

Iwona Sulima

Wybrane fizykochemiczne aspekty otrzymywania połączeń metal/ceramika

Na podstawie danych literaturowych oraz badań własnych przeprowadzono analizę wybranych czynników fizycznych i chemicznych wpływających na powstanie trwałego połączenia metal/ceramika, a także zjawisk zachodzących na granicy rozdziału na przykładzie połączenia Al/Al₂O₃.

Fizykochemia zwilżania w układach ciekły metal/ceramika

Powstanie połączeń metal/ceramika jest bezpośrednio związane z fizycznymi i chemicznymi zjawiskami zachodzącymi na granicy rozdziału tych materiałów, które często znajdują się w różnych stanach skupienia. Powszechnie akceptowany jest pogląd, że zapewnienie trwałego połączenia pomiędzy metalem a ceramiką w istotny sposób zależy od takich zjawisk, jak zwilżalność oraz reakcje chemiczne zachodzące na granicy rozdziału. Zjawisko zwilżania odgrywa ważną rolę w procesach wytwarzania materiałów kompozytowych, wytwarzania połączeń metalowo-ceramicznych metodami spajania oraz nanoszenia warstw metalicznych. Parametrem charakteryzującym zwilżanie jest kąt zwilżania (rys. 1), który można wyznaczyć wykorzystując następujące równania [1, 2]:

równanie Younga:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{LS} = \cos \Theta \sigma_{LV} \quad (1)$$

równanie Dúpre:

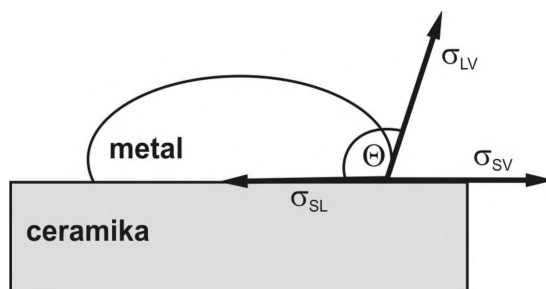
$$W_a = \sigma_{SV} + \sigma_{LV} - \sigma_{SL} \quad (2)$$

równanie Younga-Dupre:

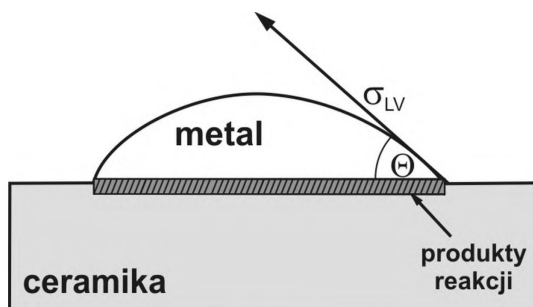
$$W_a = \sigma_{LV}(1 + \cos \Theta) \quad (3)$$

gdzie: σ_{SV} , σ_{SL} , σ_{LV} – to odpowiednio napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe/gaz, ciało stałe/ciecz, ciecz/gaz, W_a – praca adhezji, Θ – kąt zwilżania.

Teoretycznie przyjmuje się, że dla kąta zwilżania w granicach od 0° do 90° ciekły metal dobrze zwilża ceramikę. Natomiast, jeżeli kąt wynosi 90 – 180° , to przyjmuje się, że ciekły metal nie zwilża ceramiki [1]. Jednak doświadczalnie stwierdzono na postawie testu Nicholasa [3], że w układach metal/ Al_2O_3 , uzyskanie kąta zwilżania rzędu 108° pozwala uzyskać trwałe połączenie między metalem i ceramiką o wytrzymałości odpowiadającej wytrzymałości na ścinanie czystego metalu, przy czym dalsze zmniejszanie kąta zwilżania nie wpływa na podwyższenie wytrzymałości połączenia. Obok kąta zwilżania istotnym parametrem opisującym granicę rozdziału metal/ceramika jest wytrzymałość międzyfazowa, czyli adhezja. Znajomość wielkości kąta zwilżania pozwala na obliczenie termodynamicznej pracy adhezji między ciekłym metalem a ceramiką na podstawie równania (3). Praca adhezji to energia uwalniania przy usunięciu warstwy jednej fazy z powierzchni drugiej fazy [2].



