

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) **DD 293 294 A5**

5(51) B 23 K 20/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD B 23 K / 339 369 1 (22) 03.04.90 (44) 29.08.91

(71) siehe (73)

(72) Krippel, Gerhardt, Dipl.-Ing.; Köhler, Günther, Prof. Dr. sc. techn., DE

(73) Friedrich-Schiller-Universität, August-Bebel-Straße 4, O - 6900 Jena, DE

(54) Verfahren zum Fügen von Formteilen aus Keramik

(55) Fügen; Formteile; Keramik; Folie, gesintert, oberflächenbearbeitet, genau; Diffusionsschweißen

(57) Verfahren zum Fügen von Formteilen aus Keramik, vorzugsweise Al_2O_3 -Keramik, beliebiger Qualität mittels Diffusionsschweißen. Mittels einer gesinterten, gestanzten, oberflächenbearbeiteten, bestimmte Anteile von als Sinterhilfsmittel bekannten Schmelzphasen enthaltenden Folie werden vakuumdichte, genaue und hochtemperaturbeständige Verbindungen erzielt. Gegenüber den üblichen Diffusionsschweißverfahren für Keramiken untereinander sind in bezug auf die notwendigen Oberflächenrauigkeiten von Fügeteilen und Folie niedrigere Drücke und Temperaturen notwendig. Höhere Oberflächenrauigkeiten im Vergleich zu den anderen Verfahren sind ausreichend. Kompliziert geformte Fügeteile können verbunden werden.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Fügen von Formteilen aus Keramik, vorzugsweise Al_2O_3 -Keramik, beliebiger Qualität mittels Diffusionsschweißen, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einem ersten Verfahrensschritt eine aus einer Glasfritte bzw. deren Ausgangsstoffen oder anderen schmelzenden Komponenten und 50–97 Masseanteile in % feuerfestem keramischem Material bestehende gegossene und gestanzte keramische Folie durch Anwendung eines zwischen 950 und 1450°C ablaufenden Sintervorganges maximal verdichtet wird, diese gesinterte Folie anschließend durch Schleifen und Polieren nachbearbeitet wird, die so bearbeitete Folie zwischen die zu fügenden Teile gebracht und diese anschließend bei einer Temperatur von 900–1400°C und durch Anwendung eines Druckes von 0,2–3 MPa und 15–180 Minuten Haltezeit miteinander verbunden werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Glasfritte bzw. deren Ausgangsstoffe oder andere schmelzende Komponenten als Sinterhilfsmittel für Keramiken geeignet sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet durch folgende Anteile der Ausgangsstoffe für die Glasfritte:**
 - MnO_2 – 20–70 Masseanteile in %
 - Fe_2O_3 – 0–35 Masseanteile in %
 - Kaolin – 10–70 Masseanteile in %
 - TiO_2 – 0–20 Masseanteile in %
 - H_3BO_3 – 0–10 Masseanteile in %
 - ZrSiO_4 – 0–8 Masseanteile in %
 - SrCO_3 – 0–3 Masseanteile in %.

Anwendung der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verbinden von Keramikteilen mit erhöhter thermischer Beständigkeit und erhöhter Genauigkeit der Verbindung. Al_2O_3 -Teile mit erhöhtem Glasphasengehalt bzw. hochreine Al_2O_3 -Teile oder heißisostatisch verdichtete bzw. nachverdichtete hochreine Al_2O_3 -Teile können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verbunden werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Zum Verbinden von Keramikteilen miteinander finden verschiedene Zwischenschichten und Verfahren Anwendung. Als Zwischenschichten werden Glaslote, keramische Lote, Aktivlote, Metalle und arteigene Schichten verwendet. Angewandete Verfahren sind das Löten, das Sintern und das Preßschweißen, wozu das Diffusionsschweißen gehört (Fügetechniken für Bauteile aus technischer Keramik; Schäfer, W.; Technische Keramik, Jahrbuch 1. Ausgabe, Vulkanverlag 1988, S. 142–149). Beim Diffusionsschweißen kann die Genauigkeit der herzustellenden Verbindung ein Ziel des Fügeverfahrens sein. Die Bauteile werden bei erhöhter Temperatur, aber unterhalb des Schmelzpunktes miteinander verbunden. Um eine stoffschlüssige Verbindung zu erzielen, müssen sich die Fügepartner bis auf atomaren Abstand nähern. Sie müssen hierzu während des Schweißens zusammengepreßt werden, damit sich durch plastische Verformung eine möglichst große Kontaktfläche bildet. Hierzu sind die Oberflächen der zu fügenden Teile so zu bearbeiten, daß die Verbindungsflächen konturenparallel sind und eine möglichst geringe Rauigkeit der Oberflächen haben.

