

高等学校教材

电子陶瓷工艺原理

李标荣 编著



华中工学院出版社

电子陶瓷工艺原理

李标荣 编著

华中工学院出版社

内 容 简 介

本书专门介绍电子陶瓷工艺理论。其特点是以热力学自由能概念贯串全书，将下述三个部分联成浑然一体。第一部分包括第一、二两章，论述电子陶瓷烧结前的工艺——原料粉碎及成型；第二部分即第三章，论述电子陶瓷的烧结原理——高温作用下由坯体转变为陶瓷的物质传递过程、其基本原理与控制、电子瓷的致密化机制、高温作用期间的物理、化学以及物理化学过程，并介绍了近期发展起来的特种陶瓷工艺和新概念烧结等，这部分是本书的重点；第三部分即第四章，论述电子瓷表面及烧结后的加工处理——电子瓷的表面状况、其结构形成与改进、表面金属化、封接等；在附录中介绍了陶瓷相图及电子瓷典型显微结构。

本书是电子材料与器件专业的教科书，可供广大陶瓷科技人员、中专师生等参考。

电子陶瓷工艺原理

李标荣 编著

责任编辑 傅岚亭

华中工学院出版社出版

(武昌喻家山)

新华书店湖北发行所发行

华中工学院出版社印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 12.5 字数: 263,000

1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷

印数: 1-7,000

统一书号: 15255-073 定价: 2.15元

前 言

本教材系由《电子材料与固体器件》编审委员会电子材料与元件编审小组评选审定，并推荐出版。

该教材由华中工学院李标荣副教授负责编写，成都电讯工程学院林劲先副教授负责审阅。编审者是依据电子材料与器件编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程的参考教学时数为50学时，其主要内容是以电子陶瓷的烧结为中心，分三大部分加以论述，第一部分包括一、二两章，论述电子陶瓷烧结前之工艺原理，包括原材料的粉碎原理及坯体成型原理。主要目的是从粉碎及成型的角度出发，使这一阶段的准备工作能够适应并有利于下一工序的进行、且有利于获得致密陶瓷。第二部分即第三章电子瓷烧结原理，是本书的重点，主要论述在高温作用下由坯体转变为陶瓷的物质传递过程、其基本原理与控制、电子瓷的致密化机制，乃至整个高温作用期间的物理、化学以及物理化学过程。对于近期发展起来的特种陶瓷工艺和新概念烧结等，本书亦有所介绍，并着重从热力学角度加以剖析。第三部分即第四章电子瓷表面及烧结后的加工处理，这是电子瓷应用时不可避免的一种工艺。如电子瓷的表面状况、其结构形成与改进、表面金属化、封接及其它机械加工等，掌握这类工艺原理，对电子瓷的生产与应用都是非常有益和必须的。陶瓷相图是必要的基础，有其独立性与特殊性，将其置于附录中。使用本教材时应注意：在教材中自始至终都贯穿着热力学理论中的自由能概念，将整个的电子瓷工艺过程，作为一种自由能的转化、或促使其自由能转化的过程来处理。如果在讲授或学习中，能够始终把握这一基本概念，则将体会到整个电子瓷的工艺原理都是相互约制、相辅相成的浑然一体。如果忽略这一基本概念，则会显得各项工艺分离零散且不易得其要领。每章之后均安排有作业与思考题。其中有些题目属于启发思考与引导性质，并不要求学生一一书面回答，但必须按照所引方向深入思考，力图有所收获。

本教材初稿曾于编者赴美访问期间，约请美国友人贝尔电话实验室物理冶金与陶瓷研究发展部技术参谋处甄文辉博士 (Dr. Man F. Yan) 指正，甄博士为本书提出不少宝贵意见，并提供大量资料，在此表示诚挚的感谢，由于编者水平有限，书中难免还有一些缺点和错误，殷切希望广大读者批评指正。

编 者

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初，由于各有关院校，特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合，共编审出版了教材 159 种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要，反映国内外电子科学技术水平，达到“打好基础、精选内容、逐步更新、利于教学”的要求，在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上，电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》，中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会，作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构，并制定了一九八二~一九八五年教材编审出版规划，列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等 217 种选题。在努力提高教材质量，适当增加教材品种的思想指导下，这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿，主要是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编审者，各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材，分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社、江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社和天津科学技术出版社承担出版工作。

限于水平和经验，这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处，希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议，共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

目 录

第一章 电子瓷资料制备原理	(1)
§1-1 电子瓷及其原料.....	(1)
§1-2 原料的颗粒度与粉碎.....	(3)
§1-3 电子瓷瓷料之反应法制备.....	(22)
§1-4 粉料的塑化原理与造粒.....	(32)
主要参考文献.....	(37)
作业与思考题.....	(38)
第二章 电子瓷成型原理	(39)
§2-1 粉压成型原理.....	(39)
§2-2 塑法成型原理.....	(46)
§2-3 流法成型原理.....	(48)
§2-4 其它成型工艺.....	(56)
主要参考文献.....	(58)
作业与思考题.....	(58)
第三章 电子瓷烧结原理	(59)
§3-1 烧结中之综合热分析.....	(59)
§3-2 烧结中之能态变化与物质传递过程.....	(65)
§3-3 粒界的形成及其移动过程.....	(75)
§3-4 二次晶粒长大与致密烧结.....	(86)
§3-5 烧结中之固相反应.....	(96)
§3-6 液相与活化烧结.....	(110)
§3-7 影响烧结的各种因素.....	(117)
§3-8 烧结工艺之拟订.....	(123)
§3-9 烧结工艺的进展.....	(127)
§3-10 几种特殊成瓷方式.....	(138)
主要参考文献.....	(142)
作业与思考题.....	(142)
第四章 电子瓷的表面及烧结后的加工处理	(144)
§4-1 电子瓷的表面.....	(144)
§4-2 电子瓷的表面加工.....	(148)
§4-3 电子瓷的施釉.....	(152)
§4-4 电子瓷的热加工与定向织构.....	(154)
§4-5 电子瓷与金属的封接(表面金属化).....	(158)
§4-6 电子瓷的强度与表面强化处理.....	(164)
主要参考文献.....	(168)
作业与思考题.....	(168)
附 录 陶瓷相图及电子瓷典型显微结构	(169)
§0-1 陶瓷的相、显微结构及相图.....	(169)
§0-2 电子瓷的显微结构.....	(180)

