

Interacties tussen metaal en keramiek

Citation for published version (APA):

With, de, G., Loo, van, F. J. J., & Schiepers, R. C. J. (1987). Interacties tussen metaal en keramiek. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 8(6), 104-106.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1987

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Interacties tussen metaal en keramiek

Samenvatting

Een beschrijving wordt gegeven van het onderzoeksprogramma metaalkeramiek interacties van het CTK binnen het kader van het IOP-TK. Het gebruik van breukmechanische methoden naast de gebruikelijke sterktemetingen wordt aanbevolen. Enkele eerste resultaten aan SiC-Ni en SiC-Fe laten zien dat er uitsluitend diffusie van Ni en Fe optreedt en niet zoals in de literatuur beschreven wederzijdse diffusie.

Abstract

A description is given of the research project of the CTK on metalceramic interactions within the IOP-TK program. The use of fracture mechanics methods besides the use of the conventional strength measurements is recommended. The first results on SiC-Ni and SiC-Fe show that only diffusion of Ni and Fe takes place, contrary to the mutual diffusion as described in the literature.

1. Inleiding

Een aantal methoden om metaal aan keramiek te verbinden is inmiddels welbekend. In een aantal daarvan wordt gebruik gemaakt van een derde materiaal om het metaal aan het keramiek te hechten. Hierbij worden zowel metalen als anorganische materialen gebruikt. Een voorbeeld van de eerste categorie is het inmiddels bijna klassieke "mangaanmolybdeen" proces met behulp waarvan zogenaamd "debased alumina" aan metalen verbonden kan worden. Verdere voorbeelden in deze categorie kunnen gezocht worden bij bijvoorbeeld solderen. Een voorbeeld van een hoge temperatuur bestendige verbinding, gerealiseerd met behulp van een anorganische materiaal, is de zogenaamde insmelting van de elektrode in een ontladingsbuis van translucent Al_2O_3 ten behoeve van de natrium gasontladinglamp. Hierbij wordt gebruik gemaakt van calcium-aluminaten. De bedrijfstemperatuur van deze verbinding ligt tussen de 800 en 850 graden Celsius.

Indien geen gebruik gemaakt wordt van een derde materiaal spreekt men vaak van thermocompressie-verbindingen (of diffusie-verbindingen of vaste-stof-verbindingen). Een typisch voorbeeld wordt gevonden in de verbinding van oxidische materialen aan elkaar waarbij vaak gebruik gemaakt wordt van een niet-reagerend metaal. Voor hoge temperatuur verbindingen wordt daarbij vaak edelmetaal zoals platina gebruikt terwijl voor lage temperatuur verbindingen van een ductiel metaal zoals lood of aluminium gebruik gemaakt wordt.

Wat bij een verdere beschouwing van voorbeelden van verbindingen van keramische materialen aan metalen opvalt, is dat hierbij weinig voorbeelden van verbindingen aan niet-oxidische keramiek te vinden zijn. Verder zijn de gedane onderzoeken in het algemeen te classificeren als betrekkelijk technologisch. Dit betekend dat met commerciële keramische en metallische materialen gewerkt wordt waarbij een groot aantal chemische elementen in de thermocompressieverbinding een rol spelen. Gezien de verwachting dat niet-oxidische keramische materialen in de toekomst een belangrijker rol zullen spelen lijkt fundamentele aandacht voor verbindingen aan dit type keramiek geen overbodige luxe. Binnen het CTK is dan ook mede om deze reden besloten onderzoek aan SiC met de basis componenten van verschillende staal-

soorten zoals Ni en Fe te doen. Het is goed hier alvast op te merken dat het primair de bedoeling is de fundamentele aspecten van thermocompressie-hechting te bestuderen. Dientengevolge zullen de resultaten ook van belang zijn voor composietmaterialen en deklagen waarbij van de dezelfde basis-materialen gebruik gemaakt wordt.

2. Mechanisch testen

Men kan op verschillende wijzen tegen de grensvlakken tussen metaal en keramiek aankijken. Deze wijzen zijn schematisch weergegeven in fig. 1 (3). In deze bijdrage zullen we ons beperken tot een aantal opmerkingen vanuit de mechanische kijk om vervolgens de eerste resultaten te bespreken vanuit de chemische kijk.

