

Onderzoeksprojecten

NIL project:

HOOGTEMPERATUURSOLDEREN

Het superplastisch diffusiëren van Al_2O_3 -keramiek
aan Ti6Al4V



Nederlands Instituut
voor Lastechniek

Krimkade 20
2251 KA Voorschoten

Vestiging Apeldoorn (Onderzoek)
Postbus 541 7300 AM Apeldoorn

Auteurs ir. H.H. van der Sluis, TNO Industrie
ing. C.C.J. Kaasschieter, TNO Industrie

doc.nr.: TC-I-A-572-96

december 1996

NIL PROJECT HOOGTEMPERATUURSOLDEREN

**HET SUPERPLASTISCH DIFFUSIELASSEN VAN Al_2O_3 -KERAMIEK
AAN Ti6Al4V**

TC-I-A-572-96

Bestemd voor: Nederlands Instituut voor Lastechniek NIL
Krimkade 20
2251 KA Voorschoten
t.a.v. de voorzitter en de leden van de TC-I-A Subcie "Hoogtemperatuursolderen"

Samengesteld door: ir. H.H. van der Sluis
ing. C.C.J. Kaasschieter
namens de werkgroep "Diffusieverbinden van keramiek" bestaande uit:

K.M. Broek	- ECN
W.H. Brouwer	- FOM A
H.J. Bruggeman	- VSC
P. Hanenburg	- NPB
S. van Heusden	- NPB
J. Hilderink	- Holec
C.C.J. Kaasschieter	- TNO Industrie
J. Kamans	- Holec
W. Kersbergen	- FOM-N
J.H.F.G. Lipperts	- ABB
M. Oosterveld	- SIC
H. Schellekens	- Gr. Schneider
H.H. van der Sluis	- TNO Industrie
M.A. de Wit	- SIC

Datum: December 1996

Oplaat: 25

Dit onderzoek is uitgevoerd door TNO Industrie in opdracht van het Nederlands Instituut voor Lastechniek.

SAMENVATTING

Onderzoek is uitgevoerd naar het superplastisch diffusiëren van Al_2O_3 -keramiek aan Ti6Al4V. Hierbij wordt gebruik gemaakt van het superplastisch gedrag van de titaanlegering. In het onderzoek dat uitgevoerd is een vacuümoven is gevarieerd in diffusielastemperatuur (850-920°C), diffusielastijd (10-120 min) en lasdruk (2-8 MPa).

Bij de parametercombinatie 920°C - 120 min en een lasdruk van 4 MPa werd een hechtende Al_2O_3 -keramiek - Ti6Al4V verbinding gerealiseerd.

Optimalisatie van deze procesparameters m.b.t. de betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van deze keramiek-metaalverbindingen dient in nader onderzoek plaats te vinden.

SAMENVATTING**INHOUDSOPGAVE**

	blz.
1. INLEIDING	5
2. DOELSTELLING	8
3. MATERIALEN	8
4. UITVOERING EN WERKWIJZE	9
5. RESULTATEN EN DISCUSSIE	10
6. CONCLUSIES	11
7. LITERATUUR	12
BIJLAGE	

1. INLEIDING

Diffusielassen of diffusieverbinden is een vaste stof proces waarbij door middel van het uitoefenen van druk en onder toevoer van warmte twee daartoe voorbereide oppervlakken bij elkaar komen en een geheel vormen. Daarbij kunnen twee soorten interacties worden waargenomen. Bij het eerste type is de drijvende kracht die tot hechting leidt de afname van de oppervlakte-energie ten gevolge van het vormen van een nieuw oppervlak uit de twee oorspronkelijke oppervlakken. Een dergelijke fysische interactie wordt gekenmerkt door een abrupte overgang in de microstructuur tussen metaal en keramiek zoals na het lassen voor het grensvlak is vast te stellen. Voorbeelden van een dergelijk bindingstype betreffen verbindingen tussen Al_2O_3 -keramiek en metalen als Al, Cu, Ni, Pt en Nb.

Voor het tweede type verbinding is kenmerkend dat een chemische reactie tussen (elementen uit) het keramiek en het metaal de energie van het systeem verder doet verlagen en de sterkte van de hechting doet toenemen. Na het lassen kunnen dan ook reactielagen in de verbindingen worden waargenomen. Ofschoon dergelijke lagen de mate van hechting kunnen doen verbeteren, kunnen zij ook leiden tot een verzwakking van de verbinding als zij tijdens het lassen of in gebruik overmatig gaan aangroeien. Voorbeelden van materiaalcombinaties die dit type grensvlakreactieproduct geven zijn SiC met Nb, Ni of Zr en Si_3N_4 met Hf en Ta of met Cr en Ni [1].

