

## СПАИВАНИЕ КЕРАМИКИ С МЕТАЛЛОМ

В. А. ПРЕСНОВ, М. П. ЯКУБЕНЯ

### Введение

Металлокерамические конструкции, получаемые спаиванием керамических деталей с металлическими, находят все более широкое применение в электровакуумной и конденсаторо-строительной промышленности. При правильном подборе металлических и керамических деталей и хорошем спаивании их металлокерамические конструкции имеют следующие достоинства:

- 1) устойчивость против воздействия высоких температур и термоударов;
- 2) высокая механическая прочность;
- 3) высокая устойчивость при воздействии электрических напряжений как высоковольтных, так и высокочастотных;
- 4) высокие диэлектрические свойства.

Понятие „спай керамики с металлом“ выходит за рамки обычного понятия „спая“, которое применяется, например, к спаиванию двух металлов каким-либо припоем.

Процесс спаивания металла с керамикой представляет собою сложный процесс, часто много ступенчатый, связанный с необходимостью предварительной металлизации керамики (для некоторых методов). Физические явления, протекающие при спаивании, еще весьма слабо изучены.

В настоящей статье изложены некоторые данные, полученные при изучении процессов спаивания стеатитовой керамики ВК-92 с металлом.

### Методики спаивания металла с керамикой

Покрывание керамики глазурью и цветными металлами с целью украшения известно человечеству с древнейших времен. Однако методы покрытия керамики, применяющиеся для декоративных целей, не могли удовлетворять требованиям технического покрытия керамики металлом. Вакуумно-плотные спай керамики с металлом были получены всего 15 лет тому назад. За это время было предложено несколько различных способов получения герметического и достаточно прочного механически спая керамики с металлом.

#### а) Спаи на основе окислов металлов

Если окисел металла, например,  $\text{Si}_2\text{O}$  наложить на керамику и соответствующим образом обжечь, то происходит диффузия окисла в керамику, при этом имеет место взаимодействие окисла металла с соответствующими компонентами керамики с образованием физико-химического соединения.

Подвергая обработанную окислом поверхность керамики действию восстановительной атмосферы, получаем тонкий слой металла, прочно удерживающийся на поверхности керамики. Обработанная таким образом поверхность керамики может быть спаяна с металлической деталью обычными методами спаивания металлических поверхностей.

#### **б) Спаи на основе прессованных порошков**

Возможно получить прочное соединение металла с керамикой методом прессовки порошка металла с сырой (необожженной) керамической массой.

После впрессовки металлического порошка в керамическую деталь последняя подвергается обжигу в специально подобранной газовой среде, предотвращающей полное окисление металлических частей детали. При применении данного метода особое внимание должно быть уделено вопросу правильного подбора материалов.

Металл и керамика должны иметь идентичные характеристики термического расширения в широком интервале температур. Плохой подбор компонент приводит к возникновению трещин, появляющихся в результате термических напряжений, возникающих при охлаждении детали после ее обжига. Метод соединения керамики с металлом впрессованием металлических порошков успешно может быть применен в тех случаях, когда требуется дальнейшая механическая обработка керамической детали.

#### **в) Спаи на основе гидрида титана и активных металлов**

Керамика может быть непосредственно спаяна с металлом при применении гидрида титана или активного металла (цирконий, титан и т. п.). Для спаивания керамика покрывается гидридом активного металла и собирается с металлической деталью вместе с твердым припоем. Собранный, таким образом, узел нагревается в вакууме или в атмосфере чистого сухого инертного газа до температуры плавления припоя. Одновременно идет процесс разложения гидрида согласно реакции:  $ZrH_2 \rightarrow Zr + H_2$ ,  $Ag + Zr \rightarrow ZrAg$  с образованием сплава активного металла с припоем. Активный металл так воздействует на керамическую и металлическую поверхности, что жидкий припой одновременно смачивает как поверхность керамики, так и поверхность металла, спаивая их.

Присутствие водорода (выделяющегося при разложении гидрида) в данном процессе необязательно. Сам активный металл, предварительно сплавленный с серебром, придает последнему свойство смачивать как поверхность керамики, так и металла при плавлении серебра в высоком вакууме.

Рекомендуются составы: 5—15% серебра и 95—85% циркония. Циркониево-серебряная система обладает свойством давать хорошее смачивание и спаивание на циркониевых и глиноземистых керамиках. Пайка производится в вакууме или в хорошо очищенной сухой инертной среде.

Методика спаивания керамики с металлом активными сплавами весьма заманчива, так как спаивание происходит непосредственно (в одноэтапном процессе). Этот метод, безусловно, получит широкое практическое применение после его усовершенствования, допускающего работу в печах с газовыми средами, обеспечивающими понижение испарения металла и повышение производительности.

#### **г) Спаи с использованием металлизации керамики порошками тугоплавких металлов**

Метод металлизации керамики порошками тугоплавких металлов (например, молибдена) впервые был разработан немецкой фирмой Телефонкен [1]. Технология металлизации керамики затем претерпела целый ряд модификаций и в настоящее время широко применяется с использо-

ванием различных порошков тугоплавких металлов: вольфрам, молибден, рений с добавками других металлов как-то: железо, никель, кобальт, медь и др.

Получение спая керамики с металлом данным методом осуществляется в три этапа.

1. Покрытие керамики пастой из молибденового или вольфрамового порошков с последующим их спеканием в специально подобранной газовой среде, состоящей из водорода, азота с добавкой небольшого количества воздуха при температуре 1300—1350°C.

2. Покрытие молибдена или вольфрама никелем. Обычно это делается подобным же способом, т. е. вначале слой молибдена, спеченный на керамике, покрывается пастой из никелевого порошка, затем производится ее спекание в водородной среде при температуре 1000°C.

3. Пайка металлизированной керамической детали к металлической детали с помощью серебряного или эвтектического припоя.

Описанный метод припаивания металлической детали к керамической позволяет получить вакуумно-плотные спаи, обеспечивающие сохранение высокого вакуума в течение длительного времени при переменном нагревании и охлаждении спая.

Автор метода Пульфрих подчеркивал важность химического состава керамики для получения прочного спая с металлом. При этом считалось, что хорошее сцепление цирконосодержащей керамики с металлом объясняется химической реакцией между окисью циркония и промежуточным металлом. Однако Пульфрих не указывал, до какого окисла необходимо окислять промежуточный металл, не обнаружил переходного слоя между металлом и керамикой.

Позднее Новодворский [2] показал, что, взяв за основу метод Пульфриха, можно спаивать металл не только с цирконосодержащими керамиками.

Другое изменение метода Пульфриха предложено Нолтом [3] и состоит в том, что к молибдену добавляется марганец.

