

陶瓷压电元件的制造

依·日·夏諾娃

符·西·西若切夫新基

帕·日·謝特列萊基

合 著

目 录

第一章 陶瓷料的配制	(1)
某些铁电体性能的扼要说明	(1)
工艺过程之特点	(4)
原材料之配制	(8)
钛酸钡陶瓷料配制	(12)
钛酸钙陶瓷料配制	(24)
第二章 陶瓷压电元件的成型	(26)
陶瓷料的增塑	(27)
以乾压型法压制元件	(32)
以热压鑄法压鑄元件	(40)
第三章 钛酸钡元件的最终焙烧	(42)
元件焙烧的准备	(43)
成型元件的焙烧	(44)
第四章 钛酸钡元件的机械加工	(51)
没有焙烧过的钛酸钡毛坯机械加工	(51)
焙烧过的钛酸钡元件机械加工	(52)
第五章 钛酸钡的机械性能测定	(55)
弯曲时的机械特性	(55)
在拉力之下的机械特性	(57)
第六章 涂金属电极	(61)
配制银膏	(61)
准备陶瓷元件表面	(63)
涂银膏和渗银过程	(64)

第七章 鈦酸鋇元件的鈎鐸、胶木化和极化.....	(68)
鈎鐸.....	(68)
胶木化.....	(71)
极化.....	(73)
第八章 陶瓷压电元件生产設計的一些問題.....	(76)
拟定設計任务.....	(76)
流水作业綫和运输方法的选择.....	(76)
劳动力消耗計算.....	(78)
主要的和輔助的工艺設備的选择和計算.....	(79)
附录1. 对压电元件的主要要求.....	(84)
附录2. 鈦酸鋇及含有鈦酸鈣的陶瓷料的元素化学分析方法.....	(86)
文献.....	(92)

第一章 陶瓷料的配制

某些铁电体性能的扼要说明

铁电材料的特性，是当其处于居里点 (θ) 以下的一定温度范围时，在没有外部电场作用下，它们具有自然（自生）极化。当温度低于居里点时，外部电场迭加后，陶瓷铁电体即具有压电性能。此压电性能具有高的压电系数值 ($d_{33} = 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ 静电单位)，因而可用它作为换能器灵敏元件。

介质极化和外部电场强度之关系是非直线和非单值性之关系，即发生介质滞后。

由图 1 可知，介质滞后曲线，其本身的形状与磁滞回线相似。

经过很长时间，发现了下列一些铁电材料，并得到了某些应用，如酒石酸钾钠，即酒石酸钾钠复盐 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 砷酸二氢钾 (KH_2AsO_4) 等等。

这些铁电体没有得到广泛的采用，因为它具有本质上的缺陷。

酒石酸钾钠的高介电常数和非线性性能只能保持在很窄的温度范围（从 -18°C 到 $+22^\circ\text{C}$ ）内。此外酒石酸钾钠易溶于水，非常脆，强度小，加热时易于裂开，而当温度为 50°C 时，则开始分解。

酒石酸钾钠的获取以及将其制造成需要的压电元件，其工艺过程非常复杂，并且须化费很多的时间。

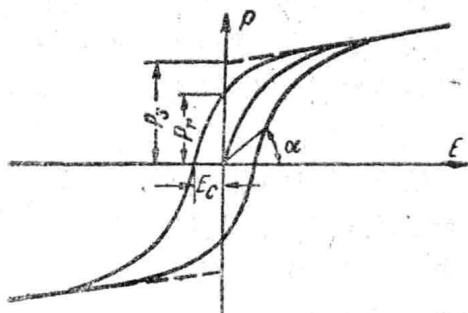


图 1 多晶体钛酸钡中的介质滞后回线

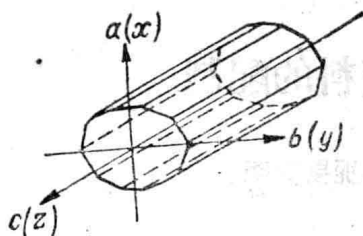


图2 酒石酸鉀鈉的晶軸位置

酒石酸鉀鈉的晶体仅是沿着晶軸 a (图2) 具有鉄电性能。該軸一般称做鉄电軸；因此酒石酸鉀鈉只能在单晶状态下可以利用，而不可能用它制造复杂几何形态的元件 (园柱形，球状等)。

