

KORUNDNA KERAMIKA ZA SPAJANJE S KOVINO

ALUMINA CERAMICS FOR CERAMIC TO METAL SEALS

ALENKA [VENTNER KOSMOS, L. BELI ^

IEVT, Teslova 30, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Spoji keramike s kovino se v vakuumski tehnologiji (iroko uporabljajo. Za spajanje po postopku MoMn je najbolj primerna gosta korundna keramika z gostoto nad $3,70 \text{ g/cm}^3$ in povpre-no zrnastostjo 15-20 μm . Preiskovali smo keramiko 98% Al_2O_3 z dodatki iz sistemov CaO-SiO_2 in CaO-MgO-SiO_2 . [tudirali smo vpliv sestave dodatkov in izhodne zrnastosti glinice na zgo{-evanje in razvoj mikrostrukture. Najprimernej(e mikrostrukture s povpre-no zrnastostjo 14 oziroma 20 μm smo dosegli z grobozrnato glinico. Sestava dodatka je bila 35% CaO , 5% MgO , 60% SiO_2 oziroma 40% CaO in 60% SiO_2 in s podalj{anim sintranjem pri 1700°C .

Klju-ne besede: spoji keramika - kovina, korundna keramika, dodatki korundni keramiki

Metal-to-ceramic seals are widely used in high vacuum technology. Dense high alumina ceramics with average grain diameter from 15 to 20 μm and densities over 3.70 g/cm^3 are the most suitable for MoMn metallization. In the present work 98% Al_2O_3 ceramics with additives from the CaO-SiO_2 and CaO-MgO-SiO_2 systems were investigated. The influence of additive composition and starting alumina powder on densification and microstructure development was studied. The most suitable microstructures with average grain diameters of 14 and 20 μm were achieved with a coarse grained starting alumina powder and an additive composition of 35% CaO , 5% MgO , 60% SiO_2 or 40% CaO and 60% SiO_2 , with prolonged sintering at 1700°C .

Key words: metal to ceramic seals, alumina ceramics, additives in alumina ceramics

1 UVOD

Spoji keramike s kovino so se za-eli uporabljati v vakuumski tehniki in elektroniki v {tiridesetih letih. Za izdelavo spojev s kovino se lahko uporablja tudi steklo, vendar ima keramika {tevilne prednosti (temperaturna obstojnost, mehanska trdnost, majhne elektri-ne izgube) in mnogokrat lahko samo s tem materialom izdelamo dovolj zanesljive spoje¹.

Spoj keramike s kovino nastane zaradi kemi-ne in mehanske interakcije med materialoma. Pri kemi-ni interakciji nastanejo na vmesnih povr{inah nove spojine, preko katerih fizikalne in kemi-ne lastnosti preidejo v kovinske. Glede na nastanek metalizacijske plasti razlikujemo²: spoje s predhodno metalizacijo (visokotemperaturni in nizkotemperaturni) ter direktne spoje (difuzijski in reaktivni). V na{em primeru obravnavamo visokotemperaturne spoje po postopku MoMn. Izdelava spoja obsega nanos MoMn - metalizacijske plasti na keramiko, sintranje v vla'ni vodikovi atmosferi, nanos plasti Ni in spajkanje s kovinskimi deli.

Pogoje, ki so potrebni za nastanek adhezije med keramiko in metalizacijsko plastjo, je opisalo veliko raziskovalcev. Pincus^{3,4} je posku{al razlo'iti reakcije, ki potekajo med 'ganjem plasti MoMn. Po njegovem mnenju pride pri 1000°C do reakcije med trdnima MnO in Al_2O_3 in nastane manganov spinel ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Po raziskavah na In{titutu za elektroniko in vakuumsko tehniko² je ta temperatura za nastanek spinela prenizka in pri njej {e ne pride do povezave med metalizacijsko plastjo in keramiko. Na fazni meji med keramiko in metalizacijsko plastjo nastane talina iz komponent SiO_2 , MnO in Al_2O_3 pri temperaturi nad 1180°C . Pri ohlajanju

iz te taline izkristalizira $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, ostalo je steklasta faza. Nizko viskozna talina zaradi difuzije omogo-i povezavo med keramiko in metalizacijsko plastjo².

Floyd je ugotovil, da so za mehansko trden spoj pomembne tudi lastnosti keramike⁵. Trdnost spoja je sorazmerna z velikostjo korundnih zrn v keramiki. Eksperimentalno je bilo potrjeno⁶ in v praksi je znano (IEVT), da je optimalna zrnastost keramike med 15 in 30 μm .

Pri visokotemperaturnih spojih s kovino po postopku MoMn se uporablja korundna keramika s 96-98% Al_2O_3 in strnjeno talino. Talino sestavljajo dodatki iz sistema CaO-MgO-SiO_2 ¹.

^eprav je korundna keramika v literaturi (iroko obravnavana, so podatki o keramiki za metalizacijo skopi in so v glavnem del -lankov o spajanju^{2,7-12}.

Evtecti-na stekla iz sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ je uporabljal Singh¹³. Analiziral je kinetiko sintranja v prisotnosti taline; razli-ne gostote glede na vrsto stekla je razlo'il z viskoznostjo in omakanjem. Pejovnik^{14,15} je kot talino uporabil alkalno boratno steklo in anortit. Ugotovil je, da preureditev delcev med sintranjem poteka v dveh stopnjah: najprej se preuredijo kroglice Al_2O_3 , nato pa steklo prodira po mejah. Kon-no poroznost dolo-a za-etna preureditev kroglic Al_2O_3 . Sintranje korunda v prisotnosti taline sta obravnavala tudi Buist in White^{16,17}. Buist je uporabil veliko razli-nih dodatkov iz sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Pri temperaturi sintranja 1600 do 1900°C je opazoval obliko zrn in dihedralne kote. Ugotovil je, da hitrost rasti zrn pada z nara{-anjem razmerja SiO_2/CaO in s pove-anjem ravnote'nega dihdralnega kota.

Z vplivom glinice oziroma porazdelitve velikosti delcev se je ukvarjal tudi Hodge¹¹. Porazdelitev velikosti delcev v glinici določa hitrost rasti in končno morfologijo Al₂O₃ zrn. Bimodalna porazdelitev delcev za etnega prahu omogoča bolj grobo in enakomernjšo mikrostrukturo kot ozka porazdelitev. Vzrok je manjša gonilna sila za transport, ki vpliva na Ostwaldovo pogroboitev.

Pri izbiri sestave dodatkov moramo omeniti rezultate Kostj[^]eva¹⁸⁻¹⁹. Raziskovala je možnosti sintranja bolj grobih glin in pri njih temperaturah in pri tem dodatke za sintranje razdelila na tiste, iz katerih med sintranjem nastane neravnost na talini, in tiste, ki povzročijo nastanek ravnostne taline. V drugi skupini lahko dodatki z Al₂O₃ kemijsko reagirajo ali pa do reakcije ne pride. Ugotovila je, da je zgoševanje najboljše pri ravnostni talini, ko dodatki medsebojno ne reagirajo¹⁸.

Naše raziskave smo usmerili v dodatke iz sistemov CaO-MgO-SiO₂ in CaO-SiO₂. Pripravili smo večelele gosto grobozrnato keramiko 98% Al₂O₃ s čim bolj homogeno mikrostrukturo.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Za pripravo vzorcev smo uporabili glinici A 16 in CL 2500 proizvajalca Alcoa. Dodatke iz prahov CaO, MgO in SiO₂ smo suho homogenizirali v izbranih razmerjih (tabela 1) in jih nato pretalili pri 1500°C. Stekla smo zdrobili v ahatnem vibracijskem mlinu ter jih mleli v ahatnem planetarnem mlinu in v atritorju. Tako pripravljene dodatke so imeli povprečno zrnovitost približno 1 µm. Iz obeh glin in posameznih dodatkov smo pripravili alkoholne suspenzije, ki smo jih homogenizirali v ahatnem planetarnem mlinu 1 uro. Po sušenju smo zmesi ročno granulirali in stisnili tablete, ki smo jih sintrali pri temperaturah 1550 do 1700°C v elektroporovni pečici.

Po sintranju smo izmerili gostoto vzorcev z Arhimedovo metodo v vodi. Velikost zrn smo izmerili z digitalizacijsko tablico na fotografijah mikrostruktur z optičnega mikroskopa.

Tabela 1: Sestave dodatkov v masnih %

Tabel 1: Additive composition in weight %

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
F1	22,03	15,25	30,51	32,20
F2	3,16	6,72	59,28	30,83
F3	40,00	-	60,00	-
F4	15,00	5,00	80,00	-
F5	30,00	10,00	60,00	-
F6	35,00	5,00	60,00	-

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Na osnovi literaturnega pregleda in faznega diagrama²⁰ smo izbrali različne sestave dodatkov iz sistema CaO-MgO-SiO₂ in v enem primeru CaO-SiO₂ (tabela 1).

Sestavi F1 in F2 sta bili izbrani na osnovi analize komercialnih vzorcev. Sestava F3 vsebuje samo CaO in

SiO₂. F5 in F6 sta modificirana sestava F3, ki smo jo spremenili tako, da smo ohranili količino SiO₂, del CaO (5 oziroma 10%) pa zamenjali z MgO. Obe sestavi sta v bližini ternarnega evtektika, ki ga omenja Kostj[^]eva¹⁹. Pri taljenju tega dodatka nastaja talina, ki ne reagira s korundnimi zrni¹⁹, kar je najbolj ugodno za sintranje v talini. Dodatek F4 ima podobno kot F2 visoko razmerje SiO₂/(CaO+MgO), drugače pa je razmerje CaO/MgO enako kot pri F5. Zaradi velike količine SiO₂ (80%) lahko glede na fazni diagram sklepamo, da se bo talina pojavila pri sorazmerno visoki temperaturi (1700°C).

Uporabili smo dve različni glinici z nizko vsebnostjo alkalij (Na₂O < 0,10%). Osnovna razlika med glinicama je v zrnovitosti in z etni porazdelitvi velikosti delcev. Zrnovitost glinice A 16 je 0,5 µm, porazdelitev velikosti delcev je ozka. Glinica CL 2500 je bolj groba (zrnovitost 2 - 2,5 µm), porazdelitev je široka in bimodalna.

3.1 Gostote

Po tiriurnem sintranju pri 1700°C v elektroporovni pečici v zračni atmosferi presežna gostota 95% teoretične vrednosti za obe glinici in vse dodatke (tabela 2). Glinica A 16 je aktivna in se brez dodatkov sintra pri temperaturi 1550°C do 98% teoretične gostote. Glinica CL 2500 je veliko bolj groba in se brez dodatkov ne zgosti niti pri 1750°C. V tem primeru dodatki vplivajo na sintranje in omogočijo zgoševanje pri nižjih temperaturah.

Absolutno vzeto so najnižje gostote z dodatkom F3, ki vsebuje le CaO in SiO₂. Zaradi tega smo talino dodatka F3 modificirali z MgO, kar je povzročilo zmanjšanje poroznosti v zrnih, gostota pa se ni bistveno spremenila. Vrednosti gostot so nekoliko višje pri dodatku F1. Vzrok je verjetno sorazmerno velika vsebnost MgO, ki namesto primerno reaktivne taline povzroča nastanek spinela MgAl₂O₄ ter Mg₂SiO₄ in Ca₃Al₁₀O₁₈. Fizični vpliv MgO na abnormalno rast zrn Al₂O₃, ki se uporablja pri sintranju v trdnem, je tu dvomljiv, saj je količina MgO veliko večja (v trdnem pod 1%), poleg tega pa sintranje poteka po drugem mehanizmu (raztapljanje-obarjanje).

Tabela 2: Gostote in % teoretične gostote vzorcev, sintranih 4 ure pri 1700°C, v g/cm³ (napaka ± 0,01)

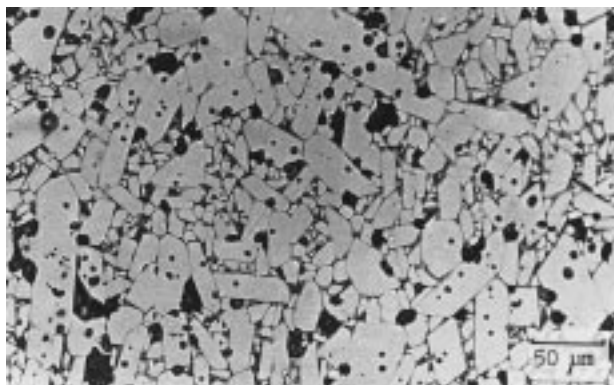
Tabel 2: Densities and % of theoretical density for samples sintered 4 hours at 1700°C

glinica	dodatek					
	F1	F2	F3	F4	F5	F6
A 16	3,80 96	3,79 95	3,74 94	3,83 96	3,78 95	3,79 95
CL 2500	3,83 96	3,80 96	3,78 95	3,79 95	3,79 95	3,79 95

Ocenjena teoretična gostota je 3,97 g/cm³.

3.2 Mikrostruktura in rast zrn

Pri razvoju mikrostrukture in rasti zrn je opazen vpliv temperature nastanka taline (tabela 3). Pri vzorcih F2 in F4, ki imata visoko razmerje SiO₂/(MgO+CaO), je talina nastala pri najvišji temperaturi (po faznem diagramu pri



Slika 1: Mikrostruktura vzorca glinice CL 2500 z dodatkom F3, sintrano 4 ure pri 1700°C

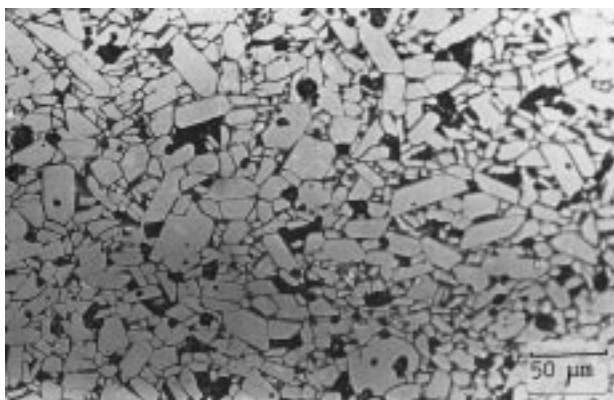
Figure 1: Microstructure of alumina CL 2500 with additive F3, sintered 4 h at 1700°C

1700°C), zato so zrna v tem primeru najpo- asneje rasla, tudi mikrostruktura je najbolj nehomogena.

Pri dodatku, ki vsebuje najve- MgO (F1), z reakcijo v trdnem nastane spinel $MgAl_2O_4$. Spinelna zrna so reda velikosti korundnih (P10 μm). Mikrostruktura je bolj homogena kot pri F2 in F4, vendar zrna tudi v tem primeru niso dovolj zrasla.

Zrna najhitreje rastejo pri vzorcu z dodatkom F3 (**slika 1**), ki poleg SiO_2 vsebuje samo CaO. Rast je tako hitra, da ostane {e nekaj por v zrnih, precej je sorazmerno velikih por na sti- i{-ih zrn, ki se med sintranjem ne odstranijo. Z dodatkom MgO (F5 in F6) se dele' por v zrnih sicer zmanj{a (po- asnej{a rast), vendar pore na sti- i{-ih zrn ostajajo, zato se gostota skoraj ne spremeni (**tabela 2 in slika 2**). Rast zrn je po- asnej{a, zato je za primerno zrnastost potrebno podalj{ano sintranje; 12 ur pri 1700°C v tem primeru omogo- i povpre- no velikost zrn 14 μm .

Na razvoj mikrostrukture vpliva tudi za- etna porazdelitev velikosti zrn v glinici. Zrna pri ozki porazdelitvi (A 16) rastejo zelo neenakomerno; v kon- ni mikrostrukturi so zelo velika zrna v matrici finih zrn. Ozka po-



Slika 2: Mikrostruktura vzorca glinice CL 2500 z dodatkom F5, sintrano 4 ure pri 1700°C

Figure 2: Microstructure of alumina CL 2500 with additive F5, sintered 4 h at 1700°C

razdelitev v tem primeru zmanj{a gonilno silo za transport. Pri uporabi bimodalnega izhodnega prahu velika razlika v velikosti delcev ugodno vpliva na Ostwaldov proces. Rezultat je hitra rast ve- jih zrn na ra- un majhnih in relativno enakomerno velika zrna Al_2O_3 v kon- ni mikrostrukturi. Dobljeni rezultati se skladajo z literaturnimi podatki¹¹.

Tabela 3: Velikosti zrn v μm , gostote v g/cm^3 in % ocenjene teoreti- ne gostote za glinico CL 2500 z razli- nimi dodatki, sintrano 4 ure pri 1700°C

Table 3: Grain size in μm , densities in g/cm^3 and % of theoretical density for alumina CL 2500 with different additives, sintered 4 hours at 1700°C

dodatek	velikost(μm)	$\rho(g/cm^3)$	% teor.g.
F1	8	3,83	96
F2	5,5	3,80	96
F3	17	3,78	95
F4	6,6	3,79	95
F5	9	3,79	95
F6	14	3,79	95

4 SKLEPI

- Za vse dodatke in obe glinici so po sintranju 4 ure pri 1700°C gostote primerne, saj dose' ejo najmanj 95% teoreti- ne vrednosti.
- Pri razvoju mikrostrukture je vpliv sestave dodatka bolj o- iten. Mikrostruktura je najbolj groba z dodatkom CaO- SiO_2 , vendar je v tem primeru intragranularna poroznost prevelika.
- Zamenjava dela CaO z MgO (5 mas.%) zmanj{a intragranularno poroznost, vendar je rast zrn po- asnej{a in je za primerno zrnastost potrebno podalj{ano sintranje.

5 LITERATURA

- M. M. Schwartz, Ceramic Joining, ASM International, Ohio 1990, 68-69
- L. I. Beli-, Reakcije na fazni meji keramika-metalizacijska plast, *Disertacija*, Univerza v Ljubljani, FNT, Oddelek za kemijo, 1992, 41
- A. G. Pincus, *J. Am. Ceram. Soc.*, 36 (1953) 5, 152-158
- A. G. Pincus, *Ceram. Age*, 63 (1954) 3, 16-32
- J. R. Floyd, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 42 (1963) 2, 65-70
- M. E. Twentyman, *J. Mat. Sci.*, 10 (1975) 777
- Datasheet Martoxid KMS-96, Martinswerk, 1989
- Datasheet Martoxid KMS-96, Martinswerk, 1992
- M. E. Twentyman, *J. Mat. Sci.*, 10 (1975) 777-790
- W. Wlosinski, Spajanje metali z niemetalami, Panstw. Wydawnctwo Naukowe, Warszawa, 1989
- J. D. Hodge, The Effect of Particle Size Distribution on Liquid Phase Sintering in Alumina, *Ceram. Trans.* 7, Sintering of Advanced Ceramics, Edited by C. A. Handwerker and J. E. Blendel, Cincinnati OH, 1988, 415-435
- S. R. Witek, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 7, 524
- V. K. Singh, Sintering of Alumina in the Presence of Liquid Phase, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 37 (1978) 2, 55-57
- S. Pejovnik, D. Kolar, W. J. Huppman, G. Petzow, *4th Int. Round Table Conference on Sintering*, 1977

¹⁵ W. J. Huppman, S. Pejovnik, S. M. Han, Rearrangement During Liquid Phase Sintering of Ceramics, *Processing of Crystalline Solids*, Edited by H. Polmour, R. H. Davis, Plenum, New York 1978, 233

¹⁶ D. S. Buist, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 64 (1965) 173

¹⁷ J. White, Sintering and Related Phenomena, Edited by G. C. Kuczynski, Plenum Press, New York, 1973, 81

¹⁸ E. Kosti}, S. Ki{, S. Bo{kovi}, *Powder Metall. Int.*, 19 (1987) 4, 41-43

¹⁹ E. Kosti}, S. Bo{kovi}, S. J. Kiss, *Ceramics International*, 19 (1993) 235-240

²⁰ E. M. Lewin, C. R. Robbins, H. F. McMerdie, Phase Diagrams for Ceramists, The American Ceramic Society, 1964, 219