第一章 电子瓷资料制备原理

§1—1 电子瓷及其原料

1-1-1 电子瓷的定义及其类别

陶瓷是由工艺而得名的，通常将经过制粉、成型、烧结等工艺制得之产品，都叫做**陶瓷**。所以陶瓷是一类质硬、性脆的无机烧结体。就其显微结构而论，大都具有多晶多相结构。传统陶瓷多由粘土类物质制成，而近代技术陶瓷不论在成分、工艺、性能等方面，都有很大进展。由于物理性能的相似，往往把玻璃、搪瓷、珐琅、釉、水泥、单晶或其它无机化合物，也列入近代陶瓷范畴，属于**广义陶瓷**。

电子陶瓷是指应用于电子技术中的各种陶瓷。其主要分类及用途如下：

- (1) 装置瓷及电真空瓷 主要用作绝缘体、构架、基体、外壳及多层布线等；
- (2) 电容瓷(包括铁电瓷) 用作各种高频或低频电容器介质，并兼作该电容的支承、构架材料；
- (3) 压电瓷 利用其机-电转换性能以制造换能器、滤波器及变压器等的陶瓷；
- (4) 半导体瓷 其电气性能对外界物理条件极其敏感，可制造各种敏感元件，常用以检验、测量或转换有关非电物理量；
- (5) 磁性瓷 即铁氧体瓷，是铁磁性氧化物。用以制作高频或微波铁氧体器件、以及恒磁器件等；
- (6) 其它瓷 如微波介质，热释电瓷、电光、光弹、光纤材料等。

电子陶瓷之性能，决定于其成份和结构。当配方确定之后，能否达到预期的性能，关键取决于工艺。此外，新工艺的出现，不仅可以收到显著的经济效益，甚至还能使陶瓷材料或其元器件的性能得到飞跃式提高。如超微粉碎、流延成型、热压烧结等即为其例。故工艺研究在陶瓷科学中有着非常重要的地位。

1-1-2 电子瓷的原料

原料对电子瓷件的性能起着极其重要的作用。采用不合格的原料，纵有超等工艺，也无法获得优质陶瓷。对于电子瓷的粉料，必须了解下列三方面情况：

1. 化学成份 包括纯度、杂质的种类与含量、化学计量比等；
2. 颗粒度 包括粉粒直径、粒度分布与颗粒外形等；
3. 结构 包括结晶形态、稳定度、裂纹、致密度与多孔性等。

粉料的化学成份，关系到电子瓷的各项电气物理性能是否能够得到保证。材料中的含杂情况，对烧结过程也有不同程度的影响。尽管杂质不一定都有害，但对粉料通常都有一个纯度的要求。对于不够纯度的粉料应该忌用或慎用。粒度与结构主要决定着坯体的密度

及其可成型性。粒度愈细、结构愈不完整，则其活性（不稳定性、可烧结性，参看 §1—2）愈大，愈有利于烧结的进行。

电子瓷所用的原料大体可分为矿物原料和化工产品两类。矿物原料这里主要指原矿品，即直接来自大自然的物品。如粘土、膨润土、滑石、菱美矿、萤石（ CaF_2 ）以及少量的金红石（ TiO_2 ）、刚玉（ Al_2O_3 ）矿等。由于天然矿品含杂较多，故使用前必须经过一套处理工艺，如分捡、破碎、淘选等。淘选通常是以水作为悬浮液，经过搅拌下沉以除去粗粒及比重较大的杂质，同时还可以除去一些水溶性杂质。有机杂质通常都是质量较轻且易浮选，或可在高温煅烧中除去。另一类矿物原料是要通过加工提炼的，如从钛铁矿中提炼二氧化钛，从铝矾土中提炼氧化铝等等。这往往都由专门厂家来完成，其产品再供瓷厂使用。

化工产品通常是由化学方法提炼、提纯而得的材料。可直接使用氧化物如： TiO_2 、 Zr_2O_3 、 PbO 、 CaO 、 Al_2O_3 等，也可使用盐类、氢氧化物等如： BaTiO_3 、 PbZrO_3 、 CaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 等。化工产品也有多种等级，通常都必须标明其含杂情况。这类产品常可直接使用，或略加干燥除湿等处理即可进行配方。

需说明，对原材料的纯度应有一合理要求，不应盲目追求不必要的纯度，而造成经济上的浪费。应在满足产品性能的前提下尽量采用价格低廉的原料。对于杂质不见得都是有害的，有些无害、有些甚至是有益的、能与其它有害杂质相互克制的。例如，有些杂质能与主成份形成低共熔物而促进烧结；有些Ⅲ、Ⅴ族或Ⅱ、Ⅵ族杂质能作离子价补偿而提高电气性能等。这正是采用不同批量而相同纯度的原料，往往却得不到相同性能产品的原因。故应按具体情况作出分析，特别是更换原料批号或产地时，除注意其纯度之外，还应注意杂质类型与含量，分析可能对产品产生的影响，并通过小批量试验而加以证实。

至于更高的纯度与更理想的化合物，通常可用化学共沉法制得，详见 §1—3。粉料的粒度与活性将于 §1—2 中讨论。

关于粉料的稳定度问题，要着重考虑其多晶转变。不少电子瓷原料却具有两种或两种以上的结晶型式，在某一特定温度或在某一温度区间内、产生同分异构的晶型转变，称之为多晶转变，如 ZrO_2 在温度不太高时为单斜晶系，属低温稳定型；升温至 1100°C 左右时，转化为四方晶系，属高温稳定型；而降温至 1000°C 以下时又将转变为单斜晶系。这类多晶转变可能带来显著的体效应。如 ZrO_2 从低温到高温型转变时，体积约缩小 8%，这种体效应给烧结工艺带来极大的麻烦、往往在升温或降温过程中，使瓷件破裂或降低机械强度和其它性能。在石英（ SiO_2 ）、滑石（ $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）类瓷中也有类似的情况。使用这种粉料时，必须注意采用掺杂固溶或高温煅烧等方法，使其稳定化。