Weinig is bekend over de theoretische aspecten van het metaal-keramiek diffusielassen. Het mechanisme van het keramiek-metaal verbinden is meestal gebaseerd op het metaal-metaal verbindingsmodel of het sintermodel [2]. Bij het metaal-metaal diffusieverbinden zijn de diffusie geactiveerde processen van het plaatselijke massatransport aan het grensvlak de snelheidsbepalende, terwijl voor metaal-keramiek grensvlakken gevonden wordt dat er een minimale procestemperatuur nodig is om hechting te bereiken. I.h.a. kan het verbindingsproces in twee stadia verdeeld worden, aangenomen dat er geen (chemische) reacties plaatsvinden. In het eerste stadium treedt vervorming van het metaal op en gaat dit vergezeld met het platdrukken (afplatten) van de aanvankelijke ruwten van het oppervlak. Hierbij wordt aangenomen dat ruwten op het keramiek oppervlak rigide en onvervormbaar zijn. Plastische deformatie, kruip en diffusie zijn de vervolgens optredende mechanismen. Het tweede stadium (gedeeltelijk de eerste stap overlappend) omvat de hechting (adhesie). De drijvende kracht voor grensvlakhechting wordt gegeven door de Young-Dupré vergelijking:

$$W_a = \gamma_{mg} + \gamma_{cg} + \gamma_{cm}$$

$$W_a = \text{adhesie-arbeid}$$

$$\gamma_{mg} = \text{grensvlak-energie tussen metaal en gas}$$

$$\gamma_{cg} = \text{grensvlak-energie tussen keramiek en gas}$$

$$\gamma_{cm} = \text{grensvlak-energie tussen keramiek en metaal}$$

Voor de combinatie Al/Al₂O₃ geldt het volgende model; tijdens het diffusiëren komt alleen plastische deformatie voor in het metaal. Het Al₂O₃ heeft een oppervlak bestaande uit scherpe, gladde ruwten - in de ideale vorm - met een conische symmetrie. Hierdoor kan het verbindingsproces in twee stappen worden verdeeld:

- 1e stap: het ontstaan van een kegelvormige indrukking ("deuk") ("conical punch") in het metaal
- 2e stap: het dichtgroeien van een symmetrisch gevormd gat ("void") aanwezig in het metaal t.g.v. diffusie aan het grensvlak.

Het model van een metaal/keramiek diffusie-verbinding (Al/Al₂O₃) wordt weergegeven in figuur 1 (zie bijlage).

Dit is een vereenvoudigd model; voor het diffusiëren van bijvoorbeeld SiC met Ni is de situatie ingewikkelder daar diffusie optreedt tussen SiC en Ni en chemische verbindingen (reactielagen) kunnen worden gevormd [2].

Op meer aanschouwelijke wijze worden de verschillende stadia bij het vormen van een keramiek-metaal verbinding in figuur 2 weergegeven.

Naast de temperatuur, de toegepaste tijd en de druk speelt de oppervlakteruwheid van het keramiek een belangrijke rol; tevens is het belangrijk in een beheerste atmosfeer te werken ter voorkoming van diffusiebelemmerende oxyden aan het oppervlak (diffusiebarrières).

Titaan en zijn legeringen zijn zowel met behulp van smeltlas- als warmdrukprocessen, zoals diffusiëren, te verbinden. Het diffusiëren van Ti en Ti6Al4V heeft twee voordelen t.o.v. smeltlasprocessen, zoals MIG en TIG:

- 1) Er treedt geen smelten en stollen op, zodat er geen warmtebeïnvloede zone en lasmetaal met een gietstructuur ontstaan.
- 2) Titaan heeft een grote affiniteit tot zuurstof. Bij smeltlassen blijven oxyden in de vorm van poriën achter op de smeltlijn. Deze oxyden en andere oppervlakteverontreinigingen zijn bij verhoogde temperatuur en druk, dus bij het diffusiëren, goed oplosbaar in titaan.

Het grote nadeel van diffusiëren is dat het een langdurig proces is (tot 3 uur bij de Ti-legeringen [3]), waardoor het een dure techniek is. Onder bepaalde condities vertonen Ti en Ti-Al6-4V superplastisch gedrag. Superplasticiteit wil zeggen dat het materiaal de eigenschap bezit onder trekbelasting een grote insnoeringsvrije uniforme verlenging te kunnen ondergaan (>100%) voordat breuk optreedt. Deze grote vervormbaarheid van superplastische materialen kan gebruikt worden om het contactproces in het verbindingsvlak te versnellen, waardoor kortere diffusielastijden mogelijk zijn.