Zum Diffusionsschweißen von Keramiken miteinander sind zum Teil sehr hohe Fügedrucke und sehr hohe Temperaturen notwendig, was einen erheblichen apparativen Aufwand bedeutet. Ohne Zwischenschichten sind z. B. für hochreine Al_2O_3 -Keramiken 69 MPa bei 1400°C notwendig um vakuumdichte Verbindungen zu erzielen, wodurch es zu nicht geringen Deformationen der Keramik selbst kommt (Amer. Ceram. Soc. Bull. 64 [1985] 8, S. 1129–1131). Geometrisch gut reproduzierbare Verbindungen von Al_2O_3 -Keramik ohne Zwischenschicht sind laut EP 0121313 bei Temperaturen zwischen 1650–1750°C und sehr geringen Druckbelastungen von einigen 10 Gramm zu erzielen. Oberflächenrauigkeiten von 0,015–0,15 µm werden hierfür gefordert. Es ist für derartige Fügevorgänge ein erheblicher Aufwand bezüglich der Präparation, der Ofentechnik und von Vorrichtungen notwendig, da es sich in diesem Fall um über 50 cm lange Keramikteile für Wellenleiterlaser handelt. Verbindungen von Keramik mit metallischer Zwischenschicht durch Diffusionsschweißen erfordern Fügedrucke ab ca. 5 MPa (Herstellung von Keramik-Metall-Verbindungen mit dem Diffusionsschweißverfahren; Godzlemba-Maliszewski, J.; Batfalsky, P.; Technische Keramik, Jahrbuch 1. Ausgabe, Vulkanverlag 1988). Vor dem Fügeprozeß sind feste, flüssige und gasförmige organische und anorganische Substanzen von den Fügeflächen zu entfernen, da diese sich auf den Diffusionsvorgang hemmend auswirken (Diffusionsschweißen, VEB Verlag Technik Berlin 1978). Für das Diffusionsschweißen sind metallische Zwischenschichten bekannt, wie z. B. Nickel, Niob, Kupfer, Silber usw., welche als Pulver, Folie oder Paste und durch andere Möglichkeiten aufgetragen werden. Fügeverbindungen mit hoher Genauigkeit sind beim Diffusionsschweißen ohne Zwischenschicht bzw. mit gut reproduzierbaren Zwischenschichtdicken, wie bei Metallfolien, erreichbar. Beim Fügen mit metallischer Zwischenschicht ist es in der Regel notwendig unter Vakuum oder Schutzgas zu arbeiten, wodurch der Aufwand beim Fügen zusätzlich gesteigert wird. Bei anderen Preßschweißverfahren sind auch nichtmetallische Zwischenschichten bekannt, die dem Ziel dienen hochtemperaturfeste Verbindungen herzustellen. Als Zwischenschichtwerkstoffe werden hier

Oxid- bzw. Nichtoxidpulver mit weiteren Zusätzen in Form von Pulver oder Pasten verwendet, was keine reproduzierbare Genauigkeit der Fügeverbindungen erlaubt (Fügetechniken für Bauteile aus technischer Keramik; Schäfer, W.; Technische Keramik, Jahrbuch 1. Ausgabe, Vulkanverlag 1988, S. 142–149; Joining of Silicon Nitride; Johnson, S. M.; Rowcliffe, D. J.; Brittain, R. D.; Lamoreaux, R. H.; Fortschrittsberichte DKG, Bd. 1 [1985] Heft 2, S. 109–125).

