

Ersatz für Ausgabe Februar 1993

**Inhalt:**

- 1 Aufgabenstellung
- 2 Begriffsbestimmung
- 3 Historische Entwicklung der Aktivlote
- 4 Eigenschaften der Aktivlote
  - 4.1 Einfluss des Titangehaltes
  - 4.2 Lieferformen
- 5 Lötten mit Aktivloten
  - 5.1 Lötatmosphäre
  - 5.2 Lötanlagen
- 5.3 Prozessführung
- 5.4 Werkstoffe, Fügepartner
- 6 Eigenschaften der Lötverbindungen
  - 6.1 Prüfen der Lötverbindungen
  - 6.2 Festigkeitsdaten
  - 6.3 Gasdichtigkeit
  - 6.4 Oxidationsverhalten
- 7 Vergleich mit alternativen Fügeverfahren
  - 7.1 Lötten von metallisierter Keramik
  - 7.2 Lötten mit Glasloten
  - 7.3 Diffusionsschweißen
  - 7.4 Fügen mit Laserstrahl
- 8 Normen und technische Regeln
- 9 Schrifttum
- 10 Anhang

**1 Aufgabenstellung**

Aufgabe des vorliegenden Merkblattes ist es, den Stand der Technik bezüglich der Herstellung von Keramik-Keramik- und Keramik-Metall-Verbindungen durch Aktivlötten zusammenzufassen und zu dokumentieren. Die zu diesem Thema vorhandenen Kenntnisse sind für potentielle Anwender aufbereitet, um diesen Hinweise für eine Nutzung des Aktivlötens im Fertigungsmaßstab zu geben.

**2 Begriffsbestimmung**

Aktivlote sind metallische Lote, die aufgrund ihrer Legierungszusammensetzung in der Lage sind, nichtmetallische, anorganische Werkstoffe (z. B. Keramik, Graphit, Glas) zu benetzen. Sie enthalten Komponenten wie Titan, Zirkonium oder Hafnium, die mit der Keramik reagieren.

Die entsprechende Fügeoperation wird als Aktivlötten bezeichnet. Das Aktivlötten erfolgt flussmittelnd in geeigneten Atmosphären (siehe Abschnitt 5.1) ohne vorherige Metallisierung der Fügeflächen.

Als Oberbegriffe oder Synonyme für das Aktivlötten sind auch gebräuchlich: Fügen von Keramik-Metall-Verbindungen; Lötten von Keramik-Metall-Verbindungen; Direktlötten. Im englischen Sprachgebrauch finden sich auch die Begriffe ceramic brazing, direct brazing, active metal brazing, reactive metal brazing, active brazing, reactive brazing und direct bonding.

Diese Veröffentlichung wurde von einer Gruppe erfahrener Fachleute in ehrenamtlicher Gemeinschaftsarbeit erstellt und wird als eine wichtige Erkenntnisquelle zur Beurteilung empfohlen. Der Anwender muss jeweils prüfen, wie weit der Inhalt auf seinen speziellen Fall anwendbar und ob die ihm vorliegende Fassung noch gültig ist. Eine Haftung des DVS und derjenigen, die an der Ausarbeitung beteiligt waren, ist ausgeschlossen.

**3 Historische Entwicklung der Aktivlote**

Die Ursprünge der Aktivlöttechnik sind vornehmlich in den USA zu finden. Bereits 1940 berichtete Bondler [1] über das Herstellen von Keramik-Metall-Verbindungen, die unter Verwendung von Titanhydrid gelötet wurden.