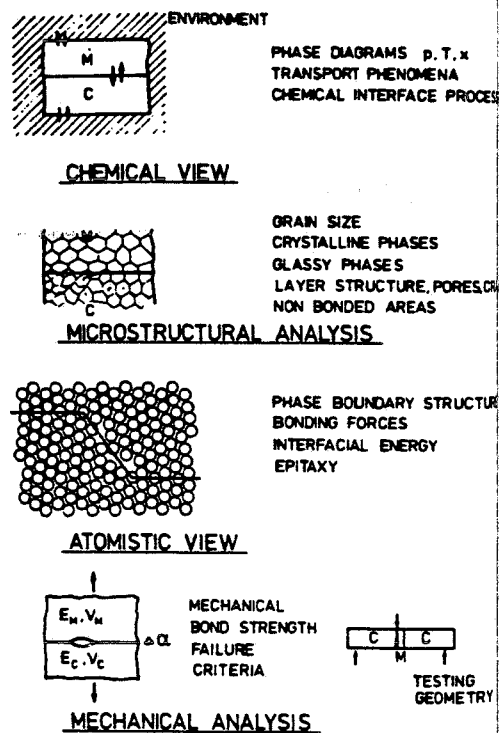


fig. 1: Schema van de verschillende zienswijzen op metaal-keramiek verbindingen zoals gegeven door Petzow en medewerkers (3).

De meest gebruikelijke methode om de sterkte van monolithische keramische materialen te bepalen is de 3- of 4-punts buigproef. Een bekend nadeel van zo'n proef is de slechte vertaalbaarheid van een kleine proefstuk-afmeting naar een grote(re). Deze opmerking geldt ook voor verbindingen. Een recent voorbeeld (4) hiervan is te zien in fig. 2.

G. de With, F.J.J. van Loo en R.C.J. Schiepers

Centrum voor Technische Keramiek
TUE - TNO
Postbus 513, 5600 MB Eindhoven

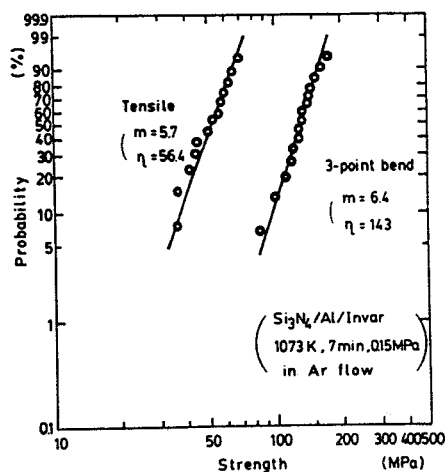


fig. 2: Vergelijk tussen de sterkte van een metaal-keramiek verbinding gemeten met een trekproef en met een drie-punts buigproef zoals gegeven door Suganama en medewerkers (4). Uit Weibull statistiek voor oppervlakedefecten kan een verhouding tussen de twee gemiddelde waarden van 1.7 worden berekend. Experimenteel wordt echter een verhouding van 2.5 gevonden.

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2 \gamma E}{(1 - \nu^2) a_c}} = \frac{1}{Y} \frac{K_c}{\sqrt{a_c}}$$

- σ_f fracture strength
- Y compliance
- γ fracture energy
- E Young's modulus
- ν Poisson's ratio
- a_c critical defect
- K_c fracture toughness

fig. 3: Het verband tussen sterkte, breukarbeid, elastische constanten en defectafmeting. De sterkte wordt bepaald door de ratio van de intrinsieke parameters breukarbeid en elastische constanten (of tesamen scheurweerstand) en de extrinsieke parameter defectafmeting. Deze relatie geldt zowel voor monolithische materialen als verbindingen, zij het met een iets andere interpretatie van de elastische constanten.

Belangrijk is verder het hybride karakter van de sterkte-test in het algemeen. In fig. 3 is de relatie tussen sterkte en een aantal andere grootheden weergegeven. Zeer algemeen kan men zeggen dat sterkte van een materiaal (verbinding) wordt gegeven door de balans tussen het product van breukenergie (hechtenergie) en Young's modulus (effectieve

elastische constante) enerzijds en de afmeting van het meest kritische defect anderzijds. Indien men sterkte meet wordt dus de balans tussen deze intrinsieke en extrinsieke effecten bepaald. Voor het verkrijgen van meer fundamentele informatie zouden de sterkte en scheurweerstand afzonderlijk gemeten moeten worden.