所指出的某些酒石酸鉀鈉的缺陷，在磷酸鉄、磷酸鉀以及其他类似的晶体內亦有存在。此外，只是在很低的温度下 (相当于 -182 和 -158°C) 氯化砷和磷酸鉀才产生自然极化。

鉄电陶瓷材料多半没有这些缺点。它們具有鉄电性能的温度范围很寬，通常其居里点大大地高于工作温度。

鉄电陶瓷与酒石酸鉀鈉及其他类似鉄电体比較，其优点是：鉄电陶瓷的性能在不受电場作用时是各向同性的，并用迭和电場之方法可以产生各向異性。随着各向異性的产生出现了压电性能，因此就有可能采用鈦酸鋇的复杂几何形的多晶体元件，而不采用昂貴的单晶体鈦酸鋇。

鈦酸鋇是在許多技术部門中获得应用的首批鉄电陶瓷之一。

鈦酸鋇鉄电性能，是1944年苏联科学院物理研究所工作人員Б.П.符尔和И.М.果列德曼[1]发现的。在A.B.里昂諾夫[2]，后来的研究中，首先确定了 BaTiO_3 的压电性能。A.B.里昂諾夫确定的鈦酸鋇压电系数值如下：

$$d_{33} = 32 \cdot 10^{-6}, d_{31} = 14 \cdot 10^{-6} \text{ 靜电单位。}$$

但應該指出，在改良 BaTiO_3 的合成后，压电系数值会有很大的提高。目前在生产条件下制成的鈦酸鋇元件的压电系数可达到 $16 \cdot 10^{-6}$ 靜电单位。

在Г.И.斯格納夫[3]Г.А.斯姆林思格[4]、梅仲[5]和其他人的文献中繼續研究了 BaTiO_3 的性能，并曾确定以 BaTiO_3 为基础、加入能促使鈦酸鋇和其他化合物形成固溶体的附加剂后，可得到一系列新的鉄电陶瓷材料。

与酒石酸鉀鈉及类似它的其他鉄电材料之区别，是鈦酸鋇具有很高的机械强度（ $\text{Бизг} = 550 - 650 \text{ KZ/CM}^2$ ），有良好的热稳定性和較高的电气强度。鈦酸鋇的居里点（ $120 - 122^\circ\text{C}$ ）相当高。

在鈣鈦矿型结构的鈦酸鋇晶格（图 3）内， Ba^{2+} 和 O^{2-} 离子形成紧密排列，而尺寸較小的 Ti^{4+} 离子，则是处于六个氧离子之間，即由氧原子八面环绕。正如系列研究中所表明，在鈦酸鋇中，可观察三个相变。温度超过居里点时，鈦酸鋇具有立方晶格，温度在居里点时，鈦酸鋇的立方晶格变成正方晶格。断續冷却（低于 $+10^\circ\text{C}$ ）则引起正方晶格轉为斜方晶格。

若鈦酸鋇冷却到低于 -70°C ，斜方结构将变为菱形晶格结构。温度低于居里点时，鈦酸鋇中的所有变形（正方形的斜方形的和菱形的）均存在自然极化。图 4 表示出用牌号为“純的”材料制成的 BaTiO_3 介电常数的温度关系，相变点时介电常数最大。极化过的 BaTiO_3 陶瓷的压电系数在极化后的最先 150—200 小时内降低 20—25%，以后实际上不变。

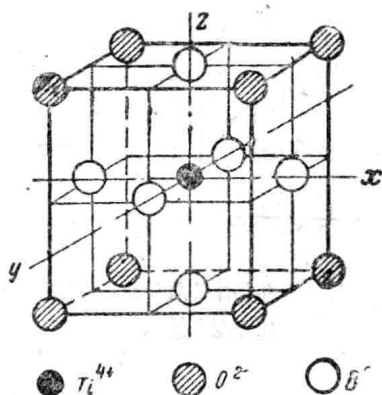


图 3 鈦酸鋇晶格的單位晶胞

鈦酸鋇性能的缺点是温度稳定性差，这从介电常数的温度曲线（图 4）上可以明显地看出。 BaTiO_3 内加入某些氧化物，可以提高温度的稳定性。其中在鈦酸鋇内加入若干数量的氧化鈣、氧化鋁和其他元素之氧化物后，能使在温度 $8 - 10^\circ\text{C}$ 时出現的鈦酸鋇低温相变移到更低的温度范围内。这就相当提高了陶瓷压电元件的温度稳定性。

