

Razvoj in značilnosti grobozrnate korundne keramike

Development and Characteristics of Coarse-grained Alumina Ceramics

A.Šventner Kosmos, IEVT, Teslova 30, 61111 Ljubljana

Z.Samardžija, D.Sušnik, D.Kolar, IJS, Jamova 39, 61000 Ljubljana

Za izdelavo spoja keramike s kovino se uporablja 96% korundna keramika. Spoji imajo najboljše lastnosti, če so izdelani na grobozrnati keramiki. Velikost zrn, ki je običajna za to keramiko, je nekaj 10 μm .

Sintranje take keramike poteka v prisotnosti taline iz sistema CaO-MgO-SiO_2 . Faza, ki pri tem nastane med korundnimi zrni, ni homogena in pri analizi ugotovimo področja z različnimi sestavami.

Predstavljeno je zgoščevanje in razvoj mikrostrukture med sintranjem keramike, pripravljene iz komercialnih granulotov, v odvisnosti od temperature in časa sintranja. Mikrostruktura kaže bimodalno porazdelitev velikosti zrn. S kvantitativno analizo smo določili značilne parametre, potrebne za načrtovanje eksperimentalnih pogojev za optimizacijo mikrostruktur.

Ključne besede: Spoji keramika-kovina, grobozrnat Al_2O_3 , mikrostruktura Al_2O_3 , lastnosti Al_2O_3 .

Ceramic-metal seals are made of 96% alumina ceramics. Optimum characteristics of the seals are achieved on the coarse-grained ceramics, that means a grain diameter of few 10 μm .

Such ceramics is sintered in the presence of CaO-MgO-SiO_2 melt. This intergranular phase is unhomogenous, many areas with different chemical composition were found with EDS.

The microstructure development during sintering of ceramics made from the commercial granulates in the dependence of sintering time and temperature is presented. The characteristic parameters needed for planing of the experimental conditions for microstructure optimization were determined.

Key words: Ceramic-metal seals, coarse grained alumina, alumina microstructure, alumina characteristics

1 Uvod

Ena od možnosti za spajanje keramike s kovino je tudi spoj po MoMn metalizacijskem postopku. V ta namen se uporablja korundna keramika, ki vsebuje 96% Al_2O_3 in steklasto fazo. Ta faza je sestavljena iz CaO , MgO in SiO_2 (1). Njena vloga je dvojna: med sintranjem keramike omogoči korundna zrna in omogoči bolj enakomerno rast, pri metalizaciji reagira z Mn_3O_4 in migrira v MoMn plast, kjer zapolni pore med Mo zrni. Omogoči tudi migracijo Mn iz metalizacijske plasti v keramiko. S tem je zagotovljena mehanska trdnost in dobra adhezija spoja (2).

Spoji keramike s kovino morajo biti visoko vakuumsko tesni, imeti morajo natezno trdnost nad 100 MN/m². Literatura (3) navaja povezavo med velikostjo zrn keramike in natezno trdnostjo spoja: trdnost spoja narašča z velikostjo zrn, zato so zaželena zrna velikosti nekaj 10 μm , ki so tudi običajna za komercialne vzorce.

V preiskavi smo analizirali vzorec komercialne keramike Kyocera ter za komercialne 96% granulate ugotavljali pogoje sintranja in zgoščevanja s poudarkom na velikosti Al_2O_3 zrn.

2 Eksperimentalni del

Komercialni vzorec keramike Kyocera, ki se uporablja za MoMn metalizacijo, smo za analizo razrezali in pripravili obrus za preiskavo na SEM Jeol JXA 840A ter optično mikroskopijo. Del vzorca smo zmleli v vidia vibracijskem mlinu za kvantitativno kemijsko analizo. Vzorce za sintranje smo pripravili iz dveh komercialnih granulotov firme Mar-tinswerk. Granulata smo s tlakom 200MPa stisnili v tablete Φ 16mm in višine cca 14 mm. Tako pripravljene vzorce smo sintrali na zraku pri temperaturi 1600 in 1650°C od 4 ure do 32 ur in pri temperaturi 1650°C 5 in 10 ur. Hitrost segrevanja je bila 1.5°C/min. Gostote smo izmerili po Arhimedovi metodi z vodo, pripravili mikrostrukture in po

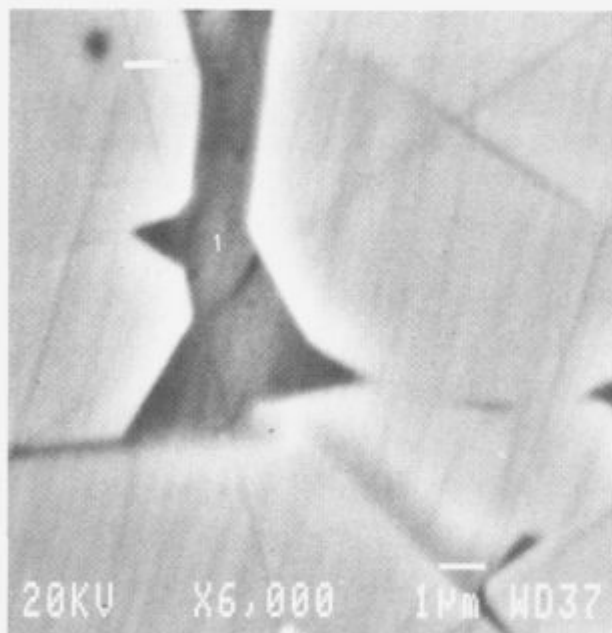
termičnem jedkanju izmerili velikost korundnih zrn. Velikost zrn smo merili s fotografij s pomočjo digitalizacijske tablice in programa "DIGI", ki je bil razvit na IJS.

