Dokument techniczny | Sierpień 2014
Dipl.-Min. Helmut Mayer

FRIALIT®-DEGUSSIT®
Ceramika techniczna

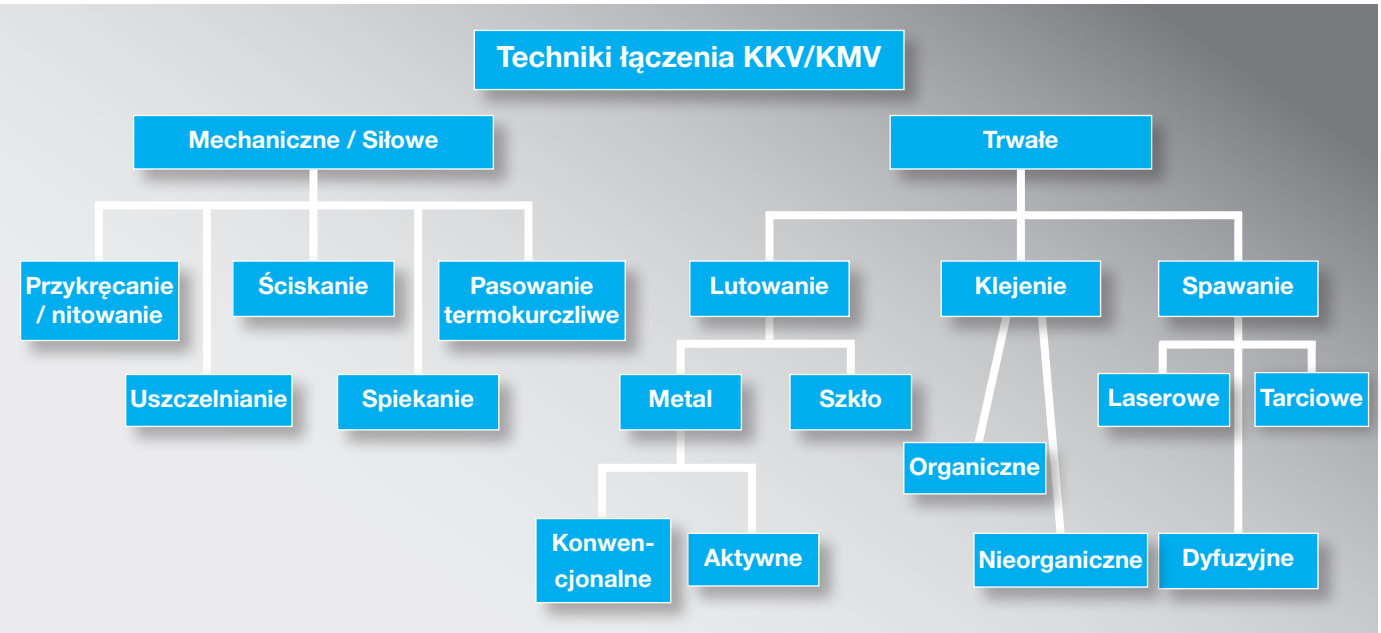
Łączenie ceramiki technicznej



FRIATEC

1. Wstęp

Wyroby z zaawansowanej ceramiki technicznej, tj. materiałów takich jak Al_2O_3 lub ZrO2, mają za zadanie sprostać najbardziej złożonym wymaganiom, najczęściej w centralnej funkcji danej konstrukcji technicznej. Dla optymalnego wykorzystania ponadprzeciętnych właściwości ceramiki technicznej, istnieje zazwyczaj potrzeba łączenia jej z elementami z innych materiałów, głównie z metali lub też z ceramiki za pomocą połączeń ciernych, kształtowych lub przy użyciu dodatkowego materiału łączącego [1, 2]. Rysunek 1 przedstawia przegląd wybranych metod łączenia [3] dla połączeń ceramiki z metalami (CM) oraz połączeń ceramiki z ceramiką (CC). Kluczowymi czynnikami w doborze odpowiedniej metody łączenia i powiązanymi z nią kosztami produkcji są wymagania technicznie stawiane całemu elementowi, jak np. niezawodność działania w ekstremalnych warunkach często przez ponad dziesięć lat. Poniżej opisano metody łączenia i zasady projektowania łączeń, które FRIALIT-DEGUSSIT jako oddział ceramiki w firmie FRIATEC AG wypracował przez ponad trzydzieści lat rozwiązując szereg skomplikowanych problemów technicznych.

