

陶瓷压电元件的生产

(工艺原理)

И. А. 謝罗娃, В. С. 斯魯切夫斯基

П. Л. 斯特廖列茨著



國防工業出版社

82

64

2000年 理工大学图书馆

基本书库

陶瓷压电元件的生产

(工艺技术)

北京理工大学材料工程系编

北京理工大学出版社



北京理工大学出版社

陶瓷压电元件的生产

(工艺原理)

И. А. 谢罗娃、В. С. 斯鲁切夫斯基

П. Л. 斯特廖列茨著

吕学身译



国防工业出版社

1962

內 容 簡 介

本書闡述了強性陶瓷壓電元件製造工藝過程的原理，及重要設備。詳細地討論了工藝因素對強電體介質性能和壓電性能的影響。此外，還列舉了關於設計生產車間和鈦酸鋇燒結“素坯”化學分析方法的某些數據。

本書可供從事於強性陶瓷壓電元件生產的實驗室和車間的工作人員參考。

國防工業出版社出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第 074 號

國防工業出版社印刷廠印刷

新華書店科技發行所發行 各地新華書店經售

*

787×1092 $1/32$ 印張 $3\frac{3}{8}$ 70 千字

1962 年 4 月第一版

1962 年 4 月第一次印刷

印數：0,001—2,660 冊 定價：(11-8)0.54 元

統一書號：1534·610

目 录

序言	5
第一章 瓷料的制备	6
某些强电体性能的简介	6
工艺过程的特点	9
原材料的准备	13
钛酸钡瓷料的制备	18
钛酸钙瓷料的制备	31
第二章 陶瓷压电元件的成型	33
瓷料的增塑	34
元件用干压塑法成型	41
元件用热压铸法成型	51
第三章 钛酸钡元件的最终焙烧	53
元件焙烧前的准备	55
成型元件的焙烧	56
第四章 钛酸钡元件的机械加工	64
未经焙烧的钛酸钡坯件的机械加工	64
焙烧过的钛酸钡元件的机械加工	65
第五章 钛酸钡机械性能的测定	68
抗弯机械性能	69
抗拉机械性能	71
第六章 涂金属电极	74
配制银膏	75
陶瓷元件表面的准备	77
被银与烧渗银的过程	78

第七章 鈦酸鋇元件的釐焊、胶木化和极化	83
釐焊	83
胶木化	87
极化	89
第八章 陶瓷压电元件生产設計的若干問題	91
設計任务书的拟定	92
工艺流水綫与运输工具的选择	92
劳动力消耗量的計算	94
主要和輔助工艺設备量的計算与选择	96
附录 1 对压电元件的基本要求	100
附录 2 鈦酸鋇及含有鈦酸鈣的陶瓷料的元素 化学分析法	102
参考文献	108

序 言

在各个技术部門內广泛采用像钛酸鋇及其固溶体这种陶瓷强电体作为无綫电工程綫路的非綫性元件、小型大容量电容器和换能器灵敏元件等等。陶瓷强电体与早已問世的强电体——强性盐、磷酸二氢鉀和磷酸二氢鋁——相較具有显著的优越性。目前陶瓷强电体已投入批量生产。

因此，作者的任务是闡述用钛酸鋇和以钛酸鋇为主的某些固溶体制造压电元件之最重要的工艺問題。

作者期望这本小册子有助于掌握强性陶瓷材料及其在技术和在造船业中获得广泛应用。本书第一、二章由И. А. 謝罗娃编写、第三~七章由П. Л. 斯特廖列茨编写、第八章由В. С. 斯魯切夫斯基编写。

作者对物理数学科学博士Г. А. 斯莫連斯基教授、技术科学碩士И. А. 梅尔尼科娃和В. А. 伊苏波夫工程师表示謝意，感謝他們在本书编写时給予巨大的帮助。

作 者

第一章 瓷料的制备

某些强电体性能的简介

强电材料的特点是，在低于居里点（ θ ）的一定的温度范围内，即使不加外电场，它也具有自发极化作用。在低于居里点的温度下，当加上外电场之后，陶瓷强电体就具有压电性能，压电系数最高值为 $d_{ik} = 1 \cdot 10^{-6} \sim 1 \cdot 10^{-5}$ 静电单位，因而就可以用它来作为换能器的灵敏元件。

