

电子陶瓷工艺基础

上海科技大学新型无机材料教研组

电子陶瓷工艺基础

上海科技大学新型无机材料教研组

上海人民出版社

电子陶瓷工艺基础

上海科技大学新型无机材料教研组

上海人民出版社

电子陶瓷工艺基础

上海科技大学新型无机材料教研组

上海人民出版社出版

(上海绍兴路5号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 10.5 字数 245,000
1977年5月第1版 1977年5月第1次印刷

统一书号: 15171·290 定价: 0.68 元

毛主席语录

思想上政治上的路线正确与否是决定一切的。

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

前 言

电子陶瓷是应用在电子技术上的一类新型无机材料。它具有多种电物理性能,和作为器皿用具的传统陶瓷不一样。就我国目前分法,电子陶瓷只包括绝缘装置瓷、电容器陶瓷以及压电陶瓷三种。至于磁性陶瓷(铁氧体)则单独另成一类,不列入电子陶瓷。

解放前,由于国民党反动派的腐败统治,我国根本没有电子陶瓷工业。解放后,在党和毛主席的领导下,广大工人、技术人员发扬了独立自主、自力更生的革命精神,白手起家,艰苦奋斗,我国才开始有了电子陶瓷工业。1958年的大跃进促进了它的发展。伟大的无产阶级文化大革命以来,发展更为迅速,同时在全国许多省市和地区都建立了电子陶瓷工业。

本书原是1973年在开门办学的过程中,结合生产实践,为工农兵学员编写的讲义。在这次出版过程中,吸收了有关工人、技术人员和工农兵学员的许多宝贵意见。本书主要介绍工艺过程中的一些理论性的问题,并联系到材料的组织结构来讨论,以便使读者了解工艺因素对材料的组织结构的影响以及组织结构对材料性能的影响,从而达到控制材料的性能以及稳定生产的目的。工艺的问题是一个复杂的问题,也是一个重要的问题。如果材料的性能再好,但是不能大批量地、重复地、稳定地、经济地进行生产,那又有什么用处呢?所以我们必须把它提高到理论上加以分析和总结。这次出版,对某些章节增补了一些内容,力求做到“理论的基础是实践,又反过来为实践服务。”

伟大的领袖和导师毛主席教导我们:“改革旧的教育制度,改革旧的教学方针和方法,是这场无产阶级文化大革命的一个极其重要的任务。”“学制要缩短。课程设置要精简。教材要彻底改革,有的首先删繁就简。”我们一定要高举无产阶级的革命大旗,学习鲁迅,永远进击,将教育革命进行到底。由于我们政治和业务的水平不高,在内容和体系上肯定还存在着不少缺点和错误,恳切地希望读者批评指正。

本书主要作为我校电子陶瓷专业用的教材,同时也可供与本行业有关的工人、技术人员参考。

本书在编写过程中,承上海无线电一厂,中国科学院上海硅酸盐研究所等单位大力支持和热情帮助,在此表示衷心的感谢!

编 者

一九七六年十一月

目 录

第一章 原料及其处理	1
第一节 常用原料	1
一、矿物原料	2
二、化工原料	6
第二节 原料的粉碎	15
一、粉碎的意义	15
二、影响颗粒度的因素	17
三、粒度分布	32
第三节 原料的处理	35
一、水洗 酸洗 磁选	35
二、预烧	37
三、合成	43
第二章 成型	53
第一节 配料	53
第二节 混合	59
一、加料次序问题	59
二、加料方法问题	59
三、湿磨瓷料的分层问题	60
四、球磨筒专用的问题	60
第三节 塑化	60
一、塑化剂	60
二、瓷料的塑化	62
三、塑化剂对瓷坯性能的影响	66
第四节 造粒	68
第五节 悬浮	70
第六节 成型方法	73
一、干压法	74
二、可塑法	77
三、注浆法	78
四、热压铸法	82
第三章 烧成	84
第一节 电子陶瓷的组织结构	84
一、晶相	85
二、晶界	95
三、玻璃相	96

四、气孔	98
五、组织结构对材料性能的影响	100
第二节 电子陶瓷的烧结过程	111
一、固相烧结	112
二、有液相参加的烧结	118
三、影响烧结的因素	121
第三节 烧成制度的确定	134
一、拟定烧成制度的根据	134
二、烧成过程中出现的一些现象	137
第四节 压力下的烧结	143
附录 晶体结构简介	150

第一章 原料及其处理

第一节 常用原料

电子陶瓷工业用的原料,共有两种,一种是矿物原料,一种是化工原料。矿物原料,由于它的组成由天然条件决定,所以在电子陶瓷的生产中,只有少数产品采用,大部分均以化工原料为主。近十几年来,特别是无产阶级文化大革命以来,我国化工原料的生产有了很大发展,无论在纯度方面,还是在价格方面,都给电子陶瓷的生产提供了良好的条件。

原料是决定电子陶瓷材料性能的重要因素。一般从化学组成和物理状态两个方面来评定原料的质量。所谓化学组成,是指原料的纯度以及所含杂质的种类和数量。所谓物理状态,是指原料的颗粒大小,颗粒形状和矿物组成。原料的物理状态除了影响产品的性能而外,还会影响各道工序的工艺过程。因此,采取什么样的工艺措施,以改变原料的化学组成和物理状态,使之适应材料性能的要求,这是以下各节将要着重讨论的问题。

