

Zastosowanie w elektronice tlenku glinu odzyskiwanego ze szlamów powstałych przy trawieniu folii aluminium

W ostatnich latach wyraźnie rozszerzył się zakres stosowania spieków ceramicznych i cermetali na bazie tlenku glinu. Dotychczas wysokokorundowe spieki były stosowane głównie przez przemysł ciężki, chemiczny i elektroniczny, przy czym ten ostatni zużył wprawdzie niewiele Al_2O_3 , stawił natomiast wysokie wymagania jakościowe ceramice, a więc i tlenkowi.

Jako jeden z nowszych konsumentów wyrobów ceramicznych przybył przemysł maszynowy, gdzie ceramiczne i cermetowe detale stwarzają konstruktorom nowe możliwości rozwiązywania licznych problemów.

Podstawowym czynnikiem zapewniającym wymagany jakość wyrobów ceramicznych jest właściwy dobór surowców. W przemyśle ceramicznym stosuje się głównie dwa typy surowców: plastyczne i nieplastyczne. Tlenek glinu należy do drugiej z wymienionych grup. Ceramikę z tego tlenku charakteryzuje wysoka ogniotrwałość, duża odporność na działanie czynników chemicznych i wysoka twardość.

Niektóre gatunki ceramiki, przeznaczone do zastosowania w elektronice, mają również dobre własności elektryczne, tj. wysoką rezystancję i odporność na przebicie oraz małą stratność dielektryczną. Własności te, a szczególnie elektryczne, są ściśle związane z jakością tlenku użytego do produkcji ceramiki.

Tlenki glinu otrzymuje się różnymi metodami, przeważnie z surowców mineralnych, głównie boksytów. Można je również wytwarzać z rozkładu soli glinowych, utlenienia aluminium itp.

Znaczna część przemysłowych procesów produkcji Al_2O_3 przechodzi przez etapy otrzymywania wodorotlenku i żarzenia. Mimo to otrzymywane z nich tlenki glinu różnią się między sobą - czasami nawet bardzo znacznie - własnościami co wynika nie tylko z ilości i jakości zawartych zanieczyszczeń i ziarnistości proszku / choć nie jest to bez znaczenia/.

Wyjaśnienia tego zagadnienia szuka się w przebiegu przemian polimorficznych na drodze $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. Zaznaczam, że do dziś nie ma jednoznacznych poglądów

zarówno na rodzaje pośrednich odmian tlenku glinu, ich ilości, jak i na okoliczności oraz mechanizm ich powstawania. Było wiadome od dawna, że własności materiału wyjściowego i warunki przebiegu procesu mają wpływ na przebieg przemian w tlenku glinu, ale dopiero Soalfeld, Torkar, Kirscher [3] i inni wyjaśnili różnicę w przebiegu przemian - różnicami w warstwowej budowie jonowej kryształów poszczególnych wodorotlenków. Kirschner, biorąc jako kryterium budowę jonową kryształów podzielił wodorotlenki na trzy grupy, dając początek określonym szeregom przemian, a mianowicie na:

- a/ szereg o dwuwarstwowym ułożeniu atomów /schemat ABAB/
- b/ szereg o trójwarstwowym ułożeniu atomów /schemat ABC/
- c/ szereg o czterowarstwowym ułożeniu atomów /schemat ABAC/.

Wyjaśnienia te pozostają niestety dotychczas w strefie teoretycznych rozważań i nie są łatwe do praktycznego wykorzystania. Żaden z ww. badaczy [3-5] nie neguje dużego wpływu warunków procesu - takich jak temperatura, czas, ciśnienie, atmosfera, a także wielkości oraz rozwinięcia powierzchni właściwych reagujących ziarn - na przebieg przemian polimorficznych, a więc i na końcowe własności tlenku.

Odpowiedni do zastosowania w elektronice tlenek glinu powinien spełniać następujące warunki: całkowita ilość zanieczyszczeń $\leq 0,15\%$ /w tym SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O poniżej $0,05\%$; TiO_2 - ślady/, ziarnistość w całości poniżej $5 \mu\text{m}$, dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa i 100% modyfikacji α .

Dotychczas nie mieliśmy krajowego surowca takiej jakości, a produkcja elektronicznej ceramiki korundowej bazuje na surowcach importowanych, pochodzących głównie ze znanych firm zachodnich, jak Deguss /RFN/ czy Cera /Anglia/.

Wyszukanie surowca krajowego i chociaż częściowe wyeliminowanie importu było więc zagadnieniem bardzo istotnym. W ramach prowadzonej przez ONPMP pracy nad krajowym tlenkiem glinu zainteresowano się m.in. szlamek odpadowym z Fabryki Podzespołów Radiowych "Elwa". Na jednym z wydziałów w tych zakładach, podczas elektrolitycznego trawienia folii aluminiowej, powstaje jako produkt uboczny wodorotlenek glinu, opadający na dno wanny w postaci szlamu. Upřednio szlam ten był wyrzucany jako bezwartościowy odpad.

