

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 941

Int.Cl.³

3(51)

C 09 J 3/16

C 09 J 5/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 09 J/ 2432 242

(22) 24.02.83

(44) 26.09.84

(71) VEB JUNKALOR DESSAU;DD;

(72) GRIEBSCH, MARTIN,DIPL.-ING.;DD;

(54) **HERSTELLUNGSVERFAHREN TEMPERATURBESTÄNDIGER KLEBEVERBINDUNGEN AM MESSWERTGEBER EINES WIRBELDURCHFLUSSMESSERS**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung temperaturbeständiger Klebmasse und bezieht sich insbesondere auf das Verkleben piezokeramischer Folien zum Meßwandler und dessen Einbetten in die elastische Biegeplatte eines metallischen Meßwertgebers am Wirbeldurchflußmesser. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist eine geeignete Klebmasse für den Langzeiteinsatz unter höheren Temperaturen, Wechseldruckverhältnissen und dynamischer Belastung mit hoher Bruch- und Scherfestigkeit zu finden. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine Klebmasse mit günstig eingestellten Elastizitätseigenschaften auf der Basis dreidimensional vernetzter, wärmehärtbarer Methylphenylpolisiloxane unter Zugabe geeigneter Füllstoff- und Epoxydharzanteile hergestellt wird. In der Verarbeitung ist, durch Einlegen von Entgasungstreifen und nach einem bestimmten Temperatur-Zeitprogramm, die blasenfreie Wärmehärtung zu garantieren. Anwendung: Klebeverbindungen im Wirbeldurchflußmesser für den Einsatz in flüssigen und gasförmigen Meßstoffen höherer Temperaturen. Fig. 1

Herstellungsverfahren temperaturbeständiger Klebeverbindungen
am Meßwertgeber eines Wirbeldurchflußmessers

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung temperaturbeständiger Klebeverbindungen polykristalliner Keramik, vorzugsweise piezoelektrische Keramikformteile, untereinander oder mit Metallen. Die Erfindung bezieht sich insbesondere auf Verbindungen, die im Langzeiteinsatz unter Temperatureinwirkungen um 200 °C, Wechseldruckverhältnissen und/oder oszillierenden dynamischen Belastungen einer hohen Bruch- und Scherfestigkeit ausgesetzt sind. Derartige Verbindungen werden beispielsweise zum Verkleben und Einbetten piezokeramischer Meßwandler im Meßwertgeber eines Wirbeldurchflußmessers angewendet.

Charakteristik bekannter technischer Lösungen

Es sind mehrere Verfahren zur Herstellung temperaturbeständiger Klebeverbindungen bekannt, die jedoch meist nur für einen speziellen Anwendungsfall eingesetzt, die notwendige Beständigkeit und Eignung aufweisen. Sie unterschei-

