

两种医用压电超声换能器材料的 研制及使用

李全禄

(西安, 陕西师范大学应用声学研究所)

本文简要报道了两种医用压电超声换能器材料的配方、研制工艺及使用情况。

1 引言

为了适应医用压电超声换能器的需要, 我们研制了SF型PZT和F₁型PZT。用它们制作的换能器, 经过长时间的使用, 效果良好。

2 配方

SF型PZT: $\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.6}[\text{Zr}_{0.525}\sim$
 $0.535\text{Ti}_{0.475}\sim 0.465]\text{O}_3$

外加: $0.1\text{wt}\%(\text{NiCO}_3$
 $+ \text{Cr}_2\text{O}_3)$

过量: $\text{PbO}0.2\text{wt}\%$ 左右。

F₁型PZT: $0.998[\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06}$
 $(\text{Zr}_{0.525}\sim 0.535\text{Ti}_{0.475}\sim$
 $0.465)\text{O}_3] + 0.003\text{BiFeO}_3$

外加: $0.0035\text{molFe}_2\text{O}_3$
 0.002molMnO_2

过量: PbO 为 $0.5\text{wt}\%$

3 研制

参考文献[1~4]报道的是干法陶瓷工艺, 本所采用以下工艺环节:

2.1 研制所用原材料

见表1。

2.2 配料

按设计的配方计算各组分含量。各原料磨细后用200目/英寸分样筛, 筛过分装, 用分析天平准确称量各分组的量。

2.3 混合

用湿法球磨14~19h, 球磨机上配硬质塑料球磨罐, 填充系数为0.7, 用玛瑙磨料球, 混合比为料:磨料球:水 = 1:2:0.45~0.55, 出料后用快速干燥箱烘干。若是总量小于0.5kg, 则可用研钵干磨混合均匀。

2.4 预压坯件

在烘干料中掺以料重5%的水分, 用 $\phi 40$ 的模具在油压机上冲压, 压力为 $1\text{t}/\text{cm}^2$, 压成预烧坯件。

深3参数同时实测, 使得利用海洋声速公式计算出来的声速更接近于实际值, 进一步提高仪器的测量精度。

参考文献

1. Principles of underwater Sound/3rd edition, Robert J. Urick.
2. 钱炳兴, 丁玉薇, 自平衡电桥在测温电路中的应用, 电子与自动化, 19(6)

表 1 研制所用的材料

材料名称	级别	纯度	产地	有用成分
Pb ₃ O ₄	A.R.	95%	天津化学试剂厂	PbO, Pb ₃ O ₄ → 3PbO + $\frac{1}{2}$ O ₂
ZrO ₂	C.P.	99%	西安化学试剂厂	ZrO ₂
TiO ₂	C.P.	98%	天津化学试剂厂	TiO ₂
SrCO ₃	A.R.	99%	北京化工厂	SrO, SrCO ₃ → SrO + CO ₂
Fe ₂ O ₃	C.P.	68.9%	广东台山化工厂	Fe ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃	A.R.	99%	西安化学试剂厂	Cr ₂ O ₃
NiCO ₃	C.P.	40%	北京化工厂	NiO, NiCO ₃ → NiO + CO ₂
Bi ₂ O ₃	A.R.	98%	西安化学试剂厂	Bi ₂ O ₃
MnO ₂	C.P.	72%	西安化学试剂厂	MnO ₂

2.5 预烧

目的在于生成初级产物。把预压坯件置于刚玉坩埚中，在马弗炉中烧，自由升温至50℃，50℃~150℃前1℃/min，150℃以后3℃/min，升至400℃后5℃/min，升至700℃保温1h。再5℃/min升至850℃保温，F₁型PZT保温2.5h，SF型PZT保温2h，关电自由冷却至200℃以下方可出炉。

2.6 成型

首先将预烧料块打碎磨细，用200目/英寸分样筛过筛，再加进前一天配制的5%聚乙烯醇水溶液(占粉料重量的5%)造颗粒，60目/英寸筛筛过，装模具加压成型，压缩比为1:3，成型压力为1.5t/cm²。

