

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

DARIUSZ KALIŃSKI

**OPRACOWANIE SPOIWA
KOMPOZYTOWEGO DO SPAJANIA
CERAMIKI KORUNDOWEJ
Z METALAMI**

1999

Zeszyt 53



**Instytut Technologii
Materiałów Elektronicznych**
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

sekretarz naukowy:

tel. 8354416

fax: (4822) 8349003

e-mail: jelens_a@sp.itme.edu.pl

OINTE: tel.: (4822) 8353041-9 w. 129, 425

e-mail: ointe@sp.itme.edu.pl

<http://sp.itme.edu.pl/ds3/>

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych wydaje trzy czasopisma naukowe, których tematyka dotyczy inżynierii materiałowej, elektroniki i fizyki ciała stałego, a w szczególności technologii otrzymywania nowoczesnych materiałów, ich obróbki, miernictwa oraz wykorzystania dla potrzeb elektroniki i innych dziedzin gospodarki:

- * **Materiały Elektroniczne** - zawierające artykuły problemowe, teksty wystąpień pracowników ITME na konferencjach, Biuletyn PTWK
- * **Prace ITME** - zawierające monografie, rozprawy doktorskie i habilitacyjne pracowników ITME
- * **Nexus Research News** - od 1998 r. (poprzednio MST News Poland) w języku angielskim, zawierający artykuły dotyczące polskich/europejskich osiągnięć w zakresie mikrosystemów rozumianych jako zespół czujników przetwarzających wielkości mierzone na sygnał elektryczny, układów obróbki tego sygnału oraz wskaźników lub elementów wykonawczych (actuators). Czasopismo jest sponsorowane przez Program Europejski NEXUS (Network of Excellence in Multifunctional Microsystems).
- ** **Katalogi i karty katalogowe technologii, materiałów, wyrobów i usług**
Informacje można uzyskać: **tel. 8349730; fax: 8349003, komertel/fax 39120764, e-mail: itme@sp.itme.edu.pl**

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Dariusz Kaliński

**OPRACOWANIE SPOIWA
KOMPOZYTOWEGO DO SPAJANIA
CERAMIKI KORUNDOWEJ
Z METALAMI**

WARSZAWA ITME 1999

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: itme4@atos.warman.com.pl

WWW - <http://www.itme.edu.pl>

tel. 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454 - redaktor naczelny

835 30 41 w. 164

- z-ca redaktora naczelnego

835 30 41 w. 129

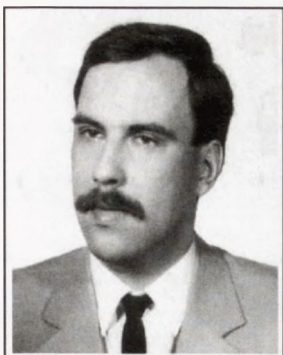
- sekretarz redakcji

PL ISSN 0209 - 0066

Spis treści

WSTĘP	7
1. SPAJANIE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH Z METALAMI PRZY UŻYCIU SPOIW AKTYWNYCH	9
1.1. Spoiwa aktywne ze stopów Ag - Cu	9
1.2. Czynniki technologiczne procesu spajania złączy ceramiczno - metalo- wych przy użyciu spoiw aktywnych	12
1.3. Naprężenia w połączeniach ceramiczno - metalowych	16
1.3.1. Przyczyny powstawania naprężeń	16
1.3.2. Metody redukcji naprężeń własnych w złączach ceramiczno- metalowych	17
1.4. Materiały kompozytowe włókno węglowe - metaliczna osnowa	18
1.4.1. Określenie pojęcia spoiwo kompozytowe	18
1.4.2. Podstawowe właściwości kompozytów włókno węglowe - osnowa metaliczna	20
1.4.3. Zwilżalność włókien węglowych przez stopy Ag-Cu	21
1.4.4. Spoiwa kompozytowe domieszkowane włóknami węglowymi	23
1.4.5. Naprężenia własne (termiczne) w kompozytach włókna węglowe - metaliczna osnowa	27
1.5. Podsumowanie	30
2. BADANIA WŁASNE	31
2.1. Cel i tezy pracy	31
2.2. Program badań	31
2.3. Charakterystyka i przygotowanie materiałów użytych do otrzymania spoiw kompozytowych	31
2.3.1. Materiał wypełnienia (wzmacniający)	31
2.3.1.1. Pokrywanie włókien węglowych niklem	32
2.3.1.2. Badania strukturalne i wytrzymałościowe włókien węgło- wych pokrywanych niklem	32
2.3.2. Materiał osnowy	32
2.3.3. Przygotowanie spoiw kompozytowych	34
2.4. Charakterystyka materiałów łączonych spoiwami kompozytowymi	35
2.5. Opis aparatury i oprzyrządowania stosowanego w próbach spajania	36

2.6. Metodyka badań spoiw kompozytowych i połączeń ceramiczno-metalowych	36
2.7. Wstępne próby technologiczne spajania złączy ceramiczno - metalowych spoiwami kompozytowymi o charakterze warstwowym: AgCuInTi/ włókna węglowe	37
2.7.1. Badania wytrzymałościowe i strukturalne złączy ceramiczno - metalowych spajanych spoiwami kompozytowymi o charakterze warstwowym: AgCuInTi/ włókna węglowe	38
2.7.1.1. Wytrzymałość na ścinanie złączy ceramiczno - metalowych	38
2.7.1.2. Badania strukturalne	39
2.8. Spajanie złączy ceramiczno - metalowych spoiwami kompozytowymi objętościowymi: (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe	45
2.8.1. Badania wytrzymałościowe i strukturalne złączy ceramiczno - metalowych spajanych spoiwami kompozytowymi objętościowymi: (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe	47
2.8.1.1. Wytrzymałość na ścinanie złączy ceramiczno - metalowych	47
2.8.1.2. Badania strukturalne	49
2.9. Badania współczynnika rozszerzalności liniowej α spoiwa (AgCu21Ni2)Ti3 oraz spoiwa kompozytowego objętościowego stop (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe	50
2. 10. Analiza numeryczna stanu naprężeń własnych termicznych w złączach Al ₂ O ₃ - stal 15HM spajanych spoiwem kompozytowym stop Ag-Cu-Ti/ 20% obj. włókien węglowych	51
2.10.1. Obliczanie naprężeń własnych	51
2.10.2. Obliczenia numeryczne naprężeń własnych termicznych	55
3. PODSUMOWANIE	59
4. WNIOSKI	60
Bibliografia	61
Summary	67
Załącznik A - Wyniki numerycznych obliczeń naprężeń własnych termicznych w złączach Al ₂ O ₃ - stal 15HM spajanych lutem konwencjonalnym AgCuTi oraz spoiwem kompozytowym stop AgCuTi/20% obj. włókien węglowych	69



Od Redakcji

Zeszyt "Prace ITME" zawiera skrót rozprawy doktorskiej dr inż. Dariusza Kalińskiego pod tytułem: Opracowanie spoiwa kompozytowego do spajania ceramiki korundowej z metalami, której promotorem był prof. dr hab. inż. Władysław Włosiński. Autor obronił rozprawę z wyróżnieniem na Wydziale Inżynierii Produkcji Politechniki Warszawskiej w dniu 2 listopada 1998 r.

W stosunku do pracy źródłowej znacznie skrócono część pierwszą omawiającą stan zagadnienia oraz pominięto pewne fragmenty prezentujące badania własne.

Dr inż. Dariusz Kaliński ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Technologii i Automatykacji Politechniki Warszawskiej uzyskując tytuł magistra inżyniera, po obronie pracy pt.: Analiza numeryczna naprężeń termicznych wywołanych zmiennością grubości warstw materiałów w walcowych połączeniach ceramiczno - metalowych. Obecnie pracuje w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Zakładzie Ceramiki i Złączy, współpracuje z zespołem zajmującym się opracowaniem kompozytów włókno węglowe - miedź, a także z zespołem opracowującym wielowarstwowe kompozyty ceramiczno - metalowe przeznaczone na czujniki gazów. Wyniki przeprowadzonych badań prezentował w formie publikacji oraz wystąpienia na konferencjach krajowych i międzynarodowych.

OPRACOWANIE SPOIWA KOMPOZYTOWEGO DO SPAJANIA CERAMIKI KORUNDOWEJ Z METALAMI

Tekst dostarczono: 12.06.1999

Przyjęto do druku: 14.10.1999

W pracy przedstawiono wyniki badań spajania ceramiki tlenkowej Al_2O_3 z metalami (stop FeNi42 oraz stal 15HM) przy użyciu nowo opracowanych spoiw kompozytowych: AgCuTi/włókna węglowe. Zastosowane spoiwa różniły się między sobą składem chemicznym osnowy oraz sposobem rozmieszczenia włókien. Osnowę badanych spoiw stanowiło odpowiednio spoiwo aktywne, w postaci folii o grubości 0,1 mm i składzie chemicznym: 72,5% Ag; 19,5% Cu; 5% In; 3% Ti (% wag.) oraz spoiwo w postaci pasty przygotowanej ze stopu $(AgCu_{21}Ni_2)Ti_3$. Materiałem wzmacniającym były pocięte na odcinki 1-2 mm włókna węglowe czyste lub pokryte niklem. Udział objętościowy włókien węglowych (czystych lub pokrywanych niklem) wynosił w tych spoiwach odpowiednio: 15, 20, 25, 30% obj. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest otrzymanie, przy użyciu nowo opracowanych spoiw kompozytowych: 20% obj. włókien węglowych- stopy AgCuTi, złączy ceramika/ metal charakteryzujących się dobrą wytrzymałością na ścinanie, wyższą średnio o ~ 60% od wytrzymałości złączy spajanych spoiwami konwencjonalnymi. Uzyskany efekt znacznego wzrostu wytrzymałości złączy Al_2O_3 - metal spajanych spoiwami kompozytowymi można tłumaczyć zmniejszeniem poziomu naprężeń własnych termicznych w złączach. Potwierdziła to przeprowadzona analiza numeryczna naprężeń. Zmniejszenie wartości niebezpiecznych naprężeń własnych wynika m.in. ze zmniejszenia współczynnika rozszerzalności liniowej α spoiwa kompozytowego. Wykonane badania strukturalne oraz badania rozkładów liniowych i powierzchniowych pierwiastków w złączach wykazały, że dodatek włókien węglowych ma także znaczący wpływ na formowanie się warstwy przejściowej spoiwo/ceramika- warstwy nadającej połączeniu określoną wytrzymałość.

WSTĘP

Problem łączenia nowoczesnych materiałów ceramicznych (Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, SiAlON, ZrO₂ i innych) z metalami należy do najtrudniejszych, ale i zarazem dynamicznie rozwijających się dziedzin. Wynika to z faktu, że zachodzi tu konieczność łączenia dwóch materiałów o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Materiały te charakteryzują się odmienną mikrostrukturą oraz znacz-

nymi różnicami we właściwościach fizycznych i mechanicznych m.in. takimi jak: współczynnik rozszerzalność liniowej, przewodnictwo cieplne. Z drugiej jednak strony istnieje duże zapotrzebowanie na połączenia ceramika - metal (c-m), w których kojarzy się różne właściwości tych materiałów w jedną określoną cechę lub zespół cech danego wyrobu, np. dobre przewodnictwo cieplne przy jednocześnie wysokiej oporności elektrycznej i dużej odporności na ścieranie.

Prace naukowe i technologiczne nad techniką spajania ceramiki z metalami prowadzone są w dwóch kierunkach: opracowuje się nowe metody łączenia oraz adaptuje i modyfikuje już istniejące. Poszukiwania koncentrują się szczególnie nad możliwością zwiększenia doraźnej i zmęczeniowej wytrzymałości połączeń c-m. Podyktowane jest to faktem często ekstremalnie trudnych warunków eksploatacji tych złączy (bardzo wysokie temperatury, zmienne obciążenia mechaniczne i cieplne).

Przeprowadzone badania własne wykazały, że podwyższenie wytrzymałości lutowanych połączeń c-m można osiągnąć przez zastosowanie spoiwa kompozytowego wzmocnianego włóknami węglowymi. Kompozyty wzmocniane (ciągłymi bądź krótkimi) włóknami węglowymi stanowią bardzo interesującą grupę materiałów o programowalnych właściwościach. Istnieje wiele możliwości doskonalenia ich właściwości mechanicznych, cieplnych oraz elektrycznych. Właściwości te zależą od przyjętej technologii wytwarzania, rodzaju osnowy, postaci włókna, stopnia wypełnienia włóknami oraz od sposobu ich rozmieszczenia i mikrostruktury połączeń włókno węglowe - osnowa. Sterując tymi czynnikami można uzyskać zmianę takich właściwości materiałów jak: wytrzymałość na zrywanie, oporność właściwa, przewodnictwo cieplne czy temperaturowy współczynnik rozszerzalności cieplnej. To właśnie te możliwości pozwalają na zastosowanie kompozytów włókno węglowe - osnowa metaliczna m.in. na spoiwa o podwyższonej wytrzymałości. Włókna węglowe są szczególnie odpowiednie do tego celu ponieważ charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, dobrym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym, a przede wszystkim mają bliski zeru współczynnik rozszerzalności liniowej. Zastosowanie więc włókien węglowych jako elementu wzmocniającego konwencjonalne stopy lutownicze pozwala na otrzymanie spoiwa o niskim współczynniku rozszerzalności liniowej.

Problem wytrzymałości mechanicznej i cieplnych naprężeń własnych jest jednym z ważniejszych w praktyce produkcyjnej i eksploatacyjnej połączeń ceramiczno - metalowych. Wynika to z faktu, że naprężenia własne oddziałują na wyłączenie złącza poprzez ich superpozycję z naprężeniami od obciążeń zewnętrznych (eksploatacyjnych). Najgroźniejszy dla złącza c-m jest przypadek, w którym rozciągające naprężenia własne w ceramice sumują się z rozciągającymi naprężeniami eksploatacyjnymi, co prowadzić może do przekroczenia wytrzymałości całego połączenia i jego zniszczenia. Dlatego też prowadzone są intensywnie prace badawcze w kierunku poznania czynników wpływających na stan naprężeń w złą-

czach ceramika - metal oraz znalezienia metod obniżania poziomu i koncentracji tych naprężeń, co w efekcie pozwoliłoby na otrzymanie połączenia o większym stopniu niezawodności eksploatacyjnej.

W niniejszej pracy przedstawione zostały wyniki badań dotyczących spajania ceramiki tlenkowej Al_2O_3 z metalami (FeNi42, stal 15HM) nowo opracowanymi spoiwami kompozytowymi złożonymi ze stopu AgCuTi i włókien węglowych.

1. SPAJANIE MATERIAŁÓW CERAMICZNYCH Z METALAMI PRZY UŻYCIU SPOIW AKTYWNYCH

1.1. Spoiwa aktywne ze stopów Ag - Cu

Jedną z podstawowych metod otrzymywania wytrzymałych i niezawodnych złączy ceramiczno - metalowych jest spajanie przy użyciu spoiw aktywnych [1-4]. W metodzie tej stosuje się pasty bądź spoiwa stałe metaliczne zawierające takie metale jak: tytan, cyrkon, hafn, tor, mangan, które w odpowiednio przeprowadzonym procesie zachowują się aktywnie względem podłoża ceramicznego. Aktywność ta oznacza zdolność do tworzenia warstw przejściowych w postaci związków lub stopów, które następnie decydują o wytrzymałości i próżnioszczelności złącza [3,8]. Spajanie tymi spoiwami przeprowadza się w próżni (poniżej 0,001Pa), bądź w atmosferze czystych i suchych gazów szlachetnych (np. argonu), bądź też w atmosferze bardzo suchego wodoru [9,11].

Istnieje wiele sposobów wprowadzania zachowujących się aktywnie metali. Stosuje się np. tzw. "metodę wodorkową" TiH_2 , opracowaną przez autora pracy [12]. Sposób ten polega na nakładaniu na powierzchnię kształtki ceramicznej warstwy wodorku tytanu (TiH_2 lub TiH_4) o grubości około 10 do 20 mm. Po zestawieniu kształtki ceramicznej z częścią metalową i z odpowiednim spoiwem (np. AgCu28) wygrzewa się ją w piecu próżniowym. W czasie podgrzewania wodorek tytanu rozkłada się na tytan i wodór, który częściowo redukuje ceramikę (Al_2O_3) i poprawia skład gazów szczątkowych w przestrzeni próżniowej. Zredukowany glin tworzy z tytanem stop, który jest bardzo wytrzymałą warstwą pośrednią.

Technika spoiw aktywnych rozwija się jednak głównie dzięki metalicznym spoiwom zawierającym wyżej wymienione składniki aktywne. W literaturze specjalistycznej podaje się spoiwa o różnych składach chemicznych; spełniające rozmaite wymagania i nadające się do różnych praktycznych zastosowań. Podstawowa, ogólnie dostępna grupa spoiw aktywnych wykorzystywana w procesach łączenia ceramiki z metalami bazuje na stopach: Ag-X, Cu-X oraz Ag-Cu-X; gdzie X jest aktywnym chemicznie składnikiem stopu (Ti, Zr, Mo, Cr). Najbardziej popularnym dodatkiem aktywnym jest tytan. Występuje on w większości konwencjonal-

nych spoiw aktywnych.

Spoiwa Ag-Cu-Ti bazują na stopie eutektycznym Ag-Cu (72% Ag; 28% Cu). Zapewnia to zadawalającą płynność stopów przy stosunkowo niewielkich zmianach topliwości samego spoiwa. Dodatek Ti tylko nieznacznie zmienia ich temperaturę topnienia ($T_f = 750-850\text{ }^\circ\text{C} / 1023-1123\text{K}$). Spoiwa te oprócz podstawowych składników stopowych (Ag, Cu, Ti) zawierają także często niewielkie domieszki Ni, Be, Cr, V, In, Co, Nb, Sn. Dodatki te zwiększają oddziaływanie pomiędzy spoiwem a ceramiką podczas zwilżania powierzchni ceramiki i w czasie rozplływania się spoiwa. I tak np. In i Sn ze względu na ich niską energię powierzchniową, umożliwiają m.in. dyspersję Ti oraz jego migrację do warstwy przejściowej ceramika/ spoiwo. Dodatkowo In obniża temperaturę topnienia spoiwa. Pierwiastki takie jak Nb, Co czy V redukują grubość warstwy przejściowej ceramika/ spoiwo. Nikiel polepsza zwilżalność oraz podwyższa wytrzymałość spoiw, zarówno w temperaturze otoczenia jak i w temperaturach podwyższonych [3,13]. W Tab. 1.1 przedstawiono przykładowe składy chemiczne, wybranych, najczęściej stosowanych spoiw aktywnych. Spoiwa te np.: Ag- 26,7%Cu- 4,5%Ti (Ticusil), Ag- 35%Cu- 2%Ti (Cusil ABA), Ag- 24%Cu- 14,5%In- 1,25%Ti (Incusil ABA) (% wagowe) mają charakter uniwersalny. Używane są do spajania różnych gatunków materiałów ceramicznych jak: Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC, SiAlON.

Tabela 1.1. Składy chemiczne niektórych spoiw aktywnych na bazie stopów Ag-Cu [2,8,11,14,16].

Table 1.1. Chemical composition of some active brazing fillers based on the Ag-Cu alloys [2,8,11,14,16].

Symbol spoiwa	Skład chemiczny spoiwa (% wagowe)							Temperatura (K)	
	Ag	Cu	Ni	In	Zr	Mn	Ti	Topnienia	Krzepnięcia
Cusil*	63	35	-	-	-	-	2	1088	1053
TiCusil*	68,8	26,7	-	-	-	-	4,5	1123	1109
InCusil*	61,5	24	-	14,5	-	-	1,25	1073	1043
CB1**	72,5	19,5	-	5	-	-	3	1033	1003
CB5**	64	34,5	-	-	-	-	1,5	1083	1043
AgMn	85	-	-	-	-	15	-	1458	1260
NiCusil**	71,15	28,1	0.75	-	-	-	-	1068	1053
Nicuman23	-	67,5	9	-	-	23,5	-	1228	1198

* - produkcja GTE Corp. WESGO Division, Belmont, ** - produkcja firma DEGUSSA

Przedstawione w Tab. 1.1 spoiwa różnią się między sobą składami chemicznymi oraz wynikającymi z nich właściwościami fizycznymi i mechanicznymi. Charakterystykę niektórych właściwości fizycznych i mechanicznych spoiw aktywnych na przykładzie stopów Ag-Cu-Ti (Cusil ABA) [14] i Ag-Cu-In-Ti (Incusil ABA) [15])

<http://rcin.org.pl>

zamieszczono w Tab. 1.2. Natomiast w Tab. 1.3 przedstawiono zwilżalność ceramiki korundowej przez wybrane spoiwa aktywne, wyrażoną kątem rozplywu stopu wyznaczonym w temperaturze 900°C (1173K) w czasie 60 min przy ciśnieniu 2×10^{-6} Tr i 98Pa (1×10^{-16} atm.) [17]. Z Tab. 1.3 wynika, że rozplwność spoiw aktywnych na ceramice korundowej jest dobra i poprawia się wraz ze wzrostem zawartości Ti w stopie. Dla zawartości tytanu 4,5% (wagowo) (spoiwo Ticusil) kąt rozplwu stopu wynosi 6°, podczas gdy dla tych samych warunków pomiaru kąt rozplwu konwencjonalnego spoiwa AgCu28 wynosi 138°.

Obok bardzo szerokiej, ogólnie dostępnej grupy spoiw aktywnych istnieją spoiwa - dostosowane do szczególnych, jednostkowych zastosowań - oparte na niestosowanych zazwyczaj składach. Są to np. spoiwa ze stopów: Ti- Cu, Ti- Zr- Be, Ti- Cu- V lub Ti- Ag- Cu w postaci krystalicznej bądź amorficznej. Amorficzne spoiwa aktywne o składzie: 57Cu- 47Ti lub 70Ti- 30Ni tworzą bardzo silne połączenia

Tabela 1.2. Skład chemiczny oraz właściwości spoiw aktywnych na przykładzie stopów Cusil ABA [14] i Incusil ABA [15].

Table 1.2. Chemical composition and properties of active brazing fillers e.g. Cusil ABA [14] and Incusil ABA [15] alloys.

Właściwości	Cusil - ABA	InCusil - ABA
Skład chemiczny (% wag.)	63%Ag; 35%Cu; 2%Ti	61.5%Ag; 24%Cu; 14.5%In; 1.25%Ti
Właściwości fizyczne		
Temperatura likwidusu K	1088	1073
Temperatura solidusu K	1053	1043
Gęstość ($Mg \cdot m^{-3}$)	9,8	-*
Przewodność cieplna ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	180	-
Współczynnik rozszerzalności termicznej α (K^{-1})	$18,5 \cdot 10^{-6}$	$19,7 \cdot 10^{-6}$
Właściwości elektryczne		
Opór właściwy ($\Omega \cdot m$)	$44 \cdot 10^{-9}$	-
Przewodność ($\Omega^{-1} m^{-1}$)	$23 \cdot 10^6$	-
Właściwości mechaniczne		
Moduł Younga (GPa)	83	76
Stała Poissona	0,36	0,33
Granica plastyczności (MPa)	271	235
Wydłużenie (%)	20	-
Twardość (MPa)	1100	-

* Brak dokładnych danych.

metali z ceramikami Si_3N_4 oraz SiC [18]; natomiast stopy Ti25Cr21V (temperatura lutowania 1600°C / 1873K), Cu26Ag29Ti oraz Cu20Ag18Ti dają bardzo dobre wyniki przy spajaniu ceramiki korundowej i cyrkonowej [19-20]. Spoiwa te wykorzystywane są m.in. przy otrzymywaniu wytrzymałych i próżnioszczelnych złączy ceramika - ceramika oraz ceramika - metal przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach. Np. spoiwa o składzie chemicznym: 48%Ti- 48%Zr- 4%Be lub 49%Ti - 49%Cu - 2%Be (% wagowe) i temperaturach spajania odpowiednio 1050 i 1000°C (1323 i 1273K) stosowane są przy łączeniu elementów ceramiczno - metalowych w sensorach do wysokotemperaturowych systemów parowych [21].

Tabela 1.3. Zwilżalność ceramiki korundowej (wyrażona kątem rozplywu stopu) przez niektóre spoiwa aktywne [17].

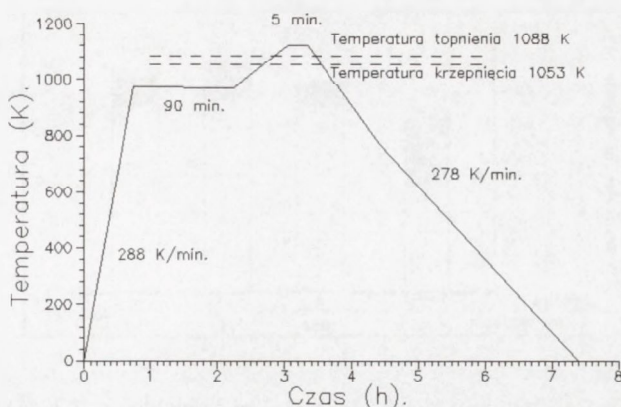
Table 1.3. The wettability of alumina ceramic by some active brazing fillers [17].

Spoiwo	Kąt rozplywu
AgCu28	136°
Ag62.25Cu27Ti1.25In9.5 (Incusil)	15°
Ag65Cu33.5Ti1.5 (Cusil ABA)	13°
Ag68.8Cu26.7Ti4.5 (Ticusil)	6°

1.2. Czynniki technologiczne procesu spajania złączy ceramiczno - metalowych przy użyciu spoiw aktywnych

Dla zapewnienia odpowiedniej trwałości i niezawodności złączy ceramiczno - metalowych spajanych spoiwami aktywnymi niezbędne jest ustalenie optymalnych warunków procesu spajania. W tym celu należy określić wpływ głównych parametrów procesu na wytrzymałość tych złączy. Zmiana parametrów procesu w dużym stopniu oddziałuje na poziom niebezpiecznych naprężeń własnych /termicznych/ w złączach ceramiczno -metalowych, z którymi bezpośrednio związana jest końcowa wytrzymałość połączeń.