Er zijn twee hoofdtypen van superplastisch gedrag:

- 1) microstructuur plasticiteit;
- 2) transformatie superplasticiteit

Zuiver titaan vertoont de tweede vorm van superplasticiteit en Ti6Al4V de eerste vorm.

Een andere benaming voor microstructuur superplasticiteit is isotherme superplasticiteit. Dit soort materialen kan zich bij een bepaalde temperatuur superplastisch gedragen, terwijl transformatie superplastische materialen dit niet kunnen. Deze vertonen alleen superplastisch gedrag als rond hun faseformatietemperatuur wordt gependeld.

Wil een materiaal superplastisch gedrag vertonen, dan moet het aan een aantal voorwaarden voldoen:

- de structuur moet fijnkorrelig ($<10\ \mu\text{m}$) zijn;
- de korrels moeten gelijkassig zijn;
- de korrels moeten een grote stabiliteit vertonen bij de vervormingstemperatuur ($>0,5\ T_m$), d.w.z. de eerste twee voorwaarden moeten blijven gelden;
- de vervormingssnelheid moet tussen 10^{-5} - $10^{-1}\ \text{s}^{-1}$ liggen en;
- de reksnelheidsexponent m moet groter dan 0,3 zijn.

De lasttemperatuur moet zodanig gekozen worden dat deze in het gebied ligt waar superplasticiteit optreedt. Isotherme superplasticiteit treedt voor bepaalde materialen alleen binnen een bepaald temperatuursgebied op; bij Ti6Al4V is dit tussen 750-950°C. Is de temperatuur te hoog, dan is de korrelstructuur niet meer stabiel en zal korrelgroei optreden. Wordt de temperatuur te laag genomen, dan zal de korrelstructuur te star zijn. D.w.z. afschuiving langs de korrelgrenzen gaat dan zeer moeilijk.

Voor een uitvoerige beschrijving van het superplastisch diffusiëren van titaan en Ti6Al4V wordt verwezen naar het rapport TC-I-A-476-92 [4]. Doel van het onderzoek is om superplastisch Ti6Al4V aan keramiek te verbinden door middel van diffusiëren.

2. DOELSTELLING

1. Het opdoen van kennis/ervaring bij het superplastisch diffusiëren van keramiek-metaalverbindingen
2. Het verkrijgen van betrouwbare verbindingen met deze techniek
3. Het vaststellen van de reproduceerbaarheid van deze techniek

3. MATERIALEN

De voor dit onderzoekonderdeel gebruikte materialen worden in onderstaande overzichtstabellen weergegeven.

KERAMIEK

De bij het onderzoek gebruikte keramieksoort wordt gegeven in tabel 1a. Hierbij is dezelfde keramieksoort gekozen, die in voorgaande onderzoeken steeds is gebruikt, namelijk Al_2O_3 (99,7).

Tabel 1a

Soort	Afkorting	Vorm	Afmetingen (mm)	Fabrikant	Ruwheid R_a -waarde (μm)	Vlakheid (μm)
Al_2O_3 99.7 geperst	Al_2O_3	schijf	10x ϕ 30	ECN	0,6	0,4

Bewerkingseisen van het keramiek

De aan de fabrikant gestelde eisen van de onderzochte keramieksoort zijn:

- voor alle keramiekdelen geldt dat het oppervlak vrij moet zijn van bewerkingsscheuren;
- Al_2O_3 : vlakheid $< 10 \mu\text{m}$; ruwheid $R_a < 2 \mu\text{m}$

METAAL

Het toegepaste metaal komt overeen met dat uit de vorige onderzoeken. De bijzonderheden zijn vermeld in tabel 1b.

Tabel 1b:

Aanduiding	Materiaal en samenstelling	Afmetingen stafmateriaal	Leverancier
Ti6Al4V	Ti 6Al 4V	∅25 mm; proefstuk ∅3 mm	Merrem & La Porte

4. UITVOERING EN WERKWIJZE

Uit eerder uitgevoerd onderzoek [4] kwam naar voren dat hoe kleiner de korrelgrootte van het Ti 6Al 4V in uitgangstoestand, des te beter de lasbaarheid werd. Daartoe wordt een warmtebehandeling uitgevoerd.

