

Razvoj mikrostrukture v grobozrnati korundni keramiki

Microstructure Development in Coarse Grain Alumina Ceramics

Kosmos-Šventner A¹, L. I. Belič, IEVT, Ljubljana
D. Sušnik, D. Kolar, IJS, Ljubljana

Keramika za izdelavo spojev s kovino po MoMn postopku ima izredno velika zrna in vsebuje do 4 ut. % dodatkov SiO_2 in zemljoalkalij. Dodatke smo glinici primešali kot raztopino organometalnih spojin ali v obliki frite. Spremljali smo vpliv sestave dodatka in pogojev sintranja na zgoščevanje in razvoj mikrostrukture. Mikrostruktura je močno odvisna od količine SiO_2 v dodatku: večja vsebnost SiO_2 povzroči usmerjeno rast zrn in razvoj zaprte poroznosti. Zadovoljive rezultate (dovolj velika zrna in gostoto) smo dosegli pri sorazmerno visokih temperaturah (1750°C) in normalnih časih sintranja.

Ključne besede: korundna keramika, mikrostruktura Al_2O_3 , spoji keramika-kovina

A coarse grain alumina ceramics for MoMn metallization with additives from system CaO-MgO-SiO_2 were investigated. The additives were added as organometallic compounds or as premelted glasses. The effect of additive composition and sintering conditions on the density and microstructure development were studied. The microstructure depends on SiO_2 amount: an oriented grain growth and porosity in alumina grains are caused by a large SiO_2 content in the additive. Optimum results were achieved by high sintering temperatures (1750°C) and normal sintering times.

Key words: corundum ceramics, alumina microstructure, ceramic-metal seals

1. Uvod

Visokovakuumske tesne spoje keramike s kovino pogosto izdelujemo po MoMn postopku. Poleg vakuumske tesnosti 10^{-14} mbar/s morajo omenjeni spoji imeti tudi visoko natezno trdnost; vsaj 100 MN/m^2 . Iz literature¹ je že dolgo znano, da je natezna trdnost spoja povezana predvsem z zrnatostjo uporabljene keramike. S predhodnimi raziskavami^{2,3} smo ugotovili, da imajo tuje komercialne keramike, ki se uporabljajo za take namene, povprečno velikost korundnih zrn $15\text{--}20 \mu\text{m}$ in vsebujejo približno 98 ut. % Al_2O_3 ter steklasto fazo iz sistema CaO-MgO-SiO_2 , ki obdaja korundna zrna.

Steklasta faza ima več funkcij: med sintranjem keramike nastane talina, ki vpliva na zgoščevanje in rast zrn med procesom raztapljanja in obarjanja med sintranjem metalizacijske plasti talina migrira po mejah med Mo zrna, zapolni pore in reagira z Mn_2O_3 ter tako kemijsko poveže keramiko z MoMn plastjo ter s tem zagotovi dobro adhezijo spoja.

V literaturi so navedene zelo različne sestave dodatkov, iz katerih med sintranjem nastane talina^{4,5}. Dodatki so v glavnem iz sistema CaO-MgO-SiO_2 , razmerje med njimi pa je zelo različno¹. Pri primerjavi razmerja CaO+MgO/SiO_2 smo ugotovili, da avtorji velika zrna dobijo pri razmerju 0.2 (keramika Kyocera, DEP) in tudi pri razmerju cca. 1 (keramika Wesgo, BBC)¹.

Pri našem delu smo raziskovali vpliv sestave dodatkov v povezavi z načinom dodajanja in temperaturo sintranja pri 98% keramiki na razvoj mikrostrukture in gostoto.

2. Eksperimentalni del

Vzorci 98% korundne keramike smo pripravili na dva načina: klasično s predhodno pretaljenimi dodatki iz mešanice oksidov in z uvajanjem dodatkov v obliki raztopine. Vse preiskave smo izvedli z glinico Alcoa A 16, ki ima povprečno velikost delcev $0.48 \mu\text{m}$.