Podstawowymi parametrami procesu spajania ceramiki z metalami przy użyciu spoiw aktywnych są: temperatura spajania (zależna od temperatury topnienia spoiwa), czas spajania oraz atmosfera ochronna. Istotnym parametrem jest także prędkość grzania, a szczególnie prędkość chłodzenia połączenia z temperatury spajania do temperatury otoczenia. Na Rys. 1.1 przedstawiono przykładowy temperaturowy cykl spajania w próżni ceramiki tlenkowej Al_2O_3 ze stopem FeNi42 spoiwem Cusil ABA (Tab. 1.2) [14]. Według podobnego schematu przeprowadza się większość procesów łączenia materiałów ceramicznych z metalami przy użyciu spoiw aktywnych.



Rys. 1.1. Temperaturowy cykl spajania ceramiki Al_2O_3 ze stopem FeNi42 przy użyciu spoiwa 63Ag- 35Cu-2Ti (Cusil- ABA) [14].

Fig. 1.1. Temperature cycle for brazing Al_2O_3 to FeNi42 alloy by using 63Ag-35Cu-2Ti (Cusil-ABA) filler metal [14].

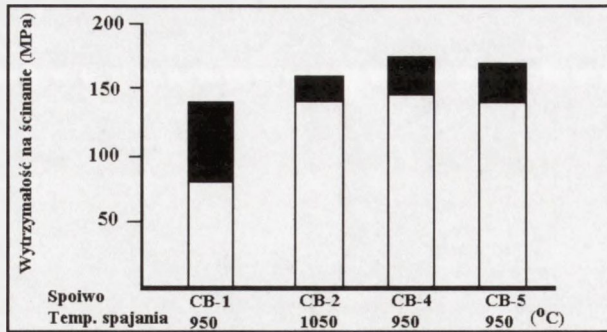
Zagadnieniom wpływu parametrów procesu na wytrzymałość złączy ceramiczno - metalowych poświęconych jest wiele prac naukowych i badawczych [3,11,14,22,25]. Obszerne badania przeprowadzili m.in. autorzy pracy [11]. W pracy tej badano wpływ parametrów spajania (temperatury, atmosfery ochronnej) oraz składu chemicznego spoiwa na wytrzymałość na ścinanie złączy ceramiki ZrO_2 ze stalą niskowęglową o symbolu CK45. W Tab. 1.4 przedstawiono składy chemiczne zastosowanych spoiw aktywnych, a na Rys. 1.2 wytrzymałość na ścinanie złączy wykonanych przy ich użyciu.

Tabela 1.4. Charakterystyka wybranych spoiw aktywnych [11].

Table 1.4. Characteristics of active brazing alloys [11].

Nazwa i skład spoiwa (% wagowe)	Temperatura topnienia (K)	Temperatura spajania (K)
CB1- 72.5Ag/19.5Cu/5In/3Ti	1003 - 1033	1123 - 1223
CB2- 96Ag/4Ti	1243	1273 - 1323
CB4- 70.5Ag/26.5Cu/3Ti	1053 - 1073	1123 - 1223
CB5- 64Ag/34.5Cu/1.5Ti	1043 - 1083	1123 - 1223

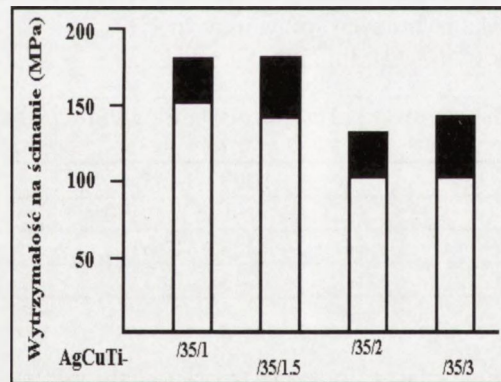
Wszystkie wykonane połączenia charakteryzowały się wysoką wytrzymałością (powyżej 100MPa). Największą wytrzymałość otrzymano dla złączy ZrO_2 /stal niskowęglowa spajanych "spoiwem eutektycznym" CB4 (Rys. 1.2). Ma na to wpływ m.in. temperatura krzepnięcia spoiwa, która jest niższa dla spoiw eutektycznych, przez co zakres temperatury chłodzenia utworzonego złącza jest niższy, a więc niższy musi być poziom niebezpiecznych naprężeń własnych w złączu (punkt 1.3).



Rys. 1.2. Wytrzymałość na ścinanie złączy ZrO_2 /stal niskowęglowa (CK45) spajanych spoiwami: CB1, CB2, CB4, CB5 (Tabela 1.4) [11].

Fig. 1.2. Shear strength of ZrO_2 / low carbon steel (CK45) joints brazed with: CB1, CB2, CB4, CB5 active brazing fillers (Table 1.4) [11].

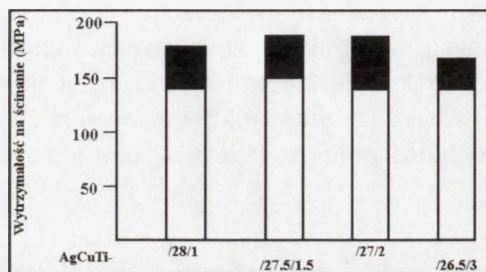
Głównym parametrem spajania złączy ceramiczno - metalowych jest temperatura. Musi ona być na tyle wysoka, aby umożliwić zwilżenie powierzchni ceramiki przez spoiwo w celu zapoczątkowania reakcji chemicznych wiążących ceramikę ze spoiwem i metalem. Generalnie wzrost temperatury zapewnia lepszą zwilżalność podłoża ceramicznego jak i sprzyja zwiększeniu rozplýwności spoiwa. Wpływ temperatury spajania na wytrzymałość na ścinanie, na przykładzie złączy Si_3N_4 - stal z przekładką tytanową lutowanych spoiwem 72Ag- 28Cu przedstawiono na Rys. 1.3.



Rys. 1.3. Wpływ temperatury lutowania na wytrzymałość na ścinanie złączy Si_3N_4 - stal (z przekładką tytanową) spajanych spoiwem 72Ag- 28Cu [24].

Fig. 1.3. The influence of brazing temperature on shear strength of Si_3N_4 - steel joints (with titanium interlayer) brazed with 72Ag-28Cu brazing filler alloy [24].

Podobny wpływ na wytrzymałość połączeń ceramiczno - metalowych jak temperatura procesu ma także czas lutowania [3]. Przy zbyt długim czasie lutowania następuje wyraźny spadek wytrzymałości złącza (Rys. 1.4). Zbyt krótki czas lutowania ogranicza możliwość wytworzenia pełnego wiązania między spajanymi materiałami, przez co złącze ma obniżoną wytrzymałość. Należy wyraźnie podkreślić, że dla danego spoiwa temperatura i czas lutowania są podstawowymi parametrami procesu, które decydują o sile wiązania spajanych materiałów, co z kolei jest jednym z głównych czynników wpływających na końcową wytrzymałość złącza.

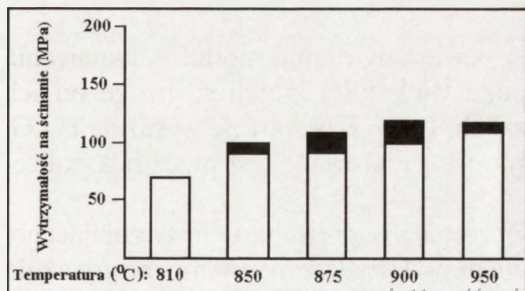


Rys. 1.4. Wpływ czasu lutowania na wytrzymałość na ścinanie złączy: Si₃N₄- Si₃N₄ i SiC- SiC spajanych spoiwem 50Cu- 50Ti, w próżni w temperaturze odpowiednio: 1100°C /1373K/ (Si₃N₄) 1000°C /1273K/ (SiC) [3].

Fig. 1.4. The influence of brazing time on shear strength of Si₃N₄-Si₃N₄ and SiC-SiC joints brazed with 50Cu-50Ti filler metal at 1100°C /1373K/ (Si₃N₄) 1000°C /1273K/ (SiC) in vacuum [3].

Spajanie przy użyciu spoiw aktywnych, ze względu na duże powinowactwo tytanu do tlenu, przeprowadza się najczęściej w atmosferze suchych i czystych gazów szlachetnych (np. argon) lub w próżni.

Autorzy opisywanej już pracy [11] badali wpływ różnych atmosfer ochronnych na wytrzymałość na ścinanie złączy ZrO₂- stal niskowęglowa lutowanych spoiwem 70,5Ag- 26,5Cu- 3Ti (CB4) w temperaturze 950°C /1223K/. Otrzymane wyniki badań przedstawiono na Rys. 1.5.



Rys. 1.5. Wpływ atmosfery ochronnej na wytrzymałość na ścinanie złączy ZrO₂- stal niskowęglowa /CK45/ spajanych spoiwem 70,5Ag- 26,5Cu- 3Ti (CB4) [11].

Fig. 1.5. The influence of brazing atmosphere on shear strength of ZrO₂/ low carbon steel /CK45/ joints brazed with (CB4) filler metal [11].

Najniższą wytrzymałość (maksymalnie 40MPa) miały złącza wykonane w atmosferze czystego wodoru (H_2). Wynika to z dużego powinowactwa tytanu do wodoru i formowania się wodorku tytanu TiH_2 . Prowadzi to do zmniejszenia aktywności tytanu względem podłoża ceramicznego. Również złącza spajane w osłonie mieszaniny gazów N_2/H_2 nie osiągały zadowalającej wytrzymałości. Wytrzymałość powyżej 100MPa miały złącza lutowane w próżni (110MPa) i w atmosferze argonu (120MPa). Zaskakująco wysoką wytrzymałością (około 125MPa) charakteryzowały się złącza spajane w osłonie azotu.

O ile technika spoiw aktywnych, przy właściwie przeprowadzonym procesie spajania, zapewnia dobrą zwilżalność powierzchni ceramiki oraz wysoką wytrzymałość wiązania łączonych materiałów to do rozwiązania pozostaje jeden z najważniejszych problemów jakim jest generowanie się w tego typu połączeniach naprężeń własnych. W większości przypadków to poziom i rozkład naprężeń własnych decydują o wytrzymałości i niezawodności połączeń ceramika - metal i ceramika - ceramika.

1.3. Naprężenia w połączeniach ceramiczno - metalowych

1.3.1. Przyczyny powstawania naprężeń

Jednym z najważniejszych problemów w praktyce produkcyjnej i eksploatacyjnej połączeń ceramiczno - metalowych jest generowanie się w tych złączach naprężeń własnych. Powstają one podczas chłodzenia złącza od temperatury spajania (w przypadku lutowania jest to temperatura krzepnięcia spoiwa) do temperatury otoczenia, w której osiągają największą wartość. Naprężenia te wywołane różnym skurczem cieplnym ceramiki i metalu nazywane są często naprężeniami własnymi termicznymi. Główną przyczyną powstawania tych naprężeń jest różnicowanie właściwości fizycznych i mechanicznych spajanych materiałów. Na poziom i rozkład naprężeń własnych w złączach ceramiczno - metalowych mają więc wpływ następujące czynniki [15,26-31]:

- współczynniki rozszerzalności liniowej ceramiki α_C i metalu α_M ; jeśli $\alpha_C < \alpha_M$ to w ceramice powstają niebezpieczne naprężenia rozciągające, a wartość ich jest wprost proporcjonalna do różnicy $\alpha_M - \alpha_C$

- moduły sprężystości wzdłużnej E i powiązany z nimi moduł odkształcenia postaciowego G . Moduły te w przypadku większości metali są niższe od ich odpowiedników dla materiałów ceramicznych. Im wyższą wartość wykazują E i G , tym wyższe naprężenie w metalu i w ceramice generowane jest przez odkształcenie cieplne złącza

- granica plastyczności metalu R_e i przebieg naprężenia uplastyczniającego/umocnienia/ w całym sprężysto - plastycznym przedziale zmian temperatury aż do

<http://rcin.org.pl>

najniższej temperatury eksploatacji złącza. Niższa wartość granicy plastyczności oraz mniejsze umocnienie sprawiają, że powstające w trakcie chłodzenia naprężenia cieplne mają małą wartość w metalu, a dzięki temu i w spajanej z nim ceramice

- szybkość chłodzenia złącza, jeśli powoduje gradient temperatury w łączonych elementach (na skutek znacznych różnic współczynników przewodzenia cieplnego) jest przyczyną generowania naprężeń cieplnych w trakcie chłodzenia, mogących doprowadzić nawet do pęknięcia ceramiki. Po pełnym ochłodzeniu złącza naprężenia wywołane gradientem temperatury zanikają i mamy do czynienia tylko z naprężeniami własnymi.

Oprócz powyższych czynników znaczną rolę odgrywają czynniki geometryczne, a więc kształt i wymiary spajanych elementów [30-33]. Duży wpływ na poziom naprężeń własnych powstających w złączach ceramiczno - metalowych mają także właściwości plastyczne elementu metalowego, a szczególnie spoiwa stosowanego przy lutowaniu. Głównym zadaniem spoiwa jest wytworzenie trwałego połączenia pomiędzy ceramiką a metalem. Jak już napisano stosowane spoiwa cechują się wysoką rozszerzalnością cieplną oraz niską granicą plastyczności (Tab. 1.2). Ma to umożliwić łatwe odkształcenie się spoiwa przy występujących dużych różnicach skurczów między ceramiką a metalem podczas chłodzenia spajanych elementów ceramiczno - metalowych. W wyniku dużej deformacji plastycznej spoiwa poziom naprężeń własnych w złączu może ulec znacznemu obniżeniu [34]. Jako, że łączenie ceramiki z metalami przeprowadza się w wysokich temperaturach bardzo ważne są (z punktu generowania naprężeń własnych termicznych) zmiany właściwości materiałów w funkcji temperatury [35]. Na uwagę zasługuje fakt wysokiej zależności granicy plastyczności spoiwa od temperatury. Granica ta gwałtownie zmienia się w około połowie temperatury jego topnienia [15].

1.3.2. Metody redukcji naprężeń własnych w złączach ceramiczno - metalowych

Znajomość wpływu poszczególnych czynników na poziom i rozkład naprężeń własnych w złączach ceramiczno - metalowych jest bardzo przydatna przy opracowywaniu metod ich obniżania. Redukcję poziomu tych naprężeń można osiągnąć m.in. stosując materiały o zbliżonych współczynnikach rozszerzalności liniowej α w całym zakresie temperatur procesu spajania. Ważne jest również, stosowanie materiałów o zbliżonych współczynnikach przewodności cieplnej. Ich zróżnicowanie powoduje, że materiały złącza stygną z różnymi prędkościami, co sprzyja powstawaniu zwiększonych naprężeń. Dlatego też chłodzenie złączy powinno być prowadzone z minimalną prędkością, aby mogło nastąpić wyrównanie się temperatury materiałów złącza. Istotne jest także, aby spośród materiałów przeznaczonych do spajania z ceramiką wybierać takie, które charakteryzują się niską temperaturą relaksacji naprężeń. Stosowanie się do powyższych zaleceń nie jest jednak możliwe ponieważ ogranicza to zakres stosowanych materiałów.

Z opisanych w literaturze metod redukcji naprężeń własnych w złączach c - m wyróżnić należy metody związane z modyfikacją kształtu łączonych części [30,36-44] oraz stosowanie przekładek kompensujących różnicę współczynników rozszerzalności liniowej między ceramiką, a metalem [1,4,35,45-53]. Jak wykazały badania metody te wydają się mieć potencjalnie największe znaczenie przy obniżaniu poziomu i zmianie koncentracji najwyższych naprężeń własnych. Należy jednak zaznaczyć, że rozwiązania te w znacznym stopniu komplikują procesy otrzymywania złączy ceramiczno - metalowych. W przypadku np. połączeń z przekładkami kompensującymi różnicę współczynników α łączonych materiałów, do złącza wprowadzamy dodatkowe elementy, które jako takie komplikują proces spajania oraz zwiększają ryzyko osłabienia wytrzymałości połączenia w wyniku zwiększenia liczby powierzchni spajanych. Metody związane ze zmianą konstrukcji złącza (szczególnie w obszarze spajania) wymagają często nadania jego elementom zbyt skomplikowanych kształtów co znacznie utrudnia ich przygotowanie.

Brak jest zatem rozwiązań prostych i łatwych do bezpośredniego zastosowania. Wydaje się, że jednym z łatwiejszych sposobów rozwiązania przedstawionych powyżej problemów może okazać się zastosowanie do łączenia ceramiki z metalem nowo opracowywanych spoiw kompozytowych.

1.4. Materiały kompozytowe włókno węglowe - metaliczna osnowa

1.4.1. Określenie pojęcia spoiwo kompozytowe

W literaturze światowej brak jest ogólnie akceptowanej definicji materiału kompozytowego. Przeważnie jednak pojęcie to oznacza materiał składający się z co najmniej dwu faz o zróżnicowanej budowie i właściwościach [54-56]. Najczęściej [57-58] jako klasyczny kompozyt traktuje się tworzywo: wytworzone sztucznie, składające się z co najmniej dwu chemicznie różnorodnych składników o wyraźnej granicy rozdziału między nimi. Komponenty te makroskopowo rozmieszczone są równomiernie w całej objętości materiału. Bardzo ważną cechą kompozytu, z punktu widzenia inżynierii materiałowej, jest jego właściwość nieosiągalna przez żaden z komponentów osobno. Stwarza to możliwości projektowania materiałów o określonych właściwościach mechanicznych /tzw. kompozyty konstrukcyjne/ oraz o szczególnych właściwościach fizykochemicznych.

Przyjęta w nauce o materiałach definicja materiału kompozytowego, nie jest, jak się wydaje, w pełni adekwatna w odniesieniu do pojęcia- spoiwo kompozytowe. W odróżnieniu od konstrukcyjnych materiałów kompozytowych, spoiwa kompozytowe w stanie wyjściowym nie zawsze posiadają budowę klasycznego kompozytu. Znane są np. rozwiązania spoiw o budowie drutu rdzeniowego tzn. składającego się ze sproszkowanego rdzenia /zbrojenia/ i metalowego płaszcza /osnowy/ [59]. Innym przykładem może być stosowanie spoiw w postaci past zawierających

dotychczasowe elementy wzmacniające takie jak proszki, włókna itp. [60-62]. Przy stosowaniu tego typu spoiw istotne jest, aby złącze (rozumiane w skali mikro) miało budowę kompozytową. Efektem stosowania spoiwa kompozytowego jest więc uzyskanie złącza o budowie kompozytowej zarówno w skali makro: materiał - spoiwo - materiał, jak i w skali mikro: osnowa spoiwa - elementy wzmacniające (tzw. lutowina); co w wyniku daje określone - pożądane właściwości połączenia / np. wzrost wytrzymałości/.

Z analizy przedstawionych w literaturze opisów złączy o takiej budowie wynika, że można je uzyskać poprzez:

a) Umieszczenie elementów wzmacniających w szczelinie złącza i następnie wypełnieniu jej spoiwem [61,63].

b) Umieszczenie elementów wzmacniających w spoiwie, w procesie jego wytwarzania, a następnie równoczesne wprowadzenie wszystkich komponentów do szczeliny złącza [59,64-67].

W niniejszej pracy, pojęcie - spoiwo kompozytowe - określać będzie spoiwo zawierające składniki pozwalające na bezpośrednie uzyskanie złącza lutowanego (rozumianego w skali mikro) o budowie kompozytowej tzn. składającego się z co najmniej dwóch chemicznie różnorodnych komponentów, z wyraźną granicą rozdziału między nimi. Spoiwo umożliwiające otrzymanie takiego złącza powinno składać się z następujących składników:

- metalicznej osnowy, zapewniającej odpowiednią zwilżalność i właściwości plastyczne złącza;

- zbrojenia o temperaturze topnienia wyższej od temperatury topnienia osnowy (i od temperatury lutowania) wpływającego na właściwości spoiwa, a tym samym i całego połączenia.

Przez analogię do podziału konstrukcyjnych materiałów kompozytowych (ze względu na postać elementów wzmacniających (zbrojących), złącza lutowane o budowie kompozytowej (a tym samym i spoiwa) można podzielić na:

- złącza wzmacniane cząsteczkami,
- złącza wzmacniane włóknami,
- złącza warstwowe.

Ponieważ niniejsza praca dotyczy spoiw kompozytowych na bazie stopów Ag-Cu domieszkowanych włóknami węglowymi, poniżej zostaną przedstawione szerzej tylko podstawowe właściwości kompozytów włókno węglowe - metaliczna osnowa.

1.4.2. Podstawowe właściwości kompozytów włókno węglowe - osnowa metaliczna

Wraz z otrzymaniem wysoko wytrzymałych włókien węglowych - co miało miejsce w połowie lat 60-tych, rozpoczęto prace nad kompozytami włókno węglowe - żywica. Materiały te są obecnie w powszechnym użyciu, a procesy fizykochemiczne towarzyszące ich otrzymywaniu, są właściwie w pełni poznane. Nieco później rozpoczęto pracę nad jeszcze bardziej obiecującymi (jeśli chodzi o właściwości) kompozytami: włókno węglowe - osnowa metaliczna. Pierwszy patent na otrzymanie metodą infiltracji kompozytu włókno węglowe - matryca aluminiowa uzyskała w 1970 roku firma Alcoa [68]. Od tego czasu opracowano i opatentowano wiele metod otrzymywania kompozytów włókno węglowe - osnowa metalowa.

Z opracowanych metod, najczęściej wykorzystywana jest [69-72]: metoda z pogranicza metalurgii proszków, w której metal w postaci proszku sprasowywany jest z włóknami węglowymi w temperaturze, w której proszek się spieka; metoda prasowania na gorąco włókien węglowych pokrytych wcześniej odpowiednim metalem; oraz metoda infiltracji ciekłego metalu w tkaninę z włókien węglowych. Do nowszych opracowań należy metoda odlewania w próżni [68]. Wszystkie te metody muszą jednak gwarantować następujące warunki:

- włókna nie mogą być uszkodzone w procesie,
- rozłożenie włókien w osnowie musi być równomierne, a ich ukierunkowanie odpowiednie i wynikające z przeznaczenia kompozytu,
- kształt i wielkość kompozytu powinny być w miarę dowolne,
- zapewnione musi być otrzymanie doskonałego połączenia w strefie przejściowej włókno-metal.

Dobre, równomierne rozłożenie włókien najłatwiej uzyskać można stosując prasowanie na gorąco pokrytych włókien, natomiast ani metoda infiltracji, ani spiekania nie zapewniają już takiej homogeniczności kompozytu.

Kompozyty wzmacniane włóknami węglowymi należy uznać za najbardziej atrakcyjną odmianę materiałów o programowalnych właściwościach. Istnieje wiele możliwości doskonalenia ich właściwości mechanicznych, cieplnych oraz elektrycznych. Właściwości te zależą bowiem od przyjętej technologii wytwarzania, rodzaju osnowy, postaci włókna (ciągłe, krótkie), stopnia wypełnienia włóknami oraz od sposobu ich rozmieszczenia i mikrostruktury połączenia włókno- osnowa. Sterując tymi czynnikami można uzyskać zmianę takich właściwości materiałów jak: wytrzymałość na zrywanie, oporność właściwa, przewodnictwo cieplne, temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej [73-74]. Możliwości te pozwalają na zastosowanie kompozytów włókno węglowe-osnowa metaliczna m.in. na spoiwa przeznaczone do łączenia ceramiki z metalami. Włókna węglowe są szczególnie odpowiednie dla tego celu ponieważ charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną (wysoka wytrzymałość na rozciąganie, wysoki moduł Younga) oraz dobrym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym [75-77]. Jednak podstawową zaletą tych włókien jest bliski zeru współczynnik rozszerzalności

liniowej α . Przykładowe fizykomechaniczne właściwości włókien węglowych przedstawiono w Tab. 1.5 (należy zaznaczyć, że włókna węglowe należą do grupy materiałów anizotropowych. W zależności od kierunku charakteryzują się one znacznymi różnicami w wartościach takich właściwości fizycznych i mechanicznych jak np.: moduł Younga E czy współczynnik rozszerzalności liniowej α . Zagadnienia te szerzej omówiono w punkcie 1.4.5.). Zastosowanie więc włókien węglowych jako elementu wzmacniającego konwencjonalne stopy lutownicze pozwala na obniżenie rozszerzalności liniowej spoiwa kompozytowego [78-79]. Ma to istotne znaczenie dla otrzymania wytrzymałych i pewnych połączeń ceramiczno - metalowych, a związane jest z problemem generowania się w tych złączach niebezpiecznych naprężeń własnych.

Tabela 1.5. Właściwości włókien węglowych [77].

Table 1.5. The properties of carbon fibres [77].

Ciężar (g/m)	0,58
Średnica włókna (μm)	0,65
Wytrzymałość na rozciąganie (MPa)	2430
Moduł Younga E (GPa)	343
Gęstość (g/cm^3)	1,8
Przewodnictwo cieplne ($\text{kcal mol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{K}^{-1}$)	100
Ciepło właściwe ($\text{cal g}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,17
Wydłużenie (%)	0,6
Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej α ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)	-0,5
Opór właściwy ($\times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)	9,4

Podstawowym problemem związanym z zastosowaniem włókien węglowych w kompozytach o metalicznej osnowie jest pokonanie braku adhezji pomiędzy metalem i włóknem. Jedną z metod jest nakładanie na włókno bardzo cienkiej warstwy metalu, która będzie ściśle do niego przylegała.

1.4.3. Zwilżalność włókien węglowych przez stopy Ag-Cu

Istotnym problemem przy opracowywaniu technologii otrzymywania kompozytów włókno węglowe- metalowa matryca jest zapewnienie zadowalającego kontaktu obcych faz. Zarówno w trakcie procesu tworzenia kompozytu jak i w okresie jego eksploatacji, zjawiska zachodzące na powierzchni rozdziału faz mają decydujące znaczenie. Najbardziej reprezentatywną własnością pozwalającą ocenić charakter reakcji zachodzących na granicy rozdziału faz, jest zwilżalność fazy stałej fazą ciekłą (w tym przypadku: włókien węglowych - stopami Ag- Cu) - mierzona wielkością granicznego kąta zwilżania Q.

W Tab. 1.6 podano zwilżalność grafitu przez metale takie jak: miedź, srebro,

złoto, ind oraz cynę. Pierwiastki te wchodzą w skład większości konwencjonalnych stopów lutowniczych.