最后，应该指出，鉄电陶瓷的优点应为下列几方面：原材料便宜、易于购买、以及制造工艺过程比較简单。

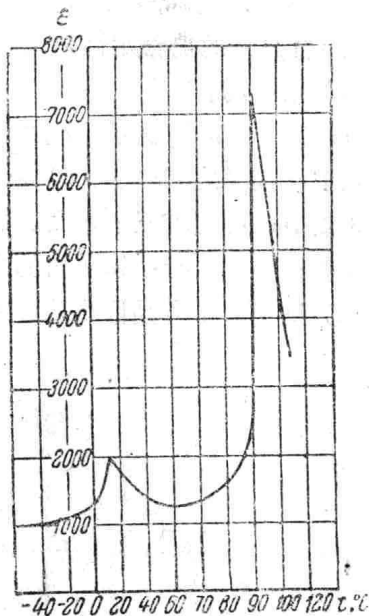


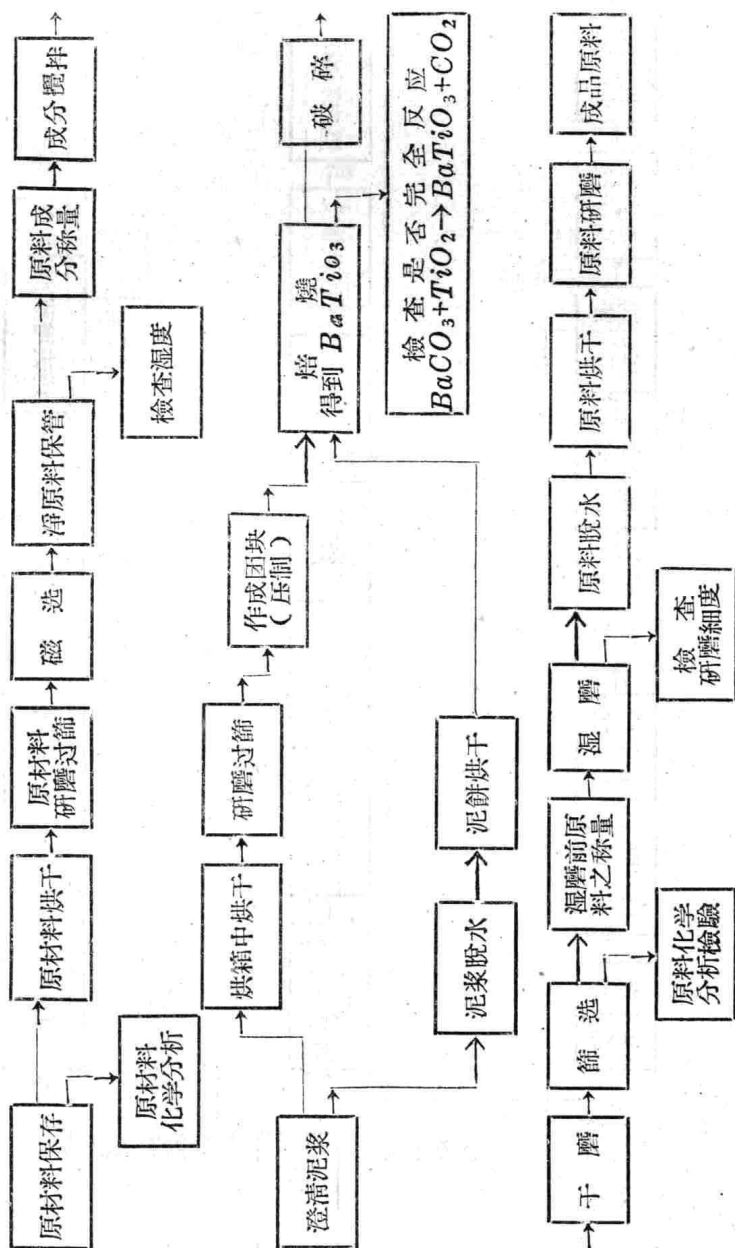
图4 多晶体钛酸钡介电常数和温度之关系

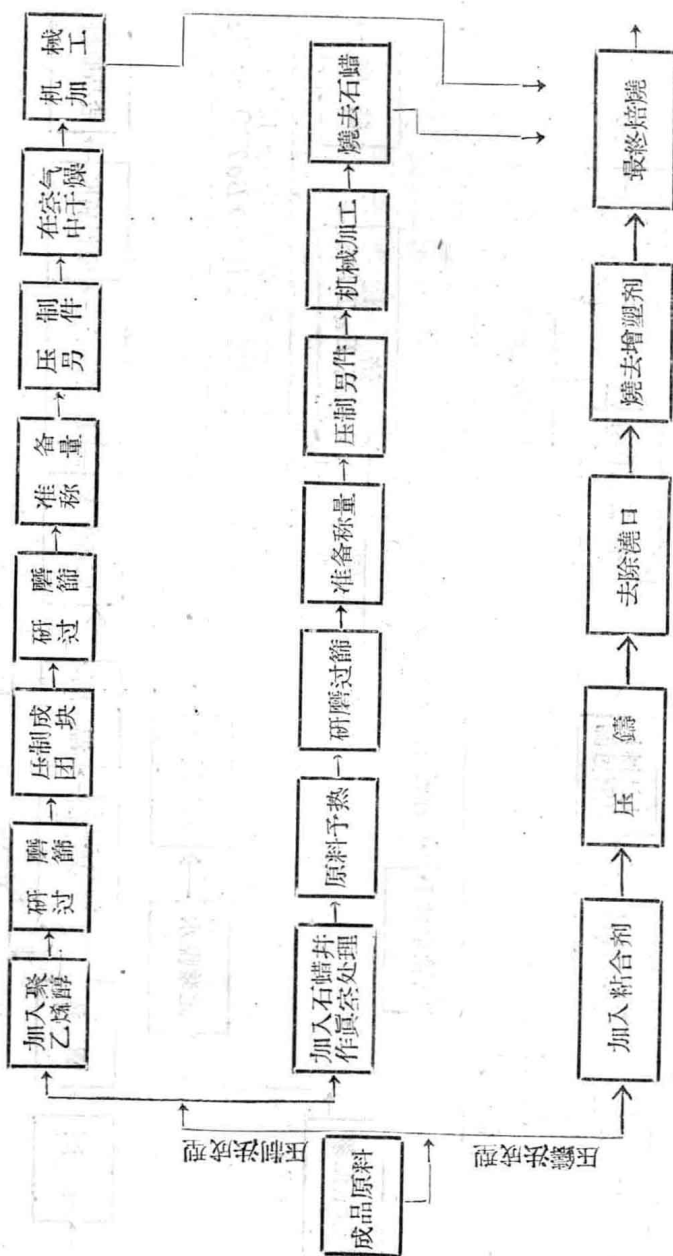
工艺过程之特点

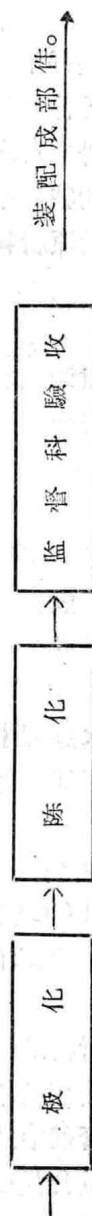
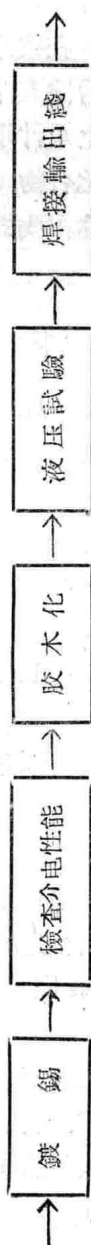
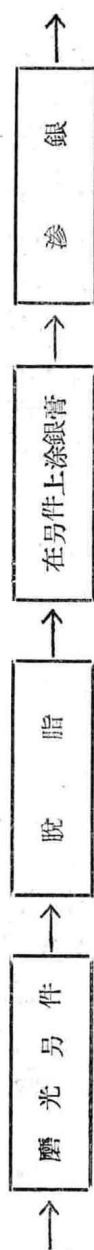
以钛酸钡为主的陶瓷压电元件的制造工艺过程，由一整套工序组成，每个工序具有一定的独特意义。这种工艺过程与高频绝缘瓷料和其他类似的陶瓷生产工艺有某些类似。然而，主要原材料 $BaCO_3$ 和 TiO_2 之物理化学性能（其特征将叙述于后）决定要采用在一般陶瓷生产中所没有的一系列特有的工艺工序。

以钛酸钡为主的陶瓷压电元件制造工艺过程的总图列于图5，它是在长期的试验生产中经过审查的。

图5. 钛酸钡压电元件制造工艺过程表







前面的工艺过程之设计，可以采用环绕式工艺工段原理，以保证工人专业化，因而使整个生产过程在技术上更加精确而文明。采用这种工艺过程亦可在每个工艺工序之后检查半成品和成品之质量。

作制造各种几何形陶瓷压电元件用的半成品，可采用极分散而细小的纯钛酸钡粉末，或用有其他化合物（氧化铝、钛酸钙等）混合之钛酸钡。在以后的叙述中，该粉末称作陶瓷原料。直接配制钛酸钡之前，先要备好主要的原材料。

原材料之配制

以钛酸钡为主的陶瓷料的主要原材料，是碳酸钡和二氧化钛。

碳酸钡采用工业用的干燥制品，或采用符合于ГОСТ2149—50的1级膏剂。

二氧化钛宜用《积电器》牌号（工业用），它是一种淡黄色粉末，并要符合 ТУ МХП 1448—46 的要求。上述原材料的制备工艺过程，由下列工序组成：

- 1.按化学成份，检查是否符合ТУ或程ГОСТ要求；
- 2.脱水；
- 3.将脱水过程中形成的块料粉碎过筛；
- 4.用筛子清除外来杂物；
- 5.磁选。

根据原材料的ГОСТ或ТУ中所述之方法，进行原材料化学分析。例如：根据ГОСТ2149—50进行碳酸钡化学分析；根据ТУ МХП1448—46进行二氧化钛化学分析；根据ГОСТ4530—48进行碳酸钙化学分析。

主要原材料的检查，仅是在该批材料没有说明书或合格证时，或者在必需附加检查的情况下，适当进行。