介质极化与外电场强度的关系是非线性和非单值性关系，即有介质滞后。如图1所示，介质滞后曲线按其形状与磁滞曲线相似。

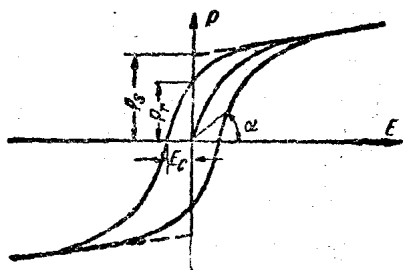


图1 多晶钛酸钡的介质滞后回线。

像酒石酸钾钠盐 ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ——强性盐、亚磷酸钾 (KH_2PO_4)、亚砷酸钾 (KH_2AsO_4) 等强电材料很早就被发现，并获得了某些应用。

这些强电体未能获得广泛应用，是因为它们具有严重的缺点。

强性盐仅在很窄的温度范围内 ($-18 \sim +22^\circ\text{C}$) 保持高的介质常数和非线性性能。此外，强性盐易溶于水，甚脆、机械强度很低、加热时易破裂，在 50°C 下开始分解。制取强性

盐晶体和用此晶体制造所需的压电元件时，其工艺过程十分复杂并且需要花费很多的时间。

强性盐晶体仅沿结晶轴 a (图 2)，即通常所谓强电轴，具有强电性能；因此，强性盐仅能作单晶体用，不能用这种强电体制造几何形状复杂的元件（如圆柱形、球形等）。

上面所提到的强性盐的一些缺点，亚磷酸铵、亚磷酸钾及其它类似的晶体均有。此外，亚砷酸钾和亚磷酸钾在很低的温度（相应为 -182 和 -158°C ）下会产生自发极化。

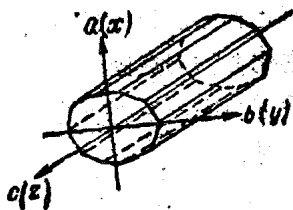


图 2 强性盐结晶轴的分布。

强介陶瓷材料在很大程度上消除了这些缺点。其特点是实现强电性能的温度范围很宽。通常居里点还高于工作温度。

与强性盐及其它类似的强电体比较，强介陶瓷的优点是：当不受外电场作用时强介陶瓷的性能是各向同性，并且用施加电场的办法可形成各向异性。随着各向异性的产生出现压电性能。因此，就有可能不是把钛酸钡用作贵重的单晶体，而是用作几何形状复杂的多晶零件。

钛酸钡 BaTiO_3 是在许多技术部门广泛采用的陶瓷强电体。钛酸钡的强电性能于 1944 年由苏联科学院物理研究所工作人员、Б. М. 符尔和 И. М. 果尔德曼[1] 发现。后来，А. В. 尔札诺夫[2] 经过研究首先确定了 BaTiO_3 的压电性能。А. В. 尔札诺夫证明，钛酸钡的压电系数值为

$$d_{33} = 3.2 \cdot 10^{-6}, d_{31} = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ 静电单位。}$$

但是必须指出，若改进 BaTiO_3 的合成方法，压电系数

值可大大提高。目前，在生产条件下制造的钛酸钡元件，其压电系数 $|d_{31}|$ 为 $1.6 \cdot 10^{-6}$ 静电单位。

在 Г. И. 斯卡纳夫[3]、Г. А. 斯莫连斯基[4]、梅仲[5]和其他作者的论著内均进一步研究了 BaTiO_3 的性能。曾确定，用掺各种不同杂质（这种杂质要使钛酸钡与其它化合物形成固溶体）的办法可制成一系列新的强介陶瓷材料。

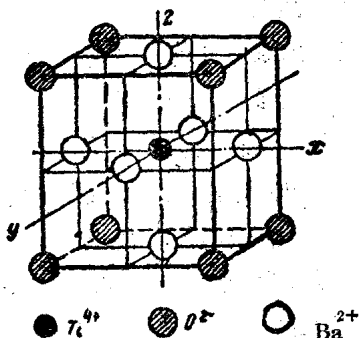


图3 钛酸钡晶格的单位晶胞。

与强性盐及与强性盐类似的强电材料的区别是，钛酸钡的机械强度高 ($\sigma_{\text{max}} = 550 \sim 650$ 公斤/厘米²)，耐热性良好和介电强度较高。钛酸钡的居里点相当的高 ($120 \sim 122^\circ\text{C}$)。