Voor monolithische materialen is dit inmiddels een zeer gebruikelijke praktijk. De scheurweerstand K_c van allerlei materialen wordt standaard bepaald en in publicaties als materiaalkarakteristiek weergegeven. Voor verbindingen is dit nog geen standaard procedure. Alleen de medewerkers van het Max Planck Instituut in Stuttgart hebben op dit gebied een serieuze bijdrage geleverd (5). Zij hebben de buigproef gebruikt om de verschillende bijdragen aan de breukenergie van een verbinding proberen te bepalen. Binnen het raam van het IOP project hopen wij ook de scheurweerstand als essentiële parameter van een verbinding te meten. De bijdrage van de verschillende mechanismen tot de breukenergie kan dan mogelijkwijs vastgesteld worden. Tenminste is hij echter te gebruiken als evaluatie-kriterium. De keuze van een buigproef is om verschillende redenen niet de meest gelukkige. Niet alleen zijn betrekkelijk grote homogene temperatuurzones nodig in de te gebruiken diffusieoven, de testmethode is ook een nietstabile in mechanisch opzicht. Een methode die aan deze bezwaren tegemoet komt is bijvoorbeeld de "double cantilever beam" test (fig. 4). Bij deze test is de hoogte van het preparaat geen belemmering terwijl de scheursnelheid te regelen is met de traversesnelheid van de testbank. Onszins is een separate meting van sterkte en scheurweerstand van verbindingen een noodzakelijkheid om tot een goed begrepen mechanisch gedrag van verbindingen te komen.

3. SiC-Ni en SiC-Fe diffusiekoppels

Voor dat de uit de literatuur bekende en enkele eigen resultaten besproken worden, ter herinnering een enkel woord over diffusiekoppels. Indien een component A tegen een component B aangezet wordt en een diffusie-experiment wordt uitgevoerd waarbij een verbinding, zeg AB_2 ontstaat, kunnen in principe drie situaties optreden. Deze kunnen worden onderscheiden door te letten op de positie van het oorspronkelijke scheidingsvlak en op de positie van markers aangebracht op het oorspronkelijke scheidingsvlak. Na afloop van het diffusie-experiment bevinden deze markers zich ergens in de diffusie laag. Indien deze markers zich bevinden op het scheidingsvlak tussen de verbinding AB_2 en de component A wordt de diffusie verzorgd door A alleen. Vice

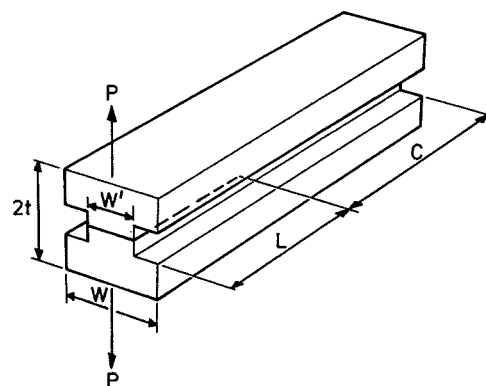


fig. 4: Schematische afbeelding van een "double cantilever beam" test waarbij een scheur van afmeting C van te voren wordt aangebracht. Beide balken worden daarna door een kracht P van elkaar getrokken. Uit de afmetingen, de scheurlengte en de kracht kan men de scheurweerstand K_c berekenen.

versa, als de marker zich bevindt op het scheidingsvlak tussen AB_2 en B is alleen B door AB_2 gediffundeerd. Tenslotte als de marker zich ergens in de gevormde laag AB_2 bevindt is wederzijds diffusie opgetreden. Alleen in het zeer speciale geval dat de diffusiecoëfficiënt van A in AB_2 gelijk is aan die van B in AB_2 zal na afloop van het diffusie-experiment de marker zich op het oorspronkelijke scheidingsvlak bevinden.

Aan SiC-Ni koppels is in de literatuur aandacht besteed door Mehan, Jackson en medewerkers (6). De meeste van hun experimenten betreft diffusie aan koppels van verschillende kwaliteiten van SiC tegen NiCrAl- en NiCr-legeringen en in een enkel geval zuiver Ni. Diffusie-experimenten zijn uitgevoerd in het temperatuurbereik van 700 tot 1150 graden Celcius en bij druk van circa 7 MPa. Afgezien van allerlei complicerende details die ontstaan door de aanwezigheid van de vele elementen zijn de essentiële conclusies uit deze studies de volgende: Ni diffundeert in SiC en Si en C diffunderen in Ni, afwisselende tussenlagen van Ni_2Si en $NiSi$ met C ontstaan tussen het SiC en het Ni en een parabolische laaggroei is aanwezig met een activeringsenergie van ongeveer 180 kJ/mol. Slechts een enkele zinsnede is gewijd aan een markerexperiment. Uit de uiterst onduidelijke formulering zou men de conclusie kunnen trekken dat het oorspronkelijke scheidingsvlak en het markervlak samenvallen na afloop van het experiment, hetgeen zoals opgemerkt een onwaarschijnlijke situatie is.