2.1 Predhodno pretaljeni dodatki

Mešanice prahov CaCO_3 , MgO in SiO_2 v dveh različnih ut. razmerjih (1:1.78:10.13 in 1.72:1:1.29) ter mešanico CaCO_3 in SiO_2 v razmerju 1.29:1 smo talili pri temperaturi 1550°C 1 uro in stekla zakalili v vodi. Po drobljenju smo stekla 6 ur mleli v ahatnem planetarnem mlinu in 20 ur v atritorju. Tako pripravljene prahove smo dodali glinici A 16 in alkoholne suspenzije homogenizirali 1 uro v ahatnem planetarnem mlinu. Osušene prahove smo ročno granulirali in stisnili tablete $\phi 16 \text{ mm}$ s tlakom 1 MPa.

2.2 Dodatki v obliki raztopine

Dodatke v obliki raztopine smo pripravili iz silicijevega etoksida ter magnezijevega in kalcijevega acetata. Vodni raz-

¹ Alenka KOSMOS ŠVENTNER, dipl. inž. kem.
Institut za elektroniko in vakuumsko tehniko
Tešova 30, 61111 Ljubljana

topini acetatov smo dodali kot katalizator očetno kislino ter zmes etilnega alkohola in silicijevega etoksida. Po mešanju smo raztopino z dodatki acetatov in etoksida homogenizirali z glinico A 16 v ahatnem planetarnem mlinu 1 uro. Vzorce smo pripravili enako kot pri pretaljenih dodatkih.

Vzorce smo sintrali v električni peči pri temperaturi 1700°C 4 ure in v plinski peči pri temperaturi 1750°C 4 ure. Sintranim vzorcem smo izmerili gostoto po Arhimedovi metodi in pripravili obruse, ki smo jih termično jedkali in fotografirali na optičnem mikroskopu. Velikost zrn smo izmerili s fotografij s pomočjo programa DIGI.

3. Rezultati in diskusija

Sestave korundne keramike so skupaj z meritvami gostot in velikosti zrn po sintranju pri 1700 in 1750°C podane v tabelah 1 in 2.

Pri pripravi dodatkov je bilo najbolj pomembno doseči čim bolj homogeno porazdelitev, ki pri sintranju omogoča enakomerno razporejeno tekočo fazo med korundnimi zrn. To smo skušali doseči z intenzivnim mletjem predhodno pretaljenih dodatkov (do zrnivosti reda velikosti 1 μm) oziroma z dodajanjem raztopine.

Z izbiro sestav dodatkov smo se skušali približati nekaterim komercialnim sestavam. Vzorec z oznako 1 ima sestavo komercialne keramike proizvajalca Kyocera, vzorec 2 sestavo granulata Martinwerk, vzorec 3 pa sestavo komercialne keramike BBC³.

Tabela 1: Sestave vzorcev v utežnih %

dodatek	sestava %			
frita	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃
1	1.5	0.17	0.08	98.25
2	0.9	0.45	0.65	98.00
3	1.16	-	0.84	98.00
raztopina				
1	1.5	0.17	0.08	98.25
2	0.9	0.45	0.65	98.00