此外不同晶型还具有不同的烧结特性。例如属于高温稳定型的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\alpha\text{-SiC}$ 都比低温稳定型的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-SiC}$ 具有较好的烧结性能，可以在较低的温度或较宽广的温区内，烧成致密瓷。这可能与这些高温稳定型具有较开放的结构有关。因为开放结构相应的内能高，有利于烧结过程中的物质传递和再结晶过程的进行。

由于电子陶瓷事业的飞速发展，对粉料质与量的要求也与日俱增。在某些技术先进国家和美、日、德等国，都有专业厂家生产及供应电子瓷原料（如专门生产 TiO_2 、 ZrO_2 、 PbO 、 BaCO_3 、 SrCO_3 、 BaTiO_3 等），以供电子瓷及其它瓷业使用。且每种原料还按用途或纯度分成细目，如 BaTiO_3 常可分成电容瓷用，独石瓷用、压电瓷（PZT）用，热敏电阻（PTC）

用、掺Nb的、试剂级等。此法既能稳定原料来源、提高电子产品质量，又能收到经济效益，值得提倡。

§1—2 原料的颗粒度与粉碎

粒度 是指粉粒直径的大小，作为陶瓷的粉料，其粒度通常在0.1~50微米之间。一般说来粉料的粒度愈细，则其工艺性能愈佳。例如，当采用挤制、轧膜、注浆、流延等方法成型时，只有当粉料达到一定的细度时，才能使浆料达到必要的流动性、可塑性，才能保证制出的坯体具有足够的光洁度、均匀性和必要的机械强度。此外，随着粉料粒度的进一步细化，陶瓷的烧成温度亦将有所降低，故对那些烧结温度特别高的电子陶瓷，如 Al_2O_3 瓷、MgO瓷，以及要求低温烧结的独石瓷等，粉料的超细粉碎具有很大的实际意义。当然，粉料愈细，加工量愈大，磨料掺杂的可能性也大，则其所付出代价也就愈高。故从经济角度看，粉料应有一个合理的细度，应从整个工艺过程及最终产品的性能作出全面考虑。

粉碎 从物理角度来看，粉碎是一种能量的转换过程。即粉碎机械的动能或所作的机械功，通过与粉料之间的撞击、碾压、磨擦，将粉料砸碎、破裂或磨去棱角等，使粉碎的比表面增加，因而表面自由能增加。所以说粉碎是一种机械能转变为表面能的能量转化过程。

通常都采用一定的粉碎机械如球磨、振磨、气流磨、砂磨装置等作为粉碎手段。其中球磨与振磨已为电子瓷工艺所普遍采用，而后两种则尚处于局部使用或试用阶段。不论采用那种粉碎手段，都必须考虑其粉碎效率和混杂情况等问题。所谓粉碎效率高，是指粉碎达到某一细度时，所耗费的能量少和时间短。混杂是指在粉碎过程中，碾磨机械中与粉料相接触部分的磨损，并混入粉料中之情况。这种混入的杂质，一般都是有害的。

1-2-1 机械法制粉原理

球磨 球磨是通过球磨机来完成的。球磨机是一种内装一定磨球的旋转筒体。筒体旋转带动磨球旋转，靠离心力和摩擦作用，将磨球带至一定高度，当离心力小于其自身重量时，磨球下落，撞击下部磨球或筒壁。而介于其间的粉料，便受到撞击或碾磨。故球磨机对粉料所作之功，大体可分为两部分：一为磨球相互之间以及磨球与筒体之间的磨擦滚碾；另一为磨球下落时的 mgh 撞击功， m 为磨球的质量， g 为重力加速度， h 为落差。球磨效率的提高，可从这两方面进行分析。

1. 转速 转速加快可使磨球的切线加速度增加，因而可提高滚碾效率。但如转速太快，由于离心作用产生的径向压力太大，使磨球难于滚动，甚至可能使磨球紧贴筒体回转，到达最高点仍不下落，故也失去了撞击作用。所以，球磨机的转速，应以磨球恰能自近顶部下落为宜，这时滚碾效率也比较高。这个最佳转速，除与筒体直径有关外，还与磨球种类、粉料性质、装料多少、加液分量等均有关系。那种用某一简化公式所求得之“临界速度”，只能作为参考，不能视为教条。简便可靠的办法，乃是按具体情况通过实践优选。

2. 磨球外形 就撞击功而言，对磨球外形似以球状较好，但就滚碾功而论，则磨球应以短柱状为宜。与球体之间的点接触相比，柱体之间的线接触，其滚碾效率当然要高得多。

磨球尺寸增大则撞击效果较好，有利于粉碎粗、硬颗粒，但滚碾面积下降，不利于较

细颗粒的研磨，所以是相互约制的。故磨球直径不宜过大，通常以不超过筒体直径的1/20为宜。且最好是大小磨球相互搭配，以增加研磨接触面。

3. 筒体直径与粉料粒形 从研磨效率看，筒体大则效率高。因为这时磨球直径可以大些，撞击与碾压力量也大些，进料颗粒也可以粗些，故产量大时通常都采用较大的筒体，其内径可达1~2米之多。但对于小批量产品或试制粉料，当然以小型球磨罐为宜，其筒体直径可小至10~20厘米左右。

经验证明，大型球磨机中撞击胜于滚碾，破碎力大。所得粉碎的粒形呈多角形，粗糙、流动性小、可塑性差，不利于成型。而在小型球磨机中，研磨多于撞击，所得之粉料粒形圆润，流动性好，可塑性高。有利于成型，特别有利于挤制工艺，用以生产细捍或薄壁产品(如小型电阻基体、管式电容器等)。粉料的粒形可以直接通过显微镜进行观察。

4. 磨球与筒衬的质料 它既关系着研磨效率，又关系着混杂程度。从研磨效率看，磨球比重越大，越坚硬则越好，常用的有钢球、刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)瓷球，玛瑙(SiO_2)球等，其比重分别为：7.8、3.9、2.3，莫氏(Mohs)硬度分别为：8、9、7.5。显然，钢球的效率将最高，不过钢球磨损后会使瓷料中含铁，可能使瓷件的介电性能变劣。对于某些耐酸的粉料，如 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 BeO 等，可用稀酸腐蚀的方法，去除浆料中之含铁成份，但对某些不耐酸的如 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 等来说，采用钢球是不适宜的。同样，采用刚玉球和玛瑙球，也有混入 Al_2O_3 和 SiO_2 杂质的问题，主要看其掺杂量和为害程度，是否仍在允许范围之内。