Что же касается механизма спаивания, то до последнего времени высказывалось несколько гипотез. Кроме гипотезы Пульфриха о химической реакции между окисью циркония и промежуточным металлом, была предложена другая гипотеза, по которой металл диффундирует в керамику и связь создается особым размещением или перестройкой кристаллов в переходном слое [4]. Однако эта гипотеза не объясняет факта отсутствия прочной связи керамики с металлом при вжигании молибдена в строго восстановительной среде.

Следующая гипотеза [4] состоит в допущении твердофазных реакций из-за потери атомных связей при термическом возбуждении и взаимной диффузии различных атомов в соприкасающихся частях детали. По нашему мнению, последняя гипотеза представляет интерес. Экспериментальных данных, относящихся к вопросу изучения природы спаивания керамики с металлом очень мало, так как до сих пор исследователи интересовались технологическими вопросами.

Перечисленные гипотезы исходят из того, что прочной связи керамики с металлом сопутствует переходный слой, состав и структура которого различны. Отсутствие экспериментальных данных, доказывающих наличие переходного слоя, привело некоторых исследователей к мысли о том, что связь металла с керамикой осуществляется благодаря силам поверхностного сцепления и механического зацепления. Такого рода связь осуществляется без образования переходного слоя измененного состава и структуры.

Таким образом, для исследования спаивания керамики с металлом, первостепенный интерес представляет вопрос о наличии или отсутствии в спаях переходной области. В случае положительного ответа на этот вопрос

необходимо выяснить пути образования и структуру переходной области. Авторы поставили перед собой задачу ответить на эти вопросы.

В качестве объектов исследований были выбраны спаи металла со стеатитовой вакуумно-плотной керамикой, полученные методом металлизации тугоплавкими металлами (молибденом). Указанная керамика применяется для изготовления оболочек металлокерамических радиоламп. Выбор керамики и метода металлизации диктовался прежде всего, потребностями производства.

### Результаты исследований

Микроскопические исследования и измерения микротвердости керамики убеждают нас в том, что прилегающая к металлу керамика в процессе металлизации изменяет свои свойства (рис. 1—3). Изменяется цвет керамики, прилегающей к металлу (рис. 1), увеличивается ее микротвердость (рис. 2) и механическая прочность. К последнему выводу можно прийти,

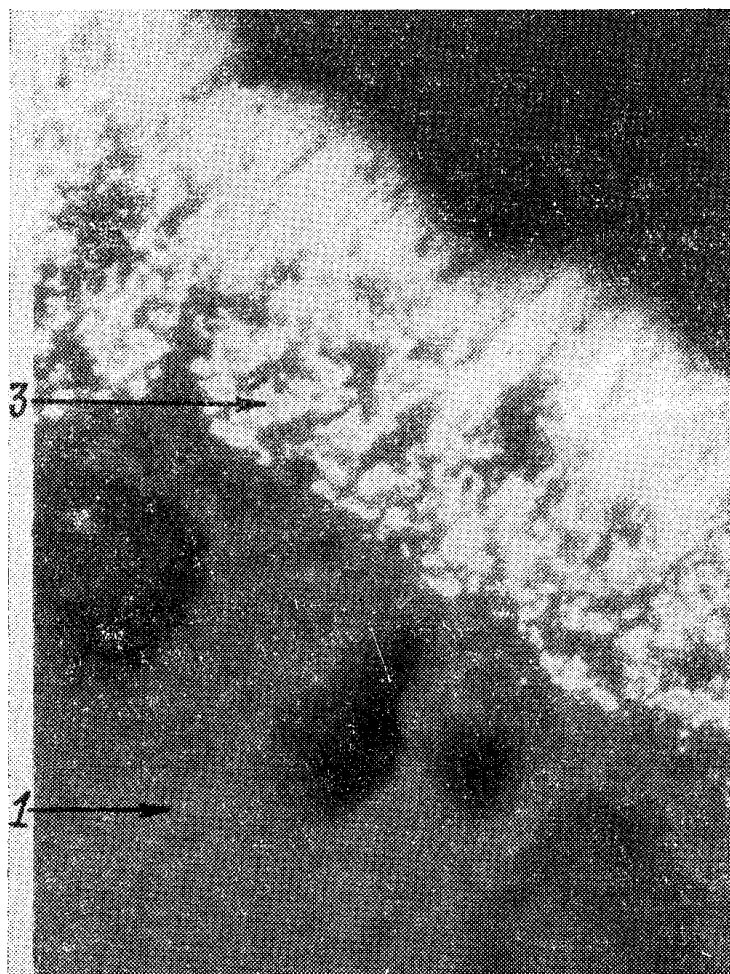


Рис. 1. 1 — керамика, 3 — металл.

рассматривая рис. 3, на котором изображена фотография внутреннего спаи керамики с металлом. Действительно, расчет термических напряжений в спае показывает [5], что напряжения максимальны на границе керамики с металлом. Если же разрыв спаи происходит на расстоянии до 100 мик-

рон от этой границы, то естественно предположить, что увеличение прочности граничного слоя керамики произошло в результате металлизации керамики. (На рис. 3. ясно видна трещина в керамике).

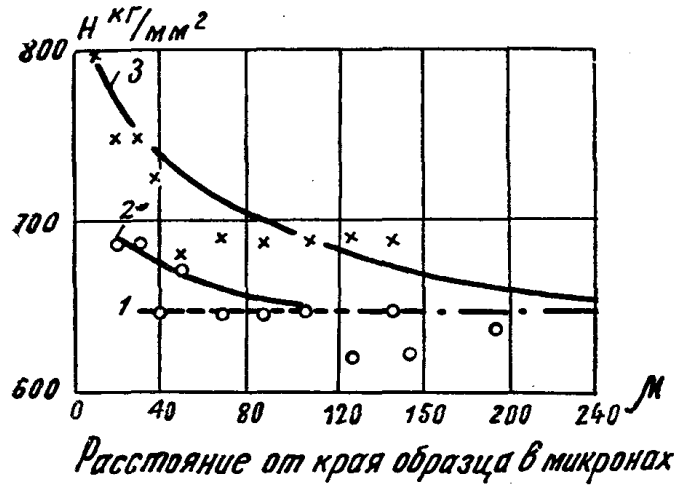


Рис. 2.

1—неметаллизированная керамика, 3—металлизированная керамика.