W FPR "Elwa" wodnymi roztworami NaCl i Na_2SO_4 jest trawiona folia o zawartości $99,99\%$ Al , zanieczyszczenia w powstającym szlamie są więc niewielkie wodorotlenek bardzo drobny /poniżej $2 \mu\text{m}$ / - stanowi więc surowiec rokujący duże nadzieje.

Ilość odpadowego wodorotlenku wynosi kilkadziesiąt ton rocznie; jest to ilość znikoma w stosunku do całkowitej wielkości zużytego Al_2O_3 , ale liczącą się dla elektroniki, a przynajmniej dla niektórych jej potrzeb.

Powstający w krajowym przemyśle szlam ma odczyn lekko alkaliczny.

Dla sprawdzenia przydatności szlamu jako surowca należało przeprowadzić go w postaci tlenkowej i sprawdzić interesujące nas parametry na gotowej ceramice, gdyż niestety dotychczas brak kryteriów oceny samego surowca. Przeprowadzono wiele prób, których celem miało być ustalenie krotkości odmywania szlamu od elektrolitu, temperatury wody i warunków odmywania; kontrola przebiegu mycia polegała na sprawdzeniu odczynu

popłuczyn. Ustalono, że wystarczające jest pięciokrotne przemywanie ciepłą wodą przy użyciu mieszalnika o 80 obrotach/min. i przy stosunku objętościowym szlamu do wody 1:6. Tablica 1 przedstawia ilość i skład zanieczyszczeń szlamu przed i po odmyciu.

Tablica 1

SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY SZLAMÓW POTRAWIENNYCH PRZED I PO ODMYCIU

Własności	Szlam nie myty	Szlam odmyty 5x wodą
Zanieczyszczenia %		
SiO ₂	0,08-0,15	0,03-0,05
Fe ₂ O ₃	0,03-0,06	0,005-0,02
Na ₂ O	1,2 -5,0	0,05-0,8
faza krystaliczna β	~95	~95
ziarnistość *		
μm		
0-2,6	97	97
2-5,0	3	3

* mierzone Coulter-Countev'em

Przemyty szlam powysuszeniu żarzone celem przeprowadzenia całości w najbardziej stabilną modyfikację α. Optymalną temperaturą przemiany tlenków glinu w fazę α jest temperatura 1200°C. Odnosi się to jednak do czystego materiału; w przypadku występowania domieszek czy zanieczyszczeń sprawa się komplikuje, zwłaszcza wówczas, gdy w grę wchodzi jony metali alkalicznych, powodujące powstawanie odmiany β - Al₂O₃, której sodowa modyfikacja jest stabilna do ~1600°C.

Zakres stosowanych temperatur żarzenia leżał między 1200 a 1750°C, czasy żarzenia wynosiły: 1-2-4-6- i 8 godz. Stopień przereagowania kontrolowano za pośrednictwem analizy rentgenowskiej. Jako optymalne warianty przyjęto: a/ 1250°C i 4 godziny, b/ 1630°C i 1 godzina.

W pierwszym przypadku stopień przereagowania na α - Al₂O₃ wynosił ~95% i tlenek nie uległ spiekaniu, a tylko niewielkiemu zbryleniu.

W drugim - przereagowało 100%, ale tlenek uległ zbyt silnemu spieczeniu i konieczne było ich zmielenie /minimum 6 godz. w młynie wibracyjnym/.

Charakterystyki żarzonych tlenków szlamowych w porównaniu do wzorcowego tlenku Degussa podaje Tabl. 1, 2.

Dyfraktogramy wodorotlenku i tlenku glinu wyżarzonego w 1630°C przedstawia rys. 1, a wygląd tlenku rys. 2.

Porównanie własności dwu gatunków ceramiki wysokokorundowej /stosowanych obecnie w elektronice /wykonanych z tlenku szlamowego oraz z tlenku Degussa podaje Tabl. 3.