4.1 Warmtebehandeling

Het Ti6Al4V-materiaal heeft vóór het diffusiëren een warmtebehandeling ondergaan ter korrelverfijning. De gemiddelde korreldiameter moet kleiner dan 10µm zijn, wil het materiaal zich superplastisch gedragen. Uit onderzoek is gebleken dat onderstaande oplosvloei- en verouderingsbehandeling een korrelgrootte kleiner dan 10µm gaf [5]. De warmtebehandeling is uitgevoerd in de vacuümoven. Deze bestond uit twee stappen te weten:

- oplosvloeien: 15 min. op 890°C en vervolgens met argon-snelkoeling afschrikken
- verouderen: 2 uur op 540°C en vervolgens met argon-snelkoeling afschrikken

De Al₂O₃-keramiek schijven zijn vóór het diffusiëren 1 uur op 600°C in lucht uitgestookt.

4.3 Oppervlaktebehandeling

Het Ti6Al4V-materiaal is geschuurd. De Ra-waarde bedraagt 0,2 µm. De oppervlakte-ruwheid van het Al₂O₃-keramiek is Ra 0,6 µm.

4.4 Lasprocedure

De diffusielastemperatuur en- tijd zijn evenals de lasdruk gevarieerd. Als lasparameters zijn aangehouden:

temperatuur: 850-920°C

tijd: 10-60-120 min

druk: 2-4-8 MPa

De proefstukvorm bestaat uit Ti6Al4V-staf ϕ 3 mm lengte 10 mm verticaal geplaatst op een Al₂O₃-keramiek schijf (zie figuur 3).

De diffusielasproeven zijn in de vacuümoven uitgevoerd. Voor de benodigde lasdruk werd gebruik gemaakt van een z.g. dood gewicht. Na afloop van de diffusielasproeven is het resultaat visueel gecontroleerd.

5. RESULTATEN EN DISCUSSIE

Diffusielasproeven uitgevoerd bij een temperatuur van 850°C, een lastijd van 10 min en een lasdruk van 2 resp. 4 MPa gaven als resultaat dat geen verbinding optrad.

Verlenging van de lastijd tot 1 uur bij 850°C en een lasdruk van 4 MPa had evenmin een verbinding als resultaat. Wel was er sprake van interactie tussen Ti6Al4V en het Al₂O₃-keramiek; zie de lichtgrijze afdruk in figuur 4^a. Verhogen van de diffusielastemperatuur naar 920°C (=onder de β overgangstemperatuur van Ti6Al4V) en verlengen van de lastijd tot 2 uur onder een lasdruk van 8MPa had tot gevolg dat Ti6Al4V-staaf sterk vervormde en scheef ging staan. Ook hier trad wel interactie op tussen het Ti6Al4V en het Al₂O₃-keramiek, zie in figuur 4^a de donkergrijze afdruk.

Uiteindelijk leverde de proef bij 920°C gedurende 2 uur met een lasdruk van 4MPa een verbinding op tussen het Ti6Al4V en het Al₂O₃-keramiek, zie figuur 5. Echter, tijdens afkoeling trad breuk op in het keramiek (zie figuur 4^b). Wel is er sprake van een duidelijke hechting tussen Ti6Al4V en Al₂O₃-keramiek waarbij op het grensvlak duidelijk een reactielaag wordt aangetroffen. Uit REM-analyses blijkt dat er Ti en Al in deze grenslaag aanwezig is, zie figuur 6. Hieruit kunnen titaanaluminiumhoudende verbindingen zijn gevormd. Volgens de literatuur kunnen deze uit Ti₃Al of Ti₂Al en TiAl bestaan [6]. De afkoelsnelheid bedroeg 10°C/min tot 100°C; daarna is versneld afgekoeld. Mogelijk dat door nog langzamer af te koelen een intacte verbinding is te verkrijgen; dit is niet onderzocht. Overigens wijkt de afkoelwijze niet af van die bij het solderen van keramiek [7]. Nader onderzoek bij 920°C en een lasdruk van maximaal 4 MPa waarbij gevarieerd wordt in de lastijd (<2 uur) dient uit te wijzen of superplastisch diffusielassen bij kortere lastijden tot bruikbare resultaten leidt.