Grüne gegossene und getrocknete keramische Folien sind gut handhabbar, biegsam, flexibel, lassen sich stanzen, schneiden, formen, falten und laminieren. In der Regel besteht der Nachteil der Fügeverfahren mit Folie im Einsatz der Folien als Grünfolie. Falls die anorganischen Bestandteile während des Fügevorganges nicht schmelzen, schwindet die Zwischenschicht, und es bilden sich Spannungen zwischen Zwischenschicht und Fügekörper aus, wodurch wiederum die Festigkeit der Verbindung reduziert wird.

Zum Fügen mit keramischen Folien wurden nur wenige Beispiele in der Patentliteratur gefunden. Hier geht es um das Fügen von SiC, Al₂O₃ und Si₃N₄, wobei wichtige Aussagen in folgender Tabelle zusammengefaßt sind:

Fügekörper	Zwischenschicht	Fügebedingungen	Pat.-Nr.
	**		
SiC/SiC	SiC 89, B 1	–	JP 62138370
Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	CuS + 10 Kaolin	1 000 °C, 30 min,	JP 60260478
Al ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ 1 h,	Cu ₂ O + 20 Al ₂ O ₃	1 170 °C; 0,5 Kp/mm ² –	JP 602260479
Si ₃ N ₄ /Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ 65 mol.-%; Y ₂ O ₃ 17,5 mol.-%; La ₂ O ₃ 17,5 mol.-% + 100: 60 Gew.-teile CaO	1 600 °C, N ₂ , 1 h,	JP 62275074
Si ₃ N ₄ /Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ ; Y ₂ O ₃ ; La ₂ O ₃ ; MgO;	1 600 °C, N ₂ , 1 h,	JP 62275075

** falls keine weiteren Angaben, entsprechen Zahlen Masseanteilen in %.

Verwendet werden Folien von 100–500 µm Dicke als Grünfolien, welche zwischen die zu fügenden Körper gegeben werden. Über angewendete Drücke beim Fügen ist nur eine Angabe (0,5 Kp/mm²) vorhanden. Die Haltezeit für die Fügetemperatur wird mit 30 Minuten bis 1 h angegeben. Kurz vor dem Fügen werden die Folien zum Teil mit Lösungsmittel bestrichen, um eine gewisse Fixierung der Folien an die Fügekörper schon vor dem Fügeprozeß zu erreichen. Durch das Lösungsmittel wird der thermoplastische Binder angelöst, und mit der Trocknung tritt dann ein regelrechtes Verkleben der Fügekörper mit der Folie ein. Die hier als Sinterzusatz zur keramischen Folie verwendete Zusammensetzung ist zum Fügen von Al₂O₃ als Glaslot auf der Basis des Systems von SiO₂, Al₂O₃ und MnO₂ entsprechend dem US-Patent 3317298 (siehe auch DE 2307191) und als Sinterzusatz von Keramik (Entwicklung und Analytik einer dunklen Al₂O₃-Keramik; Rabe, T.; Diss. A, HAB Weimar 1983) bekannt. Im US-Patent 3317298 werden Fügetemperaturen von 1 140 bis 1 400 °C angegeben und Aussagen zur Kristallisation mit und ohne weitere oxidische Zusätze (FeO, B₂O₃ usw.) getroffen. Durch den Einsatz von Glasloten können kaum geometrisch genau reproduzierbare Verbindungen erzielt werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Fügen von Al₂O₃-Formteilen beliebiger Qualität mittels gesinterter und bearbeiteter keramischer Folien. Die Verbindungen sollen fest und hochvakuumdicht sein, eine thermische Beständigkeit größer 1 000 °C und eine nach dem Fügen reproduzierbare Zwischenschichtdicke besser 5 µm bezogen auf 100 µm Ausgangsdicke der Folie haben. Hierdurch ist es möglich hohe Anforderungen an die Reproduzierbarkeit der Geometrie einer Verbindung zu erzielen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Fügen von Al₂O₃-Keramik beliebiger Qualität mittels Diffusionsschweißen zu schaffen.

