



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 03. XII. 1965 (P 111 892)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25.X.1967

Kl. 80 b, 8/13

MKP C 04 b

35/50

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Zenon Kurbiel, mgr inż. Marian
Cieśla, Feliks Budzinowski, Paweł Barańkiewicz
Właściciel patentu: Zakłady Ceramiki Radiowej Przedsiębiorstwo Pań-
stwowe, Warszawa (Polska)

Sposób regulowania punktu Curie dielektryka ferroelektrycznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób regulowania punktu Curie dielektryka ferroelektrycznego z tytanianu baru, przez wprowadzenie do masy dielektryka określonej ilości trójtlenku antymonu.

Znane są już metody regulowania punktu Curie dielektryka z tytanianu baru, przez wprowadzenie do dielektryka określonych ilości cynianu baru, cynianu strontu, cynianu wapnia. Metoda ta znana jest między innymi z patentu PRL nr 51072 w którym odpowiednie własności dielektryka związane z umiejscowieniem punktu Curie, uzyskuje się, przez wykonanie w określonym stosunku ilościowym, mieszaniny tytanianu baru z cynianem baru, cynianem wapnia i cynianem strontu.

Inne znane sposoby polegają na zmianie stopnia zmielenia masy dielektryka, redukcji w procesie spiekania. Wszystkie wymienione sposoby są jednak niedokładne, mało skuteczne w działaniu, a ich przeprowadzenie wymaga dużej pracochłonności np. przedstawiona metoda uzyskiwania dielektryka w patencie nr 51072 jest nieekonomiczna i mało powtarzalna w wykonaniu, ponieważ wymaga stosowania składników o pochodzeniu syntetycznym — cynianu baru, cynianu wapnia, cynianu strontu.

Syntezę tych substancji przeprowadza się w temperaturze 1350—1400°C przy zużywaniu dużych nakładów robocizny i mocy energetycznej, uzyskanie przy tym czystych substancji praktycznie nie jest możliwe, gdyż reakcje syntezy zachodzące w wysokich temperaturach są niezwykle

2

trudne do kontrolowania. Powyższe trudności mają bezpośredni wpływ na jakość uzyskiwanego tą metodą dielektryka i jak będzie dalej podane, zastosowanie sposobu wg niniejszego wynalazku, przedstawia dużo korzystniejsze rozwiązanie uzyskania dielektryka o wysokojakościowych parametrach technicznych.

Podobnie regulowanie punktu Curie metodami zmiany stopnia rozdrobnienia masy dielektryka i redukcji w procesie spiekania nie ma praktycznego znaczenia, z uwagi na bardzo mały zakres tej regulacji i jej efektywność.

Celem wynalazku jest usunięcie tych wad i opracowanie sposobu, za pomocą którego możliwe jest płynne, dowolne regulowanie punktu Curie w dielektryku z tytanianu baru, to znaczy takie jego umiejscowienie, jakie wymagane będzie dla pożądanej wielkości stałej dielektrycznej i temperaturowej zależności pojemności dielektryka.

Istotą wynalazku jest rozwiązanie tego zadania w ten sposób, że do masy dielektryka o składzie: tytanian baru 85—91 części wagowych, węglan baru 0,8—5,5 części wagowych, węglan wapnia 0,2—1,0 części wagowych, węglan magnezu 0,0—2,0 części wagowych, tlenek cyny 0,0—2,3 części wagowych, tlenek cynku 0,0—6,0 części wagowych, dwutlenek tytanu 0,0—0,5 części wagowych, dwutlenek manganu 0,0—0,3 części wagowych, wpro-

wadza się, poprzez mechaniczne mieszanie, 0,1—5,0% części wagowych trójtlenku antymonu.

Sposób według wynalazku odznacza się dużą rozpiętością zakresu regulacji punktu Curie, powtarzalnością oraz dokładnym działaniem. Według licznych przeprowadzonych badań okazało się, że 0,1% ilości wagowych trójtlenku antymonu, po wprowadzeniu do masy dielektryka, przesuwa w nim punkt Curie w kierunku temperatur ujemnych, średnio o 3°C. Trójtlenek antymonu nadaje dielektrykowi bardzo dużą wytrzymałość termiczną. Dielektryk przygotowany z masy gdzie wprowadzony został trójtlenek antymonu, wykazuje bardzo wysoką oporność właściwą skrośną rzędu 10^{13} Ohm·cm do temperatury 150°C, wytrzymałość dielektryczną 8—10 kV/mm oraz bardzo niski tgδ 10—100 · 10⁻⁴ przy częstotliwości 1 kHz.

Dielektryk nie zawierający trójtlenku antymonu np. wykonany według patentu PRL nr 51072 posiada znacznie gorsze parametry elektryczne, oporność skrośną właściwą 10¹² Ohm·cm wytrzymałość dielektryczną 3 kV/mm, tgδ 300—500 · 10⁻⁴. Podobne dielektryki produkowane przez znane firmy zagraniczne posiadają gorsze parametry elektryczne np. dielektryk z tytanianu baru typ S 10 000 firmy Siemens posiada oporność skrośną właściwą 10¹² Ohm·cm, tgδ 200 · 10⁻⁴, wytrzymałość dielektryczną 5 kV/mm.

Sposób według wynalazku zostanie omówiony na podstawie przykładów wykonania mas dielektryków, w których zawartość dwutlenku antymonu, odpowiada ściśle określonym umiejscowieniom punktu Curie dielektryka, gdzie przykład I-szy zawiera recepturę dielektryka z punktem Curie w temperaturze -70°C, przykład II-gi recepturę dielektryka z punktem Curie w temperaturze +15°C, przykład III-ci recepturę dielektryka z punktem Curie w temperaturze +30°C.