Как показали специально поставленные эксперименты [6] при металлизации происходит также изменение диэлектрических свойств керамики. Численные значения измерения диэлектрических потерь приведены в табл. 1. Следует при этом отметить, что при металлизации керамики имеет место только незначительное изменение численного значения  $\text{tg } \delta$  при со-

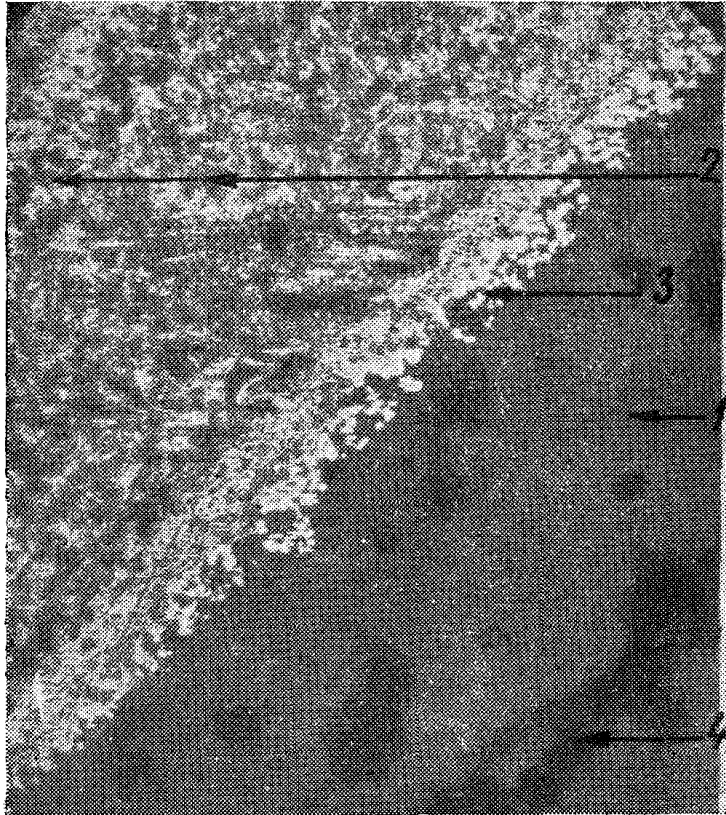


Рис. 3.

1—керамика, 2—серебро, 3—молибден, 4—трещина в керамике.

хранении общего характера зависимости  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры и частоты (рис. 4 и 5).

Таблица 1

Толщина в мм	№ образцов	$\operatorname{tg} \delta \cdot 10^4$		$\varepsilon$	
		Неметаллизированные	Металлизированные	Неметаллизированные	Металлизированные
4.0	1	2.81	3.48	4.45	5.10
	2	2.81	3.54	4.42	5.20
	3	3.20	3.04	4.43	5.22
	4	3.04	5.20	4.42	5.34
2.0	5	2.70	5.77	4.73	5.55
	6	2.81	3.99	4.60	5.47
	7	3.04	4.87	4.62	5.27
	8	2.90	4.52	4.76	5.32
	9	2.90	5.42	4.67	5.40
1.0	10	2.81	3.48	4.62	5.52
	11	3.34	3.48	4.62	5.50
	12	3.02	3.68	4.57	5.46
	13	3.30	3.24	4.57	5.44
	14	3.04	3.45	4.56	5.46
0.5	15	2.90	3.07	4.33	5.52
	16	3.04	9.00	4.52	5.70
	17	3.28	10.02	4.57	5.80
	18	3.30	4.12	4.43	5.50
	19	2.99	4.17	4.41	5.50
0.35	20	3.10	2.90	4.40	5.41
	21	3.20	5.60	4.45	6.06
	22	3.02	4.96	4.50	6.17
	23	3.10	4.35	4.60	6.00

Приведенные экспериментальные данные уже указывают на то, что при металлизации стеатитовой керамики порошками тугоплавких металлов происходит изменение свойств слоя керамики, прилегающего к металлу. Следовательно, экспериментальные исследования указывают на образова-

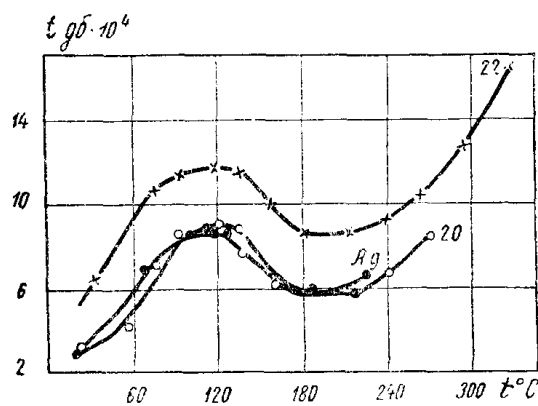


Рис. 4. Зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры

$$d = 0,34 \text{ мм}$$

$$\lambda = 300 \text{ м}$$

ние переходной области в керамике при ее металлизации. При этом количественное увеличение вещества переходной области приводит к значительному увеличению  $\text{tg } \delta$  [6].

Переходная область может образовываться либо в результате простой диффузии атомов металла в керамику, либо в результате более сложных процессов. Диффузия молибдена в керамику, однако, не обеспечивает прочной связи спаиваемых деталей, так как при вжигании молибдена в керамику в строго восстановительной среде, т. е. в условиях, наиболее благоприятных для диффузии, прочной связи молибдена с керамикой не получено.

Для получения прочного спая необходимо, как показывают данные практики и специальных опытов [13] вжигать молибден в керамику в слабоокислительной среде, в которой возможно окисление молибдена.

Экспериментальные данные, полученные при изучении спайвания стекла с металлом, показывают, что для получения доброкачественного спая необходимо окислять металл до определенного вида окисла (для стекол с кислотными свойствами лучшие спаи получаются в том случае, когда металл окисляется до окислов низших валентностей).

Интересно было выяснить влияние вида окисла металла на качество спая керамики с металлом. Для решения этого вопроса керамические детали были металлизированы пастами на основе низших и высших окислов молибдена. Образцы металлизировались в слабоокислительной среде. Если в первом случае был получен прочный спай, то во втором случае получить прочный спай не удалось (табл. 2). Таким образом, было установлено, что для получения прочного спая необходимо окисление молибдена на границе с керамикой до основного окисла. Этот вывод подтвержден также данными рентгеноструктурного анализа.