原料的化学组成直接影响材料的性能,因此,在生产中必须对各种品级的原料区别对待,否则达不到预期的效果。

单纯从材料性能的角度来看,当然希望所用的原料越纯越好,但任何事情都不是绝对的。原料中的杂质固然对产品的工艺过程和性能有影响,但这种影响有时是有害的,有时却又是有利的了,要根据具体情况来分析。例如,有的杂质在烧成过程中与原料主成分或其它杂质生成新的结晶相或玻璃相,这类杂质在瓷坯形成过程中起矿化剂或熔剂的作用,对材料生产在一定程度上起到有利的作用。这类杂质根据材料在工艺上和性能上的要求,一般都要限制在一定的数量。有的杂质在烧成过程中与原料主成分起置换作用而生成固溶体,这种固溶体在改善工艺性能和提高材料性能方面常常起很大作用,因此在生产中有时反而要人为地加进一些杂质来达到这一目的。

微量杂质对电子陶瓷性能的影响,有很多人做过试验研究工作。一般说来,碱金属氧化物(Na_2O , K_2O)几乎对任何一种原料都是不希望有的有害杂质,它们在瓷坯中会降低电性能(绝缘降低,介电损耗增大,机电耦合系数降低)。碱土金属氧化物,由于 Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} 的离子半径和 Pb^{+2} 接近, Mg^{+2} 的离子半径和 Ti^{+4} 接近而能与主成分置换产生固溶体,根据材料本身的要求,可以允许含量多一些。过渡元素的氧化物,如 MnO_2 , Fe_2O_3 等,对陶瓷的压电性能(接收型)有极大的影响,即使含有0.1%也是不允许的。有关这方面的进一步讨论将在具体原料中进行。

综上所述,可见在选择原料的时候,要考虑原料的化学组成,但决不能片面追求高纯度,必须根据具体情况作具体分析。另外,还要考虑经济效果。在同一批配料中,有的原料用量多,有的用量少。引进杂质的总量随用量多少而不同,这样,对用量少的原料,就可以用纯度低一点的。例如在锆钛酸铅压电陶瓷中, PbO 用量占67%,对它的纯度要求应比较高。 TiO_2 用量占10%, ZrO_2 用量占21%,只有 PbO 的六分之一到三分之一,对它们的纯度要

求就可以稍低些。至于加入量少于1%的添加物,对它们的纯度没有特殊的要求,只要在98%以上即可。有些原料通过处理以后还可以提高纯度,如 Na_2O , K_2O 杂质,通过水洗或预烧以后可以除去,有机杂质在预烧时也能除去。

下面就来讨论电子陶瓷生产中常用的一些原料。

一、矿物原料

矿物原料的特点是组成复杂,纯的矿石不多,直接用它们来生产,常常达不到电性能指标。除了某些产品尚可用矿物原料外,为了避免杂质的干扰,一般都用化工原料。下面仅就常用的滑石、菱镁矿、粘土等矿物来介绍一下。

1. 滑石 滑石是制造滑石瓷的主要原料。这种瓷的特点是机械强度高,介电损耗小,通常做高频绝缘用。

滑石是天然出产的含水硅酸镁,它的分子式是 $3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$,是层状的晶体结构,属单斜晶系。颜色有纯白色、灰白色,有脂肪光泽,手摸有滑腻感。硬度1。比重2.7~2.8。滑石的结构见图1.4。

滑石加热时,900°C开始失去结构水,最后生成斜顽辉石($\text{MgO}\cdot \text{SiO}_2$):

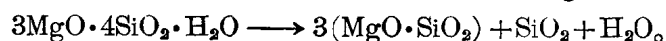


图1.1是辽宁海城滑石的差热曲线。由图可见,900°C开始有一个大的吸热谷,同时重量显著减轻。但是滑石加热最后生成斜顽辉石的过程,有很多人研究过,说法都不一致。综合起来有两种看法。其一是认为滑石加热后先生成几个中间相,然后约在1250°C变为斜顽辉石;另一看法是先生成高温稳定的原顽辉石,待冷却到700°C时再转变为斜顽辉石。