如果由于研磨掺杂而使瓷件不能达到性能指标时，则应采取措施。其主要解决方法有两种，第一种方法是采用有机物(通常是采用聚氨酯一类耐磨的塑料或不含无机填充料的橡皮)作为筒体内衬，或同时用这种有机物包裹钢球。由于有机物硬度极低，撞击与碾压效果肯定不佳，但摩擦效果还是相当好的，因为粉料粘附研磨体表面，使粉料之间有大量的磨擦。更主要的是免除了混杂之虑，因为磨损于粉料中之少量有机物，将在尔后的烧结过程中燃尽、挥发，不留下痕迹。第二种方法是有机物作为筒衬，以略为过烧的本料(即待磨粉料)瓷球作磨球。这样做虽然磨球强度不大，磨损多一些，但却不存在混杂的问题。国内有些电子瓷产品，在采用本料磨球方面已作出显著成效，值得推广。

5. 球磨时间 由于球磨机的作功方式主要靠自由落体和滚动摩擦，且其转速还不能太快，故其研磨效率是相当低的。通常都需要连续工作24~48小时，甚至更长的时间才能达到必要的细度。球磨时间的选订，与很多因素有关，诸如待加工粉料的初粒度、硬度、脆性，球磨机筒体的大小，转速的快慢，磨球的尺寸、形状、质料等等，都与所需研磨时间有关。

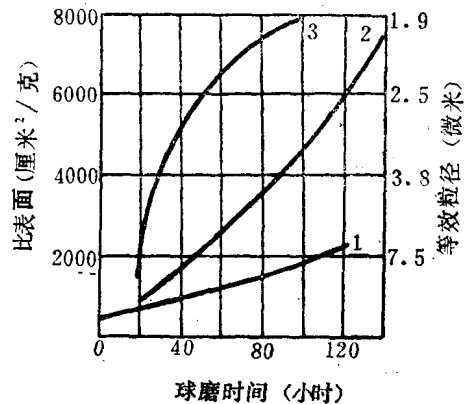


图1-1 球磨时间与粉料粒度的关系

- 1—— $\phi 22$ 毫米的刚玉瓷球;
- 2—— 13×40 毫米的刚玉瓷柱;
- 3—— $\phi 8.5$ 毫米的钢球。

图 1-1 为在1550℃下煅烧过的工业氧化铝,采用不同形状,不同质料的磨球,在小型球磨罐中,固定转速进行球磨。图中表明球磨时间与比表面(或等效粒径)之间的关系。由图可见,这种球磨的效率是极低的,用 $\phi 22$ 毫米的刚玉瓷球,研磨了100小时之后,粉料平均粒径仍粗于7.5微米。即便使用 $\phi 8.5$ 毫米的钢球,研磨了100小时之后,平均粒径也只能略小于2微米。同时,由图中可以看出,采用 $\phi 8.5$ 毫米钢球研磨100小时后,比表面已趋近于饱和,纵令继续延长研磨时间,亦将收效甚微,但在前60小时内的效果是比较好的。至于采用刚玉瓷柱的情况,虽然初始效率没有钢球显著,但它几乎直线上升,且越到后期上升越快,球磨时间仍可适当延长。如果懂得了研磨机理,对于上述两种情况是很容易理解的。因为钢球的比重大,撞击力强,有利于粗粒的破碎,但球与球或球与筒体之间,都基本属于点接触,摩擦面小,非常不利于后期的细粉碎,故其研磨效率是前高后低,研磨时间不宜太长。刚玉瓷柱比重小,撞击效果不佳,难于对付粗粒,但其摩擦接触面大,有利于研磨细粒,故其研磨效率是后期胜于前期,可适当延长研磨时间,且进料初粒度不宜过粗。至于刚玉瓷球、撞击、研磨均属不利,虽然直径较前两者都大,但其效果之低,仍是理解的。总的说来,球磨这种研磨方式是工作周期长、间歇操作、耗电量大,效率是比较低的。但其设备简单、混合均匀,粒形较好均是其优点。球磨的细度极限通常是1微米,个别情况也可达0.1微米。

6. 干磨与湿磨 干磨时球磨罐内只放磨球和粉料,而不加添助磨的液体。其时粉料对磨球不一定能很好地粘附,以击碎为主,研磨为辅,故效果不见得很高,特别是后期细磨时效果更不佳,但对于某些有水解反应的粉料,也只好采用干磨。在干磨后期还可能因为粉粒间的相互吸附作用,粘结成块,失去研磨作用。这时可添加一些助磨剂,使粉料分散,促进粉碎(原理后详)。

湿磨时球磨罐内除料粉和磨球之外,还加入适当的液体,通常为水,有时也用酒精、甲醇等。如液体太少,料球粘连,效率反而降低;如用液过多则稀散悬浮,撞击、碾压效率均不见佳;适量的液体虽对撞击略有缓冲,但能使粉料均匀地粘附于罐壁和磨球之上,使研磨效率大为提高,特别有利于研磨后期的进一步细化,可使粉粒细小圆润。此外,通过毛细管及其它分子间力的作用,液体将深入粉料中所有可能渗入之缝隙,使粉料胀大,变软,这也是湿磨效率较高的主要原因之一。湿磨出料时可用水泵输送,减少粉尘污染,亦是其优点。不过需附加干燥去液工序。如在料浆中含有比重差别太大的成份时,有可能形成分层沉淀、破坏了浆料的均匀性。这时应在干燥过程中不断搅拌,或采用挥发性特别大的酒精、甲醇等,这样成本自然加大,一般只用于实验室或小批量的生产之中。在实际工艺中,视粉料的吸液特性、磨球的质料、液体之性能的不同,经过实际优选,对料、球与液体,给定一合适的比例。