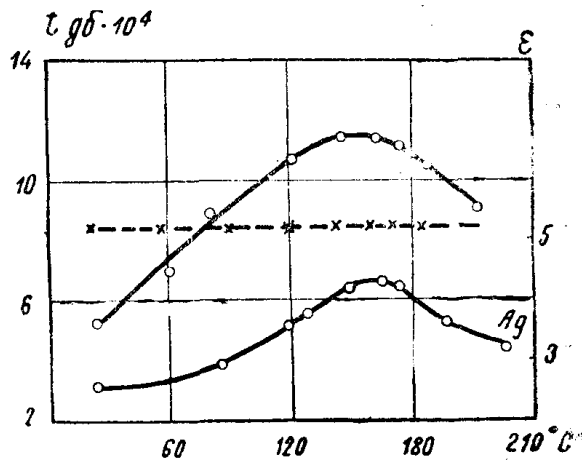


Рис. 5. Зависимость  $\text{tg } \delta$  от частоты

$$d = 30 \text{ м}$$

$$\lambda = 0,34 \text{ мм}$$

Таблица 2

Механическая прочность спая на отрыв

Материал первой металлической пасты	Механическая прочность в $\text{кг/см}^2$	
	максимальные значения	средние значения
Молибден + 2% железа	410	340
Низшие окислы молибдена	430	360
Высшие окислы молибдена	190	180

Чтобы доказать, что прочный спай металла с керамикой получается в результате кислотноосновного взаимодействия окислов молибдена с компонентами керамики, необходимо обнаружить в спае продукт этого взаимодействия, т. е. обнаружить наличие нового вещества в переходной

области спая. Эту задачу нам удалось решить, проведя рентгеноструктурный анализ образцов. Так как мы работали с поликристаллическими веществами, то естественно было остановиться на порошковом методе анализа.

Всего за время работы было снято около 500 рентгенограмм, причем экспозиции при съемке отдельных рентгенограмм достигали 10—12 час.

Расшифровка рентгенограмм образцов производилась сравнением с рентгенограммами фаз, которые можно было ожидать в составе исследуемых образцов [14].

Анализ рентгенограмм сильно затруднялся сложным составом взаимодействующих компонентов, в результате чего на рентгенограммах присутствовало много линий, при этом линии, характеризующие одно вещество, накладывались на линии других веществ. К тому же нового вещества в переходной области могло образовываться мало, поэтому линии, характеризующие его, на рентгенограммах могли получаться слабыми и не в полном количестве.

Для решения этой трудной экспериментальной задачи мы подходили к границе керамика—металл с двух сторон: со стороны металла и со стороны керамики, производя шлифовку образцов.

Рентгенографическое исследование косых шлифов образцов спая керамики с металлом показало, что на рентгенограммах переходной области наряду с линиями, принадлежащими отражениям от известных кристаллических фаз, наблюдаются новые линии—это: 19.2, 20.1, 22.5, 25.1, 25.8, 26.5, 28.3, 29.0, 30.1 (табл. 3). Эти линии нельзя объяснить отражением рентгеновских лучей от кристаллических структур керамики, молибдена и его окислов. Кроме того, относительная интенсивность части линий, принадлежащих керамике, понизилась. Последний эффект особенно ярко выражен на рентгенограммах, снятых на хромовом излучении [8].

Если увеличение относительной интенсивности той или иной линии может указывать на то, что на рассматриваемую линию наложилась линия другого вещества, то понижение относительной интенсивности связано с перегруппировкой атомов в исследуемой кристаллической решетке. Последнее, вместе с обнаружением новых линий на рентгенограммах косых шлифов спая указывает на то, что между окислами молибдена и компонентами керамики произошло взаимодействие, в результате которого образовалось вещество с кристаллической решеткой, отличной от кристаллических решеток исходных веществ.

Обнаружив наличие нового вещества в переходной области керамики, естественно поставить следующий вопрос: какие составляющие керамики и металлического слоя взаимодействуют с образованием нового продукта реакции?

Исходя из общей гипотезы о кислотно-основном взаимодействии, можно было ожидать, что во взаимодействие с основными окислами молибдена вступают компоненты керамики с кислотными свойствами. Кислотные свойства исследованной керамики придают, главным образом,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , причем  $\text{SiO}_2$  обнаружен в керамике в виде свободного окисла.

Поэтому мы провели рентгеноструктурный анализ специальных брикетов из смеси  $\text{MoO}_3$  и молибдена с кремнеземом и борацитом.

Исследованием брикетов доказана возможность образования в рассмотренных условиях силикатов и боратов молибдена (табл. 4 и 5).

Процесс образования силикатов и боратов молибдена идет ступенчато, через ряд промежуточных активных состояний [7]. Часть линий, полученных на рентгенограммах при исследовании косых шлифов спая керамики с металлом, совпадает с линиями, характерными для силикатов и боратов молибдена [7]. Таким образом, рентгенографические исследования подтверждают мысль о том, что со стороны керамики во взаимодействие с основ-



Таблица 3

Расч				Набл.					
MoO <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>3</sub>	Mo	Керамика	рентгеногр. участка В	Рентгеногр. участка Д	Рентгеногр. участка С		Примечание
					1	2	3	4	
				15.6 <sup>10</sup>	15.6 <sup>10</sup>		15.6 <sup>8</sup>	15.6 <sup>10</sup>	к
				15.8 <sup>2</sup>	15.8 <sup>2</sup>		15.8 <sup>2</sup>	15.8 <sup>2</sup>	к
				16.0—	16.0—		16.1	16.0—	к
				16.2—	16.2—		16.4	16.3—	к
16.9 <sup>β</sup>		16.8 <sup>3</sup>		16.6 <sup>3</sup>	16.6 <sup>2</sup>		16.6 <sup>3</sup>	16.7 <sup>3</sup>	к
		17.8 <sup>1</sup>		17.8 <sup>3</sup>	17.8 <sup>3</sup>		17.8 <sup>3</sup>	17.8 <sup>3</sup>	к
			18.2 <sup>β</sup>	18.1 <sup>1</sup>	18.2 <sup>1</sup>	18.2 <sup>2</sup>	18.1 <sup>1</sup>	18.2 <sup>1</sup>	к
18.6 <sup>8α</sup>	18.5 <sup>8</sup>			18.5 <sup>1</sup>	18.6 <sup>1</sup>		18.5 <sup>3</sup>	18.4 <sup>2</sup>	к+Mo
							19.2	19.1	
		19.6 <sup>3</sup>		19.9 <sup>4</sup>	19.9 <sup>3</sup>		19.7 <sup>3</sup>	19.8 <sup>1</sup>	к
							20.1		
	20.3 <sup>4</sup>		20.3 <sup>10α</sup>	20.4 <sup>2</sup>	20.4 <sup>2</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.5 <sup>10</sup>	20.4 <sup>1</sup>	к+Mo
				21.0 <sup>2</sup>	21.2 <sup>2</sup>		21.0 <sup>2</sup>	21.0 <sup>2</sup>	к
				21.6 <sup>2</sup>	21.6 <sup>2</sup>		21.6 <sup>2</sup>	21.6 <sup>2</sup>	к
				22.2 <sup>2,5</sup>	22.1 <sup>2</sup>		22.2 <sup>2</sup>	22.2 <sup>3</sup>	к
							22.5	22.5	
				22.8—	22.9—		22.8	22.9—	к
24.2 <sup>β</sup>		23.1 <sup>2</sup>		23.3 <sup>7</sup>	23.3 <sup>6</sup>		23.3 <sup>6</sup>	23.3 <sup>6</sup>	к
25.0 <sup>1α</sup>		24.6 <sup>2</sup>		24.2 <sup>1</sup>	24.2 <sup>1</sup>		24.1 <sup>1</sup>	24.2 <sup>1</sup>	к
				25.4 <sup>3</sup>	25.4 <sup>3</sup>		25.5 <sup>2</sup>	25.5 <sup>3</sup>	к
							25.8	25.8	
		26.5 <sup>2</sup>	26.3 <sup>β</sup>	26.4—	26.5—	26.3 <sup>1</sup>	26.5 <sup>2</sup>	26.5 <sup>1</sup>	к+Mo+
26.9 <sup>10α</sup>	26.7 <sup>8</sup>			27.0 <sup>3</sup>	27.0 <sup>3</sup>		27.1 <sup>3</sup>	27.0 <sup>3</sup>	к
		27.4 <sup>1</sup>		27.4—	27.5—		27.4—	27.4—	к
				28.0 <sup>2</sup>	28.0 <sup>2</sup>		28.0 <sup>2</sup>	28.0 <sup>2</sup>	к
		28.2 <sup>1</sup>		28.3 <sup>1,5</sup>	28.3 <sup>1</sup>		28.3 <sup>3</sup>	28.3 <sup>1</sup>	к
				28.8 <sup>2</sup>	28.8 <sup>2</sup>		28.8 <sup>2</sup>	28.7 <sup>2</sup>	к
							29.0—		
		29.3 <sub>1</sub>	29.3 <sup>3α</sup>	29.3—	29.1—	29.3 <sup>3</sup>	29.3—		к
				29.8—	29.7—		29.5 <sup>4</sup>	29.4—	к+Mo
							30.1—		
30.2 <sup>2α</sup>	30.3 <sup>3</sup>			30.3 <sup>1</sup>	30.4 <sup>1</sup>		30.5 <sup>1</sup>	30.3 <sup>2</sup>	к+
				30.8—	30.8—		30.9—	30.7—	к
				31.2 <sup>8</sup>	31.1 <sup>7</sup>		31.3 <sup>7</sup>	31.2 <sup>3</sup>	к