7 LITERATUUR

1. A.J. Moorhead, Hyoun - Ee Kim
Review of the State of the Technology for joining ceramics for high-temperature structural applications
IIW doc-nr I-944-91.oe; IA-397-91/oe
2. J.P. Krugers; Joining silicon carbide to austenite stainless steel through diffusion welding
Proefschrift januari 1993 TU Delft
3. J. Pilling, N. Ridley; Superplasticity in crystalline solids, 1e druk
The Camelot Press, Southampton, 1989
4. P.A. Houdijk, H.H. van der Sluis; TC-I-A-476-92 rapp.
Het superplastisch diffusiëren van Ti en Ti6Al4V, februari 1992
5. Metals Handbook, deel 4, 9e druk
ASM, Ohio, blz. 767 en 771
6. K.S. Bang, S. Liu; Interfacial Reaction between Alumina and Cu-Ti Filler Metal during Reactive Metal Brazing
Weld. Journal 73 (3); March 1994 blz. 54-s t/m 60-s
7. H.H. van der Sluis, C.C.J. Kaasschieter; TC-I-A-570-96 rapp.
Testmethode ter bepaling van de sterkte van actief gesoldeerde (technische) keramiek-metaal verbindingen, september 1996

6. CONCLUSIES

Uit het kleine aantal uitgevoerde proeven blijkt dat de te verwachten korte lastijden niet zijn gerealiseerd: pas bij 2 uur op 920°C met een lasdruk van 4MPa werd een verbinding verkregen. Hogere lasdruk geeft geen beter resultaat en leidt tot sterke vervorming van het Ti6Al4V. De betrouwbaarheid en reproduceerbaarheid van het superplastisch diffusielassen van Al₂O₃-keramiek aan Ti6Al4V is dan ook nog niet vastgesteld in dit onderzoek.

TNO Industrie



ir. H.H. van der Sluis



ing. C.C.J. Kaasschieter

BIJLAGE

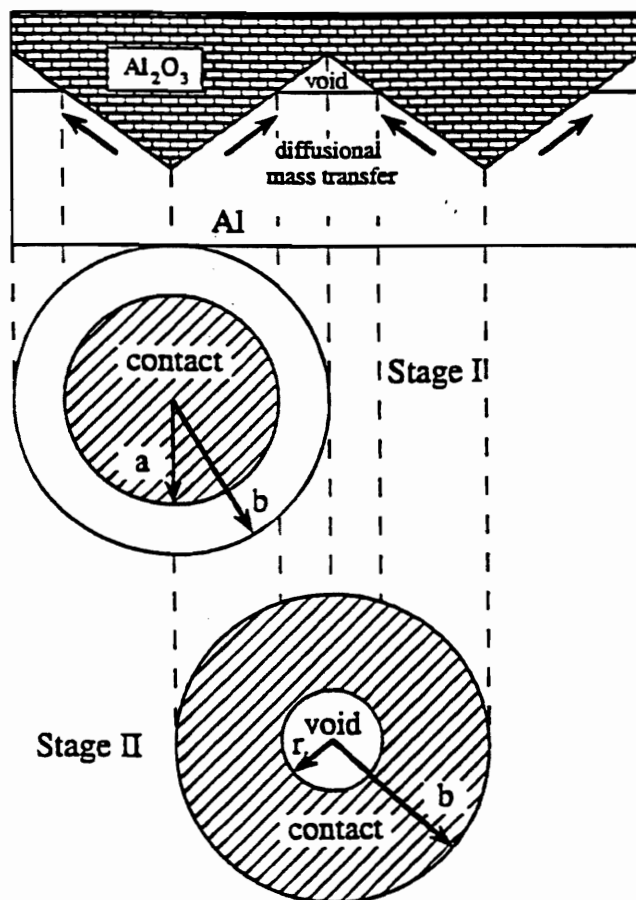


Fig. 1. Het model van een metaal-keramiek verbinding (Al/Al₂O₃) waarin de voortgang in twee stappen wordt aangegeven [2].

- 1e stap: het ontstaan van een kegelvormige indrukking in het metaal
 2e stap: het dichtgroeien van een symmetrisch gat in het metaal t.g.v. grensvlakdiffusie