1949 zeigten Pearson und Zingales [2], dass neben Titan- auch Zirkonium-, Tantal- und Niobhydrid angewendet werden können. Im Weiteren belegten sie, dass Titan und Zirkonium auch in reiner Form als Aktivator für das Lötten von Keramik mit Metall geeignet sind. Sie entwickelten Lote auf Basis der Systeme Silber-Zirkonium, Silber-Titan, Aluminium-Zirkonium und Aluminium-Silber-Zirkonium und führten umfangreiche Lötversuche mit Keramiken, Diamant und Supraleitern durch. Damit markierten sie den Beginn der Aktivlöttechnik, die von nun an, vor allem in den USA, immer häufiger als Fügeverfahren für Keramik-Metall-Verbindungen eingesetzt wurde.

Das Aktivlötten wurde hauptsächlich für das Fügen von keramischen Komponenten der Kernertechnik sowie der Luft- und Raumfahrttechnik bei kleinen Stückzahlen verwendet. Deshalb sind auch die Lote nur für den speziellen Bedarf in kleinen Mengen produziert worden. Für Sonderaufgaben wie das Fügen von Graphit für kerntechnische Anwendungen sind Lote auf der Basis Titan-Silber-Beryllium, Titan-Kupfer-Beryllium, Titan-Zirkonium-Beryllium und Zirkonium-Beryllium entstanden.

Weitere Anwendung fand die Aktivlöttechnik in der Elektronikindustrie. Abgeleitet vom Lötten metallisierter Keramik ist in erster Linie das Silber-Kupfer-Eutektikum als Basis für Aktivlote untersucht worden. 1954 führte Bender [3] Benetzungsversuche mit Silber-Kupfer-Titan-Loten auf Oxidkeramik in Wasserstoffatmosphäre durch. Ein Titangehalt von 10 Gew.-% führte zu den besten Ergebnissen. Lote mit derart hohen Titangehalten waren als Legierung nur in Pulverform herstellbar. Die Nachteile, wie Binderrückstände in der Lötnaht und hohe Sauerstoffbelegung der Lötpulver, versuchte man zu umgehen, indem ein Titandraht mit Silber-Kupfer-Eutektikum ummantelt wurde. Dieser Weg wurde auch bei der Herstellung von Folien eingeschlagen.

1973 berichtete Nesse [4] in Deutschland u. a. über Lötversuche mit Aktivloten, die Titangehalte geringer als 5 Gew.-% aufwiesen und deshalb als duktile Folien herstellbar waren. Lote mit höheren Titangehalten (größer 10 Gew.-%) können durch das Melt-Spin-Verfahren ebenfalls als Folien hergestellt werden. Im folgenden wurden zunächst in den USA, später auch in Europa und Japan Aktivlote auf Silber-Kupfer-Basis angeboten.

Im Zuge des verstärkten industriellen Einsatzes keramischer Bauteile hat auch die Bedeutung der Aktivlote zugenommen. Zur Zeit sind Aktivlote als Folien, Formteile und Drähte kommerziell erhältlich.

**4 Eigenschaften der Aktivlote**

In Tabelle 4 sind die chemische Zusammensetzung sowie die Schmelzbereiche und Löttemperaturen verschiedener kommerziell erhältlicher Aktivlote dargestellt.

DVS, Ausschuss für Technik, Arbeitsgruppe „Fügen von Metall, Keramik und Glas“

Es handelt sich im Wesentlichen um Silberbasislote mit Titan-gehalten von 1 bis 4%. Es sind weitere Aktivlotlegierungen auf Basis von z. B. Kupfer, Gold und Palladium bekannt. Zusätzlich sind Aktivlote mit niedrigem Schmelzbereich aufgeführt. Hier ist anzumerken, dass deren Löttemperatur ebenfalls im Bereich der Silberbasislote liegt. Diese Löttemperatur ist aus thermodynamischen Gründen für eine Benetzung der Keramik erforderlich.

Aus der Literatur sind auch Aktivlote auf Kupferbasis bekannt.

#### 4.1 Einfluss des Titangehaltes

Entscheidend für die Benetzung der Keramik ist der Titangehalt. Lote mit hohen Titangehalten von deutlich über 10% zeigen eine ausgezeichnete Benetzung und ein gutes Fließvermögen.

Im Vergleich zum Löten von Metallen sind jedoch bei diesen Loten einige Besonderheiten bezüglich des Fließverhaltens zu beachten. Beim Kapillarlöten von Metallen erreicht man bei sachgerechter Anwendung ein gutes Füllen des Lötspaltes durch Fließen des Lotes in den Spalt.

Ein derart hohes Fließvermögen haben die heute gängigen Aktivlote mit etwa 1 bis 4 Gew.-% Titan nicht. Die Lote benetzen nur dort, wo sie als Folie bereits appliziert sind. Einen größeren Fließweg zeigen die Aktivlote nicht, weshalb sie üblicherweise als Lotfolie oder Formteil appliziert werden.

Ein Nachteil höher titanhaltiger Lote ist jedoch ihre Sprödigkeit. Dies führt dazu, dass die Lote nicht als duktile Lotbänder hergestellt werden können, zudem ist auch die Lotnaht selbst sehr spröde, was zum Versagen des Verbundes führen kann.

Die in Tabelle 4 vorgestellten Aktivlote weisen nun deutlich niedrigere Titangehalte auf. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, dass diese Titangehalte ausreichend für eine Benetzung der Keramik sind. Aufgrund des niedrigen Titangehaltes sind diese Lote duktil und lassen sich zu Lotbändern verarbeiten. Höhere Titangehalte sind aus Gründen der Benetzung und der Haftfestigkeit nicht erforderlich und erschweren die Verarbeitbarkeit der Lote.

Entscheidend für die Zuverlässigkeit der Lötverbindung ist u.a., dass die durch das Löten verursachten thermischen Spannungen im Verbund möglichst gering sind. Dies lässt sich durch die Verwendung von Loten erreichen, die zu duktilen Lötträkten führen. Die thermischen Spannungen werden durch plastische Verformung der Lotnaht und des metallischen Fügepartners teilweise abgebaut. Dies ist ebenfalls ein Grund, dass der Titangehalt möglichst niedrig sein sollte, um spröde Phasen in der Lotnaht weitgehend zu vermeiden. Der Titangehalt sollte aus den oben genannten Gründen einen Wert von etwa 4 Gew.-% nicht überschreiten.

Der minimale Titangehalt wird durch das Erzielen einer ausreichenden Benetzung der Keramik bestimmt. Die heute verfügbaren technischen Keramiken lassen sich ausnahmslos mit titanhaltigen Aktivloten benetzen. Der minimal für eine Benetzung der Keramik erforderliche Titangehalt ist aber für verschiedene Keramiksorten unterschiedlich und muss für jede Keramik bestimmt werden. Für Zirkonoxid ist z. B. ein Titangehalt von größer als 2% erforderlich [5], während für die sogenannte  $Al_2O_3$ -Dispersionskeramik bereits 1% Titan ausreicht.

Im Vergleich zu Oxidkeramik lässt sich z. B.  $Si_3N_4$  deutlich besser benetzen [6], wodurch auch hier ein Titangehalt von 1% ausreichend ist bzw. sogar nicht überschritten werden sollte.

Das Benetzungsverhalten wird durch die Thermodynamik der Reaktion des Titans mit der Keramik bestimmt, d. h. im Wesentlichen durch die Aktivität des Titans. Die Aktivität des Titans lässt sich durch Legierungselemente beeinflussen. Untersuchungen haben gezeigt, dass z. B. Zinn und Indium eine benetzungsfördernde Wirkung ausüben [7]. In neuen Untersuchungen wird berichtet, dass die Aktivität des Titans durch Silber erhöht wird [8].

Neben der Verbesserung der Benetzung durch Legierungselemente wird natürlich auch der Schmelzpunkt der Lote z. B. durch Zulegieren von Kupfer, Zinn, Indium zu Silber erniedrigt. Neben diesem vorteilhaften Einfluss bewirken aber die Zusatzelemente

auch eine Verminderung der Duktilität. Aus diesem Grund muss für jeden Anwendungsfall das geeignete Lot ausgewählt bzw. erprobt werden.