ными окислами молибдена вступают компоненты с кислотными свойствами, такие, как кремнезем и борный ангидрид. При этом не исключена возможность взаимодействия основных окислов молибдена с другими компонентами керамики.

Предположение, высказанное одним из нас еще в 1952 году, о том, что процессы спаивания стекла с металлом и керамики с металлом имеют общие черты, а именно, как в первом, так и во втором случаях прочное соединение разнородных материалов образуется в результате кислотно-основного взаимодействия окислов, подтверждается экспериментально.

Это предположение носит, вероятно, общий характер. Оно охватывает не только случаи спая металла с керамиками, имеющими кислотные свойства, но и случаи спая с керамиками, имеющими основные свойства. Для последних вжигаемый в керамику металл должен быть окислен до кислотного окисла. Пинкус [19] при исследовании спая металла с глиноземистой керамикой получил результаты, подтверждающие это предположение.

Ирси.											Набл.										
Мо + кристаллический SiO <sub>2</sub>											MoO <sub>3</sub> + кристаллический SiO <sub>2</sub>										
MoO <sub>3</sub>	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>	Mo	три- лимит	кри- сто- балит	α- кварц	γ- кристо- балит	кварц, обожж. при		температура и время обжига				Примечание	температура и время обжига				Примечание		
								1200°C	1300°C	1200 1Н	1300 1Н	1300 2Н	1300 4Н		1200 1Н	1300 1Н	1300 2Н	1300 4Н			
				10.3 <sup>10</sup>		10.4 <sup>3</sup>															
				10.8 <sup>3</sup>	10.7 <sup>10</sup>			10.6 <sup>2</sup>	10.6 <sup>2</sup>												
							11.0 <sup>10</sup>		11.0 <sup>3</sup>												
11.7 <sup>2</sup>	11.7	11.8		11.6 <sup>7</sup>																	
12.3						12.0		12.1 <sup>1</sup>	12.3 <sup>1</sup>	12.1 <sup>7</sup>											
28.8 <sup>4</sup>	13.0 <sup>10</sup>							12.8 <sup>7</sup>							13.0 <sup>7</sup>						MoO <sub>3</sub>
13.7 <sup>10</sup>		13.2 <sup>4</sup>				13.3 <sup>10</sup>		13.4 <sup>10</sup>	13.4 <sup>10</sup>	13.6 <sup>7</sup>	13.4 <sup>7</sup>	13.4 <sup>7</sup>	13.4 <sup>7</sup>	кр	13.4 <sup>1</sup>	13.4 <sup>1</sup>	13.4 <sup>1</sup>	13.4 <sup>1</sup>		кр	
				15.0 <sup>2</sup>	15.9			15.7 <sup>2</sup>		15.8 <sup>7</sup>											
16.8 <sup>4</sup>		16.9													16.8 <sup>7</sup>						MoO <sub>3</sub>
17.8 <sup>1</sup>				18.0 <sup>3</sup>	17.7 <sup>2</sup>			18.0 <sup>3</sup>					17.9 <sup>7</sup>								
		18.2 <sup>5</sup>				18.3 <sup>2</sup>		18.4 <sup>2</sup>	18.4 <sup>2</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	Mo + кр	18.2 <sup>2</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>		Mo + кр	
	18.5 <sup>8</sup>	18.6 <sup>8</sup>				19.1 <sup>7</sup>									18.6 <sup>1</sup>						MoO <sub>3</sub>
16.6 <sup>2</sup>				19.5 <sup>4</sup>		19.6 <sup>1</sup>		20.0 <sup>2</sup>	20.0 <sup>2</sup>			20.1 <sup>7</sup>		кр+							
	20.3 <sup>1</sup>		20.3 <sup>10α</sup>			20.6 <sup>7</sup>		20.3 <sup>2</sup>	20.4 <sup>1</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.3 <sup>10</sup>	Mo + кр	20.3 <sup>10</sup>	20.4 <sup>10</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.4 <sup>10</sup>		Mo + кр	
						21.2 <sup>1</sup>	21.4 <sup>7</sup>	21.4 <sup>2</sup>	21.3 <sup>2</sup>	21.2 <sup>7</sup>			21.2	кр+	20.8 <sup>7</sup>						
					21.8 <sup>1</sup>										21.2 <sup>7</sup>		21.3 <sup>7</sup>				кр+
						22.4 <sup>7</sup>	22.4 <sup>7</sup>		22.6 <sup>7</sup>	22.7 <sup>7</sup>			22.8	кр+			22.7 <sup>7</sup>				кр+
23.1 <sup>2</sup>						23.0 <sup>1</sup>		23.0 <sup>1</sup>	23.1 <sup>2</sup>								23.0 <sup>7</sup>				кр
							23.5 <sup>1</sup>				23.8 <sup>7</sup>		24.0 <sup>7</sup>		23.9 <sup>7</sup>						MoO <sub>3</sub> +
24.6 <sup>2</sup>		25.0 <sup>1</sup>				25.0 <sup>3</sup>		25.2 <sup>4</sup>	25.2 <sup>2</sup>	25.2 <sup>2</sup>	25.5 <sup>7</sup>	25.2 <sup>7</sup>	25.2 <sup>7</sup>	кр	25.0 <sup>7</sup>	25.2	25.1 <sup>7</sup>	25.2 <sup>7</sup>		кр	
										25.9 <sup>7</sup>	25.9 <sup>7</sup>	25.9 <sup>7</sup>	25.8 <sup>7</sup>			26.0 <sup>7</sup>	26.0 <sup>7</sup>	26.0 <sup>7</sup>			
26.5 <sup>2</sup>	26.7 <sup>4</sup>	27.0 <sup>10</sup>		27.0 <sup>1</sup>		26.8 <sup>7</sup>	27.1 <sup>7</sup>			27.0 <sup>7</sup>					26.8 <sup>1</sup>	26.9 <sup>7</sup>	26.8 <sup>7</sup>	26.9 <sup>7</sup>			MoO <sub>3</sub>
