

CNIC-01916

8KI-0001

95 瓷金属化及上釉新工艺的研究

周 群 王 玮

(核工业第八研究所,上海,201800)

摘 要

电加热器是核电站稳压器中的高可靠性部件。因其具有特殊的环境和使用要求,它的接插件采用釉化 95 瓷与特种金属封接的方式。由于在传统的封接工艺中,都是先将陶瓷上好釉,再以釉化后的陶瓷进行金属化封接,这样就常常导致釉化瓷在高温金属化时发生飞釉而失去光洁的釉面,而对能耐金属化高温的瓷釉配方的研究无法得到理想的结果。同时,进行低温金属化试验得到的封接强度也太低。在此情形下,依据现有条件,本文提出了一种有别传统的陶瓷金属化与上釉的新工艺——先金属化后上釉,既保证了高温金属化带来的较高的封接强度,又避免了高温中发生飞釉现象。经过多种比较和试验,证明这种工艺是可行的,检验数据表明可以满足需要。此项研究已在接插件上得到初步应用。

关键词: 95 瓷 瓷釉 金属化

Study on 95 alumina ceramic metallizing and glazing technique (*In Chinese*)

ZHOU Qun WANG Wei

(The 8th Research Institute, CNNC, Shanghai, 201800)

ABSTRACT

Electric heater is a component of pressurizer in NPP. So the connector of heater must suit for special requirement with high reliability. It need join 95% alumina ceramic and special metal together. Traditional technique is to glazing ceramic at first, then sintering metal powder on ceramic. It result in melting glaze when metallizing at high temperature. The research on high temperature glaze hasn't got ideal result. In another way, the experiments prove low temperature metallizing couldn't get enough strength. Base on present conditions, a new technique is introduced. It is first metallizing then glazing. It can not only provide high strength with high temperature metallizing , but also avoid melting glaze at high temperature. Compared with other ways, the experiments prove it is feasible. The test data can satisfy requirement. This research has been put into production.

Key words: 95%-alumina ceramic, Glaze, Metallizing

引言

氧化铝陶瓷是一种多晶的固体材料。它机械强度高、硬度大、电绝缘性好、高频损耗小、导热系数大且真空致密,在电子、电气和电真空行业用途广泛^[1]。氧化铝陶瓷由晶相、玻璃相和气相组成。氧化铝陶瓷的主晶相为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。按其含量的多少分为高铝瓷和低铝瓷。所谓95瓷通常是指含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在95%左右的氧化铝陶瓷。而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量在99%左右的称为99瓷等。氧化铝陶瓷中除了晶相物质外,其余大部分是玻璃相。玻璃相是一种非晶态的低熔点固体相。它主要在瓷坯中起黏结作用,把分散的晶相连接起来。同时也填充气孔和空隙,使瓷坯致密化。但一般情况下,玻璃相的强度比晶相低,结构较疏松。如果在玻璃相里填充一些金属离子则会降低电绝缘性能。而陶瓷中气相的存在会使材料抗电击穿的能力下降。所以,氧化铝陶瓷由于 Al_2O_3 含量的不同、玻璃相的多寡等,组成材料的性能也有所不同。95瓷与99瓷和透明刚玉等相比最大的弱点在于有较多玻璃相、气孔和较大的孔隙率,致密性差。这样95瓷的表面极易吸附灰尘、水汽、油污等杂质,造成电气绝缘性能的下降^[2]。在瓷件两端电位差较大时,很容易发生沿瓷件表面打火、起弧、漏电等不耐压现象。但由于95瓷成本较低,相对于99瓷和透明刚玉等来说加工成型方便,电气性能良好,所以是目前陶瓷—金属封接领域使用最广的瓷种之一。

核电站稳压器的电加热器是一种管状电热元件。为满足核电站特殊的使用环境以及高可靠性的要求,研制的电加热器采用了接插件的形式,这是国际上较为先进的连接形式。由于是核一级产品,所以接插件必须能适应严酷环境:耐高温、耐辐照、耐水汽侵蚀等。同时还必须保证密封性、绝缘性、耐电压和抗热冲击性。综合考虑了各种材料的性能特点,我们选择95氧化铝陶瓷与特种金属封接来做接插件。