Tabela 1.6. Kąt zwilżania (i praca adhezji) niektórych metali względem grafitu [80].

Table 1.6. Wett angle (and work of adhesion) of graphite by different metals [80].

Metal	Temperatura badania K(°C)	Graniczny kąt zwilżania θ°	Adhezja 10^{-3} J/m^2	Warunki badania ¹⁾
Cu	1373(1100)	140	315	P
	1523(1250)	140	305	H
Ag	1253(980)	136	225	P
In	1073(800)	141	105	P
Sn	1173(900)	153	80	H
	1273(1000)	149	65	
Pb	1073(800)	138	75	W

¹⁾ P- próżnia, H- hel, W- wodór.

Jak widać metale te nie zwilżają powierzchni grafitu (kąt zwilżania 136-149°), oraz charakteryzują się niską wartością pracy adhezji (0,1-0,3 J/m²) [80]. Unie możliwia to właściwie uzyskanie połączeń włókno węglowe/ stop lutowniczy.

Sytuację tę można poprawić dwoma metodami:

- włókna węglowe można pokrywać czystymi metalami, które charakteryzują się dobrą zwilżalnością przez ciekłą osnowę np. Ni, Cu [70,72] lub stopami podwójnymi na bazie np. Cu domieszkowanymi różnymi pierwiastkami (Co, Fe, V, Cr, Mo) poprawiającymi zwilżalność tworzywa węglowego w stosunku do czystego materiału [77,80],

- materiał stanowiący osnowę kompozytu można domieszkować pierwiastkami aktywnymi (Ti, Zr, Cr) [73].

Możliwe jest również stosowanie obu metod równocześnie [81].

Poniżej (Tab. 1.7) przedstawiono zwilżalność grafitu wyżej wymienionymi metalami aktywnymi oraz stopami podwójnymi na bazie miedzi, srebra i cyny domieszkowanymi tymi pierwiastkami. Na szczególną uwagę zasługuje tytan (Ti). Jest on najbardziej rozpowszechnionym składnikiem aktywnym większości stopów na bazie miedzi, srebra czy cyny przeznaczonych do spajania ceramiki z metalami. Tytan, w stopach z wyżej wymienionymi metalami jest pierwiastkiem silnie powierzchniowo czynnym. Już w stężeniu 0,1-1% at. jako składnik stopowy dodany do tych metali powoduje dobrą zwilżalność tworzywa węglowego. O jego powierzchniowej aktywności na granicy faz świadczy wydatne obniżenie kąta zwilżania ze 130-140°(dla czystego metalu) do 0-50° dla stopów przedstawionych w Tab. 1.7.

Tabela 1.7. Kąty zwilżania (i praca adhezji) niektórych metali i stopów metali względem grafitu [80].**Table 1.7.** Wett angle (and work of adhesion) of graphite by different metals and their alloys [80].

Skład stopu: metal osnowy + % atom. dodatku stopowego	Tempera- tura K(°C)	Graniczny kąt zwilżania θ°	Adhezja 10^{-3} J/m^2
Cu+6.3 Ti	1423(1150)	30	2450
Cu+10 Ti	1423(1150)	0	2660
Ag+1.0 Ti	1273(1000)	7	1810
Sn+0.9 Ti	1423(1150)	76	560
Sn+7 Ti	1423(1150)	5	900
Cu+0.6 Cr	1423(1150)	84	1380
Cu+6 Cr	1423(1150)	40	2330
Cu+5 Ni	1573(1300)	140	315
Cu+20 Ni ¹⁾	1773(1500)	134	375
Ti	2073(1800)	0	3270
Zr	2123(1850)	0	2850
Ni	1773(1500)	45	2985
Fe	1823(1550)	37	3340

¹⁾ Stop Cu+20 Ni badano w atmosferze helu, pozostałe w próżni.

Pokrywanie włókien węglowych miedzią czy niklem wykonuje się najczęściej metodą elektrochemiczną (galwaniczne osadzanie metali) bądź metodą chemiczną [70,72,82]. I tak np. galwaniczne pokrywanie włókien węglowych miedzią można przeprowadzić stosując kwaśną kąpiel miedziową zawierającą m.in. siarczan miedzi CuSO_4 w czasie 12 min, przy następujących parametrach prądowych: $U=8\text{V}$ i $I=10\text{A}$ [82]. Metodą tą uzyskano równomierne pokrycie włókien warstwą miedzi o średniej grubości $\sim 0,8 \mu\text{m}$. Podstawowa trudność zastosowania elektrolitycznego osadzania metali (Cu, Ni) do pokrywania włókien węglowych, związana jest z przyjęciem odpowiedniego elektrolitu, gdyż tradycyjne elektrolity nie zawsze przynoszą zadowalające wyniki. Inną z technik wykorzystywaną do pokrywania włókien czystymi metalami, a szczególnie stopami metali np. Cu-Fe, Cu-Mo, Cu-Cr; jest naporowywanie próżniowe. Metoda ta pozwala na otrzymanie warstwy o grubości rzędu $\sim 0,2 \mu\text{m}$.

1.4.4. Spoiwa kompozytowe domieszkowane włóknami węglowymi

W pracy [78] przedstawiono spoiwo kompozytowe na bazie stopu SnPb40 (wzmacniane włóknami węglowymi). Kompozyt wykonano metodą odlewania ciśnieniowego, w której stop SnPb40 ogrzany do temperatury 673K (400°C) włączano do formy pod ciśnieniem 30-40MPa. Zastosowano w nim ciągle, zoriento-

wane w jednym kierunku włókna węglowe o średnicy 10 μm (moduł Younga $E=690\text{MPa}$, wytrzymałość na rozciąganie 2400MPa , wydłużenie $0,3\%$), czyste lub pokrywane warstwą miedzi o grubości $\sim 1\text{ mm}$. Pokrywanie włókien węglowych miedzią miało na celu polepszenie ich zwilżania przez ciekły stop. W trakcie eksperymentu wykonano spoiwa kompozytowe zawierające od 8 do 54% objętości włókien. Otrzymane kompozyty poddano m.in. badaniom wytrzymałościowym w celu określenia ich właściwości mechanicznych. Badania wykazały, że ze wzrostem wypełnienia materiału kompozytowego włóknami otrzymano wzrost modułu Younga i wytrzymałości na zrywanie przy jednoczesnym spadku jego wydłużenia. Spoiwa kompozytowe zawierające pokrywane miedzią włókna węglowe charakteryzowały się znacznie większą wytrzymałością i większym wydłużeniem niż te z włóknami niepokrytymi. Wynika to z faktu poprawienia zwilżania włókien węglowych przez ciekły stop, dzięki pokryciu ich warstwą miedzi.

W zależności od objętościowego wypełnienia spoiwa kompozytowego włóknami węglowymi uzyskano także znaczne zmiany jego współczynnika rozszerzalności liniowej α . W Tab. 1.8 przedstawiono współczynniki rozszerzalności liniowej kompozytów zawierających od 8 do 42% obj. włókien węglowych pokrywanych miedzią. Pomiary współczynnika α przeprowadzono w kierunku równoległym i prostopadłym do ułożenia włókien, w zakresie temperatur 298-378K ($25-105^\circ\text{C}$).

Z Tab. 1.8 wynika, że:

- bez względu na orientację włókien węglowych wraz ze wzrostem ich zawartości maleje wartość współczynnika rozszerzalności liniowej spoiwa kompozytowego;

- wartości współczynnika α w kierunku równoległym do ułożenia włókien są znacznie mniejsze niż odpowiadające im w kierunku prostopadłym;

- wartość współczynnika α zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Dla spoiw zawierających powyżej 42% obj. włókien węglowych otrzymano bliski zeru współczynnik rozszerzalności liniowej (w kierunku równoległym do ułożenia włókien).

Prezentowane spoiwo, zawierające odpowiednio od 0 do 54% obj. włókien węglowych pokrytych miedzią wykorzystano do połączenia ceramiki tlenkowej (Al_2O_3 ; $\alpha=6,7 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ w 298K) z kowalem (Fe-54%, Ni-29%, Co-17% 1% wagi; $\alpha=5,3 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ w 298K) i ceramiki z ceramiką ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$). Do eksperymentów użyto próbek spoiw kompozytowych o długości 2 cm (wzdłuż kierunku ułożenia włókien), szerokości 1,2 cm i grubości 0,58 cm. Grubość części ceramicznej oraz metalowej złącza wynosiła odpowiednio 0,102 i 0,025 cm. Dla polepszenia zwilżania powierzchni łączonych materiałów przez ciekły stop, zostały one pokryte cienką warstwą złota (20-40 \AA). Łączenie wykonano metodą prasowania na gorąco w temperaturze 453K (180°C), przy ciśnieniu 4MPa i w czasie 20 min. Otrzymane złącza poddano badaniom wytrzymałościowym. Wyznaczono ich wytrzymałość zmęczeniową wywołaną zmiennym obciążeniem cieplnym (Tab. 1.9).

Tabela 1.8. Zależność współczynnika rozszerzalności liniowej kompozytu SnPb40/włókna węglowe od kierunku ułożenia włókien: równoległe (||) lub prostopadłe (⊥) [78].

Table 1.8. Thermal expansion coefficients of SnPb40 - matrix composites containing various volume fractions of carbon fibres, in direction parallel (||) and perpendicular (⊥) to the fibres [78].

% objętościowy	Ułożenie włókien	Współczynnik rozszerzalności liniowej α ($\times 10^{-6}$ °C)								
		25°C	35°C	45°C	55°C	65°C	75°C	85°C	95°C	105°C
8,2	II	10,42	11,37	12,16	13,09	14,23	15,10	15,42	16,23	16,98
	⊥	18,32	19,47	20,11	21,42	22,37	22,90	23,42	24,32	25,32
17,12	II	8,43	8,90	9,24	9,79	10,21	11,80	12,72	13,41	14,10
	⊥	17,39	18,0	18,47	19,41	20,83	21,74	22,71	23,62	24,83
29,42	II	4,31	4,90	5,70	6,92	7,91	8,42	9,53	10,43	11,84
	⊥	16,80	17,80	18,32	19,11	20,52	20,99	21,43	22,84	24,12
42,37	II	0,62	0,74	0,92	1,10	1,14	1,20	1,27	1,36	1,47
	⊥	15,93	16,24	17,32	18,42	18,99	19,92	21,11	22,10	23,80
54,1	II	-0,89	-0,80	-0,64	-0,64	-0,64	-0,62	-0,60	-0,62	-0,62

W obu badanych przypadkach najwyższą wytrzymałość zmęczeniową na zmienne obciążenia cieplne zarejestrowano dla złączy wykonanych przy użyciu spoiwa kompozytowego zawierającego 29% obj. włókien węglowych. Wytrzymałość zmęczeniowa tych złączy była o ok. 100 cykli większa niż wytrzymałość złączy spajanych konwencjonalnym spoiwem SnPb40. Na uwagę zasługuje fakt, że wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej spoiwa kompozytowego: SnPb40/ 29% obj. pokrywanych miedzią włókien węglowych wynosi $8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ i jest trzykrotnie niższa od wartości współczynnika α konwencjonalnego spoiwa SnPb40.

W pracy [81] przedstawiono wyniki badań spajania ceramiki z metalami przy użyciu spoiw kompozytowych na bazie aktywnych stopów Ag-Ti oraz Ag-Cu-Ti, domieszkowanych krótkimi włóknami węglowymi. Osnowę pierwszego spoiwa stanowiło spoiwo (w postaci pasty) typu Cusin - 1 ABA o składzie: (%wagowe) 63Ag, 34,25Cu, 1,75Ti, 1,0Sn (temperatura topnienia 1053-1088K). W drugim przypadku osnową spoiwa był stop aktywny 96Ag - 4Ti (%wagowe) o symbolu CB2 firmy DEGUSSA w postaci folii, o grubości 0,1 mm (temperatura topnienia 1243K). Materiałem wzmacniającym, w obu spoiwach, były włókna węglowe o długości 500 μm i średnicy 10 μm , pokrywane warstwą miedzi (grubość pokrycia $\sim 1 \mu\text{m}$). Udział objętościowy włókien wynosił 8,4%. Spoiwa kompozytowe (oprócz składu chemicznego matrycy) różniły się między sobą także rozmieszczeniem włókien w osnowie. W pierwszym przypadku włókna rozłożone były równomiernie, w całej objętości kompozytu natomiast w drugim spoiwie ułożone były warstwowo na przemian z folią lutowniczą. Przedstawione spoiwa kompozytowe zastosowano

do spajania ceramiki tlenkowej Al_2O_3 ($\alpha = 8,5 \times 10^{-6}/K$) ze stalą stopową o symbolu 304 ($\alpha = 18,4 \times 10^{-6}/K$).

Tabela 1.9. Wytrzymałość zmęczeniowa złączy, spajanych spoiwem kompozytowym: SnPb40/ włókna węglowe pokrywane miedzią, na dynamiczne obciążenia cieplne [78].

Table 1.9. Thermal fatigue life of soldered joints made with the composite solders: SnPb40/ copper coated carbon fibres [78].

Złącze	Udział objętościowy włókien węglowych [%obj.]	Wytrzymałość [liczba cykli]
$Al_2O_3 - Al_2O_3$	0	98±3
	8,2	104±4
	17,12	149±2
	29,42	183±9
	42,37	91±1
	54,1	81±6
Al_2O_3 - kowar	0	112±1
	8,2	119±2
	17,12	178±8
	29,42	210±12
	42,37	107±4
	54,1	96±3

Proces lutowania prowadzono w piecu próżniowym stosując następujące parametry procesu: $T_L = 1223-1273K$, $t_L = 15-20$ min. W Tab. 1.10 przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych na ścinanie otrzymanych złączy.

Tabela 1.10. Wyniki badań wytrzymałości na ścinanie złączy Al_2O_3 - stal spajanych spoiwami kompozytowymi: Ag- (Cu)- Ti/ 8,4% obj. włókien węglowych [81].

Table 1.10. Shear strength of the Al_2O_3 - steel joints based with the composite fillers: Ag- (Cu)- Ti/ 8.4 vol. % carbon fibres [81].

Rodzaj spoiwa	Wytrzymałość na ścinanie (MPa)
Spoiwo konwencjonalne	86,4±3
Spoiwo kompozytowe objętościowe	102,1±3
Spoiwo kompozytowe warstwowe	110,7±3

Największą wytrzymałość miały złącza wykonane spoiwem kompozytowym z warstwowym ułożeniem włókien węglowych. Wytrzymałość ich była o około 28% większa od wytrzymałości złączy spajanych konwencjonalnym spoiwem 96Ag - 4Ti

(CB2). W przypadku połączeń wykonanych przy użyciu spoiwa kompozytowego o charakterze objętościowym otrzymano 18% wzrost wytrzymałości.

Analizując powyższy artykuł [81] widzimy, że projektując mikrostrukturę spoiwa kompozytowego (stosując włókna węglowe rozłożone równomiernie w całej objętości lub warstwowo) możemy wpływać na jego właściwości. Z przedstawionych badań wytrzymałościowych wynika, że korzystniejsze jest warstwowe rozmieszczenie włókien w spoiwie. Szczególnie korzystny jest układ w którym włókna węglowe znajdują się blisko granicy ceramika/ spoiwo. Tworzy się wtedy bariera (warstwa) o niskim współczynniku rozszerzalności cieplnej α . Przez analogię do złączy ceramika - metal z przekładką o współczynniku α pośrednim w stosunku do łączonej pary materiałów, można wnioskować, że warstwa ta daje zmniejszenie poziomu niebezpiecznych naprężeń własnych jak i zmianę ich rozkładu (miejsca ich największej koncentracji).

Autorzy powyżej przedstawionej pracy [81] przeprowadzili także badania strukturalne otrzymanych złączy. Między innymi wykonali rozkłady powierzchniowe pierwiastków (Ti, Fe, Ni, Cr, Ag, Cu) w strefie połączeń: ceramika/ spoiwo, metal/ spoiwo oraz włókno węglowe/ osnowa. Pozwoliły one stwierdzić, że podstawowym pierwiastkiem biorącym udział w formowaniu się wyżej wymienionych warstw był tytan. (Potwierdza to istotną rolę elementu aktywnego w procesach spajania ceramiki z metalami- spoiwami aktywnymi.) W warstwie Al_2O_3 / spoiwo stwierdzono obecność zarówno Ti jak i Fe, Cr i Ni. Zaobserwowano także, że dodatek włókien węglowych spowodował spadek koncentracji Ti na tej granicy. Zmniejszenie koncentracji tytanu wynika z faktu, że bierze on prawdopodobnie udział w tworzeniu szeregu dodatkowych warstw przejściowych włókno węglowe / osnowa. Widocznym efektem spadku koncentracji tytanu w warstwie przejściowej ceramika/ spoiwo było około 50% zmniejszenie się jej grubości. Na granicy włókno węglowe/ osnowa uformowała się warstwa przejściowa zawierająca Ti, Cr i Ag. Miedź, którą włókna były pokryte, przeszła do osnowy - wyparta przez pierwiastki bardziej aktywne w stosunku do węgla.

1.4.5. Naprężenia własne (termiczne) w kompozytach włókna węglowe - metaliczna osnowa

Jak już zaznaczono, materiały kompozytowe stanowią połączenie ze sobą dwóch lub większej liczby materiałów czy faz różniących się znacznie właściwościami. Prowadzi to z reguły do powstawania dodatkowych stanów naprężeń, które wywierają istotny wpływ na właściwości materiału finalnego, a szczególnie na jego właściwości wytrzymałościowe. Procesy technologiczne otrzymywania kompozytów są przeważnie (w zależności od rodzaju osnowy) procesami wysokotemperaturowymi. W czasie formowania materiał przechodzi zmienny cykl cieplny, co w połączeniu (w większości przypadków) z niedopasowaniem współczynników rozszerzalności liniowej osnowy i wzmocnienia prowadzi do generowania się naprę-

zeń własnych - termicznych [84-88]. W odniesieniu do materiałów kompozytowych zbrojonych włóknami powstawanie naprężeń termicznych spowodowane jest głównie różnicą współczynników rozszerzalności liniowej pomiędzy włóknem (α_w), a osnową (α_o) (np. wartość współczynnika rozszerzalności liniowej włókien węglowych wynosi $0,5 \times 10^{-6}$ 1/K, a miedzianej osnowy 17×10^{-6} 1/K [73,77,89]).

Jak już wspomniano, włókna węglowe należą do grupy materiałów anizotropowych. W zależności od kierunku charakteryzują się one znacznymi różnicami w wartościach takich właściwości fizycznych i mechanicznych jak: moduł Younga E, współczynnik rozszerzalności liniowej α , stała Poissona czy przewodnictwo cieplne [89-90]. W Tab. 1.11 przedstawiono wartości wybranych właściwości włókien węglowych (E, α , ν) w kierunku wzdłużnym i prostopadłym do ich osi.

Tabela 1.11. Niektóre właściwości włókien węglowych w kierunku wzdłużnym i prostopadłym do ich osi [89-90].

Table 1.11. Some properties of carbon fibres in direction parallel and perpendicular to their axis [89-90].

Material	Moduł Younga E (GPa)		Stała Poissona ν		Współczynnik α ($\times 10^{-6}$ 1/K)	
	II	\perp	II	\perp	II	\perp
Włókna węglowe	200,0	20,0	0,25	0,20	0,0	10,0

Jak wynika z zamieszczonych powyżej przykładowych danych liczbowych moduł Younga E włókna węglowego w kierunku prostopadłym jest 10-cio krotnie mniejszy niż wzdłuż jego osi. Duża różnica wartości występuje także w przypadku współczynnika α . Zróżnicowanie w zależności od kierunku wielkości poszczególnych właściwości włókien węglowych ma istotny wpływ na właściwości finalnego materiału kompozytowego. Ma ono także znaczący wpływ na stan naprężeń własnych termicznych w kompozycie, a przez to na jego wytrzymałość mechaniczną.

Anizotropowy charakter włókien węglowych znacznie komplikuje obliczeniową analizę rozkładu i wartości naprężeń własnych. Dla pełnej analizy wymagane jest uwzględnienie zmian właściwości włókien w obu kierunkach. W wielu przypadkach, dla uproszczenia obliczeń zakłada się izotropowy charakter włókien, bądź przyjmuje się, że tylko stałe sprężyste mają właściwości izotropowe, a zróżnicowaniu podlega współczynnik rozszerzalności liniowej.

W tym przypadku model kompozytu z jednokierunkowo zorientowanymi włóknami, zróżnicowanie współczynników α osnowy i włókna prowadzi do generowania naprężeń termicznych o składowych w kierunku osiowym i promieniowym. Ogólnie można założyć, że jeśli współczynnik rozszerzalności liniowej osnowy α_o jest mniejszy niż współczynnik α_w włókien ($\alpha_o < \alpha_w$); osnowa podlega ściskającym naprężeniom osiowym, a powierzchnia rozdziału włókno/ osnowa doznaje pro-

mieniowych naprężeń rozciągających. W odwrotnej sytuacji tj. gdy współczynnik rozszerzalności cieplnej osnowy jest większy niż współczynnik α_w włókien ($\alpha_o > \alpha_w$), w osnowie kompozytu jak i we włóknie generowane są odpowiednio rozciągające (σ_{zo}) i ściskające (σ_{zw}) naprężenia osiowe, a na powierzchni rozdziału włókno/ osnowa oraz w niewielkiej odległości od włókna ściskające naprężenia promieniowe σ_x . Należy zaznaczyć, że ściskające naprężenia promieniowe σ_x mogą się jednak zmieniać w rozciągające w pewnej odległości od powierzchni rozdziału włókno/ osnowa [84,87].

Problem analizy poziomu i rozkładu naprężeń własnych w kompozytach wzmacnianych włóknami znacznie się komplikuje w przypadku dowolnego zorientowania włókien w osnowie. Końcowy stan naprężeń własnych (termicznych) w materiale kompozytowym zbrojonym włóknami zależy więc m.in. od: wartości współczynników rozszerzalności liniowej, modułów Younga oraz stałych Poissona włókien i osnowy. Istotny wpływ na poziom naprężeń mają również właściwości plastyczne osnowy jak i zmiany właściwości sprężystych granicy włókno - osnowa [85,91]. O wielkości i rozkładzie naprężeń własnych w przedstawianych kompozytach decyduje także postać włókien (długość /włókna - ciągłe, krótkie/ i średnica [92]), ich udział objętościowy oraz sposób rozmieszczenia włókien w osnowie np.: kompozyty z jednokierunkowo ułożonymi włóknami ciągłymi czy krótkimi; kompozyty wzmacniane włóknami krótkimi dowolnie (przypadkowo) zorientowanymi.

Znajomość poziomu i rozkładu naprężeń własnych - termicznych w materiałach kompozytowych jest bardzo przydatna przy projektowaniu ich właściwości. Zagadnieniom tym poświęconych jest wiele prac, spośród których wymienić można przykładowo [86,93-98]. W pracach tych bada się metodami analitycznymi, numerycznymi lub eksperymentalnie stany naprężeń w materiałach kompozytowych zbrojonych włóknami w funkcji powyżej cytowanych czynników. Należy zaznaczyć, że podstawowym problemem przy analitycznej czy numerycznej analizie stanów naprężeń jest zdefiniowanie odpowiedniego matematycznego modelu kompozytu. O przyjętym modelu decyduje przede wszystkim postać użytych komponentów wzmacniających oraz stosowana technologia.

Stan naprężeń termicznych w badanych przez autora spoiwach kompozytowych zbliżony jest (przy założeniu, że są to kompozyty z jednokierunkowo rozmieszczonymi włóknami ciągłymi) do sytuacji w której metaliczna osnowa (np. stop AgCuTi) ma bardzo wysoki współczynnik rozszerzalności liniowej α , a wzmocnienie (włókna węglowe) bardzo niski współczynnik α (jak już wspomniano, problem jest bardziej skomplikowany, gdy spoiwa kompozytowe wzmacniane są dowolnie rozmieszczonymi włóknami.)

Pomimo oczywistego wpływu naprężeń występujących w mikroobszarach spoiwa kompozytowego na jego właściwości jak i na stan naprężenia w złączu cera-

miczno- metalowym, w dalszej części pracy spoiwo kompozytowe będzie traktowane jako materiał ciągły o określonych właściwościach, a naprężenia własne będą badane w układzie ceramika- spoiwo kompozytowe- metal. Przyjęte uproszczenie wynika z faktu bardzo wysokiego stopnia utrudnienia dla ewentualnego, stosowanego w analizie numerycznej naprężeń, programu, które spowodowałoby konieczność uwzględnienia zmiennych wartości określających właściwości kompozytu, a wynikających z jego mikromechaniki. Pociągałoby to za sobą konieczność stworzenia takiego układu, w którym można byłoby równocześnie uwzględnić złącze w skali makro (ceramika- spoiwo- metal) i w skali mikro (włókno- osnowa).

1.5. Podsumowanie

"Idealne" spoiwo do spajania ceramiki z metalami powinno być cienkie i wino się charakteryzować dużą plastycznością oraz stosunkowo niskim współczynnikiem rozszerzalności liniowej α . Jednakże taki układ jest trudny do zrealizowania; ponieważ ze wzrostem plastyczności materiału wzrasta jego współczynnik rozszerzalności α . Z jednej strony wysoka plastyczność spoiwa obniża poziom naprężeń własnych w złączu ceramika-metal, a z drugiej wysoka różnica współczynników α pomiędzy ceramiką a spoiwem wpływa na wzrost tych naprężeń. Pewnym rozwiązaniem pozwalającym osiągnąć kompromis pomiędzy plastycznością spoiwa, a jego współczynnikiem rozszerzalności liniowej jest wprowadzenie do konwencjonalnych spoiw włókien węglowych, które charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie i wysokim modułem Younga, a przede wszystkim mają bliski zeru współczynnik rozszerzalności α . W zależności od udziału objętościowego włókien, ich postaci (długość, średnica) oraz sposobu rozmieszczenia w plastycznej osnowie otrzymać można spoiwo o zwiększonej wytrzymałości, jednocześnie z obniżonym współczynnikiem rozszerzalności liniowej. Jako, że jedną z głównych przyczyn generowania niebezpiecznych naprężeń własnych jest zróżnicowanie współczynników rozszerzalności liniowej łączonych materiałów, zastosowanie takiego spoiwa powinno prowadzić do obniżenia tych naprężeń (poprzez złagodzenie przejścia pomiędzy współczynnikami α spajanych materiałów), a tym samym do zwiększenia wytrzymałości i niezawodności połączenia.