Rys. 1. Kąt zwilżania opisany przez równanie równowagi Younga [2]



Rys. 2. Schemat reaktywnego zwilżania ceramiki przez ciekły metal na podstawie modelu Aksaya [5]

Zgodnie z danymi literaturowymi wyróżnia się dwa rodzaje połączeń metal/ceramika: tzw. połączenia reaktywne i połączenia niereaktywne. Niereaktywne połączenia, dla których kąt zwilżania $\Theta > 90^\circ$, charakteryzują się bardzo szybką kinetyką zwilżania i bardzo słabą zależnością zmiany kąta zwilżania od temperatury. W wyniku oddziaływania ciekłego metalu z ceramiką powierzchnia ceramiki nie jest w istotny sposób modyfikowana oraz nie powstają nowe fazy. Stopień zwilżania jest rezultatem chemicznej równowagi połączenia osiągniętej poprzez wzajemne nasycenie wolnych wartościowości kontaktujących się powierzchni oraz działanie sił Van der Waalsa. Dla układów niereaktywnych kąt zwilżania określany jest równaniem Younga [równanie (1)]. Natomiast reaktywne połączenia, dla których kąt zwilżania $\Theta < 90^\circ$, charakteryzuje najczęściej zwilżanie zachodzące w połączeniu z intensywną reakcją chemiczną i tworzeniem nowych komponentów na granicy rozdziału metal/ceramika. Takie układy cechuje wyraźna kinetyka zwilżania, związana z silną zależnością kąta zwilżania od temperatury oraz od czasu oddziaływania. Reakcje chemiczne, zachodzące głównie w obszarze granicy rozdziału metal/ceramika, wpływają na napięcie powierzchniowe σ_{SL} [4–10]. W tym przypadku wg Aksaya i współaut. [5] maksymalne obniżenie napięcia powierzchniowego (σ_{SL}) spowodowane uwolnieniem energii swobodnej podczas reakcji chemicznej określone jest równaniem:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL}^o + \frac{d(\Delta G_r)}{(d\Omega_{SL} + dt)} \quad (4)$$

gdzie: $\Delta G_r < 0$ – zmiana energii Gibbsa reakcji, σ_{SL} – napięcie powierzchniowe ciało stałe/ciecz dla czasu t , σ_{SL}^o – napięcie powierzchniowe ciało stałe/ciecz dla czasu $t=0$, $d\Omega_{SL}$ – jednostka powierzchni granicy rozdziału, dt – jednostka czasu.

Równanie (4) pozwala obliczyć zmianę energii Gibbsa reakcji (ΔG_r) przypadającej na jednostkę powierzchni granicy rozdziału ($d\Omega_{SL}$) i na jednostkę czasu zwilżania (dt), co w rezultacie pozwala ocenić kinetykę zwilżania połączenia metal/ceramika.

W wyniku reaktywnego zwilżania tworzą się nowe komponenty na granicy rozdziału metal/ceramika (rys. 2). Dla tego przypadku zmiana energii międzyfazowej ($\Delta\sigma_r$) jest rezultatem zastąpienia początkowej granicy rozdziału metal/ceramika, co najmniej jedną nową granicą rozdziału powstałą w wyniku reakcji np. granica rozdziału metal/produkty reakcji/ceramika. W takiej sytuacji należy uwzględnić zmianę energii międzyfazowej ($\Delta\sigma_r$) w równaniu (4), co prowadzi do następującego równania [7]:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SL}^o + \frac{d(\Delta G_r)}{(d\Omega_{SL} + dt)} - \Delta\sigma_r \quad (5)$$