要确保接插件的电气性能,必须改善95瓷的表面性能。为提高95瓷的绝缘和耐电压能力,在不改变瓷件形状的条件下,可以在瓷表面施上一层绝缘釉,以此提高瓷件的表面光洁度,进而减少瓷件表面的受污和吸附现象,提高瓷件的绝缘、耐压等电气性能。

95瓷在封接前要先进行金属化,即在瓷件表面覆上一层金属,以便与金属件密封连接。目前国内外最普遍采用的金属化工艺是烧结金属粉末法。通常金属化温度在 $1\ 400\sim 1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

近来国内对高温瓷釉的研究不少,但成熟温度普遍较低,最多只有 $1\ 200\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 。 $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 以上的高温釉大多只是使用在坯瓷一次成型的普瓷上,且性能不是很稳定。适用于95瓷的高温透明釉鲜有报道。这样如果使用一般上釉的95瓷件,那么在更高温度下金属化时,瓷表面就会发生飞釉,从而失去光滑的釉面,完全达不到上釉的目的。

为解决95瓷既施釉又金属化这一问题,我们结合现有技术、设备条件,摸索出了一种新的工艺方法,即先高温金属化,再在瓷件表面上釉,后在稍低温度烧釉。

1 技术路线分析

接插件大致结构如图1所示。

即先将陶瓷管、特种可伐合金、导电棒等组成单支封接件,再把两只单支焊成接插件。

图2为单支封接件的示意图。

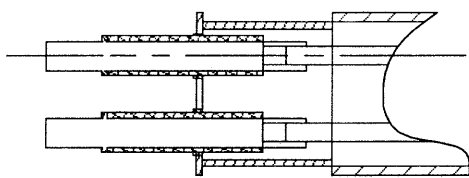


图1 接插件结构示意图

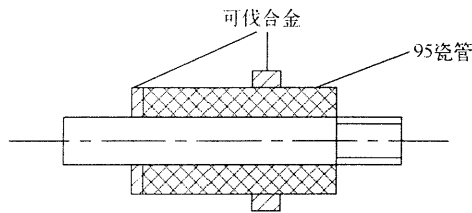


图2 单支封接件示意图

以下试验中的封接件主要指单支。

现有的材料和技术条件是：未上釉的95瓷瓷件；与之相匹配的、成熟温度在 1300°C 的瓷釉； 1500°C 左右的金属化工艺。

为同时满足95瓷金属化和95瓷表面上釉这两个条件，一般从技术路线分析可以采用以下几种方案：

(1) 降低金属化温度

为保证上釉瓷件在高温中不发生飞釉，可研究采用新的低温金属化配方和工艺，以降低金属化的烧结温度。如使用经 1300°C 釉化的瓷件，那么金属化的烧结温度最好控制在 1200°C 以下。

(2) 提高瓷釉的成熟温度

研究新的高温釉配方，使其成熟温度在 $1500\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 及以上。然后再将上釉后的瓷件在 $1400\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 左右金属化。这样可保证瓷件表面的釉在金属化时不流釉、不飞釉。

(3) 一次烧结法

设计稍低温度的金属化配方，控制其烧结温度在 1300°C 左右。使金属化上浆的过程和瓷件上釉的过程同时进行。釉彩采用现有的成熟温度为 1300°C 的配方。这样金属化烧结和烧釉同时完成。

以上几种方案基本上都是传统工艺思路，即先在瓷件上上釉，再将釉化后的瓷件进行金属化。

(4) 先金属化再上釉

这是一种有别于传统的新工艺。在瓷件未上釉前先进行高温金属化。然后再上釉，于较低温度焙烧。如此可避免瓷件在高温中飞釉。

基于多年来对陶瓷金属化的摸索和研究，同时也是由于现有时间和条件所限，对于上述四种工艺设计作了初步试验后发现：

(1) 采用了一种新的低温金属化配方，大大降低了金属化的烧结温度（烧结温度在 1250°C 左右），烧结后发现虽然在瓷上形成了金属化层，但金属化层烧结不牢，有刮刻掉粉现象。经检验表面电阻较大（表面电阻达到几欧姆）。将其与金属封接后封接件的密封性差，封接强度也相当低。在短时间内显然无法靠调整此配方来提高封接性能。

(2) 如果金属化温度保持不变，则可以保证封接件的封接强度和密封性。这样就要研制新配方的高温釉，这种高温釉必须满足：成熟温度在 $1500\sim 1550^{\circ}\text{C}$ 左右；釉的膨胀系数与现有瓷种相匹配；同时高温还原气氛中不变色以及良好的电气性能等^[3]。我们目前对此的研究还得不到理想的结果。这在国内目前也是一个较大的难题。

(3) 一次烧结法中，将金属化烧结温度设计在 1300°C 左右，有利于提高封接强度。那

么就可以采用现有的瓷釉,节省了研制时间和费用。采用这种工艺不但同时实现了金属化和上釉过程,而且减少了中间步骤,可以大大提高生产效率。但此法在理论上可行,也曾见有报道,但工艺上却较难控制。多次试验下来,问题不断,短期内始终无法成功。因为温度稍高,得到的釉面就不光滑;温度低了金属化质量又难保证。要同时得到光滑的釉层和合格的金属化层并且具有高封接质量的瓷件,温度控制要相当严格,允许的波动范围太小。即使偶尔有一两个合格品,也难以重复,更无法达到大量生产的要求。

(4) 虽然“先金属化再上釉”的方法有别于传统先上釉后金属化的生产工艺,但在当前的客观条件下,可以同时解决金属化与上釉在温度上的矛盾,而且工艺并不太复杂。所以我们着重对此进行研究试验。

2 试验过程与结果

2.1 工艺流程

试验的基本流程如图3所示。

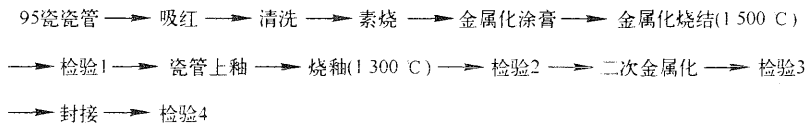


图3 工艺流程图

陶瓷管金属化和上釉的位置如图4所示。

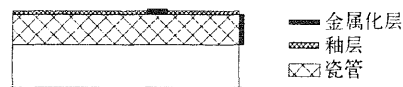


图4 陶瓷管金属化和上釉的位置示意图

在试验过程中,我们立足于采取现有的材料,包括瓷管和与之相匹配的瓷釉都是已有的,这样就避开了材料的适配问题。

试验中,金属化烧结、烧釉及封接过程都是在还原性气氛的保护下进行的。瓷釉为透明釉。封接金属为可伐合金。采用银钎焊,钎焊温度为1000℃。

试验过程中主要进行四次检验,即:

检验1:金属化烧结检验,主要检验金属化层的质量;

检验2:烧釉后检验,主要检验釉层质量,以及上釉烧釉对金属化层的影响;

检验3:二次金属化检验,主要检验金属化层镀镍、烧镍后的表面质量;

检验4:封接后检验,主要检验封接件的性能。

2.2 试验结果

(1) 在瓷管上涂金属化膏并于1500℃烧结后,金属化层表面呈现良好的金属性,电阻值极小,并呈金属光泽,表明金属化层烧结良好;金属化层与瓷体结合牢固,没有掉粉,刮刻无痕,经砂轮打磨才露出瓷质;

瓷管的两处金属化层之间绝缘性、耐压性能良好。

样品 1~3 号检验数据列于表 1 和表 2。

表 1 金属化层性能

样品序号	表面色泽	烧结层致密性	表面电阻/ Ω	与瓷结合度
1	黑色,金属光泽	致密	0.15	牢固
2	黑色,金属光泽	致密	0.20	牢固
3	黑色,金属光泽	致密	0.20	牢固

表 2 未金属化处瓷管的电绝缘性能

样品序号	绝缘电阻/ $M\Omega$	耐电压/V
1	$\geq 5\ 000$	$\geq 4\ 000$
2	$\geq 5\ 000$	$\geq 4\ 000$
3	$\geq 5\ 000$	$\geq 4\ 000$

(2) 将金属化后的瓷管表面上釉,再在 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 烧釉后,经检验釉面透明、光洁、平滑,无气泡、开裂;釉层厚度均匀,无飞釉、流釉现象。

