

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63323

Patent dodatkowy
do patentu _____

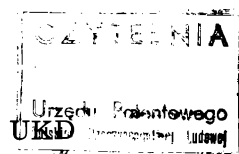
Zgłoszono: 24.IV.1969 (P 133 154)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.VIII.1971

Kl. 21 c, 54/05

MKP H 01 c, 7/00



Współtwórcy wynalazku: Danuta Luśniak Wójcicka, Olgierda Sztaba,
Stanisław Nowak, Edward Kaczmarczyk,
Roman Rewilak

Właściciel patentu: Zakłady Wytwórcze Podzespołów Telekomunikacyj-
nych „Telpod” Przedsiębiorstwo Państwowe
Wyodrębnione, Kraków (Polska)

Sposób wytwarzania grubych warstw rezystywnych cermetowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania grubych warstw cermetowych rezystywnych w zastosowaniu do rezystorów stałych i zmiennych.

Dotychczas znane sposoby wytwarzania grubych warstw cermetowych rezystywnych polegają na przygotowaniu past rezystywnych składających się z mieszaniny proszków szklanych z drobnodyspersyjnymi proszkami metali, tlenków metali, stopów metali. Mieszaninę tę po dodaniu organicznych substancji nanosi się na podłoże ceramiczne metodą sitodruku, natrysku, malowania i tym podobnymi sposobami. Tak naniesioną warstwę suszy się i wypala do temperatury maksymalnej rzędu 800°C. Warstwy cermetowe wypalone do maksymalnej temperatury studzi się stosunkowo szybko do temperatury otoczenia. W czasie tak prowadzonego procesu wypału tworzy się warstwa rezystywna przylegająca w sposób trwały do podłoża, stanowiąca bezpostaciową fazę szklistą, w której zawieszone są cząstki metali, tlenków metali, stopów metali. Tak utworzone warstwy posiadają dobre własności elektryczne takie jak współczynnik temperaturowy, współczynnik napięciowy, dużą obciążalność przy stosunkowo małym gabarycie, odporność na wilgoć, stabilność w czasie.

Wytworzone tym sposobem warstwy rezystywne posiadają szereg wad ograniczających ich zastosowanie w produkcji rezystorów względnie pogarszających jakość rezystorów. Posiadają niską odporność mechaniczną równą odporności mechanicz-

2

nej szkła, co ma niekorzystny wpływ przy rezystorach zmiennych z uwagi na ścieralność warstwy rezystywnej. W czasie stapiania się proszku szklanego w jednolitą masę powstaje pofalowana powierzchnia jako wynik tworzenia się otoczek na granicy ziarn. Pofalowana powierzchnia nie gwarantuje jednakowych grubości warstwy, a tym samym jednakowej rezystancji na jednostkę powierzchni w różnych punktach warstwy.

Powstające w czasie zeszkliwiania się proszku szklanego naprężenia wewnętrzne powodują przemieszczanie się warstw metalicznych mimo uprzedniego równomiernego rozmieszczenia ich w paście. Wpływa to również na różną rezystancję warstwy i wywołuje trzaski przy regulacji rezystancji. Warstwy rezystywne posiada niską odporność chemiczną, co się szczególnie uwydatnia przy rezystorach, które ze względu na wymagane wysokie rezystancje muszą być nacinane lub szlifowane.

Wynika stąd konieczność dodatkowego pokrywania warstwy rezystywnej, warstwą ochronną, najczęściej szklaną. Łączy się to z koniecznością dodatkowego wypalania powodując tym samym zmianę rezystancji. Dobór szkła charakteryzującego się wyżej wymienionymi niedogodnościami ograniczony jest ściśle wymaganym zakresem temperatury mięknięcia i płynięcia szkła, który w przybliżeniu powinien wynosić 550—750°C.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wad przy zachowaniu własności elektrycznych stawianych rezytorom.

Stwierdzono, że jeśli pastę rezystywną składającą się z mieszaniny proszków szkielek krystalicznych o uziarnieniu poniżej $60\ \mu$ z drobnodispersyjnymi proszkami metali, tlenków metali, stopów metali o uziarnieniu poniżej $40\ \mu$, po wysuszeniu i wypaleniu w temperaturze do 800°C poddać obróbce termicznej poniżej punktu mięknięcia szkła nastąpi zjawisko krystalizacji szkła wokół cząstek metalicznych. W efekcie utworzy się specyficzna struktura, uporządkowana siatka krystalograficzna z dominującymi zarodnikami metalicznymi wokół których następuje wzrost kryształów szkła posiadających w założeniu skłonności do krystalizacji.