Als Alternative zu Titan als reaktivem Element ist Zirkonium und Hafnium bekannt. In kommerziell erhältlichen Legierungen haben diese Elemente bisher jedoch noch keine Anwendung gefunden.

#### 4.2 Lieferformen

Die Aktivlote sind üblicherweise in Bandform verschiedener Abmessungen erhältlich. Als Richtwerte für die Bandstärke kann ein Bereich von 0,05 mm bis 0,3 mm angegeben werden. In Sonderfällen sind die Lote auch als Draht erhältlich. Dies ist jedoch stark von der Duktilität der Lotlegierung abhängig.

Auch der Einsatz von Aktivlotpasten ist für spezielle Anwendungen möglich, jedoch unterscheiden sich die Pasten bezüglich Verarbeitung und Eigenschaften der Lötverbindungen von den hier besprochenen Aktivloten.

Bezüglich der Höhe der zulässigen Verunreinigungen gelten die in DIN EN 1044 angegebenen Werte sinngemäß.

### 5 Löten mit Aktivloten

#### 5.1 Lötatmosphäre

Das Löten mit Aktivloten muss unter Vakuum bei einem Druck kleiner als  $10^{-4}$  mbar oder in inertem Schutzgas erfolgen. Als inertes Schutzgas wird in der Regel Argon der Reinheit 99,998 oder besser verwendet. Ebenfalls möglich sind Helium, Neon, Argon-Helium. Eine Schutzgaslötung kann unter Normaldruck oder Partialdruck erfolgen.

Argon der Reinheit 99,998, Nebenbestandteile in vpm:

$O_2$	3
$N_2$	10
$H_2O$	5
$inH_m$	0,5

Zu beachten ist, dass unter strömendem Schutzgas gelötet werden muss. Die Durchflussmenge an Schutzgas ist abhängig vom Ofensystem.

Neben der hohen Sauerstoffaffinität besitzt Titan auch eine hohe Affinität zu Stickstoff und Wasserstoff, so dass die Atmosphären  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2/H_2$ , und Exo-Atmosphäre ungeeignet sind.

#### 5.2 Lötanlagen

Das Aktivmetall in den Loten soll während des Lötvorgangs für die Reaktion mit dem keramischen Fügepartner zur Verfügung stehen und darf deshalb nicht vorher, z. B. durch Oxidation, „verbraucht“ werden.

Wegen der hohen Anforderungen an die Lötatmosphäre hat sich deshalb das Aktivlöten im Ofen sowohl im Vakuum als auch unter Schutzgas als vorteilhaft erwiesen. Die Erwärmung im Vakuum erfolgt in der Regel durch Strahlung, im Schutzgas zusätzlich durch Konvektion. Günstig für die Einhaltung einer reinen Lötatmosphäre, vor allem bei Löttemperatur, sind metallische Ofenbauwerkstoffe.

Wassergekühlte metallische Ofenkammern mit ebenfalls metallischen Heizleitern und Strahlungsblechen stellen derzeit das Optimum dar. Aber auch in einfachen Vorrichtungen, bestehend aus einem mit Schutzgas durchströmten oder evakuierbaren Quarzrohr, können z. B. mit einer induktiven Erwärmung an kleineren Bauteilen schnell und kostengünstig Keramik-Metall-Verbindungen durchgeführt werden.

Die Anforderungen, die an die Ofenbauwerkstoffe gestellt werden, sollten auch von den verwendeten Lötvorrichtungen erfüllt werden. Diese dienen im Wesentlichen zur Positionierung der Fügepartner, sollen aber auch die Aufbringung einer Last ermöglichen. Diese soll einen möglichst guten Kontakt zwischen Lotfolie und keramischem Grundwerkstoff gewährleisten. Bereits