2. BADANIA WŁASNE

2.1. Cel i tezy pracy

Celem pracy było przeprowadzenie badań nad możliwością zastosowania spoiwa kompozytowego w procesie spajania ceramiki z metalami oraz określenie optymalnych warunków tego procesu. Przy założeniu, że „zwiększenie wytrzymałości złącza lutowanego spoiwem kompozytowym otrzymuje się dzięki zmniejszeniu wielkości naprężeń własnych termicznych w złączu.”

2.2. Program badań

Praca realizowana była w kilku zasadniczych etapach, na które składały się m.in.:

- Opracowanie budowy i składu chemicznego spoiw kompozytowych złożonych z metalicznej osnowy (stopy AgCuTi) i włókien węglowych;
- Próby technologiczne spajania złączy ceramika - metal opracowanymi spoiwami kompozytowymi;
- Badania wybranych właściwości mechanicznych złączy;
- Badania strukturalne złączy;
- Analiza numeryczna naprężeń własnych, termicznych w złączach spajanych spoiwami kompozytowymi.

2.3. Charakterystyka i przygotowanie materiałów użytych do otrzymania spoiw kompozytowych

2.3.1. Materiał wypełnienia (wzmacniający)

Materiałem wzmacniającym nowo opracowane spoiwa kompozytowe były krótko pocięte, czyste (lub pokrywane niklem) włókna węglowe o symbolu SAF67/a 12000WW-2, produkcji Instytutu Włókien Chemicznych w Łodzi. Charakterystykę zastosowanych czystych włókien przedstawiono w Tab. 2.1.

Przed użyciem włókna węglowe myto w acetonie, w płuczce ultradźwiękowej przez 15 min. Następnie płukano je w wodzie destylowanej i suszono, usuwając warstwy żywicy epoksydowej i zatluszczenie, którymi były pokryte włókna. Tak przygotowane czyste włókna węglowe (lub pokryte niklem) cięto na odcinki 1-2 mm i stosowano jako element wzmacniający konwencjonalne spoiwa aktywne.

Tabela 2.1. Właściwości włókien węglowych o symbolu SAF 67/a 12000 WW-2.**Table 2.1.** Properties of carbon fibres - symbol SAF 67/a 12000 WW-2.

Nominalna ilość włókien w wiązce	12000
Przekrój poprzeczny włókna	okrągły
Średnica włókna	7 μm
Wytrzymałość na zrywanie	3,6 GPa
Moduł Younga	215 GPa
Wydłużenie zrywające	1,67 %
Gęstość	1,73 g/cm^3

2.3.1.1. Pokrywanie włókien węglowych niklem

Pokrywanie włókien węglowych niklem, które miało na celu polepszenie ich zwilżania przez ciekłą osnowę spoiwa, wykonano metodą galwaniczną. Podstawowa trudność zastosowania elektrolitycznego osadzania metali na włóknach węglowych związana jest z przyjęciem odpowiedniego elektrolitu. W badaniach własnych do galwanicznego pokrywania włókien węglowych niklem wykorzystano roztwory stosowane w metodzie Brush Plating (metoda tamponowa) [99,101].

2.3.1.2. Badania strukturalne i wytrzymałościowe włókien węglowych pokrywanych niklem

Otrzymane próbki włókien węglowych pokrytych niklem (po odpowiedniej preparatyce) poddano badaniom metalograficznym na skaningowym mikroskopie elektronowym DSM 950. Z przeprowadzonych badań wynika, że wszystkie włókna węglowe znajdujące się w wiązce zostały pokryte cienką, równomierną warstwą niklu (Rys. 2.1) o grubości wahającej się w granicach około od 0,8 do 1,2 μm . Nie zaobserwowano żadnych wyraźnych mikropęknięć czy nieciągłości nałożonej powłoki. Próbki włókien węglowych czystych i pokrytych niklem (zawierające 12000 pojedynczych włókien) o długości 10 cm poddano także badaniom wytrzymałościowym na rozciąganie. Badania przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON TT 1115 przy obciążeniu wzrastającym z prędkością 5 mm/min. Wyniki z przeprowadzonych prób przedstawiono w Tab. 2.2. Na uwagę zasługuje znaczny wzrost wytrzymałości włókien węglowych pokrytych niklem.

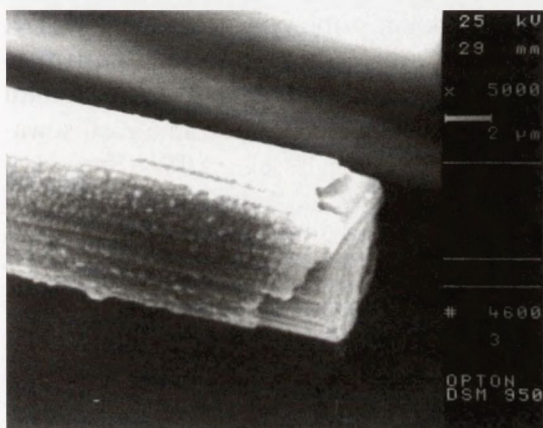
2.3.2. Materiał osnowy

Osnowę badanych spoiw kompozytowych stanowiło:

a) konwencjonalne spoiwo aktywne na bazie stopu AgCuInTi (Tab. 2.3) oznaczone symbolem CB1 firmy DEGUSSA, w postaci folii o grubości 0,1 mm i temperaturze topnienia 1003- 1033K,

Tabela 2.2. Wyniki prób wytrzymałościowych włókien węglowych .**Table 2.2.** The strength of carbon fibres (results of investigations).

Nr próbki	Rodzaj włókna	Wartość siły zrywającej (N)	Wartość średnia (N)
1	włókna czyste	124	127
2	włókna czyste	130	
3	włókna czyste	127	
4	włókna pokrywane Ni	310	291,16
5	włókna pokrywane Ni	295	
6	włókna pokrywane Ni	268,5	

**Rys. 2.1.** Włókno węglowe pokryte warstwą niklu - (SEM 5000x).**Fig. 2.1.** Nickel-coated carbon fibre (SEM 5000x).

b) spoiwo na bazie stopu $\text{AgCu}_{21}\text{Ni}_2$ (Tab. 2.3) w postaci proszku o ziarnistości $\leq 120 \mu\text{m}$, produkcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Stop ten domieszkowano wodorkiem tytanu TiH_2 (niemieckiej firmy VENTRON, w postaci proszku o ziarnistości $1-3 \mu\text{m}$, w ilości zapewniającej otrzymanie spoiwa aktywnego zawierającego około 3%Ti (%wagowe) - $(\text{AgCu}_{21}\text{Ni}_2)\text{Ti}_3$.

Tabela 2.3. Składy chemiczne osnowy spoiw kompozytowych.**Table 2.3.** Chemical composition of composite fillers matrix.

Spoiwo	Skład (% wagowe)				
	Ag	Cu	Ni	In	Ti
CBI firmy DEGUSSA	72,5	19,5	--	5	3
$(\text{AgCu}_{21}\text{Ni}_2)\text{Ti}_3$	74	21	2	--	3

2.3.3. Przygotowanie spoiw kompozytowych

Wykonano spoiwa kompozytowe o charakterze warstwowym i objętościowym wzmacniane krótkimi (nieciąglymi) włóknami węglowymi.

W spoiwie kompozytowym na bazie stopu AgCuInTi, włókna węglowe (czyste lub pokrywane niklem) o długości $\sim 1-2$ mm były układane na przemian z folią (Rys. 2.2a.), bezpośrednio w szczelinie złącza. Pozwoliło to otrzymać kompozyt o charakterystycznym warstwowym układzie włókien. Spoiwa te wykorzystano do wstępnych prób technologicznych spajania złączy ceramiczno - metalowych.

Udział objętościowy włókien węglowych, zarówno czystych jak i pokrytych niklem, wynosił odpowiednio \sim : 15, 20, 25 i 30% obj.

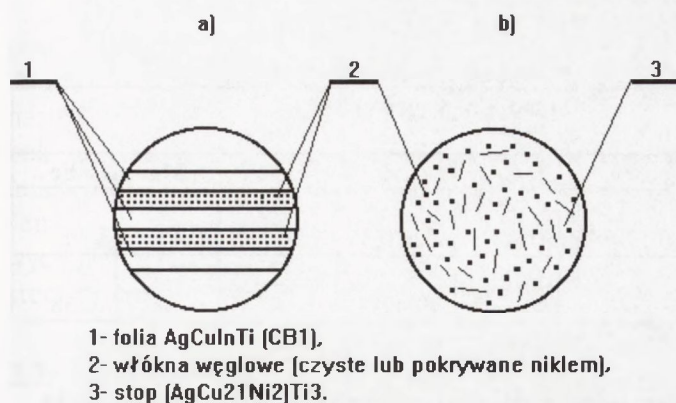
W przypadku kompozytu objętościowego (Rys. 2.2b.) drobno pocięte włókna węglowe (1-2 mm) dokładnie mieszano z proszkiem stopowym (AgCu21Ni2)Ti3. Zabieg ten prowadzono ręcznie w moździerzu agatowym. Ze względu na różnorodność składników spoiwa kompozytowego, wynikającą zarówno z ich kształtu jak i z dużej różnicy ich ciężarów właściwych, dla ułatwienia mieszania zastosowano środek poślizgowy- wodny roztwór alkoholu poliwinylowego APW. (Sproszkowany alkohol poliwinylowy rozrabiano z wodą destylowaną w stosunku 1:10). Środek poślizgowy dodawano do proszku stopowego i rozprowadzono w całej jego objętości. Jego zastosowanie umożliwiło równomierne wymieszanie składników oraz ułatwiało dalsze kształtowanie spoiwa. Tak przygotowaną mieszaninę w postaci pasty umieszczano w szablonie grafitowym i poddawano wstępnemu zagęszczeniu oraz suszeniu.

Proces ten prowadzono w zgrzewarce dyfuzyjnej stosując następujące parametry:

- Temperatura $T = 373-423\text{K}$
- Czas $t = 30$ min
- Nacisk $N = 50\text{N}$
- Próżnia rzędu 10^{-2}Pa .

Po wstępnym zagęszczeniu i wysuszeniu otrzymano spoiwa w postaci walców o średnicy 4 mm i wysokości ~ 20 mm, które następnie cięto na pastylki o grubości 0,6-0,8 mm. Wykonano spoiwa kompozytowe objętościowe zawierające odpowiednio około: 15, 20, 25 i 30% obj. czystych włókien węglowych.

W pracy pod pojęciem spoiwa kompozytowego warstwowego rozumiane będzie spoiwo składające się z ułożonych na przemian warstw folii lutowniczej i włókien węglowych, natomiast określenie spoiwo kompozytowe objętościowe odnosić się będzie do spoiwa składającego się z proszku stopu metali i rozłożonych w nim równomiernie włókien węglowych dowolnie ukierunkowanych .



Rys. 2.2. Rozmieszczenie włókien węglowych w spoiwach kompozytowych na bazie stopów AgCuTi: a) spoiwo kompozytowe o charakterze warstwowym, b) spoiwo kompozytowe objętościowe.

Fig. 2.2. Distribution of carbon fibres in composite fillers based on AgCuTi alloys: a) layer composite filler, b) volume composite filler.

2.4. Charakterystyka materiałów łączonych spoiwami kompozytowymi

W badaniach zastosowano ceramikę Al_2O_3 o czystości 99,5% Al_2O_3 w postaci belek o przekroju poprzecznym 5 x 5 mm i chropowatości powierzchni 0,63 μm , produkcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Część metalową łączy stanowił odpowiednio: stop FeNi42 lub stal 15HM. W Tab. 2.4 przedstawiono podstawowe właściwości spajanych materiałów, a w Tab. 2.5 skład chemiczny stali 15HM oraz stopu FeNi42.

Tabela 2.4. Właściwości fizyko-mechaniczne materiałów złączy.

Table 2.4. Physical and mechanical properties of joined materials.

Material	Współczynnik rozszerzalności termicznej α ($\times 10^{-6}/K$)	Moduł Younga (GPa)	Współczynnik Poissona ν	Wytrzymałość na rozciąganie E_p (GPa)	Granica plastyczności (MPa)
Al_2O_3 (99,5%)	7,5	387	0,25	--	--
FeNi42	6,2	214	0,3		320
15HM	11,3	211	0,33	440-560	300

Tabela 2.5. Skład chemiczny stali 15HM oraz stopu FeNi42.**Table 2.5.** Chemical composition of 15HM steel and FeNi42 alloy.

Material	Skład (% wagowe)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Fe
stal 15HM	0,11-0,18	0,4-0,7	0,17-0,37	0,8-1,1	max 0,35	max 0,35	0,4-0,6	r.
stop FeNi42	--	--	--	--	42	--	--	58

2.5. Opis aparatury i oprzyrządowania stosowanego w próbach spajania

Próby lutowania prowadzono na zgrzewarce dyfuzyjnej typu UZD-610 produkcji Unitra-Koszalin. Stosowano grzanie indukcyjne pośrednie z zastosowaniem generatora indukcyjnego wysokiej częstotliwości typu GIS-10 produkcji War-el-Warszawa. Sterowanie mocą generatora realizowano sposobem manualnym. Lutowane próbki umieszczano w grafitowym szablonie umożliwiającym ich ustalenie oraz zapewniającym równomierne grzanie i realizację odpowiedniego docisku.

Przy próbach spajania stosowano stały docisk grawitacyjny o wartości 50N, przekazywany za pomocą stempla. Jego zadaniem było zapewnienie dobrego przylegania elementów oraz ułatwienie formowania się warstwy spoiwa (lutownicy) o budowie kompozytowej. Stempel oporowy i dociskowy zabezpieczano przed przewodzeniem podkładkami ceramicznymi (Al_2O_3) grubości 30 mm. Przy poszczególnych próbach stosowano podkładki trawione (po każdym procesie) celem usunięcia warstwy naparowanej.

Do pomiaru ciśnienia w komorze roboczej używano próżniomierza jarzeniowego o zakresie pomiarowym $1,33 \times 10^{-2}$ - $1,33 \times 10^{-5}$ Pa.

Do pomiaru temperatury stosowano czujnik termoelektryczny typu PtRh10Pt (wycechowany wraz z przewodem kompensacyjnym na stanowisku Stemeter 1300) współpracujący z cyfrowym miernikiem temperatury typu EMT-20, mierzącym w zakresie 300-1600°C (573-1873K) i dokładności wskazań $\pm 1^\circ C (\pm 1K)$.

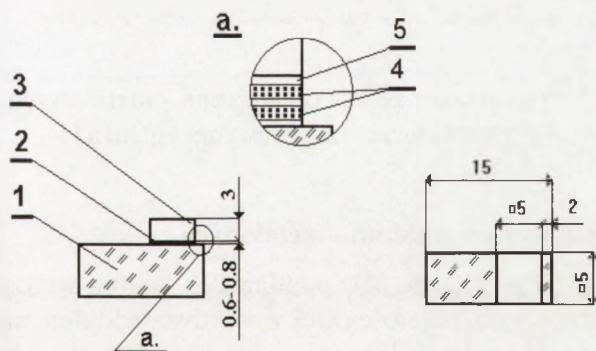
2.6. Metodyka badań spoiw kompozytowych i połączeń ceramiczno - metalowych

Otrzymane złącza ceramiczno - metalowe poddano badaniom wytrzymałościowym na ścinanie. Badania te przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej INSTRON typ TT 1115, przy zakresie pomiarowym 500N, z prędkością narastania obciążenia 0,5 mm/s. Wyniki rejestrowano wykresami $P = f(\Delta l)$.

Ogłędziny zewnętrzne próbek prowadzono za pomocą mikroskopu stereoskopowego MTS- 2. Połączenia przeznaczone do badań mikroskopowych oraz badania rozkładu pierwiastków szlifowano papierem ściernym o ziarnistości 1000, a następnie polerowano pastą Al_2O_3 . Należy podkreślić utrudnioną preparatykę próbek wynikającą z dużej różnicy twardości zastosowanych materiałów. Badania mikroskopowe wykonano wykorzystując mikroskop NEOPHOT 21 firmy Carl Zeiss Jena oraz mikroskop skaningowy. Badanie rozkładów liniowych i powierzchniowych wykonano na mikroanalizatorze rentgenowskim EPMA JOEL 50XA przy średnicy wiązki równej $2 \mu m$.

2.7. Wstępne próby technologiczne spajania złącza ceramiczno - metalowych spoiwami kompozytowymi o charakterze warstwowym AgCuInTi/ włókna węglowe

Badania wstępne obejmowały próby spajania ceramiki tlenkowej Al_2O_3 , ze stopem FeNi42 (Rys. 2.3) przy użyciu spoiw kompozytowych o charakterze warstwowym- AgCuInTi/ włókna węglowe (punkt 2.3.3.). Zastosowane spoiwa kompozytowe zawierały odpowiednio: 15, 20, 25 i 30% obj. włókien węglowych czystych i pokrywanych niklem.

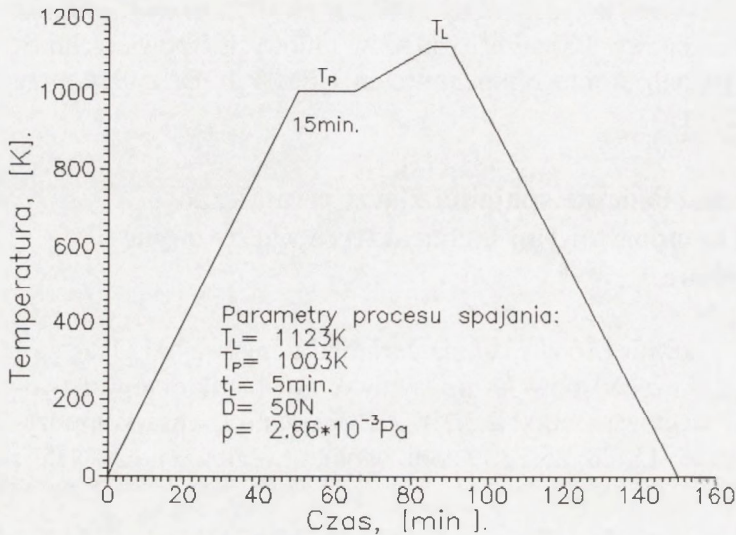


Rys. 2.3. Kształt oraz wymiary złącza do prób spajania: a) sposób ułożenia włókien węglowych w spoiwie: 1) ceramika tlenkowa Al_2O_3 , 2) spoiwo kompozytowe, 3) stop FeNi42, 4) włókna węglowe, 5) spoiwo w postaci folii (AgCuInTi-CB1).

Fig. 2.3. Shape and dimensions of joint for shear strength testing: a) distribution of carbon fibres in filler: 1) Al_2O_3 ceramics, 2) brazing filler composite, 3) FeNi42 alloy, 4) carbon fibres, 5) AgCuInTi-CB1 (foil).

Charakterystykę materiałów złącza przedstawiono w punkcie 2.4. Grubość szczeliny lutowniczej, przy spajaniu spoiwami kompozytowymi, zawierała się w granicach od 0,6 do 0,8 mm, a przy lutowaniu konwencjonalnym spoiwem AgCuInTi (CB1) szerokość szczeliny wynosiła 0,1 mm. Proces spajania prowadzono w zgrzewarce dyfuzyjnej (punkt 2.5.). Warunki procesu spajania oraz przyjęty cykl

grzania i chłodzenia przedstawiono na Rys. 2.4. Przyjęte podstawowe parametry procesu tj. temperatura i czas lutowania są parametrami zalecanymi przez producenta zastosowanego spoiwa aktywnego- AgCuInTi (CB1).



Rys. 2.4. Warunki procesu spajania złączy Al_2O_3 - stop FeNi42, spoiwami kompozytowymi o charakterze warstwowym: AgCuInTi/ włókna węglowe.

Fig. 2.4. Conditions of the brazing process for joining Al_2O_3 to FeNi42 alloy by using layer composite fillers: AgCuInTi/ carbon fibres.

2.7.1. Badania wytrzymałościowe i strukturalne złączy ceramiczno - metalowych spajanych spoiwami kompozytowymi o charakterze warstwowym: AgCuInTi/ włókna węglowe

2.7.1.1. Wytrzymałość na ścinanie złączy ceramiczno - metalowych

Wykonane złącza Al_2O_3 - stop FeNi42 (Rys. 2.3) poddano badaniom wytrzymałościowym na ścinanie w zależności od objętościowej zawartości włókien węglowych w spoiwie. Otrzymane wyniki wytrzymałości na ścinanie badanych połączeń ceramiczno - metalowych przedstawiono w Tab. 2.6. Maksymalne wytrzymałości połączeń uzyskano dla spoiw zawierających 20% obj. czystych (88MPa) i pokrytych niklem włókien węglowych (80MPa). Wytrzymałość ta w przypadku czystych włókien jest nieznacznie większa (o około 8MPa) niż dla złączy z włóknami pokrytymi niklem. W przypadku spoiwa zawierającego objętościowo 20% czystych włókien węglowych uzyskano około 62% wzrost wytrzymałości w porównaniu do złączy spajanych konwencjonalnym spoiwem AgCuInTi /CB1/ (54MPa). W trakcie badań wytrzymałości na ścinanie stwierdzono, że pęknięcie następowało zawsze w części ceramicznej połączenia.

Tabela 2.6. Wytrzymałość na ścinanie złączy Al_2O_3 - stop FeNi42, spajanych spoiwem kompozytowym AgCuInTi/ z warstwowym ułożeniem włókien węglowych.

Table 2.6. Shear strength of the Al_2O_3 - FeNi42 alloy joints brazed with layer composite fillers: AgCuInTi/ carbon fibres.

Symbol próbki	Objętościowa zawartość włókien węglowych (% obj.)	Wytrzymałość na ścinanie (MPa)
0	0	54,4
WN*.15	15	68,8
WN.20	20	80
WN.25	25	66
WN.30	30	52,8
W**.15	15	56
W.20	20	88
W.25	25	68
W.30	30	62

*WN- włókna węglowe pokryte niklem

**W- czyste włókna węglowe

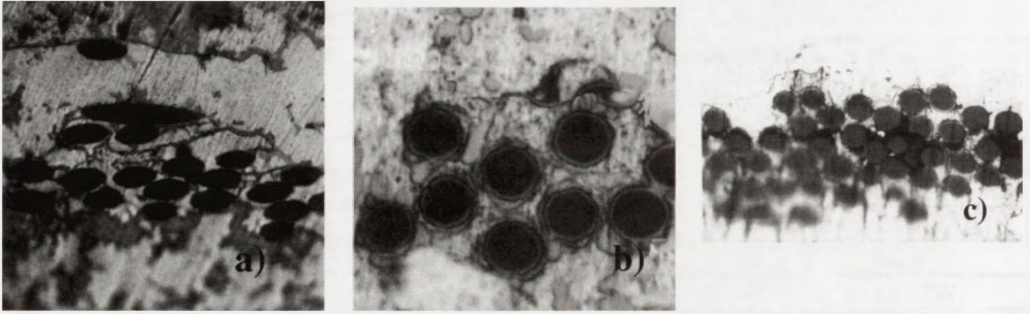
2.7.1.2. Badania strukturalne

Otrzymane złącza Al_2O_3 - spoiwo kompozytowe (AgCuInTi/ włókna węglowe) - stop FeNi42, po odpowiedniej preparatyce, poddano dokładnym badaniom strukturalnym. Obejmowały one badania mikroskopowe oraz badania rozkładów liniowych i powierzchniowych pierwiastków w złączach. Przeprowadzone badania miały na celu m.in. określenie wpływu ilości włókien węglowych na mikrostrukturę spoiwa oraz próbę wyjaśnienia zjawisk towarzyszących formowaniu się warstw przejściowych spoiwo- ceramika (S/C), spoiwo- stop FeNi42 i spoiwo- włókna węglowe (S/ Ww).

Metalografię otrzymanych spoiw kompozytowych przy różnych udziałach objętościowych czystych włókien węglowych oraz 20% obj. włókien węglowych pokrywanych niklem przedstawiono na Rys. 2.5.

Według autora, optymalna zawartość włókien węglowych (czystych i pokrytych niklem) wynosiła około 20% obj. Wartość ta zapewniała jeszcze pełne związanie włókien z osnową oraz ich równomierne rozłożenie w spoiwie kompozytowym (Rys. 2.5a,b). Po przekroczeniu tej objętości (25% obj.), włókna zaczynały przylegać do siebie, co może powodować brak infiltracji materiału osnowy pomiędzy włókna i związaną z tym nieciągłość struktury. Ma to niekorzystny wpływ na właściwości fizyczne i mechaniczne materiału kompozytowego, a tym samym na właściwości wytrzymałościowe złączy spajanych przy jego użyciu. Widocznym tego efektem jest spadek wytrzymałości na ścinanie połączeń ceramika- metal spaja-

nych spoiwami kompozytowymi zawierającymi 25 i 30% obj. włókien węglowych. Przy udziale objętościowym włókien węglowych wynoszącym 30% zaobserwowano bardzo znaczący brak połączenia włókno - osnowa (Rys. 2.5c).

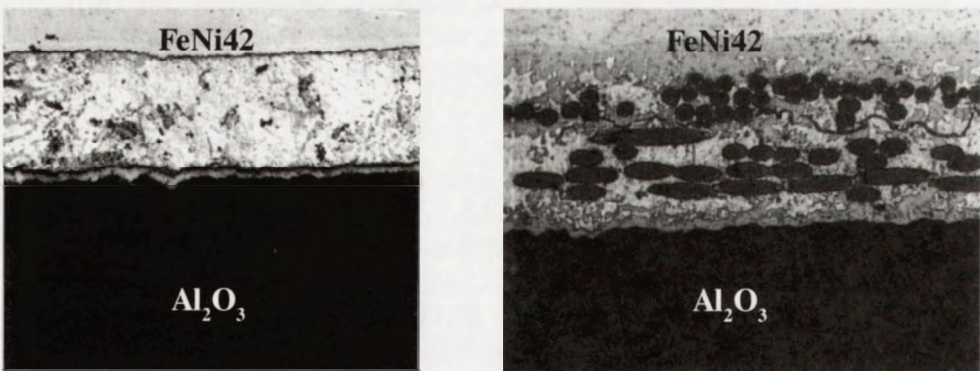


Rys. 2.5. Mikrostruktura spoiw kompozytowych: AgCuInTi/ włókna węglowe: a) 20% obj. włókien, b) 20% obj. włókien pokrytych niklem, c) 30% obj. włókien (x600).

Fig. 2.5. The microstructure of AgCuInTi/ carbon fibres composite fillers: a) 20 vol. % of bare carbon fibres, b) 20 vol. % of nickel coated carbon fibres, c) 30 vol. % of bare carbon fibres (x600).

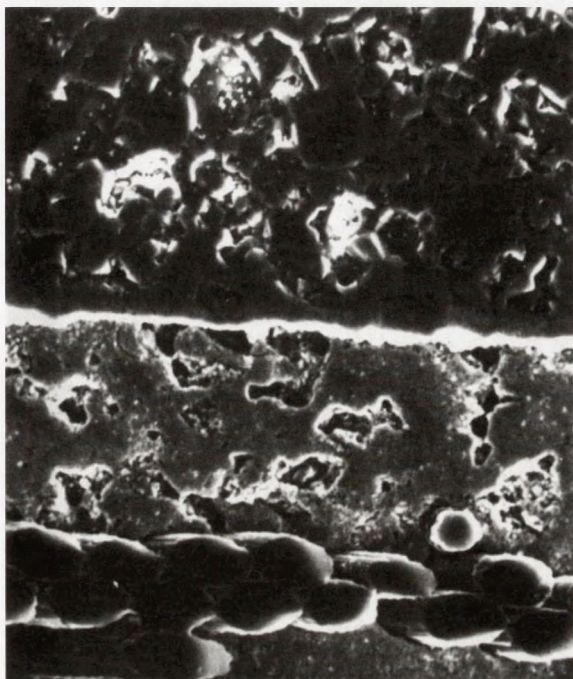
Na Rys. 2.6 i 2.7 pokazano przykładowe mikrostruktury otrzymanych złączy ceramiki Al_2O_3 ze stopem FeNi42 spajanych konwencjonalnym spoiwem AgCuInTi (CB1) oraz spoiwem kompozytowym: AgCuInTi/ 20% obj. czystych włókien węglowych.

Poniżej; na przykładzie złączy spajanych konwencjonalnym spoiwem AgCuInTi (CB1) oraz spoiwem kompozytowym na bazie tego stopu zawierającym 20%



Rys. 2.6. Przykładowe mikrostruktury złączy Al_2O_3 - stop FeNi42, spajanych: a) spoiwem AgCuInTi (x200), b) spoiwem kompozytowym AgCuInTi/ 20% obj. włókien węglowych (x250).

Fig. 2.6. The microstructure of Al_2O_3 - FeNi42 alloy joints brazed with: a) AgCuInTi filler (x200), b) composite filler AgCuInTi/ 20 vol. % of carbon fibres (x250).



Rys. 2.7. Mikrostruktura złącza Al_2O_3 - stop FeNi42, spajanego spoiwem kompozytowym o charakterze warstwowym AgCuInTi/20% obj. włókien węglowych; wygląd od strony ceramiki (SEM x3000).

Fig. 2.7. The microstructure of Al_2O_3 - FeNi42 alloy joints brazed with layer composite filler AgCuInTi/20 vol. % of carbon fibres; view from the ceramic side (SEMx3000).

obj. czystych włókien węglowych; zostaną przedstawione wyniki badań rozkładów liniowych i powierzchniowych pierwiastków, ze szczególnym uwzględnieniem udziału tych pierwiastków w formowaniu się warstwy przejściowej spoiwo - ceramika, warstwy nadającej połączeniu określoną wytrzymałość. (Połączenie wykonane spoiwem kompozytowym AgCuInTi/20% obj. czystych włókien węglowych charakteryzowało się największą wytrzymałością na ścinanie- 88MPa.)

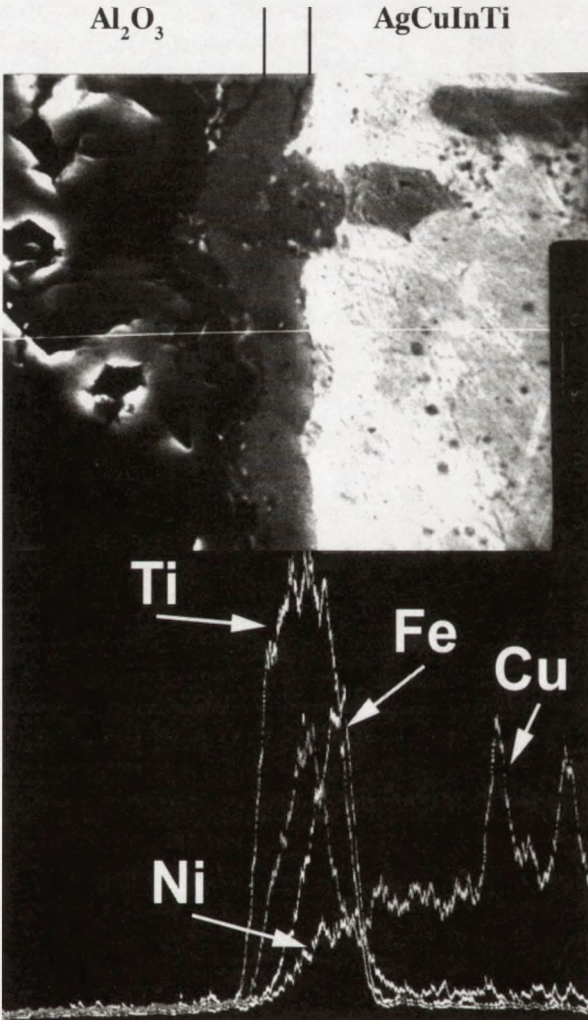
Z otrzymanych rozkładów liniowych pierwiastków w złączu, wykonanym konwencjonalnym spoiwem AgCuInTi (CB1) wynika, że w utworzonej warstwie przejściowej spoiwo- ceramika, pierwiastkami dominującymi są: Ti, Fe i Cu oraz w niewielkim stopniu Ni (Rys. 2.8). Tytan i żelazo tworzą największe skupisko w pobliżu powierzchni rozdziału warstwa przejściowa/ spoiwo. Miedź i nikiel skoncentrowane są w środku warstwy przejściowej.

W tych samych materiałach spajanych spoiwem kompozytowym: AgCuInTi/20% obj. czystych włókien węglowych w tworzeniu się warstwy przejściowej s/c głównie bierze udział Ti i Cu (Rys. 2.9).

Podobnie, rozkład liniowy pierwiastków występuje w połączeniach wykonanych spoiwami o udziale objętościowym czystych włókien węglowych: 25 i 30%. Zmianie ulegają jedynie miejsca największej koncentracji pierwiastków w warstwie przejściowej. W złączu spajanym spoiwem o zawartości 15% obj. czystych włókien obserwuje się jeszcze minimalny udział Fe i Ni w utworzonej war-

stwie przejściowej spoiwo- ceramika.

Odmierna nieco sytuacja ma miejsce w złączach wykonanych spoiwami zawierającym włókna węglowe pokryte niklem. W połączeniach tych warstwę przejściową

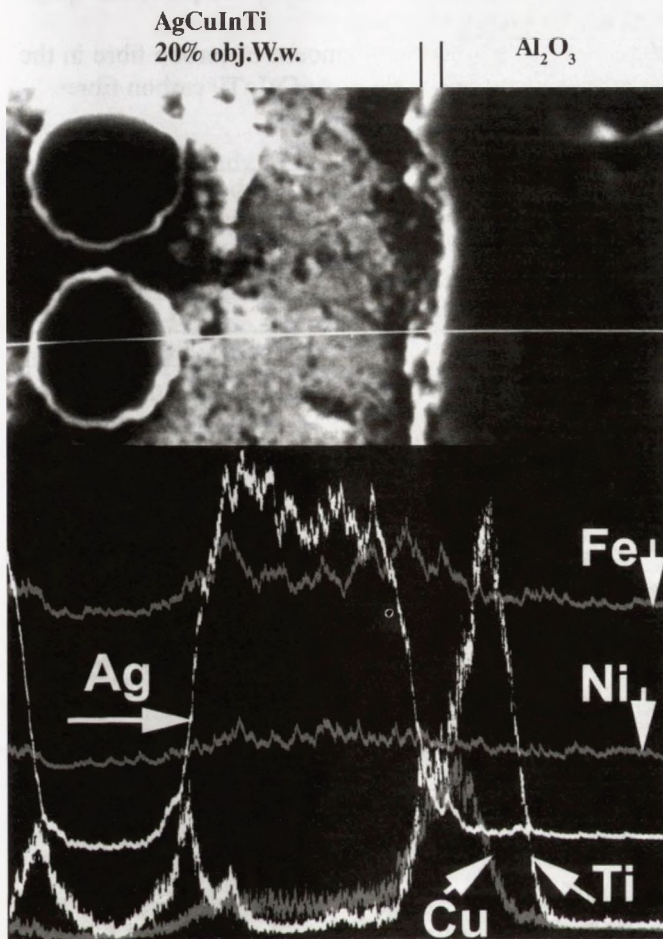


Rys. 2.8. Rozkłady liniowe pierwiastków formujących warstwę przejściową spoiwo/ ceramika w złączu Al_2O_3 - stop FeNi42, spajany spoiwem aktywnym Ag-CuInTi (CB1) (SEM x3000).

Fig. 2.8. Linear distribution of elements in the joint Al_2O_3 - FeNi42 alloy (view from the ceramic side) brazed with AgCu-InTi filler (SEM x3000).

wą spoiwo- ceramika tworzą: Ti, Cu i Ni- bez względu na udział objętościowy włókien.

W złączach spajanych spoiwami kompozytowymi na granicy spoiwo/ ceramika zaobserwowano także znaczny spadek koncentracji tytanu (wraz ze wzrostem zawartości włókien węglowych w spoiwie). Zmniejszenie koncentracji tytanu prawdopodobnie spowodowane jest jego udziałem w tworzeniu szeregu dodatkowych warstw przejściowych włókno węglowe/ osnowa. Widocznym efektem zmniej-



Rys. 2.9. Rozkłady liniowe pierwiastków formujących warstwę przejściową spoiwo/ ceramika w złączy Al₂O₃ - stop FeNi42, spajającym spoiwem kompozytowym warstwowym: AgCuInTi/ 20% obj. włókien węglowych (SEM x3000).

Fig. 2.9. Linear distribution of elements in the joint Al₂O₃ - FeNi42 alloy (view from the ceramic side) brazed with the composite filler: AgCuInTi/ 20 vol. % of carbon fibres (SEM x3000).

szenia się koncentracji Ti w warstwie przejściowej spoiwo- ceramika było znaczne zmniejszenie się jej grubości (Tab. 2.7); np. w złączach spajanych zwykłym spoiwem średnia grubość warstwy przejściowej s/c wynosiła ~4,95 μm, a w przypadku połączeń spajanych spoiwem kompozytowym AgCuInTi/ 20% obj. czystych włókien węglowych ~2,95 μm. Wynika z tego, że istnieje dodatkowe ograniczenie ilości włókien węglowych w kompozycie na bazie spoiw aktywnych. Zbyt duża ich zawartość może spowodować znaczne zmniejszenie ilości tytanu aktywnego względem podłoża ceramicznego, co w rezultacie prowadzi do osłabienia wytrzymałości połączenia ceramiczno - metalowego.

Tabela 2.7. Zmiana grubości warstw przejściowych w złączach Al_2O_3 - stop FeNi42 spajanych spoiwami kompozytowymi: AgCuInTi/ włókna węglowe.

Table 2.7. The thickness of interface layer as a function of amount of carbon fibre in the Al_2O_3 - FeNi42 alloy joints brazed with layer composite filler: AgCuInTi/ carbon fibres.

Zawartość włókien węglowych w spoiwie (%obj.)	Grubość warstwy przejściowej spoiwo - ceramika g (μm)***	Grubość warstwy przejściowej spoiwo - metal g (μm)***
0	4,95	5,95
W*15	3,95	13,20
W20	2,95	15,45
WN**20	3,30	6,75
WN30	2,30	9,25

* W- włókna węglowe czyste,

** WN- włókna węglowe pokrywane niklem,

*** Średnia grubość z pięciu pomiarów.

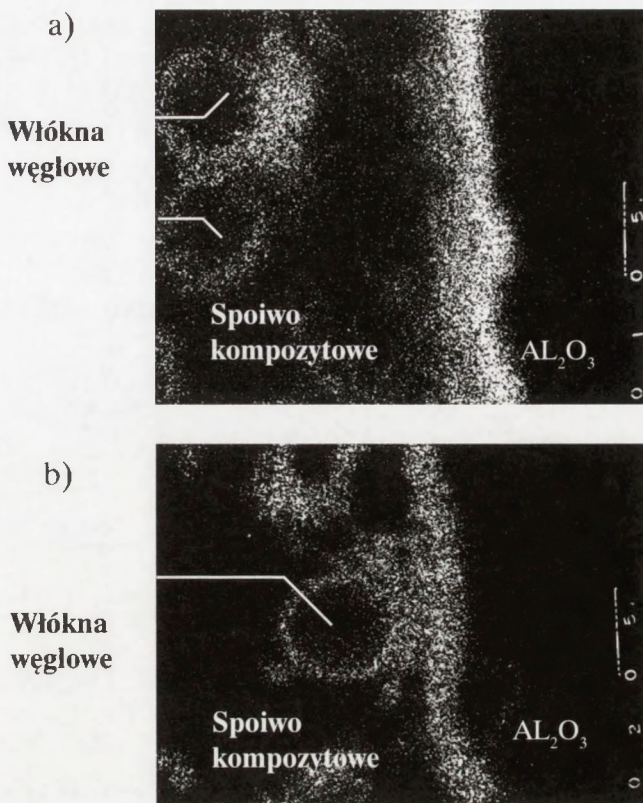
W formowaniu się warstwy przejściowej spoiwo- stop FeNi42 we wszystkich otrzymanych połączeniach biorą udział ze strony spoiwa- Ti, Cu oraz Ag, a ze strony stopu- Fe i Ni.

Na granicach pomiędzy włóknami węglowymi a osnową metaliczną AgCuInTi uformowały się warstwy przejściowe zawierające głównie tytan (Rys. 2.9 i Rys. 10a). Nikiel, którym włókna były pokrywane, rozpuszczony został przez osnowę (Rys. 10b).

Na podstawie powyżej przedstawionych wyników można wnioskować, że dodatek węgla w postaci włókien ma znaczący wpływ na formowanie się warstwy przejściowej spoiwo- ceramika. W połączeniach wykonanych konwencjonalnym spoiwem AgCuInTi (CB1) w formowaniu się tej warstwy biorą udział: Ti, Cu, Fe i Ni. W złączach spajanych spoiwem wzmocnianym pokrytymi niklem włóknami węglowymi warstwę tę tworzą: Ti, Cu i Ni, a w przypadku spoiwa kompozytowego zawierającego czyste włókna węglowe: Ti i Cu. Teoretycznie można założyć, że właśnie obecność węgla w spoiwie uniemożliwia przejście żelaza i niklu do warstwy pośredniej spoiwo- ceramika.

Rys. 2.10. Rozkłady powierzchniowe Ti w spoiwach kompozytowych warstwowych: a) AgCuInTi/ 20% obj. czystych włókien węglowych, b) AgCuInTi/ 20% obj. włókien węglowych pokrytych niklem.

Fig. 2.10. Surface distribution of titanium (Ti) in layer composite fillers: a) AgCuInTi/ 20 vol. % of bare carbon fibres, b) AgCuInTi/ 20 vol. % of nickel coated carbon fibres.



Przygotowanie, w skali laboratoryjnej, przedstawionych spoiw kompozytowych z warstwowym ułożeniem włókien węglowych stwarza wiele trudności - szczególnie przy niewielkich wymiarach elementów łączonych. Dlatego też w dalszych próbach zrezygnowano ze stosowania tego typu spoiwa kompozytowego. Również ze względu na nieznaczne różnice wytrzymałości na ścinanie złączy Al_2O_3 - stop FeNi42, uzyskanych przy zastosowaniu spoiw kompozytowych o charakterze warstwowym zawierających 20% obj. czystych lub pokrywanych niklem włókien węglowych (odpowiednio: 88 MPa i 80 MPa - 10%) w ciągu dalszych eksperymentów zrezygnowano z pokrywania włókien niklem. Uprościło to znacznie proces technologiczny, eliminując skomplikowane operacje związane z nakładaniem warstwy niklu na włókna węglowe.

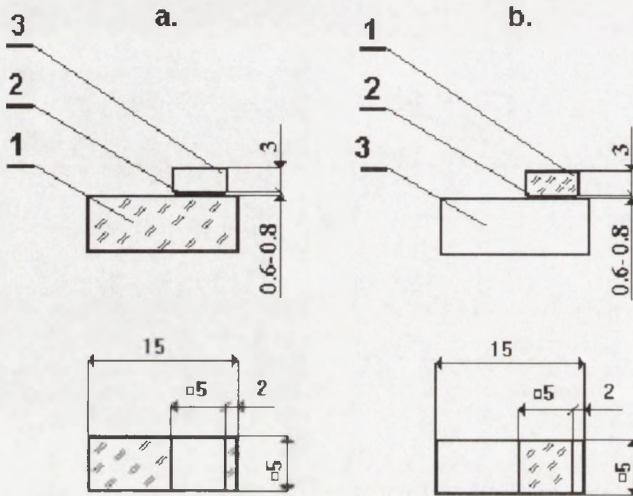
2.8. Spajanie złączy ceramiczno - metalowych objętościowymi spoiwami kompozytowymi: (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe

W trakcie eksperymentu spajano złącza ceramiczno - metalowe objętościowymi spoiwami kompozytowymi: (AgCu21Ni2)Ti3/ czyste włókna węglowe (punkt

<http://rcin.org.pl>

2.3.3.). Próby spajania przeprowadzono dla dwóch modeli połączeń Al_2O_3 - stop FeNi42 (model złącza A) oraz Al_2O_3 - stal 15HM (model złącza B). Ich kształt i wymiary przedstawiono na Rys 2.11.

Dla modelu złącza A; w celu potwierdzenia optymalnej zawartości włókien węglowych w spoiwie (określonej w punkcie 2.7.1. niniejszej pracy); wykonano próby spajania spoiwami kompozytowymi zawierającymi: 15, 20, 25 i 30% obj. czystych włókien. W przypadku modelu złącza B przeprowadzono tylko łączenie przy użyciu konwencjonalnego spoiwa ($AgCu_{21}Ni_2$)Ti₃ oraz spoiwa kompozytowego: ($AgCu_{21}Ni_2$)Ti₃/ 20% obj. czystych włókien węglowych.



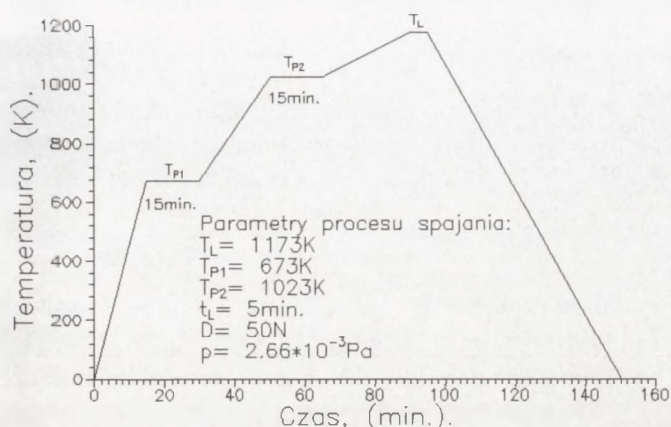
Model złącza	Materiały łączone	Spoivo kompozytowe	Rysunek złącza
A	1- Al_2O_3 3-stop FeNi42	2- stop ($AgCu_{21}Ni_2$)Ti ₃ + (0, 15, 20, 25, 30 % obj.) czystych włókien węglowych	a.
B	1- Al_2O_3 3- stal 15HM	2- stop $AgCu_{21}Ni_2$ Ti ₃ + (0, 20% obj.) czystych włókien węglowych	b.

Rys. 2.11. Kształt oraz wymiary złączy do prób spajania spoiwami kompozytowymi objętościowymi: ($AgCu_{21}Ni_2$)Ti₃/ włókna węglowe.

Fig. 2.11. Shape and dimensions of joints for bond testing by using volume composite fillers: ($AgCu_{21}Ni_2$)Ti₃/ carbon fibres.

Próby spajania przeprowadzono w zgrzewarce dyfuzyjnej (punkt 2.5.). Warunki procesu spajania oraz przyjęty cykl grzania i chłodzenia przedstawiono na Rys. 2.12.

Wyjściowa grubość spoiwa kompozytowego (a tym samym i szerokość szczeliny lutowniczej) była jednakowa dla wszystkich złączy i wynosiła $\sim 0,8$ mm.



Rys. 2.12. Przebieg procesu spajania złączy ceramika- metal, spoiwami kompozytowymi objętościowymi (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe.

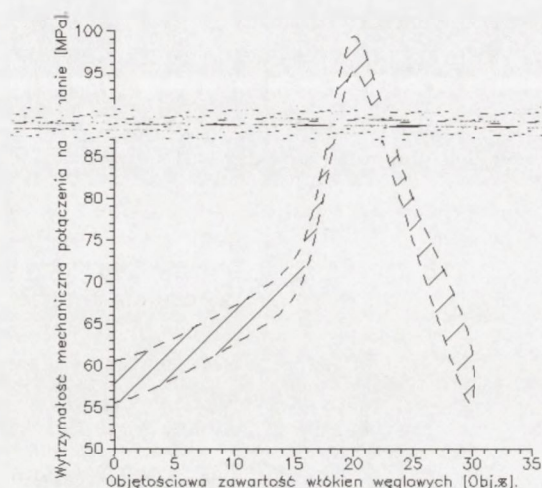
Fig. 2.12. Conditions of the brazing process for joining ceramic to metal by using volume composite fillers (Ag-Cu21Ni2)Ti3/ carbon fibres.

2.8.1. Badania wytrzymałościowe i strukturalne złączy ceramiczno - metalowych spajanych spoiwami kompozytowymi objętościowymi: (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe

2.8.1.1. Wytrzymałość na ścinanie złączy ceramiczno - metalowych

Wykonane złącza: model A (Rys. 2.11a), poddano badaniom wytrzymałościowym na ścinanie w zależności od objętościowego wypełnienia spoiwa włóknami węglowymi. Dla każdego przypadku, (tzn. osnowa spoiwa + 15, 20, 25, 30% obj. włókien węglowych) wykonano po 10 prób ścinania. Wyniki badań wytrzymałościowych dla tych złączy przedstawiono w Tab. 2.8 oraz w formie zbiorczego wykresu określającego wytrzymałość połączeń na ścinanie w funkcji objętościowej zawartości włókien węglowych w spoiwie kompozytowym: $\tau = f(\% \text{ obj. włókien węglowych})$ (Rys. 2.13).

Na Rys. 2.13 widać, podobnie jak w przypadku złączy Al_2O_3 - stop FeNi42 spajanych spoiwami kompozytowymi na bazie spoiwa aktywnego AgCuInTi z warstwowo ułożonymi czystymi włóknami węglowymi (punkt 2.7.1.1- Tab. 2.6) największą wytrzymałość (97,8MPa) otrzymano dla połączeń wykonanych przy użyciu spoiwa zawierającego 20% obj. włókien. Wytrzymałość ta jest o ok. 68% większa od wytrzymałości złączy spajanych konwencjonalnym spoiwem (Ag-Cu21Ni2)Ti3 (58 MPa).



Rys. 2.13. Wytrzymałość na ścinanie złączy Al_2O_3 - stop FeNi42 (Rys. 2.11a) spajanych spoiwem kompozytowym: $(AgCu21Ni2)Ti3$ /włókna węglowe w zależności od objętościowej zawartości włókien.

Fig. 2.13. Shear strength of the Al_2O_3 - FeNi42 alloy joints (Fig. 2.11a) brazed with volume composite fillers: $(AgCu21Ni2)Ti3$ /carbon fibres.

Wytrzymałość na ścinanie modelu złącza B (Rys. 2.11b) spajanego spoiwem $(AgCu21Ni2)Ti3$ oraz spoiwem kompozytowym objętościowym: $(AgCu21Ni2)Ti3$ /20% obj. włókien węglowych zamieszczono w Tab. 2.8. Dla tego modelu połączenia uzyskano około 33% (116,6MPa) wzrost wytrzymałości w porównaniu do złączy spajanych spoiwem niezawierającym włókien.

Należy zaznaczyć, że w badanych modelach połączeń (Rys. 2.11), w czasie prób wytrzymałości na ścinanie pęknięcie następowało w części ceramicznej złącza. Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku połączeń spajanych spoiwem $(AgCu21Ni2)Ti3$ pęknięcie przebiegało tuż przy powierzchni rozdziału ceramika/spoiwo, co świadczy o znacznej koncentracji niekorzystnych naprężeń własnych w tej strefie połączenia. Natomiast w złączach wykonanych przy użyciu spoiw kompozytowych objętościowych pęknięcie następowało również w ceramice, ale większej odległości od tej powierzchni.

Tabela 2.8. Wytrzymałość na ścinanie złączy ceramika - metal spajanych spoiwami kompozytowymi objętościowymi: $(AgCu21Ni2)Ti3$ / 20% obj. włókien węglowych.

Table 2.8. Shear strength of ceramic - metal joints brazed with volume composite filler: $(AgCu21Ni2)Ti3$ / 20 vol. % of carbon fibres.