den sich dabei im wesentlichen in ihrer Anwendungsbreite durch Einschränkungen der charakteristischen Parameter, wie Temperaturverhalten, dynamische Belastbarkeit, Elastizitätseigenschaften usw.. So führen meist ungeeignete Ausdehnungskoeffizienten, Schrumpfspannungen oder Versprödungen unter mechanischer Wechselbeanspruchung der zusammengefügt Teile zur Herabsetzung der Bruch- und Scherfestigkeit. Höher beständige Klebeverbindungen, beispielsweise auf der Basis von Bismaleinen unterliegen, vom energieaufwendigen und technologisch komplizierten Herstellungs- sowie Verarbeitungsverfahren abgesehen, in der Verarbeitungstechnik unter Serienproduktionsbedingungen stark subjektiven und verfahrenstechnischen Einflüssen. Sie sind meist nur für statische Einsatz- bzw. Abdichtfälle geeignet. Unter dynamischer Belastung bringen sie vielfach nicht den erhofften Effekt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein praxisbezogenes, technologisch einfach beherrschbares Verfahren zur Herstellung einer Klebmasse zum Verkleben und/oder Einbetten piezokeramischer Meßwandler in einer elastischen Biegeplatte, die insbesondere für den Einsatz im Wirbeldurchflußmesser geeignet ist und gute Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen, auch bei dynamischer Wechselbelastung, aufweist. Mit der Anwendung des Verfahrens im Betriebsmeßgerät sollen unter Einsatzbedingungen gute meßtechnische Parameter, hohe Zuverlässigkeitskennwerte und wartungsarmer Betriebseinsatz erzielt werden.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine mechanisch-thermisch stabile Klebmasse zu finden, mit der eine elektrisch leitende Verklebung zweier kontaktierter piezokeramischer Foliestreifen hergestellt und als Meßwandler dienend, in eine innere Ausnehmung einer elastischen Biegeplatte, allseitig elektrisch isoliert und mechanische Schwingungen aufnehmend, eingebettet werden kann. Die Klebmasse sollte einen sehr hohen elektrischen Widerstand aufweisen, möglichst im flüssigen Zustand vorliegen und unter Raumtemperatur verarbeitbar sein. Durch ein günstiges Elastizitätsverhalten soll, neben optimaler Eigenschaften hinsichtlich Temperaturbeständigkeit und mechanischer Wechselfestigkeit, eine körperschalldämmende Wirkung gegenüber höheren störenden Frequenzen erzielt werden.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf der Basis dreidimensional vernetzter, wärmehärtbarer Methyl- bzw. Methylphenylpolysiloxane eine Silikonharzlösung mit günstigem Vernetzungsgrad hergestellt wird. Zur Erhöhung der Festigkeit und Klebewirkung, jedoch zu ungunsten der Temperaturbeständigkeit, kann der Polysiloxan-Klebmasse grundsätzlich anteilmäßig 10 bis 40 % Epoxydharz zugegeben werden. Der wärmehärtbaren Klebmasse muß die Möglichkeit zum blasenfreien Entgasen des Lösungsmittels gegeben werden, d.h. die Klebespalte sind relativ dünn zu halten. Ist dies nicht möglich, sollte entweder in mehreren Schichten aufgetragen und eingebrannt, durchlässige Streifen eingelegt oder geeignete Füllstoffe zugegeben werden. Während der Wärmehärtung, am günstigsten nach einem regelbaren Programm von Aufheizgeschwindigkeit und Temperatureinwirkung, ist unter Berücksichtigung einer ausreichenden Entgasungsphase im Temperaturbereich von 50 °C bis 80 °C, einer Aushärtephase bei 120 °C bis 160 °C sowie einer Einbrennphase bei 200 °C bis 250 °C ein günstiger Vernetzungsgrad erreichbar.

Die Aufheizgeschwindigkeit ist in der Entgasungs- und Aushärtungsphase mit $\approx 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ und in der Einbrennzeit $\approx 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ annähernd optimal bemessen. Je nach Rezeptur liegt die Temperatureinwirkung in den genannten Verfahrensschritten der Wärmehärtung zwischen 1 h bis 6 h. Gutes Benetzungsvermögen gegenüber Keramik und Metallen sowie seine Verarbeitbarkeit unter Raumtemperatur ist kennzeichnend für die Klebmasse. Neben dem Klebeeffekt ist noch eine gute Beständigkeit gegenüber mechanischen Spannungen sowie Temperatur- und Wechseldruckbelastungen vorhanden. Ein leichtes körperschalldämmendes Verhalten ist zu erkennen, die aufgeprägten Schwingungen im Rhythmus der Meßfrequenz werden günstig auf den piezokeramischen Meßwandler übertragen.