碳酸钡膏剂中的杂质含量须符合ГОСТ 2149—50，在换算成干燥制品时，杂质含量应为（%）：

硫酸盐换算成 SO_4不大于0.05

硫酸盐换算成硫·····	不大于0.0002
硫换算成 SO_4 ·····	不大于0.06
氯化物换算成氯·····	不大于0.1
鉄·····	不大于0.005
鈣·····	不大于0.4
HCl中不溶物质·····	不大于0.2
水份·····	不大于50*

根据TY MXΠ1448—46的要求,原料中二氧化鈦的含量不小于98%;氧化鉄应不大于0.1%; SO_3 不大于0.4%;五氧化二磷不大于0.05%。制造鈦酸鋇时,氧化鋁 Al_2O_3 是矿化剂的主要原材料。

根据TY2063—49,氧化鋁应含有(%):

主要原料 Al_2O_3 ·····	不小于96
二氧化硅·····	不大于0.25
鉄·····	不大于0.15
碱·····	不大于0.2
硫酸盐·····	不大于0.5
氯化物·····	不大于0.1

煅烧时損耗·····不大于2

在制造温度稳定性較高的陶瓷压电元件时,以不同的比值在 $BaTiO_3$ 中加入鈣、鉛和其他元素之化合物。

鈣以碳酸鈣形式加入,其成份应符合ГОСТ4530—48(%);