Model złącza	Zawartość włókien węglowych (% obj.)	τ_n (MPa)	S_{τ_n} (MPa)	$\tau = \tau_n \pm S_{\tau_n}$
B (rys. 2.11b)	0	87,3	5,5	$87,3 \pm 5,5$
stal 15HM - Al_2O_3	20(Cf)	116,6	9,9	$116,6 \pm 9,9$

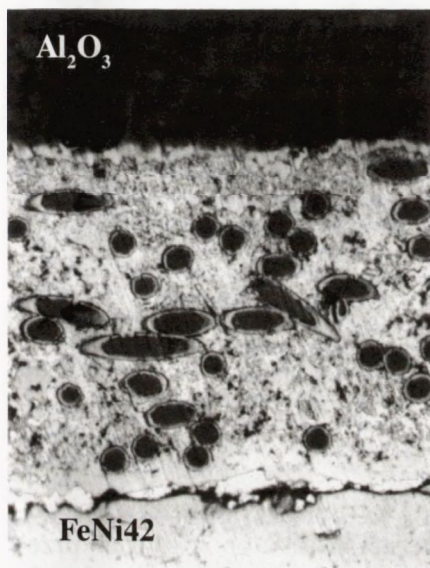
τ_n - średnia wytrzymałość na ścinanie, S_{τ_n} - średni błąd kwadratowy wartości średniej.

τ - rzeczywista wartość wytrzymałości na ścinanie.

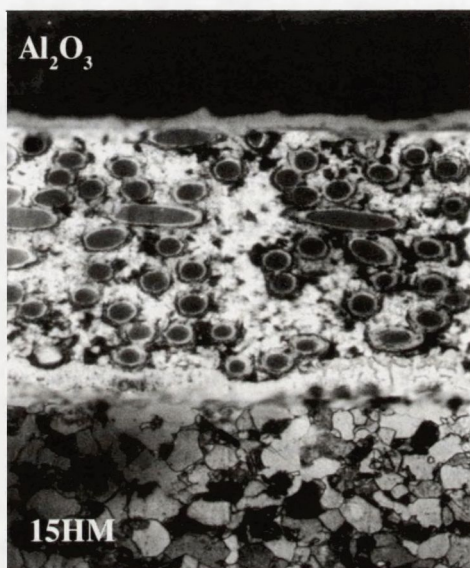
2.8.1.2. Badania strukturalne

Na Rys. 2.14 przedstawiono przykładowe mikrostruktury otrzymanych złączy ceramiki tlenkowej Al_2O_3 ze stopem FeNi42 lub stalą 15HM, spajanych spoiwem kompozytowym objętościowym (AgCu21Ni2)Ti3/ 20% obj. czystych włókien węglowych.

a)



b)



Rys. 2.14. Przykładowe mikrostruktury złączy ceramiczno - metalowych: a) stop FeNi42 - (AgCu21Ni2)Ti3/ 20% obj. czystych włókien węglowych - Al_2O_3 , (x250); b) stal 15HM - (AgCu21Ni2)Ti3/ 20% obj. czystych włókien węglowych - Al_2O_3 (x250).

Fig. 2.14. The microstructure of ceramic - metal joints: a) FeNi42 alloy - (AgCu21Ni2)Ti3/ 20 vol. % of bare carbon fibres - Al_2O_3 (x250); b) 15HM steel - (AgCu21Ni2)Ti3/ 20 vol. % of bare carbon fibres - Al_2O_3 (x250).

Dla połączeń tych także wykonano rozkłady liniowe pierwiastków, ze szczególnym uwzględnieniem ich roli w formowaniu się warstwy przejściowej spoiwo/ ceramika (s/c).

W złączach FeNi42- Al_2O_3 spajanych spoiwem aktywnym (AgCu21Ni2)Ti3 pierwiastkami tworzącymi warstwę przejściową s/c są: Ti, Ni i Fe oraz w niewielkim stopniu Cu. Tytan i nikiel znajdował się w całym przekroju warstwy, natomiast Fe tworzył największe skupisko na powierzchni rozdziału spoiwo/ warstwa przejściowa.

W tych samych połączeniach spajanych spoiwem kompozytowym objętościowym (AgCu21Ni2)Ti3/ 20% obj. czystych włókien węglowych w tworzeniu się warstwy przejściowej spoiwo/ ceramika udział brały Ti, Ni, Cu i w śladowych ilościach Fe.

W badanych złączach spajanych spoiwem kompozytowym objętościowym, podobnie jak w przypadku połączeń ceramiczno - metalowych wykonanych przy użyciu spoiw kompozytowych: stop AgCuInTi/ włókna węglowe ułożone warstwowo (punkt 2.8.1.2); widoczny jest znaczny spadek koncentracji tytanu w warstwie przejściowej spoiwo/ ceramika. Związane jest to z faktem, że bierze on prawdopodobnie udział w tworzeniu warstw przejściowych spoiwo/ włókna węglowe.

2.9. Badania współczynnika rozszerzalności liniowej α spoiwa (AgCu21Ni2)Ti3 oraz spoiwa kompozytowego objętościowego stop (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe

Badanie współczynnika rozszerzalności liniowej α wykonano dla konwencjonalnego spoiwa aktywnego (AgCu21Ni2)Ti3 oraz dla spoiwa kompozytowego na bazie tego stopu zawierającego 20% objętości czystych włókien węglowych.

Konwencjonalne spoiwo jak i spoiwo kompozytowe w postaci past (przygotowanej wg punktu 2.3.3.) umieszczano w szablonach grafitowych i po wstępnym zagęszczeniu oraz wysuszeniu poddawano procesowi cieplnemu. Proces ten prowadzono w zgrzewarce dyfuzyjnej UZD 001, a jego maksymalna temperatura była zbliżona do temperatury w jakiej prowadzono spajanie złączy ceramiczno - metalowych przy użyciu badanych spoiw (Rys. 2.12). Pomiar współczynnika rozszerzalności liniowej α konwencjonalnego spoiwa oraz spoiwa kompozytowego przeprowadzono na dylatometrze niemieckiej firmy Bähr w powietrzu, w zakresie temperatur: 293K ($\sim 20^\circ\text{C}$ - temperatura otoczenia)- 873K (600°C). Prędkość grzania i chłodzenia wynosiła $\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$. Wyniki z przeprowadzonych pomiarów zamieszczono w Tab. 2.9.

Tabela 2.9. Wyniki pomiarów współczynnika rozszerzalności liniowej α .

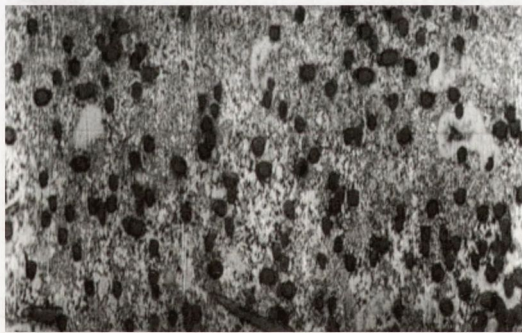
Table 2.9. The thermal expansion coefficient α of the composite brazing filler.

Temperatura K ($^\circ\text{C}$)	Współczynnik rozszerzalności liniowej α ($\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)	
	Spoiwo (AgCu21Ni2)Ti3	Spoiwo kompozytowe: (AgCu21Ni2)Ti3/ 20% obj. czystych włókien węglowych
473 (200)	18,08	15,50
573 (300)	18,19	16,26
673 (400)	18,76	16,42
773 (500)	19,63	16,84
873 (600)	20,69	18,28

Przeprowadzone pomiary współczynnika α spoiwa zawierającego 0 i 20% obj. włókien węglowych wykazały, że dodatek włókien obniżył wartość tego współczynnika. Średnia wartość współczynnika α konwencjonalnego spoiwa aktywnego (Ag-Cu21Ni2)Ti3 w zakresie temperatur 473- 873K wynosiła $19,07 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, natomiast w przypadku spoiw kompozytowych zawierających 20% obj. włókien węglowych $16,66 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. (Zbliżone wartości współczynnika α spoiwa kompozytowego otrzymano dla trzech kolejnych badanych próbek.)

Analizując otrzymane wyniki z pomiarów współczynnika rozszerzalności liniowej α , należy zwrócić uwagę na fakt nieznacznej zmiany wartości współczynnika α spoiwa kompozytowego w porównaniu do konwencjonalnego spoiwa. Fakt ten świadczy, że w badanych próbkach spoiwa kompozytowego większy udział miały włókna węglowe skierowane prostopadle do kierunku pomiaru. Potwierdziły to przeprowadzone badania mikrostrukturalne próbek spoiwa kompozytowego: stop (AgCu21Ni2)Ti3/ 20 % obj. włókien węglowych. Przykładową mikrostrukturę próbki spoiwa kompozytowego przedstawiono na Rys. 2.15.

Jak już napisano w punkcie 1.4.5 włókna węglowe należą do grupy materiałów anizotropowych. W zależności od kierunku charakteryzują się one znacznymi różnicami w wartościach takich właściwości fizycznych jak np. współczynnika rozszerzalności liniowej α . Współczynnik α włókien węglowych w kierunku prostopadłym do osi włókna jest znacznie większy (np. 10- cio krotnie [89-90]) niż wzdłuż jego osi. Zróżnicowanie w zależności od kierunku, wartości współczynnika α (jak i innych właściwości) włókien węglowych ma istotny wpływ na właściwości finalnego materiału kompozytowego.



Rys. 2.15. Mikrostruktura próbki spoiwa kompozytowego objętościowego stop (AgCu21Ni2)Ti3/ 20 % obj. włókien węglowych użyta do wyznaczenia współczynnika rozszerzalności liniowej α (x200).

Fig. 2.15. The microstructure of the sample of volume composite filler (AgCu21Ni2)Ti3/ 20 vol. % of bare carbon fibres used for measuring the thermal expansion coefficient (x200).

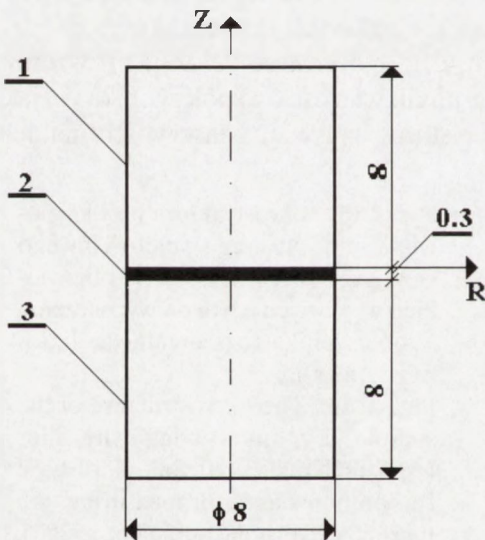
2. 10. Analiza numeryczna stanu naprężeń własnych termicznych w złączach Al_2O_3 - stal 15HM spajanych spoiwem kompozytowym stop Ag-Cu-Ti/ 20% obj. włókien węglowych

2.10.1. Obliczanie naprężeń własnych

Do obliczeń naprężeń własnych termicznych, metodą elementów skończonych,

przyjęto kołowo symetryczny model połączenia ceramiki korundowej Al_2O_3 ze stalą 15HM spajany konwencjonalnym spoiwem $(AgCu21Ni2)Ti3$ i spoiwem kompozytowym $(AgCu21Ni2)Ti3/20\%$ obj. włókien węglowych. Kształt i wymiary analizowanego modelu przedstawiono na Rys. 2.16. Scharakteryzować można go jako doczołowe połączenie walca ceramicznego z walcem metalowym poprzez warstwę spoiwa.

Przyjęcie do analizy numerycznej naprężeń własnych (termicznych) kołowo symetrycznego modelu połączenia podyktowane było koniecznością ograniczenia wpływu kształtu złącza na poziom i rozkład naprężeń własnych. Wiadomym jest, że połączenia o przekroju prostokątnym charakteryzują się występowaniem koncentracji naprężeń w narożach wywołanej korbem geometrycznym. Utrudnia to analizę naprężeń wynikających tylko, w badanym przypadku, ze zmian właściwości spoiwa. Dodatkowo, wykorzystanie symetrii modelu kołowego, w przeciwieństwie do modelu płaskiego, pozwala na znaczne zwiększenie liczby elementów i węzłów siatki, co umożliwia łatwiejsze i dokładniejsze modelowanie naprężeń w złączu, zwłaszcza w obszarze spodziewanej ich największej koncentracji.



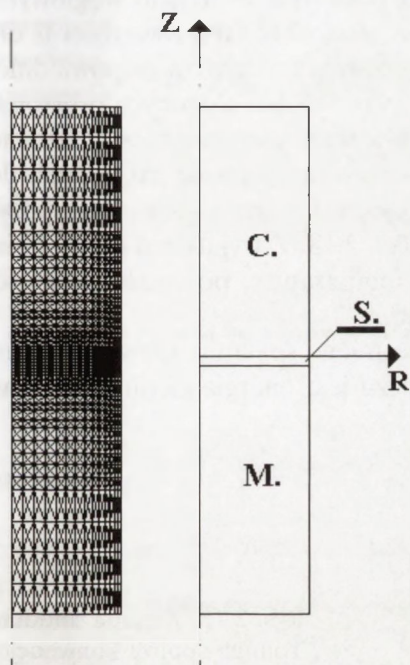
Rys. 2.16. Kształt i wymiary spajanego złącza (ceramika - spoiwo - metal), dla którego dokonano analizy numerycznej naprężeń własnych termicznych: 1) ceramika Al_2O_3 ; 2) spoiwo konwencjonalne $(AgCu21Ni2)Ti3$ lub spoiwo kompozytowe /stop Ag-Cu-Ti/ 20% obj. włókien węglowych/; 3) stal 15HM.

Fig. 2.16. Geometry of the ceramic to metal joint used for FEM calculations of thermal residual stresses: 1) Al_2O_3 ; 2) $(AgCu21Ni2)Ti3$ filler or composite filler $(AgCu21Ni2)Ti3/20$ vol. % of carbon fibres 15HM steel.

Do analizy rozkładu i poziomu naprężeń własnych termicznych, dla przyjętego modelu połączenia, zastosowano numeryczny program metody elementów skończonych "TSP" opracowany na Politechnice Warszawskiej w Instytucie Technologii Materiałów. Program ten pozwala na analizę naprężeń w konstrukcjach osiowo symetrycznych w zakresie termo-sprężysto-plastycznym [41,43,53,103-104].

Analizę numeryczną stanu naprężeń w badanym modelu połączenia przeprowadzono przy następujących założeniach:

- a) materiały w przyjętej analizie wykazują właściwości izotropowe,
- b) w analizowanych materiałach zachodzą zjawiska w zakresie termo- sprężysto- plastycznym,
- c) odkształcenia w materiałach opisywane są zależnościami z zakresu liniowej teorii sprężystości i małych odkształceń plastycznych,
- d) własności materiałów przyjęte w analizie (współczynnik rozszerzalności liniowej α , moduł Younga E, granica plastyczności R_e) są liniową lub kwadratową funkcją temperatury,
- e) zachowanie plastyczne materiału opisano równaniami teorii plastycznego płynięcia, przyjmując warunek plastyczności Hubera-Mises'a,
- f) założono, że nie występuje gradient temperatury w spajanych materiałach.



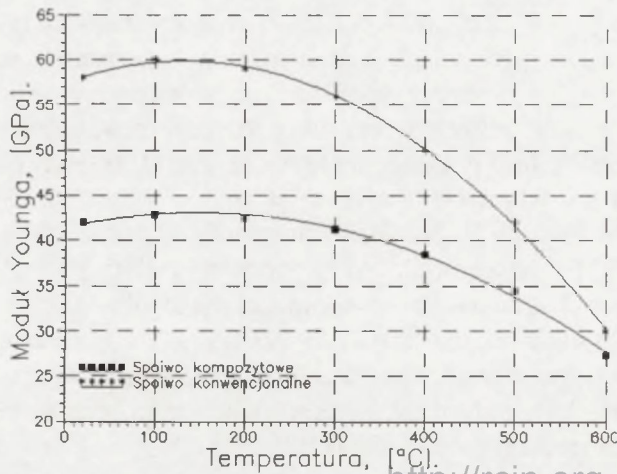
Rys. 2.17. Siatka elementów skończonych dla kołowo symetrycznego modelu złącza Al_2O_3 - spoiwo- stal 15HM (C- S- M).
Fig. 2. 17. Configuration (finite elements grid) used during FEM calculations.

Z uwagi na symetrię osiową do obliczeń wzięto połowę założonego modelu. Podzielony on został na 2408 trójkątnych elementów połączonych ze sobą w 1262 węzłach. Utworzoną w ten sposób siatkę elementów skończonych przedstawiono na Rys. 2.17. Siatka została zagęszczona w obszarze spodziewanej koncentracji naprężeń w ceramice tj. przy zewnętrznej

powierzchni walcowej oraz w pobliżu linii połączenia ceramika/ metal. Właściwości materiałów do analizy naprężeń własnych określone są przez: współczynnik rozszerzalności liniowej α , moduł Younga E, granicę plastyczności R_e oraz liczbę Poissona ν . Dane dla stali 15 HM oraz ceramiki Al_2O_3 przyjęto z [105-107]. Z uwagi na brak kompletnych danych dla badanych spoiw, przyjęto dla spoiwa (AgCu21Ni2)Ti3 dane (E, R_e i ν) takie jak dla lutu 72Ag-28Cu [104]. Dla spoiwa kompozytowego objętościowego współczynnik rozszerzalności liniowej α wyznaczono eksperymentalnie (punkt 2.9), natomiast moduł Younga E oraz stałą Poissona przyjęto szacunkowo na podstawie [73,89-90,108-109].

Dla uproszczenia obliczeń założono, że spoiwo kompozytowe wykazuje właściwości izotropowe. Jednak przy analizie stanu naprężeń w badanych połączeniach pamiętano, że kompozyty wzmacniane włóknami krótkimi (zarówno ze względów technologicznych procesu ich otrzymania jak i zmienności ich właściwości (np. E i α) wynikającej z kąta pomiędzy kierunkiem obciążenia materiału kompozytowego a średnim kierunkiem ułożenia włókien) mogą mieć właściwości anizotropowe. Z danych literaturowych [82,108] dotyczących pomiaru modułu Younga wynika, że w kompozytach wzmacnianych włóknami krótkimi ułożonymi w sposób dowolny, wielkość E nie jest wartością średnią wynikającą z reguły mieszanin, gdzie można byłoby przyjąć, że rozkład włókien jest średni- tzn. taka sama ilość włókien położona jest w kierunku prostopadłym jak i w równoległym do założonej osi. Znaczny spadek wartości modułu Younga (np. wg [73,89-90] wartość modułu Younga kompozytu wzmacnianego krótko pociętymi włóknami węglowymi wynosiła 110 GPa, przy wartości E czystej osnowy (Cu) 137 GPa i wartości E dla włókien w kierunku równoległym oraz prostopadłym do ich osi odpowiednio: 200 GPa i 20 GPa) można tłumaczyć przewagą ilości włókien ułożonych prostopadle do osi obciążenia, a także efektem dekohezji w warstwie przejściowej włókno - osnowa oraz porowatością kompozytu. W oparciu o przytoczone rozważania do obliczeń naprężeń w złączach przyjęto wartości modułu Younga spoiwa kompozytowego zgodnie z danymi przedstawionymi na Rys. 2.18. Z wyjątkiem liczby Poissona, którą przyjęto jako stałą niezależnie od temperatury, pozostałe wielkości były kwadratową lub liniową funkcją temperatury.

Warunki obciążenia modelu wynikają z procesu jego spajania. Głównym czynnikiem, a zarazem generatorem naprężeń w złączu jest energia cieplna procesu.



Rys. 2.18. Zmiana modułu Younga spoiwa konwencjonalnego (AgCu) oraz spoiwa kompozytowego (AgCuTi/20% obj. włókien węglowych) w zależności od temperatury.

Fig. 2.18. Variation of Young's modulus with temperature for conventional brazing filler and composite filler (AgCu21Ni2)Ti3/20 vol. % of carbon fibres.

Przyjęto więc, że naprężenia własne generowane są w złączu w czasie jego chłodzenia od temperatury krzepnięcia lutu (720°C /997K/) do temperatury otoczenia (20°C/293K/). Z uwagi na nieliniowy charakter zmiany właściwości materiałów przy obniżaniu temperatury cały jej zakres podzielony został na 27 kroków temperaturowych (w zakresie temperatur 720° - 500°C /997 - 723K/ co 20°C /293K/, a pozostałe co 30°C /303K/) i analizę prowadzono na drodze przyrostowego obliczania naprężeń w poszczególnych krokach temperaturowych. Dokładność obliczeń wynosiła 0,0005.

2.10.2. Obliczenia numeryczne naprężeń własnych termicznych

W wyniku obliczeń numerycznych otrzymano mapy rozkładu naprężeń własnych termicznych oraz liczbowe wartości naprężeń w środkach ciężkości elementów. Program umożliwił otrzymanie wyników dla następujących składowych stanu naprężenia: naprężenie osiowe (σ_z), naprężenie promieniowe (σ_R), naprężenie obwodowe (σ_T), naprężenie stycznne (τ_z), naprężenie główne maksymalne (σ_{MAX}), naprężenie główne minimalne (σ_{MIN}). Ponadto uzyskano wartości przemieszczeń oraz składowej plastycznej odkształcenia dla węzłów siatki.

Do analizy niezawodności pracy konstrukcji (materiału, połączenia) przyjęto najbardziej odpowiednią, sprawdzoną hipotezę wytrzymałościową [32,43,103,110].

W przypadku materiałów kruchych (ceramika, beton, szkło itp.) zalecana jest hipoteza Mohr'a, opisana zależnością [110]:

$$\sigma_o = \sigma_{MAX} - k \times \sigma_{MIN} \quad (2.1)$$

gdzie:

σ_o - naprężenie zastępcze, σ_{MAX} , σ_{MIN} - maksymalne i minimalne naprężenie

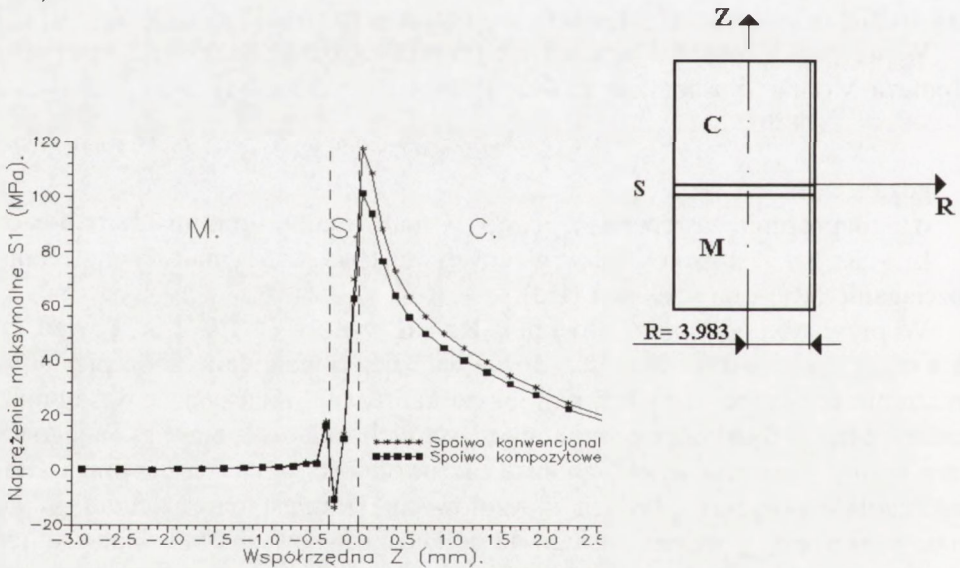
k - Rr/Rd - stosunek bezwzględnych wartości wytrzymałości materiału na rozciąganie (Rr) i na ściskanie (Rd).

W przypadku ceramiki stosunek Rr/Rd wynosi $\sim 1/6 \div 1/8$, a więc człon ($k \times \sigma_{MIN}$) ma niewielką wartość. Można więc bez popełnienia błędu przyjąć, że o wyężeniu połączenia decydują największe naprężenia rozciągające występujące w ceramice σ_{MAX} . (Naprężenia w metalu nie są niebezpieczne, z uwagi na jego wysoką z reguły plastyczność.) W analizie niezawodności połączeń ceramika - metal (szczególnie połączeń płaskich /doczołowych/) zamiast naprężeniem głównym maksymalnym σ_{MAX} można posługiwać się także równoważną mu składową naprężenia osiowego σ_z . Badania [32,43,103] wykazały dużą zgodność kierunku i wartości naprężeń głównych σ_{MAX} z naprężeniami σ_z w ceramice, w obszarze ich największej koncentracji. Ma to szczególne znaczenie przy analizach eksperymentalnych, gdyż składową σ_z można stosunkowo łatwo mierzyć i na tej podstawie wnioskować o wyężeniu w próbce [103-104].

Numeryczne obliczenia naprężenia głównego maksymalnego σ_{MAX} (S1) bądź też równoważnej mu składowej naprężenia osiowego σ_z (SZZ) wykazały, że w

analizowanym modelu połączenia Al_2O_3 - stal 15HM spajanych konwencjonalnym spoiwem jak i spoiwem kompozytowym największe spiętrzenie naprężeń występuje w tym samym obszarze złącza. Maksymalne dodatnie (rozciągające) naprężenia S1 (Rys. 1A i Rys. 3A- zał. A) czy SZZ (Rys. 2A i Rys. 4A- zał. A) występują w elemencie ceramicznym w niewielkiej odległości od linii spojenia (ceramika/ spoiwo) na powierzchni walcowej modelu. Miejsce to jest obszarem największej koncentracji naprężenia w ceramice co oznacza, że jeśli naprężenia przekroczą tam dopuszczalną wartość wytrzymałości ceramiki na rozciąganie to istnieje duże prawdopodobieństwo, że właśnie w tym obszarze pojawi się pęknięcie i zapoczątkowany zostanie proces jego rozchodzenia się w materiale.

W modelu połączenia Al_2O_3 - spoiwo konwencjonalne - stal 15HM naprężenie główne maksymalne σ_{MAX} (S1) osiągnęło najwyższą wartość 117,5MPa w punkcie o współrzędnych $r = 3,983$ mm i $z = 0,041$ mm (współrzędne te określają środek ciężkości elementu dla którego liczone są naprężenia). W przypadku modelu złącza spajanego spoiwem kompozytowym ekstremalna wartość naprężenia σ_{MAX} , w tym samym punkcie, wynosiła 101,2MPa (Rys. 2.19). W analizowanym obszarze połączenia naprężenia osiowe σ_z (SZZ) osiągnęły zbliżone wartości (Rys. 5A-Zał.A).