27.4 <sup>1</sup>						27.6 <sup>1</sup>		27.7 <sup>3</sup>	27.6 <sup>2</sup>	27.7 <sup>7</sup>			27.6	кр+	27.6 <sup>7</sup>	27.6 <sup>7</sup>	27.5 <sup>7</sup>				кр
28.2 <sup>1</sup>					28.4 <sup>1</sup>			28.5 <sup>1</sup>		28.8 <sup>7</sup>											
29.3 <sup>2</sup>			29.3 <sup>2α</sup>					29.3 <sup>1</sup>			29.4 <sup>2</sup>	29.3 <sup>1</sup>	29.3 <sup>1</sup>	29.3 <sup>1</sup>	Mo	29.4 <sup>3</sup>	29.3 <sup>3</sup>	29.3 <sup>3</sup>	29.4 <sup>3</sup>		Mo
				30.0 <sup>7</sup>		30.0 <sup>2</sup>		30.1 <sup>4</sup>	30.1 <sup>2</sup>	30.2 <sup>7</sup>	30.2 <sup>7</sup>	30.2 <sup>7</sup>	30.1 <sup>7</sup>	кр	30.2 <sup>1</sup>	30.1 <sup>7</sup>	30.0 <sup>7</sup>	30.1 <sup>7</sup>			кр
	30.3 <sup>2</sup>	30.2 <sup>2</sup>			30.3	30.3 <sup>7</sup>										30.4 <sup>7</sup>					
					31.9 <sup>2</sup>			32.2 <sup>1</sup>	32.1 <sup>1</sup>	32.4 <sup>7</sup>											
		33.5 <sup>4</sup>		33.3 <sup>1</sup>				33.3 <sup>1</sup>							33.4 <sup>1</sup>						MoO <sub>3</sub>
								34.2 <sup>2</sup>	34.2 <sup>7</sup>	34.0 <sup>7</sup>	34.1 <sup>7</sup>	34.1	34.0	кр	34.1 <sup>7</sup>	34.1 <sup>1</sup>	34.2 <sup>1</sup>	34.2 <sup>1</sup>			кр
															35.1 <sup>7</sup>						
		36.4 <sup>1</sup>													36.3 <sup>1</sup>						
		36.9 <sup>2</sup>	36.9 <sup>2α</sup>					36.9 <sup>2</sup>	37.0 <sup>2</sup>						37.0 <sup>2</sup>	37.0 <sup>2</sup>	37.0 <sup>7</sup>	37.0 <sup>7</sup>			Mo + MoO <sub>3</sub> + кр
								38.0 <sup>2</sup>	38.0 <sup>2</sup>						38.0 <sup>7</sup>	38.0 <sup>7</sup>	38.0 <sup>7</sup>	38.0 <sup>7</sup>			кр +

Другим подтверждением этого предположения служат результаты, полученные Вяткиным для магнезитовой керамики [10].

Основным результатом нашей работы является доказательство предположения о том, что прочная связь стекла и керамики с металлом обеспечивается в результате химического взаимодействия компонентов, входящих в состав стекла и керамики с окислами металла; при этом образуется переходный слой. В состав переходного слоя входят продукты указанного химического взаимодействия. В отличие от спаивания стекла с металлом, при спаивании керамики с металлом существенную роль играют твердофазные реакции. Процесс твердофазного взаимодействия является диффузионным процессом. Если спекающиеся материалы состоят из одного вещества (зерна металла на поверхности керамики), то при повышении температуры, когда подвижность частиц увеличивается, появляется возможность обмена частицами, приводящая к спеканию отдельных зерен в сплошной металлический слой. Связь металлического слоя с керамикой также осуществляется в результате диффузионных процессов, но они более сложны по сравнению со спеканием однородных металлических зерен.

Стеатитовая керамика „ВК—92“, исследованная нами, как уже отмечалось, имеет в своем составе свободный кремнезем  $\text{SiO}_2$ . В керамическую массу вводится также боратит. Окислы кремния и бора имеют как в твердом, так и в жидком состоянии вполне определенное распределение валентных химических связей между атомами. Основной структурной единицей как силикатных стекол, так и кристаллического кремнезема являются тетраэдры. Кристаллический кремнезем нацело состоит из тетраэдров, правильно расположенных в пространстве. В узлах пространственной сетки располагается кремний, в перемычках—кислород. Характер сил связи по преимуществу ковалентный, хотя имеется также определенная доля ионной составляющей.

Возможность диффузии атомов кремния с полным разрывом всех связей, т. е. с полным выходом из тетраэдра чрезвычайно затруднена; диффузия, однако, все-таки возможна, и в действительности имеет место в условиях практически полного сохранения всех валентных связей. Процесс подобного рода диффузии можно представить себе, допустив, согласно Мюллеру Р. Л., возможность переключения (трансформации) валентных связей между атомами [11]<sup>1)</sup>. Переключение валентных связей возможно только при термическом возбуждении. Процесс диффузии, следовательно, можно наблюдать практически только при повышенных температурах. Наряду с простейшими переключениями соседних валентных связей возможны перегруппировки атомов, осуществляемые благодаря аналогичным неполным обрывам. В результате энергия активации для диффузии будет значительно снижена.

Допустив возможность диффузии частиц методом частичного разрыва и трансформации валентных связей, можно следующим образом представить себе процесс прочного соединения керамики с металлом.