7. 助磨剂 对研磨工艺说来,助磨剂的采用,确实是一大发现。在同等情况之下,添加小于1%的助磨剂,有可能使球磨效率成倍地增长。关于这种现象,就其作用机理而论,主要是助磨剂在粉料表面的吸附作用。因为电子瓷的原料,通常都是无机氧化物或其酸盐,它们都具有明显的离子性,在这些粉料的表面,离子电场没有相互屏蔽、抵消,在近表面处的空间,有大量的离子电场散播。由于库仑力与极化力的作用,它将与极性媒质的异名端相吸引,或将中性媒质极化而与之吸引。这样一来,由于薄层媒质在粉粒表面的吸

附, 势必形成新的表面, 并使粉粒表面的物理性能产生极大的变化。至于其具体助磨作用, 可通过下述分散、润滑、劈裂三种效应来加以叙述。

所谓**分散效应**是指助磨剂在粉料表面吸附之后, 大大地减弱了粉料之间的相互作用而避免结成团块的效应。例如, 干磨时最早采用的油酸 $[\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}]$, 其中的羧基 $-\text{COOH}$ 具有明显极性, 将与粉粒表面离子电场的异名端强烈吸引, 而烷基一端朝外。众所周知, 烷属烃是典型的中性介质, 因而大大地削弱了粉粒之间的相互作用力, 提高了分散性, 亦即强化了研磨效果。所谓**润滑效应**是指由于助磨剂在粉粒表面的附着, 使粉粒之间作用力下降, 摩擦力减小, 流动性增加。因而有利于粗粒曝露而承受研磨力作用。避免粗粒包裹于细粒之中, 使研磨力缓冲、分散。因此而使研磨效率提高。这种润滑作用, 对于干压成型工艺也是有利的。所谓**劈裂效应**主要是指助磨剂在粉粒裂缝中附着后的作用。处于研磨过程中之粉料, 由于受到撞击与碾压力的作用, 粉料时而出出现裂缝, 但应力去除, 裂缝弥合, 虽然受到多次类似的作用, 粉粒也未必碎裂。如有助磨剂存在时, 当裂口初一张开, 这种新生成的、活性特别大的表面, 对周围媒质具有很大的极化与吸引力, 故这时助磨剂将乘虚而入, 并支撑、梗塞于缝隙之内, 使之不能再度弥合, 相当于打进一个楔子, 使大量张应力集中于裂口前端。待下次撞击碾压力作用时, 有利于裂口进一步扩展, 因而助磨剂亦将进一步挺进, 就此几经循环, 便可能使粉粒劈裂, 因而使研磨效果提高。其实湿磨时使用的水、酒精等液体, 也在一定程度上起到助磨作用, 不过前面没有着重讨论这个问题罢了。对于不同性质的粉料, 最佳助磨剂也有不同的选择。其规律为: 如果粉料与助磨剂之间的作用力大于助磨剂本身分子之间的作用力时, 则其助磨作用好, 分散、润滑、劈裂效应均较明显。反之则相反。例如, 对于酸性粉料如: TiO_2 、 ZrO_2 等, 则以含羟基、胺基的带硷性助磨剂较为有效; 而对于硷性粉料如: BaTiO_3 、 CaTiO_3 等, 则以酸性媒质作为助磨剂为宜。由于助磨剂主要是通过表面吸附效应来起作用的, 故人们又称之为**表面活性物质**。

振磨 从构成粉碎功的作用力这个角度来看, 振磨与球磨是有比较大的差别的。在球磨中主要研磨力量是磨球的自重碾压力或磨球的自由落体撞击力; 而在振磨中则主要是磨球与料斗、磨球与磨球之间的抛甩撞击作用力。其间之相对加速度, 远不止于一个重力加速度 g 。而且振动频率愈高, 振幅愈大, 则效率也愈高。

在振磨装置中主要是旋转电机带动料斗作偏心动。对料斗而言就有振幅大小和频率高低的问题。振幅越大、频率越高, 则相应的线速度和垂直线加速度(a_v)越大, 料斗与下落的磨球相遇时的作用力 $F = m(a_v + g)$ 也就愈大。事实上磨球往往从斗顶弹回, 故磨球下落加速度仍不止于 g 。磨球虽然较小, 但接触面也小, 作用力集中, 故其破碎力还是相当大的。再加上振动频率高, 每秒撞击次数多。磨球之间, 上抛下落, 也有撞击, 故破碎功率仍属不小。就磨球而言, 则存在大小和重量的问题。由于振磨通常料斗较小, 频率又高, 故磨球一般都不太大, 直径约为 5~20 毫米左右。大球撞击力大, 有利于粗碎, 小球接触机会多, 对微粉碎较合适。多种不同大小的磨球相互搭配, 则可全面兼顾, 提高研磨效率。此外, 由于磨球的撞击力与其质量成正比, 故磨球尺寸固定时, 其撞击力将与比重成正比。比重越大, 效率越高, 故通常可采用淬火钢球(镀铬)作为磨球, 也有采用玛瑙球的。

振磨中也存在撞击与碾压两种破碎过程, 其研磨作用, 是由于料斗偏心动时, 给磨

球施加切向作用力，磨球上抛的同时，仍有高度自旋运动，故球-球相遇、球-斗相遇之时，撞击碾压兼相作用。在湿振时，球面、斗壁粘附大量料浆，研磨作用更为显著。总的说来，在振磨过程中，撞击作用仍将胜于滚碾。故振磨所得粉粒，通常都是棱角多、活性大，流动性差，欠圆润。干振粒更是如此。但如粉粒达到足够细小时，这种欠圆润的缺点将变得不太突出。不过，振磨的混合效果远不如球磨高，故对含有多种成份的粉料，宜采用球磨，以便同时收到研磨和混合的良好效果。

振磨的粉碎效率要比球磨高得多。图1-2是不同的研磨方式，对钛酸钡瓷料的粉碎情况。由图可见振磨1小时，粉料粒度基本已在10微米之下，而球磨前后共30小时，粒度小于10微米者仍不及60%。图1-3为在煅烧氧化铝中的情况。其中两者之差别更为明显，振磨1小时，粒度几乎全在2微米之下，而球磨72小时，粒径小于2微米的粉粒还不到一半。