Rys. 2.19. Przebiegi zmian naprężenia σ_{MAX} - S1 dla modelu złącza Al_2O_3 - stal 15HM spajanego spoiwem konwencjonalnym jak i spoiwem kompozytowym; wzdłuż osi Z dla stałej odległości: $R = 3,983$ mm.

Fig. 2.19. Residual principal stress σ_{MAX} - S1 in Al_2O_3 - 15HM steel joint produced using conventional filler (*) as well composite filler (---); along Z axis for $R=3.393$ mm.

Na Rys. 6A (zał. A) przedstawiono rozkłady naprężeń σ_z (SZZ) dla modelu złącza spajanego konwencjonalnym spoiwem i spoiwem kompozytowym; wzdłuż osi R dla stałej odległości $Z = 0,014$ mm. Rozkłady naprężeń σ_z przedstawione na Rys. 6A (zał. A) wskazują na występowanie naprężeń rozciągających na powierzchni ceramiki i naprężeń ściskających wewnątrz ceramiki. Spowodowane jest to powstaniem momentu zginającego element ceramiczny w wyniku większego niż w ceramice skurczu promieniowego i obwodowego elementu metalowego w czasie chłodzenia złącza. W wyniku jego oddziaływania, po zakończonym procesie chłodzenia, elementy połączenia uległy deformacji.

Pozostałe składowe stanu naprężenia: σ_R , τ_{RZ} , σ_T oraz naprężenie główne minimalne σ_{MIN} nie miały istotnego (większego) wpływu na wyężenie elementu ceramicznego, a tym samym całego połączenia.

Naprężenia σ_R były ujemne w ceramice (ściskanie), a jego maksymalne wartości bezwzględne były niższe od analizowanych powyżej naprężeń głównych maksymalnych σ_{MAX} . Dodatkowo naprężenie to na samej powierzchni zewnętrznej było bliskie zeru. Nie miało więc udziału w kreowaniu naprężeń głównych maksymalnych σ_{MAX} jak i minimalnych σ_{MIN} . Również naprężenie obwodowe σ_T oraz naprężenie główne minimalne σ_{MIN} (stanowiące parę o zbliżonym rozkładzie w elemencie ceramicznym) były ujemne w ceramice. Osiągnęły one najniższe wartości wewnątrz ceramiki blisko linii połączenia z metalem. Naprężenie styczne τ_{RZ} było dodatnie w ceramice (rozciąganie), ale ze względu na swój bardzo niski poziom nie było także dominującą składową w złączu.

W Tab. 2.10. zebrano wyniki obrazujące ekstremalne wartości wszystkich składowych stanu naprężenia w elemencie ceramicznym dla analizowanego modelu połączenia spajanego spoiwem konwencjonalnym jak i kompozytowym.

Tabela 2.10. Ekstremalne wartości naprężeń własnych w elemencie ceramicznym połączeń Al_2O_3 -stal 15HM obliczone metodą elementów skończonych.

Table 2.10. Maximum values of residual stresses calculated within ceramic of the Al_2O_3 - 15HM steel joints, using FEM.

Model	Naprężenie (MPa)					
	σ_z	σ_{MAX}	σ_R	σ_T	τ_{RZ}	σ_{MIN}
Spoiwo konwencjonalne	115,7 68,7	117,5	-64,1	-65,1	36,3	-106,1
Spoiwo kompozytowe	97,8 58,8	101,2	-60,4	-61,5	32,2	-91,4

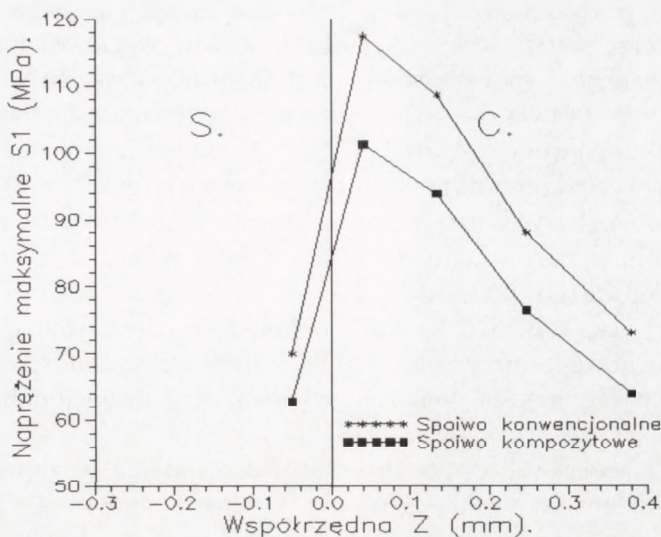
W przypadku naprężenia σ_z podano dwie wartości: górną odnoszącą się do miejsca koncentracji tego naprężenia przy zewnętrznej powierzchni części ceramicznej i dolną odnoszącą się do obszaru koncentracji w narożu przy linii połą-

czenia ze stałą. Naprężenie promieniowe σ_R podaje najwyższe bezwzględne wartości występujące w ceramice przy linii połączenia ze stałą (w przekroju $z = 0,014$ mm), podobnie jak naprężenie minimalne σ_{MIN} . Naprężenie styczne τ_{RZ} określone jest dla najwyższej jego wartości występującej w ceramice w przekroju $z = 0,014$ mm podobnie jak naprężenie minimalne σ_{MIN} . Dla naprężenia σ_T podano maksymalną bezwzględną wartość naprężenia, która występuje w ceramice blisko linii spojenia ($z = 0,014$ mm).

Jak już zaznaczono do analizy porównawczej wytrzymałości termomechanicznej połączenia Al_2O_3 - stal 15HM spajanego spoiwem aktywnym (AgCuTi) bądź też spoiwem kompozytowym (stop AgCuTi/ 20% obj. włókien węglowych) przyjęto naprężenie główne maksymalne σ_{MAX} (S1). Z przedstawionych wyników widać, że w modelu złącza spajanych spoiwem kompozytowym maksymalna wartość naprężenia σ_{MAX} (w ceramice, w miejscu jego największej koncentracji) była $\sim 14\%$ mniejsza (101,2 MPa) niż w przypadku złącza z tradycyjnym spoiwem (117,5 MPa) (Rys. 2.19 - 2.20).

Zmniejszenie poziomu niebezpiecznych (rozciągających w ceramice) naprężeń własnych termicznych ma istotny wpływ na zwiększenie wytrzymałości i niezawodności połączenia ceramika - metal.

Jest sprawą oczywistą, że nawet niewielkiej wartości naprężenie zewnętrzne (od obciążeń mechanicznych lub cieplnych) doprowadzi do zniszczenia połączenia jeżeli poziom naprężeń własnych jest w nim wysoki oraz, że gdy stan analizowanych naprężeń jest niski, złącze może przenieść znacznie wyższe obciążenia. Jest oczywistym także, że stan naprężeń własnych termicznych w złączach ceramika-metal wpływa bezpośrednio na ich wytrzymałość zarówno na rozciąganie, ściskanie, ścinanie, zginanie czy kombinację tych obciążeń. Jak wspomniano wcześniej najistotniejsze, z punktu widzenia wyciężenia połączeń ceramika- metal są rozkład i poziom rozciągających naprężeń własnych w części ceramicznej. Zatem jeżeli analiza porównawcza stanu naprężeń własnych wykazuje obniżenie wartości maksymalnych naprężeń własnych w ceramice (w miejscu ich największej koncentracji) to powinno to mieć swoje odzwierciedlenie w postaci wzrostu wytrzymałości złącza, niezależnie od tego jakiego rodzaju badania wytrzymałościowe zastosujemy. Zmniejszenie poziomu naprężeń własnych w badanym modelu połączenia, spajanych spoiwem kompozytowym, wynika m.in. z obniżenia wartości współczynnika rozszerzalności liniowej α spoiwa kompozytowego, co prowadzi do złagodzenia przejścia pomiędzy współczynnikami α łączonych materiałów.



Rys. 2.20. Przebiegi zmian naprężenia $\sigma_{\text{MAX}} - S1$ (wzdłuż osi Z dla stałej odległości $R = 3,983$ mm; w miejscu jego największej koncentracji) dla modelu złącza Al_2O_3 - stal 15HM spajanego spoiwem konwencjonalnym jak i spoiwem kompozytowym.

Fig. 2.20. Residual principal stress $\sigma_{\text{MAX}} - S1$ in Al_2O_3 - 15HM steel joint brazed with conventional filler (*) as well composite filler (■); along Z axis for $R=3.393$. The area of the biggest concentration of residual principal stress.

3. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania własne wykazały, że podwyższenie wytrzymałości lutowanych połączeń ceramiczno-metalowych można osiągnąć przez zastosowanie spoiw kompozytowych złożonych ze stopu aktywnego AgCuTi oraz włókien węglowych. Wykonano zatem próby spajania ceramiki Al_2O_3 ze stopem FeNi42 i ceramiki Al_2O_3 ze stalą 15HM przy użyciu nowo opracowanych spoiw kompozytowych. Zastosowane spoiwa różniły się między sobą składem chemicznym osnowy metalicznej oraz sposobem rozmieszczenia włókien. Materiałem wzmacniającym były pocięte na odcinki 1-2 mm włókna węglowe czyste lub pokryte warstwą niklu o grubości ~ 1 μm . Wykonano spoiwa kompozytowe z charakterystycznym warstwowym ułożeniem włókien w osnowie jak i z włóknami rozmieszczonymi równomiernie w całej objętości osnowy. Udział objętościowy włókien węglowych (czystych lub pokrywanych niklem) wynosił w tych spoiwach odpowiednio: 15, 20, 25, 30% obj.

W przypadku połączeń Al_2O_3 - stop FeNi42 spajanych spoiwami kompozytowymi o charakterze warstwowym (AgCuInTi/ włókna węglowe) największą wytrzymałość uzyskano dla spoiw zawierających 20% obj. czystych włókien węglowych. Wytrzymałość ta była o $\sim 62\%$ wyższa od wytrzymałości złączy spajanych konwencjonalnym spoiwem AgCuInTi /CB1/. W analogicznym modelu połączenia, spajanych spoiwem kompozytowym objętościowym (AgCu21Ni2)Ti3/ 20 %obj. czystych włókien węglowych, otrzymano zbliżony ($\sim 68\%$) wzrost wytrzymałości złączy na ścinanie w porównaniu do wytrzymałości połączeń wykonanych przy użyciu spoiwa(AgCu21Ni2)Ti3.

Dla modelu złącza stal 15HM - Al_2O_3 wykonanym przy użyciu spoiwa kompozytowego objętościowego otrzymano $\sim 33\%$ wzrost wytrzymałości na ścinanie w porównaniu do wytrzymałości połączeń wykonanych konwencjonalnym spoiwem (AgCu21Ni2)Ti3.

Według badań własnych optymalna zawartość włókien węglowych (czystych jak i pokrytych nikiem) wynosiła $\sim 20\%$ obj. Wartość ta zapewniała pełne związanie włókien z osnową oraz ich równomierne rozłożenie w spoiwie kompozytowym.

Wykonane badania strukturalne oraz badania rozkładów liniowych i powierzchniowych pierwiastków w złączach wykazały, że dodatek włókien węglowych ma znaczący wpływ na formowanie się warstwy przejściowej spoiwo- ceramika - warstwy nadającej połączeniu określoną wytrzymałość.

Przeprowadzona analiza numeryczna naprężeń wykazała, że w modelu złącza (Al_2O_3 - stal 15HM) spajanych spoiwem kompozytowym maksymalna wartość naprężenia głównego maksymalnego σ_{MAX} (w ceramice, w miejscu jego największej koncentracji) była o $\sim 14\%$ mniejsza (101,2 MPa) niż w przypadku złącza z tradycyjnym spoiwem (117,5 MPa), co potwierdza przyjętą tezę. (Naprężenie główne maksymalne σ_{MAX} (S1) przyjęto do analizy porównawczej wytrzymałości termomechanicznej połączeń). Zmniejszenie poziomu niebezpiecznych (rozciągających w ceramice) naprężeń własnych termicznych ma istotny wpływ na zwiększenie wytrzymałości i niezawodności połączenia ceramika - metal. Zmniejszenie poziomu naprężeń własnych, w badanym modelu połączenia, spajanych spoiwem kompozytowym, wynika m.in. z obniżenia wartości współczynnika rozszerzalności liniowej α spoiwa kompozytowego, co prowadzi do złagodzenia przejścia pomiędzy współczynnikami α łączonych materiałów.

4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań przedstawiono następujące wnioski:

Możliwe jest otrzymanie złączy Al_2O_3 - stop FeNi42 lub stal 15HM przy użyciu nowo opracowanych spoiw kompozytowych: włókna węglowe - stopy AgCuTi,

<http://rcin.org.pl>

charakteryzujących się dobrą wytrzymałością na ścinanie, wyższą średnio o około 60% od wytrzymałości złączy spajanych spoiwami konwencjonalnymi.

Wytrzymałość spoiwa kompozytowego, a zatem i złączy uzyskanych przy jego użyciu, zależna jest od ilości włókien w kompozycie. Optymalna ilość włókien, (zarówno czystych jak i pokrytych niklem) wynosiła 20% obj.

Uzyskany efekt znacznego wzrostu wytrzymałości złączy Al_2O_3 - stop FeNi42 lub stal 15HM spajanych spoiwami kompozytowymi: AgCuTi / włókna węglowe można tłumaczyć zmniejszeniem poziomu naprężeń własnych termicznych w złączach. Jest to wynikiem m.in. zmniejszenia współczynnika rozszerzalności cieplnej α spoiwa kompozytowego.

Dodatek włókien węglowych ma znaczący wpływ na formowanie się warstwy przejściowej spoiwo / ceramika. Uzyskany wzrost wytrzymałości złączy spajanych spoiwami kompozytowymi jest wynikiem nie tylko zmniejszenia poziomu naprężeń własnych w tych złączach, ale również wynika z możliwości uzyskania warstwy przejściowej ceramika/ spoiwo o odpowiedniej, jednorodnej mikrostrukturze i o odpowiedniej grubości.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Schwartz Mel M.: Ceramic joining. ASM International Materials Park, Ohio 44073, 1990
- [2] Santella M.L.: A review of techniques for joining advanced ceramics. Ceramic Bulletin, 71, 6, 1992, 947-954
- [3] Akselsen O.M.: Review advances in brazing of ceramics. Journal of Materials Science, 27, 1992, 1989-2000
- [4] Katsuaki S.: Recent advances in joining technology of ceramics to metals. ISIJ International, 30, 12, 1990, 1046-1058
- [5] Tillmann W., Lugscheider, Xu R., Indacochea J.E.: Kinetic and microstructural aspects of the reactions layer at ceramics/metal braze joints. Journal of Materials Science, 31, 1996, 445-452
- [6] Lee W.C., Kwon O.Y., Kang C.S.: Microstructural characterisation of interfacial reaction products between alumina and braze alloy. Journal of Materials Science, 30, 1995, 1679-1688
- [7] Hongo H., Yonglan W., Zhihao J., Xiaotian W.: Interfacial reaction of alumina with Ag-Cu-Ti alloy. Journal of Materials Science, 30, 1995, 1233-1239
- [8] Nakao Y., Nishimoto K., Saida K.: Bonding of Si_3N_4 to metals with active filler metals. Transactions of the Japan Welding Society, 20, 1, 1989, 66-76
- [9] Ruža V., Kroupova K.: Characteristic of Ag72CuTi1 evolutionary active brazing alloy for brazing of ceramics with metal. Zvaracske Spravy, 1, 1991, 13-20
- [10] Xian A.P., YaoSi Z.: Joining of Si_3N_4 using $Ag_{57}Cu_{38}Ti_5$ brazing filler metal. Journal of Materials Science, 25, 1990, 4483-4487

- [11] Weise W., Malikowski W., Krappitz H.: Wetting and strength properties of ceramics to metal joints depending on brazing conditions and joints geometry. *Joining Ceramics, Glass and Metal*, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1989
- [12] Bendley R.J.: *Ceramic Age*, 50, 1951, 1
- [13] Radomski T., Ciszewski A.: *Lutowanie*. Warszawa: WNT 1985
- [14] Mizuhara H., Huebel E., Oyama T.: High - reliability joining of ceramic to metal. *Ceramic Bulletin*, 68, 9, 1989, 1591-1599
- [15] Levy A.: Thermal residual stress in ceramic - to - metal brazed joints. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 9, 1991, 2141-2147
- [16] Xue X.M., Wang J.T., Sui Z.T.: Wettability and interfacial reaction of alumina and zirconia by reaction silver - indium braze alloy at mid temperatures. *Journal of Materials Science*, 28, 1993, 1317-1322
- [17] Włosiński W., Pietrzak K.: Wpływ tytanu na aktywność i migrację składników stopu Ag-CuTi w ceramikę korundową.
- [18] Naka M., Tanaka T., Okamoto I., Arata Y.: Non -oxide ceramic joint made with amorphous Cu₅₀Ti₅₀ and Ni_{24.5}Ti_{75.5} filler metals. *Transactions of the Japan Welding Society*, 12, 1983, 337-340
- [19] Moorhead A.J., Keating H.: Direct brazing of ceramics for advanced heavy-duty dies. *Weld. J.* 65, 10, 1986, 17-31
- [20] Moorhead A.J.: Direct brazing of alumina ceramics. *Adv. Ceram. Mater.* 2, 4, 1987, 159-166
- [21] Moorhead A.J., Morgan C.S., Woodhouse J.J., Reed R.W.: Brazing sensors for high-temperature steam instrumentation system. *Weld. J.* 60, 4, 1981, 17-28
- [22] Lugscheider E., Borutsius M.: Entwicklung nochvakuumdichter oxidhermik - metall - lötverbindungen.
- [23] Heikinheimo L., Auerkari, Kauppinen P.: Vacuum brazing and testing of metal ceramic joint by shear test and C- SAM technique. *Mat. Conf. International Conference of Joining of Materials. JOM 6*, Helsinki 1993
- [24] Xian A-P., Si Z-Y.: Direct brazing of Si₃N₄ - steel using Ag-28Cu brazing filler metal with Ti interlayer. *Journal of Materials Science*, 10, 1991
- [25] Christopher J., B., G. L. Leatherman: The effects of brazing temperature on the strength of ceramic to metal seals. *Bulletin Ceram. Transactions Journal*, 91, 1992, 83-85
- [26] Stoop B.T.J., Ouden G.: Calculation of thermal stresses in ceramic-metal joints. Delft University of Technology, Delft, The Netherlands papers presented at the International Conference on Joining: Ceramics, Glass and Metal, 1989, Bad Nauheim DGM, Informationsgesellschaft Verlag, 1989, 235
- [27] Batygin V.N., Rešetnikov, A.M., Metelkin I.I.: Vakuumno-plotnaja keramika i jego spai s metallami. Moskva, Energia 1972, 189
- [28] Kobayashi H., Arai Y., Nakamura H., Sato T.: Strength evolution of ceramic-metal joints. *Materials Science and Engineering*, A143, 1991, 91-102

- [29] Naka M., Tanaka T., Okomoto I.: Joining of silicon nitride to metals or alloy using amorphous Cu-Ti filler metal. Transactions of JWRI , 14, 1985
- [30] Seo K., Kusuka M., Nogato F., Terasaki T., Nakao Y., Saida K.: Study of thermal stress at ceramic-metal joint. JSME International Journal Series 1, 33, 3, 1990
- [31] Suganume K., Okomoto T., Kamicki K.: Influence of shape and size on residual stress in ceramic/metal joining. Journal of Materials Science, 22, 1987, 3561-3565
- [32] Golański D.: Analiza obliczeniowo - doświadczalna rozkładu naprężeń własnych w spajanych połączeniach ceramiczno - metalowych., Politechnika Warszawska, Zakład Spawalnictwa ITB, 1988, (Praca magisterska)
- [33] Karazakov E.S., Metalkin I.T., Pavlova M.A., Pozdojeva N.W.: Svarka keramiki s metallami. Moskva 1977
- [34] Hsueh C.H., Erans A.G.: Residual stresses in metal/ceramic bounded strips. J. Am. Ceramic Soc., 68, 5, 1985
- [35] Zhou Y., Bao F.H., Ren J.L., North T.H.: Interlayer selection and thermal stresses in brazed Si_3N_4 -steel joints. Materials Science and Technology, 7, 1991, 863-868
- [36] Kim Y.C., Yamamoto T., North T.H.: Generation and residual stresses in ceramic/metal joint. Transaction of JWRI, 21, 2, 1992
- [37] Ferenc K., Tomaszewski K.: Distribution of thermal residual stresses in various types of metal-to-ceramic joints as analysed by FEM. Mat.Conf. Joining Ceramics, Glass and Metal, DGM Informationsgesellschaft Verlag 1989
- [38] Otto T.: Residual stress state of brazed ceramic/metal components, determined by analytical methods and X-ray residual stress measurements. J.Am. Ceram. Soc. 73, 5, 1990, 1144-1149
- [39] Kaliński D.: Analiza numeryczna naprężeń termicznych wywołanych zmiennością grubości warstw materiałów w walcowych połączeniach ceramiczno-metalowych., Politechnika Warszawska, 1991, (Praca magisterska)
- [40] Hahn O., Gao S.: Aspects of bonded joint designs. Mat. Conf. Joining Ceramics. Glass and Metal, DGM Informationsgesellschaft Verlag 1989
- [41] Selverian J.H., Kanga S.: Ceramics-to-metal joints: Part 2-Performance and strength production. American Ceramic Society Bulletin, 71, 10, 1992
- [42] Selverian J.H., Kanga S.: Ceramics-to-metal joints: Part 1-Joint design. American Ceramic Society Bulletin, 71, 9, 1992
- [43] Ferenc K.: Konstrukcje spajane. Warszawa: WPW 1985
- [44] Mark R., Lewin G.: Stress analysis in the design of ceramic seals. Ceramic Bulletin, 44, 8, 1965
- [45] Xian A.P., Yoasi Z.: Interlayer design for joining pressureless sintered silicon ceramics and 40 Cr steel brazing with $\text{Ag}_{57}\text{Cu}_{38}\text{Ti}_5$ filler metal. Journal of Materials Science, 27 1992, 1560-1566
- [46] Hsiang- Yung Yu, Sanday S.C.: Residual Stresses in ceramic-interlayer-metal joints. J. Am. Ceram. Soc., 76, 7, 1993, 1661-1664

- [47] Xian Ai-Ping, Zhong-Yan Si: Residual Stress in a soft-buffer-inserted metal/ceramic joint. *J. Am. Ceram. Soc. Bull.* 77, 11, 1990, 3462-3465
- [48] Peytour C.: Characterization of ceramic/Ta6V titanium alloy brazed joints. *Journal of Materials Research*, 5, 1, 1990, 127-135
- [49] Lugscheider E., Boretius M.: Active brazing of silicon-carbide and silicon-nitride to steel using a thermal-stress reducing metallic interlayer. *Mat. Conf. Joining Ceramics. Glass and Metal*, DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1989
- [50] Yamada T., Yokoi K., Kohno A.: Effect of residual stress on the strength of alumina-steel joint with Al-Si interlayer. *Journal of Materials Science*, 25, 1990, 2188-2192
- [51] Włosiński W.: Opracowanie podstaw technologii spajania nowoczesnych ceramicznych materiałów z metalami. Sprawozdanie z grantu KBN nr 7.01809110, Zakład Spawalnictwa ITB PW, 1991
- [52] Włosiński W.: Spajanie metali z niemetalami. Warszawa: PWN 1989
- [53] Ferenc K., Tomaszewski K., Golański D.: Badania wpływu poziomu naprężeń termicznych w połączeniach ceramiczno-metalowych na ich wytrzymałość. CPBR 2.4 cd 2.3.3, Zakład Spawalnictwa ITB PW 1989
- [54] Kapuściński J., Puciłowski K., Wojciechowski S.: Projektowanie i technologia materiałów kompozytowych. Warszawa: Wydawnictwo PW 1993
- [55] Nowacki J.: Materiały kompozytowe. Łódź: Wydawnictwo PŁ 1993
- [56] Rytkowski W.: Projektowanie właściwości wyrobów spiekanych z proszków i włókien. Warszawa: PW 1999
- [57] Ashbee K.: Fundamental principles of fiber reinforced composites. Technomic Publishing Co, INC, Lancaster, Basel, 1993
- [58] Hyla I.: Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych. Warszawa: PWN 1978
- [59] Kawanio H.: Development of brazing wire. *Weld. Journal*, 10, 1977
- [60] Spravočnik po pajkie. Moskva: Mašinstroenie 1975
- [61] Radomski T., Cizewski A.: Lutowanie. Warszawa: WNT Mašinstroenie 1974
- [62] Pietrunin I.E.: Pajka pri proizvodstvie krupnogabaritnych stroitelnykh metalbnstrukcii. Moskva: Stroizadt 1980
- [63] Tabeler V.D.: Nekatorye osobennosti magnitnoj pajki stalnykh detalej. *Svaročnoe Proizvodstvo* 7, 1978
- [64] Lut do lutowania dużych szczelin. Patent, Japonia, nr 53 - 106653
- [65] Metody wykonywania połączeń lutowanych pomiędzy elementami węglowymi i elementami z metalu, ceramiki, kwarcu, grafitu. Patent RFN, nr 1558902
- [66] Metody wykonywania połączeń lutowanych miękkich lub twardych. Patent, RFN, nr 2029003
- [67] Sposób lutowania części z niekapilarną szczeliną złącza. Świad. Aut., ZSRR, nr 617195
- [68] Cook A.J., Werner P.S.: Pressure infiltration casting of metal matrix composites. *Materials Science and Engineering*, A 144, 1991, 189-206

- [69] Maice J., Gremion R., Rappenean J.: Composites materials with a metallic matrix and carbon fibers. London: The Plastic Institute 1971
- [70] Hawlet B.W., Minty D.C., Old C.F.: The fabrication and properties of carbon fibre/metal composites. *Scripta Metallurgica at Materialla*. 25, 14, 99-106, 1991
- [71] Moriis A.W.H.: The fabrication and evaluation of carbon fibres reinforced aluminium composites. *Scripta Metallurgica at Materialla*. 25, 1991, 16
- [72] Maire J., Gremion R.: Composite materials with a metallic matrix and carbon fibres. Paper No15, *Scripta Metallurgica at Materialla*. 25, 107-112, 1991
- [73] Haybrechts F., Delanay F.: Processing of carbon fibre reinforced copper based composites with chromium additions for control of interface adhesion. *Powder Metallurgy*, 34, 4, 1991, 281- 284
- [74] Fadale T.D., Taya M.: Effective thermal conductivity of composites with fibres matrix debonding of. *Mat. Sci. Letters*, 10, 1991, 682- 684
- [75] Błażewicz St.: Otrzymywanie i modyfikacja fizyczno-mechanicznych właściwości włókien węglowych. *Zeszyty Naukowe AGH- Ceramika*, 60, 1991, 142
- [76] Pampuch R. i inni: Nowe materiały węglowe w technice i medycynie. Warszawa: PWN 1988
- [77] Liu H., Shinoda T., Mishima Y., Suzuki T.: Effects of alloying on the wettability of copper to carbon fibres. *ISIJ International*, 29, 7, 568-575
- [78] Ho C.T., Chung D.D.L.: Carbon fibre reinforced tin-lead alloy as a low thermal expansion solder preform. *J. Mater. Res.*, 5, 6, 1990, 1266-1270
- [79] Cao J., Chung D.D.L.: Carbon fibre silver-copper brazing filler composites for brazing ceramics. *Welding Research Supplement*, 1992, 21-24
- [80] Korona L.: Tworzywa z węgla uszlachetnianego. Warszawa: WNT 1980, 53-67
- [81] Mingguanga Zhu, Chung D.D.L.: Active brazing alloy containing carbon fibres for metal-ceramic joining. *J.Am.Ceram. Soc.*, 77, 10, 1994, 2712-2720.
- [82] Ho C.T.: Coated carbon fibres and their composites with tin- lead matrix. *J. of Mat. Sci. Letters* 14, 1995, 135-138
- [83] Whithous A.F., Warwick C.M., Clyne T.W.: Electrical resistivity of copper reinforced with short carbon fibres.
- [84] Kumaria S., Singh R.N.: Influence of residual stresses and interfacial shear strength on matrix properties in fibre-reinforced ceramic matrix composites. *Journal of Materials Science*, 31, 1996, 5716-5722
- [85] Kakavas P.A.: The effect of interfacial imperfections on the micromechanical stress and strain distribution in fibre reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 30 1995. 4541-4548
- [86] Dunn M.L., Taya M.: Elastic-plastic thermal stresses and deformation of short-fibre composites. *Journal of Materials Science*, 29, 1994, 2053-2062
- [87] Hsueh C.H.: Matrix cracking with frictional bridging fibres in continuous fibre ceramic composites. *Journal of Materials Science*, 30, 1995, 4793-4800

- [88] Singh R.N., Reddy S.K.: Influence of residual stresses, interface roughness, and fibre coatings on interfacial properties in ceramic composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 1, 1996, 137-147
- [89] Chun-Hway Hsueh, Becher P.F.: Residual thermal stresses in ceramic composites, Part I: with ellipsoidal inclusions. *Mat. Science and Eng.*, A212, 1996, 22-28
- [90] Warwick C.M., Clyne T.W.: Development of composite coaxial cylinder stress analysis model and its application to SiC monofilament system. *Journal of Materials Science*, 26, 1991, 3817-3827
- [91] Williams T.O., Pindera M.J.: Thermo-mechanical modelling of advanced metal matrix composites in the presence of microstructural details. *Mat. Science and Eng.*, A200, 1995, 156-172
- [92] Miwa M. i in.: Relation between axial compressive strength of reinforcing fibres and fibre diameter. *Journal of Materials Science*, 31, 1996, 499-506
- [93] Karbhari V.M., Wilkins D.J.: Constituent scale and property effects on fibre-matrix debonding and pull-out. *Journal of Materials Science*, 26, 1991, 5888-5898
- [94] Pickard S.M., Miracle D.B.: An experimental study of residual stresses in SiC-fiber-reinforced Ti-based composites. *Mat. Science and Eng.*, A203, 1995, 59-68
- [95] Reddy S.K., Kumar S., Singh R.N.: Residual stresses in silicon carbide-zircon composites from thermal expansion measurements and fibre pushout test. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 12, 1994, 3221-26
- [96] Vedula M., Pangborn R.N., Queeney R.A.: Fibre anisotropic thermal expansion and residual thermal stress in a graphite/aluminum composite. *Composites*, 19, 1, 1988, 55-60
- [97] Chun-Hway Hsueh, Becher P.F.: Residual thermal stresses in ceramic composites, Part 2: With short fibers. *Mat. Science and Eng.*, A212, 1996, 29-35
- [98] Kuntz M., Meier B., Grathwohl G.: Residual stresses in fiber-reinforced ceramics due to thermal expansion mismatch. *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 10, 2607-2612
- [99] Norris J: Brush plating. *Metal Finishing*, 7/8, 1988
- [100] Brush plating solution instruction manual. Giant dragon Technical Development Corporation, Beijing, China.
- [101] Grześ J.: Właściwości użytkowe i mikrostruktura wybranych powłok stopowych Ni-W-Co uzyskanych w procesie nakładania tamponowego. *Prace ITME*, 38, 1992
- [102] Włosiński W., Pietrzak K., Olesińska W., Kaliński D.: Opracowanie kompozytu włókno węglowe - miedź. Sprawozdanie z badań w ramach projektu badawczego nr 7 1020 91 01 Warszawa: ITME 1993
- [103] Golański D.: Wpływ rozkładu temperatury i kształtu złącza na stan naprężeń własnych w spajanych kołowo symetrycznych elementach ceramiki korundowej ze stalą. Rozprawa doktorska, Warszawa: Wydaw. PW 1995
- [104] Ferenc K., Golański D., Kawka M.: Nowe materiały i ich technologie. Analiza naprężeń własnych (termicznych) w kołowo-symetrycznych połączeniach ceramiczno-metalowych obliczanych metodą elementów skończonych zadania sprężysto-plastycznego. Sprawozdanie z pracy badawczej IV-533-2, CPBR 2.4. p.4b. Zakład Spawalnictwa ITB PW, Warszawa 1990

- [105] Goldsmith A., Waterman T.E., Hirschorn H.J.: Handbook of thermophysical properties of solid materials. New York 1991
- [106] Metals Handbook. 8th edition
- [107] Charakterystyki stali. Seria D T.1. Cz.2 Katowice: Śląsk 1984
- [108] Matthews, R.D. Rawlings: Composite materials engineering and science. London: Chapman & Hall 1994
- [109] Kuno K.U. Stellbrink: Micromechanics of composites and Matrix Constituents. Munich: Hauser Publishers, 1996
- [110] Piechnik S.: Wytrzymałość materiałów dla wydziałów budowlanych, Warszawa: PWN, 1978

STUDIES OF COMPOSITE BRAZING MATERIAL FOR ALUMINA CERAMIC TO METAL JOINING

Summary

The paper presents the results of experiments on brazing Al_2O_3 oxide ceramics to metals (FeNi42 alloy and 15HM steel) using newly developed composite fillers: AgCuTi alloy / carbon fibres. The fillers used in the experiment differed from one another in the chemical composition of the matrix and the distribution of the fibres. The matrix of the brazes examined was the active braze in the form of 0.1mm thick foil with the chemical composition: 72.5%Ag; 19.5%Cu; 5% In; 3%Ti (wt. %) or a paste prepared based on the (AgCu₂₁Ni₂)Ti₃ alloy. The reinforcing material consisted of 1-2 mm long carbon fibres, bare or nickel coated. The volumetric percentage of the carbon fibres (bare as well as nickel coated) in these fillers was: 15, 20, 25, and 30 vol. %. The experiments have shown that the addition of short carbon fibres to an AgCuTi- based active brazing alloy resulted in up 60% improvement in shear joint strength of brazed joints between alumina ceramics and metal. The optimum fibre volume fraction in the brazing material was 20 vol. %. This improvement is attributed to the reduction of the thermal expansion coefficient and microstructural simplification of the alumina/braze interface. The effect of decreasing of thermal expansion coefficient of the composite filler on the state (magnitude and distribution) of thermal stresses and the shear strength of ceramic/metal joints have been examined using finite element modelling calculations and direct experiments. The results of calculations stresses have shown that the level of the residual stresses decreases as the thermal expansion coefficient of composites decreases. This reduction in the

stresses level can explain the increase of the strength of the ceramic/metal joints brazed using the composite filler (AgCuTi/ carbon fibres) compared to the joints brazed with the conventional filler. The presence of carbon fibres has also a significant effect on the microstructure and thickness of the braze/ceramic interface. Therefore, the use of carbon fibres as the elements reinforcing the conventional brazing fillers enables us to modify the braze/ceramic interface, which is very important since this layer determines the strength of the joint.

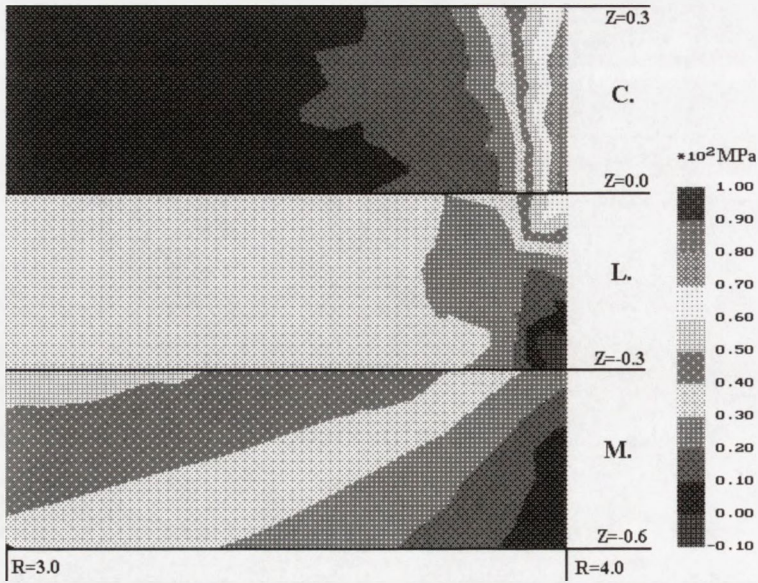
*Składam serdeczne podziękowania
promotorowi prof. dr hab.inż. Władysławowi Włosińskiemu
za okazaną pomoc, cenne wskazówki, uwagi i dyskusje.*

*Dziękuję
Dyrekcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych
za stworzenie warunków do realizacji niniejszej pracy.*

*Dziękuję
tym wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy.*

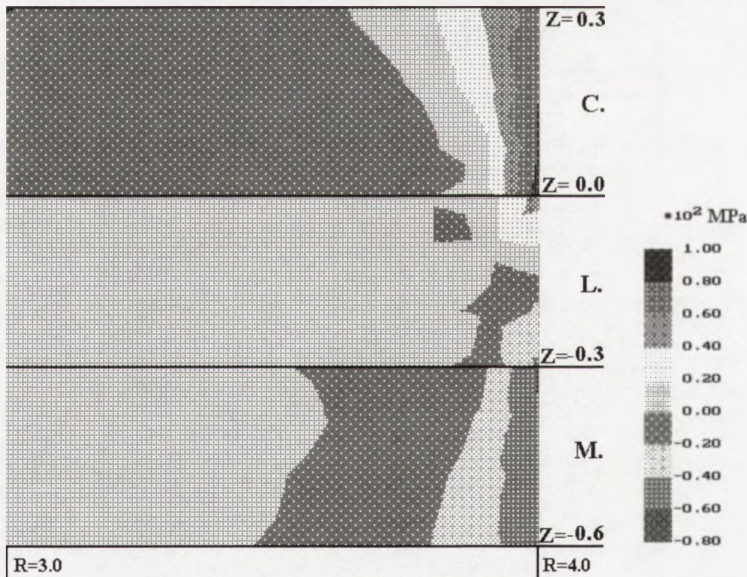
Załącznik A

Wyniki numerycznych obliczeń naprężeń własnych termicznych w złączach Al_2O_3 - stal 15HM spajanych lutem konwencjonalnym AgCuTi oraz spoiwem kompozytowym stop AgCuTi/20% obj. włókien węglowych



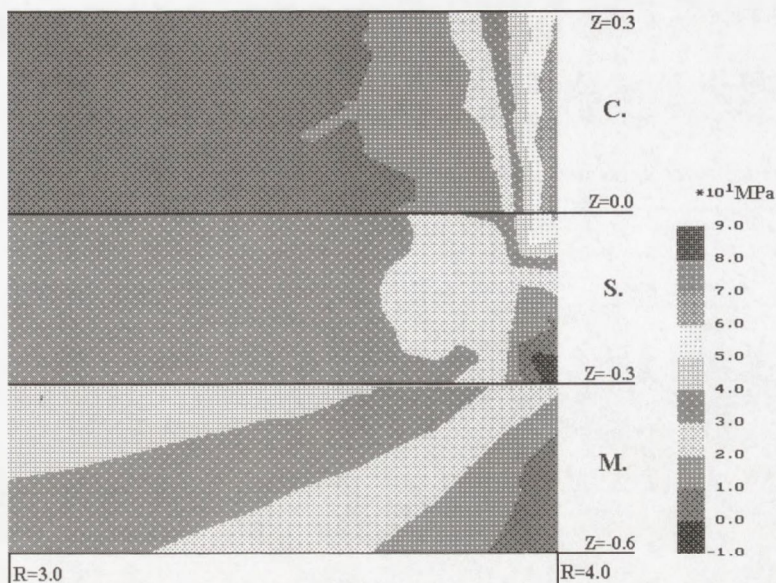
Rys. 1A. Rozkład naprężenia σ_{Max} - S1 dla modelu złącza Al_2O_3 - spoiwo konwencjonalne- stal 15HM.

Fig. 1A. Distribution of principle stress σ_{Max} - S1 in Al_2O_3 - conventional filler- 15HM steel joint.



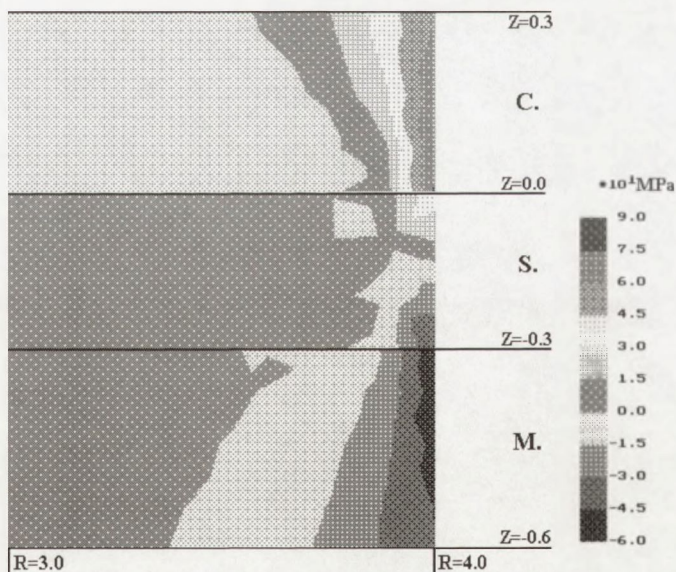
Rys. 2A. Rozkład naprężenia σ_z - SZZ dla modelu złącza Al_2O_3 - spoiwo konwencjonalne- stal 15HM.

Fig. 2A. Distribution of normal stress σ_z - SZZ in Al_2O_3 - conventional filler- 15HM steel joint.



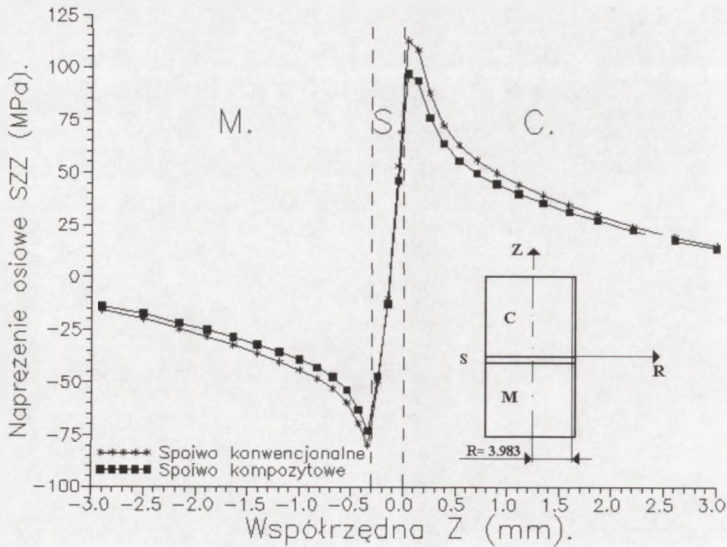
Rys. 3A. Rozkład naprężenia σ_{Max} - S1 dla modelu złącza Al_2O_3 - spoiwo kompozytowe - stal 15HM.

Fig. 3A. Distribution of principle stress σ_{Max} - S1 in Al_2O_3 - composite filler- 15HM steel joint.

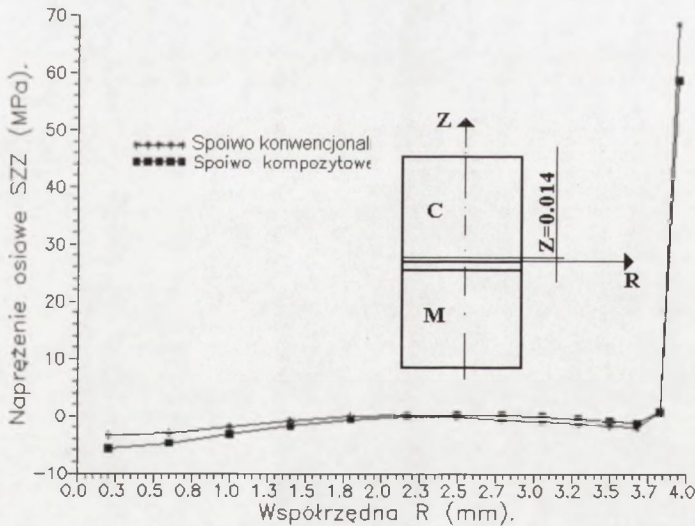


Rys. 4A. Rozkład naprężenia σ_z - SZZ dla modelu złącza Al_2O_3 - spoiwo kompozytowe - stal 15HM.

Fig. 4A. Distribution of normal stress σ_z - SZZ in Al_2O_3 - composite filler- 15HM steel joint.



Rys. 5A. Naprężenie σ_z - SZZ dla modelu złącza Al_2O_3 - stal 15HM spajanego spoiwem konwencjonalnym jak i spoiwem kompozytowym; wzdłuż osi Z dla stałej odległości $R = 3,983$ mm.
 Fig. 5A. Residual normal stress σ_z - SZZ in Al_2O_3 - 15HM steel joint produced using conventional filler(*) as well composite filler (■); along Z axis for $R = 3.983$ mm.



Rys. 6A. Naprężenie σ_z - SZZ dla modelu złącza Al_2O_3 - stal 15HM spajanego spoiwem konwencjonalnym jak i spoiwem kompozytowym; wzdłuż osi R dla stałej odległości $Z = 0,014$ mm.
 Fig. 6A. Residual normal stress σ_z - SZZ in Al_2O_3 - 15HM steel joint produced using conventional filler(*) as well composite filler (■); along R axis for $Z = 0.014$ mm .

OD REDAKCJI

W ramach serii „Prace ITME” ukazały się następujące zeszyty:

- Nr 45 - 1995 Maria Palczewska
Charakteryzacja defektów paramagnetycznych w związkach półprzewodnikowych typu $A^{III}B^V$ metodą ESR
- Nr 46 - 1995 Anna Wehr
Wpływ miedzi na złącza miedzyfazowe srebro-nikiel
- Nr 47 - 1996 Andrzej Bajor
Some problems of optical inhomogeneity testing in crystalline materials by imaging polarimetry
- Nr 48 - 1996 Zbigniew S.Rak
Uwarunkowania i możliwości formowania ciśnieniowego ceramiki z zastosowaniem różnych mediów poślizgowo-wiązujących
- Nr 49 - 1997 Inżynieria Materiałów Elektronicznych
II Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN
- Nr 50 - 1997 Grzegorz Gawlik
Wpływ warunków implantacji i obróbki cieplnej na strukturę stopów żelaza
- Nr 51 - 1998 Zbigniew Gałązka
Teoretyczna i doświadczalna analiza naprężeń cieplnych i resztkowych w wybranych kryształach tlenkowych
- Nr 52 - 1998 Agnieszka Grabias
Struktura i własności magnetyczne amorficznych i nanokrystalicznych stopów $FeZrBCu$

W przygotowaniu:

- Nr 54 -1999 Jerzy Sass
Rentgenodyfrakcyjna analiza odkształceń koherentnych w półprzewodnikowych strukturach warstwowych $A^{III}B^V$



Ośrodek Informacji Naukowej i Technicznej (ds3)

Ośrodek Informacji Naukowej i Technicznej ITME gromadzi, opracowuje i rozpowszechnia informację naukową i techniczną dotyczącą tematyki związanej z działalnością Instytutu. Zbiory biblioteczne ośrodka liczą 16000 wydawnictw zwartych, 400 tytułów czasopism, 3500 sprawozdań z prac naukowo-badawczych niepublikowanych.

W 1993 roku Ośrodek utworzył bazę danych MATERIAŁY ELEKTRONICZNE i ICH ZASTOSOWANIA, która składa się z trzech podbaz:

1. podbaza - selektywna bibliografia opublikowanego piśmiennictwa krajowego i zagranicznego w tym "Dorobek publikacyjny pracowników ITME"
2. podbaza - bibliografia oraz abstrakty niepublikowanych sprawozdań z prac naukowo-badawczych ITME (projekty zamawiane, celowe, granty, prace statutowe, własne, prace zamawiane) wysyłane następnie do Ogólnokrajowego Systemu Informacji o Pracach Badawczych - SYNABA oraz Informacji Sygnalnej PAN
3. podbaza - informacja prospektywna o konferencjach, sympozjach, seminariach międzynarodowych, zagranicznych i krajowych.

Bazę udostępnioną w internecie można przeszukiwać za pomocą słów kluczowych lub w ramach profili tematycznych:

1. Krzem i przyrządy z Si
2. Związki półprzewodnikowe A(III)B(V)
3. Pozostałe materiały półprzewodnikowe;
4. Materiały elektrooptyczne, piezoelektryczne i laserowe
5. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe i podłoża
6. Materiały ceramiczne. Złącza ceramika-metal
7. Szkła dla zastosowań optycznych. Światłowodów
8. Kompozyty. Materiały stykowe. Spoiwa i stopy metaliczne
9. Pasty do układów hybrydowych
10. Metalizacja. Czyste metale. Stopy amorficzne. Układy wielowarstwowe metaliczne
11. Półprzewodnikowe przyrządy mikrofalowe i układy scalone
12. Przyrządy z akustyczną falą powierzchniową
13. Czujniki
14. Fotolitografia. Jonolitografia. Elektronolitografia. Maski
15. Profil tematyczny na żądanie użytkownika.

Rekordy w ramach profilu posortowane są wg nazwiska pierwszego autora.

Baza została udostępniona za pomocą programu EASYINT.

Uwagi i pytania: jabrze_e@sp.itme.edu.pl; ointe@sp.itme.edu.pl

<http://rcin.org.pl>

FTIR, EPR, ICP, RBS, spektrometria IR i UV, absorpcja atomowa, wysokorozdzielcza dyfrakcja rentgenowska, fotoluminescencja, DLTS, PITS, mikroskopia optyczna i elektronowa; charakteryzacja podzespołów elektronicznych: pomiary impedancyjne i pomiary widm promieniowania i szumów).

Main S&R activities: research and development, semiconductor materials (Si, GaAs, GaAsP, GaP, InP); electrooptical and piezoelectrical materials (YAG, CaF₂, LiNbO₃, LiTaO₃, quartz); substrate materials for high-temperatures superconductors ceramic materials (based on Al₂O₃ and ZrO₂), glasses for optical telecommunication, composite materials; pastes (conducting, insulating, resistive), pure metals, inorganic compounds and solvents; semiconductor microwave and optoelectronic devices (MESFET transistors, Schottky diodes), lasers, photodetectors monolithic microwave integrated circuits, acoustic surface wave filters.



**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel./fax-dyrektor: (4822) 8359003

tel.: (4822) 8353041-9

e-mail: itme@sp.itme.edu.pl

<http://sp.itme.edu.pl>

Główne kierunki działalności Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych - prowadzenie badań naukowych i prac badawczo-rozwojowych dotyczących: technologii otrzymywania i efektywnego wykorzystania materiałów elektronicznych.

Działania te dotyczą następujących materiałów i zastosowania ich w podzespołach: materiały i związki półprzewodnikowe (Si, GaAs, GaP, InAs, InP); epitaksjalne warstwy półprzewodnikowe (Si, GaAs, GaP, InP, GaAsP, InGaAs, InGaAsP, InGaAlP, GaAlAs, InAlAs); materiały laserowe (YAP, YAG: Nd, Er, Pr, Ho, Tm, Cr); epitaksjalne warstwy YAG; materiały elektrooptyczne i piezoelektryczne (kwarc, LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$); materiały optoelektroniczne i nieliniowe (CaF_2 , BaF_2 , boran baru BBO); materiały podłożowe pod wysokotemperaturowe warstwy nadprzewodzące (SrLaGaO_4 , SrLaAlO_4 , CaNdAlO_4 , NdGaO_3); materiały i kształtki ceramiczne (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4); szkła o zadanych charakterystykach spektralnych i aktywne włókna światłowodowe i obrazowody; kompozyty metalowo-ceramiczne; złącza zaawansowanych materiałów ceramicznych (Si_3N_4 , AlN) i kompozytów z metalami; kompozyty metalowe i czyste metale (Ga, In, Al, Cu, Zn, Ag, Sb); pasty do układów hybrydowych; diody Schottky'ego, tranzystory FET i HEMT; lasery, fotodetektory; filtry i rezonatory z akustyczną falą powierzchniową; maski chromowe do fotolitografii.

Instytut wykonuje usługi w zakresie technologii HI-TECH takich jak: fotolitografia, elektronolitografia, osadzanie cienkich warstw, obróbka termiczna oraz charakteryzacja materiałów (spektrometria mas i Mössbauera,

ciąg dalszy na str.3 okładki