Teneinde een beter begrip van de faserelaties in het systeem SiC-Ni te krijgen hebben we ook diffusie-experimenten aan SiC-Ni koppels uitgevoerd. De eerste experimenten zijn uitgevoerd bij circa 850 graden Celcius en een druk van 7 MPa om de juiste kwaliteit van SiC

uit te zoeken. Beproefd zijn Acheson (monokristallijn) SiC. Het sterk anisotrope karakter van het Acheson SiC en de porositeit van het gerekristalliseerde SiC zorgden ervoor dat met behulp van deze materialen niet-ideale diffusiekoppels ontstonden. Het heetgeperste SiC daarentegen zorgde daar wel voor (fig. 5). Conform de observaties van Mehan en medewerkers werden afwisselende banden van Ni_2Si en Ni_5Si_2 met C waargenomen. Er werden echter ook afwisselende gebieden van Ni_5Si_2 en Ni_2Si met C en een gebied met Ni_3Si waargenomen. Al deze fasen bleken ook bij de andere kwaliteiten van SiC aanwezig te zijn na afloop van het diffusie-experiment. Zij zijn kennelijk door Mehan en medewerkers niet opgemerkt. Enkele andere onderzoekers maken wel gewag van Ni_5Si_2 (7), echter zonder over Ni_2Si te spreken. Tussen twee haakjes, ook deze onderzoekers vinden een activeringsenergie van ongeveer 180 kJ/mol voor hun diffusie-experiment. Wederom conform eerdere observaties werd bij de gebruikte temperatuur een parabolische groei waargenomen.

Uit marker-experimenten bleek dat na afloop van het diffusie-experiment de marker zich op het scheidingsvlak tussen Ni en Ni_3Si bevond. Hiermee is éénduidig aangetoond, dat alleen het Ni in de reactielaag diffundeert en dat wederzijdse diffusie niet optreedt.

Tenslotte bleek dat de aanwezigheid van enkele tienden van procenten aan aluminium de diffusie versnelt. De oorzaak van deze versnelling is nog niet duidelijk.

Voor SiC-Fe is in de literatuur weinig of niets bekend. Uit vergelijkbare diffusie-experimenten bleek ook hier dat alleen

het Fe diffundeert. Duidelijke herkenbare chemische verbindingen zijn niet aanwezig maar wel een band bevattende Si in Fe opgelost tesamen met C en een tweede band bestaande uit alleen in Si opgelost Fe (fig.6).

In beide gevallen treedt dus alleen metaaldiffusie op. De waarschijnlijkheid dat in de toekomst voor dit type verbindingen een diffusiebarriere noodzakelijk is, maakt deze kennis van wezenlijke betekenis.

Verdere plannen zijn de uitbreiding van deze experimenten naar meerdere temperaturen teneinde de groeikinetic te kunnen bestuderen. Behalve de tot nu toe gebruikte materialen zal er ook aandacht aan commercieel verkrijgbare keramische materialen besteed worden evenals dat de invloed van verschillende legeringselementen onderzocht zal worden. Ook de juiste keuze van een diffusiebarriere is een punt van onderzoek. Tenslotte staan op enige termijn mechanische metingen op het programma waarbij zowel aandacht besteed zal worden aan de sterkte als aan de hechtbaarheid.

4. Conclusies

Aan de hand van voorgaande punten kunnen enkele algemene en enkele specifieke conclusies getrokken worden. De specifieke resultaten voor de interactie tussen SiC en Ni of Fe zijn op zijn minst opvallend: in tegenstelling tot wat in een tiental artikelen in de literatuur beweerd wordt treedt alleen diffusie van Ni en Fe in de reactielaag op. Voor de eventuele keuze van een diffusiebarriere is dit gegeven van wezenlijk belang. In het algemeen mag opgemerkt worden dat er tot nu toe

relatief weinig aandacht is besteed aan verbindingen van keramische materialen aan metalen en aan elkaar.