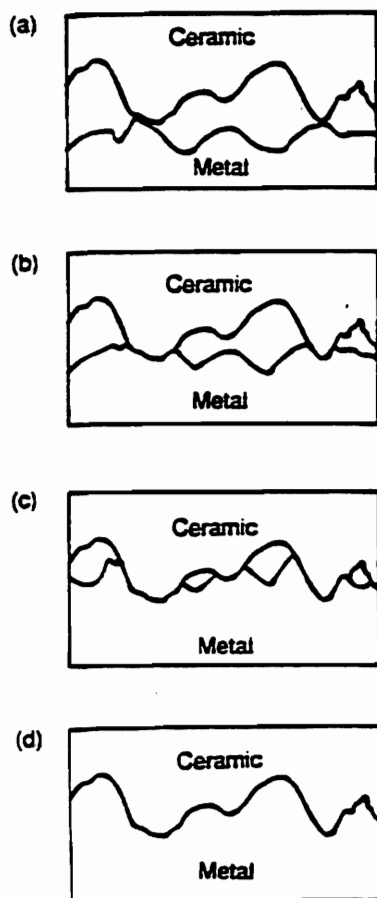
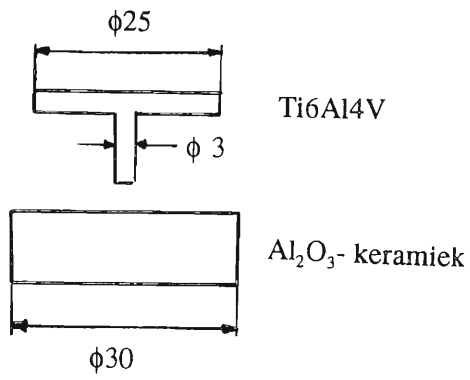
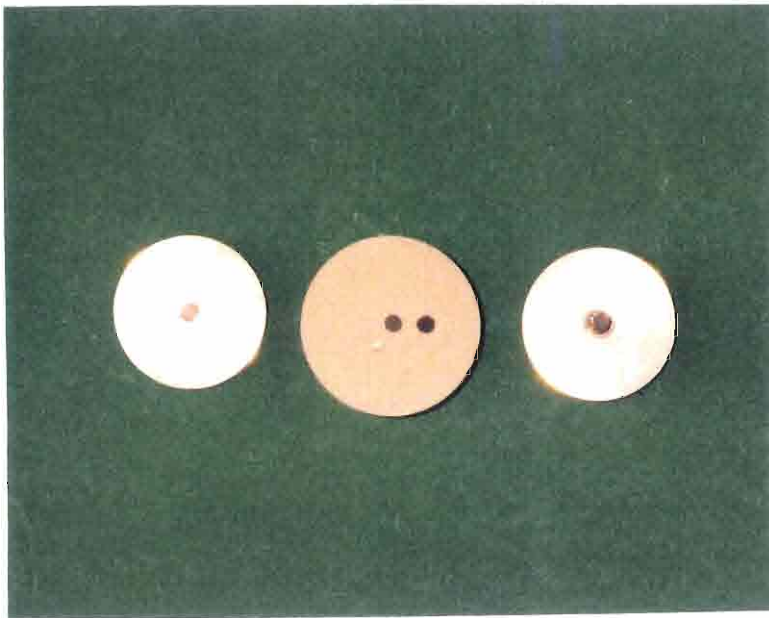


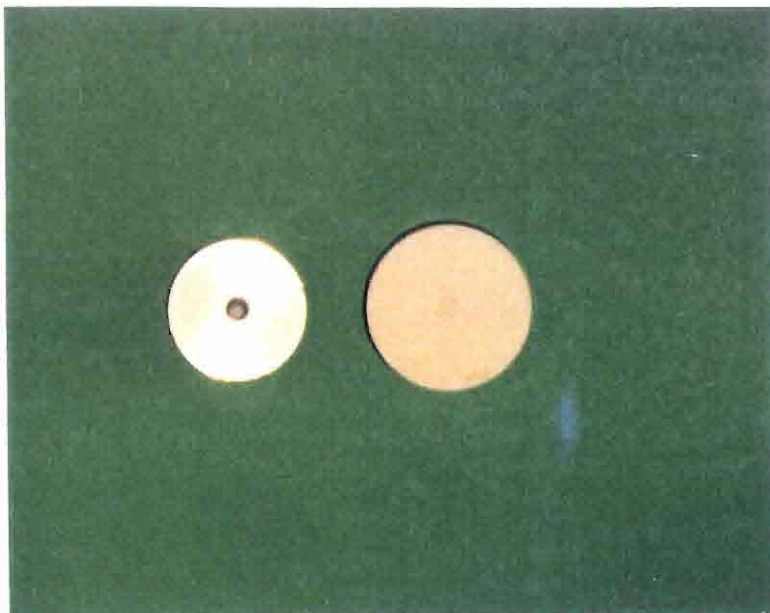
Fig. 2. Het diffusielassen van metaal-keramiek-verbindingen in verschillende stadia van het proces weergegeven [2].