Analiza wybranych parametrów wpływających na właściwości połączenia Al/Al₂O₃

Połączenie ceramiki Al₂O₃ z metalami pozwala uzyskać materiały o lepszych właściwościach użytkowych w szerokim zakresie temperatury w stosunku do składników połączenia oraz o dużych możliwościach ich zastosowania. Od momentu zetknięcia ciekłego metalu z ceramiką występuje oddziaływanie fizyczne, które dla pewnych układów w wyniku aktywacji cieplnej i powstawania aktywnych centrów przechodzi w oddziaływanie chemiczne. Aby tego typu procesy mogły zajść, niezbędne są odpowiednie warunki termodynamiczne: czas, temperatura, skład chemiczny łączonych materiałów. Na wielkość kąta zwilżania wpływają takie czynniki, jak: temperatura, czas badań, poziom stosowanej próżni, atmosfera, sposób przygotowania próbek do badań, chropowatość powierzchni ceramiki, skład chemiczny próbek oraz obecność powłoki tlenkowej na kroplici metalu [14–17]. Poprawę zwilżalności oraz właściwości wytrzymałościowych połączenia Al/Al₂O₃ można uzyskać również przez optymalizację technologii wytwarzania połączeń, stosując odpowiednie dodatki stopowe lub metalizację powierzchni materiałów ceramicznych oraz oddziałując na atmosferę pieca. Oddziaływanie na fazę gazową związane jest z wprowadzaniem do atmosfery dodatków aktywnych w stosunku do ceramiki. Drugim sposobem jest stosowanie specjalnej obróbki aktywującej powierzchnię ceramiki lub stosowanie specjalnych pokryć technologicznych na ceramice (tzw. metalizacja), stosując zazwyczaj takie metale, jak: Ti, Zr, Ni, Au, Cu [18,19]. Pokrycie na powierzchni ceramiki ulega rozpuszczeniu w ciekłym metalu powodując powstanie nowych faz w obszarze granicy rozdziału metal/ceramika. Trzecią metodą jest oddziaływanie na ciekły metal, czyli dodawanie do metalu dodatków stopowych, zdolnych do reakcji z ciekłym metalem lub podłożem ceramicznym. Metale takie, jak: Si, Ti, Mg, Ni, Cr, Ca, Li stosowane jako dodatki stopowe wpływają na napięcie powierzchniowe, energie międzyfazową metal/ceramika, pracę adhezji oraz kąt zwilżania. Dodatki stopowe powodują zmniejszenie wielkości napięcia powierzchniowego oraz wywołują reakcję chemiczną głównie w obszarze granicy rozdziału metal/ceramika, co prowadzi do tworzenia nowych faz. Powoduje to najczęściej poprawę zwilżalności oraz poprawę wytrzymałości połączenia metal/ceramika [4].

Analizą objęto dwa czynniki, tzn. temperaturę oraz dodatki stopowe tytanu lub krzemu do aluminium, które w istotny sposób wpływają na właściwości i strukturę połączenia Al/Al₂O₃. W badaniach zwilżalności ceramiki przez ciekły metal najczęściej stosuje się metodę kroplic leżącej. Metodyka otrzymania połączeń metal/ceramika została opisana szczegółowo w pracach [11–13, 18, 19, 21]. Wyniki badań zwilżalności dla połączenia Al/Al₂O₃ w funkcji temperatury przedstawiono w tabeli 1. W temperaturze 1123 K nie stwierdzono zjawiska zwilżalności, kąt zwilżania wynosi 96°. Natomiast już w wyższej temperaturze 1223 K wykazano zwilżalność ceramiki Al₂O₃ przez ciekłe aluminium. W tym przypadku kąt zwilżania wynosi odpowiednio 79°. Zastosowanie tytanu jako dodatku stopowego nie poprawiło zwilżalności połą-

czenia AlTi6/Al₂O₃, w porównaniu z połączeniem Al/Al₂O₃. W temperaturach 1123 K oraz 1223 K kąt zwilżania wynosi odpowiednio 114° oraz 90°. Wielkość kąta zwilżania 90° nie świadczy o zwilżaniu ceramiki Al₂O₃ przez ciekły stop AlTi6, ponieważ wielkość ta mieści się w granicach błędu pomiaru kąta zwilżania ($\pm 2^\circ$). Natomiast zastosowanie krzemu jako dodatku stopowego do aluminium pozwoliło na uzyskanie zwilżalność w temperaturze 1223 K, gdzie kąt zwilżania wynosi 80° (tab. 1, rys. 3a).