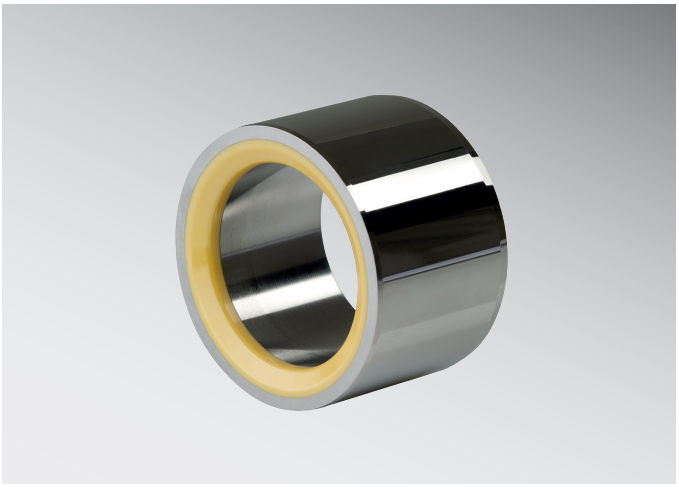


Rys. 1: Techniki łączenia kompozytów ceramiczno - metalowych i ceramiczno - ceramicznych

2. Techniki łączenia

2.1 Połączenia kształtowe i cierne

Metody te, jak np. pasowanie skurczowe metali z ceramiką stosuje się w miarę możliwości jak najczęściej, ponieważ przy stosunkowo niskim koszcie technicznym są one w stanie osiągnąć wysoką niezawodność w rzeczywistych warunkach eksploatacji. W pojedynczych przypadkach możliwe jest uzyskanie próżnioszczelnego łączenia tą metodą poprzez wprowadzenie dodatkowych plastycznych międzywarstw pomiędzy ceramikę a metal. Główne zasady techniki pasowania termokurczliwego omówiono w dokumencie [4]. Jako typowy przykład tego łączenia na rysunku 2 przedstawiono matrycę prasy wykonaną z ceramiki cyrkonowej Mg-PSZ (FRIALIT FZM), spasowaną skurczowo ze stalą. Jak wykazały przeprowadzone badania wewnętrzne, by móc wycisnąć ceramiczny pierścień o średnicy 19 mm i długości 17 mm spasowany skurczowo ze stalową rurką, potrzeba nacisku o sile co najmniej 25 kN w temperaturze pokojowej.

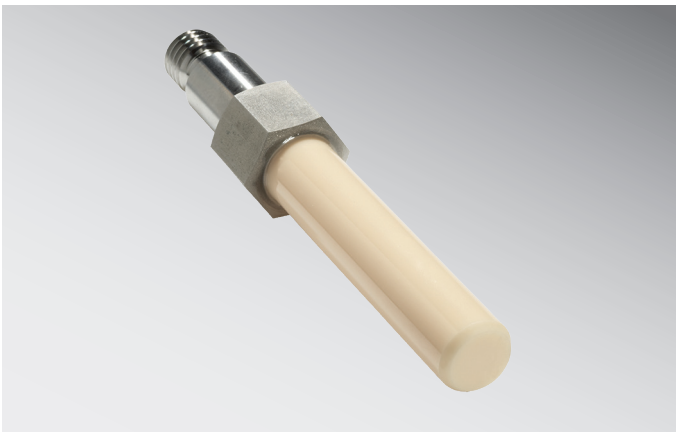


Rys. 2: Pierścień z ceramiki FRIALIT FZM spasowany termokurczliwie ze stalą

2.2 Połączenia trwałe

2.2.1 Klejenie za pomocą klejów organicznych

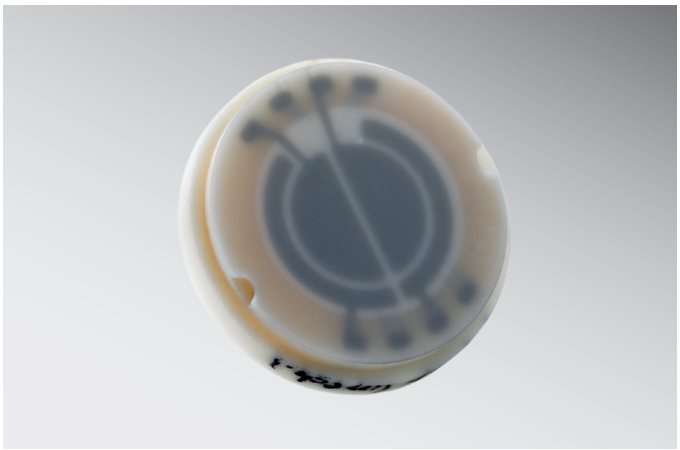
Ta technika łączenia używana jest głównie do zastosowań wymagających wysokiej wytrzymałości mechanicznej wiązania przy temperaturze pracy w obszarze 150 °C, w których na przykład, połączenie skurczowe nie jest możliwe ze względu na konstrukcję. Przy zastosowaniu specjalnych, termoutwardzalnych klejów duroplastycznych w połączeniu z odpowiednią konstrukcją powierzchni przylegających, osiągnięto wytrzymałość na rozciąganie takich połączeń wynoszącą co najmniej 50 MPa w temperaturze pokojowej. Typowym przykładem produktu wytwarzanego poprzez klejenie jest tłok wysokociśnieniowy wykonany z ceramiki Al_2O_3 FRIALIT F99.7, połączony ze stalą nierdzewną.