Przykład I.

Suche składniki surowcowe według następującego ilościowego składu, wyrażonego w częściach wagowych:

tytanian baru	87,0
węglan baru	5,3
węglan wapnia	0,9
węglan magnezu	1,7
tlenek cynowy	0,1
dwutlenek manganu	0,3
trójtlenek antymonu	4,7

zasypuje się do młyna wibracyjnego, najkorzystniej o amplitudzie drgań około 3 mm i częstotliwości 1500 drgań na minutę, ze stalowymi elementami mielącymi, w kolejności według receptury, miesza się w czasie 1,5 godziny, wyładowuje połowę mieliwa, zasypuje wyładowane mieliwo ponownie do młyna i miesza przez następne 1,5 godziny. Po tym czasie opróżnia się młyn całkowicie z mieliwa do pojemników na masę.

Wykonana według przykładu masa dielektryka posiada po spieczeniu w temperaturze ok. 1400°C następujące własności elektryczne: stała dielektryczna 900—1000, tgδ 20 · 10⁻⁴, oporność skrośna właściwa 10¹³ Ohm·cm, wytrzymałość dielektry-

czna 12 kV/mm, zmiany pojemności dielektrycznej w temperaturze od -60°C do +150°C ± 5%. Dielektryk o zbliżonych własnościach nie jest dotychczas w kraju produkowany, natomiast znana jest jego produkcja w firmach zagranicznych Siemens, Rosenthal, Philips, jak już jednak wspomniano, dielektryk produkowany przez te firmy posiada gorsze parametry elektryczne np. dielektryk R 700 firmy Rosenthal posiada stałą dielektryczną 700, tgδ 150 · 10⁻⁴, zmiany pojemności dielektrycznej w temperaturze od -60°C do +120°C ± 20%.

Przykład II. Suche składniki surowcowe według następującego ilościowego składu, wyrażonego w częściach wagowych:

tytanian baru	90,25
węglan baru	3,50
węglan wapnia	0,80
tlenek cynowy	2,22
tlenek cynku	1,30
dwutlenek manganu	0,25
dwutlenek tytanu	0,50
trójtlenek antymonu	1,18

zasypuje się do młyna wibracyjnego i miesza w sposób identyczny jak w przykładzie I-szym. Wykonana według przykładu masa dielektryka posiada po spieczeniu w temperaturze 1380°C następujące własności elektryczne: stała dielektryczna 15 000, tgδ 60 · 10⁻⁴, oporność skrośna właściwa 10¹³ Ohm·cm, wytrzymałość dielektryczna 8 kV/mm, zmiany pojemności dielektrycznej w temperaturze od -60°C do +85°C +30% —70%. Dielektryk o zbliżonych własnościach dotychczas w kraju nie jest produkowany. Sposób jego wytwarzania przedstawiony został w wymienionym patencie nr 51072, jak już jednak podano, sposobem tym uzyskuje się dielektryk posiadający gorsze parametry elektryczne: stała dielektryczna 10 000, tgδ 300—500 · 10⁻⁴, wytrzymałość dielektryczna 3 kV/mm.

Przykład III. Suche składniki surowcowe według następującego ilościowego składu, wyrażonego w częściach wagowych:

tytanian baru	90,9
węglan baru	0,8
węglan wapnia	0,2
tlenek cynowy	2,2
tlenek cynku	5,2
dwutlenek manganu	0,1
trójtlenek antymonu	0,6

zasypuje się do młyna wibracyjnego i miesza w sposób identyczny jak w przykładzie I-szym. Wykonana według przykładu masa dielektryka posiada po spieczeniu w temperaturze 1320°C następujące własności elektryczne: stała dielektryczna 6000, tgδ 100 · 10⁻⁴, oporność skrośna właściwa 10¹³ Ohm·cm, wytrzymałość dielektryczna 7 kV/mm, zmiany pojemności dielektrycznej w temperaturze od -60°C do +85°C + 20% —50%.

Dielektryk o zbliżonych własnościach dotychczas w kraju nie jest produkowany, nie znane jest też

jego wytwarzanie za granicą. Dielektryk ten posiada stosunkowo wysoką stałą dielektryczną przy małych zmianach pojemności dielektrycznej w temperaturze, ma to ogromne znaczenie w konstrukcji i zastosowaniu dielektryka, jak dotychczas dielektryk według przykładu jest jedynym znanym dielektrykiem tego typu.

Dielektryk według wynalazku z wyregulowanym punktem Curie znajduje ważne zastosowanie w kondensatorze ferroelektrycznym, na wysokie napięcia pracy, wszędzie tam, gdzie wymagana jest względna stabilność temperaturowych zmian pojemności kondensatora i niski tg δ . Jego wykonanie w przeciwieństwie do znanych dotąd metod wg wynalazku jest proste i oszczędne.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób regulowania punktu Curie dielektryka ferroelektrycznego o składzie: tytanian baru 85—91 części wagowych, węglan baru 0,8—5,5 części wagowych, węglan wapnia 0,2—1,0 części wagowych, węglan magnezu 0,0—2,0 części wagowych, tlenek cyny 0,0—2,3 części wagowych, tlenek cynku 0,0—6,0 części wagowych, dwutlenek tytanu 0,0—0,5 części wagowych, dwutlenek manganu 0,0—0,3 części wagowych, **znamienny tym**, że do masy dielektryka wprowadza się, poprzez mechaniczne mieszanie, 0,1—5,0% części wagowych trójtlenku antymonu.