Należy podkreślić, że badania zwilżalności omawianych połączeń wykazały charakterystyczną zależność kąta zwilżania w funkcji temperatury. Wraz ze wzrostem temperatury wielkość kąta zwilżania zmniejsza się, a co za tym idzie zwilżalność w danym układzie poprawia się. Uzyskane rezultaty są zgodne z wynikami innych autorów [4–10, 13–17], którzy badając zwilżalność w układzie Al/Al₂O₃ oraz AlTi6/Al₂O₃ obserwowali podobną zależność poprawy zwilżalności wraz ze wzrostem temperatury.

Temperatura [K]	Czas kontaktu [min]	Kąt zwilżania dla połączenia Al/Al ₂ O ₃ ^[21] [stopnie]	Kąt zwilżania dla połączenia AlTi6/Al ₂ O ₃ ^[11,21] [stopnie]	Kąt zwilżania dla połączenia AlSi11/Al ₂ O ₃ [stopnie]
1123	30	96	114	117
1223	30	79	90	80

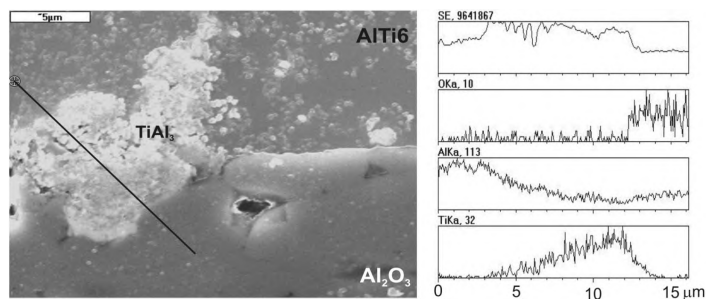
Tabela 1. Kinetyka zwilżania dla połączeń Al/Al₂O₃, AlTi6/Al₂O₃ oraz AlSi11/Al₂O₃

Temperatura [K]	Czas kontaktu [min]	Wytrzymałość na ścinanie połączenia Al/Al ₂ O ₃ ^[21] [MPa]	Wytrzymałość na ścinanie połączenia AlTi6/Al ₂ O ₃ ^[11,21] [MPa]	Wytrzymałość na ścinanie połączenia AlSi11/Al ₂ O ₃ [MPa]
1123	30	36	19	124
1223	30	54	21	118

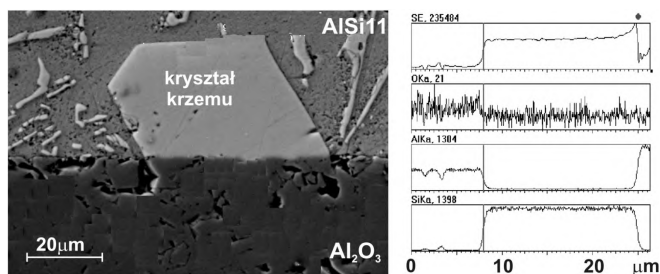
Tabela 2. Wytrzymałość na ścinanie dla połączeń Al/Al₂O₃, AlTi6/Al₂O₃ oraz AlSi11/Al₂O₃