不溶物质·····	不大于0.03
氯化物·····	不大于0.01
硫酸盐·····	不大于0.05
鉄·····	不大于0.01

鉛通常是用符合于 $\frac{OCT}{ГХП} \frac{15}{1873}$ 所规定的氧化鉛。根据ГОСТ的规定,氧化鉛应含有(%):

*) 譯者註: 此处可能是原文之刊誤。

主要物質 PbO	不少于 99.0
能溶于水的物質	不大于 0.2
氯化物	不大于 0.08
鉄	不大于 0.003
煅燒时的損耗	不大于 0.25

系列研究和实际經驗証实，采用符合于 ГОСТ 或 ТУ 的《工业用》牌号的原料是适当的。

已經明确：采用牌号为《純洁》的原材料，虽能稍許改善制造元件的压电性能，但将显著地提高陶瓷的燒結温度，而使焙燒过程复杂化。

图 6 所示是与陶瓷材料温度和化学成份有关的介电常数的测量平均数据。在 -40 到 $+160^{\circ}\text{C}$ 温度范围内，用 Тесла 电桥测量介电常数。指示曲綫之分析表明，用工业原材料制成的鈦酸鋇，其相变点范围内的介电常数最大值比用牌号为《純洁》的材料所制的鈦酸鋇低。

測定原材料質量时，应该考虑到：对压电性能和介質性能最大不良影响的是在压电元件中含有硫化物。因此，这些原材料（特别是碳酸鋇和二氧化鈦）中硫化合物的含量大于 ГОСТ 規定时，則不能用来制造压电陶瓷。以化合状态或者以机械杂质状态

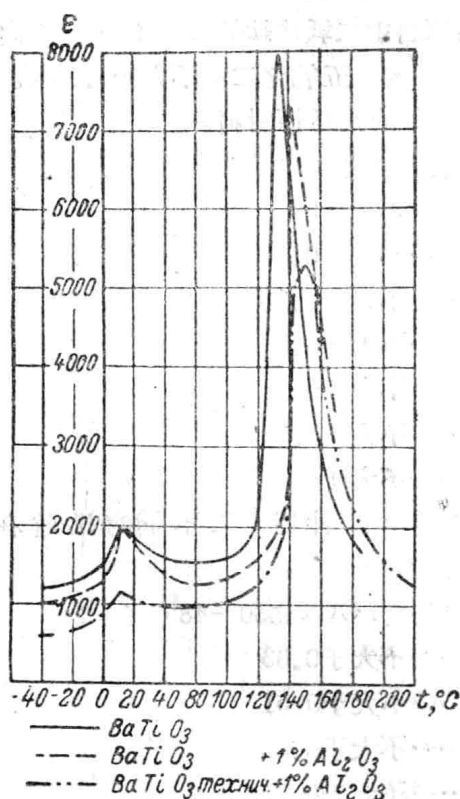


图 6 不同化学組成时的压电元件介电常数的温度关系

混在原材料中的鉄同样是有害杂质。

根据研究，陶瓷料中，化合状态鉄之总含量到0.05%时，对陶瓷压电元件的性能没有影响。至于以机械杂质状态含在原材料中的鉄微粒则将增加制造成的元件之导电性，并恶化它们的性能，故在磁选过程中应完全去除。应该指出，为了节省上述原材料质量检查的时间，除采用化学方法外，还可用光谱分析方法。用于生产的水份較多的碳酸鋇和二氧化鈦，其脱水一般在100—110°C温度下进行烘干，直至风干状态。

完成此工序可采用：在实验室条件下，用带有温度控制装置的恆温器；在年产为25—30吨的小批生产时，采用装有自然通风的烘干箱；在大批生产时，则可以采用特种隧道式炉或回轉炉。

必须注意：烘干设备工作室中通风过强，会导致温度下降，从而增加原材料脱水时间，因此在进行这道工序时要适当地限制自然通风。已脱水的碳酸鋇和二氧化鈦是大小不同的团块。在这种状态时，无法清除金属鉄微粒杂质。因此，陶瓷料制造工艺过程开始前，应将形成的 $BaCO_3$ 和 TiO_2 团块以人工或在专门设备上進行磨碎，并过№09篩（ГОСТ6613—53）。碾磨已脱水的碳酸鋇和二氧化鈦所用的碾磨机总图示于图7。设备由焊接成的机身（1），装在机身上的园柱形漏斗（2）和金属篩子（3）、旋轉的金属輪叶（叶輪）（4）和轉动叶輪的电动装置（5）組成。电动装置有減速器。装入漏斗中的已烘干的 BaO_3 和 TiO_2 团块用旋轉輪叶来粉碎，同时过篩。

若漏斗直径接近400毫米、高为150毫米时，设备的生产率约为420—450公斤/24小时。用№09或№0112篩将粉碎了的原材料过篩，以除去偶尔落入原材料中的外来杂质。

由于材料是細微分散状态，故最好在有封闭式漏斗的振動篩上过篩。

原材料中去除鉄质杂物时，用磁力分选机进行（图8）。磁力分选机是由鋼板体（1）、装料漏斗（2）、二个轉速为40轉/分的鼓輪（3）（用2毫米厚度的黃銅制成），鼓輪中裝有二个电磁鉄、金属导料板（4）（每分钟平移运动200双行程）和功率为1—1.2千瓦电动机組成。

烘干之材料，由漏斗流到导料板上，并在板面上分布成一薄层。然

后金属微粒就被磁场吸除，而选剩的材料落入箱内。

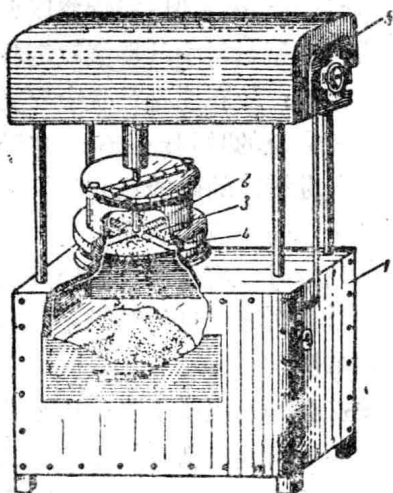


图7 研磨机

1) 机身, 2) 漏斗, 3) 筛,
4) 轮叶, 5) 电传动装置,

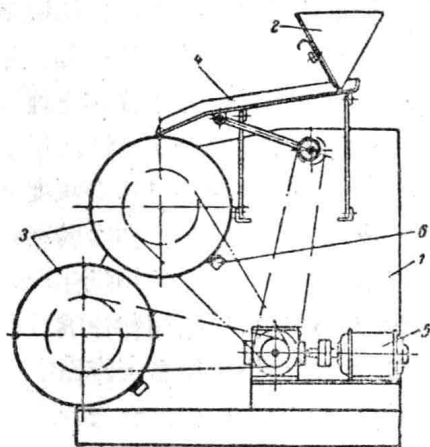


图8 磁力分选机

1) 机身, 2) 漏斗, 3) 鼓轮,
4) 导料板, 5) 电动机 6) 刷子,

金属微粒通过磁场区域时，由毛刷(6)，将其从鼓轮表面清除到一个专用箱子内。也可以用其它结构的分选机。

磁选之后，用永久磁铁检查材料纯洁度。若有遗留之金属微粒时，则重复磁选过程。

由这种方法配制的原料最好保存在包有镀锌铁皮的木箱内。

钛酸钡陶瓷料配制

钛酸钡陶瓷料制造工艺过程有下列工序：

1. 检查预先配制好的主要原材料的湿度；
2. 称量必要的成份数量；
3. 把二氧化钛和碳酸钡搅拌；
4. 将得到的混合物脱水并烘干；
5. 泥饼团块预先焙烧；

6. 泥餅团块粉碎；
7. 干磨；
8. 湿磨至№0056篩子上剩余物不超过0.15%；
9. 料浆脱水并烘干；
10. 研磨料浆团块并过№09或№0112篩子。

预先配制的原材料，尤其是碳酸鋇和碳酸鈣，在貯存时会从週圍空气中吸取大量的水份。根据貯存的季节条件和期限，材料中水份之含量可能达到10—15%。显然，使用水份含量不确的原料，会导致陶瓷成份的破坏。

在陶瓷料中，具有少量的剩余氧化鋇（超过1.5%）会引起陶瓷元件压电性能和介質性能显著恶化（介質損耗因数增高）。

在攪拌时的称量前，測定原成份之湿度，特别是碳酸鋇的湿度（以及制造温度稳定性較高的陶瓷压电元件时用的碳酸鈣），应认为是必要的工艺工序。上述材料湿度，应在装入球磨桶攪拌前的1.0—1.5小时内进行測定。

为了測定原成份中的水份，可取50—100克的試量放到經過很好煨燒的恆重瓷皿或玻璃杯內，在100—110°C温度下烘干到恆重，再在保干器內冷却到室温后，試量和皿具一起重新称量，按下列公式計算絕對湿度：

$$W = \frac{q_0 - q_1}{q_1} 100,$$

式中：W—材料之絕對湿度（%）；

q_0 —湿料之重量（克）；

q_1 —烘干到恆重的材料重量（克）

二氧化鈦和碳酸鋇的攪拌，可以在球磨机中进行。球磨桶的內衬和所采用之滾球应用高耐磨材料制成。球磨桶的內衬可采用高频絕緣瓷料（型号为УФ—46，УФ—50）制成的条形磚。球磨桶之大小，根据生产的規模决定。图9为球磨桶有效容量約100升的球磨机。

在制造用于配制鈦酸鋇原料的球磨机时，应该以增加內衬条形磚尺

寸的方法，尽可能使磚之間的縫隙长度縮小。使用一定容量的整块陶瓷做的球磨桶能創造更好的攪拌原料的条件。

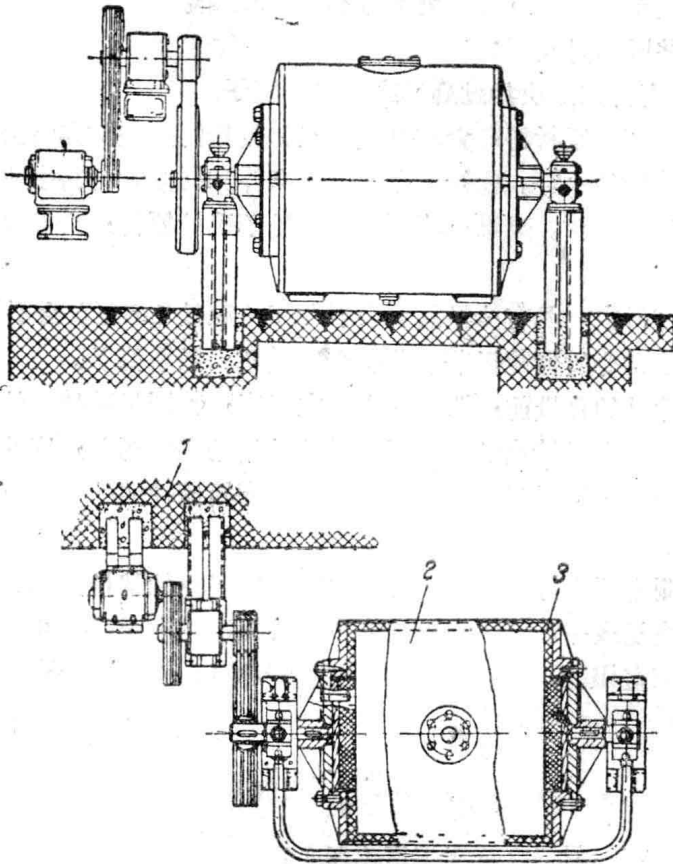


图9 100升球磨机

1) 电动机, 2) 球磨桶的外壳, 3) 球磨桶,

若不是大批生产时，可采用实验室用的设备(图10)进行搅拌和最后磨碎。此设备为标准的瓷制球磨桶，容积为12—18升。

滚球的大小决定于球磨桶的容量。在使用容量为12—18升的瓷制球磨桶时，可采用直径为20—60毫米的滚球。球磨桶容量增加到100升或更大时，则可采用直径30—100毫米的滚球。应该注意，在陶瓷料原