Mit der Zugabe geeigneter Füllstoffqualitäten und Füllstoffmengen werden blasenfreie Entgasungen gefördert, Eigenspannungen herabgesetzt und die Temperaturbeständigkeit günstig beeinflusst. Durch Einkapseln der strukturmäßig in die Polysiloxankette eingebrachten organischen Substituenten in Form der Methyl-Phenylgruppen sowie das Unterbinden der Sauerstoffzufuhr nach dem Aushärten ist die Klebmasse bis 250°C temperaturbeständig. Die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ermöglicht so die Herstellung eines piezokeramischen Biegeschwingers einschließlich seiner Einbettung in eine innere Ausnehmung einer elastischen Biegeplatte mit den notwendigen thermisch-mechanisch stabilen Eigenschaften als Meßwandler in einem Meßwertgeber eines Wirbeldurchflußmessers.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren soll nachstehend an Hand eines Anwendungsbeispiels an einem Wirbeldurchflußmesser mit Hilfe der Zeichnungen näher erläutert werden. In den Figuren zeigen:

Fig. 1: Die Meßeinrichtung mit dem verfahrensgemäß eingebetteten Meßwandler im Längsschnitt schematisch dargestellt.

Fig. 2: Meßeinrichtung gemäß Fig. 1 im Schnitt

Wie aus Fig. 1 ersichtlich, besteht die Meßeinrichtung eines Wirbeldurchflußmessers aus einem Gebergehäuse 1 und den damit verbundenen wirbelerzeugendem Staukörper 2 einschließlich der wirbelabtastenden elastischen Biegeplatte 3. Ein, in einer inneren Ausnehmung 4 angeordneter piezokeramischer Meßwandler 5 ist, wie in Fig. 2 gezeigt, aus zwei beidseitig kontaktierten piezokeramischen Folienstreifen 6 und 7, die mit der Klebmasse 8 zusammengefügt sind, aufgebaut. Diese temperaturbeständige Klebmasse 8, wird in folgenden Verfahrensschritten hergestellt:

92 Gew. % einer 60 %-igen Silikonharzlösung NH 10
nach TGL 21757/01

8 Gew. % einer 70 %-igen Silikonharzlösung NH 2007
nach TGL 21757/02

und mit einer Schichtdicke von 0,1 bis 0,3 mm auf die piezokeramische Folie 6; 7 aufgetragen. Die zweite piezokeramische Folie 7; 6 wird dann konkurrent aufgelegt und unter einem Druck von $0,8 \text{ kp/mm}^2$, günstig zwischen zwei ebenen Platten verspannt, elektrisch leitend nach folgendem Wärmehärtprogramm zusammengefügt:

- a) Erwärmen: von Raumtemperatur auf 140°C mit $\leq 5^{\circ}\text{C/min}$
- b) Temperatureinwirkung: 1 h bei $140^{\circ}\text{C} + 10\text{ K}$
- c) Temperaturerhöhung: auf 220°C mit $\leq 10^{\circ}\text{C/min}$
- d) Temperatureinwirkung: 10 h bei $220^{\circ}\text{C} + 20\text{ K}$
- e) Abkühlen: auf Raumtemperatur mit $\leq 15^{\circ}\text{C/min}$

Der Klebmasse 8 können auch elektrisch leitende Füllstoffe zugemischt werden. Zur Realisierung einer Parallelschaltung der Folienstreifen 6; 7 kann auch bekannterweise eine elektrisch leitende Folie als Anschlußelektrode im Fügespalt 9 eingelegt werden. Der nach diesem Verfahren hergestellte Meßwandler wird nun in die vorteilhaft nur etwa bis zu einem Drittel mit Einbettmasse 10 gefüllten, innere Ausnehmung 4, seitlich durch, günstig aus Glasfasergewebe mit Klebmasse 8 oder 10 getränkten und unter Druck ausgehärteten, Laminatstreifen 17 elektrisch isoliert, eingeführt. Die Einbettmasse 10 besteht aus einer Mischung von

82 Gew. % einer 60 %-igen Silikonharzlösung NH 10
nach TGL 21757/01

18 Gew. % einer 70 %-igen Silikonharzlösung NH 2007
nach TGL 21757/02

mit Quarzmehl oder Keramikmehl in der Korngröße $100\% \leq 125\text{ }\mu\text{m}$ als Füllstoff im Verhältnis