Figuur 3
 Schematische weergave van het proefstuk



Figuur 4^a
 Op het Al₂O₃-keramiek is zichtbaar:
 - lichtgrijze afdruk (in het midden)
 - donkergrijze afdruk (rechts van het midden)



Figuur 4^b
 De tijdens afkoelen gebroken Al₂O₃-Ti6Al4
 verbinding

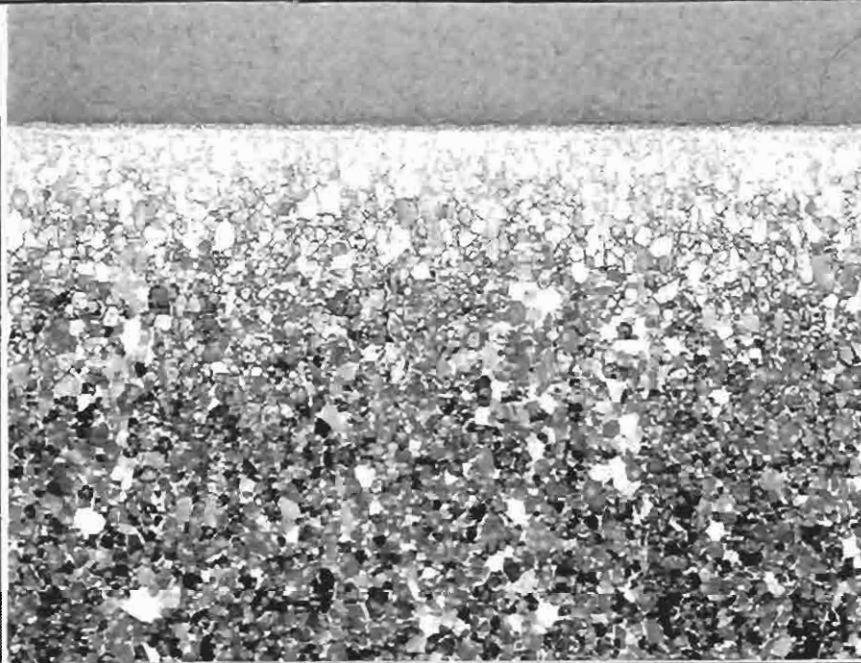
opdracht nr:

omschrijving:



datum:

uitgevoerd door:



Al₂O₃

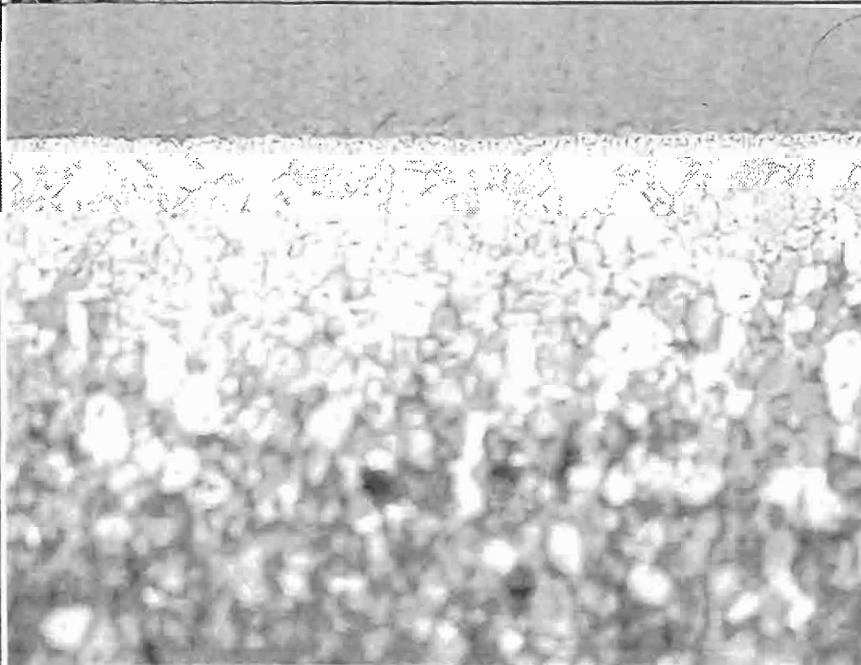
Figuur 5^a

Doorsnede van de Al₂O₃-Ti6Al4V-
diffusielasverbinding
diff. lastemp: 920 °C
diff. lastijd: 2 uur
lastdruk: 4 MPa

Ti6Al4V

P 4847

V= 200x



Al₂O₃

Figuur 5^b

Detail van figuur 5^a
Een reactiel laag tussen
het Al₂O₃ en Ti6Al4V is
duidelijk zichtbaar