2.7 排塑

目的在于排除成型时加进粉料中的水分和聚乙烯成分。把成型之模片，在相互之间撒有ZrO₂粉作填料之后置于刚玉板上入炉焙烧。420℃以前以1℃/min升温，420℃后

3℃/min升至850℃保温1h。以预防烧不完全，到时关电冷却。

2.8 成烧

把排塑后模片重新整理，检查在接层处是否缺少填料和叠垒得齐不齐，尔后罩以刚玉坩埚，接缝处用填料堆实密封入炉烧。3℃/min升至1050℃后，1℃/min升到最高温度保温，F₁型PZT为1300℃保温40min，SF型PZT为1280℃保温30min。关电自由冷却至室温，晶体出炉。

2.9 机械加工

用磨片机磨平，磨到要求厚度并磨光。视需要情况，可用圆片切割机切成条、片。少量试验样品，就用150#砂纸磨薄，用280#砂纸磨平。

2.10 上电极

预先配制成银浆，Ag₂O:Bi₂O₃:Pb(BO₂)·H₂O=28:1:0.16 松节油的量随调。加入适量的松节油，在球磨机或研钵中磨72

h 余, 待用。首先把经机械加工后的晶体, 经去污粉水(或肥皂水)煮10分钟, 用蒸馏水冲洗干净, 置于玻璃板上入烘箱烘干待被银浆。

再者, 往晶片上用毛笔涂覆银浆成预制之电极面。烤银在烘箱中进行, $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 120°C 保温 0.5h。烧银在电炉中进行, 400°C

以前 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 400°C 后 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。升至 680°C 保温 0.5h。氧化银被还原成银即成晶体电极面: $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$ 。

2.11 极化

在极化机的极化槽中进行。用乙基硅油或变压器油作为绝缘介质, 极化条件见表 2。

表 2 极化条件

材 料	电压(V/mm)	温度($^{\circ}\text{C}$)	时间(min)
F ₁ 型PZT	3200~3500	9~100	8—10
SF型PZT	3500~4000	110~125	8—10

极化完毕, 晶片出极化槽后在苯或甲苯溶液中洗去极化油。按规格分类编号, 标明正负极, 放置 4 天待测。

2.12 测试

是研制压电材料全过程中的结尾工序。测量的目的在于鉴定压电元件的质量和压电特性。由于压电材料的配方不同和制备工艺条件的差异, 都会引起压电性能和物理参数的变化, 而且各种材料的使用方面又不同, 所以对研制的每批晶片都要逐个测试。主要表征材料性能的参数有:

(1) 机电耦合系数 K , 其反映了压电材料的机械能与电能之间的耦合关系。

(2) 电损耗因数(或叫电学品质因数) $\text{tg}\delta$, 是评定压电材料机电效率, 判别材料好坏, 选择材料和制作器件的主要依据。

(3) 机械品质因数 Q_m , 反映压电振子在谐振时的损耗程度。

(4) 压电材料还有压电常数 d_{ij} 、 g_{ij} 、 e_{ij} 、 h_{ij} 等多种特征参数。 $i=1, 2, 3$ 代表电学量(指电场强度或电位移的)方向; j 代表力学量(指应力或应变的)方向。

压电材料主要参数的测试方法、使用的仪器、对样品的规格要求及查表计算等一系

列问题的处理方法步骤, 见文献[5]。

4 使用

通过对反复研制的 F₁ 型 PZT 和 SF 型 PZT 的测试比较和分析得到: F₁ 型 PZT K 值较高, 损耗很低, Q 值高适宜于制作较大功率的发射型超声换能器; SF 型 PZT 的 K 值、 Q_m 值适中, 损耗低, d_{ij} 和 g_{ij} 高, 故适宜于制作收发兼用的高灵敏度、性能稳定的超声换能器。

我们研制的这两种压电超声换能器材料, 被用于制作成三种用途的超声换能器: 超声诊断、声学测量和超声治疗用的换能器, 在实际中长期使用, 性能良好。用 SF 型 PZT 制作的 2.5MHz A 型探头在西安医科大学第二附属医院、第四军医大学附属医院和西安市第四医院等单位使用。其中, 西安医科大学第二附属医院作了 800 余病例, 用其检查了胆囊、肝、脾脏及肾脏等的正常与病变(西安市第四医院检查次数太多, 未统计出)。他们评价: “用这种材料制作的换能器能应用于 A 型超声诊断范畴的各种疾病”。第四军医大学作了 240 余病例, 包括检查葡萄胎等, 临

床反映“该材料制作之换能器在灵敏度和探测深度等方面都达到其诊断仪原配探头的指标。”

用SF型PZT制作的声学测量用换能器和消声水槽测试中的收发兼用换能器，使用效果也很好。

用F₁型PZT制作了体穴位治疗机所用的换能器经陕西省人民医院等单位长期使用，效果良好。

5 结语

压电材料从研制到测试，工艺繁杂环节很多。因此，要研制出具体使用的性能特别优异的医用压电超声换能器材料，用以改善和提高医用压电超声换能器的性能的话，仍需从材料的种类、配方组成及工艺等方面进行探讨。就我们研制的这两种医用压电超声换能器材本身来看，其性能稳定、实用性强、

便于生产，因而有进一步开发研究、扩大应用的必要。

参加过部分研制工作的有：杨宏娥、韦瑞辉、阎杰、陈玲、杨怡平和李道平等同志。

参考文献

- 1 [美]B.贾菲等著，林声和译，压电陶瓷，科学出版社，1979；252~267
- 2 [日]田中哲郎等编，陈俊彦等译，压电陶瓷材料，国家海洋局第五海洋研究所出版，1977；44~58
- 3 许煜寰等编，铁电与压电材料，科学出版社，1978；170~185
- 4 山东大学压电铁电物理教研室编，压电陶瓷及其应用，山东人民出版社，1974；93~154
- 5 李全禄等编，无机新材料(讲义)，陕西师范大学声学所、化学系，1988；

(上接第20页)

完全无伤。但不管中耳是否损伤，最终导致的听阈偏移均在37—44dB的范围之内，组伤情评定内耳重于中耳。H舱的脉冲噪声压力峰值虽未能直接造成鼓膜穿孔，但声音的能量可通过中耳传导系统有效地冲击内耳，致使内耳出现较重的伤情，电镜和光镜下可见，内耳的损伤部位主要在耳蜗的第2、3圈，伤情较重时可累及底圈。由于外毛细胞对声作用要比内毛细胞敏感，因此，外毛细胞的损伤最重。Hamernik等指出155dB、161dB和166dB的脉冲噪声引起的外毛细胞损伤是内毛细胞损伤的30倍^[3]。有的实验表明，外毛细胞在一定的频率范围内完全损伤，会导致约50dB的听力损失，而缺少一部分内毛细胞，听力损失就会超过50dB^[2]。驾驶台组有的动物第2、3圈外毛细胞出现大量丧失，而有的动物只有少量内毛细胞出现折断和融合现象，但听阈偏移很接近，均在40~

50dB之间，这与上述报告的结果十分一致。

我们以往的研究表明，脉冲噪声对人体和豚鼠听觉器官的损伤规律是相似的，但人的耐受性较豚鼠高，人的安全界线相当于豚鼠的轻伤界线。据此，我们认为，发射一枚导弹，上驾驶台是不安全的，H舱欠安全。其他舱室都安全。

参考文献

1. Liang Zhian, Laws governing the damage of the auditory system by impulse of weapon origin, Proceedings 1987 International Conference on Noise Control Engineering (Beijing, China) 1061~1064.
2. F.普凡德尔著，张思纯、洪启智译 爆炸声损伤1984·98~102，解放军出版社。
3. Hamernik R.P, et al. Impulse noise trauma, A study of histological susceptibility, Otolaryngology, 1974; 99(2); 139~144.