在具有钙钛矿型结构 (图3) 的 BaTiO_3 晶格内，离子 Ba^{2+} 和 O^{2-} 形成紧密的组合，而离子 Ti^{4+} 的半径较小，被六个 O^{2-} 离子包围着，居于八面体的中心。

经过一系列的研究证明，在钛酸钡内发现有三个相位过渡。在高于居里点的温度下钛酸钡为立方晶格。在居里温度下钛酸钡的立方晶格转变为四方晶体结构。如果继续降低温度 (低于 $+10^\circ\text{C}$)，则由四方晶格转变为斜方晶格。当钛酸钡冷却至低于 -70°C 时，斜方晶体结构又转化为三角形晶体。在低于居里点时，钛酸钡的全部变形 (四方形斜方形和三角形变形) 均存在自发极化。图4所示为用牌号绳的材料制成的 BaTiO_3 的介质常数与温度的关系，从此图中可以看出，其相位转化点的介质常数通过最大值。经过极化的 BaTiO_3 。

陶瓷，其压电系数在极化后 150 ~ 200 小时内减少 20~25%，以后实际上保持不变。

钛酸钡质量差的原因是其温度性能不大稳定，这从介质常数的温度曲线可明显地看出（图 4）。在 BaTiO_3 内加入某些氧化物可使温度稳定性提高。尤其是，在 BaTiO_3 内加入若干数量的氧化钙、氧化铅和其它氧化物元素，可使在 8~10°C 时于 BaTiO_3 内发现的低温相位转变向更低的温度范围内移动，这就使陶瓷压电元件的温度稳定性大大提高。

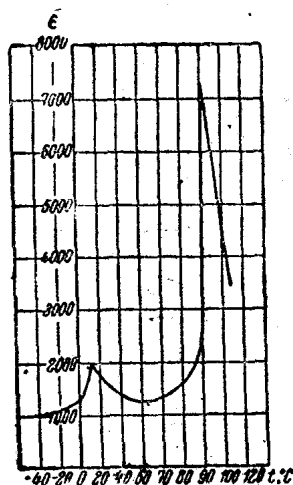


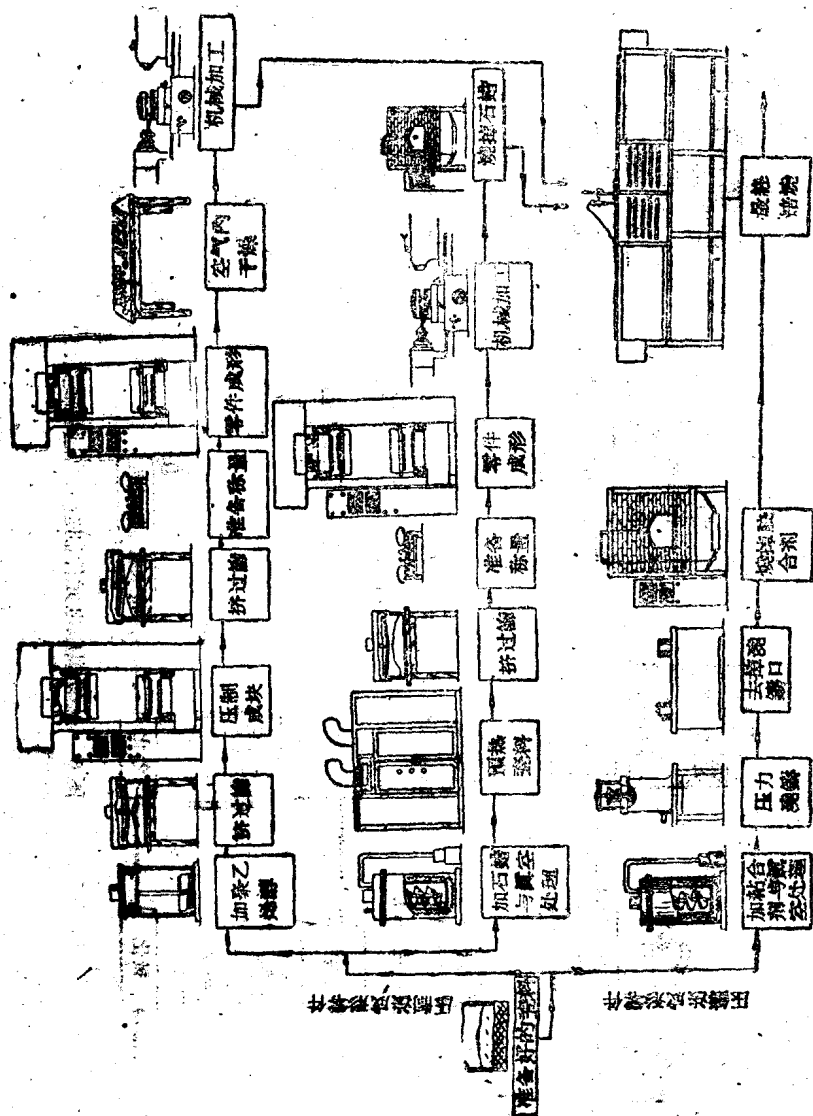
图 4 多晶钛酸钡介质常数与温度的关系。

最后必须指出，陶瓷强电体的优点是价格低廉，原材料容易获得并且制造工艺过程比较简便。

工艺过程的特点

以钛酸钡为主的陶瓷压电元件，其制造工艺过程是一个工序完整的综合体系，其中每一工序都有其一定的意义。

这种工艺过程与高频瓷及其它类似陶瓷的生产工艺有些相似。但是，主要原材料—— BaCO_3 和 TiO_2 （其特性下面要谈到）的物理化学性能决定它采用特殊的工艺工序，这些工序在一般的陶瓷生产中没有。以钛酸钡为主的陶瓷压电元件，其制造工艺过程总的线路图示于图 5，这种线路图在试件下经过长期的试验。



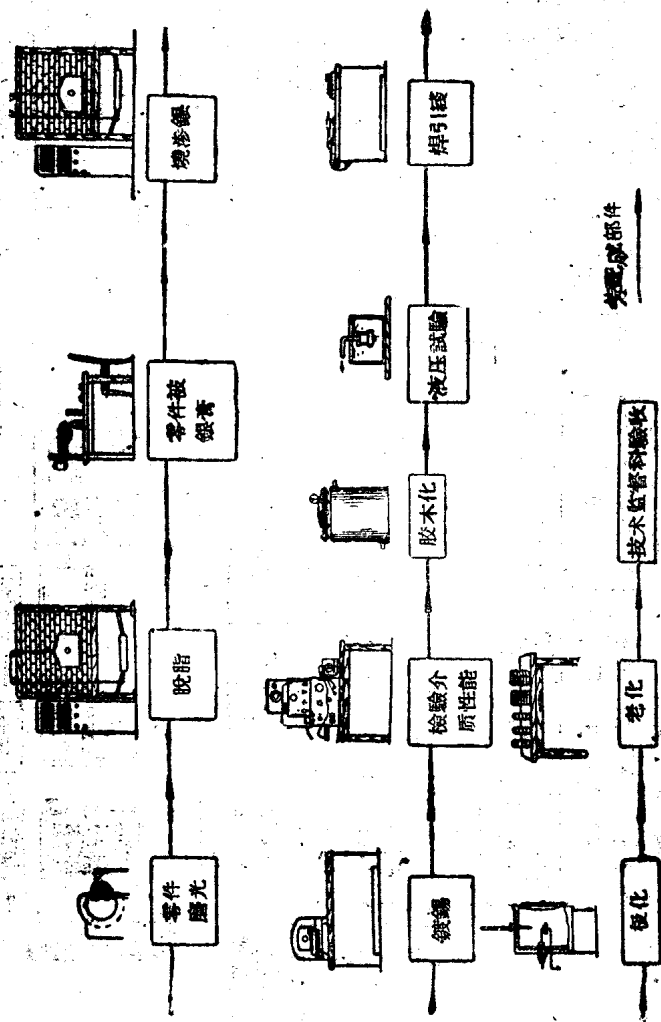


图 5 鈦酸銀压电元件制造工艺过程线路图。

上述工艺过程可利用独立的工艺工段的原理，保証工人专业化，从而保証技术上更熟练和更精确地完成整个工艺过程。采用这种工艺过程亦可以在每道工艺工序之后檢驗半成品和成品的质量。