Wyniki testów ścinania dla omawianych połączeń przedstawiono w tabeli 2. Wytrzymałości na ścinanie wyznaczono stosując metodę „push-off”, która polegała na ścięciu połowy kropli metalu z podłoża ceramicznego wzdłuż granicy rozdziału metal/Al₂O₃ [11]. Dla połączenia Al/Al₂O₃ zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ścinanie połączenia (36–54 MPa) wraz z poprawą zwilżalności i ze wzrostem temperatury. Zastosowanie tytanu jako dodatku stopowego spowodowało obniżenie wytrzymałości połączenia w porównaniu z połączeniem Al/Al₂O₃. Dla połączenia AlTi6/Al₂O₃ uzyskano wytrzymałość na ścinanie rzędu 19–21 MPa dla temperatury 1123 K i 1223 K. Natomiast zastosowanie krzemu jako dodatku stopowego do aluminium w istotny sposób poprawiło wytrzymałość połączenia AlSi11/Al₂O₃. Wytrzymałość na ścinanie wynosiła 124 MPa i 118 MPa odpowiednio w temperaturach 1123 K i 1223 K. Świadczy to o powstaniu trwałego połączenia między stopem AlSi11 i ceramiką Al₂O₃.

Tytan i krzem stosowane jako dodatki stopowe do aluminium w różny sposób wpływają na zwilżalność i wytrzymałość badanych połączeń. Jest to związane ze zmianami mikrostruktury granicy rozdziału połączeń $AlTi6/Al_2O_3$ oraz $AlSi11/Al_2O_3$. Dla każdego połączenia $AlTi6/Al_2O_3$ obserwowano obecność charakterystycznych wydzieleni fazy $TiAl_3$ skupionych wzdłuż granicy rozdziału (rys. 3). Wykazano, że wydzielenia fazy $TiAl_3$ charakteryzują się różną wielkością w zależności od temperatury. Ze wzrostem temperatury obserwowano zwiększenie ilości wydzieleni fazy $TiAl_3$ tworzącej warstwę przy granicy rozdziału [11, 13]. Dodatkowo czynnikiem obniżającym wytrzymałość połączeń $AlTi6/Al_2O_3$ jest obecność pustek i pęknięć przy granicy rozdziału. Są one wynikiem dużej różnicy współczynników rozszerzalności liniowej stopu $AlTi6$ i ceramiki Al_2O_3 oraz słabego połączenia między stopem a ceramiką. Stwierdzono, że mikrostruktura granicy rozdziału jest przyczyną pogorszenia wytrzymałości na ścinanie połączeń $AlTi6/Al_2O_3$. Przy granicy rozdziału połączenia $AlSi11/Al_2O_3$ obserwowano blokowe wydzielenia (kryształy) krzemu ściśle przylegające do podłoża ceramicznego Al_2O_3 (rys. 4). Krzem ma tendencję do segregacji oraz zarodkowania heterogenicznego na granicy rozdziału w postaci kryształów. Obserwowane wydzielenia krzemu wzmacniają granice rozdziału połączenia $AlSi11/Al_2O_3$. Taka mikrostruktura granicy rozdziału powoduje poprawę wytrzymałości na ścinanie połączenia (tab. 1).



Rys. 3. Mikrostruktura granicy rozdziału połączenia $AlTi6/Al_2O_3$, (SEM, temperatura 1223 K).



Rys. 4. Mikrostruktura granicy rozdziału połączenia $AlSi11/Al_2O_3$, (SEM, temperatura 1223 K).

Wnioski

1. Stosowanie dodatków stopowych do aluminium jest ważnym parametrem wpływającym na strukturę i właściwości połączenia Al/Al₂O₃. Dodatki stopowe tytanu lub krzemu do aluminium istotnie zmieniają mikrostrukturę granicy rozdziału, co wpływa na wytrzymałość połączeń AlTi6/Al₂O₃ oraz AlSi11/Al₂O₃.
2. Tytan stosowany jako dodatek stopowy do aluminium istotnie obniża wytrzymałość oraz pogarsza zwilżalności połączeń AlTi6/Al₂O₃. Zastosowanie krzemu jako dodatku stopowego do aluminium pozwoliło otrzymać wysoką wytrzymałość oraz poprawę zwilżalności połączeń AlSi11/Al₂O₃.
3. Temperatura jest ważnym czynnikiem wpływającym na zwilżalność, wytrzymałość oraz strukturę połączeń metal/ceramika.