Слой металла, нанесенного на керамику, частично окислен со стороны, обращенной к керамике. При окислении металла действуют силы, вовлекающие атомы кислорода во взаимодействие с кристаллической решеткой металла. В результате взаимодействия образуется химическое соединение кислорода с металлом. Кристаллическая решетка металла в его поверхностном слое испытывает при этом определенное изменение. Химически реорганизованные ячейки не отделены резкой границей от более внутренних ячеек, и между первыми и вторыми сохраняется кристаллическая связь.

<sup>1)</sup> Идея подобного рода диффузии была высказана авторам Р. Л. Мюллером в личной беседе.

Молибден + борацит						
MoO <sub>3</sub>	l расчетное (мм)			температура и время обжига образцов		
	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MoO <sub>2</sub>	Mo	1200° 4 м. I	1300° 50 м. II	1300° 90 м. III
11.7 <sup>6</sup>	11.7					
12.8		11.8				
12.8 <sup>4</sup>	13.0 <sup>10</sup>					
		13.2 <sup>4</sup>		12—14.1	11.8—13.9	11.8—14.0
13.7 <sup>10</sup>						
16.8 <sup>3</sup>		16.9 <sup>2</sup>				
			18.2 <sup>β</sup>	18 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>
	18.5 <sup>8</sup>	18.6 <sup>8</sup>				
19.6 <sup>3</sup>	20.3 <sup>4</sup>		20.3 <sup>10α</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.3 <sup>10</sup>
		21.0 <sup>—</sup>				
23.1 <sup>2</sup>				23.2	23.2	
		24.2 <sup>2</sup>				
24.6 <sup>2</sup>	24.7 <sup>—</sup>	25.0 <sup>1</sup>				
				25.8 <sup>—</sup>	25.8	25.8
26.5 <sup>2</sup>	26.7 <sup>8</sup>	27.0 <sup>10</sup>				
			29.3 <sup>3α</sup>	29.3 <sup>3</sup>	28.2 29.3 <sup>8</sup>	29.3 <sup>3</sup>
	29.4 <sup>—</sup>					
	30.2 <sup>2</sup>	30.3 <sup>3</sup>				
	33.2 <sup>2</sup>		32.8 <sup>β</sup>	32.9 <sup>2</sup>	39.2 <sup>2</sup>	32.9 <sup>2</sup>
		33.6 <sup>4</sup>				
		34.1 <sup>—</sup>				
		35.3 <sup>—</sup>				
	36.9 <sup>3</sup>	36.9 <sup>2</sup>	36.9 <sup>6α</sup>	36.9 <sup>6</sup>	36.9 <sup>6</sup>	36.9 <sup>6</sup>
				37.7		
		40.1 <sup>3</sup>				
		40.9 <sup>—</sup>				

Таблица 5

MoO <sub>2</sub> + борацит					
Примечание	Температура и время обжига				Примечание
	1200° 24 м	1300° 24 м.	1300° 50 м.	1300° 90м.	
	11.8 <sup>1</sup>				MoO <sub>2</sub> + Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	13.2 <sup>3</sup>	13.1 <sup>-</sup>			MoO <sub>2</sub> + Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
гало					
	16.7 <sup>1</sup>				MoO <sub>2</sub>
Mo	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	18.3 <sup>3</sup>	Mo
	18.6 <sup>3</sup>	18.7 <sup>1</sup>			MoO <sub>2</sub>
Mo	20.3 <sup>10</sup>	20.3 <sup>11</sup>	20.3 <sup>10</sup>	20.4 <sup>10</sup>	Mo
	21.7				
	22.4				
	24.0 <sup>1</sup>				MoO <sub>2</sub>
	24.9 <sup>-</sup>				MoO <sub>2</sub>
	25.8	25.8	25.9	25.9	
	26.8 <sup>6</sup>				MoO <sub>2</sub>
Mo	29.3 <sup>3</sup>	29.3 <sup>3</sup>	29.3 <sup>3</sup>	29.3 <sup>3</sup>	Mo
	29.7				
	30.3 <sup>2</sup>				MoO <sub>2</sub>
	31.0				
Mo	32.8 <sup>1</sup>	32.8 <sup>2</sup>	32.9 <sup>1</sup>	32.8 <sup>1</sup>	Mo
	33.4 <sup>2</sup>				MoO <sub>2</sub>
	33.9 <sup>-</sup>				MoO <sub>2</sub> +
	34.8				
	35.2				MoO <sub>2</sub>
Mo	37.0 <sup>7</sup>	36.9 <sup>6</sup>	37.0 <sup>6</sup>	37.0 <sup>6</sup>	Mo + MoO <sub>2</sub>
	37.5				
	40.0 <sup>2</sup>				MoO <sub>2</sub>
	40.9 <sup>-</sup>				MoO <sub>2</sub>

Между окисью металла и некоторыми компонентами керамики (кремнезем, борный ангидрид) возможно взаимодействие, с образованием соответствующих продуктов реакции в переходном слое. Так как и кремнезем и борный ангидрид являются кислыми окислами, то реакция их взаимодействия будет тем легче, чем более основными свойствами будут обладать окислы металла. В переходном слое при этом будут образовываться силикаты и бораты металлов.

Процесс взаимодействия можно представить себе диффузионным, протекающим с частичным разрывом валентных связей. Энергия активации подобного диффузионного процесса будет значительно меньше энергии, необходимой для полного вырывания данной частицы и перевода ее в другое место.

Наглядно процесс образования продукта реакции в переходном слое керамики можно представить идущим по схеме, показанной на рис. 6.

Связь металла с керамикой осуществляется посредством промежуточных кислородных атомов по схеме, показанной на рис. 7. Именно потому, что связь осуществляется посредством промежуточного элемента — кислорода, необходимо частичное окисление слоя металла, обращенного к керамике. Связующим элементом могут быть не только атомы кислорода, но и другие атомы, например, углерод, азот, бор, способные давать парно-электронную связь с металлами.

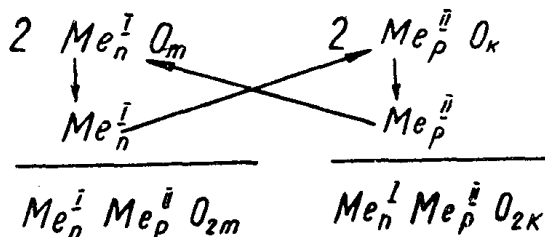


Рис. 6.

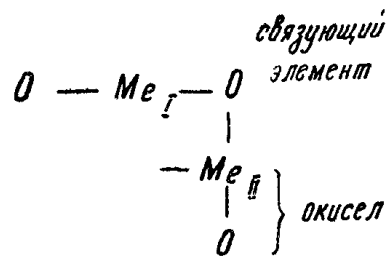


Рис. 7.