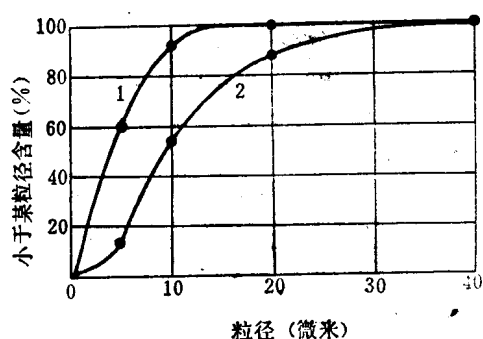


图1-2 钛酸钡瓷料之研磨方式与粒度分布

1——振磨1小时；
2——干球磨6小时后，再湿磨24小时。

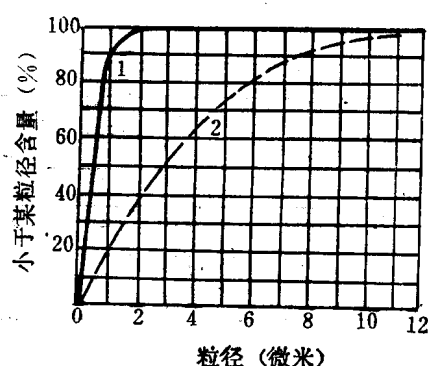


图1-3 煅烧氧化铝瓷料之研磨方式与粒度分布

1——振磨1小时；
2——球磨72小时。

图1-4和图1-5是振动频率、振幅分别与钛酸钙瓷料粉碎效率的关系。其变化规律颇为相似。开始时比表面随频率或振幅而迅速增加，随后变慢，并有饱和的趋势。这和振磨过程的撞击为主、碾压为辅是分不开的。在实际的振磨装置中，频率受制于电机的转速，振幅则决定于传动轮的偏心度，都是不能随意调整的。

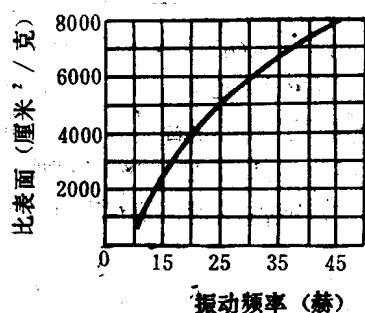


图1-4 振磨频率与粉料比表面的关系

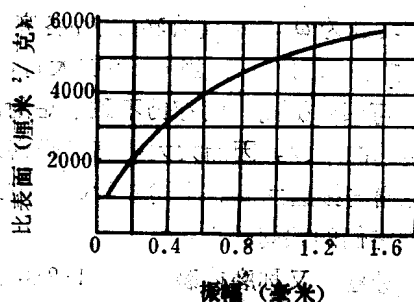


图1-5 振磨振幅与粉料比表面的关系

图1-6为振磨时间与粉料比表面的关系，所用的瓷料仍为钛酸钙。由图可见，延长振磨时间，加大振幅，增加频率，三者都有相似的作用，不过研磨时间是由工作人员自行控制的。综观上述三图可知，振动频率宜高些，以50赫为宜，振幅可选1毫米左右，振磨时间不应超过1~2小时。但对别的情况却未必完全如此。

和球磨中之情况相似，振磨中同样存在干振、湿振、助磨剂等对研磨效率影响的问题，但其作用机理，与球磨大同小异，此处不作重复。图1-7为上述诸因素与振磨效率的关系。所用瓷料为经过1480℃煅烧的、含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 95%的所谓95瓷，由图可见湿振和助磨剂的作用是非常明显的，干振时不管是否添加助磨剂，4小时之后比表面反而下降，这是与研磨后期粉料相互粘结成块的情况分不开的。

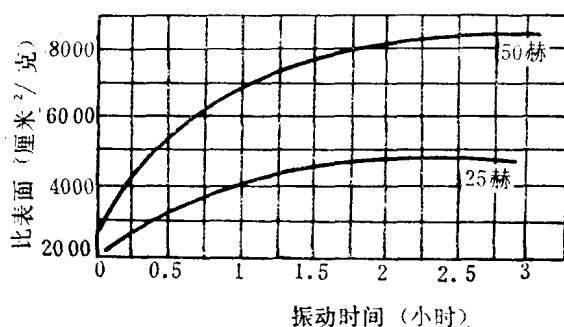


图1-6 振磨时间与粉料比表面的关系

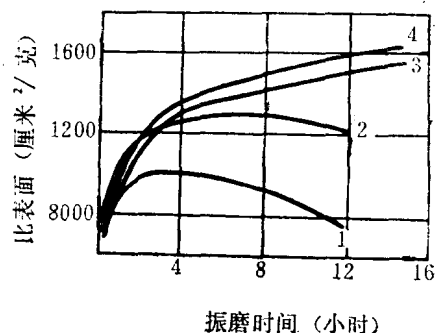


图1-7 干振、湿振、助磨剂及振磨时间与粉料比表面的关系
1——干振；2——加油酸干振；3——加水湿振；4——加亚硫酸废液湿振。

为了防止振磨过程中的杂质混入，料斗一般都采用有机填料橡皮制作。由于振磨时间远比球磨的短，故磨球耗损量较小。不过振磨时撞击次数多，对某些要求高的场合，也不能完全忽视，特别是湿振时，耗损更大些。磨球通常也是用钢（淬火、镀铬）、玛瑙、刚玉瓷等制作。钢球的磨损量通常比后两者都较小。

综上所述，振磨其实是球磨基础上的一种改进，研磨效率得到了很大的提高，粉料的最终粒度比球磨可小一些。但由于振磨是属于往复运动，振动大，噪音高，传动机构磨损显著，寿命短。故一般单机容量都不太大。工业规模使用时也不例外。此外，也可以采用非往复运动的方式来提高球磨效率，下面即将讲到的行星磨与砂磨即为其例。

行星磨 其结构如图1-8所示，它是将相似的几个磨罐，置于同一旋转的圆盘上，圆盘具有转速为 ω_2 ，是谓公转；此外各磨罐仍绕其自身中心以角速 ω_1 旋转，这就是自转。公转用以模拟重力作用，当 ω_2 足够大时，其离心力可大大地超过地心吸引力，因而自转角速 ω_1 也可相应提高，磨球仍不致于贴附罐壁不动。这就克服了旧式球磨中所谓临界转速或极限转速的难题。因而大大提高了研磨效率，其混合效果也好。行星磨的粉碎细度极限，介于球磨与振磨之间。上述三种研磨方式，都必须进行间歇操作，不利于连续、自动化生产，这是它们的共同缺点。