80 Vol.-% Einbettmasse in vorstehender Rezeptur

20 Vol.-% Füllstoff, unverdichtet

zugesetzt. Zur besseren Entgasung des Lösungsmittels sollte vorteilhaft seitlich, wie in Fig. 1 ersichtlich, eine durchlässige Entgasungseinlage 11 eingefügt sein und/oder die Biegeplatte 3 aus zwei Plattenhälften 12, die durch Punktschweißen starr zusammengefügt und am Umfang dicht

verschweißt sind, ausgeführt werden. Über den Trennschalt 13 und der Entgasungseinlage 11 ist die Austrittsmöglichkeit des Lösungsmittels zur axialen Staukörperbohrung 14 gegeben. Die anschließende Wärmehärtung der, den Meßwandler 5 günstig nur teilweise umschließenden, Einbettmasse 10 erfolgt in den Verfahrensschritten:

- a) Erwärmen: von Raumtemperatur auf 120 °C mit ≤ 2 °C/min
- b) Temperatureinwirkung: 2 h bei 120 °C + 20 K
- c) Temperaturerhöhung: auf 220 °C mit ≈ 10 °C/min
- d) Temperatureinwirkung: 10 h bei 220 °C + 20 K
- e) Abkühlen: auf Raumtemperatur mit ≈ 15 °C/min

Sollten sich Bläschen nach der Wärmehärtung zeigen, was beim Ausfüllen eines relativ großen Hohlraumes möglich ist, so sollte entweder in der Stufe a) ab 80 °C entsprechend langsamer erwärmt oder die Entgasungstemperatur von 120 °C im Bereich $\Delta T = \pm 20$ °C neu optimiert werden. Das großvolumige Kopfteil 15, etwa ab oberes Viertel des Meßwandlers 5 beginnend, ist günstiger mit pastöserer Vergußmasse 16, bestehend aus:

- 80 Gew. % einer 60 %-igen Silikonharzlösung NH 10 nach TGL 21757/01
- 20 Gew. % einer 70 %-igen Silikonharzlösung NH 2007 nach TGL 21757/02

mit Quarzmehl oder Keramikmehl in der Korngröße 100 % ≤ 125 μ m als Füllstoff im Verhältnis

- 30 Vol.-% Einbettmasse der vorstehenden Rezeptur
- 70 Vol.-% Füllstoff, unverdichtet

zugemischt, zu vergießen. Durch Zugabe der angegebenen Füllstoffmenge und/oder 10 bis 40 Gew. % Epoxydharz vermindert sich die Entgasungsintensität bei gleichzeitiger Erhöhung von Festigkeit und Härte.

Die nach diesem Verfahren ausgeführte Verklebung und Einbettung nach dem angegebenen Herstellungs- und Wärmehärtverfahren garantiert eine optimale thermisch-mechanische Dauerbeständigkeit des Meßwandlers bei gleichzeitig störfrequenzbedämpfter intensiver Signalabgabe.

Es versteht sich von selbst, daß diese Klebe-, Einbett- und Vergußmasse in der angegebenen Rezeptur und leicht modifiziert, auch auf andere, bezüglich der technischen Parameter ähnliche Anwendungsfälle, mit gutem Erfolg einsetzbar ist.

Erfindungsanspruch

1. Herstellungsverfahren einer temperaturbeständigen Klebeverbindung auf der Basis dreidimensional vernetzter, wärmehärtbarer Methyl- bzw. Methylphenylpolysiloxane nach TGL 21757 von polykristallinen Keramikwerkstoffen untereinander und Metallen, insbesondere zur Herstellung piezokeramischer Biegeschwinger und dessen allseitige Einbettung in einem metallischen Meßwertgeber eines Wirbeldurchflußmessers, gekennzeichnet dadurch, daß eine Klebmasse (8) in der Zusammensetzung