Die Lösung der Aufgabe gelingt mit einem Verfahren erfindungsgemäß dadurch, daß in einem ersten Verfahrensschritt eine aus einer Glasfritte bzw. deren Ausgangsstoffe oder anderen schmelzenden Komponenten und 50–97 Masseanteile in % feuerfestem keramischem Material bestehende gegossene und gestanzte keramische Folie durch Anwendung eines zwischen 950 und 1 450 °C ablaufenden Sintervorganges hergestellt wird, diese Folie anschließend durch Schleifen und Polieren nachbearbeitet wird, die Folie zwischen die zu fügenden Teile gebracht und diese anschließend bei einer Temperatur von 900–1 400 °C und durch Anwendung eines Fügedruckes von 0,4–3 MPa und 15–180 Minuten Haltezeit miteinander verbunden werden.

Die gegossene und getrocknete keramische Folie wird vor dem Fügen entsprechend der notwendigen Geometrie der Zwischenschicht unter Einrechnung der Schwindung gestanzt oder ausgeschnitten. Dadurch wird es möglich sowohl einfache als auch komplizierte Zwischenschichtgeometrien zu realisieren. Dann wird die Folie gesintert. Nach dem Sintern liegt durch Einrechnung der Schwindung die richtige Zwischenschichtgeometrie vor.

Die unterschiedlichen Anteile an Sinterzusätzen und an feuerfestem Keramikpulver beeinflussen Dichtsintertemperatur und optimale Fügetemperatur deutlich. Erweichen bzw. schmelzen die Sinterzusätze bei der Fügetemperatur nochmals auf, so wird dadurch die Diffusion aus der Folie in die Keramik und umgekehrt deutlich verbessert. Somit wirken sich die der Folie zugegebenen Sinterzusätze in vorteilhafter Weise auf die Verbindungsbildung aus.

Durch das Schleifen und Polieren von Fügeteilen und Folie wird eine möglichst große Annäherung der Fügepartner gewährleistet. Für hochfeste und hochreine heißisostatisch nachverdichtete Al₂O₃-Keramik sind Rauigkeitswerte von R_m ≈ 10 µm und Ra ≈ 1 µm (durch Schleifen) und für die Folie etwa gleiche Werte ausreichend um vakuumdichte Verbindungen zu erzielen. Die Welligkeit von Fügeteilen und Folie sollte besser 1–2 µm sein. Bessere Werte der Oberflächenrauigkeit von Fügeteilen und Folie wirken sich positiv auf die Fügebedingungen aus und sind durch Polieren erreichbar. Hier geforderte Rauigkeitswerte sind gegenüber dem Patent EP 0121313 zum genauen Fügen von Al₂O₃ wesentlich höher, wodurch ein