砂磨 又称磨擦磨，如图1-9(a)所示。砂磨的研磨筒体是垂直固定的。安有若干圆板的旋转中轴，带动磨球转动。待磨浆料由筒底泵入，经研磨后再由顶部溢出。磨球可采用直径1~6毫米的淬火钢球，磨球总量可占有效容积的一半左右。中轴以每分700~1400转

的速度旋转，因而给磨球予极大的离心力与切线加速度，使球-球与球-壁之间产生大量的滚碾磨擦，其研磨粒度下限也比振磨低，故人们称之为**超细粉碎**。砂磨简体与中轴用钢材制作，但其内衬及转盘，均为不含无机填料的塑料或橡皮，由于研磨时间短，且主要是滚碾作用，几乎没有碰撞，故混杂情况也较轻微。经砂磨加工所得之粉料，粒径小、粒形圆润、流动性高，特别有利于独石电容器多层 ZnO 压敏电阻器、多层基片载体[或称超大规模集成 (VLSI) 电路多层布线片]等的轧膜与流延方法成型(后详)。又由于粒度小，比表面大、活性高，故又可使烧结温度降低 25~40℃，这对于以银作为电极的低温烧结瓷料是难能可贵的。砂磨除了效率高、粉粒细、混杂少等优点外，且振动小、噪音低、粉尘污染小，可以连续操作、便于自动化。在国内现正进行工业规模的推广，首先满足低温烧结独石瓷的要求。但由于砂磨在工作过程中缺乏撞击作用，故进料不宜过粗(≤1毫米)，而且砂磨对于不宜采用湿式研磨的粉料，还可以用于干式研磨和气氛研磨。图1-9(b)为可以控制气氛的、间歇式工作的干式砂磨机示意图。图中粉料与磨球均由安装于旋转轴上搅拌器所带动。磨球可用数毫米大小的淬火钢球、刚玉瓷球或本料瓷小圆段(圆柱体)。简体及搅拌器最好能用聚氨酯一类耐磨塑料制作，或用不含无机填料的塑料或橡胶被覆，以减少磨损混杂。在干磨时可能有少数粗粉粒粘附于磨罐死角处，没有接受粉碎，因而影响粉料质量。其改进办法：一是将磨罐内腔下底加工成圆弧状，消灭死角；二是将搅拌器做成微带倾角的螺旋桨状，增加研磨时的轴向对流。湿磨时则不会出现这种粗粒残存现象。

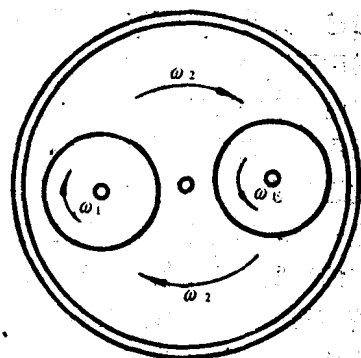


图1-8 行星磨原理图

ω_1 ——自转角速； ω_2 ——公转角速。

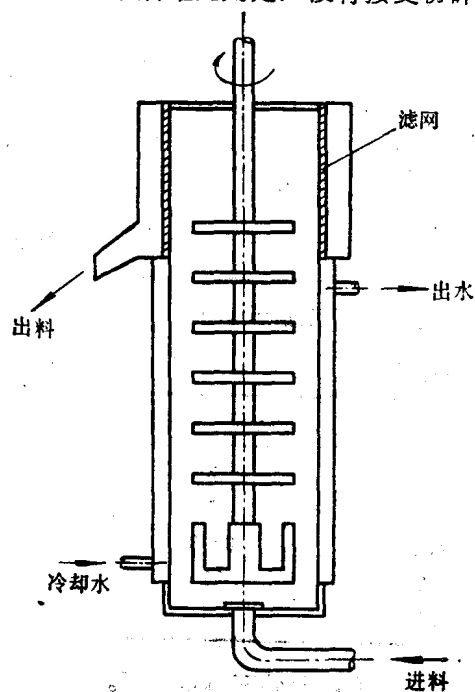


图1-9 (a) 连续湿式砂磨机示意图

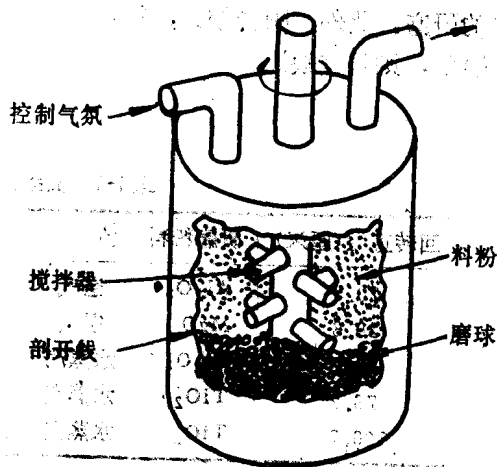


图1-9 (b) 间歇干式砂磨机示意图

综上所述，砂磨的效率比振磨的高出一个数量级，特别适合于加工 0.1 微米以下的超微粉粒。但分离磨球比较麻烦，通常采用湿式过筛或烘干后分离，如采用钢球，则可用磁力法。同时应注意及时剔除过细磨球。