制造几何形状不同的陶瓷压电元件的半成品，是用极細微粒的純鈦酸鋇粉末或是与其它化合物（氧化鋁、鈦酸鈣等）混合的鈦酸鋇，在以后的叙述中就称謂瓷料。

直接制备鈦酸鋇以前应作主要原料的准备工作。

原材料的准备

制取以鈦酸鋇为主的瓷料，所用的主要原材料是碳酸鋇和二氧化鈦。

碳酸鋇可采用干的产品或采用符合ГОСТ 2149-50的一級原料。二氧化鈦推荐采用“电容器”（工业用）牌号，为淡黄色粉末，应符合技术条件TV МХП 1448-46的要求。

上述原料准备工艺过程包括以下工序：

- 1) 根据化学成分檢驗是否符合技术条件TV 或 ГОСТ的要求；
- 2) 脫水；
- 3) 将在脫水过程中形成的瓷料块粉碎挤过篩；
- 4) 用篩子篩去外来杂质；
- 5) 磁选。

原材料应根据这些材料的ГОСТ或技术条件TV內闡述的方法进行化学分析。例如，碳酸鋇根据ГОСТ 2149-50进行分析；二氧化鈦根据技术条件TV МХП-1448-46分析；碳酸鈣根据ГОСТ 4530-48分析。

主要原材料最好是在該批材料沒有証明書和合格証或必須進行再次檢驗時才進行檢驗。

按照ГОСТ2149-50, 碳酸鋇膏內的外來物質含量換算成干的产品應是(%):

換算成 SO_4 的硫酸鹽.....	不大於0.05
換算成S的硫酸鹽.....	不大於0.0002
換算成 SO_4 的硫.....	不大於0.06
換算成氯的氯酸鹽.....	不大於0.1
鐵.....	不大於0.005
鈣.....	不大於0.4
不溶於HCl的物質.....	不大於0.2
水分.....	不大於50●

根據技術條件 TV MXII 1448—46, 原料內二氧化鈦的含量不應少於98%; 氧化鐵不多於0.1%; SO_3 不多於0.4%和五氧化磷不多於0.05%。製備鈦酸鋇時作礦化劑用的氧化鋁 Al_2O_3 也是主要原材料。

根據技術條件 TV 2063-49, 氧化鋇內應含有(%):

主要原料 Al_2O_3	不少於96
硅酸.....	不大於0.25
鐵.....	不大於0.15
強碱.....	不大於0.2
硫酸鹽.....	不大於0.5
氯酸鹽.....	不大於0.1
燒碱.....	不大於2

在製造溫度穩定性高的陶瓷壓電元件時, 需按照不同的比例于 BaTiO_3 瓷料中加鈣、鉛和其它元素的化合物。鈣以碳酸鈣形式加入, 根據ГОСТ 4530—48 應含(%)

● 此處可能是原文之刊誤。——譯者

不溶解的物质	不大于0.03
氯酸盐	不大于0.01
硫酸盐	不大于0.05
铁	不大于0.01

鉛一般采用氧化鉛, 应符合 $\frac{\text{OCT}}{\text{ГХИ}} = \frac{15}{1873}$ 。根据上述ГОСТ規定, 氧化鉛应含(%):

主要物质PbO	不少于99.0
溶于水的物质	不大于0.2
氯酸盐	不大于0.08
铁	不大于0.003
碱碱	不大于0.25

经过一系列的研究和实际試驗証明, 根据ГОСТ或技术条件采用“工业用”牌号的原材料最适宜。曾确定, 当制成的元件压电性能稍微改善时, 用“純”牌号的原材料可使瓷料焙燒溫度急剧升高, 从而使焙燒过程大为复杂。

图6所示为随溫度和瓷料化学成分的不同所测出的介质常数平均值。介质常数用Тесла电桥在 $-40 \sim +160^{\circ}\text{C}$ 溫度範圍內測量。

分析图內所示曲綫証明, 用工业用原材料配制成的鈦酸鋇, 其相位轉变点的介质常数最大值比用“純”牌号的原材料制成的鈦酸鋇的稍低。

确定原材料质量时必须考虑到, 原材料中所含的硫化物对陶瓷压电元件的压电和介质性能的影响最大。因此, 这些原材料(特别是鈦酸鋇和二氧化鈦)中硫化物的含量大于ГОСТ規定时, 則不能用来制造压电陶瓷。

鉄也是原材料中有害的杂质, 这种鉄是以化学鍵合状态