Rys. 3: Połączenie klejowe ceramicznego tłoka pompy z FRIALIT F99.7 ze stalą nierdzewną

2.2.2 Lutowanie szkłem

Podstawą tej metody łączenia jest zastosowanie odpowiedniego lutu szklanego o współczynniku rozszerzalności cieplnej dopasowanym do łączonego materiału ceramicznego, ponieważ szkło nie posiada właściwości plastycznych. Przy lutowaniu szkłem ceramiki z ceramiką (CC) z łatwością można uzyskać łączenia o wytrzymałości 100 MPa w temperaturze pokojowej. Rysunek 4 przedstawia przykładową komórkę pomiarową z ceramiki Al_2O_3 lutowaną szkłem do mierzenia ciśnienia bezwzględnego, która działa zgodnie z pojemnościową zasadą pomiaru w obszarze ciśnień do 2,6 bar. W zakresie temperatury od – 40 °C do + 95 °C, system ten osiąga histerezę błędu sygnału pomiarowego na poziomie mniejszym niż 0,05 %. Przy obecnej technologii maksymalna temperatura zastosowania łączenia CC lutowanego szkłem wynosi 1100 °C w powietrzu. Jeden z przykładów konstrukcji pracującej na tym poziomie temperatury jest pokazany na rysunku 5.



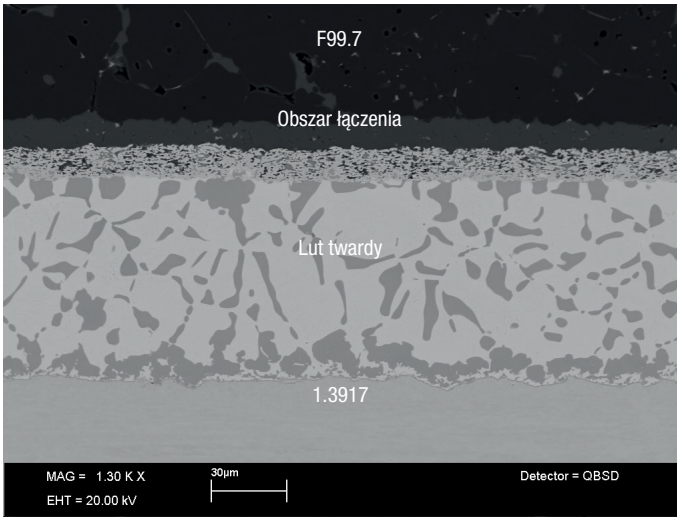
Rys. 4: Czujnik ciśnienia lutowany szkłem