3 Rezultati in diskusija

Rezultati EDS analize vzorca keramike Kyocera so pokazali, da tekoča faza med Al_2O_3 zrn ni homogena. Detektiramo področja s tremi različnimi sestavami, ki so podane v tabeli 1 in prikazane na slikah 1 in 2.

Tabela 1: Rezultati EDS analize področij in kemijske analize keramike Kyocera

področje	SiO_2	MgO	CaO	Na_2O	Al_2O_3
1	+	+			+
2	+	+	+	+	+
3		+			+
keramika/ut.% (kem. analiza)	1.5 %	0.17%	<0.08%	0.04%	98.2%

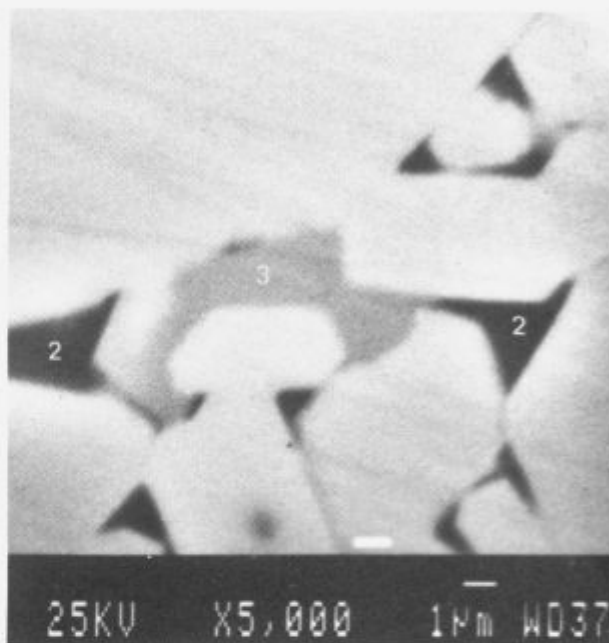


Slika 1. Tekoča faza v keramiki področje s Kyocera, področje s sestavo 1

Figure 1. Liquid phase in Kyocera ceramics, area with composition 1

Največ je področij s sestavo 1, ki jo sestavljajo magnezijevi alumosilikati. Steklasta faza v področju 2, kjer se pojavlja tudi CaO , vedno vsebuje Na_2O , ki je nečistoča in najverjetneje izvira iz glinice. Določili smo tudi področja, ki vsebujejo le Al_2O_3 in MgO in po semikvantitativni analizi odgovarjajo spinelu. Podobne rezultate pri analizi take keramike je dobil Tomasewski (4), ki pa navaja le področja z anortitno in spinelno fazo.

Kvantitativna kemijska analiza vzorca Kyocera je pokazala, da je keramika za MoMn metalizacijo le nominalno



Slika 2. Tekoča faza v keramiki Kyocera, področji s sestavami 2 in 3

Figure 2. Liquid phase in Kyocera ceramics, areas with compositions 2 and 3

96% Al_2O_3 , dejansko pa vsebuje le približno 2% tekoče faze (tabela 1).

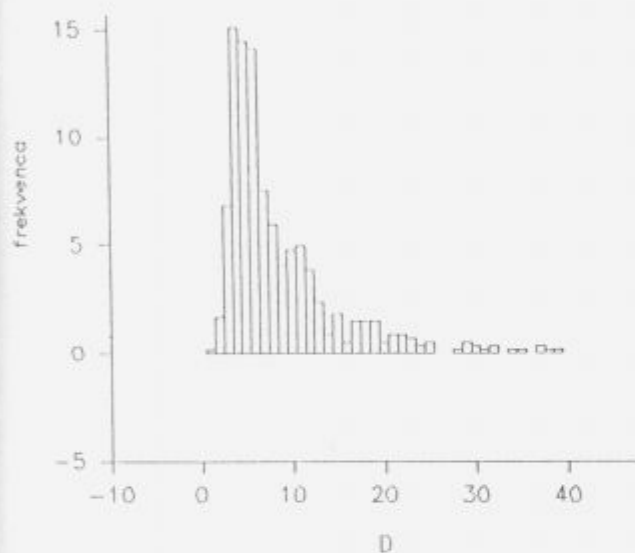
Za izdelavo vzorcev za sintranje smo uporabili dva komercialna 96% granulata firme Martinswerk s sestavama, ki sta podani v tabeli 2.