erheblich geringerer Aufwand bei der Präparation notwendig ist. Eine Annäherung der Fügepartner bis auf atomaren Abstand wird durch den entsprechenden Fügedruck unterstützt. Die notwendigen Fügedrucke sind in bezug auf die notwendigen Oberflächenrauigkeiten überraschend und zugleich vorteilhaft niedrig gegenüber dem Diffusionsschweißen ohne Zwischenschicht bzw. mit metallischer Zwischenschicht. Es ist zu vermuten, daß dieser Effekt z. T. durch das infolge des hohen Schmelzphasenanteiles in der Folie verstärkte und gegenüber reinen Keramiken bei wesentlich niedrigeren Temperaturen einsetzende thermische Kriechen hervorgerufen wird. Hierdurch kann ein Ausgleich noch vorhandener minimaler Welligkeiten und Rauigkeiten der Fügeflächen und der Folie stattfinden. Bei der Verwendung keramischer Folien als Zwischenschicht ist außerdem gegenüber metallischen Folien zu vermerken, daß in vielen Fällen Luft oder Schutzgas als Atmosphäre möglich sind. Keramische Folien sind gegenüber metallischen Folien isolierend, was in manchen Fällen notwendig ist. Im weiteren wird das erfindungsgemäße Verfahren dahingehend ausgestaltet, daß die Glasfritte oder deren Ausgangsstoffe bzw. andere schmelzende Komponenten als Sinterhilfsmittel geeignet sein sollen. Hier sind z. B. mögliche Behinderungen des Sinterprozesses bei der angewandten Flüssigphasensinterung nicht zu erwarten. Negativ für den Ablauf des Sintervorganges können durch Kristallisation und/oder Reaktion auftretende neue Phasen sein, die in der Glasschmelze schwer löslich sind. Diese neuen Phasen können das Ausbreiten der Glasschmelze über die Oberfläche der Keramikpartikel stark behindern. Wesentlich für den Sintervorgang ist außerdem eine gute Benetzung der Keramikteilchen durch die Schmelze (Silikatechnik 35 [1984] 4, S. 108-112). Bei nicht als Sinterhilfsmittel bekannten Gläsern sind die notwendigen Voraussetzungen zu prüfen. Können Behinderungen des Sinterprozesses nicht vermieden werden, ist es möglich, daß die Folie nicht oder bei viel zu hohen Temperaturen dichtsintert. Eine vakuumdichte Folie muß aber vor dem Fügevorgang vorliegen, um durch den Fügeprozeß eine vakuumdichte Verbindung zu erhalten.

Es ist im weiteren vorteilhaft, als Glasfritte eine in ihrer Grundzusammensetzung als Sinterhilfsmittel bekannte Glasfritte (Entwicklung und Analytik einer dunklen Al_2O_3 -Keramik; Rabe, T.; Diss. A, HAB Weimar 1983) mit folgender Zusammensetzung

MnO_2	20-70 Masseanteile in %
Fe_2O_3	0-35 Masseanteile in %
Kaolin	10-70 Masseanteile in %
TiO_2	0-20 Masseanteile in %
H_3BO_3	0-10 Masseanteile in %
SrCO_3	0-3 Masseanteile in %

zu verwenden.

Ausführungsbeispiel

Es wurden ein Vollteil und ein rohrförmiges Teil aus heißisostatisch nachverdichteter Al_2O_3 -Keramik mit einer Folie bestehend aus 94,8 Masseanteile in % Al_2O_3 und 5,2 Masseanteile in % Ausgangsstoffen für die Schmelzphase gefügt. Die Folie wurde vorher bei 1420°C an Luft dichtgesintert und danach mit Diamantpellets der Körnung 80/63 beidseitig geschliffen. Die Ausgangsstoffe für die Schmelzphase waren wie folgt zusammengesetzt:

MnO_2	- 48,1 Masseanteile in %
Kaolin	- 28,3 Masseanteile in %
TiO_2	- 16,6 Masseanteile in %
Fe_2O_3	- 7,0 Masseanteile in %

Die Welligkeit und die Oberflächenrauigkeit der mit den gleichen Pellets geschliffenen Keramiktelle waren wie folgt:

R_a	= 0,45 μm
R_m	= 7,1 μm
Welligkeit	< 1 μm

Vor dem Fügeprozeß wurden die Keramiktelle und die Folie 15 Minuten im Ultraschallbad in Ethanol gewaschen. Der Fügeprozeß erfolgte unter folgenden Bedingungen:

Atmosphäre	- Luft
Fügetemperatur	- 1350°C
Fügedruck	- 1,5 MPa
Haltezeit	- 60 Min.

Die erzielte Verbindung war vakuumdicht besser $10^{-9} \text{ Pa} \times 1 \times \text{s}^{-1}$ und hatte eine thermische Beständigkeit besser 1200°C . Eine Verformung der Zwischenschicht kleiner $4 \mu\text{m}$ bezogen auf $100 \mu\text{m}$ Ausgangsdicke der Folie nach dem Fügen war vorhanden.