De gedane onderzoeken zijn voornamelijk van een betrekkelijk toegepaste aard. Beide opmerkingen gelden met name voor niet-oxidische keramiek. Mechanische karakterisatie van verbindingen met sterktemetingen alleen is inefficiënt. Zoals bij monolithische materialen nu gebruikelijk is, dient ook voor verbindingen gebruik gemaakt te worden van breukmechanische methoden. Tenslotte is aan de hand van de SiC-Ni en SiC-Fe voorbeelden het nut van fundamentele diffusiestudies overduidelijk aangetoond.

Literatuur

1. R. Metselaar en P.P.J. Ramaekers, *KleiGlasKeramik* 7 (1986) 156.
2. U. Stelwagen en J.A. Vogel, voordracht op de 2de IOP themadag 11 december 1986 te Ede.
3. G. Petzow, T. Suga, G. Ellsner en M. Turwitt, blz 3 in "Sintered metal-ceramic composites", G.S. Upadhyaya, editor, Elsevier, Amsterdam, 1984.
4. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi en M. Shimada, *J. Amer. Ceram. Soc.* 69 (1986) C235.
5. G. Ellsner, T. Suga en M. Turwitt, *J. Physique* 46 (1985) C4-597
6. M.R. Jackson, R.L. Mehan, A.M. Davis en E.L. Hall, *Metall. Trans.* 14A (198) 385.
7. T. Yamada, H. Shiguchi, H. Okamoto, S. Azumi en A. Kitamura, *Proc. 2nd Int. Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines*, Travemunde, 1986

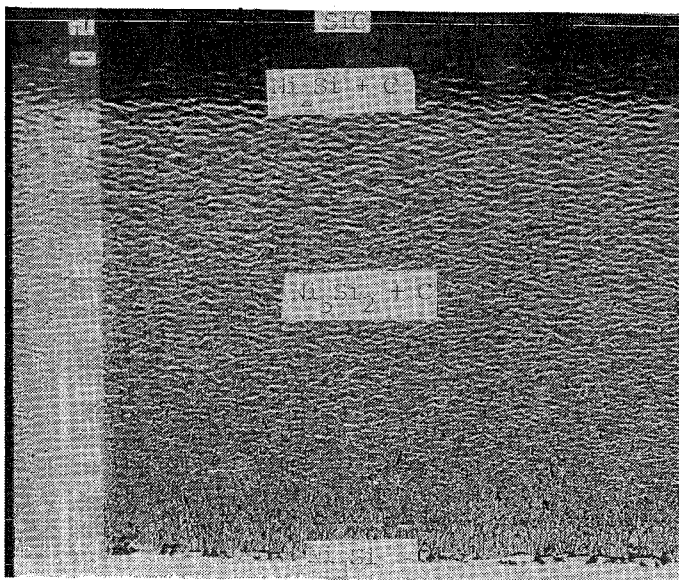


fig. 5: De verschillende fasen die van Ni en SiC. De donkere gebieden in de Ni_2Si + C en Ni_5Si_2 + C velden zijn de C uitscheidingen in de Ni_2Si en Ni_5Si_2 matrix.

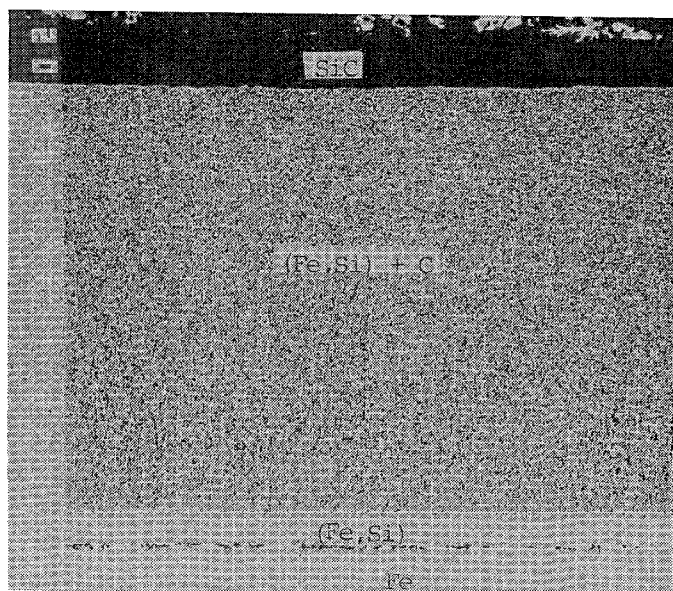


fig. 6: De verschillende fasen die optreden bij diffusie van Fe in SiC. Duidelijk herkenbare chemische verbindingen treden hier niet op.