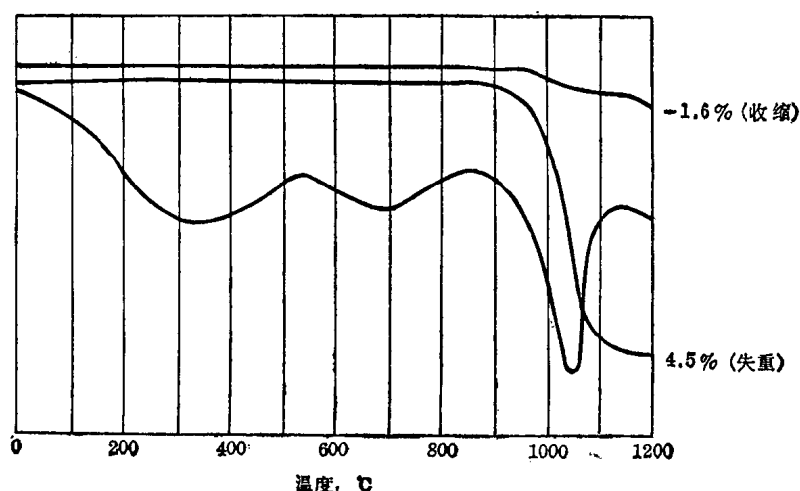


图1.1 辽宁海城滑石的差热曲线

原顽辉石转变为斜顽辉石的过程是缓慢进行的,同时伴有大的体积变化。这就是滑石瓷存放开裂的一个原因。

滑石有片状和粒状结构两种。我国有丰富的优质滑石资源,最著名的是辽宁海城滑石和山东掖南滑石。海城滑石主要为薄片状结构,掖南滑石则为片状与粒状结构(见图1.49)。它们的化学组成如表1.1所示。

由表1.1可见,滑石中主要的杂质是 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 。在电子陶瓷中用的滑石, Fe_2O_3 的含量要低,因为它会降低陶瓷的绝缘性能。少量 Al_2O_3 对滑石有好的影响,它能增加瓷坯

表 1.1 滑石的化学组成, %

产地	灼减量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
海城	4.7	63.21	0.22	0.10	痕迹	痕迹	31.50	痕迹	痕迹
掖南	5.59	59.56	1.51	0.38	0.11	0.40	32.37	0.02	0.05
理论值	4.8	63.5					31.7		

中玻璃相的粘度, 因而扩大了烧结范围。Al₂O₃ 太多也是不希望的。因为要生成堇青石 (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂), 而使陶瓷的介电损耗大大增加。

2. 菱镁矿 菱镁矿是一种分子式为 MgCO₃ 的矿物。理论组成为: MgO 47.82%, CO₂ 52.18%。硬度 4~5。比重 2.9~3.1。

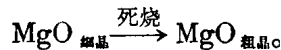
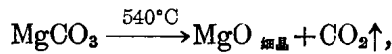
菱镁矿本来是制造耐火材料的一种重要原料, 生产电子陶瓷时则作为镁橄榄石瓷 (2MgO·SiO₂) 以及钛酸镁瓷 (Mg₂TiO₄) 的一个主要原料。我国有极为丰富的菱镁矿资源, 主要产区集中在辽东半岛大石桥附近, 而且质量很好, 其化学组成见表 1.2。不过各个矿床的组成波动很大, 有含钙很高的, 也有含硅很高的。

CaO 是菱镁矿中最有害的杂质, 煅烧后它或者以游离状态存在, 或者结合成 2CaO·SiO₂。游离 CaO 会吸收水分, 2CaO·SiO₂ 有多晶转化, 都会使煅烧后的镁石体积不稳定。因此, CaO 是不希望有的杂质, 并且要严加限制。其它杂质如 Fe₂O₃ 会降低介电性能, 也不允许含有很多。对性能要求较高的材料就不能用含有杂质的天然矿物, 而要用化学纯的 MgO 或 MgCO₃。

表 1.2 大石桥菱镁矿的化学组成, %

MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	灼 减
45.25~46.20	0.38~0.85	0.50~1.78	0.53~1.45	0.58~0.70	50.80~51.60

菱镁矿煅烧时, 析出 CO₂, 并按下列反应生成氧化镁:



前一反应很容易完成, 后一反应在程度上则有很大差别。因为初分解出来的 MgO, 在结构上是松弛的, 接近于非晶质, 晶粒细小 (见图 1.2)。它们在化学上有很大活性, 很容易吸收空气

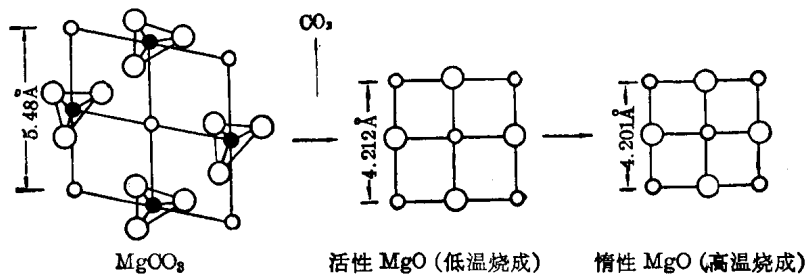
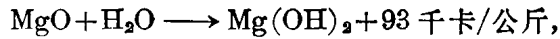


图 1.2 菱镁矿煅烧时结构的变化

中的水分,而发生下列反应:



这时比重由 3.5(MgO) 降低到 2.36[Mg(OH)₂], 体积同时增大一倍左右。但是在干燥和烧成时,因水化水的失去,体积又要收缩一倍,这样就会引起制品开裂。因此,生产电子陶瓷时,在湿法制备的泥料内是不能用低温煅烧 MgO 的。