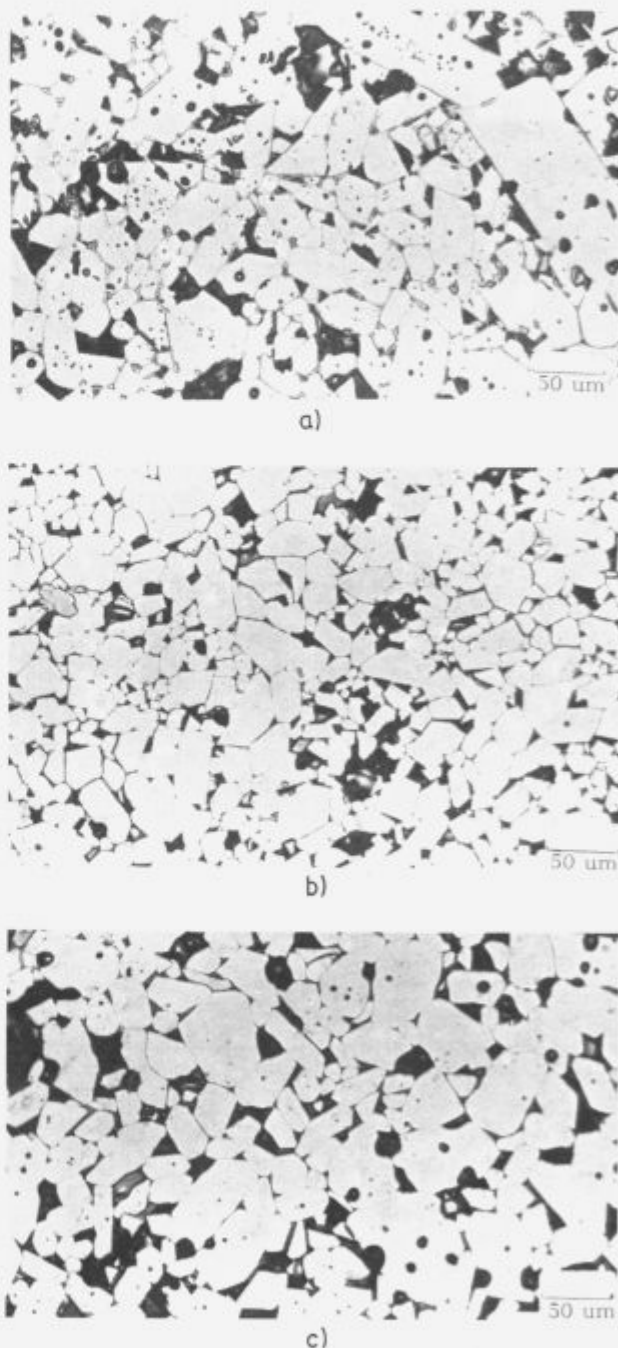
Tabela 2: Gostote in velikosti zrn vzorcev, sintranih 4 ure pri temperaturi 1700 in 1750°C v g/cm³ oziroma v μm

dodatek	1700°C			1750°C		
frita	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$p^*(\%)$	$\bar{d}(\mu\text{m})$	$\rho(\text{g/cm}^3)$	$p^*(\%)$	$\bar{d}(\mu\text{m})$
1	3.68	8.00	11	3.77	5.75	23
2	3.66	8.50	10	3.65	8.75	14
3	3.59	10.25	18	3.63	9.25	25
raztopina						
1	3.73	6.75	6	3.79	5.25	19
2	3.70	7.50	5	3.72	7.00	15

p^* = ocenjeni procent preostale poroznosti (ocenjena teoretična gostota je 3.97 g/cm³)

Pri temperaturi 1750°C z vsemi dodatki dosežemo željeno grobo zrnovitost keramike. Gostote so za vzorca 2 in 3 s predhodno pretaljenimi dodatki nekoliko nižje od predpisane (3.70 g/cm³; 7.5% preostale poroznosti). Glinica A 16 je zelo aktivna in se sama, brez dodatkov, sintra do 98% teoretične gostote že pri temperaturi 1550°C. Vsi dodatki, ne glede na sestavo, pri tej glinici gostoto znižajo. Naredili smo nekaj poskusov z bolj grobo glinico, ki ima povprečno zrnovitost 2-2.5 μm in se tudi pri temperaturi 1750°C brez dodatkov ne sintra do primernih gostot.