75 bis 95 Gew. % einer Silikonharzlösung NH 10

5 bis 25 Gew. % einer Silikonharzlösung NH 2007

aufbereitet und nach seiner Verarbeitung einer Wärmehärtung in den chronologischen Verfahrensschritten unterzogen wird:

- a) Erwärmen: von Raumtemperatur auf 140°C mit $\leq 10^{\circ}\text{C/min}$
- b) Temperatureinwirkung: 0,5 bis 2 h bei $140^{\circ}\text{C} + 20\text{ K}$
- c) Temperaturerhöhung: auf 220°C mit $\leq 15^{\circ}\text{C/min}$
- d) Temperatureinwirkung: 4 bis 10 h bei $220^{\circ}\text{C} + 20\text{ K}$
- e) Abkühlen: auf Raumtemperatur mit $\leq 20^{\circ}\text{C/min}$.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Meßwandler (5) durch Zusammenfügen der Foliestreifen (6; 7) mittels Klebmasse (8) unter einem Anpreßdruck von 0,1 bis 10 kp/mm^2 und nachfolgender Wärmehärtung hergestellt wird.

3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Klebmasse (8) elektrisch gut leitende Partikel in der Korngröße $100 \% \leq 125 \mu\text{m}$ zugesetzt sind.
4. Verfahren nach Punkt 2 und 3, gekennzeichnet dadurch, daß im Fügespalt (9) eine elektrisch leitende Folie eingelegt sein kann.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß aus der Klebmasse (8) durch Zumischen von 10 bis 40 % Füllstoffanteilen eine Einbettmasse (10) hergestellt und in den nachfolgenden Verfahrensschritten wärmegehärtet wird:
 - a) Erwärmen: von Raumtemperatur auf 120°C mit $\leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 - b) Temperatureinwirkung: 0,5 bis 4 h bei $120^{\circ}\text{C} + 20 \text{ K}$
 - c) Temperaturerhöhung: auf 220°C mit $= 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 - d) Temperatureinwirkung: 4 bis 12 h bei $220^{\circ}\text{C} + 20 \text{ K}$
 - e) Abkühlen: auf Raumtemperatur mit $\leq 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
6. Verfahren nach Punkt 1 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Meßwandler (5) mit Einbettmasse (10) allseitig und in der gesamten Länge umschlossen in der Ausnehmung (4) eingefügt und der Wärmehärtung unterzogen wird.
7. Verfahren nach Punkt 1 und 5, gekennzeichnet dadurch, daß der Meßwandler (5) in der Ausnehmung (4) allseitig, jedoch nur bis Dreiviertel seiner Länge, vom freischwingenden Ende gemessen, mit Einbettmasse (10) umschlossen ist und so der Wärmehärtung unterzogen wird.

8. Verfahren nach Punkt 1; 6 und 7, gekennzeichnet dadurch, daß im Einbettungsvorgang des Meßwandlers (5) beidseitig Laminatstreifen (17) mit Silikonharztränkung beigelegt sind.
9. Verfahren nach Punkt 1; 6 und 7, gekennzeichnet dadurch, daß das Einbetten des Meßwandlers (5) in die Ausnehmung (4) nach dessen elektrisch isolierender Oberflächenbeschichtung mittels temperaturbeständigem Silikonprodukt erfolgt.
10. Verfahren nach Punkt 1; 6 bis 9; gekennzeichnet dadurch, daß im Einbettungsverfahren eine Entgasungseinlage (11) beigelegt wird.
11. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die elastische Biegeplatte (3) vorteilhaft aus zwei Plattenhälften (12), die miteinander durch Punktschweißen starr verbunden und am Umfang dicht verschweißt sind, besteht und der Trennsplatt (13) die Entgasung über die Ausnehmung (4) und Bohrung (14) begünstigt.
12. Verfahren nach Punkt 1 und 11, gekennzeichnet dadurch, daß die Entgasung direkt über den Trennsplatt (13) erfolgt und dieser nach abgeschlossener Wärmehärtung druckdicht verschlossen wird.
13. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß aus der Klebmasse (8) durch Zumischen von 40 bis 80 Vol.-% Füllstoffanteilen eine pastöse Vergußmasse (16) hergestellt wird.

