

HÍRADÁSTECHNIKA

Fém-kerámia kötéstechológiák az elektroncsőiparban

DR. BUDINCSEVITS
ANDOR

a műszaki tudományok
kandidátusa

Az ultrarövid hullámok és a mikrohullámok elterjedésével az információ és televízió átvitel, valamint a radarberendezések frekvenciatartománya kiterjedt a 100 Mc-től a 10 000 Mc-ig. Ezzel egyetemben a teljesítmény is 200 mW-ról 50 kW-ig növekedett. Az üveg, mint az elektroncsövek vákuumtechnikai szerkezeti anyaga, a növekvő frekvenciáknak és teljesítményeknek kielégítő módon megfelelni már nem tudott. Ultrarövid hullámú adócsövek, mikrohullámú teljesítmény erősítők, klystronok, magnetronok — ez utóbbiak energia kicsatoló ablakai — a növekvő frekvenciák és teljesítmények irányába fém-üveg technológiával, továbbfejleszthetők nem voltak. E téren a félvezetők sem hoztak változást a probléma megoldásában.

A fő nehézséget tehát abban jelölhetnénk meg, hogy az üveg dielektromos vesztesége a teljesítményt követő hőmérséklet emelkedéssel együtt növekszik. Az üveg ezen alapvető anyagi tulajdonsága miatt a cső üvegrészei a nagyfrekvenciás mezőben meglágyulnak és beszívódnak, ami a csövek meghibásodásához vezet.

A probléma megoldását a kutatók a vákuumzáró oxidkerámia szerkezeti anyagokban találták meg. Miként korábban az üveg-elektroncsövek fémbevezetőinél és a fém-üveg adócsöveknél megoldották ezek vákuumzáró fém-üveg forrasztását, hasonlóképpen a fémek és kerámiák vákuumzáró forrasztása várt megoldásra. Az áttérés folyamata fokozatos volt és több mint két évtizedig tartott. Végül megszülettek a korszerű ultrarövid hullámú és mikrohullámú fém-kerámia elektroncsövek, melyek mind a kibővült frekvenciatartományok, mind a teljesítménynövekedés szempontjából — a megfelelő típusok kifejlesztésével — már eleget tudnak tenni a fejlődés követelményeinek.

A vákuumkerámia anyagok elsősorban kis dielektromos veszteségükkel tűnnek ki, amely a hőmérséklet emelkedésével csak jelentéktelen mértékben változik. Tehát az oxidkerámia anyagok kiváló nagyfrekvenciás szigetelők, nagy mechanikai szilárdsá-

guk van, hirtelen hőváltozásokra kevésbé érzékenyek mint az üveg, lágyuláspontjuk jóval az üzemi hőmérséklet felett van. A vákuumkerámiák, mint elektroncső szerkezeti anyagok nagy pontossággal gyárthatók, az elérhető tolerancia $\pm 0,2$ mm, utóköszőrülés esetén ez $\pm 0,005$ mm-ig fokozható. További lényeges előnyük az oxidkerámiáknak, hogy a technológiai folyamatok alatt mérettartók maradnak. Szükség volt erre, mert a gyors technikai fejlődés ezt megkövetelte. A mikrohullámú elektroncsövek paramétereinek állandó szigorítása, egyre növekvő precizitást igényelt a csőgyártóktól, ami a geometriai méretek pontosságában nyilvánult meg.

Az általános tapasztalat is azt mutatta, hogy a mikrohullámok használatba vétele csak új szerkezeti anyagokkal és új technológiával oldható meg. A fejlődés ütemét gátolni képes a régi technológiák erőltetett fejlesztése. Új találmányok és megoldások csak a szükség kényszerítő hatása alatt születnek. Ez történt a fém-kerámia elektroncsövek esetében is.

Fém-kerámia elektroncsövek

Fémek és oxidkerámiák vákuumzáró forraszthatóságának első felismerésére a II. világháború alatt a németek jutottak el, az LD típusú mikrohullámú elektroncsövek gyártásával (triódák és tetródák). Az eljárás Mildetől származott s Telefunken mód-szerként vált ismertté. Milde 98% molibdénport és 2% vasport jól összekevert és organikus kötőanyag hozzáadásával szuszpenziót készített és ezt vékony rétegben, beszórással felvitte a kerámia forrasztási helyére. Ezután a bevonatot -40 °C harmatpontú, száraz, tisztított hidrogén védőgázban beégette, 50 °C-kal a kerámia lágyulásának hőmérséklete alatt, majd 15 perc után átkapcsolt vizen átbuborékoltatott hidrogénre. A kerámia lágyulásának küszöbén kémiai reakció következtében ionos oxidkötő folyadék képződik a két szilárd anyag között és kötés jön létre a kerámia és a molibdénréteg között. Mivel a molibdént csak a nikkel nedvesíti jól, Milde

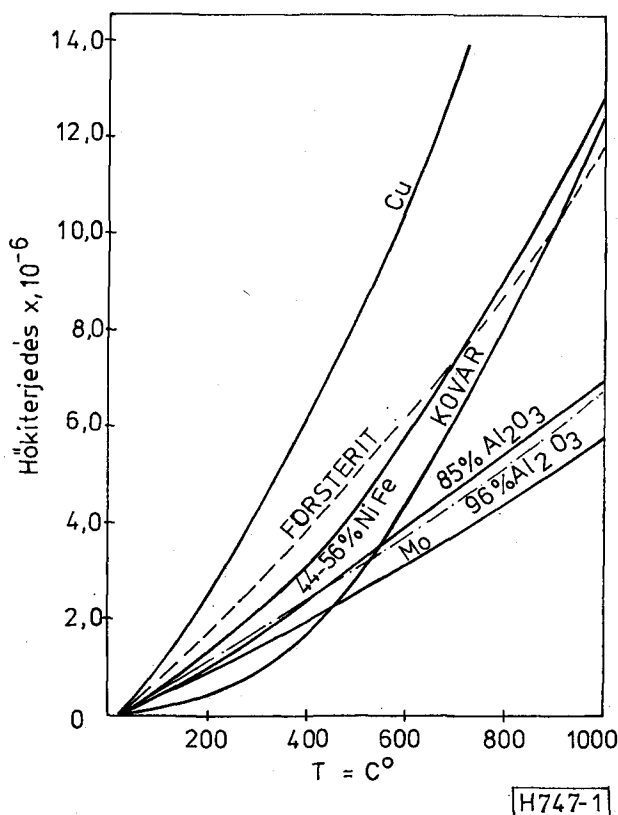
Beérkezett: 1980. VII. 18.

a bevonatra még fémnikkelport is felvitt. Ezt 1100 °C-on rászinterelte, ismét hidrogén védőgázban. A fémbevonatú kerámiát most már a cső fémalkatrészeivel tiszta ezüst forraszfémmel ugyancsak tisztított hidrogénben összeforrasztotta.

Az első fém-kerámia elektroncsövek Steatit kerámiákból készültek, a fémalkatrészeket pedig kis széntartalmú Armco svéd vaslemezéből mélyhúzással állították elő. A fém-kerámia forrasztás elengedhetetlen feltétele, hogy a két anyag hőtágulási együtthatója lehetőség szerint megegyezzen. Ezért később a Forsterit kerámiák kerültek előtérbe, melyek jobb illeszkedést biztosítottak egy 44–56% összetételű nikkkel-vas ötvözetrel. Az 1. ábra görbéi különböző fémek, fémötvözetek és kerámiák hőtágulását ábrázolja.

Azonban a Forsterit kerámiák hirtelen hőváltozásokra nem voltak ellenállóak és a gyors felfűtésekor megrepedtek. Ezért a Forsterit fém-kerámia mikrohullámú elektroncsövek használati előírásában lassú felmelegedési időt írtak elő, ami kb. 20 perc időtartamú volt. A fém-kerámia mikrohullámú csövek felfűtésének ezen korlátai főleg a katonai alkalmazást érintették.

A Telefunken fém-kerámia forrasztási eljárást a háború után az amerikaiak is átvették és módosították. Az első ilyen jelentős módosítás az aktív fém-kerámia forrasztási eljárás volt. A General Electric kutatója F. C. Keleey 1948-ban javasolta az aktívforrasztás módszerét, majd ugyanott 1950-ben R. J. Bondley dolgozta ki végleges eljárásaként.



1. ábra

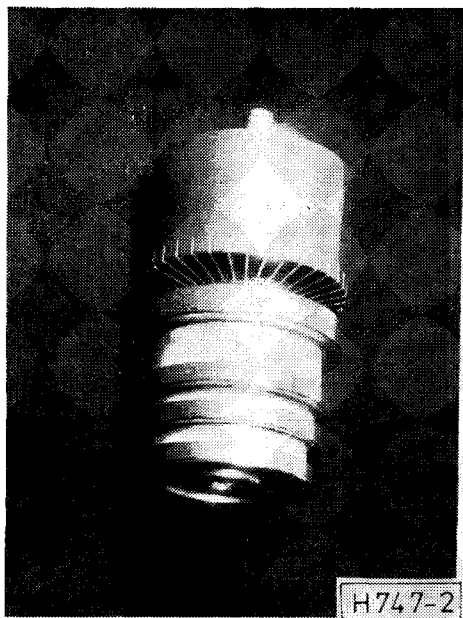
Ezek után a fém-kerámia forrasztásos technológia további tökéletesítése két irányba folytatódott:

- előfémzéses fém-kerámia (Telefunken eljárás),
- aktív fém-kerámia (General Electric eljárás).

Végül az ötvenes évek végére a fém-kerámia elektroncsövek kerámia anyagának problémái is megoldódtak, a kutatók és a csőgyártók áttértek a magas alumíniumoxid-tartalmú, nagyszilárdságú alfa-korund nagykeménységű kerámia anyagokra.

A hazai fém-kerámia kísérletek is ebben az időben indultak meg a Távközlési Kutató Intézet elektroncsőfizikai laboratóriumában. A kísérleteket már kezdetben egy 76% Al₂O₃ tartalmú és adalékanyagokat tartalmazó alumíniumoxid kerámiával kezdték, amely az amerikai Alsimag 491-es típusnak megfelelő összetételű volt. Ezek az alumíniumoxid vákuumkerámiák tömör finom kristályszerkezettel bírtak és vákuumzáróak voltak. Anyagukban a kristályfázis volt túlsúlyban az amorffázissal szemben (üvegfázis). Ez elérhető volt az adalékanyagok megfelelő megválasztásával, ugyanakkor összetételükkel biztosítani lehetett a hőtágulási együttható pontos beállítását. Az adalék fluxusanyagot is tartalmazott, mely a szinterelés folyamata alatt mineralizátorként elősegítette a kristályfelületek összenövését, miáltal homogén vákuumzáró polykristályos textúra képződött. Ezeket a vákuumkerámiákat a laboratóriumban készítették az ismert porkohászati eljárás szerint.

Egyes adalékanyagok kis mennyiségével már jelentős hatást lehet elérni. Ismeretes a tiszta Al₂O₃ 2030 °C-os olvadáspontja és az 1900 °C-os szinterelési hőmérséklete. Ezt a magas hőmérsékleti értéket, a gyakorlati szintre kellett csökkenteni anélkül, hogy a nagyfrekvenciás paraméterek túlságosan leromlanának. A vákuumkerámiák égetésének művelete a legkritikusabb része a gyártástechnológiának. Laboratóriumi körülmények mellett egyenletesség, méretpontosság és porozitásmentesség, csak egyenletes és kellő magas hőmérsékletű elektromos fűtésű kemencében volt biztosítható. Viszont az égetés hőmérsékletének felső határát a fűtőelemek gazdaságosan üzemeltethető hőmérséklete korlátozta, ami egyben az Al₂O₃-tartalom meghatározója is volt. Azonban a fém-kerámia technológia fejlődésével az égetőkemencék is egyidejű fejlődésen mentek át. Ma már rendelkezésre állnak automatikusan szabályozott, 1800 °C hőmérsékletű gázfűtésű kemencék. Hasonlóan az elektromos fűtésű kemencék is fejlődtek, ma már elérhető az 1500–1750 °C, javított minőségű szilíciumkarbid vagy molibdén-diszilicid fűtőelemekkel, ezzel lehetőséget adva a magas alumíniumoxid-tartalmú vákuumkerámiák gyártásának. Napjainkban az URH és a mikrohullámú fém-kerámia csőgyártás gyakorlatában általánossá váltak az 1700 °C-on szinterelő 96% Al₂O₃-tartalmú Alsimag 614-es típusú kerámiák, az adalékanyagok 4%-a pedig elegendő a paraméterek beállítására. Ezzel megvalósulhattak az 5–10 kW-os ultrarövid hullámú generátorcsövek, több MW-os impulzusüzemű mikrohullámú klystronok, magnetronok ez utóbbiak energia kicsatoló ablakai, melyek nem valósulhattak volna meg nagy tisztaságú alumíniumoxid fém-kerámia kötésű elektroncsövek nélkül,



2. ábra

biztosítva ezzel a továbbfejlesztés útját. A 2. ábra 1 kW-os URH adócsövet ábrázol, koaxiális csatlakozással.

Fém-kerámia forrasztások problémái

A következőkben tárgyaljuk a fém-kerámia vákuumkerámia vákuumzáró forrasztásának technológiáit, valamint fémek és kerámiák nedvesítésének problémáit, a hazai kutatások és a külföldi eredmények felhasználásával.

Fémek és kerámiák ezüst vagy réz és eutektikum forraszfémekkel történő forrasztásos technológiája a nemzetközi irodalomban egy- és kétlépcsős eljárásként vált ismertté. Az egylépcsős aktív forrasztásos módszer szerint, a Bondley által ismertett aktív forrasztás kiváló kötést biztosít a fémek és a nem fémes kerámiák között. Ugyanis a periodikus rendszer IV/b csoportja egyes elemeinek jelenléte, mint a fémtitan vagy fémszirkon oxigén elvonó hatása folytán a forrasztás helyén az ezüst vagy réz forraszfémek jól nedvesítik az oxidkerámiákat. A tiszta fémek vagy a réz-ezüst eutektikum a folyási hőmérsékleten a titán hatására szétfolynak az oxidkerámia felületén és kötést eredményeznek a két különálló anyag között. A kerámia anyagának kristályszerkezetébe behatoló forraszfém a kerámián látható elszíneződést okoz. Tehát az aktív eljárásos fém-kerámia forrasztások minden előkezelés nélkül, egyszerűsítve a kerámia forrasztást, egyetlen műveletben elvégezhető. Egy súlyrész réz és két súlyrész titánport jól össze kell keverni, ebből kívánt méretű gyűrűket préselni, ezt elhelyezik a fém és kerámia közé vagy a titánporból alkoholos pasztát készítenek, ezzel bevonják a kerámiát és egy rézgyűrűt tesznek a forrasztás helyére. Az aktív forrasztást nagyon tiszta argon védőgázban, de legtöbb esetben magasvákuumban $1 \cdot 10^{-5}$ torr-nál végzik el. A magasvákuumban a réz a folyási hőmér-

sékleten a titán nedvesítő hatására szétfolynak a kerámia felületén, behatol a kristályszerkezet határfelületébe, és a kerámia elszíneződéséből következtetni lehet a penetráció mélységére mely kb. 0,2 mm. Ez gyakorlati érték és jellemző a kötés szilárdságára.

A kétlépcsős módszer egy előfémezésből és egy forrasztásos fázisból tevődik össze, mint azt fent már a Telefunken eljárásaként ismertettük.

Fémek és kerámiák nedvesedése

Egy fémalkatrész és egy nem fémes anyag, mint a kerámia vákuumzáró forrasztásos felületi energiák és nedvesedési tulajdonságok határozzák meg.

A forrasztáskor fellépő nedvesedés körülményeinek elméleti leírására az irodalom kevés konkrét értéket és utalást ad. Bailey és Watkins megállapítják dolgozatukban, „hogyan azok az okok, amelyek a forrasztásos felületi energiák különbségeit adják nem ismeretesek, mert az alapvető tényezők, amelyek a folyást befolyásolják, nem eléggé ismertek”. Ha ezután a probléma elvi összefüggéseit keressük, akkor a forrasztás lényegében nem más, mint két különálló fém között egy folyékony harmadik fém vagy fém-ötvözet által létrehozott szilárdsági kötés. A forrasztásos anyag mint olvadék alacsonyabb hőfokú, mint bármelyik forrasztandó alkotó olvadáspontja, ami nem zárja ki, hogy a szilárd alkotók az olvadékban legalább részben ne oldódjanak vagy az olvadék a szilárd alkotókkal diffúziós egyensúlyba ne kerüljenek. A fent idézett szerzők szerint is forrasztás csak akkor lehetséges, „ha az olvadék oldhatósága vagy az intermetallikus fázisok lehetősége fenn áll”.

Bár ez a megfontolás nem minden esetben abszolút érvényű. Ennek illusztrálására álljon itt egy elvi példa; ha egy olyan mechanikai illesztést sikerülne készíteni, amely annyira tökéletes, hogy a felületi atomrétegek közötti távolság az egész felületen nagyságrendileg megegyezik a két fém felépítő atomsíkok távolságával, akkor magasvákuumban a két felület összeérintésekor teljes értékű szilárdsági kötést kell kapni, még abban az esetben is, ha semminemű diffúzió a felületeken nem lép fel. Ez bizonyos esetekben megvalósítható plasztikus fémekkel, a hőmérséklet némi emelésével és kellő nagy nyomáson, az eljárás hidegforrasztás-ként vált ismertté — lásd termokompressziós kötések.

Az egy- és kétlépcsős fém-kerámia forrasztásoknál, ha optimális szilárdságú kötést akarunk elérni, akkor tanulmányozni kell az alkalmazott anyagok forrasztásos felületi energiáit, ill. a nedvesedés feltételeit.

A nedvesedés a folyadékok azon törekvése, hogy a fellépő felületi feszültség hatására, minimális felületet és a legalacsonyabb energiaállapotot hozza létre. A minimális felületből és a felületi feszültségből származó energia hatása teljes egészében a szappanbuboréknál tapasztalható, mikor ez tökéletes gömb alakot vesz fel. Azonban a kétfázisú rendszereknél ugyanolyan nagyságrendű határfelületi (interfacé) energiák keletkeznek, mint valamely szilárd felületen az olvadt fémcsepp határfelületén,

azzal hogy a folyékony fázisban többlet szabad energia tapasztalható. Ezt a határfelületeken jelentkező többlet energiát az idegen atomok okozzák és az összetételtől függően más és más határfelületi feszültség érvényesül. Tárgyalásunk szempontjából különösen fontos az a tény, hogy a határfelületi energiák meghatározzák a rendszer nedvesedési sajátosságait, egy szilárd—folyadék—gőz fázisrendszerrel, mint amilyen előfordul fémek és kerámiák forrasztásánál.

A fent leírtaknak megfelelően egy szilárd felületen megdermedt fémcsepp alakján mérhető Θ kontaktszög jellemző a felületi energiára és a rendszer nedvesedésének a mértékére, nagysága pedig 0° -tól, 180° -ig változhat. Tehát fémek és nemfémek nedvesedésénél a forrasztanyag anyagi minőségétől függően három fő esete lehetséges a határfelületi (interface) energiának:

- a) A folyadékcsepp lencse alakot vesz fel, de nem képez réteget a felületen; $\Theta < 90^\circ$ -nál.
- b) A folyadékcsepp megtartja csepp alakját és nem nedvesíti a szilárd felületet: $\Theta > 90^\circ$ -nál.
- c) A folyadékcsepp egyenletesen szétterül és bevonja a szilárd felületet: $\Theta = 0^\circ$ -kal.

A szétterülés mértéke a három határfelületi feszültségből származik és határértékei a 3. ábrán láthatók.

Tehát a szabad felületi energia meghatározható az egységfelületre jutó energia növekedésével ($\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$) és egyenlő a folyékony fázisban fellépő egységhosszra jutó felületi feszültséggel ($\text{din}\cdot\text{cm}^{-1}$). A felületi feszültség alakulásában bonyolult hatást fejtenek ki a különböző anyagok atomjai a szilárd- és fo-

lyadékfázis határfelületén, amely a Θ kontaktszög változásán tapasztalható, és a szétterülés mértékét megadja a három határfelületi feszültség viszonya;

1. szilárd_S és gáz_V közötti σ_{SV}^* ,

* S = Solid, L = Liquid, V = Vapor.

2. folyadék_L és gáz_V közötti σ_{LV} ,
3. szilárd_S és folyadék_L közötti σ_{SL} .

A szilárd fázis felületén a folyadékcsepp folyására vonatkozó hajtóerő arányos a $\sigma_{LK} \cos \Theta$ -val, amit a következő egyenlet ad meg:

$$\sigma_{LV} \cdot \cos \Theta = \sigma_{SV} - \sigma_{SL}$$

és ebből:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}$$

A szétfolyás szempontjából kívánatos, hogy a szilárd fázis felületi energiája nagy legyen, és a szilárd—folyadék határfelületi energiája kicsi legyen. Akkor bármely változás a σ_{LV} -ben ki fog ugyan hatni a kontaktszögre, de nem lesz hatásos a kapilláris nyomásra, mert a szilárd felület energiája σ_{LV} jelentősen nem növelhető. Következésképpen egy adott rendszerben a nedvesítés, ill. a forrasztási tulajdonságok javítására az a faktor érdekes, amely a szilárd—folyadékfázis határfelületi energiáját csökkenti.

A folyadékcseppen levő szabad felületi energia következménye a felületi nyomáskülönbség, amelyet a következő formula ad meg;

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$$

R és R' a folyadékcsepp görbületi rádiusai.

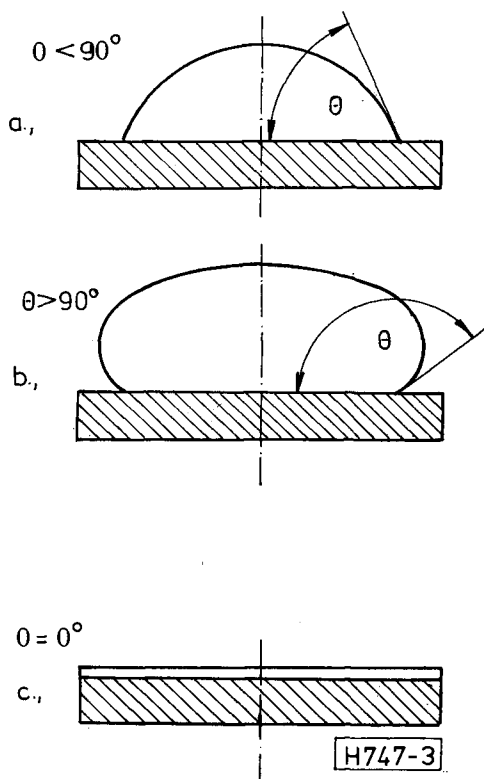
Ez a nyomáskülönbség idézi elő, hogy egy folyadék felemelkedjék vagy lesüllyedjen egy kapillárisban, mindaddig amíg a felületi energiából származó nyomás, egyenlő nem lesz a hidrosztatikus nyomással. A felület görbületének a rádiusa a kapillárisban az a nyomás, amely a forrasztanyagot az illesztékbe viszi és azonos a fém-kerámia forrasztás alatt fellépő erővel. Tehát a hajtóerő ugyanaz, amely a folyadék áramlását okozza az illesztékben és arányos a felületi feszültség szorozva a kontaktszög cosinusával.

A forrasztás távolságát illetően, a horizontális illesztékek között a távolságnak nincs határa, azonban a vertikális illesztékben felfelé a folyadék nem fog vég nélkül folyni. Az a maximális magasság, amely kitöltődhet a vertikális illesztékben amikor a felületi feszültségből származó nyomás kiegyenlítődik a hidrosztatikus nyomással.

A szétfolyási tényezőt az S-et Harkins vezette le és meghatározta a következő formulából;

$$\sigma_{LS} = \sigma_{SV} - (\sigma_{LV} + \sigma_{SL})$$

ahhoz, hogy szétterjedés jöjjön létre szükséges, hogy σ_{LS} pozitív legyen. A szétterjedés elegendő feltétele, hogy a folyadék—gőzfázis határfelületi energiája



3. ábrá

kiseb legyen, mint a szilárd-gőzfázis határfelületi energiája ($\sigma_{LV} < \sigma_{SV}$).

További jelentős tényező a fém-kerámia forrasztásoknál az atmoszféra hatása, ill. a védőgáz anyaga és összetétele. A védőgáz hatásosan megváltoztatja a folyadékfázis felületi energiáját. Nézzünk például két határesetet; egy szilárd felületen a folyadék ezüstcsepp felületi energiája héliumgázban $1142 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ugyanez levegőben (nitrogén és oxigén keverékében) $350 \text{ erg}\cdot\text{cm}^{-2}$ -re csökken. Ebből arra következtethetünk, hogy fém-kerámia forrasztásoknál kis mennyiségben az oxigén jelenléte nem minden esetben káros. Lehet előnyös is, míg nem képződik összefüggő atomos oxidhártya, mely megakadályozza az olvadt forrasztás nedvesítését, azaz az olvadék szétfolyását a szilárd felületen. A fent leírt aktív forrasztási eljárás éppen ezen jelenség kihasználásán alapszik, az eljárásnál felhasználjuk a titánfém oxigénelvonó hatását a felületi feszültség energiájának csökkentésére.

Az elektroncsőgyártásban az aktív forrasztásos eljárás hátrányos volta rövid idő múlva megmutatkozott, mert a kerámia mikrohullámú csövek bonyolult technológiája csak magas vákuumban $1 \cdot 10^{-5}$ torr-nál végezhető el. Így biztosíthatók az aktív forrasztáshoz szükséges feltételek, megakadályozva egy összefüggő oxidhártya képződését. Azonban a vákuumban történő forrasztás alatt a forrasztás erősen párolog és a kerámia felületeire fémverődék kondenzálódik, ami kellemetlen átvezetésekre és csillapításokra vezet. A fémverődéket a kerámiákról utólag tökéletesen eltávolítani szinte lehetetlen. A fém-kerámia iparban a fémverődék eltávolítására, ill. megakadályozására több módszert dolgoztak ki. Az általánosan alkalmazott eljárás, hogy utólag homokfúvással tisztítják meg a kerámiák külső felületeit. A nagy tömegben gyártott fém-kerámia elektromos átvezetőknél, ez gazdasági okokból jól bevált. Fém-kerámia elektroncsöveknél az elszennyeződés miatt inkább az árnyékoló sablonokat alkalmazzák vagy a kerámiák külső felületeit tiszta alumíniumoxid pasztával vonják be, mely a forrasztás hőmérsékletén nem kötődik a kerámiához s ezért utólag letörölhető. Azonban ezek a módszerek számos hibát rejtenek magukban. Az elmondottak az előfémmezéses kétlépcsős eljárásnak az előnyeit indokolják, mert ott atmoszferikus védőgázban jelentéktelen párolgás tapasztalható.

Ezzel a hazai fém-kerámia forrasztás kutatási problémaköre is megosztódott. Dr. Koncz István a HIKI, ill. az Adócsőgyár kutatója az aktív forrasztásos technológia kutatási feladatát választotta, aki a hazai fémtitánygyártás kutatását irányította abban az időben. A TKI kezdettől fogva az előfémmezéses Telefunken eljárás tökéletesítésével folytatta a fém-kerámia mikrohullámú elektroncsövek kutatását és a tapasztalataikat időnként kicserélték.

A fém-kerámia elektroncsövek gyártásánál sem nélkülözhető a belső fémalkatrészek magas hőfokon történő gáztalanítása, hőkezelése. Ennek következménye: az előre nem látható belső helyeken is fémlapsapódások keletkeznek, melyek rendszerint a cső üzemképtelenségét okozzák. Mindezek elkerülésére

már a tervezésnél több módszert is bevezettek a gyártástechnológiába. Az első és lényeges szempont a forrasztás tisztasága: nem tartalmazhatnak könnyen párologó elemeket és alacsony tenziójú szennyezéseket. A laboratóriumi munkában maguk állították elő a különböző olvadáspontú, alacsony tenziójú forrasztásokat, ötvözeteket. Ezeket tiszta argonban megolvasztották, majd vákuumban a folyási hőmérséklet fölé hevítették és kipárolgatták az alacsony tenziójú szennyezéseket. Továbbá a forrasztásokhoz kifejlesztették a forrasztásablonekat, melyek a külső részeket is árnyékolják. Az 1. táblázatban összefoglaltuk a különböző alacsony tenziójú forrasztásötvözeteket, összetétel, olvadáspont és folyási hőmérséklet szerint.

Molibdén — mangán előfémmezéses eljárás

Az évek során az eredeti Telefunken előfémmezés is módosult, az új változat hamarosan nemzetközileg általánosan elfogadott eljárás lett. A General Electric kutatója H. J. Nolte 1952-ben javasolta, hogy az előfémmezéses eljárásnál alkalmazott magas olvadáspontú fémekhez, mint a kolumbium, tantal, réhnium, volfram vagy a molibdénhez az új eljárás szerint 4:1 arányban adagoljunk fém mangánport. Ezt finomra összeőrölve és organikus kötőanyag hozzáadásával szuszpenziót készítve, ecsettel vékony rétegben felvisszük a kerámia forrasztási helyére. A beégetést a már ismert módon a kerámia lágyulásának hőmérséklete alatt 50°C -kal végezzük. Az eljárás nagy előnye, hogy atmoszferikus nyomású formálógázban elvégezhető (N 85% + H₂ 15%). Nincs szükség nagy tisztaságú száraz -40°C harmatpontú hidrogénre, melyre a vaspor érzékenysége miatt volt szükség. A második lépcső a forrasztáshoz hasonlóan formálógázban készíthető el. Ezzel Nolte egy komplett technológiai sort alakított ki fém-kerámia adócsövek, klystronok és magnetronok megbízható gyártására.

A mikrohullámú fém-kerámia elektroncsövek konstrukciója egyre bonyolultabb lett. Ennek következménye a forrasztások számának megszaporodása, amit szerkezeti és szerelési okok indokolnak. A csövek összeépítése egyidejű forrasztással már nem volt megoldható. A felmerült problémát a lépcsőzetes forrasztásos technológiával oldották meg. Az új eljárás egymást követő forrasztások sorát írja elő. Ennek megfelelően, olyan forrasztásötvözetekre lett szükség, amelyek növekvő olvadáspontja biztosítja az előző forrasztásokat, hogy a következő műveletek alatt szét ne olvadjanak. Az esetleges elmozdulások lehetetlenné tennék a központos mérettartást. Ilyen forrasztásötvözeteket az 1. táblázatban találunk.

A továbbiakban a csőgyártás növekvő precizitása következtében a korábban alkalmazott grafit-sablonok már nem feleltek meg a követelményeknek. Bevezették a pontos fémsablonban történő forrasztásokat. A sablon tartós krómoxiddal volt bevonva. Ezzel elkerülhették a sablonnak a fémhez vagy a kerámiához való kötődését. A tartós krómoxid bevonatot magából a szerszám anyagá-

Különböző olvadáspontú, alacsony tenziójú forraszfémek

Összetétel súly = %	Olvadáspont °C	Folyási hőmérséklet °C
Ag 45% + Cu 35% + Sn 20%	600	625
Ag 63% + Cu 27% + In 10%	685	710
Ag 72% + Cu 28%	779	785
Ag 58% + Cu 32% + Pd 10%	825	850
Au 35% + Cu 65%	850	920
Ag 100%	960	1050
Au 82% + Ni 18%	950	1100
Ag 80% + Pd 20%	1070	1175

ból állították elő. Ezeket a forrasztósablonokat krómtartalmú acélból készítették, mint a Kor 5-ös és utólag hosszantartó nedves hidrogénban 900 °C-on izzították és így állították elő a sablon felületein. Az eljárás alatt egyenletes tartós, a fémhez jól kötődő krómoxid képződik.

A fém-kerámia elektroncsövek kialakult konstrukciója egy általános geometriai felépítésre vezetett, amely gyűrű alakú alkatrészek egymásra helyezéséből áll. Az ily módon bezárt tér alkotja a cső vákuumterét és tartalmazza a cső aktív alkatrészeit. A krómoxid forrasztósablon alkalmazása a geometriai felépítésből következik, mert biztosítja az alkatrészeknek a központos egymásra illesztését és megtartását. Sok esetben a sablon zárófedele gyenge nyomást fejt ki az illeszkedésre. A forrasztás megfelelő méretű és súlyú forraszgyűrűkkel több fázisban végezhető el, gyakran a cső végső lezárását összeillesztett fém–fém peremek argonív vagy elektronsugaras beolvasztásával zárják le. A forrasztások minden esetben védő atmoszférában a forraszfém folyási hőmérsékletén végezhető el, majd hidegzónában a kályhában hagyják kihűlni.

Mind az ultrarövid hullámú, mind a mikrohullámú nagyteljesítményű adócsöveknél a jobb hőelvezetés céljából, valamint az elektromos rezgőkörökhez való közvetlen csatlakozás okából, elkerülhetlenné vált tömör, nagy keresztmetszetű réz alkatrészek közvetlen kötése a kerámiához. Azonban a réz és a kerámia között számottevő hőtágulási differencia áll fenn. A felmerült probléma megoldására a kutatók egymástól függetlenül több megoldást dolgoztak ki, réz és kerámia forraszthatóságára. A tetemes hőtágulási differencia megoldására vizsgálatokat végeztek a forrasztás helyén fellépő erőhatások megoszlására. A mérések azt mutatták, hogy a konstrukciótól függően a réz és kerámia forrasztási helyén esetenként több irányú és nagyságú feszültséggel kell számolni:

1. Axiális irányú feszültség.
2. Tangenciális irányú feszültség.
3. Radiális irányú feszültség.

Ezen kívül a feszültségek megkülönböztethetők, úgymint húzó és nyomó irányú feszültségek.

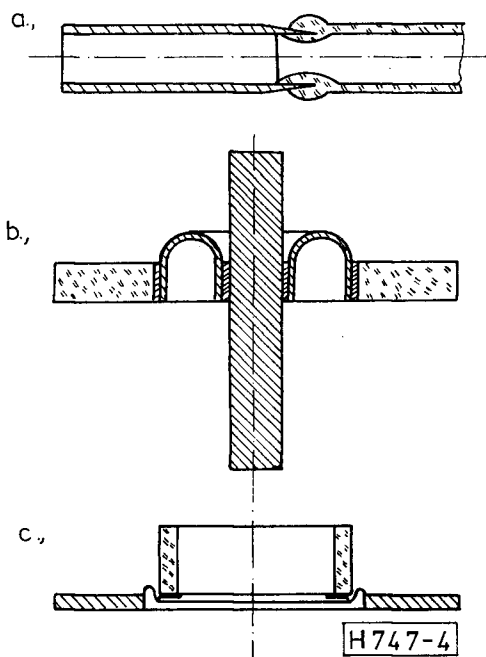
A tengelymenti, axiális irányú, feszültségek megszüntethetők, ha az alkalmazott fémek és kerámiák minél jobban megközelítik egymás hőkiterjedését és a hőmérséklet emelésével együtt azonos mértékben változnak. Ez réz esetében nem áll fenn.

A tangenciális feszültségek a minimumra csökkenthetők megfelelő konstrukciós megoldásokkal, ha arra törekszünk, hogy a forrasztás helyén nyomófeszültségek lépjenek fel, mivel a kerámiák ezt könnyen elviselik meghibásodás nélkül, nagy nyomószilárdságuk folytán.

Végül a radiális irányú feszültségek gyakoriak a fém és kerámia kötésénél, mert a fém-kerámia elektroncsövek felépítése gyűrű alakú egymásra illeszkedő alkatrészek sorából áll.

Megoldásként maradt a fémek plasztikus deformációja a réz vagy a közbelső forraszfém követni képes az eltérést. Korábban már ismert volt, a fém és üveg forrasztásos technikából a Hauskieber-féle forrasztásos eljárás, melynél a rezet a forrasztás helyén elvékonyítják 0,05 mm-re és a vékony élet befoglalják az üvegbe és a lágy réz követi az üveg hőtágulását, a megoldás a 4. ábra 1. rajzán látható. Az eljárást fém-kerámia forrasztásoknál is alkalmazták. A módszert már Milde is alkalmazta, mikor a lágy vaslemezt a forrasztás helyén 0,1 mm-re elvékonyította.

Kísérleteink során egy új módszert is kidolgoztunk, külső üregű, tömör réz és kerámia csatlakozásokhoz. A módszer lényege, hogy a réz és a kerámia közé egy közbelső rugalmas membrán összekötőelemet alkalmaztunk, melynek megoldását a 4. ábra (I. és II.) ábrázolja. A vékony fennico membrán hőtágulása a kerámiához illeszkedik és a rézhez forrasztva rugalmasan követi a két anyag közötti



4. ábra

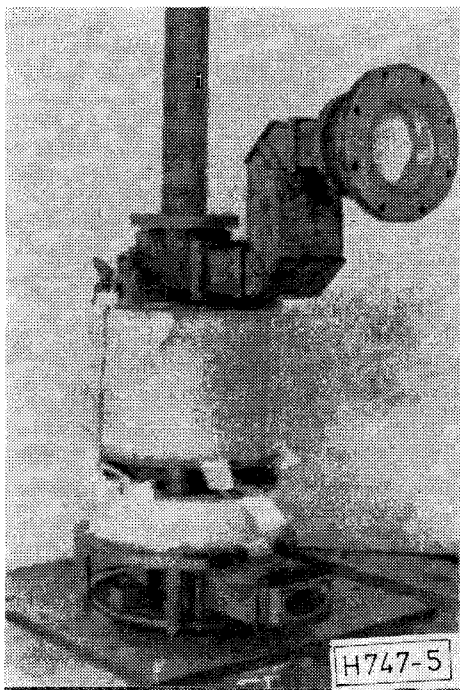
differenciát. Az eljárás alkalmas nagy teljesítményű és nagy átmérőjű fém-kerámia kötésekre.

Jó eredményeket kaptak aktív forrasztásos módszer alkalmazásával a Stanford mikrohullámú laboratóriumban készült 30 megawatt impulzusteljesítményű, háromüreges klystronnal. A nagy átmérőjű fém-kerámia gyűrűket plasztikus arany forrasztással kötötték össze. A forrasztás illesztésénél kb. 0,1–0,15 mm hézagot hagytak. A kerámiákat titánporrrel vonták be és az arany forrasztómet alul helyezték el a fém és a kerámia közé. A klystront tiszta argon védőgázban, az arany folyási hőmérsékletére hevítették, a kapilláriserő hatása folytán az arany széles sávban felemelkedett a résben. A tiszta arany eléggé plasztikusnak bizonyult és követni tudta a réz és kerámia hőtágulásából származó különbséget, az 5. ábra a fenti eljárással készült 30 kW-os klystront ábrázolja.

Hasonló eredményeket értek el mások, molibdénmangán előfémzéses eljárással is, galvanikusan felvitt nikkellel bevonatú arany forrasztógyűrűkkel. Itt is hézagot biztosítottak a réz és kerámia között. A forrasztást nagy tisztaságú argon védőgázban végezték, mely kedvező nedvesedési feltételeket biztosított és a forrasztás meniszkusza is kedvezőnek mutatkozott.

Sokban egyező eljárást alkalmazott a TKI, réz-kovar és kerámia kötésénél. A kerámia előfémzése után, a forrasztómet nikkellel tisztított ezüst volt, melynél a nikkellel az összsúly 7%-a. Ez a kombináció jó nedvesedést adott formálógáz atmoszférában és a forrasztás ideje alatt fokozatosan növekvő folyékony volt tapasztalható, a forrasztás meniszkusza is jót mutatott.

E három eljárás kombinációs változataival kívántuk megmutatni a fém-kerámia forrasztások során felmerülő problémák megoldásainak lehetőségeit.



5. ábra

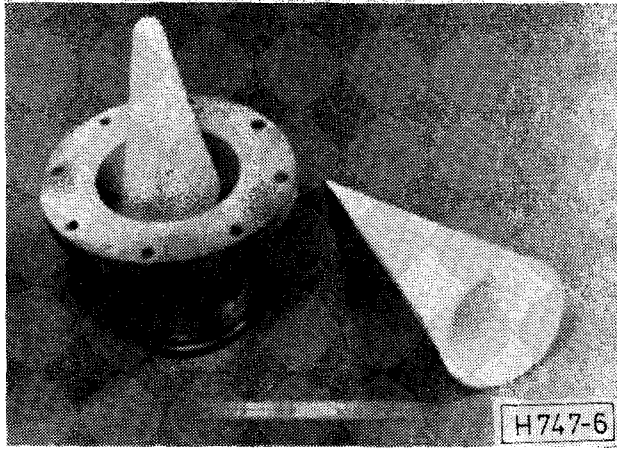
Alumíniumoxid vákuumkerámiák fémalkatrészeihez, a könnyű megmunkálás okából a csőgyárak elterjedten használnak, pontosan a kerámiához illeszkedő hőtágulású Fe-Ni-Co ötvözeteket. Ezek az ötvözetek, mint ismeretes általában hajlamosak interkristallin korrózió képződésére. A kristályszemcsék határ menti korróziója a forrasztómet behatolása folytán gyakran idéz elő repedéseket, ami a fém-kerámia kötés vákuumhúzósságát jelenti. A Fe-Ni-Co ötvözetek austenit — martenzit kristály módosulatának egyensúlya erősen labilis és már a megmunkálás alatt, mint pl. a mélyhúzás, martenzites átalakulás bekövetkezik. Ez rácsstorzulással a kristályszemcsék közötti energiaszint csökkenésével jár. Tehát várható a forrasztómet behatolása a kristályszemcsék közötti térbe és azt a megdermedéskor szétfeszítik. Ennek az egyensúlynak a megváltozása helyrehozható az alkatrészek forrasztás előtti gondos, vákuumban történő hőkezelésével, ily módon selejtmentes fém-kerámia-cső gyártás biztosítható.

A mikrohullámú technika fejlődése a frekvencia és teljesítmény növekedése megkövetelte az energia kicsatoló ablakok veszteségének csökkentését. Különösen impulzus üzemmódban az ablakok igen kis abszorpcióját, a teljes átlátszóságot. Végül a kutatók eljutottak a nagy tisztaságú 99,98% Al_2O_3 tartalomig, a vékony zafír egykristály ablakokig, vagy az azonos tulajdonságú polykristályos zafír energia kicsatoló kónuszokig. Azonban a zafírkristály ablakok vákuumzáró forrasztása kedvezőtlenül alakult. Mind az aktív, mind az előfémzéses eljárás hőmérséklete megnőtt, a nagy tisztaságú Al_2O_3 tartalom miatt kötési, szilárdsági problémák léptek fel. A nagy tisztaságú alumíniumoxid anyagoknál, mint a zafírkristálylemezek és kónuszok forrasztása, technikai okokból a hőmérséklet csökkentése vált szükségessé. Ezért egy közbenső réteg felvitele vált szükségessé a zafír-kerámia forrasztási helyére. Az új eljárás

2. táblázat

Vákuumkerámiák szinterelési és beégetési hőmérséklete, ideje, védő atmoszféra

Kerámia anyaga	Szinterelés °C	Beégetés °C	Beégetés idő min.	Védőatmoszféra
Steatit	1350	1300	30	– 40° C harm. pont H_2
Forszterit	1400	1350	30	– 40° C harm. pont H_2
Al_2O_3 76% Al 491	1450	1380	60	Formálógáz N 85% H_2 15%
Al_2O_3 85% Al 576	1500	1420	60	Formálógáz N 85% H_2 15%
Al_2O_3 96% Al 614	1700	1550	90	Formálógáz N 85% H_2 15%
Al_2O_3 99,8% Al 998	1800	1650	90	Vákuumban 10^{-5} torr. vagy tisztá argon
Al_2O_3 99,98% Zafír	—	1550	60	Vákuumban 10^{-5} torr. vagy tisztá argon



6. ábra

szerint fluxusanyag réteget visznek fel és 1550 °C-on beégetik, amely finomszemcsés Steatit vagy mulitporból áll. A fluxusanyag felületileg behatol az alumíniumoxidba és beépül a magas hőmérsékleten annak kristályrácsába. Ezután a zafír aktivált felületére kerül a molibdén-mangán réteg, mely már a magas alumíniumoxid-tartalom ellenére alacsonyabb hőfokon 1500 °C-on beégethető. A 2. táblázatban összefoglaltuk különböző kerámiák előfémzésének, ill. beégetésének hőmérsékletét, idejét és az alkalmazott védő atmoszférát.

A növekvő Al_2O_3 tartalom egészen az egykristály zafír energia kicsatoló ablakokig, a molibdén-mangán összetétel változását is jelentette. Néhány százalékos aktivátoranyagok hozzáadásával javítható volt a kötési szilárdság és a kötés megbízhatósága, a növekvő teljesítmény ellenére. A 6. ábrán zafír energia kicsatoló ablakok láthatók. Azoknál a csökkent Al_2O_3 tartalmú kerámiáknál, melyek adalékanyagokat is tartalmaznak, a fluxusanyagok már bent foglaltatnak a kerámia alapanyagában.

A következőkben néhány a nemzetközi irodalomból ismert molibdén-mangán és aktivátoranyagokat tartalmazó összetételt ismertetünk:

Stanford Mikrowave Lab.

Fémek, oxidok	Kötőanyagok
200 g Mo 40 g Mn 2 g CaO 2 g SiO_2	50 ml nitrocell. 55 ml aceton 30 ml metylalk.

Alumíniumoxid golyós malomban 100 órát őrölve.
General Electric Lab.

Fémek	Kötőanyagok
160 g Mo 40 g Mn 9 g Ti	45 ml nitrocell. 25 ml metylalk. 50 ml aceton 50 ml ethyléter

Alumíniumoxid golyós malomban 100 órát őrölve. A beégetés védő atmoszférája 15%-os H_2 formálógáz, esetenként tisztított argon.

Feranti Lab.

Fémek, oxidok	Kötőanyagok
200 g Mo 50 g Mn 8 g Fe 2 g SiO_2	50 ml nitrocell. 50 ml aceton 50 ml amylacetát 85 ml ethylglikol

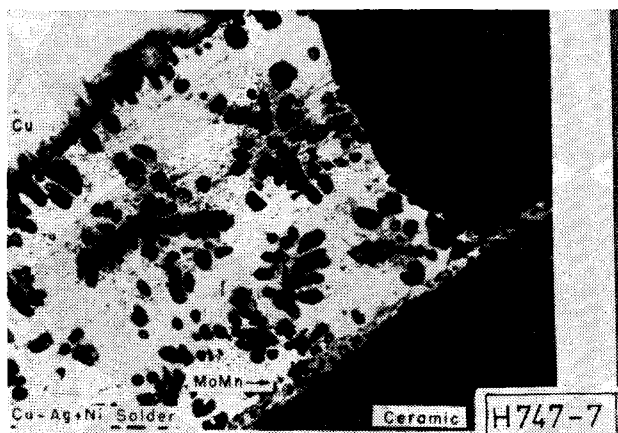
Alumíniumoxid golyós malomban 100 órát őrölve. A beégetés védő atmoszférája 15%-os -5 °C-os hármatpontú formálógáz vagy tisztított argon.

Mint látható a nagy alumíniumoxid-tartalmú kerámiák fémzésénél alkalmazott aktivátoranyagok a fent leírt technológiák tipikus anyagainak kombinációja. A beégetett réteg Mo-Mn-Ni interkrisztáuit mátrixot képez, melynek pórusait kitölti a forraszfém a nedvesedés következményeként. A 7. ábrán egy nikkelezett molibdén-mangán fémzés, réz-ezüst eutektikus forrasztásának keresztcsiszolata látható 280-szoros nagyításban. A réz-ezüst forraszfém a hézagot kitöltő plasztikus deformációja teszi lehetővé a réz és kerámia kötését. A fémbevonatnak a kerámián simának és egyenletesnek, egyes szerzők szerint utólag polírozottnak kell lenni. A réteg vastagságát 0,01–0,05 mm-nek javasolják, a Ni másodréteget hasonló méretűnek. A kötési szilárdság okából a bevont kerámián a réteg éles sarkokat nem képezhet, a megengedett görbületi sugár 0,8 mm-nél kisebb nem lehet. A kerámia bevonása többféle módon is elkészíthető; úgymint selyemszita-módszerrel, gumihengerrel, beszórással vagy ecsettel festik fel. A beégetés hőmérséklete és ideje a 2. táblázatban található meg az Al_2O_3 tartalomtól függően és ezt pontosan betartják. A leggyakrabban alkalmazott forraszfém a 72–28%-os réz-ezüst eutektikum, mely jó nedvesedést ad vagy a 35-65%-os arany-réz ötvözet. A 8. ábrán egy szintetikus zafírlémez módosított felületű előfémzett Mo-Mn-Ni réteghez, arany forraszfém réz és kerámia kötésének keresztcsiszolatát láthatjuk 280-szoros nagyításban.

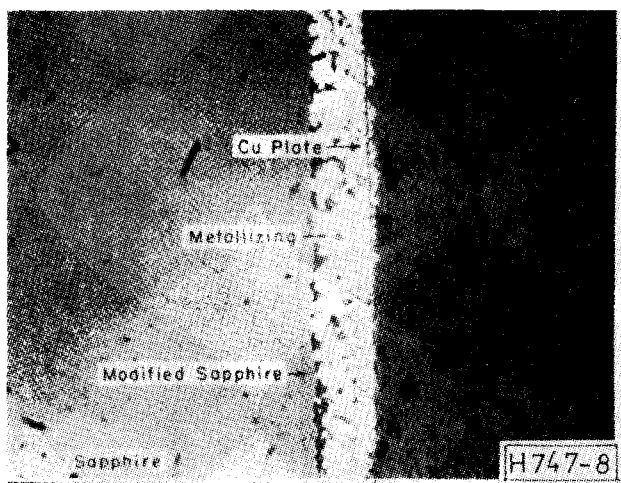
A fémek és kerámiák vákuumzáró kemény forrasztásos eljárásával eljutottunk egy új és korszerű fém-kerámia elektroncső technológiához, egyben új szerkezeti anyagokhoz az ultrarövid hullámú TV adó generátorok és nagyteljesítményű mikrohullámú elektroncsövek gyártásához. A 9. ábrán egy korszerű fém-kerámia mikrohullámú magnetront láthatunk, zafír kicsatoló ablakkal.

Az új fém-kerámia technológiával az adó elektroncsövek családját fejlesztették ki több típusban 1 kW-tól 25 kW-ig, koaxiális rezgőkör csatlakozással és léghűtéses kivitelben. A 10. ábra URH fém-kerámia adócsövek típuscsaládját ábrázolja.

A fém-kerámia technológia nemcsak az URH és a mikrohullámú nagy teljesítményű csövek problémáit oldotta meg, hanem mint ez történni szokott,



7. ábra



8. ábra

az új technikai eljárások és új szerkezeti anyagok alkalmazása kihat a modern ipar számos más területére is. Elsősorban mint megbízható szerkezeti elemek a repülőgépgyártásra, a szigetelő átvezetők széles skálájára, az atomreaktor-technikára, de alkalmazzák a rakétatechnikában, a nagy nyomású kábelek végcsatlakozásánál, az automatizálásnál és a hermetizálás számos területén. Ha megjelenik egy alapvetően új technológia és ezzel egyetemben új szerkezeti anyagok lehetősége, az minden esetben termékenyítően hat a tudomány és az ipar számos más területére is. Ezzel új minőségi változást teremtve a korszerű ipari fejlődés számára.

A fém-kerámia eljárás ismertetésével, nemzetközileg elfogadott módszereinek leírásával, és receptjeinek közlésével, megkönnyíteni reméljük az újonnan bekapcsolódó szakembereknek a témában való eligazodását, hogy egy új és világszínvonalon álló technológia mind szélesebb körű elterjedését ösztönözzük.

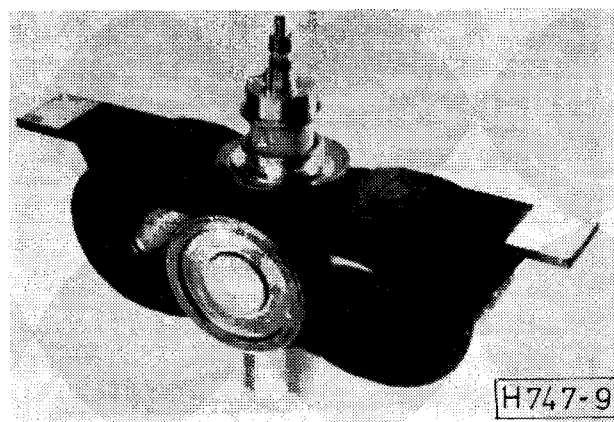
Összefoglalás

Az elmondottakban azokat az ismereteket és eljárásokat, felmerülő problémákat tárgyaltuk, amelyek az

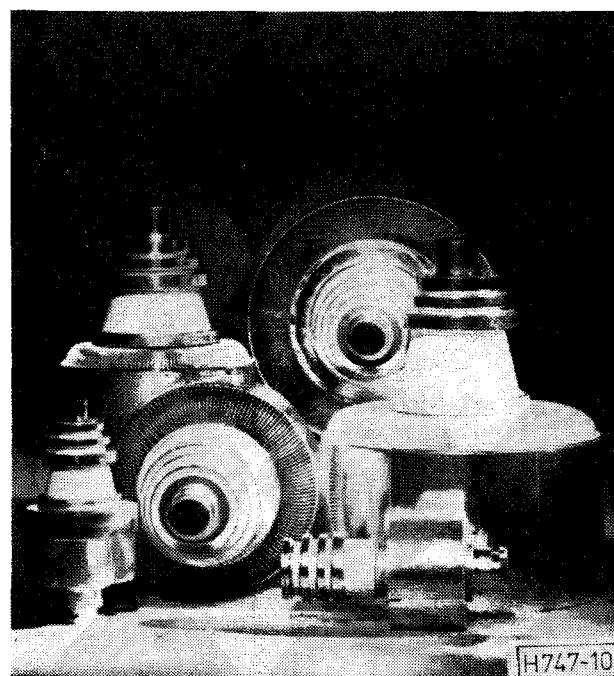
ultrarövid hullámú és mikrohullámú, nagy teljesítményű fém-kerámia elektroncsövek gyártása során felmerülnek. Érintettük a fejlődés egyes állomásait, eljutottunk a magas alumíniumoxid-tartalmú kerámiáig és fémekkel történő közvetlen forrasztásáig, végül a szintetikus zafír energia kicsatoló ablakok vákuumzáró forrasztásához. A modern fém-kerámia URH és mikrohullámú fém-kerámia elektroncsövek TV generátorcsövek gyártásához, azok legújabb technológiai megoldásaihoz.

Részletesen kitértünk a fémek és nem fémes anyagok nedvesedésének problémáira. Tárgyaltuk a kontaktszög meghatározását, mint a nedvesítés mértékének empirikus módszerét, a jelenségnek ma elfogadott értelmezését, de tudomásul vettük, hogy ez a rendszernek csak egyik, de nem eléggé pontos leírása, tekintettel a több alkotós rendszerekre.

Vizsgáltuk a fém-kerámia forrasztási helyén fel lépő feszültségeket, az alaktól függő fajtáit és irányait, valamint ezen feszültségek kiegyenlítésének



9. ábra



10. ábra

módjait. Foglalkoztunk a jelentős hőtágulási differenciával bíró réz és kerámia kötés több módszerével, ill. megoldásaival, megbízható vákuumzáró forrasztásával, végül az energia kicsatoló ablakok a szintetikus zafír és fém vákuumzáró nagyszilárdságú forrasztásával. Közöltük a nemzetközileg elfogadott előfémmezés néhány receptjét és táblázatba foglaltuk a beégetés és a forrasztás főbb paramétereit, az alkalmazott forrasztóanyagok összetételét. Ezzel általános képet kívántunk adni a kutatás és az elért eredmények összességéről.

I R O D A L O M

- [1] *Kingery, W. D.*: Introduction to Ceramics. John Wiley New York, 1960.
- [2] *Manfredi, R. E. and Nolte, H. J.*: Applications of Ceramics to Vacuum Tubes. Cer. Bulletin Vol 35. 1956.
- [3] *Cronin, L. J.*: Trends in Design of Ceramic to Metal Seals for Magnetrons. American Cer. Soc. Bulletin Vol. 35. No. 3. 1956.
- [4] *Kingery, W. D.*: Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing. American Cer. Soc. Bull. Vol. 35. No. 3. 1956.

- [5] *Funk, E. R., Udin, H. and Wulff, J.*: Surface Tension of Solid Silver. Journal of Metals Trans. 3. 1206—08. 1951.
- [6] *Jenkins, D. E.*: Ceramic to Metal Sealing. Electronics Eng. July. 1955. 290.
- [7] *Bondley, R. J.*: Metal-Ceramic Brazed Seals. Electronics 20. July 1947. 97—99.
- [8] *Nolte, H. J.*: Method of Metalizing a Ceramic. (General Electric) U. S. Pat. 2, 667, 427 Jan. 1954., U. S. Pat. 2, 667, 432 Jan. 1954.
- [9] *La Forge, L. H.*: Application of Ceramic Section in High-Power Pulse Klystrons. American Cer. Soc. Bulletin, Vol. 35. No. 3. 1956.
- [10] *Williams, R.*: Ceramic for vacuum tube envelopes. Ceramic Age. 7. 41. 1954.
- [11] *Armstrong, W. M., Chaklader, C. D. and Clarke, I. F.*: Interface Reactions Between Metals and Ceramic, I Sapphire-Nickel Alloys. Jour. of American Ceramic Soc. Vol. 45. No. 3. 1962.
- [12] *Kingery, W. D. and Humenik, M.*: Surface Tension at Elevated Temperatures Drop Method; Surface Tension of Iron, and Nickel. Jour. Phys. Chem. 57. 3. 359—63. 1953.
- [13] *Budincevits A.*: Eljárás fémek és kerámiák vákuumzáró forrasztására. Magyar Szab. Nr. 149, 455. 1960.
- [14] *Budincevits A.*: Berendezés magas hőmérsékletek előállítására. Magyar Szab. Ta. 770. 1963.
- [15] *Budincevits A.*: Oxidkerámiák. Híradástechnika, XXX. évf., 1979. 5. sz.