



УКРАЇНА

(19) UA (11) 48461 (13) A

(51) 6 C04B41/50, C04B41/88

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ МЕТАЛІЗАЦІЇ АЛУНДОВОЇ КЕРАМІКИ

1

2

(21) 2001085780

(22) 15 08 2001

(24) 15 08 2002

(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Рубан Вячеслав Олександрович, Корнієнко
Зоя Іванівна, Микитюк Віталій Іванович(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА(57) Спосіб металізації алундової кераміки, що
включає попереднє відпалення кераміки у

відновлювальному середовищі, нанесення металізуючого шару пасти, впалення металізуючого шару в кераміку, який відрізняється тим, що перед нанесенням металізуючого шару пасти алундову кераміку попередньо термообробляють в дрібнодисперсному порошку оксиду кобальту (III) при температурі 1100-1130°C протягом 20-30 годин, після чого кераміку металізують стандартним способом

Спосіб відноситься до технології виготовлення керамічних виробів з алундової кераміки і може бути використаний в електротехнічній, радіотехнічній, приладобудівній та в мікроелектронній промисловості

Однією з основних технічних характеристик металізованих виробів з алундової кераміки є міцнісна характеристика, тобто адгезія між керамікою і металопокриттям (електродами). При підведенні високої перемінної напруги до електродів керамічного виробу (наприклад конденсатора) виникають значні пружні коливальні навантаження, які можуть призвести до відшарування металічних електродів від кераміки. Адгезія взаємозв'язана зі структурою і властивостями границі розподілу між керамікою і металопокриттям, тому зменшення адгезії при експлуатації може призвести до небажаного погіршення функціональних параметрів керамічних виробів.

В сучасній промисловості для виготовлення керамічних виробів (конденсаторів, радіотехнічних платівок, корпусів для мікросхем, тощо) переважно використовують алундову кераміку марки ВК-94-1 [1]. Для металізації виробів із кераміки ВК-94-1 в промисловому виробництві в основному використовують срібно-паладієві пасти марок ППЗ і ПП4 [2]. Ці пасти забезпечують достатню адгезію, високу електропровідність та суцільність покриття. Але до недоліків можна віднести той фактор, що впалювання металічного покриття проводять при досить високій температурі (825-850°C), внаслідок чого при охолодженні на границі кераміка-металопокриття в кераміці утворюються мікротрі-

щини. Це відбувається за рахунок різниці коефіцієнтів лінійного теплового розширення (КЛТР) кераміки і металопокриття, що призводить до зниження величини адгезійної міцності між керамікою і металопокриттям.

Відомий спосіб металізації, включаючий втирання в поверхню кераміки сплаву алюмінію або силуміну в який додатково введено більше 30% германію з подальшим впалюванням суміші в розплавленому стані в кераміку при 450-500°C [3]. Металізація в такий спосіб дозволяє підвищити адгезію між керамікою і металопокриттям до 50%.

Недоліком цього способу являється недостатня когезія металопокриття, токсичність використаного сплаву, а також недостатня електропровідність металізуючого сплаву. Крім того, цей сплав може розтріскуватись в процесі охолодження виробів після впалювання металопокриття, тому що в своєму складі сплав містить крихілки компоненти - германій та кремній.

Найбільш близьким до запропонованого способу за технічною суттю та результатами, що досягаються, є спосіб металізації керамічних матеріалів, включаючий попереднє віддалення корпусів конденсаторів при температурі 650-800°C у відновлювальному середовищі (азот, водень) і нанесення паладієвої пасти, замість срібної, на напіввідпалену кераміку (прототип), [4]. Цей спосіб забезпечує високу адгезійну міцність, але не дозволяє одержати суцільність металевого покриття, що суттєвим чином знижує електродинамічні параметри керамічних виробів (конденсаторів).

В основу запропонованого винаходу постав-

(13) A

(11) 48461

(19) UA

лено задачу підвищення адгезії між керамікою і металопокриттям при використанні промислової алундової кераміки ВК-94-1 [1] і металізуючої пасту ППЗ [2]

Поставлена задача вирішується тим, що в способі металізації алундової кераміки, що включає технологічні операції попереднього відпалювання кераміки у відновлювальному середовищі, промивки, обезжирення, нанесення металізуючого шару, впалювання металізуючого шару в кераміку, згідно винаходу, перед металізацією алундову кераміку попередньо термообробляють в дрібнодисперсному порошку оксиду кобальту (Co_2O_3) при температурі 1100-1130°C на протязі 20-30 годин. При високій температурі іони Co^{3+} дифундують в поверхневий шар кераміки на глибину 5-15мкм, внаслідок чого утворюється додатковий рельєф поверхні (шершавість) і за рахунок підтравлення поверхні кераміки іонами Co^{3+} підвищується адгезія між керамікою і металопокриттям. Після термообробки кераміки в порошку оксиду кобальту на поверхню кераміки наносять металізуючу пасту і в подальшому стандартними методами металізують поверхню кераміки при температурі 825-850°C

Відмінними ознаками запропонованого способу є те, що перед металізацією вироби з алундової кераміки попередньо термообробляють в дрібнодисперсному порошку оксиду кобальту при температурі 1100-1130°C на протязі 20-30 годин. Слід відзначити, що при використанні порошку Co_2O_3 в якості легуючого компонента, необхідно порошок Co_2O_3 попередньо прожарити при температурі 1200°C на протязі 5-10 годин, потім ретельно розтерти до дрібнодисперсного стану у фарфоровій ступці або розмолоти в шаровому млині

Спосіб реалізується наступним чином. Беруть зразок алундової кераміки ВК-94-1 [1] розміром 60x24x2мм. Перед термообробкою в керамічний тигель насипають прожарений і розтертий порошок оксиду кобальту, ретельно його утрамбовують і занурюють вертикально в порошок зразок кераміки так, щоб половина пластинки знаходилася над поверхнею порошку. Далі тигель уставлюють в камеру електропечі і нагрівають до 1100°C з швидкістю 300-400°/год. Витримують зразок при цій температурі 30 годин. Режимі термообробки наве-

дені в табл. 1 (див колонки 2,3). Після термообробки пил виключають і вона охолоджується до температури оточуючого середовища

Після термообробки в порошку Co_2O_3 та в повітряному середовищі на леговану і нелеговану поверхню зразка наносять пасту ППЗ через трафаретну маску у вигляді однакових майданчиків і проводять подальше впалення пасту в поверхню кераміки [2]. Площі металізованих майданчиків однакові і складають - 0,85мм². Металізацію нелегованої частини зразка проводять з метою одержання більш достовірних результатів вимірювання адгезійної міцності між керамікою і металопокриттям (див табл. 2). Виміри проведені на розривній машині РМ-3-1 [5]. Результати вимірів адгезії приведені в таблиці 1 (див колонки 5-6). В таблиці 1 видно, що найбільші значення адгезії одержані при оптимальному температурному режимі термообробки в порошку Co_2O_3 в межах температур 1100-1130°C на протязі 20-30 годин (див рядки 8-9). Зниження адгезії при збільшенні часу термообробки пояснюється зниженням когезії в приповерхневому шарі. Для порівняння в табл. 2 приведені результати адгезійної міцності зразка №9 (див табл. 1) після статистичної обробки вимірів по методиці [6]. Таким чином, найвищі результати по підвищенню адгезії запропонованим способом досягають 64,3%

Джерела інформації

1 Кераміка для мікроелектроніки марки ВК 94-1 (ТХО 487 002 ТУ), п/о "Феррокерам", м. Біла Церква, 1980р

2 Паста ПП-3 (ЕТО 032 508 ТУ) Технологічний процес виготовлення пасивної частини толстопленочної мікросборки (8ИО 2201 0001), НПО "Електроприбор", Київ, 1990 -с 178

3 А с СССР №1 121252, кл С 04 В 41/81,1982г

4 А с СССР №1 379296, кл С 04 В 41/81,1988 (прототип)

5 Разрывная машина типа РМ 3-1 (ТУ 25 06 1050-72) Техническое описание и инструкция по эксплуатации г. Иваново 1972 -с 30

6 Зайдель Н.А. Элементарные оценки ошибок измерений - Ленинград - Наука - 1968 -с 96

Таблица 1

Спосіб металізації алундової кераміки

№ зразка	Темпер, термо об-робки	Час термо об-робки	Кількість вимірів	Адгезія Р, кГс/см		Збільшення адгезії в %
				Кераміка оброблена в порошку Co_2O_3	Кераміка оброблена на повітрі	
1	1000	10	15	120	105	14,2
2	1000	50	15	130	105	23,7
3	1050	30	15	140	110	27,2
4	1080	30	15	150	110	26,6
5	1100	30	15	170	110	54,5
6	1100	45	15	205	130	57,7
7	1150	20	15	220	140	57,1
8	1130	20	20	225	140	60,7

№ зразка	Темпер, термо об-робки	Час тер-мо об-робки	Кількість вимірів	Адгезія Р, кГс/см		Збільшення адгезії в %
				Кераміка оброблена в порошку Co_2O_3	Кераміка оброблена на повітрі	
9	1130	30	18	230	150	64,3
10	1130	40	20	228	150	52,0
11	1130	10	15	195	130	50,0
12	1130	15	15	200	130	53,8

Примітка Величина адгезії вирахована з достовірною імовірністю $\alpha = 0,68$ [6]

Автори Рубан Вячеслав Олександрович

Корнієнко Зоя Іванівна Микитюк Віталій Іванович

Таблиця 2

Спосіб металізації алундової кераміки

№ виміру	Сила відриву Р, Гс	Площа май-данчика, мм^2	Адгезій на міцн Р, кГс/см ²	Середньостатистична величина адгезії обчислена по [6]
1	2	3	4	5
Поверхня кераміки термооброблена в порошку Co_2O_3 , час обробки=30 год, $t=1130^\circ\text{C}$				
1	2720	0,85	320	
2	2210	0,85	260	Кількість вимірів $n=19$
3	1370	0,85	161	Середньоарифметична адгезійна міцність
4	2260	0,85	265	$P=228,3 \text{ кГс/см}^2$
5	1700	0,85	200	Середньоквадратична похибка одиничного
6	1030	0,85	121,2	Результату $\delta=63,8$
7	2260	0,85	265,9	Середньостатистична величина адгезії
8	1750	0,85	205,9	$P=230\pm95 \text{ кГс/см}^2$
9	2900	0,85	341,2	
10	1000	0,85	117,7	Примітка, довірна імовірність $\alpha=0,68$ [6]
11	970	0,85	114,1	
12	2890	0,85	340	
13	1700	0,85	200	
14	2360	0,85	277,7	
15	960	0,85	122,9	
16	2810	0,85	330,6	
17	1070	0,85	125,9	
18	3000	0,85	352,9	
19	1910	0,85	224,7	
Поверхня кераміки термооброблена на повітрі Час обробки=30 год, $t=1130^\circ\text{C}$				
1	1440	0,85	169,4	
2	930	0,85	109,4	
3	750	0,85	88,2	
4	1430	0,85	168,2	
5	1590	0,85	187,1	$n=15$
6	1670	0,85	196,5	$P=152,2$
7	550	0,85	54,7	$\delta_n=63,8 P=140\pm70 \text{ кГс/см}^2$
8	1410	0,85	165,9	
9	740	0,85	87,1	
10	1700	0,85	200	Примітка довірна імовірність $\alpha=0,68$ [6]

№ виміру	Сила відриву Р, Гс	Площа май-данчика, мм ²	Адгезій на міцн Р ₂ кГс/см ²	Середньостатистична величина адгезії обчислена по [6]
1	2	3	4	5
Поверхня кераміки термооброблена в порошку Со ₂ О ₃ , час обробки=30 год, t=1130°C				
11	620	0,85	72,9	
12	1650	0,85	194,1	
13	1430	0,85	168,1	
14	1030	0,85	121,2	
15	2550	0,85	300	

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71