流能磨 其粉碎原理主要是靠在高速流体中之粉粒自身的相互碰撞。可以连续工作。其流态媒质可以是压缩空气、氮气、二氧化碳、过热蒸汽、受压水或其它任何气体与液体，主要由气氛需要及装备结构而定。如采用液态流质，则粉料可以预先加入受压媒质之中；如采用气态媒质，则粉料可用压缩气体由加料口喷入，然后在磨腔内高速回转，可高至声速或近声速。图1-10为一种气态流质流能磨的示意图，故又称之为气流磨，其主要工作腔体是一个环形的管道。干粉自加料口经压缩空气吹入后，立即受到由高压喷嘴射出之高速气流的冲刷，使粉料相互碰撞、剪切、撕裂。经过若干循环后，细微粉粒因离心力较小将沿管道的小半径侧（即内侧）回转，并随风进入排气孔、再经惯性分离而过滤收集；较粗粉粒则将沿管道的大半径侧（即外侧）回转，并反复经受粉碎作用。至达到一定细度时，才能排出收集。据统计，通常粉料都要在管内循环 2000~2500 次之多，才能被吸排出。由于在气流粉碎中，粉粒主要靠气流的撕裂、剪切，以及粉粒之间的相互碰撞，虽然粉料与管壁之间也有一定摩擦，但与球磨或振磨相比，磨损混杂的程度却要轻微得多。且由于流能磨中无转动部分，内壁易于用橡胶、耐磨塑料等被覆，使磨损混杂减至最小。使用流能磨可获小达 1 微米左右的粉粒，粉粒更小时由于其本身质量过小，碰撞作用力不大，故粉碎效果差。表 1-1 中列出一些流能磨的典型数据，可见流能磨的生产效率是很高的，可满足不同规模的生产需要，但不宜作为小批量试验粉料的研磨。此外，噪音较大，粉尘污染（干式）等，则是其缺点。

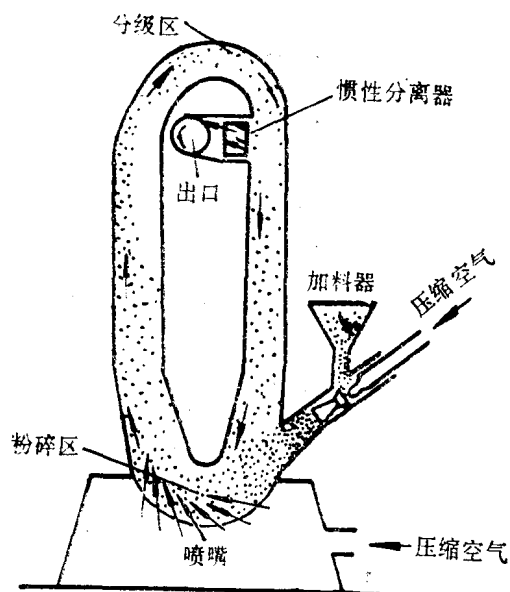


图1-10 气流磨示意图

表1-1 典型流能磨的数据

回转直径(厘米)	研磨粉料	流 质	喂料量(公斤/小时)	平均粒径(微米)
20.3	Al ₂ O ₃	空气	6.8	3
20.3	MgO	空气	6.8	5
76.2	Fe ₂ O ₃	水蒸汽	450	2~3
76.2	TiO ₂	水蒸汽	1020	<1
106.7	TiO ₂	水蒸汽	1820	<1

助磨剂在砂磨及气流磨中，同样可以发挥其相应的作用，此处不再重复了。

从上面介绍的几种粉碎工艺看,球磨用得最为普遍。由于其结构简单、操作方便、运行可靠、可湿可干,故仍是目前陶瓷工艺中之主要粉碎手段。但其功耗大、工期长、产粉较粗、间歇操作、劳动强度大,乃是一种落后的工艺,不能满足现代工业的要求。相形之下,砂磨对于电子瓷工艺的革新是很有前途的。除了具有粒度细、粒形好、掺杂少、工期短、工效高、连续生产、免除公害等优点之外,而且还能够和流延、轧膜等机械化、自动化程度较高的成型工艺相配合。并且由于砂磨的超微粉碎,大大地提高了粉料的活性,使烧结温度可降低几十乃至 100°C 。对于全面推广低温电极独石电容器的我国电子瓷工业来说,这几十度是极其关键的,可使独石电容器的成品率与可靠性大为提高。故目前有关部门正抓紧砂磨工艺装备的研究与改进,准备大面积推广,以改变当前工艺落后、手工操作多的现象。

1-2-2 颗粒表面能与粉料活化

已述,粉碎可以提高粉料的活性,粉料越细则比表面越大,活性也愈高。下面着重谈粉料活化原理。

粉料的活性 如果从化学观点看,活性主要指粉料的化学活泼性,或指其参与化学反应的难易程度,活性大则反应容易进行,反之则相反;若从物理角度看,粉料的活性主要指构成粉料的质点(原子、离子或分子)挣脱其本身结构而进行挥发、扩散的可能性,活性大则容易挣脱,反之则相反。

所以,研究粉料的活性,主要分析其结构因素或结合情况,而不是讨论其含有什么化学成份。同一化学成份的材料,由于结构不同,则其活性可能大不一样,即其参与化学反应的能力、速度,以及其物理状态、性能可大不相同。例如,同是化学成份为 CaO 的氧化钙,如系高度分散、粉末状或假晶状态的生石灰,投入水中则迅速熟化,生成氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,放出大量的热,并很快地达到饱和溶解度。然而将烧结成块、或矿石状的晶态 CaO 投入水中,则几乎观察不到它的反应。这完全是由于前者活性大、后者活性小,成份虽然没有任何差别、结构可大不相同之故。活性高的粉粒,就其结构而论,都是处于一种自由能较高的介稳状态,故其参与物理变化和化学反应都要容易得多。

结合能与表面能 活性大的物质具有较高的能量,那么这种能量体现在那里?又如何获得?这就要从结合能与表面能谈起。下面以离子晶体为例加以说明。因为电子瓷的化学成分,绝大多数都属金属氧化物,基本上可以看作是由具有正电性的金属离子、和具有负电性的氧离子所组成。通过所谓库仑力(或还有共价键力),以一定的排列方式,牢固地结合在一起,形成所谓离子晶体。要想把这类离子晶体击碎,则必须有外力对它做功。使某单位质量的离子晶体彻底分散为正负离子时所作的功,即为这种晶体的结合能。它全等于这些离子由高度分散状态结合成晶体时所放出的能量。对于多数电子陶瓷来说,其结合能约为每摩尔1兆焦耳。通常结合能越大,则其坚固程度越大,越难破碎,耐火度也越高。

在离子晶体内部的任一离子,通常都被与它相反电荷的离子所包围住,处于稳定的低能位状态。要想把它从其中提取出来,必须作很大的功。至于在晶体表面的离子,虽然在其近旁的通常也是异荷离子,但却没有把它团团围住,朝外的一面仍有空缺。所以,把表面离子提取出来所作的功,要比提取内部离子所需的为小。故表面离子是处于高能位的亚