczelnie jej pory już w temperaturze około 1200°C co obniża temperaturę spiekania warstw metalicznych, które spiekane w tej temperaturze bez dodatku szkła cechują się bardzo małą wytrzymałością.

Na podstawie wyników badań modelowych można przypuszczać, że wzrost wytrzymałości dla warstw zawierających 10,5% szkła litowego jest spowodowany nagłym spadkiem porowatości fazy obecnej między ziarnami wolframu /rys. 10/, a więc podwyższeniem wytrzymałości tej fazy.

Potwierdzona została tutaj także wcześniejsza sugestia [4], iż udział szklistej fazy ceramiki w procesie łączenia z zastosowaniem pasty WMn + szkło litowe jest nieistotny z powodu wyższej koncentracji szkła w warstwie metalicznej niż w ceramice.

Dowodzi tego widoczna na rysunku 4 migracja Si z warstwy metalicznej do granicy: „warstwa metaliczna-warstwa pośrednia”.

LITERATURA

1. Floyd J.R.: Amer. Ceram. Soc. Bull., 42/1963/65
2. Meyer A.: Ber. Deutsch. Keram. Gesell. 42/1965/405
3. Włosiński W.K.: Prace ONPMP, 11/1976
4. Grodziński A., Drożdż T.: Materiały Elektroniczne, 4/1976/26
5. Hellesson C.: Trans. Chelmers Univ. Techn., Gotheborg 1966
6. Hirota M.: Trans. JIM, 9/1968
7. Cole S.S., Hynes F.J.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 37/1958/135
8. Cole S.S., Sommer G.: Jour. Amer. Ceram. Soc., 44/1961/265
9. Rochow H.: Ber. Deutsch. Ker. Gesell. 44/1967/224
10. Swaving E., Guilonard P.: Brit. Ceram. Res. Ass. Spec. Publ. 48/1965/111
11. Grodziński A.: Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa 1980 r
12. Grodziński A.: Mat. Sci. Monographs, Vol. 14, 533-538
Elsevier Publ. Comp. Amsterdam 1982
13. Twentyman M.E., Popper P.: J. Mat. Sci. 10/1975/765
14. Rees G.H., Holliday C.O.: Brush Wellman Report, Ohio 1972
15. Arthur M.E., Fussell L.E.: Amer. Ceram. Soc. Bull. 12/1971/982
16. Włosiński W. K.: Materiały Elektroniczne, 9/1975/7