另外,由于菱镁矿的分解,含有大量菱镁矿的瓷料收缩很大,这样制品的尺寸就不易准确。因此,在电子陶瓷的瓷料内要加进死烧过的菱镁矿。

方镁石是煅烧镁石最稳定的结晶相。所以,煅烧镁石的质量在很大程度上取决于方镁石的数量和结晶程度。烧结镁石的真比重,视杂质含量而定,一般在 3.56~3.65 之间。不过这个数值早在烧到 1400°C 左右即已达到,但这时还易于吸水。所以,真比重并不能作为镁石煅烧质量的可靠标准。我国大石桥镁石要烧到 1570°C 才能稳定。

3. 粘土类矿物 高岭土,膨润土以及粘土本身都是一种粘土类型的矿物,它们都是含水的硅酸铝。这类矿物由于有一定的可塑性,在电子陶瓷工业中多半用来作为增加泥料可塑性的一种添加物。在生产钡长石瓷时,它是一种主要的原料。

高岭土的组成是高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 粘土的主要组成也是高岭石,只不过还含有其它一些杂质(如 K_2O , Na_2O , CaO , MgO 以及 Fe_2O_3 等), 纯度较高岭土差些罢了。它的结构见图 1.3。粘土由于成因不同,组成波动也很大。

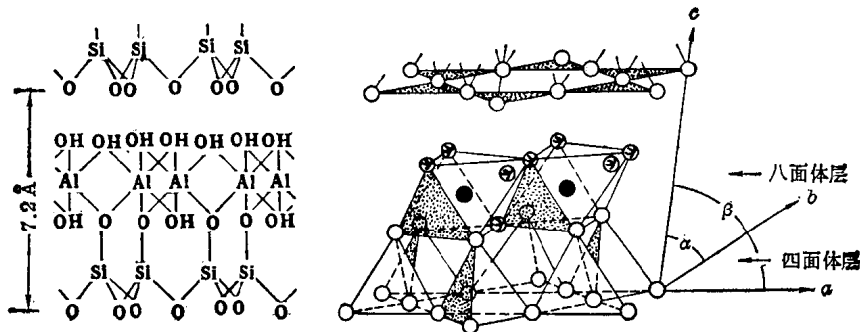


图 1.3 高岭石的结构

膨润土在结晶构造上和高岭石不同(见图 1.4)。它是微晶高岭石型的结构,分子式为 $(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。由于在晶格复合层之间含有较多的水分子,复合层之间的结合较弱,因此遇水后会膨胀,体积增大并破坏了层间的联系,使颗粒分散成很细的粒子,而具有极好的可塑性(比粘土和高岭土的可塑性高好几倍)。由于膨润土含有较多的杂质,并具有较低的烧结温度,因此用量不宜过多。

在差热分析曲线上,高岭石在 450~600°C 有一个吸热效应,除在 900~1050°C 有一个显著的放热效应外,在 1150~1300°C 以及 1250~1330°C 还有两个放热效应。对微晶高岭石来说,除了有一个和高岭石相似的吸热效应外,没有和高岭石相似的显著的放热效应(图 1.5)。

高岭石加热时相的变化,是生产以高岭土为主要原料的电子陶瓷必须加以注意的。一般说来,450~600°C 的吸热效应是由于高岭石脱水引起的。由图 1.5 来看,这时尽管失重很大,但是收缩却很小。900~1050°C 的放热效应是有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成,收缩开始增大。1150

图 1.5 高岭土的综合热分析

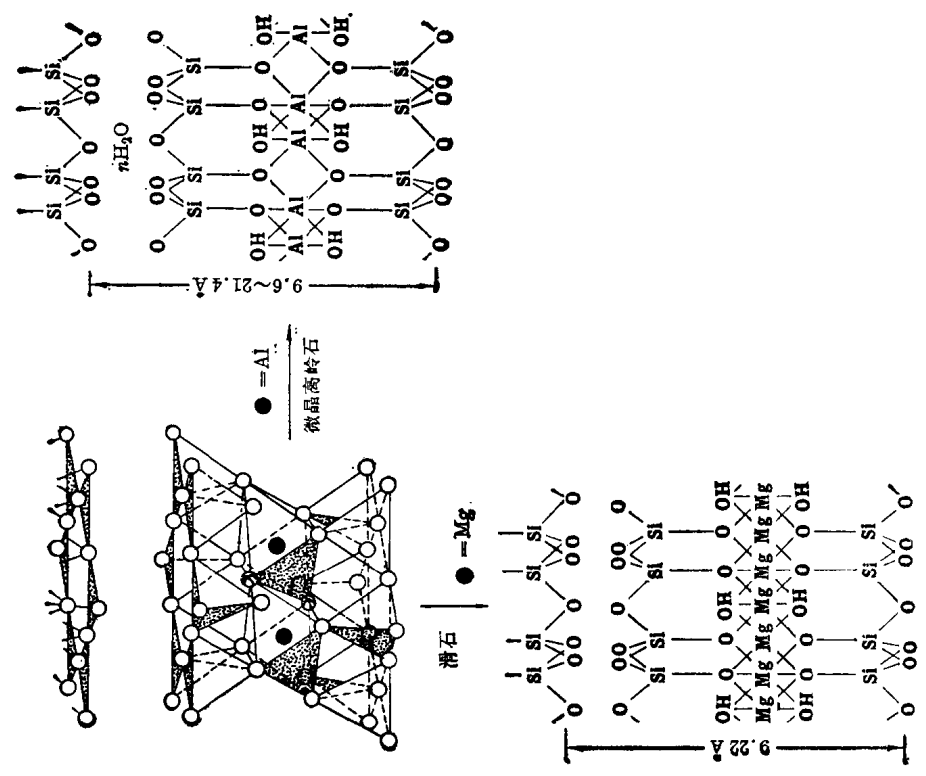
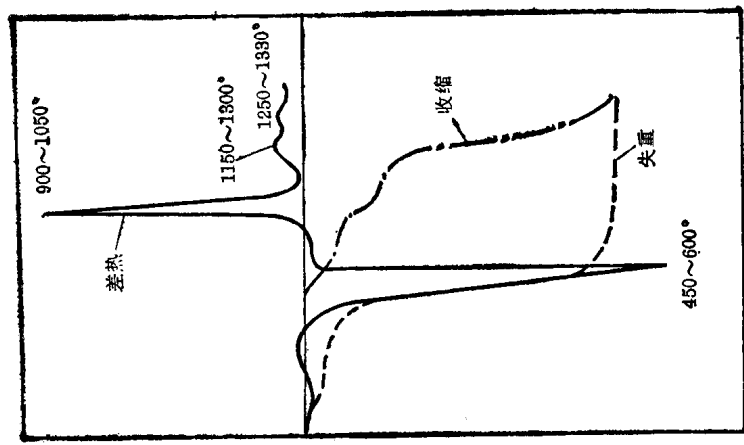


图 1.4 微晶高岭石和滑石的结构

~1300°C 第二个放热效应是有莫来石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 生成, 这时收缩剧增, 说明有液相出现, 开始烧结。

我国苏州阳山地区的高岭土, 质量极纯, 矿藏丰富, 其化学组成和理论值极相近 (表 1.3), 是一种不可多得的优质高岭土。我国电子陶瓷工业中多喜选用这种高岭土做原料。图 1.6 是苏州土颗粒的电子显微照片, 可以清楚地看到高岭土的管状和片状的结构特征。

表 1.3 苏州阳西高岭土的化学组成

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	灼 减
47.69	37.6	0.31	—	0.19	0.06	0.03	—	14.06

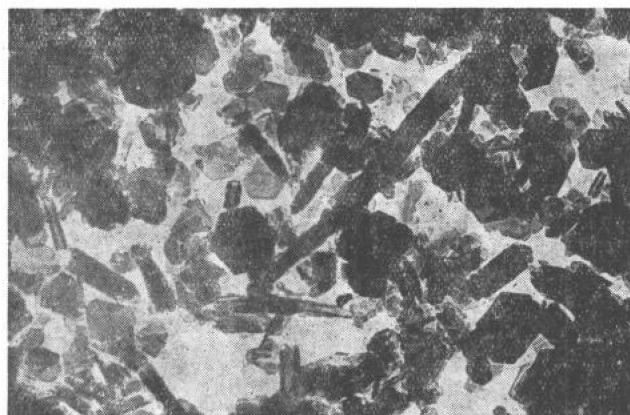


图 1.6 苏州高岭土的颗粒结构 ($\times 17000$)

二、化工原料

在电子陶瓷工业上应用的化工原料多半是氧化物 (氮化物还未广泛采用)。从总的方面来看, 大体上可以归纳为三种氧化物, 即金属氧化物, 碱土金属氧化物以及稀有金属氧化物。下面分别就几种主要的介绍一下。

1. 氧化铝 (Al_2O_3) 近年来这种原料在电子陶瓷工业上用途很广, 主要用作超高频绝缘以及集成电路的外壳和基板等。以 Al_2O_3 为主的陶瓷具有良好的介电性能以及机械和耐热等性能。它的机械强度比其它陶瓷大, 抗折强度比镁橄榄石瓷以及滑石瓷大两倍。硬度为 9。热传导仅次于氧化铍。

在电子陶瓷工业中, 工业氧化铝是生产氧化铝瓷的主要原料。工业氧化铝是白色、松散的结晶粉末, 是由许多粒径小于 0.1 微米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的小晶体组成的多孔的球形聚集体, 平均颗粒大小为 40~70 微米。其中也有大到 100 微米或更大的, 也有小到几个微米的细颗粒。

氧化铝有好几种结晶形态, 其中可以肯定的有三种, 即 α , β 和 γ 三种形态。一般的工业氧化铝, 主要是 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

氧化铝只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是在自然界中存在的, 如刚玉, 红宝石, 蓝宝石等矿物。 γ 和 β 形态只能用人方法制取。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是三方晶系, 单位晶胞是一个尖的菱面体。它是三种形态中最稳定的一个, 一

直稳定到熔点。有关氧化铝几种形态的主要性能见表 1.4, α - Al_2O_3 的结构见图 1.7。

γ - Al_2O_3 是低温形态, 高温时转化为 α - Al_2O_3 , 而且是单向进行的。这个转化温度到目前为止还没有一个统一的说法, 出入很大。一般说来 γ - Al_2O_3 在 1050°C 以下是稳定的, 以上就开始转化为 α -形态。在高温下完全转化为 α - Al_2O_3 的温度, 大致可以认为在 $1050 \sim 1500^\circ\text{C}$ 范围内。因为转化过程很慢, 转化的完全与否取决于保温时间和原料的分散度。为了强化这个过程, 可用硼酸 (H_3BO_3)、氟化铝 (AlF_3)、氟化铵 (NH_4F) 等化合物做矿化剂 (参看本章第三节)。

表 1.4 各种氧化铝晶体的主要性能

名称	晶系	晶格常数, \AA		比重	折 射 率		莫 氏 硬 度	介电损耗 角正切值 $t=300^\circ\text{C}$, $f=1\text{MC}$	比体积电 阻, 欧姆- 厘米 $t=300^\circ\text{C}$	
		a	c		n_g	n_p				
α - Al_2O_3 (刚玉)	三方	4.740	12.96	3.99~4.00	1.767	1.659	9.0	0.0005	5×10^{12}	
γ - Al_2O_3	立方	7.895	—	3.45~3.65	1.690~1.733	—	—	0.006	5×10^{11}	
β - Al_2O_3	六方	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	5.584	22.450	3.32	1.680	1.635	5.5~6.0	0.1	2×10^9
		$\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	5.584	22.670	—	1.677	1.640	5.5~6.0	—	—
		$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	5.560	21.930	3.54	1.757	1.750	5.5~6.0	—	—
		$\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	5.557	21.945	—	—	—	—	—	—
		$\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	5.551	22.670	3.69	1.702	1.694	5.5~6.0	—	—

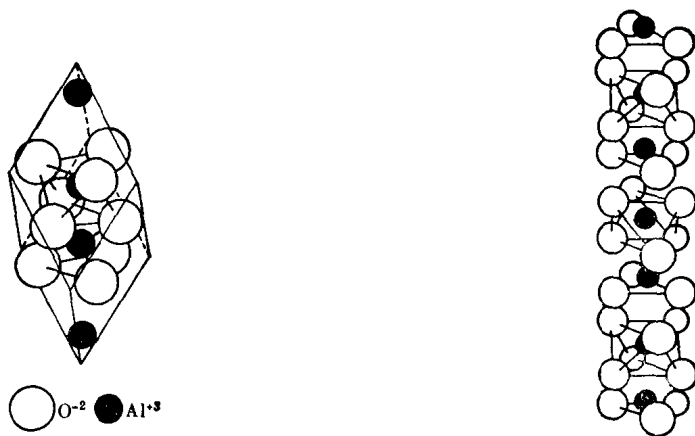


图 1.7 α - Al_2O_3 的晶体结构

左——单元晶胞

右—— AlO_6 八面体沿三方轴的堆集

γ - Al_2O_3 转变为 α - Al_2O_3 时放出 7.8 千卡/克分子热, 体积收缩 14.3%, 折射率和比重都增加 (见表 1.4)。 γ - Al_2O_3 的比重一般是 3.45~3.47 克/立方厘米, 而结晶得很好的则为 3.65 克/立方厘米。 γ - Al_2O_3 的硬度目前还没有人测定过, 因为它是非常细小的只有零点几微米的结晶体。 γ - Al_2O_3 的吸附能力比 α - Al_2O_3 强, 它能吸附多种化合物, 这是由于 γ - Al_2O_3 的晶格松弛而且有缺陷, 化学活性比 α - Al_2O_3 大的缘故。

β - Al_2O_3 , 就其实质来看, 这个形态是没有的。只不过是一种 Al_2O_3 含量很高的铝酸盐聚集体。它们的化学组成可近似地用 $\text{MeO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{M}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 来表示, 其中 MeO 指

CaO, BaO, SrO 等, M_2O 指 Na_2O , K_2O , Li_2O 等。 $\beta-Al_2O_3$ 的主要性能已列于表 1.4。

$\beta-Al_2O_3$ 对一般陶瓷来说, 纵使只有 2~3%。也能大大地降低机械强度。对电子陶瓷来说, 则由于 $\beta-Al_2O_3$ 中含有 Na^+ 离子, 形成离子松弛电导, 而使介电损耗增大, 所以是不希望有的有害杂质。但由于 $\beta-Al_2O_3$ 中含有较松弛的 Na-O 层, 能通过 Na^+ 离子, 这样, $\beta-Al_2O_3$ 唯一的用途就是制备钠硫电池的陶瓷隔板。

把表 1.4 的数据比较一下就可以发现 $\alpha-Al_2O_3$ 的电性能最好, $\gamma-Al_2O_3$ 的较差, $\beta-Al_2O_3$ 的最坏。另外, 即使没有 $\beta-Al_2O_3$, 在氧化铝中有少量碱类时, 也会使材料的电性能大大变坏。由表 1.5 可见, 当只有一种 $\alpha-Al_2O_3$ 而没有碱类时, Al_2O_3 的介电损耗才是很低的。如果预烧时 $\gamma-Al_2O_3$ 完全转化为 $\alpha-Al_2O_3$, 这时即使还有少量的碱, 介电损耗也会增大。

