

DISS. ETH Nr. 12465

**FÜGEN VON IONENLEITENDER KERAMIK UNTER
DER WIRKUNG EINER ELEKTRISCHEN SPANNUNG**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

BERNHARD FRITSCHÉ

Dipl. Ing. Metallkunde (Universität Stuttgart)

geboren am 2. Februar 1965

von Deutschland

angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. G. Kostorz, Referent

Prof. Dr. H. K. Feichtinger, Korreferent

Dr. A. Satir-Kolorz, Korreferentin

Dr. M. Roth, Korreferent

Zürich 1998

Zusammenfassung

Metall/Keramik-Verbunde lassen sich durch verschiedene Fügeverfahren herstellen. Ein Hauptproblem beim Fügen dieser Werkstoffpaarung ist es, Grenzflächenreaktionen zu initiieren und zu kontrollieren.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass durch Anlegen einer elektrischen Gleichspannung Titan in seiner Eigenschaft als Aktivelement ersetzt werden kann. Die Beeinflussung der Grenzfläche Metall/yttriumstabilisiertes Zirkoniumdioxid konnte mit drei unterschiedlichen Versuchstypen gezeigt werden.

1. Grundlegende Versuche zum Benetzungsverhalten: Ausgehend von dem etablierten Verfahren des Aktivlötens, wo typischerweise mit 3 Gew.% Titan aktiviertes eutektisches $\text{Ag}_{72}\text{Cu}_{28}$ -Lot verwendet wird, um eine Benetzung zu erzielen, wurden Benetzungsversuche von $\text{Ag}_{72}\text{Cu}_{28}$ -Lot ohne Titan auf stabilisiertem Zirkoniumdioxid durchgeführt. Es wurden Gleichspannungen zwischen 1 V und 3 V angelegt. Als Folge davon kam es zu Grenzflächenreaktionen zwischen dem Lot und der Keramik, was auch mit einer Veränderung des Benetzungswinkels verbunden war.

2. Die Technik der Initiierung von Grenzflächenreaktionen mittels eines elektrischen Potentials wurde in einem zweiten Schritt für eine Fügereaktion zwischen Nickel und stab. Zirkoniumdioxid verwendet. In die Grenzfläche Metall/Keramik wurde eine $\text{Ag}_{72}\text{Cu}_{28}$ -Lötfolie eingebracht und bei einer Temperatur von 900°C mit der Keramik durch eine Gleichspannung verbunden. Es kam zu einer Anbindung zwischen dem Metall und der Keramik und zur Ausbildung von Reaktionsphasen an der Grenzfläche. Die Haftfestigkeit der Verbindung übersteigt die Festigkeit der Keramik. Durch Eigenspannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metall und Keramik (bzw. der Reaktionsprodukte an der Grenzfläche und der Keramik) kam es zur Rissbildung im keramischen Werkstoff. Die Risse verlaufen ausschliesslich in der Keramik.

3. Anwendung des Fügeverfahrens auf ein System ohne flüssige Phase, d.h. zur Erzeugung von Reaktionsphasen an der Grenzfläche Ni/stab. Zirkoniumdioxid. Mit dem Fügeverfahren konnten im Uebergangsbereich intermetallische Phasen vom Typ Ni_xZr_y erzeugt werden. Das Wachstum der Schichtdicke der Reaktionsprodukte folgte einem parabolischen Zeitgesetz.

Ein besonderes Interesse galt bei allen drei Versuchsvarianten den gebildeten Phasen an der Grenzfläche Metall/Keramik. Die Analyse der gebildeten Grenzflächen erfolgte mit der Elektronenstrahlmikrosonde und dem Transmissionselektronenmikroskop.

Summary

Metal/ceramic joints can be produced by different joining techniques. One of the main problems in metal-ceramic joining is the initiation of interface reactions between the different joining partners.

The present work shows the possibility to replace the active metal in the active metal brazing process by applying an electric potential. Therefore it is necessary to use an ionically conducting ceramic. Three different types of experiment were performed to demonstrate the influence of a DC voltage on a metal/yttria stabilized zirconia interface.

1. Basic wetting experiments: Since eutectic silver-copper foils, activated with 3 weight % titanium, are typically used for active metal brazing, we chose eutectic silver copper brazing foils without titanium and applied an additional DC voltage (1 V - 3 V). Interfacial reactions occurred, accompanied by a change of the wetting angle.

2. This technique was used in a second step to initiate interfacial reactions in a system nickel/fully stabilized zirconia. A eutectic silver-copper foil was inserted at the metal/ceramic interface. The brazing was performed at 900°C and a DC voltage was simultaneously applied. A defect-free interface was obtained. The bonding strength of the interface was better than the strength of the ceramic. Cracks occurred in the ceramic owing to residual stresses in the joint. Such stresses are caused by the mismatch of the thermal expansion coefficients of the ceramic and the reaction products.

3. Experiments without any liquid phase at the interface, but only involving solid-state reactions, were carried out. The metallic partner was nickel while the ceramic was fully stabilized zirconia. Intermetallic phases of the type Ni_xZr_y were detected after the electrochemical experiments on the cathodic side. The thickness of the reaction layers showed a parabolic time dependency.

Special attention was paid to the metal/ceramic interface for the three types of experiments. The interface was investigated by an electron microbeam analyzer and by transmission electron microscopy.