Bibliografia

- [1] Young T. Pril. Trans. Roy. Soc., London, 1805, 95, s. 65
- [2] Missol W., *Energia powierzchni rozdziału faz w metalach*, Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1975
- [3] Nicholas M., J. Mater. Sci. 1968, 3, s. 571
- [4] Li J.-G., *Ceramics International*, 1994, 20, s. 391
- [5] Aksay I.A., Hoge C.E., Pask J.A., 1974, 78, s. 1178
- [6] Pask J.A., *Ceram. Bulletin (ACerS)*, 1987, 66, s. 1587
- [7] Espié L., Drevet B., Eustathopoulos N., *Metall Mater. Trans.*, 1994, 25A, s. 599
- [8] Chidambaram P.R., Edwards G.R., Olson D.L., *Metall. Trans.*, 1992, 23B, s. 215
- [9] Kristalis P., Coudurier L., Eustathopoulos N., *J. Mater. Sci.*, 1991, 26, s. 3400
- [10] Naidich Yu.V., *Prog. Surf. Membrane Sci*, 1981, 14, s. 353
- [11] Sulima I., „Wpływ wybranych parametrów fizyko-chemicznych na własności połączenia Al/Al₂O₃”, Praca doktorska: AGH, Kraków, 2004
- [12] Sulima I., Mikułowski B., *Inżynieria Materiałowa*, 6, 2005, s. 804
- [13] Sulima I., Mikułowski B., *Inżynieria Materiałowa*, 4, 2006, s. 826
- [14] Champion J.A., Keene B.J., Sillwood J.M., 1969, 4, s. 39
- [15] Weirauch D.A. Jr., Edited by J.A. Pask, A.G. Evans, *Mater. Sci. Res.*, Plenum Press, New York, London, 1987, s. 319
- [16] Laurent V., Chatain D., Chatillon C., Eustathopoulos N., *Acta Metall.*, 1988, 36, nr 7, s. 1797
- [17] Kaplan W.D., *Interfacial Science in Ceramic Joining*, Proceedings of the NATO workshop on ceramic joining, Kluwer Academic Publishers in the Netherlands, 1998, s. 15
- [18] Książek M., Sobczak N., Mikułowski B., Radziwiłł W., Surowiak I., Wójcik M., *Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji*, 2001, 21, nr spec., s. 103
- [19] Książek M., Sobczak N., Mikułowski B., Radziwiłł W., Surowiak I., *Trans. JWRI*, 2001, 30, Special Issue, s. 119

[20] Mikułowski B., Sobczak N., Książek M., Radziwiłł W., Zgłoszenie Patentowe P352264 z dn. 15.02.2002

[21] Książek M., Sobczak N., Mikułowski B., Radziwiłł W., Surowiak I., Mater. Sci. Eng., A324, 2002, s. 162

Podziękowania

Autor składa podziękowania prof. dr. hab. inż. B. Mikułowskiemu z AGH za pomoc merytoryczną oraz dr hab. inż. N. Sobczak, dr inż. M. Książek oraz inż. W. Radziwiłłowi z Instytutu Odlewnictwa w Krakowie za umożliwienie zrealizowania badań zwilżalności.

The chosen physicochemical aspects of the production of the metal-ceramic joints

Abstract

The joining of the aluminium with Al_2O_3 permits receiving materials with better utilitarian properties in the wide range of temperatures. These joints find applications in the new fields of technology and industry. In the case of processing of the metal- Al_2O_3 joints the important problems are obtaining the stable joining and the right wettability between the metal and the ceramic, as well as controlling the phenomena which can occur at the interface.

The subject of the paper is the analysis of the chosen physical and chemical factors which influence the formation of the stable metal/ceramic joints. Moreover, the phenomena which can occur at the metal-ceramic interface are discussed.

Key words: metal/ceramic joints; shear strength, interface, wettability