

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

70172

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 80b,13/03

Zgłoszono: 02.06.1972 (P. 155 736)

Pierwszeństwo: _____

MKP CO4b 41/44

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 16.04.1974

Twórcy wynalazku: Wojciech Maślankiewicz, Ryszard Gutowski,
Jacek Miłosz, Kazimierz Rybicki
Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Elektronowe „Unitra-Lamina”,
Piaseczno (Polska)

Sposób wytwarzania dającego się lutować metalicznego pokrycia na przedmiocie ceramicznym

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania dającego się lutować metalicznego pokrycia na przedmiocie ceramicznym, przydatnego zwłaszcza przy wykonywaniu próżnioszczelnych połączeń ceramiki z metalem.

Spśród znanych sposobów łączenia ceramiki z metalem duże rozpowszechnienie znalazło przylutowywanie twardego elementu metalowego do uprzednio pometalizowanej ceramiki. Znane są sposoby metalizowania ceramiki drogą spiekania naniesionych na nią proszków metali trudno topliwych. W celu uzyskania zadawalającego stanu metalizacji proces spiekania prowadzi się w atmosferze wodoru lub mieszaniny wodoru z azotem.

W większości znanych technologii spiekania metali trudno topliwych, do proszków nieszlachetnych metali trudno topliwych takich jak wolfram lub molibden dodaje się określone ilości tlenków, na przykład CaO , MgO , SiO_2 , MnO . Tlenki te dodaje się w postaci składników prostych lub w postaci związków chemicznych przechodzących w postaci tlenkową w czasie spiekania metalizacji, na przykład jako węglany. Do proszków wolframu i molibdenu dodaje się też szkło utworzone przez stopienie odpowiednich tlenków. W procesie lutowania z elementem metalowym istotnym czynnikiem decydującym często o jakości połączenia ceramiczno-metalowego jest oddziaływanie ciekłego lutownia na warstwę metalizacji. Oddziaływanie to może spowodować rozpuszczenie fazy stałej, dyfuzję do lutownia warstwy metalizacyjnej, a także reakcje chemiczne.

Wadą tych sposobów jest to, że w przypadku oddziaływania lutownia o temperaturze topnienia przekraczającej 1000°C z ceramiką zawierającą czynniki szkłodotwórcze lub metalizacją zawierającą tlenki, bardzo często obserwuje się zjawisko wypierania składników szkłodotwórczych z ceramiki lub z metalizacji, co powoduje zmniejszenie wytrzymałości złącza, zwłaszcza przy udarach cieplnych.

W innym znanym sposobie metalizacji stosuje się dwukrotne nanoszenie pędzlem mieszaniny metalizacyjnej. Sposób ten podnosi znacznie wytrzymałość mechaniczną złącza. Wadą jego jest jednak zmniejszenie wytrzymałości na udary cieplne oraz zmniejszenie przyczepności warstwy ułatwiającej zwilżanie. Zależność ta występuje szczególnie wyraźnie przy mieszaninach metalizacyjnych zawierających jako dodatki tlenki.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wad drogą opracowania sposobu metalizacji umożliwiającego tworzenie próżnioszczelnych złączy metalu z ceramiką o dużej zawartości fazy szklistej w warstwie powierzchniowej, odpornych na udary termiczne i mających dużą wytrzymałość mechaniczną.

Zagadnienie to zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że na ceramikę nanosi się w znany sposób proszki wysokotopliwych metali nieszlachetnych takich jak wolfram lub molibden z dodatkiem proszku manganu i niklu oraz proszek szkła zawierającego więcej niż 5% molowych tlenków Li_2O , CaO , Al_2O_3 , BaO , SiO_2 , tak naniesioną pierwszą warstwę spieka się w atmosferze słabo utleniającej, zwłaszcza w wilgotnym wodorze lub wilgotnej mieszaninie wodoru i azotu, na uzyskaną spieczoną warstwę metalizacyjną nanosi się drugą warstwę wysokotopliwych metali takich samych jak w warstwie pierwszej, zawierającą co najwyżej 80% wagowych ilości szkła wprowadzonego do warstwy pierwszej i prowadzi się ponowne spiekanie w atmosferze ochronnej np. utleniającej. Dwukrotne nanoszenie mieszanin proszków metali i szkła przy zachowaniu dla obu warstw podanych proporcji oraz dwukrotne spiekanie tych warstw daje metalizację ceramiki zapewniającą dużą wytrzymałość mechaniczną złącza i jego odporność na udary termiczne oraz zapewnia odpowiednią przyczepność do metalizacji warstwy ułatwiającej zwilżanie przez lutowie. Zgodny z wynalazkiem sposób metalizacji ceramiki umożliwia zastosowanie ceramiki o różnej zawartości fazy szklistej w warstwie powierzchniowej. Spiekanie obu warstw korzystnie jest przeprowadzać w temperaturze wyższej o co najmniej 100°C od temperatury lutowania.

Przykład:

Na ceramikę o zawartości Al_2O_3 większej niż 95% nanosi się pierwszą warstwę metalizacyjną o następującym składzie wagowym:

Molibden	— 70,00%
Mangan	— 9,96%
Nikiel	— 0,04%
Szkło	— 20,00%

Szkło posiada następujący molowy skład chemiczny:

SiO_2	— 58,9%
Li_2O	— 11,3%
CaO	— 9,2%
BaO	— 9,2%
Al_2O_3	— 11,4%

Pierwszą warstwę spieka się w temperaturze 1250°C w atmosferze wilgotnego wodoru o punkcie rosy $+15^\circ\text{C}$ w czasie 30 minut. Na tak otrzymaną warstwę nanosi się drugą warstwę metalizacyjną o składzie wagowym:

Molibden	— 77,00%
Mangan	— 10,96%
Nikiel	— 0,04%
Szkło	— 12,00%

Warstwę drugą spieka się w takich samych warunkach jak warstwę pierwszą.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania dającego się lutować metalicznego pokrycia na przedmiocie ceramicznym, polegający na naniesieniu na ceramikę w znany sposób proszków wysokotopliwych metali nieszlachetnych takich jak wolfram lub molibden z dodatkiem proszku manganu i niklu oraz proszku szkła zawierającego więcej niż 5% molowych tlenków Li_2O , CaO , Al_2O_3 , BaO , Si_2O , spieczeniu tej pierwszej warstwy w atmosferze gazu ochronnego, naniesieniu na tak uzyskaną warstwę metalizacyjną drugiej warstwy proszków wysokotopliwych metali oraz szkła o składach takich jak w warstwie pierwszej i ponownym spieczeniu tej warstwy w atmosferze gazów ochronnych, **znamienny tym**, że druga warstwa proszków zawiera co najwyżej 80% ilości wagowych szkła zawartego w pierwszej warstwie proszków.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że spiekanie przeprowadza się w atmosferze słabo utleniającej.

3. Sposób według zastrzeżeń 1 i 2, **znamienny tym**, że spiekanie odbywa się w temperaturze wyższej o co najmniej 100°C od temperatury przyszłego lutowania.