



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt



(10) **DE 103 27 708 B4 2005.03.31**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 27 708.0**

(22) Anmelddetag: **13.06.2003**

(43) Offenlegungstag: **12.02.2004**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **31.03.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B23K 35/24**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(66) Innere Priorität:
102 27 366.9 14.06.2002

(71) Patentinhaber:
Technische Universität Dresden, 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Rauschenbach, 01187 Dresden

(72) Erfinder:
**Knorr, Jürgen, Prof. Dr., 01328 Dresden, DE;
Lippmann, Wolfgang, Dr., 01309 Dresden, DE;
Wolf, Regine, 09599 Freiberg, DE; Exner, Horst,
Prof. Dr., 09648 Mittweida, DE; Reinecke,
Anne-Maria, Dr., 09648 Mittweida, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
**DE 41 16 865 C2
Derwent Abstract Nr. 1983-35527K/15 zur
JP 58036985 A;
DE-BUCH: BORETIUS, M. u.a.: VDI-Verlag, Düssel-
dorf, 1995, S. 42-229;
DE-Z.: HESSE, A. u.a.: "Dünne keramische
Verbund-
Schichten zum Fügen von
SiC-Hochleistungskerami-
ken" in Keramische Zeitung, 46. Jg., Nr. 3, 1994,
S. 147-150;
DE-Buch: u.a.: VDI-Berichte, Bd. 883, S. 117-136,
VDI-Verlag, Düsseldorf 1991;
US-Buch: HARRISON S. u.a.: "Solid Freeform
Fabri-
cation Proceedings", Proc. of the SFF Symp. Aus-
tin, USA, Aug. 10-12, 1988, S. 537-542;**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von gasdichten und hochtemperaturbeständigen Verbindungen von Formteilen aus nichttoxischer Keramik mittels Laser**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von gasdichten und hochtemperaturbeständigen Verbindungen von Formteilen aus nichttoxischer Keramik mittels Laser, bei dem Formteile aus der Keramik an den zu fügenden Flächen mit einem Lot aus 80 – 30 Ma.-% Yttriumoxid und/oder 55 – 15 Ma.-% Zirkonoxid, 5 – 70 Ma.-% Aluminiumoxid, 0 – 50 Ma.-% Siliciumdioxid und 0 – 10 Ma.-% Silicium versehen wird, und anschließend mittels eines Lasers ohne Vorhandensein einer Schutzgasatmosphäre oder eines Vakuums die Temperatur an der Fügestelle über die Schmelztemperatur des Lotes erhöht wird, wobei eine zur Realisierung der Verbindung hinreichenden Benetzbarkeit der zu fügenden Oberflächen durch das geschmolzene Lot mittels aus der Keramik und/oder aus dem Lot stammendem und/oder sich bildendem und/oder zusätzlich aufgebrachtem Siliciumdioxid an den zu fügenden Oberflächen realisiert wird.

Beschreibung**Anwendungsgebiet der Erfindung**

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Keramik und der Lasertechnologie und betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gasdichten und hochtemperaturbeständigen Verbindungen von Formteilen aus nichttoxischer Keramik mittels Laser, mit dem beispielsweise niedrigschmelzende oder radioaktive Materialien in einen Behälter aus Keramik eingeschlossen werden können.

Stand der Technik

[0002] Bekannt sind Schweiß- und Löt-Verfahren zum Fügen von Keramik und insbesondere Hochleistungskeramiken (Hesse, A. u.a., Keramische Zeitschrift 3 (1994), S. 147–150; Boretius, M. u.a., VDI-Berichte, Band 670, S. 699–713, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988).

[0003] Bei diesen stoffschlüssigen Fügeverfahren zeichnet sich das Löten gegenüber dem (Diffusions-)schweißen durch einen geringeren technologischen Aufwand sowie höhere Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit aus.