Cząstki metaliczne stosowane najczęściej do warstw rezystywnych takie jak pallad, srebro i inne działają w czasie krystalizacji dodatkowo jako katalizatory przyspieszając proces krystalizacji. Szkle krystaliczne są to szkła, które w czasie ściśle kontrolowanej obróbki termicznej przechodzą prawie całkowicie w stan krystaliczny. Charakteryzują się one dużą wytrzymałością mechaniczną, dużą twardością i małą ścieralnością, wysoką odpornością chemiczną, znacznie lepszymi od szkła parametrami cieplnymi i elektrycznymi to znaczy dużą wytrzymałością elektryczną i małymi stratami dielektrycznymi. Posiada ono większą mikrotwardość powierzchniową, gładką powierzchnię oraz znacznie wyższą temperaturę mięknięcia po krystalizacji.

Sposób według wynalazku polega na dodaniu do proszku szkielek krystalicznych o uziarnieniu poniżej $60\ \mu$ proszków metali, tlenków metali względnie stopów metali o uziarnieniu poniżej $40\ \mu$ oraz spoiwa organicznego i poddaniu tak przygotowanej masy dokładnemu wymieszaniu. Uzyskujemy w ten sposób pasty rezystywne. Pasty te nanosi się znanymi sposobami na podłoża ceramiczne, szklane lub szklano ceramiczne, a następnie suszy się i wypala w temperaturze $550\text{--}800^\circ\text{C}$. Po wypaleniu uzyskuje się warstwę rezystywną trwale związaną z podłożem, w której szkło jest w stanie bezpostaciowym.

Celem osiągnięcia krystalicznej struktury podłoża z wypalonymi warstwami rezystywnymi poddaje się ściśle kontrolowanej obróbce termicznej. Może

to być osiągnięte drogą kontrolowanego chłodzenia, bądź też drogą powtórnego nagrzewania już ochłodzonych wyrobów. Wprawdzie proces krystalizacji przedłuża ogólny proces technologiczny, niemniej może być prowadzony w dowolnym piecu, przy czym ilość sztuk wyrobów praktycznie nie jest ograniczona, gdyż krystalizacja zachodzi poniżej temperatury mięknięcia szkła.

Uzyskana w ten sposób warstwa rezystywna jest jednorodna, zwarta, o dobrej przyczepności do podłoża. Charakteryzuje się ona ponadto bardzo gładką, odporną na ścieranie powierzchnią, odpornością na działanie wilgoci i czynników chemicznych. Powierzchnia nie wymaga dodatkowego zabezpieczenia. Przy nacinaniu warstwa rezystywna nie odpryskuje i nie pęka. Krystalizacja powoduje podwyższenie temperatury mięknięcia warstwy o minimum 100°C co pozwala na zachowanie własności elektrycznych w wyższej temperaturze pracy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania grubych warstw rezystywnych cermetowych, **znamienny tym**, że stosuje się proszki szkielek krystalicznych o uziarnieniu poniżej $60\ \mu$, do którego wprowadza się w znany sposób proszki metali, tlenków metali, stopów metali o uziarnieniu poniżej $40\ \mu$ w ilości powyżej 5% wagowych w stosunku do ilości szkła krystalicznego oraz spoiwo organiczne i tak przygotowaną pastę rezystywną nanosi się na podłoża ceramiczne, szklano ceramiczne lub szklane, następnie suszy się i wypala w temperaturze $550\text{--}800^\circ\text{C}$, po czym po wypaleniu przetrzymuje się w temperaturach krystalizacji odpowiadających rodzajowi szkła krystalicznego użytego do sporządzenia pasty rezystywnej.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces krystalizacji przeprowadza się bezpośrednio po wypaleniu, obniżając temperaturę pieca do temperatury krystalizacji szkła krystalicznego względnie jako oddzielny zabieg technologiczny przez podgrzanie do temperatury krystalizacji elementów z wypaloną warstwą rezystywną uprzednio oziębionych do temperatury otoczenia.