表 1.5 碱对氧化铝介电损耗的影响

氧化铝来源	相组成		含碱量 %	介电损耗角正切值, $f=1MO$		
	α	γ		100°	200°	300°
加 1% H_3BO_3 , 在 1440° 预烧, 保温 2 小时	100	—	—	0.0003	0.0004	0.0005
加 1% H_3BO_3 , 在 1420° 预烧, 保温 2 小时	100	—	0.05	0.0021	0.0021	0.0024
加 1% H_3BO_3 , 在 1400° 预烧, 保温 2 小时	100	—	0.10	0.0060	0.0066	0.0078
由化学纯的铝明矾制得	—	100	—	0.0040	0.0045	0.0060

这样看来, 影响氧化铝陶瓷介电损耗的主要因素就是原料的矿物组成和碱。因此, 用于电子陶瓷的氧化铝就不能含碱, 并要求都是 $\alpha-Al_2O_3$ 。除此之外, 工业氧化铝中还含有一些其它的微量杂质, 如 Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO 等。这些杂质对材料的烧制过程, 机械强度和介电性能都有影响。山东 501 厂出产的 A₀ 级工业氧化铝, 纯度已超过 99%, 其中所含微量杂质如下:

SiO_2	Na_2O	Fe_2O_3	CaO	MgO
0.15%	0.38%	0.04%	0.02%	0.004%

2. 氧化铍 (BeO) 近年来, 随着集成电路的大功率化, 陶瓷基片的导热率就变得重要起来。氧化铍是氧化物中唯一具有高导热率的一种, 而且可以与金属铝相媲美 (图 1.8)。此

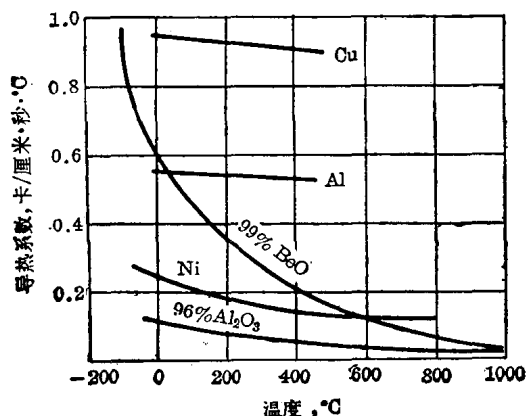


图 1.8 氧化铍和其它材料的导热率

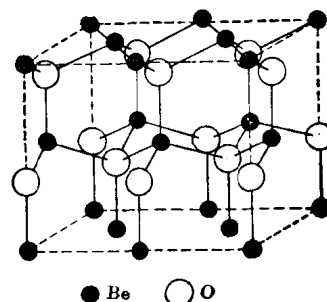


图 1.9 氧化铍的晶体结构

外,在介电性能以及机械强度方面也具有优异的性能,预计氧化铍在电子陶瓷工业中的用量今后将会增加。不过氧化铍是价格昂贵的化工原料,这是它的用量受到限制的唯一原因。

氧化铍原料是白色,松散的粉末,是氧化物中比重最小的(3.02克/立方厘米)。它是纤维锌矿(ZnS)结构的六方晶系。晶格常数 $a=2.68\text{\AA}$, $c=4.37\text{\AA}$,一轴晶,正光性,折射率 $n_o=1.719$, $n_e=1.733$ 。硬度9。

氧化铍的导热率大是它的最大特征,在 20°C 时为 $0.48\sim 0.61$ 卡/厘米·秒· $^\circ\text{C}$,为氧化铝瓷的10倍,为滑石瓷和镁橄榄石瓷的100倍。在室温下氧化铍的导热率还超过了许多金属。介电性能比氧化铝优越。比体积电阻比氧化铝大,常温下大于 10^{15} 欧姆-厘米,即使在 500°C 仍有 10^{13} 欧姆-厘米,是良好的绝缘材料。介电常数比氧化铝小(6.2~7.7),介电损耗与氧化铝一样。在高温高频下仍具有良好的介电性能,这是和氧化铍的晶体结构分不开的。据X射线分析,BeO不是离子晶格(即由 Be^{+2} 和 O^{-2} 组成),而是原子晶格,这种结构与离子键相比,已带有相当程度的共价键的性质了(见图1.9)。

在高温下,BeO对水蒸汽是不稳定的,能生成 $\text{Be}(\text{OH})_2$,而影响烧结。

氧化铍具有剧毒,能引起肺炎,对皮肤有刺激作用。因此在处理氧化铍时,特别是在处理未煅烧过的氧化铍和其它铍盐时,必须采取严格的防护措施。

关于微量杂质对氧化铍介电性能的影响,这方面做的工作还不多见。过去氧化铍一直由于它具有优异的核性能(热中子俘获截面小)和高的熔点(2570°C),而是原子能工业中使用的一种陶瓷材料。氧化铍的突出问题是易烧结得很致密,因此可以预见,氧化铍陶瓷的组织结构将是影响介电性能的一个主要方面。

3. 氧化钛(TiO_2) 氧化钛是生产陶瓷电容器的主要原料。以氧化钛为主的陶瓷,具有高介电常数。氧化钛也是合成一系列铁电和非铁电钛酸盐的主要原料。

氧化钛是一种细分散的白色带黄的粉末,它和氧化铝一样也是一个同质多晶体。氧化钛的形态有:锐钛矿、板钛矿、金红石等三种。它们的性质列于表1.6。由于氧化钛反射可见光的几乎全部波长,所以有高度白色和光辉,是白色颜料中最好的一种,因此氧化钛一般都叫做钛白粉。但是供颜料工业和油漆工业用的氧化钛,是不能用于制造电容器的。

