



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 27.XI.1963 (P 103 072)

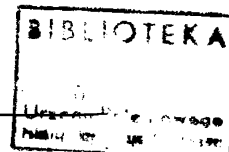
Pierwszeństwo: 07.XII.1962 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 18.IV.1968

Kl. 21 g, 13/07

MKP H 01 j

UKD



Twórca wynalazku: Andreas Mayer

Właściciel patentu: Siemens & Halske Aktiengesellschaft, Monachium
(Niemiecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania próżnioszczelnych złącz metalu z ceramiką

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania próżnioszczelnych złącz metalu z ceramiką, polegający na nanoszeniu na powierzchnię elementu ceramicznego zawiesziny, proszku metalu z dodatkiem substancji niemetalicznych i spiekaniu tej warstwy w atmosferze gazu ochronnego, spieczona warstwa nadaje się do lutowania.

Wynalazek ma zastosowanie przy wytwarzaniu części elektronowych lamp wyładowczych, w których element ceramiczny wykonany jest z wolnego od krzemianów lub ubogiego w krzemiany korundu, o zawartości Al_2O_3 co najmniej 98%. Wynalazek może być jednak stosowany także i do wytwarzania złącz z ceramiką korundową, w której zawartość zanieczyszczeń lub domieszek, przede wszystkim krzemianów jest większa niż 2%.

Znany sposób wytwarzania próżnioszczelnych złącz między elementami ceramicznymi zawierającymi krzemiany a metalami w którym element ceramiczny poddaje się wygrzewaniu w próżni, w trakcie którego warstwa powierzchniowa elementu ceramicznego wzbogaca się w krzemiany. Następnie na wygrzany element nanosi się przez napyłanie proszek wysokotopliwego nieszlachetnego metalu i element ponownie poddaje się wygrzewaniu.

Sposób ten jest jednak stosunkowo skomplikowany. Poważną wadą tego sposobu jest również zjawisko dyfundowania jonów metalu w głąb ce-

2

ramiki w czasie drugiego wygrzewania co pogarsza własności dielektryczne ceramiki.

Inny znany sposób wytwarzania złącz metalu z ceramiką, polega na naniesieniu metalu na element ceramiczny, uprzednio podgrzany do temperatury, bliskiej temperaturze topnienia metalu. Element ceramiczny pokrywa się przed naniesieniem metalu niemetaliczną warstwą typu szkliwa. Temperatura mięknienia tej warstwy leży w pobliżu temperatury topnienia natryskiwanego metalu, tak że podczas natryskiwania metalu warstwa ta jest w stanie zmięknienia. Sposób ten ma tę wadę, że niemetaliczna warstwa wytworzona na powierzchni ceramiki, jest bardzo krucha i skłonna do odpryskiwania.

Również, podobnie, jak w uprzednio opisanym znany sposób, jony metalowe dyfundują w głąb ceramiki powodując pogorszenie jej własności dielektrycznych.

Inny sposób wytwarzania złącz metalu z elementami ceramicznymi, między innymi ze szkła kwarcowego przewiduje nanoszenie warstwy proszku metalu lub kilku metali z dodatkiem środka szklotwórczego w ilości 0,1 do 4%, którym jest sproszkowany tlenek kwasowy, nie redukujący się w procesie wypalania jak tlenek boru, tlenek fosforu, tlenek cyrkonu a przede wszystkim krzemionka. Element ceramiczny po naniesieniu warstwy metalicznej wygrzewa się w temperaturze, niższej od temperatury topnienia zastosowanego

metal. Niedogodnością tej metody jest słabe przyleganie warstwy metalicznej, nawet przy dużym dodatku krzemionki.

Ponadto stosowanie tlenku boru jako dodatku do metalu ma tę niedogodność, że szkliwa zawierające tlenek boru pochłaniają z biegiem czasu wodę, przez co następuje zniszczenie złącza.

Wszystkie opisane powyżej znane sposoby wykonywania złącz, zawodzą w przypadku ceramiki całkowicie wolnej od krzemianów lub ubogiej w krzemiany, gdyż nie uzyskuje się wystarczającego silnego przylegania warstwy metalicznej i dostatecznej szczelności złącza.

Przy zastosowaniu mieszaniny molibdenowo-manganowej jako proszku metalizacyjnego, w czasie procesu spiekania mangan, skoro tylko został utleniony, tworzy przez reagowanie z tlenkiem glinu ceramiki fazę o strukturze spinelu, której własności dobrze wprawdzie odpowiadają własnościom ceramiki, która jednak ani dobrze nie wiąże cząstek ceramicznych, ani cząstek metalowych tak, że w przypadku wolnej od krzemianów lub ubogiej w krzemiany ceramiki brakuje dobrze wiążącej masy wypełniającej, aby wytworzyć dobrze przylegające, szczelne złącze.

Także zastosowania w innych, znanych sposobach warstwy szklive są nieodpowiednie, gdyż w tych przypadkach faza wiążąca nie występuje całkowicie równomiernie w warstwie metalizacyjnej. Nie wystarcza na przykład dla wolnej od krzemianów lub ubogiej w nie ceramiki, z zawartością Al_2O_3 co najmniej 98%, domieszać krzemionki do proszku metalizacyjnego, czy też takiego proszku złożonego z mieszaniny molibdenu i manganu, przyjmując, że w warunkach spiekania utworzy się płynna faza, na przykład z tlenku manganu MnO i SiO_2 . Zamiast tego tlenek manganu MnO powoduje utworzenie się spinelu w warstwie granicznej.