CHARAKTERYSTYKI TLENKÓW SZLAMOWYCH

Własności	Tlenek ze szlamu				Tlenek Degussa mielony przez 12 godz.
	wyżarzony w temperaturze 1250°C		wyżarzony w temperaturze 1600°C		
	nie mielony	mielony przez 6 godz.	nie mielony	mielony przez 12 godz.	
Skład chemiczny (%)					
SiO ₂	0,02-0,04	0,02-0,05	0,02-0,04	0,03-0,05	0,03
Fe ₂ O ₃	0,005-0,02	0,01-0,02	0,005-0,02	0,01-0,03	0,04
Na ₂ O	0,01-0,03	0,02	0,01-0,03	0,03	0,07
Skład fazowy (%)					
faza	95	95	100	100	100
Gęstość zasypu /g/cm ³ / luźnego	0,4	0,6	0,4	0,6	0,7
z usadem	0,9	1,3	0,8	1,2	1,3
powierzchnia właściwa cm ² /g	3,0	3,4	2,6	3,6	2,9
Skład granulom. w μm*					
0-2	68	96		94	90
2-4	18	4		6	7
4-6	2	-	duże konglomeraty	-	3
6-10	4	-		-	-
powyżej 10	8	-		-	-

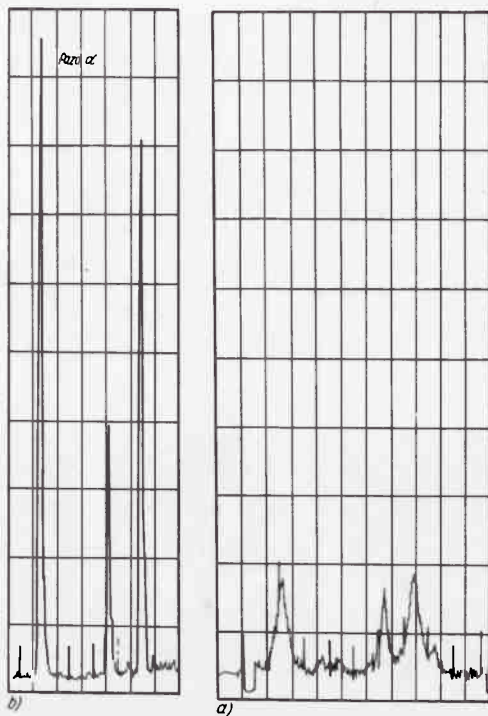
* mierzone Coulter-Counter'em

Tablica 3

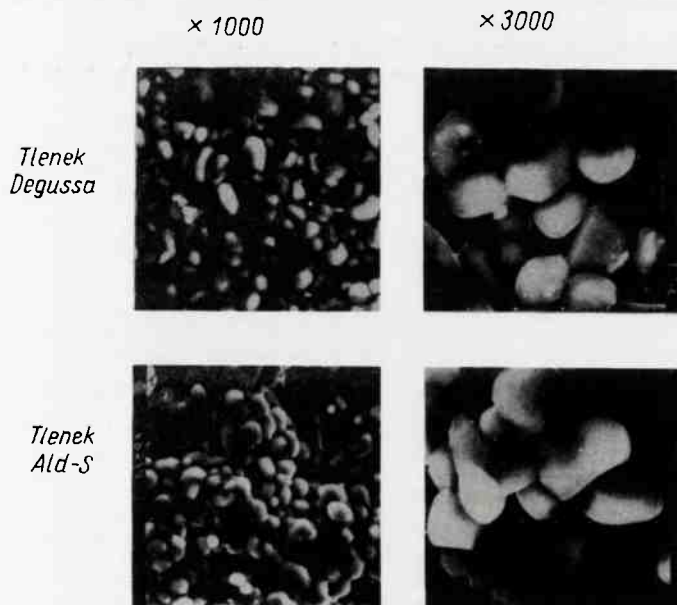
PORÓWNANIE WŁASNOŚCI CERAMIK AL-19 I AL-99 WYKONANYCH Z TLENKU SZLAMOWEGO I TLENKU DEGUSSA

Własności	Ceramika AL-19 /97,5% Al ₂ O ₃ /		Ceramika AL-99 /99,5% Al ₂ O ₃ /	
	z tlenku szlamowego	z tlenku Degussa	z tlenku szlamowego	z tlenku Degussa
Gęstość (g/cm ³)	~ 3,6	~ 3,6	> 3,9	> 3,9
moduł elastyczności Kg/cm ² ·10 ⁶	3,2	3,3*	3,5	3,6*
wytrzymałość na zginanie (KG/cm ²)	3000	3000	3500	3500
współczynnik rozszerzalności cieplnej $\frac{cm}{cm \cdot ^\circ C} \cdot 10^{-6}$				
20-300°C	6,7	6,0	6,6	6,0
20-700°C	8,0	7,6	8,0	7,5
20-900°C	8,35	8,0	8,4	8,4
ciepło właściwe (Kal/g°C)	0,20		0,21	
odporność no zmiany temperatury (°C)*	175	160	175	180
wytrzymałość dielektryczna (kV/mm)	20	20	20	20
oporność skrośno przy 20°C (Ω·cm)	2·10 ¹⁶	5·10 ¹⁴	1·10 ¹⁶	2·10 ¹⁵
przenikalność dielektryczna t=20°C, 3 GHz	9,5	9,4	9,3	9,2
Współczynnik stratności dielektrycznej (× 10 ⁻⁴) t=20°C, 3 GHz	2,5	2,5	2,3	2,0