由表1.6可见,氧化钛的三种形态中以金红石的性能最好,特别是它的介电常数很大。其它两种形态分别在 915°C 和 650°C 转化为金红石(这说明介电常数的大小,与晶体结构直接有关)。金红石的晶体结构示于图1.10。这个单元晶胞是一个四方柱体,Ti原子在这个柱体的顶点和体心位置。有两对O原子各在四方柱体的上面和底面的两条平行的对角线上,其余两个O原子则在通过体心Ti原子的另一方向的对角线上。这六个O原子形成一个八面体,把Ti原子包围起来。另外,从O原子方面来看,它是被位于三角形顶点上的三

表 1.6 氧化钛各种形态的性质

名称	晶系	比重 克/立方厘米	莫氏 硬度	折 射 率		温 度 $^\circ\text{C}$		热膨胀系数 $\alpha \times 10^6, ^\circ\text{C}^{-1}$	介电常数 (室温, 1MΩ)
				n_g	n_p	熔 融	转化为金红石		
锐钛矿	四方	3.9	5~6	2.55	2.49	—	915	4.7~8.2	31
板钛矿	斜方	3.9~4.0	5~6	2.70	2.58	—	650	14.5~22.9	78
金红石	四方	4.2~4.3	6	2.90	2.61	1840	—	7.1~9.2	\perp c轴 89, \parallel c轴 173

个Ti原子所包围,并为三个[TiO₆]八面体所共有。由于有这样一种特殊的结构,在外电场的作用下,离子间相互作用,形成了极其强烈的局部内电场,在这个内电场作用下,离子外层电子轨道发生了强烈的变形,离子本身也随之发生了很大的位移,而使氧化钛具有很大的介电常数。

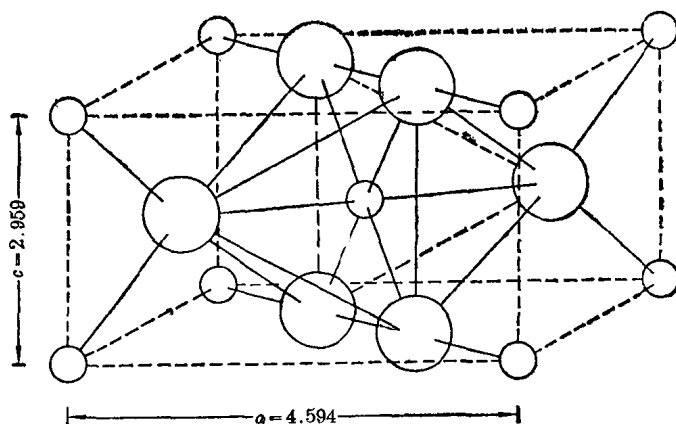
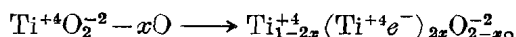
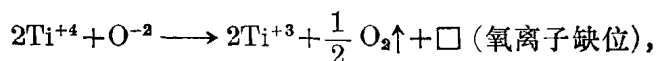


图 1.10 金红石的晶体结构

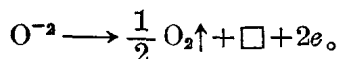
除了介电常数大是氧化钛(金红石)的一个特点外,它还有另外一个突出的问题,就是在加热过程中容易被部分还原,在晶体中形成氧缺位的缺陷结构。当还原时,氧就以分子状态跑掉,为了维持电的中性,一部分 Ti⁴⁺ 就捕获住多余下来的电子——[Ti⁴⁺e⁻], 这个被 Ti⁴⁺ 捕获的电子,和 Ti⁴⁺ 的结合较松,类似金属中的自由电子。用化学式表示。就是



也可以把 TiO₂ 的还原看成是生成三价的钛离子,用下面的式子表示:



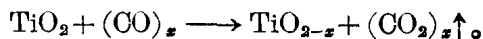
其中



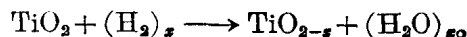
在正常情况下,当施加电场时,这个捕获的电子就可以定向移动,而具有很大的电导,使材料的介电性能大大恶化——绝缘降低,损耗增大。

使得氧化钛部分还原失氧的原因,一般有下列三种情况。

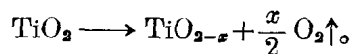
(1) 烧成时,由于还原气氛引起,这时可能有下列反应:



如果炉中有氢气,也可能有下列反应:



(2) 由于烧成时的高温分解:



这个作用,在 1400°C 以上趋于强烈。

(3) 由于原料内混进杂质。

对第一种情况来说,如果不是烧成陶瓷半导体*,就必须在氧化气氛中烧成。对第三种

* TiO₂ 或 BaTiO₃ 陶瓷,如用氢气炉或 CO 气氛炉强制还原时,可做成电阻率 ρ=0.1~10 欧姆·厘米的半导体。