[0004] Beim Aktivlöten mit metallischen Loten werden relativ feste Verbunde erzeugt. Beim Einsatz dieses Verfahrens an PVD-metallisierter oder laserbehandelter Keramik werden vor allem günstige Benetzungs- und Fließeigenschaften des Lotes erreicht (Wielage, B. u.a., VDI-Berichte, Band 883, S. 117–136, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991). Bei diesem Verfahren wird die Keramik metallisiert und anschließend in einem Ofen mit dem Lot in Kontakt gebracht. Dabei wird die Temperatur bis oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes erhöht. Im schmelzflüssigen Zustand benetzen die Lote die metallisierte Keramikoberfläche und bilden nach Abkühlung einen festen Verbund.

[0005] Neben dem Einsatz von metallischen Loten können aber auch Glas-/Keramiklote zum Fügen von Keramik eingesetzt werden (Boretius, M. u.a., VDI-Verlag, Düsseldorf, 1995). Bei diesem Verfahren wird das Werkstück in einen Ofen eingebracht und unter Aufbringung einer äußeren Kraft zum zusammenpressen der beiden Fügepartner bis oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes aufgeheizt. Die Kraft ist erforderlich, um einen ausreichenden Verdichtungsgrad in der Fügenaht und eine Gasdichtheit zu erreichen. Das Verfahren im Ofen findet dabei unter einer Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum statt. Das Lot bildet nach Erreichen seiner Schmelztemperatur eine flüssige Phase, die die zu fügenden Flächen benetzt und nach Wiedererstarrung zu einem festen Keramikverbund führt. Diese Lote werden vor allem dann verwendet, wenn hohe Anforde-

rungen in Bezug auf Korrosions- und Hochtemperaturfestigkeit, jedoch geringere Anforderungen hinsichtlich der Übertragung mechanischer Kräfte gestellt sind.

[0006] Glas-/Keramiklote benetzen Keramiken gut und können daher im Gegensatz zu metallischen Loten ohne Metallisierung der Keramikoberfläche eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der Glas-Keramiklote besteht darin, dass sie gasdicht sind. Die kristallinen Glas-/Keramiklote gehen nach dem Erstarren in einen keramischen, polykristallinen Zustand über. Die Löttemperatur entspricht meist der Gebrauchstemperatur. Der besondere Vorteil von Glas-/Keramikloden besteht darin, dass sie eine Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten und der Temperaturstabilität der Fügestelle ermöglichen.

[0007] Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die Werkstücke hinsichtlich ihrer Größe an den jeweiligen Ofen anzupassen sind, und dass im Inneren eines Keramikbehälters befindliche Stoffe, der durch Fügen verschlossen werden soll, durch die relativ lange und hohe Temperaturbelastung ebenfalls stark belastet werden. Niedrigschmelzende Stoffe sind nicht mit diesen Technologien in derartige Keramikbehälter verschließbar.

[0008] Weiterhin bekannt sind Verfahren zum Fügen von Keramiken mit Loten zu nichthochtemperaturbeständigen Keramikverbunden mittels Laser, wobei nur kleine Bauteile gefügt werden und ebenfalls ein Vakuum oder ein Schutzgas erforderlich ist. (Harrison S. u.a., Solid Freeform Fabrication Proceedings, Proc. of the SFF Symp. Austin, USA, Aug. 1012, 1998, (1998) Seite 537–542).

Aufgabenstellung**Darlegung des Wesens der Erfindung**

[0009] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde eine dauerhafte, gasdichte und hochtemperaturbeständige Verbindung zwischen Bauteilen aus nichttoxischer Keramik herzustellen.

[0010] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Weiterbildungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von gasdichten und hochtemperaturbeständigen Verbindungen von Formteilen aus nichttoxischer Keramik mittels Laser werden Formteile aus der Keramik an den zu fügenden Flächen mit einem Lot aus 80 – 30 Ma.-% Yttriumoxid und/oder 55 – 15 Ma.-% Zirkonoxid, 5 – 70 Ma.-% Aluminiumoxid, 0 – 50 Ma.-% Siliciumdioxid und 0 – 10 Ma.-% Silicium versehen. Anschließend wird mittels eines Lasers ohne Vorhandensein einer Schutzgasatmosphäre

oder eines Vakuums die Temperatur an der Fügestelle über die Schmelztemperatur des Lotes erhöht, wobei eine zur Realisierung der Verbindung hinreichenden Benetzbarkeit der zu fügenden Oberflächen durch das geschmolzene Lot mittels aus der Keramik und/oder aus dem Lot stammendem und/oder sich bildendem und/oder zusätzlich aufgebrachtem Siliciumdioxid an den zu fügenden Oberflächen realisiert wird.