Структурные особенности реагирующих веществ, радиусы действия сфер химических сил взаимодействия играют важную роль в процессе образования прочной связи керамики с металлом.

Механизм образования прочной связи между керамикой и металлом, описанный в данной работе, экспериментально подтвержден в ряде исследований, проведенных на спаях, полученных по методу металлизации керамики тугоплавкими металлами [7, 12, 13], и на спаях, полученных другим методом [10].

Следует, однако, отметить, что описанный механизм образования прочной связи между разнородными материалами отнюдь не является единственно возможным, универсальным и применимым для всех видов спая.

Соединение разнородных материалов в других случаях возможно также в результате диффузионного растворения одного вещества в другом при их нагревании, с образованием твердых растворов. Возможно также достаточно прочное соединение материалов в результате действия сил поверхностного взаимодействия.

Экспериментальных данных, накопленных к настоящему времени, еще недостаточно, чтобы ответить на вопрос о механизме образования прочной связи во всех известных методиках спаивания керамики с металлом.

## Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Вакуумно-плотный спай керамики с металлом осуществляется в результате кислотно-основного взаимодействия компонентов керамики с оксидами молибдена. Возможное влияние на прочность спаев действия сил поверхностного сцепления и механического зацепления носит второстепенный характер.

2. Для получения прочного спаев решающее значение имеет поэтому контролируемое окисление молибдена до определенного окисла на границе с керамикой. Если керамика имеет кислотные свойства, то прилегающая к керамике поверхность молибдена должна быть окислена до основного окисла и, наоборот, если керамика имеет основные свойства, то прилегающая к керамике поверхность молибдена должна быть окислена до кислотного окисла. Вероятно, чем сильнее разница в кислотности-основности свойств взаимодействующих компонентов, тем более прочный получится спай.

3. Источником кислорода для окисления молибдена является газовая среда. Преимущественному окислению молибдена со стороны, прилегающей к керамике, видимо, способствует кислород, адсорбированный поверхностью керамики.

4. Основные явления, происходящие при спаивании керамики с металлом, можно объяснить с точки зрения диффузионной теории. Диффузионный механизм спаев экспериментально подтверждается рентгенографическими исследованиями.

5. В результате химического взаимодействия компонент керамики с оксидами молибдена между керамикой и молибденом образуется переходный слой (переходная область), состоящий из продуктов реакции. Образование переходного слоя идет ступенчато, через ряд промежуточных активных состояний.

6. В состав переходного слоя могут входить силикаты и бораты молибдена, а также продукты взаимодействия оксидов молибдена с более сложными компонентами керамики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Pulfrich—Ceramic—fo—Metal Seals. U. S. Pat. 2163407. June 20, 1939.
2. Ю. Б. Новодворский. Тезисы докладов межобластного Сибирского совещания по вопросам электрической изоляции. Томск, СФТИ, 1949.
3. H. I. Nolte and R. Sprinch—Television Engineering, 1, November, 1950.
4. Bernside—Radio Corporation of America Review, march, 1954.
5. В. А. Преснов и Э. Н. Алексеева. Труды СФТИ, в. 36.
6. М. П. Якубеня. Там же.
7. В. А. Преснов, М. П. Якубеня. Труды СФТИ, в. 36.
8. М. П. Якубеня. Там же.
9. A. Ripcus—Ceramic Age, march, 1954.
10. А. П. Вяткин, В. А. Преснов. Труды СФТИ, в. 36.
11. Р. Л. Мюллер. ЖПХ, 28, в. 7.
12. В. Н. Жданова, М. П. Якубеня. Труды СФТИ, в. 36.
13. В. А. Преснов, М. П. Якубеня, Э. Н. Алексеева. Там же.
14. В. И. Архаров. Труды института физики металлов Уральского филиала АН СССР, вып. 11, 31—43, 1950.

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
5	15 сверху	Зинерман	Зингерман
9	2 снизу	пробивкой напряженности	пробивной напряженностью
13	4 сверху	$\varepsilon_m \cong 4 \frac{h}{2\pi}$	$\varepsilon \cong 4 \frac{h}{2\pi} \omega$
24	подпись под рисунком	рис.	рис. 9.
50	14 сверху	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M} \right.$	$\frac{1}{M_L^{ак}} = \left\{ \frac{1}{M_-} \right.$
53	10 сверху	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$	$\frac{df^{1/2}}{d\varepsilon}$
57	5 сверху	$\left( 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}} e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2} \right)$	$\left( 1 - \sqrt{1 - \frac{1}{1,3\varepsilon}} e^{-\frac{q}{E}(\varepsilon - I)^2} \right)$
64	Уравнение (87)	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{1}{l_0}}$	$l_2(\varepsilon_2, \varepsilon_1) = l_1 e^{-\frac{l_1}{l_0}}$
65	18 снизу	$I \div 2\varepsilon_p$	$I + 2\varepsilon_p$
85	7 снизу	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-}$	$10^{14} \cdot \frac{\pi \cdot 0,52 \cdot 10^{-2}}{4} \cdot 10^{-2}$
111	2 сверху	производимости	проводимости
111	8 и 10 сверху	активизации	активации
120	5 сверху	прочности химического	прочности от химического
135	литерат. 6	стр. . .	стр. 113
147	11 снизу	$\varepsilon \cong 1000$	$\varepsilon \approx 1000$
148	подпись к рис. 4.	<i>Иразр. Ипроб.</i>	<i>Иразр. / Ипроб.</i>
204	рис. 1	KbBr	RbBr
253	подпись к рис. 6	$2 - f = 4 \cdot 10^3 \text{ гц}; 3 - f = 10^2 \text{ гц}$	$2 - f = 4 \cdot 10^2 \text{ гц}; 3 - f = 10^3 \text{ гц}$
273	7 сверху	KCl	KCl
290	подпись к рис. 4	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$
294	1 снизу	от 10	от $10^{-4}$ при $f = 2 \cdot 10^7$ до 6 10
282		таблица	таблица 2
324	3 сверху	стр. 269	стр. 251
336	16 снизу	[3,4]	[3]
337	10 сверху	[5]	[4]
337	4 снизу	[6]	[5]
337	1 снизу	[7]	—
338	2 сверху	[8]	[6]
338	4 и 5 сверху	[9,10]	[7,8]
339	8 снизу	[11,12]	[9,10]
340	14 сверху	[13]	[11]
347	23 снизу	[14]	[12]
347	3,4 снизу	[15]	—
348	17 снизу	[16]	[13]
350	4 сверху	$\psi_{\varphi} [M] x = \text{Const}$	$\psi_{\varphi} [M] x = \text{Const}$
451	1 снизу	механический	технический