V tem primeru gostota s temperaturo ni padala. O poskusih z bolj grobimi glinicami in vplivu zrnovitosti glinice na razvoj mikrostrukture bomo poročali v nadaljnjem delu. Domnevamo, da pri glinici A 16 zaradi zelo aktivnega sistema pride do napihovanja. Za bolj goste vzorce je optimalna nižja temperatura sintranja, kar smo potrdili s poskusom pri 1600°C, kjer je gostota po 4 urnem sintranju za vzorce 1, 2 in 3 3.79, 3.81 in 3.74 g/cm³ (preostale poroznosti od 4.75-6.50%). Vendar taki pogoji ne omogočajo dovolj hitre rasti zrn in povprečne zrnovitosti so daleč pod želenimi.



Slika 1: Mikrostrukture vzorcev, sintranih 4 ure pri temperaturi 1750°C; 1a: vzorec 1, 1b: vzorec 2, 1c: vzorec 3; povečano 270x
Figure 1: Microstructures of samples sintered 4 hours at 1750°C; 1a: sample 1, 1b: sample 2, 1c: sample 3;

Pregled posnetkov mikrostruktur kaže, da je oblika korundnih zrn in vrsta poroznosti odvisna od sestave dodatkov (slika 1a, b in c). Pomemben vpliv ima količina SiO_2 v dodatku oziroma razmerje med CaO in MgO proti SiO_2 . Pri nizkem razmerju (večji % SiO_2 v dodatku) opazimo usmerjeno rast korundnih zrn in pore v zrnih (slika 1a). Pri višjem razmerju (manjši % SiO_2 v dodatku) takega razvoja mikrostrukture ne opazimo (sliki 1b in 1c). Intragranularna poroznost pri vzorcih 1 in 3 se pojavlja tudi pri nižjih temperaturah sintranja (1700°C), vendar je tu bolj očitna pri vzorcu 1. Velik delež te vrste poroznosti pripisujemo reaktivnosti tekoče faze, zaradi katere zrna med raztapljanjem in obarjanjem hitro rastejo in preskočijo pore. Pore, ki ostanejo ujete v zrnih, bi zaradi izredno počasne difuzije za premikanje na meje potrebovale zelo veliko časa.

Vzorci z dodatki v obliki raztopine imajo višje gostote; velikost zrn pri temperaturi 1750°C je primerljiva z vzorci s predhodno pretaljenimi dodatki. Pomankljivost metode je velika hlapnost silicijevega etoksida, zaradi katere ne moremo natančno poznati sestave dodatka. Sestava v tabeli 1 je zatehtana sestava dodatkov. Pričakujemo, da je med procesiranjem kljub katalizatorju, ki pospeši nastanek SiO_2 iz organske komponente in vode, del silicijevega etoksida odhlapel.

4. Sklepi

- grobozrnato 98% korundno keramiko smo dobili s sintranjem pri visoki temperaturi (1750°C),
- pri takih pogojih je velikost korundnih zrn le delno odvisna od sestave dodatkov. Mikrostruktura vzorcev (oblika zrn in razporeditev por) je povezana predvsem z vsebnostjo SiO_2 ; več SiO_2 v dodatku povzroči usmerjeno rast korundnih zrn in razvoj por v zrnih.
- gostote vzorcev s predreagiranimi dodatki so nižje kot pri dodatkih v obliki raztopine.

5. Literatura

- ¹ J. R. Floyd, Effect of Composition on Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal to Ceramics Bond Strength, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 42, 2, 1963, 65-70
- ² M. E. Twentymann, High-Temperature Metallizing, Part 1, *J. Mat. Sci.*, 10, 1975, 765-776
- ³ L. I. Belič, Reakcije na fazni meji keramika-metalizacijska plast, dizertacija, Oddelek za kemijo, FNT, Univerza v Ljubljani, 1992, 41
- ⁴ E. Kostić, S. J. Kiss, S. Bošković, Liquid Sintering of Alumina, *Powder Metall. Int.*, 19, 1987, 41-3
- ⁵ E. Kostić, S. Bošković, S. J. Kiss, Reaction Sintering of Al_2O_3 in the presence of the Liquid Phase, *Ceramics International*, 19, 1993, 235-240