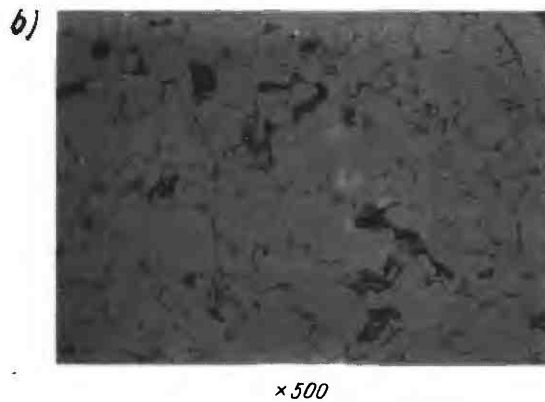
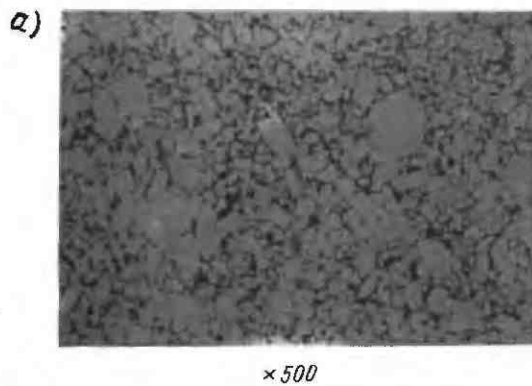
* wg PN-69/E-06307 p.2.23



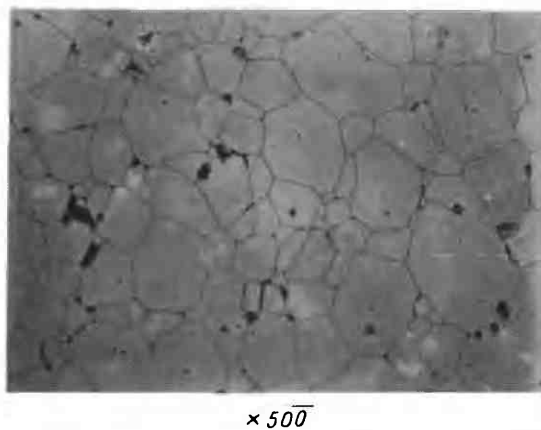
Rys. 1. Dyfrazytogramy: a/ wodorotlenku, b/ tlenku żarzonego w temperaturze 1630°C w fazie



Rys. 2. Kształt ziaren tlenków Al_2O_3 /Degussa i szlamowego/



Rys. 3. Mikrostruktury ceramiki Al-19: a/ z tlenku szlamowego, b/ z tlenku Degussa



Rys. 4. Mikrostruktura ceramiki o zawartości 99,7% szlamowego Al_2O_3

Jak widać z wartości przytoczonych w Tabl. 3, niezależnie od zastosowanego tlenku, własności obu ceramik różnią się bardzo nieznacznie. Temperatura spiekania końcowego jest dla detali z tlenku szlamowego o $\sim 30^{\circ}\text{C}$ niższa niż dla tego samego gatunku ceramiki z tlenku Degussa. Na rysunku 3 przedstawiono mikrostruktury a/ ceramiki Al-19 z tlenku szlamowego i b/ z tlenku Degussa, a na rys. 4 - mikrostrukturę ceramiki 99,7% Al_2O_3 , z tlenku szlamowego.

Do mankamentów tlenku szlamowego należą stosunkowo duży, bo wynoszący $\sim 30\%$, skurcz /dla tlenku Degussa skurcz wynosi $\sim 18\%$ / oraz nieprzydatność do formowania wg dotychczas stosowanych metod odlewania gęstwy. Natomiast ze względu na drobnoziarnistość i kształt ziarn zarówno wodorotlenek jak i tlenek są dobrym materiałem szlifiersko-polerskim.

Literatura

1. Gibos T.: Korund. Wyd. Śląsk 1971
2. Orman Z.: Produkcja tlenku glinowego, Wyd. Śląsk 1962
3. Torkar R., Fitzner H.: Science of ceramic. T. 2, London Academic Press 1962
4. Kirschner H.: BDKG 7, 1966
5. Willoms J.: Science of Ceramics. T. 2. London. Academic Press 1965
6. De Vries R., Roth W.: J. Amer. Ceramic Soc. 7, 1969
7. Rutkowska H.: Opracowanie technologii otrzymywania ceramiki wysokoalundowej z krajowego surowca. Sprawozdanie z pracy badawczej 1971