Rys. 5: Generator ozonu z ceramiki FRIALIT F99.7 lutowanej szkłem

2.2.3 Lutowanie twarde

Połączenia ceramiki Al_2O_3 z różnego typu metalami zostały opanowane przez dziesięciolecia na przykładach skomplikowanych urządzeń i układów elektrycznych w elektrotechnice i instalacjach przemysłowych, gdzie od kompozytów ceramika - metal wymaga się kombinacji szczególnych właściwości, takich jak wysoka izolacyjność materiału, szczelność w wysokiej próżni i wysoka wytrzymałość mechaniczna w temperaturze nawet powyżej 500 °C. Klasyczna technologia produkcji przepustów elektrycznych i elementów izolacyjnych o wspomnianych wyżej właściwościach oparta jest na metodzie zastosowania molibdenu manganu. Metoda ta została opracowana w pierwszej połowie minionego stulecia [5]. Punktem wyjścia dla tego procesu jest mieszanina proszku molibdenu manganu z dodatkami krzemianowymi, które są przekształcane do postaci pasty poprzez dodanie organicznego spoiwa. Przy odpowiednim dostosowaniu lepkości powstałej pasty można nanosić ją na podłoże ceramiczne z Al_2O_3 przez malowanie, sitodruk, opryskiwanie, polewanie lub zanurzanie. Podczas późniejszego procesu wypalania w temperaturze powyżej 1200 ° C w atmosferze redukującej, fazy krzemianowe o niskiej temperaturze topnienia reagują z materiałem ceramicznym. W tym samym czasie molibden tworzy spiekaną, porowatą warstwę. W pustą objętość porów powstałej warstwy penetruje stopiona faza krzemianowa. Podczas chłodzenia od temperatury wypalania stop twardnieje, w wyniku czego powstaje warstwa materiału zespolona z podstawową powierzchnią ceramiczną [6-8]. Ponieważ większość dostępnych na rynku lutów do lutowania próżniowego nie nawilża w wystarczającym stopniu tej warstwy, nakładana jest dodatkowa, zewnętrzna warstwa 2...5 µm niklu lub miedzi poprzez metalizowanie autokatalityczne lub galwaniczne. Tak przygotowana metalizowana warstwa może być lutowana z wybraną częścią metalową w atmosferze redukcyjnej lub w próżni przy wystarczająco niskim ciśnieniu resztkowym. Standardowo jako lut stosuje się eutektyczny stop AgCu28. Rysunek 6 przedstawia przekrój poprzeczny przez ceramikę FRIALIT F99.7, która została zlutowana z materiałem 1,3917 za pomocą wyżej opisanej metody. W próbach na rozciąganie [9], połączenie lutowane materiałów osiąga wytrzymałość przekraczającą 200 MPa. Jeżeli w danym zastosowaniu wymagana jest wyższa temperatura pracy, działanie w warunkach korozyjnych i pod obciążeniem lub musi być użyty metal, który jest trudno zwilżalny przez AgCu28, stosowane są inne twarde luty odpowiednie dla konkretnych warunków (patrz Tabela 1). Już od około 25 lat znane są materiały do lutowania, które dzięki zawartości < 5% składnika aktywnego, jak np. Ti lub Zr, umożliwiają bezpośrednie lutowanie ceramik Al_2O_3 i ZrO_2 z pominięciem procesu wcześniejszej metalizacji.



Rys. 6: Przekrój poprzeczny metalizowanej MoMn ceramiki FRIALIT F99,7 lutowanej z 1.3917

Materiał części metalowej		Materiał lutowniczy		
Material Nr	Symbol DIN	Typ	Solidus (°C)	Likwidus (°C)
-	ST37	SnAg4	221	221
1.4301	X 5 CrNi 18 10	AgCu28	779	779
1.4541	X 6 CrNi Ti 18 10	AgCu26, 6Pd5	807	810
1.4571	X 6 CrNiMoTi 17 12 2	AgCu21Pd25	901	950
1.3917	Ni 42	AuNi18	950	950
1.3981	NiCo 29 18	CuGe10	900	1000
1.3982	NiCo 28 23	AuCu65	1000	1020
2.0040	OF - Cu	AgCu26, 5Ti	780	805
2.0070	SE - Cu			
2.4610	Hastelloy C4			
-	CuNi44			
-	Cu Sn5			
Metale czyste (> 99%)	Ti, Nb, Mo, Ni, Pt, Cu (OF, SE), Ag			

Tabela 1: Materiały komponentów metalowych i materiałów lutowniczych (wybrane)

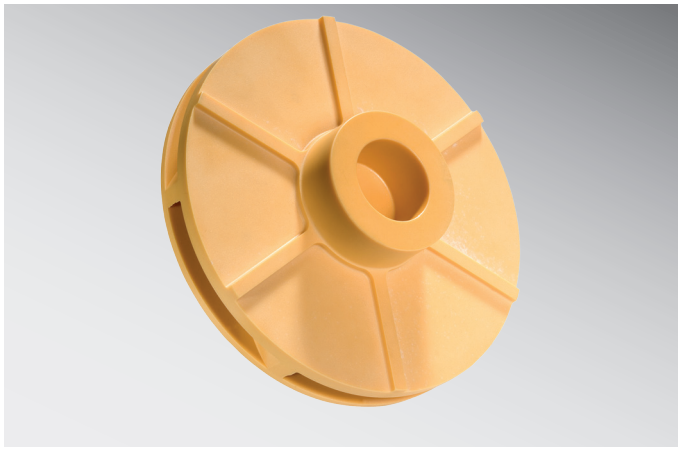
Jednak lutowanie to może być przeprowadzane tylko w atmosferze gazu obojętnego lub w próżni, w przeciwnym wypadku, ze względu na reakcję metalu aktywnego z atmosferą pieca, część ceramiczna nie jest wystarczająco zwilżana lutem. Wytrzymałość mechaniczna komponentów lutowanych aktywnie jest na podobnym poziomie co wytrzymałość kompozytów lutowanych na twardo z wcześniejszą metalizacją [10, 11]. Luty aktywne nie mogą być jednak stosowane tak szeroko jak luty standardowe do klasycznych systemów MoMn, ze względu na tendencję tych lutów do pozostawania w depozycie podczas procesu lutowania. Aby osiągnąć klasę szczelności < 10-9 mbar•l / s dla He w łączeniach ceramika – metal warunki lutowania muszą być precyzyjnie kontrolowane, aby uniknąć powstawania ekstremalnie kruchej fazy. W przypadku lutowania ceramiki cyrkonowej Mg-PSZ konieczne jest lutowanie aktywne, ponieważ temperatura wtopienia metalizacji MoMn leży w obszarze, który może skutkować przemianą fazową indukowaną termicznie tlenku cyrkonu i w konsekwencji jego zniszczeniem.

2.2.4 Współspiekanie i spawanie dyfuzyjne

Metoda współspiekania wykorzystywana jest m.in. w produkcji komórki pomiarowej do przepływomierzy magnetyczno – indukcyjnych [12]. W tym przypadku z ceramiką łączona jest elektroda kompozytowa Pt – cermetal przy zapewnieniu wysokopróżniowej szczelności. Aplikując ciśnienie 60 bar we wnętrze rury ceramicznej, w rurowych komórkach pomiarowych wykonanych z FRIALIT FZM z umieszczonymi centralnie cermetalowymi elektrodami osiągnięto klasę szczelności < 10-10 mbar•l/s dla He. By rozerwać element przedstawiony na rysunku 7 potrzebne jest ciśnienie > 1000 bar. Rozerwane części w takich badaniach nie wykazują dominującego pęknięcia w rejonie cermetalu, wskazując tym samym, na panujące tam warunki niskich naprężeń. Komponenty z czystej ceramiki, gdzie wymagane są struktury o wysokim stopniu złożoności, mogą być wykonane tylko stosunkowo skomplikowanymi i drogimi metodami. Jeżeli wymagane jest łączenie komponentów wyłącznie z materiałów tego samego typu, pozostaje tylko możliwość spawania dyfuzyjnego jako praktyczny proces wspólnego zblokowania materiałów. Przy użyciu tej metody wykonano wirnik pompy z FRIALIT F99,7 przedstawiony na rysunku 8.



Rys. 7: Wykładzina przepływomierza elektromagnetycznego z ceramiki FRIALIT FZM



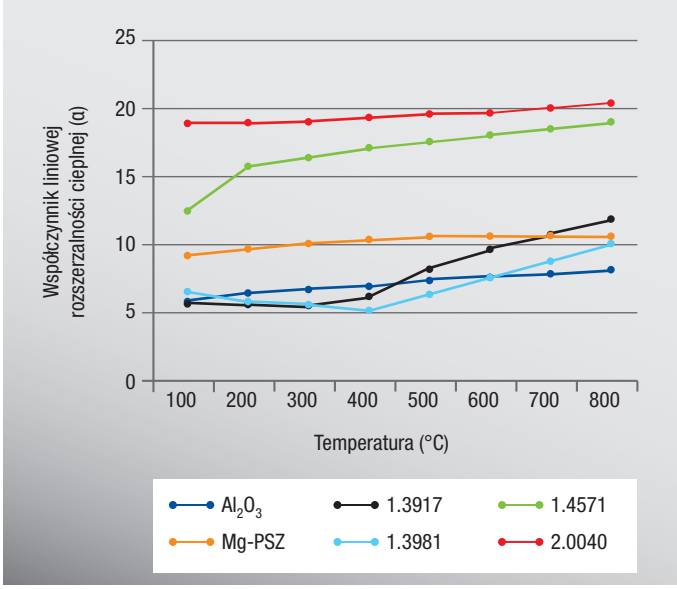
Rys. 8: Wirnik pompy z FRIALIT F99.7

3. Konstrukcja

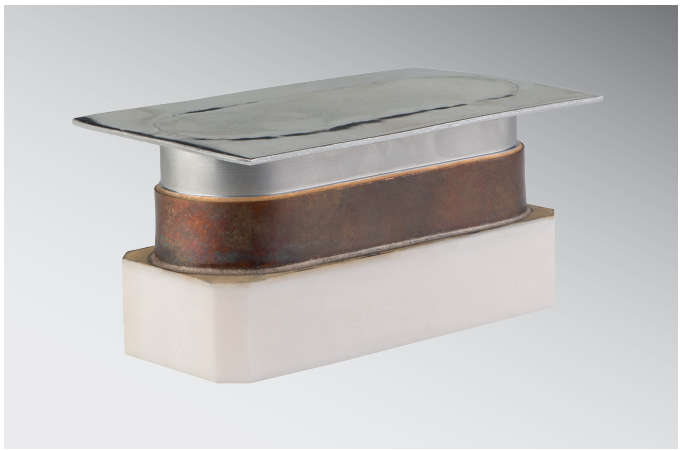
Rozdział ten dotyczy głównie połączeń ceramika – metal (CM) w zastosowaniach w elektronice i inżynierii elektrycznej, ponieważ w takich projektach często musi być realizowane połączenie materiałów różnego typu wraz z różnorodną konstrukcją. Dodatkowo produkty te muszą spełniać ogólne wymagania dla szczelności w wysokiej próżni oraz warunek wysokiej wytrzymałości mechanicznej i cieplnej.

3.1 Termiczne dopasowanie łączonych komponentów

Dla niezawodnego połączenia ceramiki z materiałami metalowymi najistotniejszy jest współczynnik rozszerzalności cieplnej oraz elastyczność i zachowania plastyczne materiałów części łączonych. W drodze przykładu, rysunek 9 przedstawia współczynniki liniowej rozszerzalności cieplnej (α) różnych metali dla różnych temperatur w porównaniu z ceramiką alundową Al_2O_3 i cyrkonową Mg-PSZ. Wykres pokazuje, że zwłaszcza w procesach wysokotemperaturowych różne współczynniki rozszerzalności cieplnej łączonych materiałów muszą minimalizować naprężenia szczątkowe w strefie łączenia, przy pomocy odpowiedniej konstrukcji i dostatecznie elastycznego i plastycznego odkształcenia co najmniej jednego z łączonych komponentów, w celu zapewnienia niezawodnego działania całego układu. Skrajny przykład pokazany jest na rysunku 10. Przedstawia on fragment rury o prostokątnym obrysie zewnętrznym i w przybliżeniu owalnym kształcie wewnętrznym. Rury takie stosowane są, na przykład, w systemach akceleratorów cząstek w dużych instytutach badawczych, gdzie specjalna geometria ceramiki narzucana jest przez otaczające magnesy. Ponieważ profil wymagań zezwala na zastosowanie wyłącznie metali o właściwościach diamagnetycznych, do podstawowej ich konstrukcji wybrano ceramikę Al2O3 i stal austenityczną. Ze względu na zmniejszoną symetrię osiową, dużą różnicę współczynników rozszerzalności α i niską ciągliwość stali należy spodziewać się, że bezpośrednie lutowanie aktywne nie zapewni połączenia szczelnego w wysokiej próżni. Aby zminimalizować naprężenia szczątkowe w strefie łączenia, wprowadzono ciągliwą warstwę pośrednią wykonaną z miedzi i w celu sprawdzenia odporności termicznej całej lutowanej jednostki, dodatkowa płyta z tego samego materiału została przyspawana na stalowym pierścieniu. Część zlutowana w dwóch etapach (pierwszy etap obejmujący lutowanie twarde miedzi ze stalą 1.4571 oraz drugi etap, w niższej temperaturze, lutowanie części z pierwszego etapu ze zmetalizowaną ceramiką) osiągnęły wielkość przecieku <10-10 mbar • l / s dla He w przeprowadzonej próbie szczelności. Z odkształcenia miedzi o około 1 mm na wzdłużnych powierzchniach bocznych w obszarze łączenia, można wywnioskować, że naprężenia mechaniczne powstałe tam podczas chłodzenia z temperatury lutowania zostały wystarczająco zredukowane przez przepływ plastyczny.



Rys. 9: Rozszerzalność cieplna różnych materiałów ceramicznych i materiałów metalowych w funkcji temperatury



Rys. 10: Łączenie lutowane na twardo FRIALIT F99.7, miedzi i 1.4571

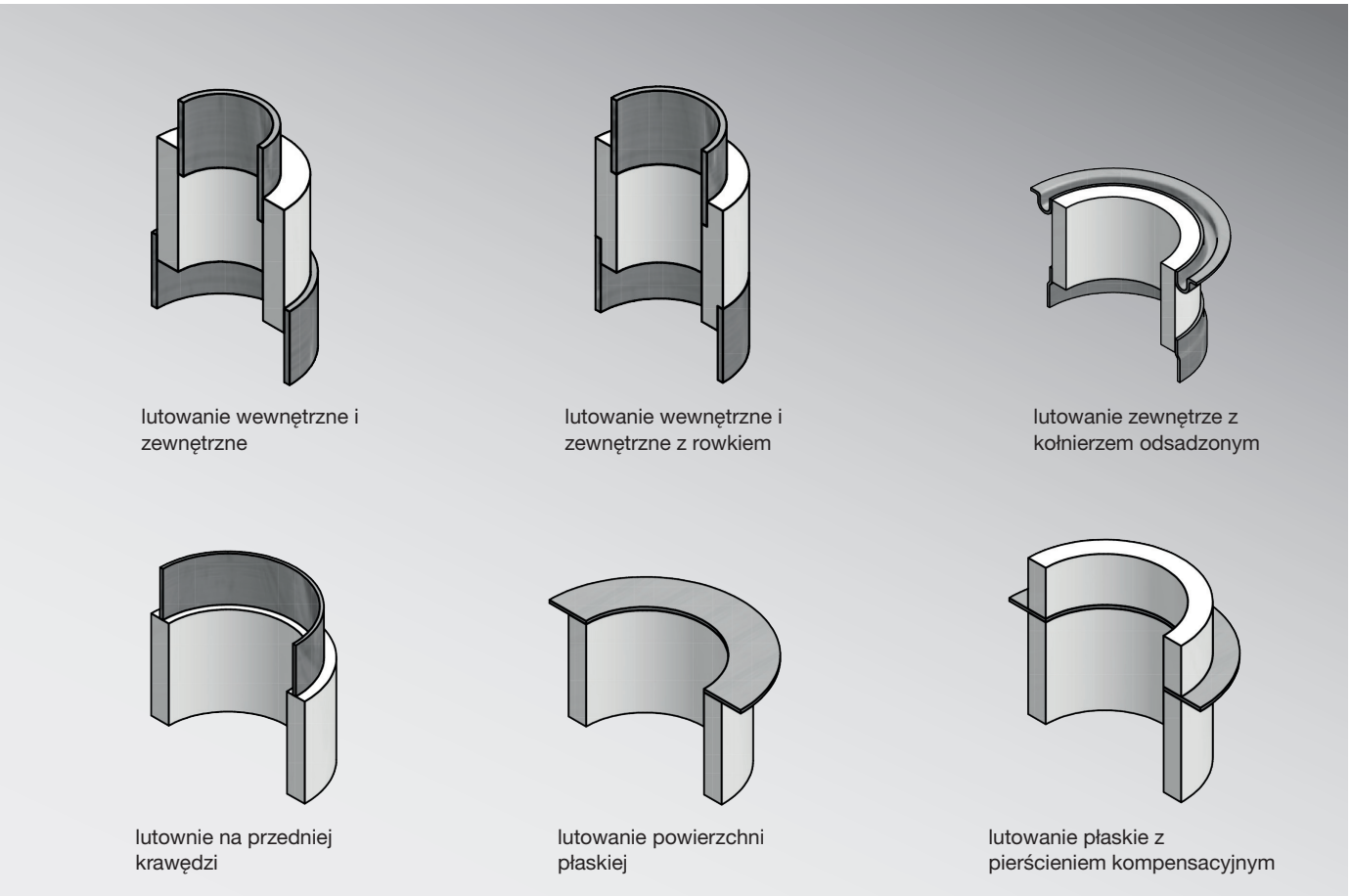
3.2 Typy konstrukcji

Przy projektowaniu łączeń CM oraz CC, konstruktor przejmuje na siebie odpowiedzialne zadanie, gdzie z jednej strony, należy dostarczyć klientowi produkt, który w pełni spełnia jego wymagania, a z drugiej strony, zapewnić możliwość produkcji danej części w rozsądnych kosztach.

Oznacza to w szczegółach:

- Realizacje wymaganego profilu właściwości przy użyciu możliwie najprostszych rozwiązań ze standardowych prefabrykatów
- Projektowanie zorientowane na ceramikę
- Projektowanie zorientowane na proces produkcji

Poprawna selekcja materiałów według ich funkcji wymaga bardzo szczegółowej wiedzy o profilu wymagań dla danego produktu. Projekt konstrukcji łączonych determinowany jest przez możliwości geometryczne, warunki instalacji, użyte materiały i ich dopasowanie termiczne. Na rysunku 11 przedstawiono kilka podstawowych typów konstrukcji kompozytowych regularnie realizowanych przez lutowanie ceramiki technicznej. Wybór powszechnie stosowanych materiałów metalicznych pokazano w tablicy 1.
Tam gdzie to możliwe, kompozyt jest zaprojektowany w taki sposób, że po zlutowaniu metalowa część przede wszystkim narzuca obciążenia ściskające na ceramikę, ponieważ ceramika osiąga najwyższe wartości wytrzymałości pod wpływem tego rodzaju obciążeń. Szczególny zakres stosowania w konstrukcjach dany jest przez metale o wysokiej plastyczności, które podobnie jak miedź przy odpowiednim projekcie, umożliwiają produkcję szczelnych wysoko próżniowo części, symetrycznych osiowo, o średnicy ponad 250 mm. Rysunek 12 przedstawia kilka typowych przykładów elementów lutowanych, szczelnych w wysokiej próżni, które obecnie stosuje się w tych obszarach elektrotechniki i elektroniki o restrykcyjnych wymaganiach dotyczących szczelności, właściwości termomechanicznych i odporności na ciśnienie, temperaturę i często na atak korozyjny.



Rys. 11: Podstawowe rodzaje połączeń metal-ceramika

4. Przykłady produktów

Poniżej zestawiono kilka typowych przykładów produktów lutowanych, szczelnych w wysokiej próżni, stosowanych obecnie w obszarach elektrotechniki i elektroniki o zaawansowanych wymaganiach dotyczących szczelności próżniowej, właściwości termomechanicznych i odporności na ciśnienie, temperaturę i często na atak korozyjny.

Elektrotechnika
- Przepusty jedno i wielo pinowe
- Przepusty wysokociśnieniowe do technologii lądowej / morskiej
- Rury izolujące do płynów, gazów i ultra wysokiej próżni
- Izolatory wsporcze
- Elementy izolacyjne do technologii akceleratora cząstek
- Elementy izolacyjne do czujników

Technologia pomiaru i kontroli
- Zakończenia kablowe do termopar i elementów grzejnych
- Hermetyczne przepusty do pomiaru przepływu i poziomu
- Obudowy magnetycznych ustawników pozycyjnych
- Komponenty czujników ciśnienia, temperatury, zawartości tlenu itp
- Komponenty uginające i skupiające wiązkę elektronową w mikroskopach elektronowych

Technologia medyczna
- Obrotowe lampy rentgenowskie w tomografii komputerowej
- Wzmacniacze obrazu X-Ray w radiografii
- Komponenty działa elektronowego
- Izolatory źródła promieniowania rentgenowskiego

Technologia akceleratora cząstek
- Komora dipolowa, komora kwadrupolowa i komora kickera do uginania i skupiania wiązek ciężkich jonów
- Okna sprzęgające w wysokich częstotliwościach
- Izolatory i akceleratory do zastosowań wysokonapięciowych
- Metalizowana ceramika do stochastycznego chłodzenia wiązki

Technologia próżniowa
- Przepusty szczelne w ultra wysokiej próżni do różnych napięć i prądów
- Izolatory i rury izolacyjne w elementach konstrukcyjnych
- Ceramiczne hamulce do systemów próżniowych
- Wsporniki żarnika





Literatura

[1] Nicholas, M.G.: Joining of Ceramics. Chapman and Hall, London, New York, Tokyo, Melbourne, Madras (1990), 215 S.

[2] Informationszentrum Technische Keramik: Brevier Technische Keramik. Fahner Verlag, Lauf (2003)

[3] Lugscheider, E., Krappitz, H., Boretius, M.: Fügen von Hochleistungskeramik untereinander und mit Metall. Techni- sche Mitteilungen 80 (1987) 231 –237

[4] DIN 7190. Beuth Verlag, Berlin (1988).

[5] Pulfrich, H.: Ceramic – to – Metal Seal. US Pat. No. 2,163,407 (1939)

[6] Meyer, A.: Zum Haftmechanismus von Molybdän/Mangan-Metallisierungs- schichten auf Korundkeramik. Ber. DKG 42 (1965), 405 – 444, 452 – 454

[7] Helgesson, C. J.: Ceramic – to – Metal Bonding. Technical Publishers Inc. Cambridge, Mass. (1968)

[8] Twentyman, M. E.: High – Temperatu- re Metallizing. Parts 1 – 3. J. Mater. Sci. 10 (1975) 765 – 798

[9] Merkblatt DVS 3101-1. Mechanische Prüfung von Keramik-Metall-Verbindungen. Bestimmung der Haftfestigkeit von hartlötfähig metallisierter Keramik durch Zugprüfung. DVS-Verlag Düsseldorf (1999)

[10] Turwitt, M.: Bending Test for Active Brazed Metal/Ceramic Joints – A Round Robin. cfil Ber. DKG 71 (1994) 406 – 410

[11] Boretius, M.: Aktivlöten von Hochleis- tungskeramiken und Vergleich mit konventionellen Lötverfahren. Technisch-Wissenschaftliche Berichte der RWTH Aachen. Nr. 33 (1991), 186 S.

[12] Mayer, H., Stevens, U.: Thermomechanisch robust - Oxidkeramische Präzisionsmesszellen für die magnetisch-induktive Durchflussmessung. Prozessautomation & Messtechnik 4 (2006) 26 – 31

FRIATEC Aktiengesellschaft
Ceramics Division
Steinzeugstraße 50
68229 Mannheim, Germany
Tel: +49 621 486-1378
Fax: +49 621 486-1605
info-frialit@friatec.de
www.friatec.de

FRIATEC
an Aliaxis company