瓷管绝缘性、耐压性能得到巩固。

同时已烧结的金属化层表面金属性保持良好,未发生氧化现象,也没有与釉面接触发生釉渗透反应。

样品 1~3 号釉化后金属化层与釉层的性能检验数据列于表 3。

表 3 釉化后金属化层与釉层的性能检验

样品序号	表面色泽		釉层烧结性能	
	金属化面	釉面	平整性	与瓷结合度
1	黑色,无氧化,无釉渗	透明,光洁	平滑,均匀	好
2	黑色,无氧化,无釉渗	透明,光洁	平滑,均匀	好
3	黑色,无氧化,无釉渗	透明,光洁	平滑,均匀	好

同样检测两金属化层之间的瓷管电性能。结果表明,与未上釉前相比,电性能检验数据与表 2 同,无变化。

(3) 将上述 1~3 号样品管子进行镀镍等二次金属化时,金属化层电镀性较好。镀后镍层均匀,无针孔、麻点等。烧镍后镍层无气泡、起皮现象。与金属化层结合牢固。

瓷管的绝缘性、耐压性能没有下降,数据同表 2。

(4) 将瓷管与可伐合金进行钎焊封接成为单支件,其封接面外观良好,同时釉面光洁,未有焊料等的污染。检测封接件的密封、强度、绝缘、耐压等性能都得到了较好的结果。样品 1~3 号检验结果表明,釉面光滑、透明,连接处连续、饱满,焊缝耐水压 $\geq 1.5\ \text{MPa}$,电性能数据同表 2。

(5) 施釉的瓷件封接后,它的表面性能比未施釉的有了很大的提高,抵抗水汽污染的能力大大加强。把瓷管浸入水中后再取出,表面不作处理马上进行测量,未施釉的表面有水吸附,绝缘、耐压都下降;施釉的则保持了良好的电性能,试验数据列于表 4。

表 4 浸水比较试验

试验件名称	浸水前		浸水后	
	绝缘电阻/M Ω	耐电压/V	绝缘电阻/M Ω	耐电压/V
施釉	$\geq 5\ 000$	$\geq 4\ 000$	$\geq 5\ 000$	$\geq 4\ 000$ (未发声)
未施釉	$\geq 5\ 000$	$\geq 4\ 000$	2 000	3 100(发声)

(6) 使用单支封接件组合而成的接插件进行电绝缘性能检验和水压密封性能检验, 1~3 号样品检验结果表明, 绝缘电阻均 $\geq 5\ 000\ M\Omega$, 耐电压 $\geq 2\ 000\ V$, 耐水压 $\geq 1.5\ MPa$ 。

3 结 论

(1) 试验结果表明, 在电加热器的接插件上利用现有条件对 95 瓷先进行高温金属化再烧釉的技术方法是可行的, 完全能达到预期目的。相比较其他方法来说, 减少了研制新配方的时间, 对工艺条件的要求不是非常苛刻, 便于操作人员掌握和控制。

(2) 采用上述方法后, 封接件上施以的绝缘釉可以保证和提高瓷件的某些电气性能和对环境的适应能力。保证了接插件的绝缘(绝缘电阻 $\geq 2\ 000\ M\Omega$)、耐压(耐电压 $\geq 1\ 760\ V/1\ min$ 无闪络)、密封(水压 $\geq 1.5\ MPa$)等要求。

4 说 明

这种工艺方法与常用的陶瓷—金属封接方法有较大的不同。因为:

(1) 通常认为烧釉必须在氧化性气氛中进行。所以普通的金属化过程是在完整的瓷件上进行的, 也即是施釉以后的瓷件。如果金属化以后再烧釉会使金属化层表面氧化, 得不到气密性的封接件。

(2) 瓷釉在氢气等还原性气氛下烧结时常会发生变色现象, 得不到光亮洁白的釉面。这是由于釉料中的某些成分被还原所致。

根据现有的设备条件, 我们的试验过程在氢气气氛保护下进行。因为这是金属化的必要条件。这样就完全杜绝了烧釉时已烧结的金属化层被氧化, 保证了封接件的气密性和封接强度。同时在工艺设计中适当调整和控制氧化和还原气氛的比例, 以及升降温的曲线, 消除了釉彩变色的现象。

参 考 文 献

- 1 刘联宝, 等. 陶瓷—金属封接技术指南. 北京: 国防工业出版社,
- 2 华南工学院等编. 陶瓷工艺学. 北京: 中国建筑工业出版社,
- 3 高陇桥. 当前高温瓷釉技术的某些新进展. 佛山陶瓷, 2001, 2