14. Verfahren nach Punkt 1 und 7, gekennzeichnet dadurch, daß nach erfolgtem Einbettungsverfahren des Meßwandlers (5) das Kopfteil (15) mit Vergußmasse (16) ausgefüllt und einer Wärmehärtung nach den Verfahrensschritten der Einbettmasse (10) unterzieht.
15. Verfahren nach Punkt 1; 6 bis 12 und 14, gekennzeichnet dadurch, daß die vom Meßwandler (5) wegführenden kapazitätsmäßig vorteilhaft verdrehten Signalleitungen (18) durch Füllen der Bohrung (14), günstig mit Einbettmasse (10) oder Vergußmasse (16), nach erfolgter Wärmehärtung lagefixiert sind.
16. Verfahren nach Punkt 16, gekennzeichnet dadurch, daß die Bohrung (14) etwa bis zu einem Drittel mit Einbettmasse (10), Vergußmasse (16), Silikonharzlösung NH 2007 - pur oder ähnliche temperaturbeständige Produkte gefüllt und nach anschließender Wärmebehandlung in den Verfahrensschritten:
- a) Erwärmen: von Raumtemperatur auf 220°C mit $= 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 - b) Wärmeeinwirkung: 4 bis 10 h bei $220^{\circ}\text{C} + 20\text{ K}$
 - c) Abkühlen: auf Raumtemperatur mit $= 40^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- durch den verschäumenden Effekt materialsparend voll ausgefüllt wird.
17. Verfahren nach Punkt 1; 5; 13 und 16, gekennzeichnet dadurch, daß der vorliegenden Mischung vor der Wärmehärtung anteilmäßig auch 10 bis 40 Gew. % Epoxydharz zugegeben werden kann.

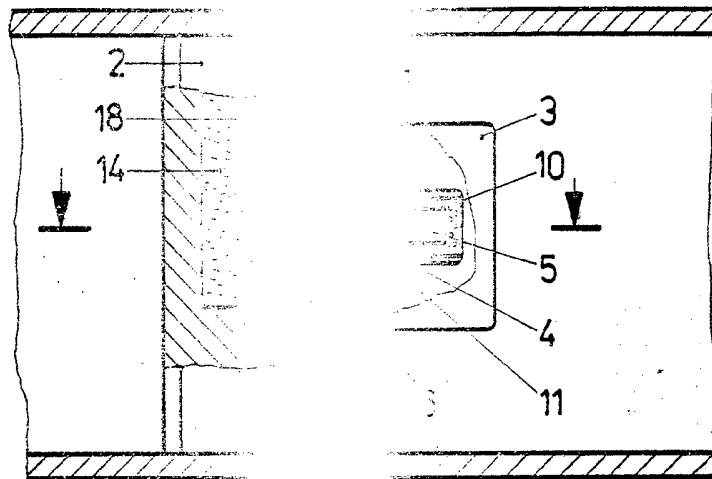


Fig. 1

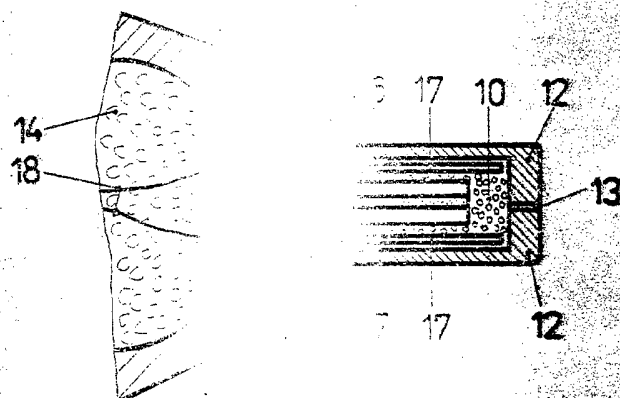


Fig. 2