Sposób według wynalazku umożliwia wytworzenie dobrze przylegających i szczelnych złącz metalu z ceramiką ubogą w krzemiany lub nie zawierającą krzemianów.

Sposób według wynalazku polega na naniesieniu na ceramikę w znany sposób proszku wysokotopliwego metalu nieszlachetnego jak wolfram, molibden, żelazo lub nikiel z dodatkiem krzemianów o temperaturze topnienia, wyższej od temperatury lutowania metalu twardym lutem. Wchodzące tu w grę krzemiany służą do wytworzenia wypełniacza o określonej niskiej temperaturze topnienia, dzięki któremu przy spiekaniu tak cząstki metalu jak i ceramika zostają tylko zwilżone, a jednocześnie zostają wypełnione pory warstwy spiekane metalu. Dzięki zastosowaniu krzemianów, które nie wydzielają żadnych łatwo dyfundujących jonów metalu unika się pogorszenia dielektrycznych właściwości tej ceramiki.

Jako krzemiany stosuje się krzemiany z grupy układów $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ i $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ o temperaturze topnienia nie niższej niż $1100^\circ C$. Udział tych krzemianów w mieszaninie wynosi co najmniej 20% wagowych.

Szczególne korzystne jest zastosowanie krzemianu manganowego o przybliżonym składzie 54%

MnO , 0% Al_2O_3 i 46% SiO_2 , którego temperatura topnienia wynosi $1350^\circ C$, lub też o przybliżonym składzie 37,0% MnO , 12% Al_2O_3 i 51% SiO_2 , którego temperatura topnienia wynosi $1290^\circ C$. Temperatura ta jest dostatecznie wysoka, aby przekroczyć temperaturę lutowania zwykłym, twardym lutem, z drugiej zaś strony dostatecznie niska, aby element ceramiczny nie podlegał deformacji. Stosuje się również korzystnie krzemian magnezu o przybliżonym składzie 26% MgO , 20% Al_2O_3 i 54% SiO_2 lub krzemian żelaza o składzie 48% FeO , 12% Al_2O_3 i 40% SiO_2 , wszystko w stosunku wagowym.

Dodatek do metalu omówionych wyżej krzemianów zapewnia silne związanie metalu z powłoką o wysokiej wytrzymałości i dobrej przyczepności do ceramiki bez wytworzenia warstwy pośredniej.

Spiekanie nałożonej na ceramikę powłoki przeprowadza się w słabo utleniającej atmosferze, zwłaszcza w wilgotnym gazie o składzie 75% H_2 i 25% N_2 otrzymanym przez rozkład amoniaku.

Przykład I. Metalizacja najczystszej ceramiki marki SPK o zawartości ciał obcych: $SiO_2 < 0,01\%$; $MgO = 0,25\%$, $Mo = 80\%$ wagowych i 20% krzemianu manganowego o składzie 54% MnO i 46% SiO_2 . Pokrycie ceramiki pędzlem po szlamowaniu. Spiekanie w temperaturze $1350^\circ C$ 30 minut w atmosferze 75% H_2 i 25% N_2 o temperaturze rosy $+20^\circ C$.

Przykład II. Metalizacja ceramiki marki Stemag o zawartości ciał obcych: $SiO_2 = 0,4\%$; $MgO = 0,57\%$; $Fe_2O_3 = 0,25\%$, $W = 80\%$ wagowych i 20% krzemianu o składzie 37% MnO , 12% Al_2O_3 i 51% SiO_2 . Pokrycie ceramiki pędzlem po szlamowaniu. Spiekanie w temperaturze $1250^\circ C$, 30 minut w gazie o składzie 75% H_2 i 25% N_2 , którego temperatura rosy wynosiła $+20^\circ C$.

Przykład III. Metalizacja ceramiki marki Stemag o zawartości ciał obcych jak w przykładzie II, 80% Mo , 20% wagowych krzemianu o składzie 26% MgO , 20% Al_2O_3 i 54% wagowych SiO_2 . Pokrycie pędzlem po szlamowaniu. Spiekanie w temperaturze $1350^\circ C$, 30 minut w gazie jak w przykładzie II.

Przykład IV. Metalizowanie ceramiki marki SPK jak w przykładzie I, 60% wagowych Fe i 20% krzemianu o składzie 48% wagowych FeO , 12% Al_2O_3 i 40% SiO_2 . Pokrycie pędzlem po szlamowaniu. Spiekanie w temperaturze $1250^\circ C$, 30 minut w gazie jak w przykładach powyższych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przaloszczelnych złącz metalu z ceramiką polegający na naniesieniu na ceramikę wysokotopliwego, nieszlachetnego metalu, jak wolfram, molibden, żelazo, nikiel z dodatkiem niemetalicznych substancji i spieczeniu tej warstwy w atmosferze gazu ochronnego, **znamienny tym**, że do proszku metalu dodaje się krzemiany grupy układów $MgO-Al_2O_3-SiO_2$; MnO_2-SiO_2 ; $MnO-Al_2O_3-SiO_2$ i $FeO-Al_2O_3-SiO_2$ o temperaturze topnienia nie niższej niż $1100^\circ C$.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że

krzemiany wprowadza się do proszku metalu w ilości 20% wagowych w stosunku do metalu.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że

spiekanie prowadzi się w atmosferze słabo utleniającej zwłaszcza w wilgotnym gazie o składzie 75% H_2 i 25% N_2 otrzymanym przez rozkład amoniaku.