Ti6Al4V

P 4846

V= 500x

V=

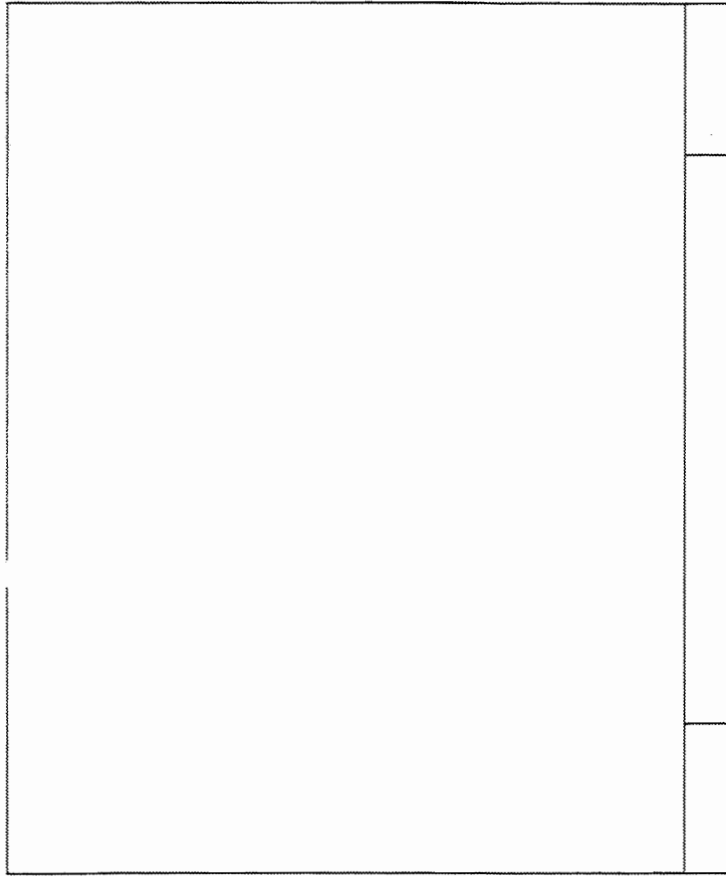
opdracht nr:

omschrijving:



datum:

uitgevoerd door:

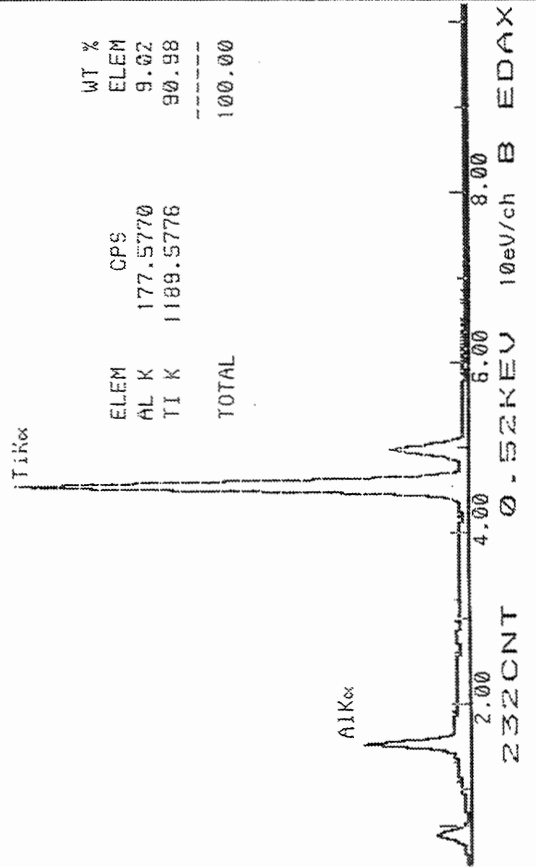


V=965x

0.1mm 15.1KV 9.65E2 6873/03

6873/03 *Figuur 6 Reactie*

17-DEC-96 13:30:17 SUPER QUANT
 RATE= 35180CPS TIME= 115LSEC
 FS= 13122/ 13122 PRST=
 B =in Gaatje



17-DEC-96 13:37:44 SUPER QUANT
 RATE= 35740CPS TIME= 60LSEC
 FS= 6066/ 6066 PRST=
 B =op opp

ELEM	CPS	WT %
AL K	456.0710	21.42
TI K	1038.6758	78.58
TOTAL		100.00