Proizvajalec priporoča temperaturo sintranja 1600°C . Da bi dobili dovolj velika zrna, smo vzorce sintrali pri tej in višji temperaturi. Rezultati meritev gostot (tabela 3) kažejo, da je pri 1650°C gostota podobna kot pri 1600°C , pride pa do medsebojnega lepljenja vzorcev; ne moremo jih ločiti, ne da bi jih poškodovali. Pri podaljšanih časih sintranja pri 1600°C se gostota znižuje; po 8 urah je gostota najvišja. Na osnovi ocene teoretične gostote 96% Al_2O_3 znaša ocenjena preostala poroznost 3.34%. Pri daljših časih sintranja začne gostota padati, vendar se tu vzorci ne lepijo. Zato je 1600°C maksimalna sprejemljiva temperatura sintranja. S podaljšanim časom sintranja sicer vplivamo na povprečno velikost zrn: od velikosti 3-4 μm po 4 urah na 1600°C zrastejo zrna na 7-8 μm po času 32 ur, vendar ne dosežemo željenih vrednosti. Pri krajših časih sintranja je porazdelitev velikosti zrn log-normalna, pri daljših časih pa nastaja bimodalna porazdelitev (slika 3), ki je značilna za keramiko Kyocera. Pogrobitve mikrostrukture z nadaljnjim podaljševanjem časa sintranja je možna, vendar bi zadovoljive rezultate dobili šele pri bistveno daljših časih, kar pa s stališča tehnologije proizvodnje ni sprejemljivo.

Tabela 2: Sestava granulativ v utežnih % po navedbi proizvajalca (5,6)

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
KMS-96 N	96	1.8	0.9	1.3	0.1	0.03
KMS-96 S	96	2.9	1.0	-	0.1	0.03

Oznaka S pomeni stari granulativ (iz leta 1989), N pa novi granulativ (iz leta 1992).



Slika 3. Porazdelitev velikosti zrn v vzorcu KMS-96 S, ki je bil sintran 32 ur pri 1600°C

Figure 3. Grain size distribution in sample KMS-96 S, sintered 32 hours at 1600°C

Tabela 3: Gostote vzorcev pri različnih časih sintranja v g/cm³

čas sintranja pri 1600°C [h]					
vzorec	4	8	12	16	32
KMS-96 N	3.74	3.76	3.71	3.70	3.67
KMS-96 S	3.74	3.76	3.72	3.71	3.67

čas sintranja pri 1650°C [h]

vzorec	5	10
KMS-96 S	3.74	3.72

Iz analize komercialnega vzorca Kyocera sledi, da je keramika več kot 96% in da vsebuje približno 2% sekundarne faze. Slepamo, da manjša vsebnost dodatkov omogoča

sintranje pri višjih temperaturah (nad 1600°C) in verjetno pri krajših časih brez lepljenja vzorcev. Domneve bomo potrdili s poskusi na vzorcih z zmanjšano vsebnostjo tekoče faze (2%), ki jih bomo sintrali tudi pri temperaturah, višjih od 1600°C. Poleg tega bomo spreminjali sestavo dodatka, ki med sintranjem tvori tekočo fazo, tako da se bomo približali sestavi komercialnega vzorca Kyocera. Optimizirali bomo tudi način dodajanja: da bi dosegli čim bolj homogeno porazdelitev med korundna zrna, bomo dodatke dodali v obliki raztopine.

4 Sklepi

- analiza komercialnega vzorca je pokazala, da je keramika le nominalno 96%, dejanska vsebnost dodatkov je približno 2%. Strjena talina med korundnimi zrnji ni homogena, ugotovili smo vsaj 3 različne sestave.
- najvišja možna temperatura sintranja za preiskovani granulativ je 1600°C. Tudi po daljšem času sintranja (32 ur) ni bilo mogoče doseči povprečne velikosti zrn $G > 10 \mu\text{m}$.
- v nadaljnjem delu načrtujemo pripravo vzorcev z manjšo vsebnostjo dodatkov (2%), spreminjanje sestave dodatkov in vnos dodatkov v obliki raztopine, kar naj bi zagotovilo bolj enakomerno porazdelitev med korundnimi zrnji.

5 Literatura

1. L.I. Belič: Disertacija, Reakcije na fazni meji keramika-metalizacijska plast, Oddelek za kemijo, FNT Univerza v Ljubljani, (1992) 41
2. M.E. Twentyman: High-Temperature Metallizing, Part 1, J. Mat. Sci., 10 (1975) 765-776
3. 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
4. H. Tomaszewski: SEM, TEM and EPMA Study of Intergranular Phases in Alumina Ceramics, Ceramic International, 8(3) (1982) 115-117
5. Datasheet Martoxsid KMS-96, Martinswerk, 1989
6. Datasheet Martoxsid KMS-96, Martinswerk, 1992

Delo je omogočilo MZT Republike Slovenije.