

BREVET D'INVENTION

Gr. 13. — Cl. 3.

N° 1.172.977

Classification internationale :

C 03 c

**Verres pour scellement à des métaux ou alliages.**

Société dite : THE GENERAL ELECTRIC COMPANY LIMITED résidant en Grande-Bretagne.

Demandé le 14 mars 1957, à 15^h 12^m, à Paris.

Délivré le 20 octobre 1958. — Publié le 18 février 1959.

(Demande de brevet déposée en Grande-Bretagne le 15 mars 1956, au nom de la demanderesse.)

La présente invention concerne des verres susceptibles d'être scellés directement à des métaux et alliages lesquels sont du type ayant une caractéristique de dilatation thermique non linéaire dans la gamme de températures comprises entre 20 et 550 °C et tels que dans les gammes de températures de 20 à 350 °C, 20 à 450 °C, 20 à 500 °C et 20 à 550 °C respectivement, les coefficients moyens de dilatation thermique sont environ de 4,8-5,3-6,2- et $7,1 \times 10^{-6}$ cm/cm/degré centigrade respectivement, ou une caractéristique de dilatation thermique sensiblement linéaire telle que dans la gamme de températures de 20 à 500 °C le coefficient moyen de dilatation thermique est de $5,75 \pm 0,1 \times 10^{-6}$ cm/cm/degré centigrade. L'invention concerne également les scellements verre-métal obtenus en scellant ces verres à de tels métaux et alliages.

On peut utiliser les scellements verre-métal du type selon l'invention, par exemple dans la fabrication de certains dispositifs électriques, pour sceller une partie de verre de l'enveloppe du dispositif à une partie métallique de ladite enveloppe, ou pour sceller des éléments conducteurs métalliques à travers une paroi de verre de l'enveloppe; en conséquence, l'invention concerne en outre les dispositifs comprenant de tels scellements. On sait que pour obtenir des scellements verre-métal satisfaisants pour de tels buts, il convient que les caractéristiques de dilatation thermique du verre et du métal ou alliage utilisés soient étroitement adaptées les unes aux autres, c'est-à-dire que les courbes de dilatation thermique du verre et du métal ou alliage soient analogues dans la gamme des températures auxquelles le scellement est soumis pendant la fabrication et au cours du fonctionnement du dispositif dont il fait partie. Cette étroite concordance des caractéristiques de dilatation thermique du verre et du métal est avantageuse afin d'éviter la création de tensions anormales dans le verre au voisinage du scellement et pour assurer une union résistante entre le verre et le métal ou alliage. La mesure dans laquelle les courbes de dilatation thermique du verre et du métal ou alliage peuvent

différer pour tout cas particulier dépend du type du scellement et du but pour lequel on le réalise. Dans certains cas, par exemple dans la fabrication de certains dispositifs à décharge électrique, où il est nécessaire de former un scellement composite de deux métaux et (ou) alliages différents scellés à une masse de verre unique, un problème particulier intervient du fait qu'il est nécessaire que le verre puisse former un scellement satisfaisant à faible tension avec les deux métaux et (ou) alliages simultanément.

Les alliages et métaux du type mentionné ci-dessus, destinés à être utilisés pour former des scellements verre-métal selon l'invention comprennent par exemple les alliages de fer, nickel et cobalt dans les proportions de 53-55 % de fer, 28-30 % de nickel et 16-18 % de cobalt (en poids), qui possèdent une caractéristique de dilatation thermique non linéaire, et le molybdène qui possède une caractéristique de dilatation thermique linéaire, son coefficient moyen de dilatation thermique étant de $5,75 \times 10^{-6}$ cm/cm/°C dans la gamme de températures de 20 à 500 °C.

Un groupe de verres qu'on a proposés antérieurement pour le scellement à des métaux et alliages de ce type comprend dans leur composition 22 % au moins d'oxyde borique, moins de 10 % au total d'oxydes de métal alcalin et 2 % environ d'alumine, le reste étant de la silice. Toutefois, bien que ces verres possèdent les caractéristiques désirées de dilatation thermique, ils présentent certaines difficultés de fabrication par suite de leur teneur élevée en oxyde borique, et d'autres inconvénients du fait qu'ils sont susceptibles à l'attaque par les acides auxquels on peut avoir recours pour nettoyer les scellements verre-métal au cours de la fabrication, et aussi du fait que, dans des conditions de forte humidité, une pellicule conductrice de l'électricité de la solution de l'électrolyte est susceptible de se former sur leurs surfaces.

Le brevet britannique n° 734.443 du 8 mars 1954 décrit une gamme de verres qui conviennent pour être scellés à des métaux et alliages du type mention-

né ci-dessus et qui sont moins sujets aux inconvénients signalés; les caractéristiques des compositions de ces verres, comparées à celles des verres décrits ci-dessus, consistent en une moindre teneur en oxyde borique, une plus forte teneur en alumine et en l'incorporation de fluor, d'oxyde de baryum et éventuellement d'oxyde de plomb et (ou) oxyde de zinc.

Un autre groupe de verres qu'on a proposés d'employer pour des scellements verre-métal selon l'invention comprennent dans leur composition 10 à 20 % d'oxyde borique, 5 à 10 % d'alumine, et pas plus de 5 % d'oxyde de baryum ou de fluorure de calcium, et des oxydes de métal alcalin ne comprenant pas plus de 5 % d'oxyde de potassium et pas plus de 2 % d'oxyde de lithium. Toutefois, ces verres se sont avérés être fâcheusement «mous» pour certaines applications, c'est-à-dire qu'ils possèdent des viscosités fâcheusement faibles aux températures auxquelles il est nécessaire de les soumettre, par exemple celles de cuisson adoptées dans la fabrication de certains dispositifs électriques dont ces verres peuvent faire partie.

L'invention se propose en conséquence de fournir une gamme de verres qui sont relativement durs, c'est-à-dire présentent une viscosité suffisamment élevée aux températures allant jusqu'à 450 °C environ, pour permettre de cuire à ces températures les dispositifs comprenant de tels verres, qui conviennent pour être scellés à un ou plusieurs métaux ou alliages du type mentionné ci-dessus, et qui présentent une bonne stabilité chimique, c'est-à-dire qui résistent aux attaques par l'atmosphère et les réactifs tels que les acides, auxquels ils sont susceptibles d'être exposés au cours de la fabrication ou de la mise en service d'un dispositif comportant un tel verre. L'invention se propose particulièrement de fournir une gamme de ces verres relativement durs, dont certains au moins peuvent former un scellement composite à faible tension avec le molybdène et un alliage du type formé de 53 à 55 % de fer, 28 à 30 % de nickel et 16 à 18 % de cobalt.

Selon l'invention, un verre susceptible d'être scellé directement à un métal ou alliage de ce type a une composition dans la gamme de 60 à 65 % de silice (SiO_2), 15 à 17,5 % d'oxyde borique (B_2O_3), 5 à 10 % d'alumine (Al_2O_3), 0 à 2 % d'oxyde de sodium (Na_2O), 0 à 4 % d'oxyde de potassium (K_2O), 2,5 à 3,5 % d'oxyde de lithium (Li_2O), 2,5 à 4,5 % d'oxyde de baryum (BaO), 0 à 4 % d'oxyde de zinc (ZnO), 0 à 2 % d'oxyde de calcium (CaO), 0 à 2 % d'oxyde de strontium (SrO) et 0 à 1 % de fluor, la teneur totale en oxydes de métal alcalin étant comprise entre 3 et 6,5 % et la teneur totale en oxydes de métaux divalents étant comprise entre 5 et 8 %.

De préférence, le verre comprend un peu d'oxyde

de zinc, dans la gamme préférée de 1,5 à 4 %.

Tous les pourcentages mentionnés ici sont exprimés en poids, et la gamme des compositions ci-dessus mentionnées comprend les chiffres limites cités pour chaque constituant.

Il convient de remarquer que les compositions mentionnées ici se réfèrent à la composition nominale du verre après fusion, à moins d'indication contraire.

Il est évident que les proportions relatives de certains constituants dans la charge des matières de formation du verre à partir desquelles on fait un verre de composition donnée peuvent différer légèrement des proportions relatives des mêmes constituants dans la composition de verre désirée. Par exemple, il est habituellement nécessaire d'introduire dans la charge plus de fluor (si le verre doit en contenir) et moins d'alumine que le verre ne doit en contenir, afin de tenir compte d'une perte d'un quart environ du fluor par volatilisation au cours de la fusion et de la solution d'une certaine proportion d'alumine (éventuellement jusqu'à 1 % en poids du verre dans certains cas) à partir du matériau constituant les parois du four de fusion. En outre, les teneurs en alumine ici mentionnées comprennent dans certains cas de petites proportions d'oxyde ferrique présent à titre d'impureté en quantités insuffisantes pour avoir un effet appréciable quelconque sur les propriétés du verre. Si le verre doit contenir de l'oxyde de calcium, ce dernier peut provenir du fluorure de calcium que l'on peut utiliser comme agent de finissage, et qui peut aussi servir de source de fluor. Selon une variante, on peut introduire le fluor dans la charge sous forme de cryolite, qui constitue aussi une source commode d'aluminium, ou de lépidolite, qui fournit aussi de l'oxyde de lithium. On peut aussi avoir recours à la pétalite comme source d'oxyde de lithium.

Les verres dont les compositions sont comprises dans la gamme sus-mentionnée ont des coefficients moyens de dilatation thermique compris entre 5,5 et $5,9 \times 10^{-6}$ cm/cm/°C entre 20 °C et leur température de recuit; on peut par suite les sceller facilement sur l'un ou plusieurs des métaux et alliages sus-mentionnés.

En outre, la température supérieure de recuit de ces verres est en général comprise entre 480 et 530 °C; par «température supérieure de recuit» on entend la température à laquelle le recuit du verre a lieu rapidement sans déformation et qui correspond à une viscosité de 10^{13} poises environ. Les verres présentant une telle température supérieure de recuit conviennent particulièrement pour être scellés simultanément au molybdène et à l'alliage de fer-nickel-cobalt du type sus-mentionné. Les caractéristiques de dilatation thermique du molybdène diffèrent quelque peu de celles desdits alliages de fer-nickel-cobalt, les deux courbes de

dilatation thermique n'étant très proches l'une de l'autre qu'entre 450 et 525 °C seulement; par suite, en vue d'obtenir un joint à faible tension entre le verre et deux constituants dont l'un est en molybdène et l'autre en un alliage de fer-nickel-cobalt, il est nécessaire d'avoir recours à un verre susceptible d'être recuit à une température comprise entre 450 et 525 °C. La plupart des verres de l'invention satisfont à cette condition.

Les propriétés décrites dans le paragraphe précédent rendent la plupart des verres de l'invention convenables à leur utilisation dans la fabrication, par exemple, des dispositifs à décharge électrique dans lesquels il est nécessaire de sceller une partie en verre de l'enveloppe à un constituant d'alliage de fer-nickel-cobalt du type mentionné et à un autre constituant, par exemple, un élément conducteur, en molybdène. En outre, ces verres sont suffisamment durs pour convenir à cet effet, leurs points M_g étant compris entre 510 et 560 °C; on définit le point M_g d'un verre comme étant la température maximum susceptible d'être obtenue sur la courbe de dilatation en fonction de la température au-dessus de laquelle le verre est déformé par une légère pression exercée par le levier optique ou la jauge à cadran utilisés dans l'appareil de dilatation, à un taux analogue à son taux de dilatation.

Tous les verres selon l'invention possèdent aussi une bonne stabilité thermique du fait qu'ils résistent tant à l'attaque par l'humidité atmosphérique qu'à celle d'acides minéraux étendus jusqu'à des températures atteignant les points d'ébullition des solutions acides. En outre, ces verres présentent des résistivités électriques élevées, celles pour les verres dont on a mesuré ces propriétés étant comprises entre $10^{11.9}$ à $10^{12.3}$ ohm/cm à 100 °C, entre $10^{8.8}$ et $10^{9.2}$ ohm/cm à 200 °C et entre $10^{6.9}$ et $10^{7.3}$ ohm/cm à 300 °C.

En outre, les verres de l'invention possèdent les avantages supplémentaires de pouvoir être facilement fondus et travaillés et qu'on peut facilement contrôler leurs propriétés en faisant légèrement varier leur composition dans la gamme sus-mentionnée, en particulier en ce qui concerne le rapport de l'oxyde de lithium au fluor (lorsque ce dernier est inclus) lequel, en plus de la teneur en alumine, règle les caractéristiques de dilatation du verre au-dessus du premier point de transition de la courbe de dilatation thermique en fonction de la température, c'est-à-dire au-dessus d'une température située environ à l'extrémité inférieure de la gamme de recuit du verre. A ce propos, il est commode d'inclure dans la charge des ingrédients séparés à titre de sources d'oxyde de lithium et de fluor, par exemple du carbonate de lithium et de la cryolite, afin de pouvoir faire varier facilement le rapport de l'oxyde de lithium au fluor en réglant les proportions relatives de ces ingrédients

afin de pouvoir apporter les changements appropriés à la dilatation du verre au-dessus de ce point de transition, et en particulier, d'obtenir le coefficient moyen de dilatation désiré de 20 °C à la température supérieure de recuit, par exemple un coefficient moyen compris entre $5,6$ et $5,9 \times 10^{-6}$ cm/cm/°C lorsque la température supérieure de recuit est comprise dans la gamme préférée de 490 à 510 °C. Il convient de noter que le coefficient moyen de dilatation augmente beaucoup lorsqu'on augmente la température à l'intérieur de la gamme de recuit.

En ce qui concerne les effets de certains des constituants individuels des verres de l'invention, on peut observer qu'on obtient la température supérieure de recuit relativement basse de ces verres par l'inclusion d'oxyde de baryum et d'oxyde de lithium dans les proportions spécifiées, éventuellement avec un ou plusieurs des constituants suivants : oxyde de zinc, oxyde de strontium et fluor. L'inclusion d'une proportion relativement élevée d'oxyde de lithium, comparée à celle incluse dans les verres connus susceptibles de se sceller aux métaux et alliages du type spécifié, améliore la fusion des verres, en particulier du fait qu'elle réduit la tendance à la formation de cordons de la teneur élevée en silice ou alumine présente dans le produit final. On pense également que la teneur élevée en oxyde de lithium, associée à l'oxyde de sodium et à l'oxyde de potassium, communique aux verres des caractéristiques de dilatation thermique si bien accordées à celles du molybdène qu'on peut former entre ces verres et le molybdène des scellements presque totalement exempts de tension. Compte tenu de la teneur accrue en oxyde de lithium, les teneurs en oxydes de sodium et de potassium sont abaissées, de sorte que le pourcentage total en poids de l'alcali est faible, ce qui assure au verre une bonne stabilité chimique. L'inclusion de l'oxyde de zinc améliore aussi la stabilité chimique des verres.

On donne dans le tableau suivant quelques exemples, des compositions de verres selon l'invention, les chiffres cités pour les divers constituants dans chaque cas représentant des pourcentages en poids; les compositions données pour les verres 1, 2 et 3 ont été obtenues par analyse et celle donnée pour le verre 4 est la composition nominale, c'est-à-dire la composition visée lors de la préparation de la charge.

Le tableau indique aussi certaines propriétés de ces verres, à savoir le coefficient moyen de dilatation thermique (α cm/cm/°C) entre 20 et 350 °C et 20 et 500 °C, la température supérieure de recuit (A °C), le point M_g (M_g °C) et, dans deux cas pour lesquels on les a mesurées, les résistivités électriques (ρ en ohm. cm exprimées en tant que $\log_{10} \rho$ pour plusieurs températures.

TABLEAU

	Verres n°			
	1	2	3	4
SiO ₂	60,1	63,2	63,4	62,0
B ₂ O ₃	17,4	16,6	16,3	17,0
Al ₂ O ₃	9,7	8,8	8,5	8,5
Na ₂ O.....	1,1	1,1	1,2	1,0
K ₂ O.....	1,9	1,7	1,6	2,0
Li ₂ O.....	2,8	2,6	2,5	3,0
BaO.....	3,6	3,1	3,0	3,5
CaO.....	1,0	1,1	0,6	—
SrO.....	—	—	—	2,0
ZnO.....	2,0	1,8	2,1	—
F ₂	—	—	0,5	1,0
$\alpha \times 10^3 \text{ cm cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$: (20°–350 °C) _i	5,25	4,90	4,80	4,70
$\alpha \times 10^3 \text{ cm cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$: (20°–500 °C) _i	5,60	5,10	5,80	5,90
A° C.....	525	525	500	500
Mg °C.....	543	560	536	527
$\rho \log_{10}$ à 100 °C.....	12,0	—	12,1	—
$\rho \log_{10}$ à 200 °C.....	8,9	—	9,0	—
$\rho \log_{10}$ à 300 °C.....	7,0	—	7,1	—

Les verres 1, 2, 3 et 4 dont les compositions et les propriétés sont données dans le tableau ci-dessus ont tous une bonne stabilité chimique; l'ébullition pendant une heure dans une solution à 20 % d'acide chlorhydrique n'a produit dans chaque cas aucun lessivage ou endommagement apparent de la surface.

Tous ces verres peuvent être fondus entre 1350 et 1380 °C en 12 à 18 heures, comme dans les processus normaux de fusion en pot et de fusion en réservoir par charge journalière, bien qu'on puisse adopter des températures pouvant atteindre 1470 °C, si on le désire, pour accélérer le taux de fusion. On peut travailler les verres à 1 200 °C. Tous conviennent pour former des scellements composites avec le molybdène et les alliages de fer-nickel-cobalt du type spécifié, et l'on peut recuire les scellements en l'espace d'une heure à la température de recuit mentionnée dans le tableau ci-dessus pour les verres respectifs. On a constaté dans chaque cas qu'après un lent refroidissement à partir desdites températures de recuit jusqu'à la température ambiante, le scellement ne subit qu'une très légère tension dans le cas du scellement entre le verre et le molybdène, et un léger effort de compression dans le cas du scellement entre le verre et l'alliage de fer-nickel-cobalt.

RÉSUMÉ

I° Verre susceptible d'être scellé directement à

un métal tel que le molybdène ou à un alliage de fer-nickel-cobalt, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il a une composition dans la gamme de 60 à 65 % de silice (SiO₂), à 15 à 17,5 % d'oxyde borique (B₂O₃), 5 à 10 % d'alumine (Al₂O₃), 0 à 2 % d'oxyde de sodium (Na₂O), 0 à 4 % d'oxyde de potassium (K₂O), 2,5 à 3,5 % d'oxyde de lithium (Li₂O), 2,5 à 4,5 % d'oxyde de baryum (BaO), 0 à 4 % d'oxyde de zinc (ZnO), 0 à 2 % d'oxyde de calcium (CaO), 0 à 2 % d'oxyde de strontium (SrO) et 0 à 1 % de fluor, la teneur totale en oxydes de métal alcalin étant comprise entre 3 et 6,5 % et la teneur totale en oxydes de métaux divalents étant comprise entre 5 et 8 %.

2. Il contient une proportion d'oxyde de zinc comprise entre 1,5 et 4 %.

II. Scellement de verre à métal obtenu en scellant un verre du type spécifié au paragraphe I, à un métal ou alliage du type spécifié, en particulier à un alliage formé de 53 à 55 % de fer, 28 à 30 % de nickel et 16 à 18 % de cobalt, en poids.

III. Dispositif électrique comportant un scellement tel que spécifié au paragraphe II.

Société dite :

THE GENERAL ELECTRIC COMPANY LIMITED.

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL.