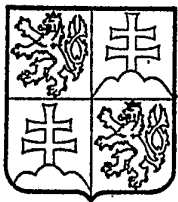


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

273 846

(21) PV 1949-89.Q
(22) Přihlášeno 30 03 89

(40) Zveřejněno 14 08 90
(45) Vydáno 04 05 92

(11)

(13) B1

(51) Int. C15
C 04 B 35/18

(75) Autor vynálezu

CHÝLEK STANISLAV ing.,
VACEK ARNOŠT ing., HRADEC KRÁLOVÉ (CS),
RIEDEL GÜNTHER dr., HERMSDORF (DD)

(54)

Keramický korundový materiál a způsob jeho výroby

(57) Řešení nachází uplatnění zejména v elektronice. Při použití technického oxidu hlinitého obvyklé disperzity je docíleno vynikajících dielektrických vlastností, hladkého funkčního povrchu a nižší slinovací teploty výrobků. Materiál složený z 92 až 99 % hmot. Al_2O_3 dále obsahuje vyjádřeno v hmotnostních procentech 0,2 až 2,5 % CaO , 0,5 až 7,5 % TiO_2 , 0,1 až 2,5 % SiO_2 a 0,3 % dalších příměsí. Při jeho výrobě se postupuje tak, že oxid hlinitý a alespoň polovina přísad se semele společně za sucha do docílení objemové hmotnosti kontrolního vylisku a po případném doplnění přísad se z umleté směsi tvarují předměty, které se vypalují při teplotách 1 300 až 1 480 °C.

Vynález se týká keramického korundového materiálu a způsobu jeho výroby, který je určen pro různá technická použití, zejména jako součásti pro elektroniku, jako jsou podložky pro vrstvé odpory, potenciometry a další.

Slinuté keramické součásti z alfa-oxidu hlinitého, korundu, se v technice používají již nejméně 20 let, a to v oborech strojírenských, elektrotechnických, v elektronice a jiných. Všeobecně je známo, že nejlepší vlastnosti dosahují materiály obsahující 94 % hmot. a více oxidu hlinitého. Současně však s obsahem oxidu hlinitého vzrůstají obtíže při výpalu takového materiálu, při kterém má být docíleno slnutí, tj. alespoň vymizení otevřených, s povrchem komunikujících porozit. Proto je snížení teplot nutných k výpalu takových materiálů již po dlouhou dobu předmětem soustředěného úsilí, jež se ubíralo především dvěma směry. Jedním směrem je použití zvláště čistých a zvláště jemnozrnných oxidů hlinitých a dokonalá příprava těchto materiálů před slinováním, čímž se dosahuje snížení teplot výpalu z dřívějších asi 1 700 °C na asi 1 400 °C (např. čs. autorské osvědčení č. 193 669). Nevýhodou takového postupu je především cena a obtížná dostupnost potřebného zvláště čistého a jemnozrnného oxidu hlinitého. Druhým směrem je využití účinku přísad, usnadňujících slinování, jako je například směs oxidu manganatého a oxidu titaničitého (např. autorské osvědčení č. 139 673). Nevýhodou tohoto řešení jsou např. výrazně horší dielektrické vlastnosti materiálů s účinnými přísadami. Dobrých dielektrických vlastností a současně nízkých teplot výpalu se docílí eutektickými přísadami ze soustavy oxid žíravé zeminy-oxid titaničitý, např. podle patentu DD č. 242 221. K reálnému docílení teploty kolem 1 400 °C je však současně nutno použít zvláště jemnozrnný oxid hlinitý (měrný povrch cca 3 m²/g), přičemž materiál je zvláště citlivý na dodržení přesné teploty výpalu. Při překročení teploty se rychle zvětšuje velikost krystalů korundu ve slinutém materiálu a povrch takového materiálu je hrubý a velmi obtížně se upravuje leštěním do stavu, jaký vyžadují některé výrobky pro elektroniku, např. nosná tělíska (podložky) pro tenkovrstvé odpory.

Uvedené nevýhody odstraňuje keramický korundový materiál obsahující 92 až 99 % hmot. oxidu hlinitého, vyznačený tím, že dále obsahuje 0,2 až 2,5 % hmot. oxidu vápenatého, 0,5 až 7,5 % hmot. oxidu titaničitého, 0,1 až 2,5 % hmot. oxidu křemičitého, přičemž hmotnostní poměr oxidu vápenatého ku oxidu titaničitému je 1 : 3 až 1 : 6 a obsah oxidu křemičitého není vyšší než souhrnný obsah oxidu vápenatého a oxidu titaničitého, a nejvýše 0,3 % hmot. dalších přísad a příměsí, jako jsou oxidy alkalických kovů, alkalických zemin a oxid železitý.

Způsob výroby keramického korundového materiálu spočívá v tom, že oxid hlinitý a alespoň polovina uvedených přísadových oxidů nebo jejich sloučenin a nebo látek, z nichž tyto oxidy nebo sloučeniny vznikají, se semele společně za sucha do docílení objemové hmotnosti kontrolního výlisku, lisovaného tlakem 100 MPa, nejméně 2,50 g/cm³, a po doplnění případného zbývajících podílu přísadových látek se z umleté směsi tvarují keramické předměty, které se vypalují při teplotách 1 300 až 1 480 °C. Způsob výroby keramického korundového materiálu a předmětů z tohoto materiálu je prováděn také tak, že alespoň část přísadových oxidů a nebo látek, z nichž tyto oxidy a nebo jejich sloučeniny vznikají tepelnými procesy, se smísí před sestavením vlastního materiálu, žíháním při teplotách 800 až 1 500 °C se převedou na kalcinát nebo taveninu, po ochlazení se předemelou a použijí se namísto samých přísadových oxidů nebo sloučenin.

Výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že umožňuje používat jako základní surovinu technický oxid hlinitý obvyklé disperzity, s měrným povrchem kolem 0,5 m²/g. Dále umožňuje docílit výtečné dielektrické parametry, umožňuje výpal při příznivých teplotách, typicky kolem 1 380 °C i níže, a konečně umožňuje docílit hladké funkční povrchy dodatečným mechanickým leštěním.

Vynález bude blíže vysvětlen a popsán na příkladu možného provedení.

Příklad

K přípravě keramické korundové hmoty bylo použito technického alfa-oxidu hlinitého připraveného z bayerovského trihydrátu hlinitého. Oxid hlinitý měl měrný povrch $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ a střední velikost krystalů přibližně 4 mikrometry, obsah oxidu sodného přibližně 0,07 % hmot. Dále byl předem připraven kalcinát vyžiháním směsi oxidu titaničitého a uhličitanu vápenatého v poměrech odpovídajících konečnému složení hmoty, které je dále uvedeno; byl vyžihán při teplotě $1\,100^\circ\text{C}$ a po kalcinaci byl předemlet v kulovém mlýně na prášek o velikosti částic nejvýše 40 μm . Dále bylo k přípravě keramického korundového materiálu použito ještě kaolinu. Všechny tři suroviny byly smíseny v poměrech, které po konečném výpalu poskytly složení: oxid hlinitý 97,7 % hmot., oxid titaničitý 1,4 % hmot., oxid vápenatý 0,4 % hmot., oxid křemičitý 0,4 % hmot. a ostatní 0,1 % hmot.

Uvedená směs surovin byla semílána za sucha s přísadou 0,5 % hmot. kyseliny stearové v kulovém mlecím bubnu po dobu 28 hodin, až bylo docíleno objemové hmotnosti kontrolního standardního výlisku, lisovaného tlakem 100 MPa $2,69 \text{ g/cm}^3$. Potom byla umletá prášková směs hnětením s dvacetiprocentním gelem metylcelulózy a s dalším pomocným plastifikátorem převedena do stavu plastického těsta a po odvzdušnění pomocí vakua byly tažením připraveny výtahy ve tvaru tyček. Tyčky byly vypalovány při teplotě $1\,370^\circ\text{C}$ v oxidační atmosféře, po dobu 2 hodin. Byl získán slinutý keramický materiál o vlastnostech, které jsou popsány níže. Dále byl povrch vypálených tyček podroben mechanickému leštění ve vibračním zařízení. Leštěné tyčky byly použity jako podklad (substrát) ke zhotovení vrstevných odporů. Souběžně byly zkoušeny jiné způsoby zhotovení podobných tělísek a jiná složení, o kterých je zmínka v úvodní stati. Žádným z takových způsobů nebylo docíleno srovnatelně nízké teploty výpalu ani porovnatelných elektrických vlastností ani porovnatelné kvality povrchu, který má v uvedené aplikaci zásadní význam.

Materiál a výrobky zhotovené podle příkladu 1 vykazovaly následující vlastnosti:

objemová hmotnost	$3,88 \text{ g/cm}^3$
nasákavost	0 %
pevnost v ohybu	280 MPA
tepelná vodivost	26 W/m K
permitivita 1 MHz	8,7
10 GHz	10,2
ztrátový činitel	
tg delta 1 MHz	$2,5 \cdot 10^{-4}$
10 GHz	$1,2 \cdot 10^{-4}$
měrný vnitřní odpor	10^{13} Ohm.m
drsnost povrchu:	
po výpalu	$0,5 \mu\text{m (Ra)}$
po leštění	$0,25 \mu\text{m (Ra)}$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Keramický korundový materiál obsahující 92 až 99 % hmot. oxidu hlinitého, vyznačený tím, že dále obsahuje 0,2 až 2,5 % hmot. oxidu vápenatého, 0,5 až 7,5 % oxidu titaničitého, 0,1 až 2,5 % hmot. oxidu křemičitého, přičemž hmot. poměr oxidu vápenatého ku oxidu titaničitému je 1 : 3 až 1 : 6 a obsah oxidu křemičitého není vyšší než souhrnný obsah oxidu vápenatého a oxidu titaničitého, a nejvýše 0,3 % hmot. dalších přísad a příměsí, jako jsou oxidy alkalických kovů, alkalických zemin a oxid železitý.

2. Způsob výroby keramického korundového materiálu podle bodu 1, vyznačený tím, že oxid hlinitý a alespoň polovina uvedených přísadových oxidů nebo jejich sloučenin a nebo látek, z nichž tyto oxidy nebo sloučeniny vznikají, se semele společně za sucha do docíle-

ní objemové hmotnosti kontrolního výlisku, lisovaného tlakem 100 MPa nejméně 2,50 g/cm³, a po doplnění případného zbývajicího podílu přísadových látek se z umleté směsi tvarují keramické předměty, které se vypalují při teplotách 1 300 až 1 480 °C.

3. Způsob výroby keramického korundového materiálu podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že alespoň část přísadových oxidů a nebo látek, z nichž tyto oxidy a nebo jejich sloučeniny vznikají tepelnými procesy, se smísí před sestavením vlastního materiálu, žíháním při teplotách 800 až 1 500 °C se převedou na kalcinát nebo taveninu, po ochlazení se předemlou a použijí se namísto samých přísadových oxidů nebo sloučenin.