[0012] Unter nichttoxischer Keramik werden alle Keramiken verstanden, die ganz oder teilweise keine Schmelzphase(n) bilden.

[0013] Ein Reduktionsmittel kann ebenfalls über die Keramik oder über das Lot an die Fügestelle gebracht werden.

[0014] Die Fügeflächen sind diejenigen Flächen der zu verbindenden Teile, die nach dem Herstellen der Verbindung den örtlichen Zusammenhalt der zu verbindenden Teile realisieren.

[0015] Unter Fügestellen soll im Rahmen dieser Erfindung das Volumen verstanden werden, das das aufzuschmelzende Lot und mindestens die angrenzenden Fügeflächen umfasst. Regelmäßig umfasst dieses Volumen auch noch die an die Fügeflächen angrenzenden Keramikteile.

[0016] Das Siliciumdioxid an der Fügestelle dient einerseits zur Absenkung der Schmelztemperatur des Lotes während der Temperaturerhöhung und anderseits zur Realisierung der benötigten Benetzbarkeit der Fügeflächen durch das geschmolzene Lot.

[0017] Der Siliciumdioxidanteil kann aus der Keramik und/oder aus dem Lot stammen und/oder sich bilden und/oder zusätzlich aufgebracht sein.

[0018] Im Falle des Einsatzes von Siliciumcarbidkeramik ist herstellungsbedingt auf der Oberfläche der Siliciumcarbidkörner eine Siliciumdioxidschicht vorhanden, die an der Fügefläche für die Herstellung einer ausreichenden Benetzbarkeit durch das geschmolzene Lot in vielen Fällen ausreichend ist. Weiterhin diffundiert aus dem um die Fügeflächen umliegenden Keramikvolumen in Abhängigkeit von der Zeit der Temperatureinwirkung Siliciumdioxid an die Fügeflächen, so dass eine ausreichende Menge an Siliciumdioxid für die Herstellung einer ausreichenden Benetzbarkeit durch das geschmolzene Lot an den Fügeflächen vorhanden ist.

[0019] Weiterhin kann sich Siliciumdioxid durch Oxidation des prinzipiell abdampfenden SiO mit dem Luftsauerstoff bilden und an der Oberfläche der Bauenteile und insbesondere auf der Oberfläche der Fügeflächen niederschlagen.

[0020] Allgemein, aber insbesondere im Falle der Herstellung einer Verbindung von anderer nichttoxischer Keramik kann auf die Fügeflächen auch Siliciumdioxid aufgebracht werden, um die notwendige Menge an Siliciumdioxid zur Herstellung einer ausreichenden Benetzbarkeit durch das geschmolzene Lot zur realisieren.

[0021] Anschließend wird mittels eines Lasers die Temperatur an der Fügestelle bis oberhalb der Schmelztemperatur des Lotes erhöht, wobei auf eine Schutzgasatmosphäre oder ein Vakuum verzichtet wird.

[0022] Es ist vorteilhaft, wenn ein Lot aus 80 – 30 Ma.-% Yttriumoxid und/oder Zirkonoxid, 20 – 70 Ma.-% Aluminiumoxid, 0 – 40 Ma.-% Siliciumdioxid und 0 – 10 Ma.-% Silicium eingesetzt wird.

[0023] Vorteilhaft ist auch, wenn ein Lot aus 50 – 20 Ma.-% Zirkonoxid, 20 – 70 Ma.-% Aluminiumoxid, 1 – 5 Ma.-% Siliciumdioxid und 1 – 5 Ma.-% Silicium eingesetzt wird.

[0024] Vorteilhafterweise wird ein Lot aus 60 – 80 Ma.-% Yttriumoxid, 20 – 40 Ma.-% Aluminiumoxid, 1 – 5 Ma.-% Siliciumdioxid und 1 – 5 Ma.-% Silicium eingesetzt.

[0025] Ebenfalls vorteilhafterweise wird das Lot in fester oder pulverförmiger oder streifenförmiger oder pastöser Form oder als Beschichtung eingesetzt.

[0026] Es ist weiterhin von Vorteil, wenn als Laser ein Nd:YAG-Laser eingesetzt wird.

[0027] Es ist auch vorteilhaft, wenn die Fügestellen auf Temperaturen von 1200 °C bis 2000 °C aufgeheizt werden.

[0028] Noch vorteilhafter ist es, wenn die Fügestellen auf Temperaturen von 1500 °C bis 1900 °C aufgeheizt werden.

[0029] Ebenfalls ist es vorteilhaft, wenn als Keramik Siliciumcarbidkeramik gefügt wird.

[0030] Der besondere Vorteil der Erfindung liegt darin, dass es erstmals möglich ist, insbesondere Siliciumcarbidkeramikformteile zu fügen, wobei ausdrücklich keine Schutzgasatmosphäre oder ein Vakuum vorliegen dürfen.

[0031] Unter Schutzgasatmosphäre wird dabei eine Atmosphäre zur Vermeidung von Oxidationsprozessen in der Regel durch Inertgas verstanden.

[0032] Der so während des Fügens vorliegende O₂-Partialgegendruck verschiebt das Phasengleichgewicht in der Fügezone derart, dass die Gasbildung

während des Fügens reduziert wird und eine optimale Fügenaht entsteht.

[0033] Weiterhin besteht ein Vorteil der Erfindung darin, dass Laser jeglicher Art und Wellenlänge einsetzbar sind. Besonders vorteilhaft können Laser eingesetzt werden, wenn deren Strahlfokus nicht auf der Oberfläche des Lotes an der Fügestelle liegt, sondern höher, so dass eine gleichmäßige Temperaturausbreitung im Lot erreicht wird.

[0034] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf die Werkstücke, die aus einer nichttoxischen Keramik bestehen, die ganz oder teilweise keine Schmelzphasen bildet, in dem ersten Verfahrensschritt das Lot auf die Fügestelle aufgebracht.

[0035] Dabei kann das Lot als pulverförmiger Stoff oder als Paste oder als Suspension aufgebracht werden. Nach dem Trocknen verbleibt das Lot auf der Fügestelle.

[0036] Das Aufbringen kann beispielsweise durch Aufspritzen, mit einem Rakel, mit einem Stempel oder mit einer Faser erfolgen.

[0037] Es ist auch möglich, das Lot in eine Vertiefung oder eine Nut an der Fügestelle zu positionieren.

[0038] Durch derartige Verfahren wird ein gezielter und mengenmäßig regelbarer Auftrag des Lotes auf der Fügestelle gesichert. Gleichzeitig wird dadurch das Verfahren gut mechanisier- und automatisierbar. Im anschließenden Verfahrensschritt wird ein Bereich auf den oder um die Fügestelle herum mit der Laserstrahlung eines CO₂-Lasers oder Nd:YAG-Lasers oder eines Diodenlasers erwärmt. Dazu wird der Laserstrahl auf die Oberflächen der Werkstücke gerichtet und die Erwärmung der Fügenaht oder Bereiche um die Fügenaht vorteilhafterweise durch eine Relativbewegung zwischen Laserstrahl und Werkstücken durch beispielsweise das Bewegen der Werkstücke gegenüber einem fest positionierten Laserstrahl oder dem Ablenken der Laserstrahlung mit Hilfe von optischen Aufbauten gegenüber festen Werkstücken oder Kombinationen beider Verfahren erreicht. Gleichzeitig wird durch ein Strahlungspyrometer oder einer ähnlichen Temperaturregelleinrichtung die Oberflächentemperatur gemessen. Über eine temperaturabhängige Laserleistungssteuerung werden eine definierte Temperatur im Bereich der Schmelztemperatur der zur Verbindungsbildung dienenden Stoffe, sowie definierte Aufheiz- und Abkühlzyklen erreicht.

[0039] Die Oberflächen der Werkstücke sind dabei sowohl vollständig als auch abschnittsweise (in unmittelbarer Nähe der Fügeflächen) oder nacheinander erwärmbar.

[0040] Wird nur der Abschnitt in unmittelbarer Nähe der Fügefläche erwärmt, können andere Abschnitte der Werkstücke gekühlt werden. Dadurch ist es möglich, Werkstücke zu fügen, die gleichzeitig mit niedrig schmelzenden Materialien in Kontakt sind, ohne dass diese niedrig schmelzenden Materialien schmelzen.

[0041] Nach dem Erreichen einer Temperatur im Bereich der Schmelztemperatur der zur Verbindungsbildung dienenden Stoffe durch einen Nd:YAG-Laser oder einen CO₂-Laser oder einen Diodenlaser tritt die Verbindungsbildung ein.

Ausführungsbeispiel

Bester Weg zur Ausführung der Erfindung

[0042] Im Weiteren wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

[0043] Ein unten verschlossener hohlzylinderförmiger Siliciumcarbidkeramikkörper mit den Abmessungen: Durchmesser = 15 mm und Höhe = 50 mm wird mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem Deckel versehen. Der Keramikbehälter ist dabei mit einem radioaktiven Material gefüllt.

[0044] Auf die oberen Querschnittsflächen des Keramikkörpers wird ein Lot aus 61,75 Ma.-% Y₂O₃, 33,25 Ma.-% Al₂O₃ und 5 Ma.-% SiO₂ in pastöser Form aufgestrichen. Danach wird der Deckel aus Siliciumcarbidkeramik aufgesetzt. Nun wird der Laserstrahl eines Nd:YAG-Lasers mit einer Leistung von 500 W auf die Fügenaht gerichtet. Dabei entsteht an der Fügenaht eine Temperatur von 1600 °C. Der Keramikkörper wird während der Laserbearbeitung mit einer Geschwindigkeit von 167 Umdrehungen/min gedreht. Nach mehrfachem Umlauf während 30 s des Keramikkörpers ist der Deckel fest mit dem Keramikkörper verbunden.

[0045] Das radioaktive Material ist dauerhaft und gasdicht in dem Keramikkörper eingeschlossen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gasdichten und hochtemperaturbeständigen Verbindungen von Formteilen aus nichttoxischer Keramik mittels Laser, bei dem Formteile aus der Keramik an den zu fügenden Flächen mit einem Lot aus 80 – 30 Ma.-% Yttriumoxid und/oder 55 – 15 Ma.-% Zirkonoxid, 5 – 70 Ma.-% Aluminiumoxid, 0 – 50 Ma.-% Siliciumdioxid und 0 – 10 Ma.-% Silicium versehen wird, und anschließend mittels eines Lasers ohne Vorhandensein einer Schutzgasatmosphäre oder eines Vakuums die Temperatur an der Fügestelle über die Schmelztemperatur des Lotes erhöht wird, wobei eine zur Realisierung der Verbindung hinreichenden Benetzbareit der zu fügenden Oberflächen durch das geschmolze-

ne Lot mittels aus der Keramik und/oder aus dem Lot stammendem und/oder sich bildendem und/oder zusätzlich aufgebrachtem Siliciumdioxid an den zu fügenden Oberflächen realisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Lot aus 80 – 30 Ma.-% Yttriumoxid und/oder Zirkonoxid, 20 – 70 Ma.-% Aluminiumoxid, 0 – 40 Ma.-% Siliciumdioxid und 0 – 10 Ma.-% Silicium eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Lot aus 50 – 20 Ma.-% Zirkonoxid, 20 – 70 Ma.-% Aluminiumoxid, 1 – 5 Ma.-% Siliciumdioxid und 1 – 5 Ma.-% Silicium eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem ein Lot aus 60 – 80 Ma.-% Yttriumoxid, 20 – 40 Ma.-% Aluminiumoxid, 1 – 5 Ma.-% Siliciumdioxid und 1 – 5 Ma.-% Silicium eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das Lot in fester oder pulverförmiger oder streifenförmiger oder pastöser Form oder als Beschichtung eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Laser ein Nd:YAG-Laser eingesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Fügestellen auf Temperaturen von 1200 °C bis 2000 °C aufgeheizt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Fügestellen auf Temperaturen von 1500 °C bis 1900 °C aufgeheizt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Keramik Siliciumcarbidkeramik verbunden wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen