



压电陶瓷压电原理、 应用与制作工艺

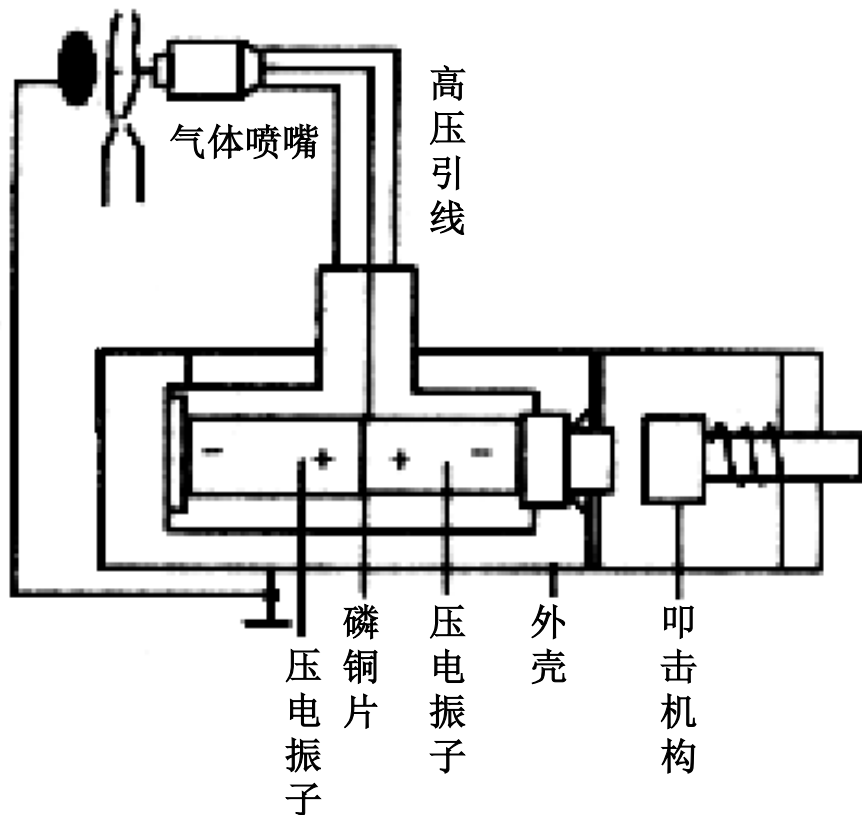


内 容

- 压电陶瓷的压电原理
- 压电陶瓷的用途
- 压电陶瓷的制作工艺
 - 配料
 - 预烧
 - 混合和粉碎
 - 成型与排塑
 - 烧结
 - 极化

压电陶瓷的压电原理

● 压电现象与压电效应

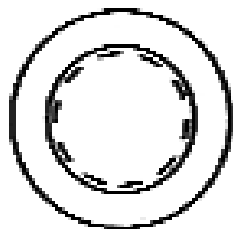


压电陶瓷因受力形变而产生电的效应，称为**正压电效应**。

压电陶瓷点火示意图

压电陶瓷的压电原理

● 压电现象与压电效应



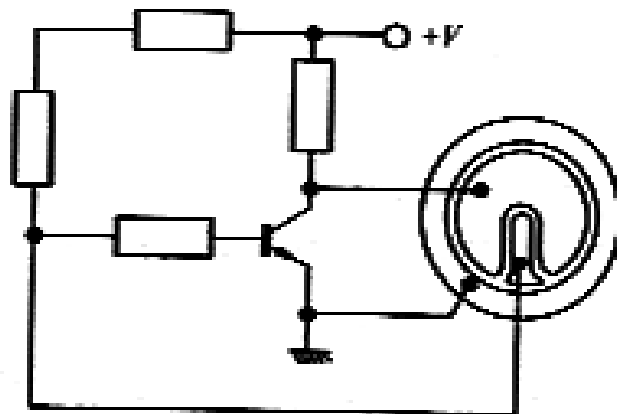
节点支承



边缘支承



中心支承

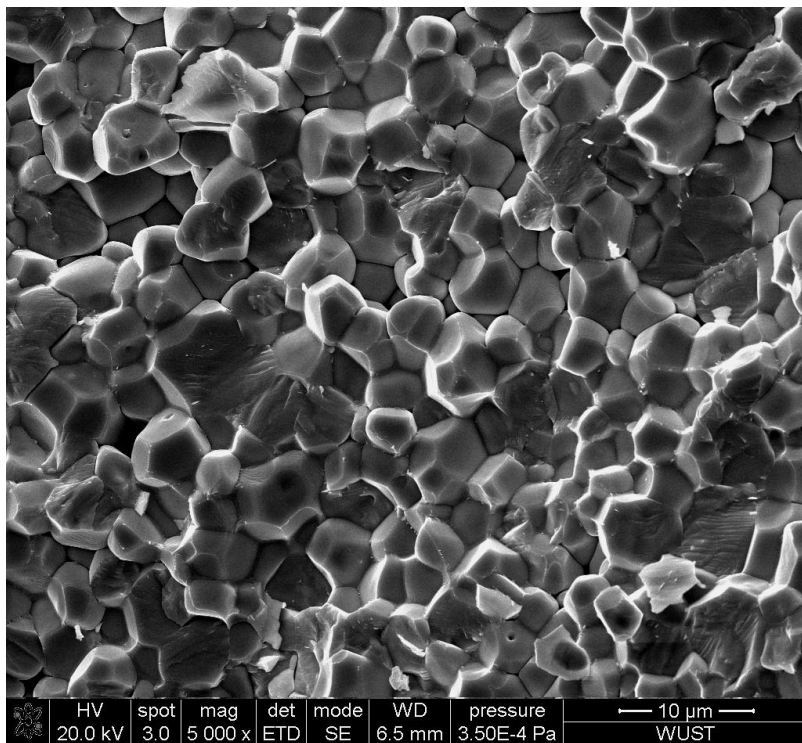


压电蜂鸣器

压电陶瓷因加电压而产生形变的效应，称为**逆压电效应**。

压电陶瓷的压电原理

- 压电陶瓷内部结构(压电陶瓷是多晶体)

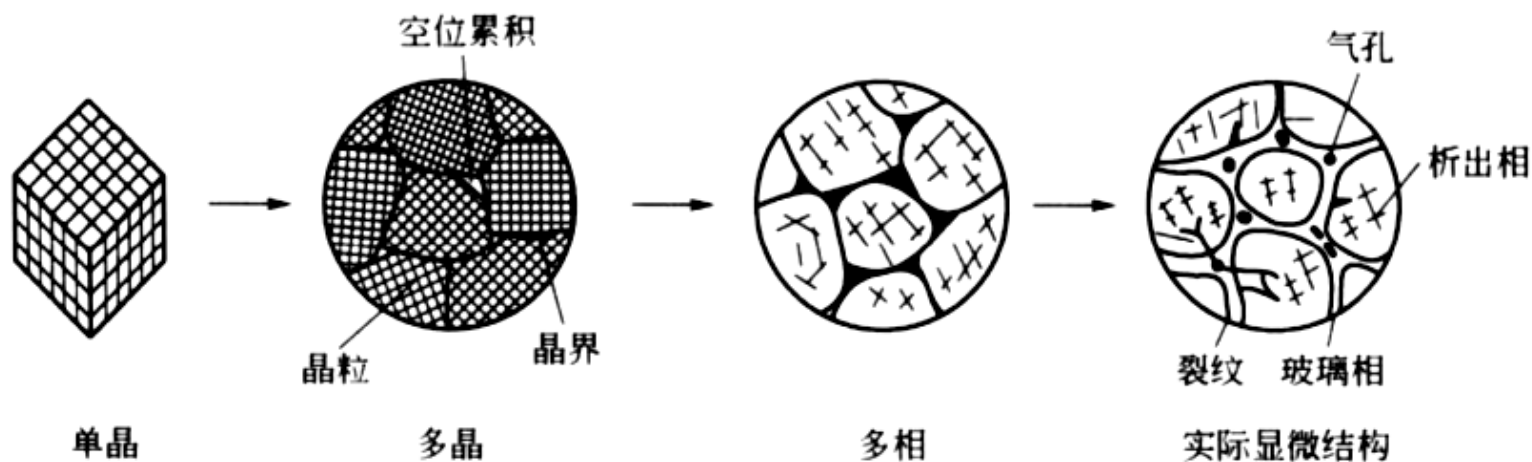


压电陶瓷
由小晶粒无规则镶嵌成，如图所示。

BSPT压电陶瓷断面SEM照片

压电陶瓷的压电原理

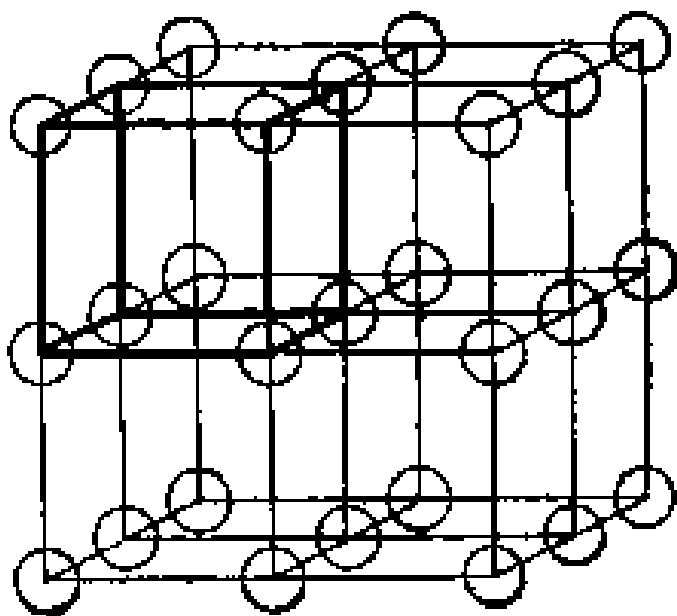
- 压电陶瓷内部结构 (压电陶瓷是多晶体)



陶瓷显微结构

压电陶瓷的压电原理

- 压电陶瓷内部结构(压电陶瓷是多晶体)

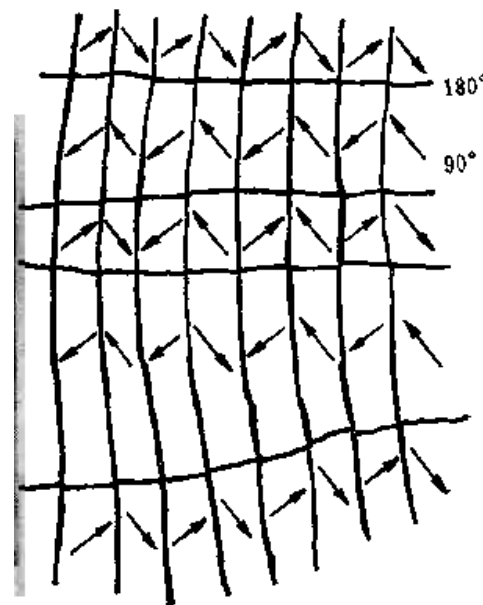
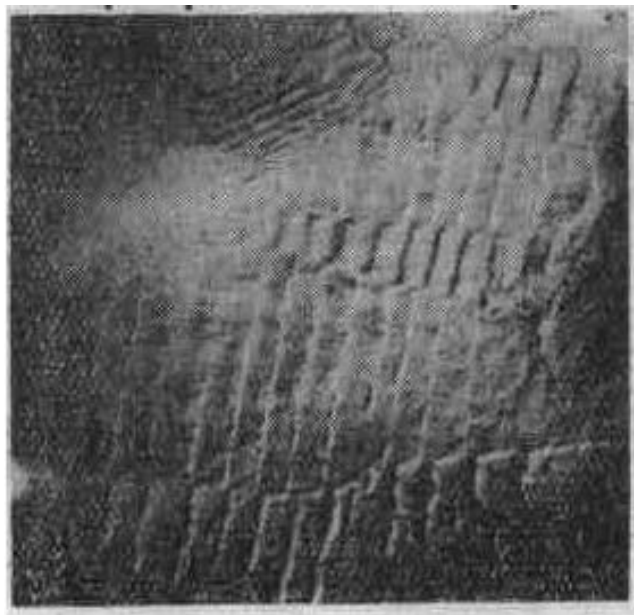


每个小晶粒微观上是由原子或离子有规则排列成**晶格**，可看为一粒小单晶。

原子在空间排列成晶格示意图

压电陶瓷的压电原理

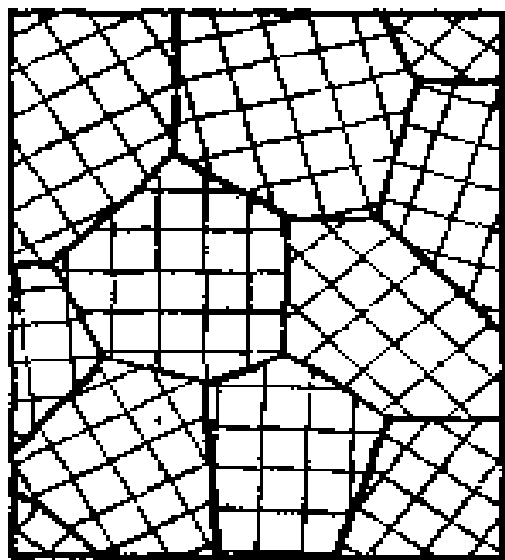
- 压电陶瓷内部结构(压电陶瓷是多晶体)
每个小晶粒内还具有**铁电畴**。



PZT陶瓷中电畴结构显微照片

压电陶瓷的压电原理

- 压电陶瓷内部结构(压电陶瓷是多晶体)

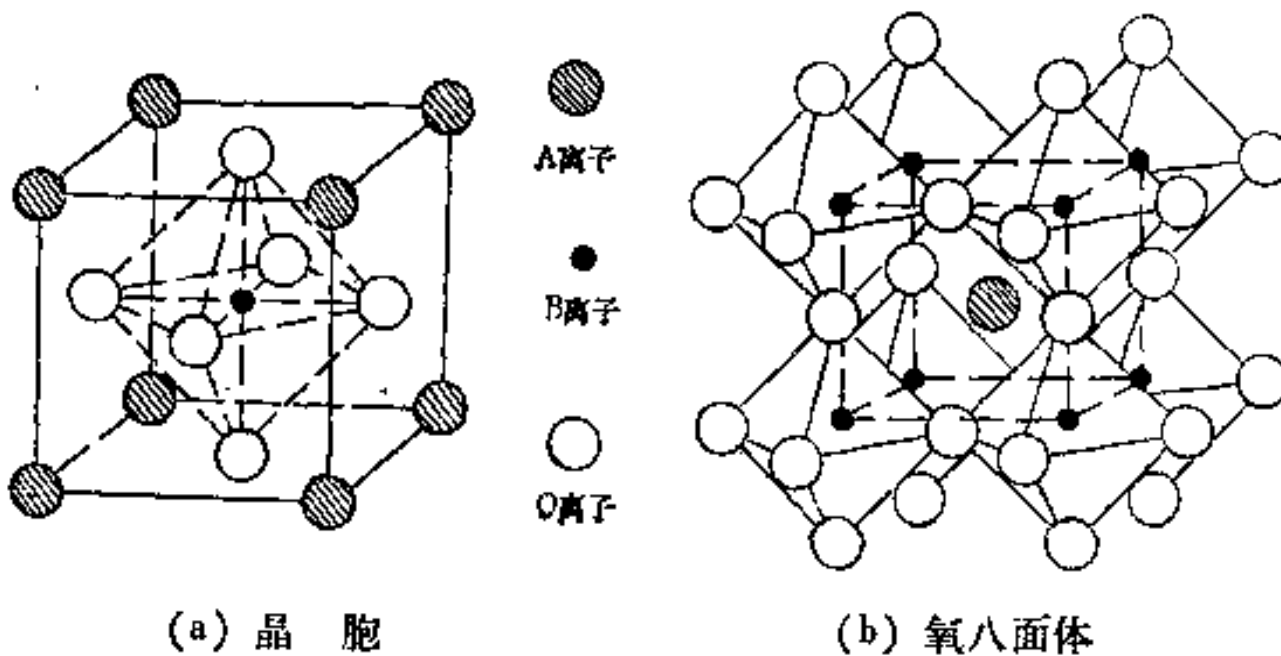


整体看来，
晶粒与晶粒的晶
格方向不一定相
同，排列是无规
则的。这样的结
构称其为多晶体。

晶粒的晶格取向示意图

压电陶瓷的压电原理

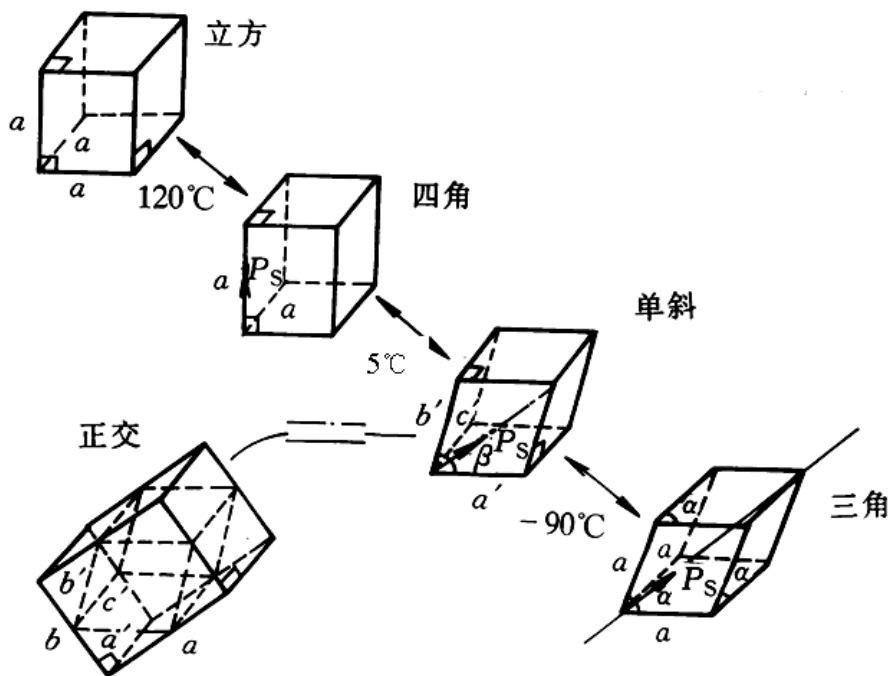
- 压电陶瓷内部结构(压电陶瓷的晶胞)



钙钛矿型的晶胞结构

压电陶瓷的压电原理

● 压电陶瓷内部结构（晶胞与自发极化）

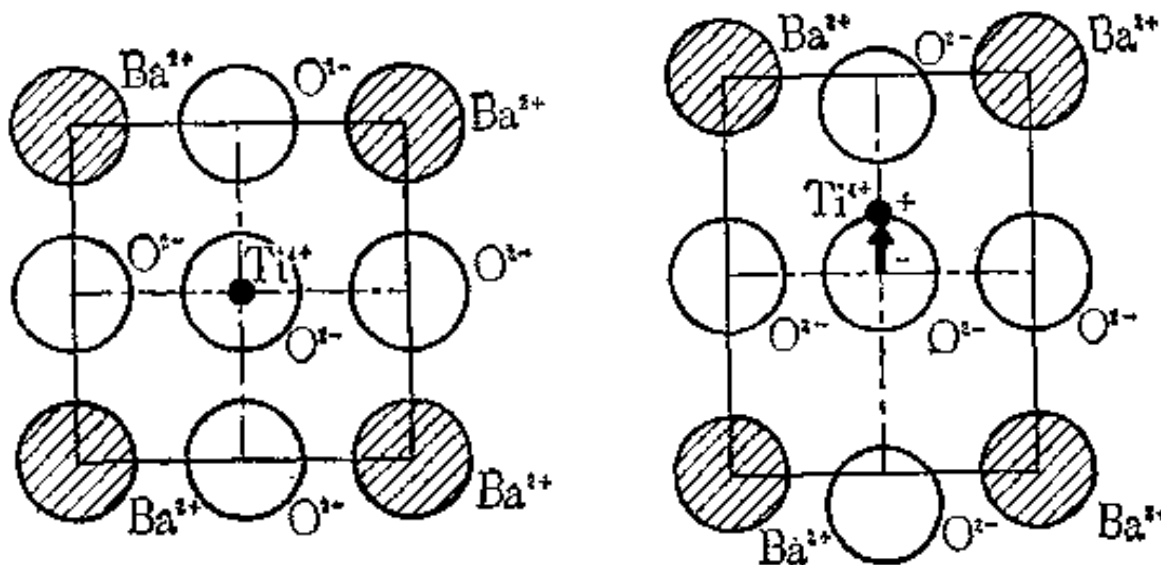


压电陶瓷的晶胞结构随温度的变化有所变化。

钛酸钡晶胞结构随温度的转变

压电陶瓷的压电原理

• 压电陶瓷内部结构（晶胞与自发极化）



BT中自发极化产生示意图

这种电极化不是由外电场产生，而是由晶体自身产生的，所以成为**自发极化**，其相变温度 T_C 称为**居里温度**。



压电陶瓷的压电原理

• 压电陶瓷内部结构（电畴形成）

①c轴方向决定自发极化取向

②能量最低原则决定畴结构

晶格匹配要求 → 晶胞自发极化取向一致小区的存在

能量最低要求 → 自发极化取向不一致小区的搭配

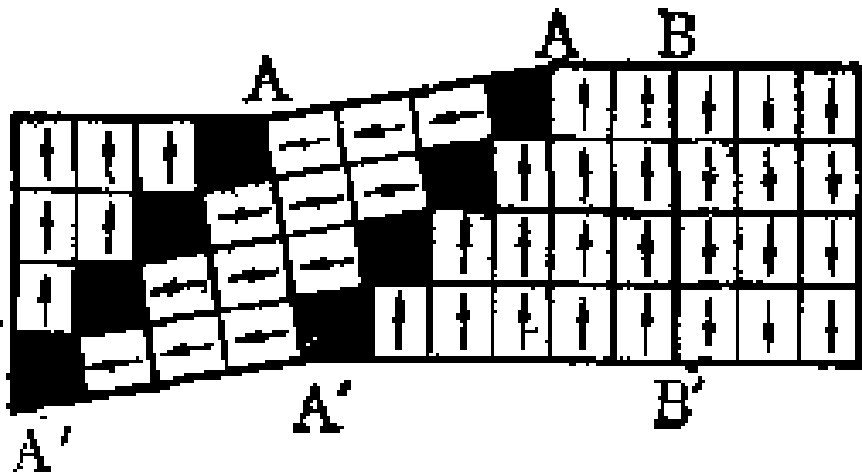
} 晶粒中形成一定的小区排列状态——**畴结构**

③相结构决定畴壁类型

压电陶瓷的压电原理

• 压电陶瓷内部结构（电畴形成）

因为晶粒为四方相时，自发极化取向与原反应立方相三个晶轴之一平行，所以，相邻两个畴中自发极化方向只能成 90° 角或 180° 角，相应电畴交界面就分别称为 90° 畴壁和 180° 畴壁。

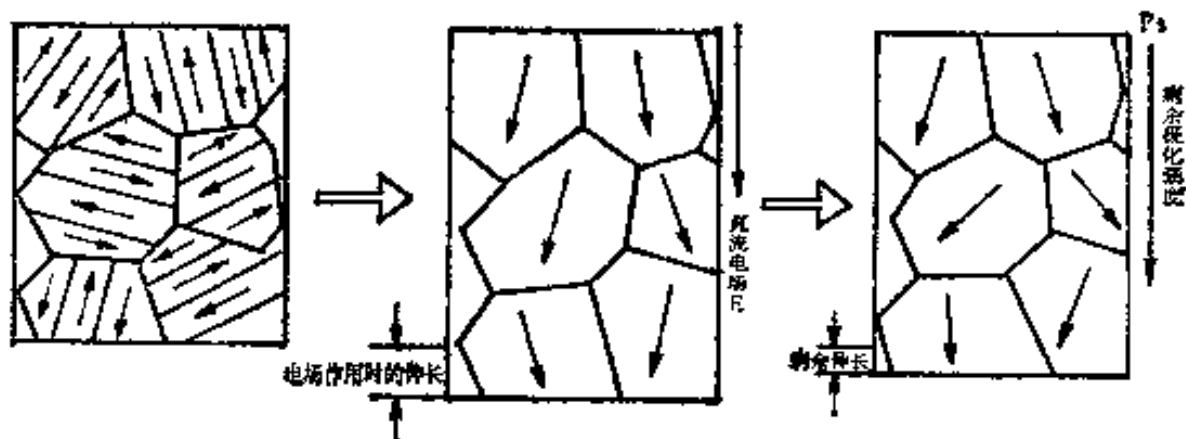


四方相晶体
 90° 畴壁和 180° 畴
示意图

压电陶瓷的压电原理

• 压电陶瓷内部结构（电畴的运动）

电畴在外电场作用下的运动



a) 极化前 (b) 极化过程 (c) 极化后
压电陶瓷在极化中电畴变化示意图



ZJ-3型准静态D33测试仪

ZJ-3型压电测试仪（静压电系数d33测量仪）是为测量压电材料的d33常数而设计的专用仪器，它可用来测量具有大压电常数的压电陶瓷，小压电常数的压电单晶及压电高分子材料。此外，也可测量任意取向压电单晶以及某些压电器件的等效压电d' 33常数，仪器测量范围宽，分辨率细，可靠性高，操作简单，对试样大小及形状无特殊要求，圆片、圆环、圆管、方块、长条、柱形及半球壳等均可测量，测量结果和极性在三位半数字面板表上直接显示。ZJ-3型增加了对被测元件的放电保护、放电提示以及被测波形输出等功能，使得仪器在测量未放电（尤其是较大尺寸）的压电元件时具备了高电压放电提示及保护功能，本仪器是从事压电材料及压电元件生产、应用与研究部门的必备仪器。

二、主要应用领域：无损检测超声检测，医疗超声检测，航空航天，石油天然器，汽车物联网，海军，工业，消费者程序等。

三、参考标准：

GB3389. 4-82 《压电陶瓷材料性能测试方法 纵向压电应变常数d33的静态测试》

GB/T3389. 5-1995 《压电陶瓷材料性能测试方法 圆片厚度伸缩振动模式》

GB000?Tj1. 1/T3389. 4-1982 《压电陶瓷材料性能测试方法 柱体纵向长度伸缩振动模式》

GB/T 3389. 7-1986 《压电陶瓷材料性能测试方法 强场介电性能的测试》

GB/T3389. 8-1986 《压电陶瓷材料性能测试方法 热释电系数的测试》

ZJ-3型准静态D33测试仪



四、产品主要功能：

- * 测量块体压电材料的d33常数
- * 测量具有大压电常数的压电陶瓷
- * 测量小压电常数的压电单晶及压电高分子材料
- * 测量任意取向压电单晶以及某些压电器件的等效压电d' 33常数
- * 测量薄膜材料即PVDF等薄膜材料d33常数

五、主要技术指标

d33测量范围：

★ ×1挡：10到2000pC/N，20 至4000pC/N，可以升级到10000PC/N.

★×0.1挡： 1到200pC/N，2 至400pC/N。

★可以配套PZT-JH10/4/8/12型压电极化装置使用

★可以配套ZJ-D33-YP15压电压片机使用

误差：×1挡：±2%±1个数字，当d33在100到4000pC/N；

★计量标定标准样尺寸：18mm*0.8mm，老化时间：2-3年（评判压电测试仪准确性能的重要依据之一）

±5%±1个数字，当d33在10到200pC/N；

×0.1挡：±2%±1个数字，（当d33在10到200pC/N）

±5%±1个数字，当d33在10到20pC/N。

分辨率： ×1挡：1 pC/N； ×0.1挡：0.1 pC/N。

尺寸：施力装置：Φ110×140mm；仪器本体：240×200×80mm。

重量：施力装置：约4公斤；

仪器本体：2公斤。

电源：220伏，50赫，20瓦。

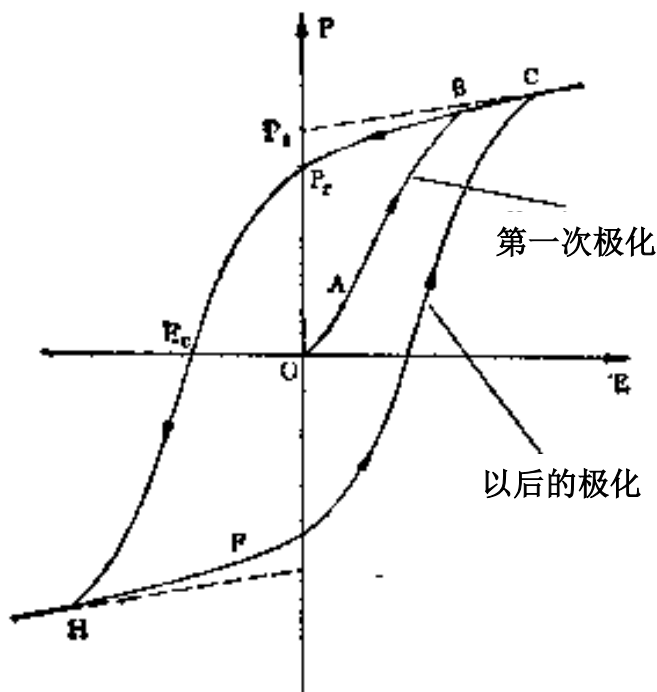


PZT-JH10/4型压电极化装置

- PZT-JH10/4高压压电极化装置主要用于10KV以下压电陶瓷或其它压电材料的极化处理，广泛应用于高校及从事压电材料研究或生产的科研及生产单位。
- 主要特点：
 - 能够同时极化1-4片试样
 - 提供三套测试夹具（可以测试粉末，单样品，及薄的压电陶瓷片）
 - 2. 安全可靠，温度补偿快、恒温精度高
 - 3. 每路当漏电流超过规定值时，都具有切断保护功能，不影响其它样片的极化，其它回路可按正常极化时间完成极化。
 - 4. 任意夹持样品尺寸为3-40mm片方型或是圆型试样
 - 5、工作电源：AC220V 50/60HZ, 额定功率：2.0kw
 - 6、压电材料极化或耐压测试：DC：0-10KV（±5%+2个字）连续可调
 - 7、总电流：10mA, 每路切断电流：0.5mA
 - 8、加热时间：可以自动设定，加热元件：优质电阻丝
 - 9、1次测试试样数量：可加载1-4片试样, 额定温度：≤180℃
 - 10、最高温度：200℃
 - 11、控温方式：智能化恒温控制（进口表），多段程序可控
 - 12、样片：样品尺寸为3-40mm片方型或是圆型试样
 - 13、外形尺寸：875*470*400（mm）
 - 14、★极化探头：优质铜电极（0.2mm）
 - 15、★标准极化样品：8片（10mm*1.5mm）
 - 16、★配套设备装置：能够配合ZJ-3和ZJ-6压电测试仪进行测量
 - 17、★配套设备装置：可以配置10MM，20MM，30MM，40MM压片夹具

压电陶瓷的压电原理

• 压电陶瓷内部结构（电畴与电滞回线）



在交变电场作用下，因电畴与自发极化的运动，压电陶瓷可观察到**电滞回线**，即具有**铁电性**。

图中， P_s 为自发极化强度， P_r 为剩余极化强度， E_c 为矫顽场强。压电陶瓷极化工序中，一般选择电场强度为**2-3倍的 E_c** 。

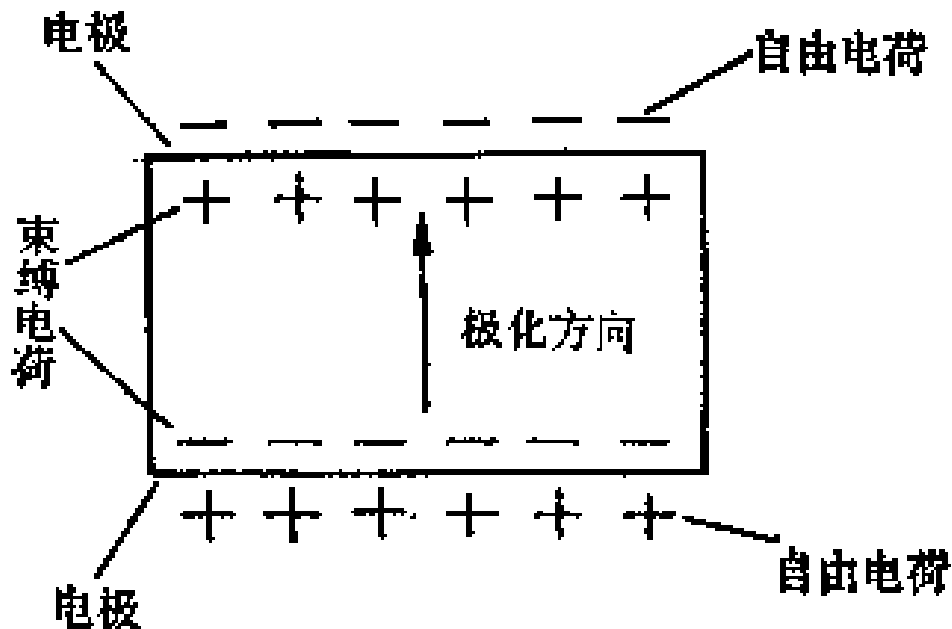


FE-5000铁电测试仪

- FE-5000A量程铁电性能测试仪是一款高量程款的铁电性能材料测试装置，这款设备可以适用于铁电薄膜、铁电体材料（既可块体材料）的电性能测量，可测量铁电薄膜电滞回线、可测出具有非对称电滞回线铁电薄膜值。设备可以扩展高温电阻，高温介电，电容-电压曲线，TSC/TSDC等功能。
- 二、主要技术指标：
 - 1. 输出信号电压：： $\pm 5000V$ （可扩展）。
 - 2、控制施加频率0.2到1000Hz（陶瓷、单晶，薄膜）PC端软件控制自定义设置；
 - 3、控制输出电流0到 $\pm 50mA$ 连续可调，PC端软件控制自定义设置。
 - 5、动态电滞回线测试频率范围 0.01Hz-5kHz
 - 6、疲劳测试频率300kHz（振幅10 V_{pp}，负载电容1 nF）；
 - 7. 测试速度：测量时间《5秒/样品•温度点
 - 8. 样品规格：块体材料尺寸：直径2-100mm，厚度0.1-10mm
 - 9. 主要功能： 动态电滞回线DHM，静态电滞回线SHM，I-V特性，脉冲PUND，疲劳Fatigue，电击穿强度BDM，漏电流LM，电流-偏压，保持力RM，
 - 10、控制方式：计算机实时控制、实时显示、实时数据计算、分析与存储
 - 11、软件采集：自动采集软件，分析可以兼容其他相关主流软件。
 - 14、测试精度： $\pm 0.05\%$
 - 16、电 压： $\pm 40V$

压电陶瓷的压电原理

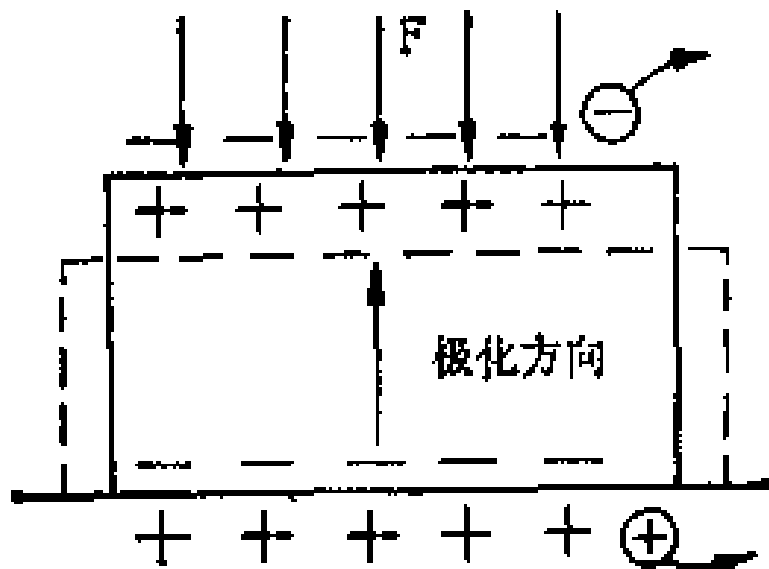
● 压电效应的再理解



瓷片内束缚电荷与电极上吸附自由电荷示意图

压电陶瓷的压电原理

• 压电效应的再理解

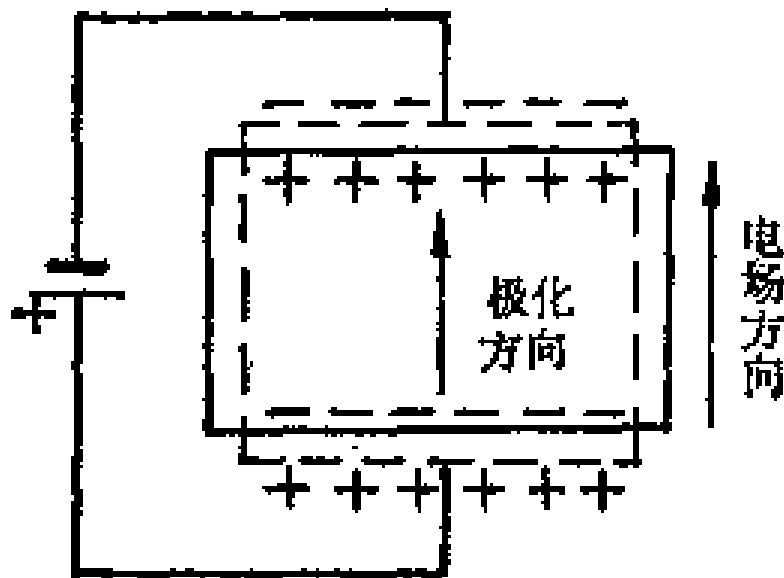


正压电效应示意图

瓷片压缩，极化强度变小，释放部分吸附自由电荷，出现放电现象。F撤除，瓷片回复原状，极化强度变大，吸附一些自由电荷，出现充电现象。这种由机械能转变为电能的现象，称为**正压电效应**。

压电陶瓷的压电原理

• 压电效应的再理解



逆压电效应示意图

在瓷片上施加与极化方向相同电场。极化强度增大，瓷片发生伸长形变。反之则发生缩短形变。这种由电能转变为机械能的现象，称为**逆压电效应**。



压电陶瓷的主要参数

作为介电材料，可用介电系数 ε ，介电损耗 $\operatorname{tg} \delta$ ，绝缘电阻率 ρ 和抗电强度 E_b 等表征。

作为压电材料，还必须补充一些参数：

- 压电系数 d 、 g
- 机电耦合系数 k
- 机械品质因素 Q_m
- 频率系数 N



YDZK-03A型压电阻抗分析仪

JKZC-YDZK03M型压电阻抗分析仪具有 20 Hz 至 120 MHz 的频率范围，可在宽阻抗范围内提供 0.045%（典型值）基本精度，并且内置 40 V 直流偏置源。等效电路分析功能支持 7 种不同的多参数模型，可帮助您仿真元器件的等效参数值。

技术参数

1、 测量参数阻抗参数 $|Z| \theta_z$ $Y \theta_y$ 、 C_p 、 C_s 、 L_p 、 L_s 、 R_p 、 R_s 、 D 、 Q 、 R 、 X 、 G 、 B 、复数 Z 、复数 Y 电平监测 V_{ac} 、 I_{ac} 、 V_{dc} 、 I_{dc} 测量端子配置四端子对配置连接器类型四个 BNC（阴头）连接器。



压电陶瓷的主要参数

- 压电系数 d : 单位机械应力 T 所产生的电位移 D

$$d = D/T \quad (\text{C/N})$$

或: 单位电场强度 V/x 所产生的应变 $\Delta x/x$

$$d = (\Delta x / x) / (V / x) = \Delta x / V \quad (\text{m/V})$$

反映应力（应变）和电场（电位移）间的关系

常用的为横向压电系数 d_{31} 和纵向压电系数 d_{33} （脚标第一位数字表示压电陶瓷的极化方向；第二位数字表示机械振动方向）。



压电陶瓷的主要参数

- 压电电压系数 g ：单位应力 T 所产生的电场强度 E ；或单位电荷所产生的形变。

$$g = \Delta E / T \quad (V \cdot m / N)$$

d 和 g 在不同的角度反映了材料的压电性能， d 用得较为普遍， g 常用于接收型换能器、拾音器，高压发生器等场合。



压电陶瓷的主要参数

- 机电耦合系数 k

$$k^2 = \frac{\text{电能转变所得的机械能}}{\text{输入的电能}} \quad \text{或} \quad k^2 = \frac{\text{机械能转变所得电能}}{\text{输入的机械能}}$$

k_p 是压电材料进行机械能-电能转换的能力反映。它与材料的压电系数、 ϵ 和弹性常数等有关，是一个比较综合的参数。

机电耦合系数反映了机械能和电能之间的转换程度，由于转换不可能完全，总有一部分能量以热能、声波等形式损失或向周围介质传播，因而 k 总是小于1的。

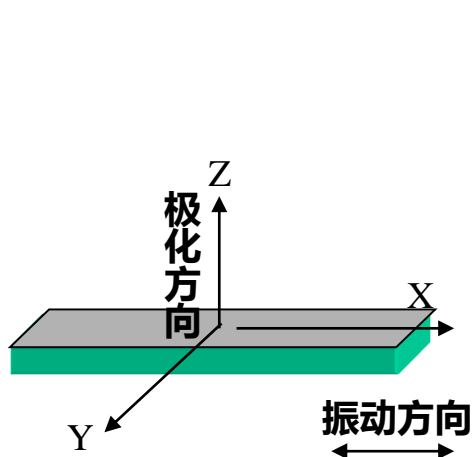


压电陶瓷的主要参数

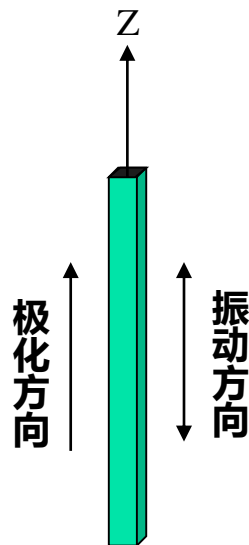
不同材料的 k 值不同；同种材料由于振动方式不同， k 值也不同。

常用的有横向机电耦合系数 k_{31} 、纵向机电耦合系数 k_{33} 、以及沿圆片的半径方向振动的平面机电耦合系数 k_p （或称径向机电耦合系数 k_r ）。

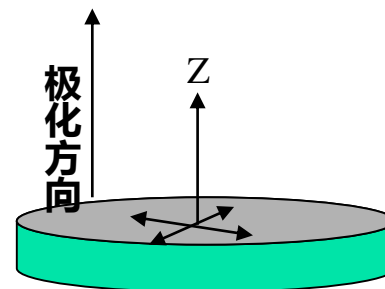
压电陶瓷的主要参数



条状振子
 K_{31} (横向机电耦合系数)



柱状振子
 K_{33} (纵向机电耦合系数)



圆片振子
 K_p (平面机电耦合系数)
 K_r (径向机电耦合系数)



压电陶瓷的主要参数

- 机械品质因素 Q_m

$$Q_m = 2\pi \frac{\text{谐振时振子储存的机械能}}{\text{每一谐振周期振子所消耗的机械能}}$$



压电陶瓷的主要参数

逆压电效应使压电材料产生形变，形变又会产生电信号，如果压电元件上加上交流信号，频率与元件（振子）的固有振动频率 f_T 相等时，便产生谐振。振动时晶格形变产生内摩擦，而损耗一部分能量（转换成热能）。为了反映谐振时的这种损耗程度而引入 Q_m 这个参数， Q_m 越高，能量的损耗就越小。

在滤波器、谐振换能器、压电音叉等谐振子中，要求高的 Q_m 值。



压电陶瓷的主要参数

- **频率系数 N ：**压电振子的谐振频率 f_0 与振动方向上线度的乘积。

$$N = f_0 L$$

只与材料性质相关，而与尺寸因素无关。

压电陶瓷的用途



应用领域		举 例
电源	压电变压器	雷达，电视显像管，阴极射线管，盖克技术管，激光管和电子复制机等高压电源和压电点火装置
信号源	标准信号源	振荡器，压电音叉，压电音片等用作精密仪器中的时间和频率标准信号源
信号转换	电声换能器	拾声器，送话器，受话器，扬声器，蜂鸣器等声频范围的电声器件
发射 与接收	超声换能器	超声切割，焊接，清洗，搅拌，乳化及超声显示等频率高于20KHz的超声器件，压电马达，探测地质构造，油井固实程度，无损探伤和测厚，催化反应，超声衍射，疾病诊断等各种工业用的超声器件
	水声换能器	水下导航定位，通讯和探测的声纳，超声探测，鱼群探测和传声器等

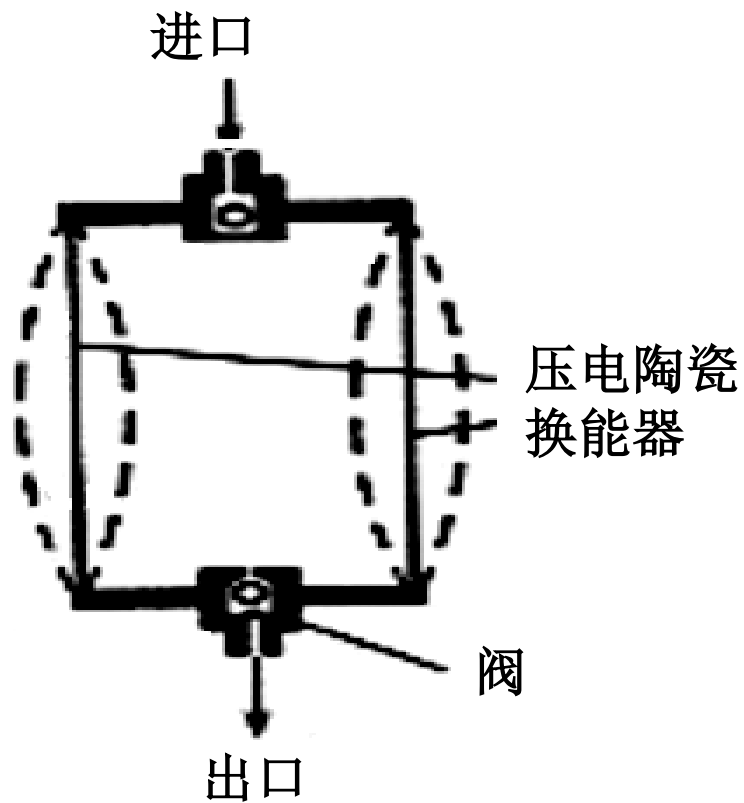
压电陶瓷的用途



信号处理	滤波器	通讯广播中所用各种分立滤波器和复合滤波器，如彩电中频滤波器；雷达，自控和计算系统所用带通滤波器，脉冲滤波器等
	放大器	声表面信号放大器以及振荡器，混频器，衰减器，隔离器等
	表面波导	声表面波传输线
传感与计测	加速度计 压力计	工业和航空上测定振动体或飞行器工作状态加速度计，自动控制开关，污染检测用振动计以及流速计，流量计和液面计等
	角速度计	测量物体角速度及控制飞行器航向的压电陀螺
	红外探测计	监视领空，检测大气污染浓度，非接触式测温以及热成像，热电探测、跟踪器等
	位移与致动器	激光稳频补偿元件，显微加工设备及光角度，光程长的控制器
存贮	调制	电光和声光调制的光阀，光闸，光变频器 and 光偏转器，声开关
	存贮	光信息存贮器，光记忆器
	显示	铁电显示器，声光显示器等
其它	非线性元件	压电继电器等

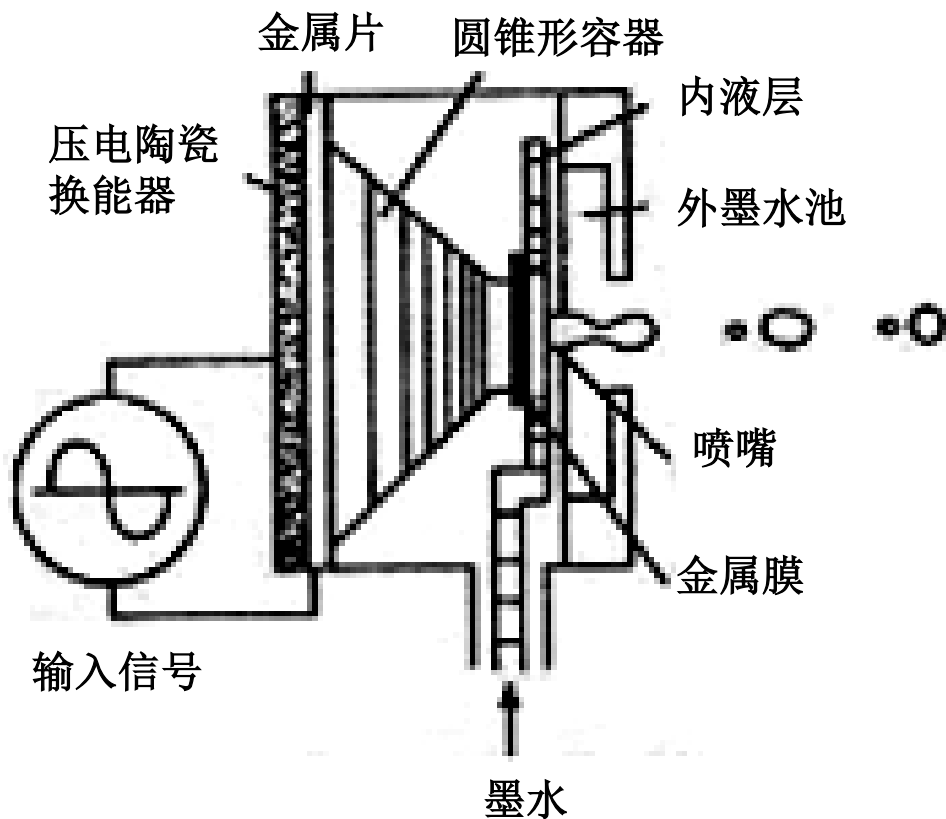
压电陶瓷的用途

• 压电陶瓷泵



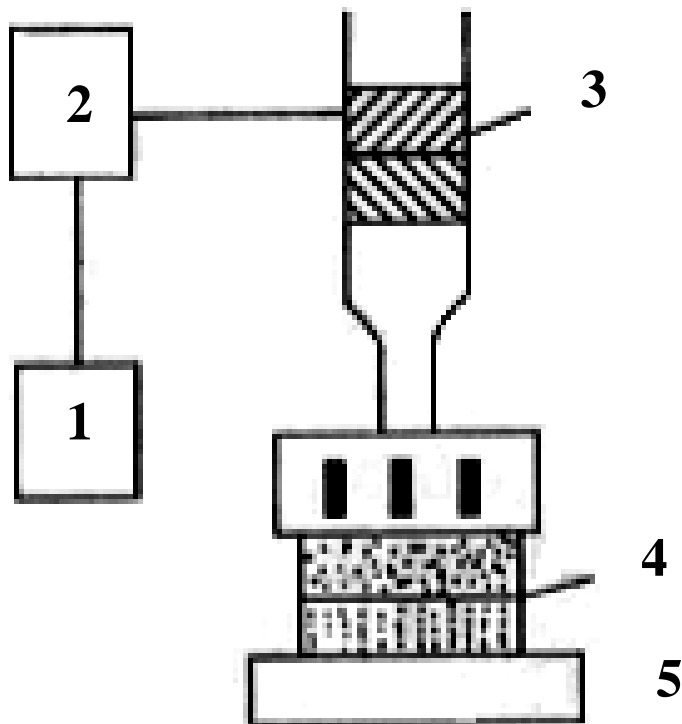
压电陶瓷的用途

● 压电陶瓷喷墨打印



压电陶瓷的用途

• 压电陶瓷超声波焊接



- 1.焊接程序控制器;
- 2.超声发生器;
- 3.换能器声学系统;
- 4.焊件;
- 5.工作台



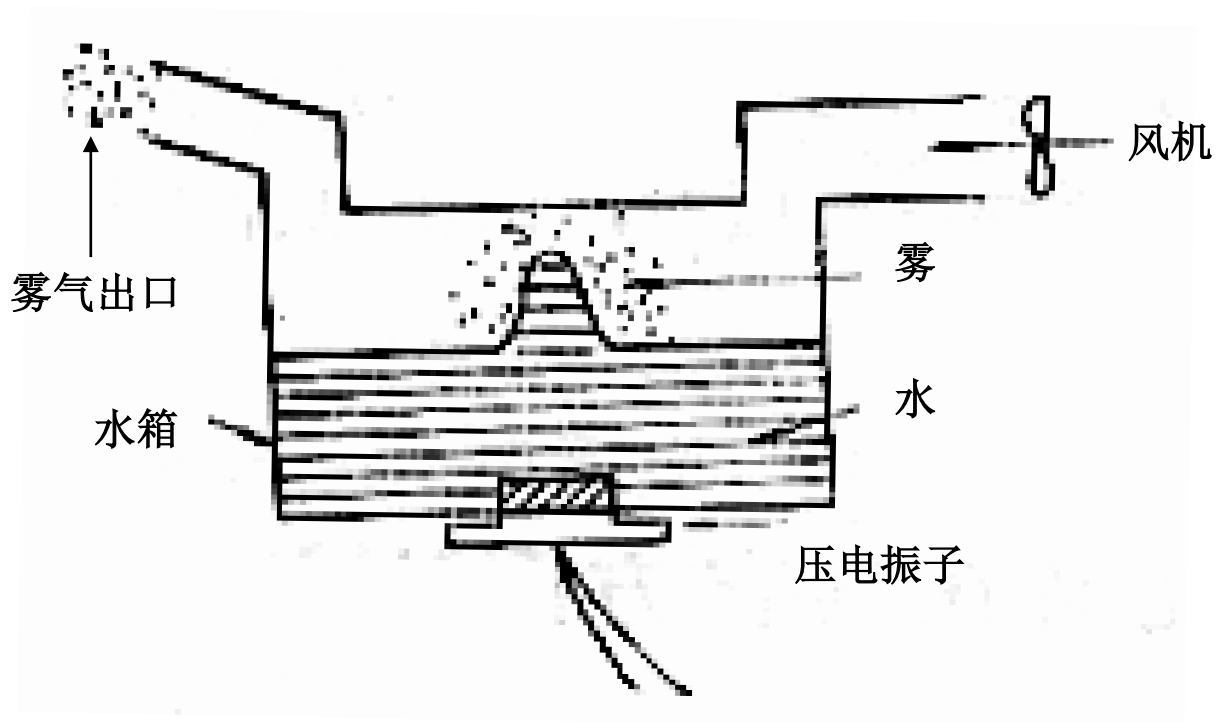
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷超声波焊接



压电陶瓷的用途

• 压电陶瓷加湿器





压电陶瓷的用途

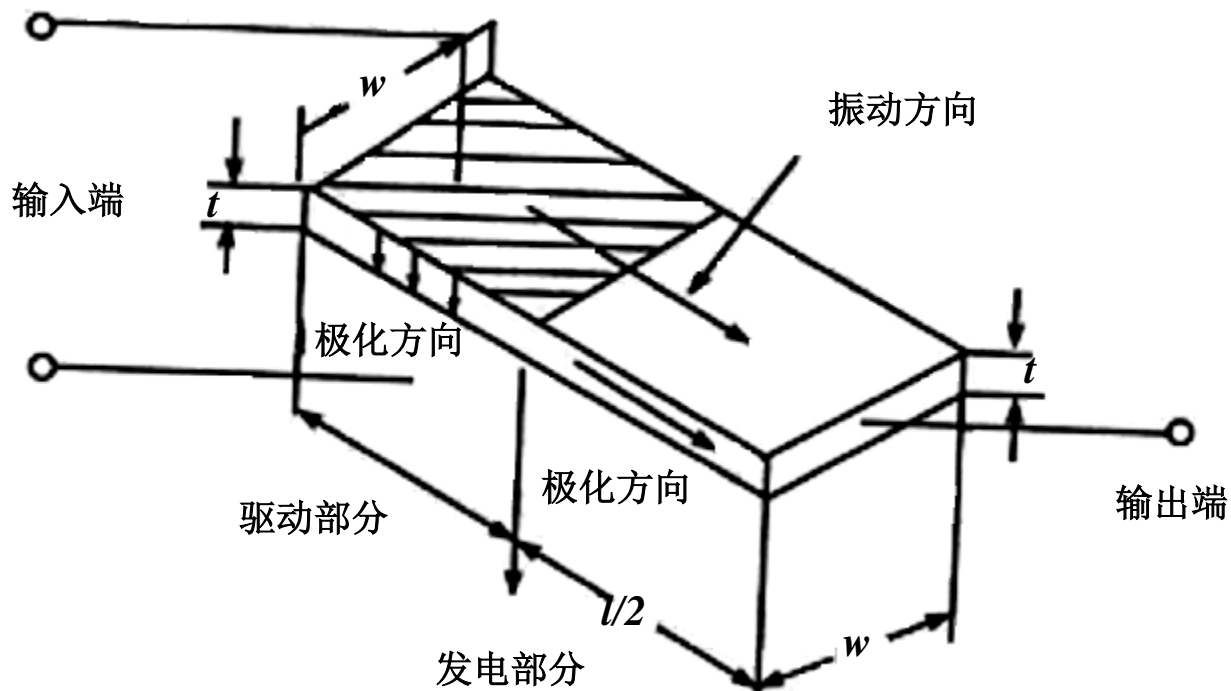
• 压电陶瓷加湿器



功率	<20瓦	噪声	45分贝
额定风量	110立方米每小时	加湿量	300毫升每小时
工作环境温度	10℃~40℃	工作环境湿度	0~80%RH,无凝水

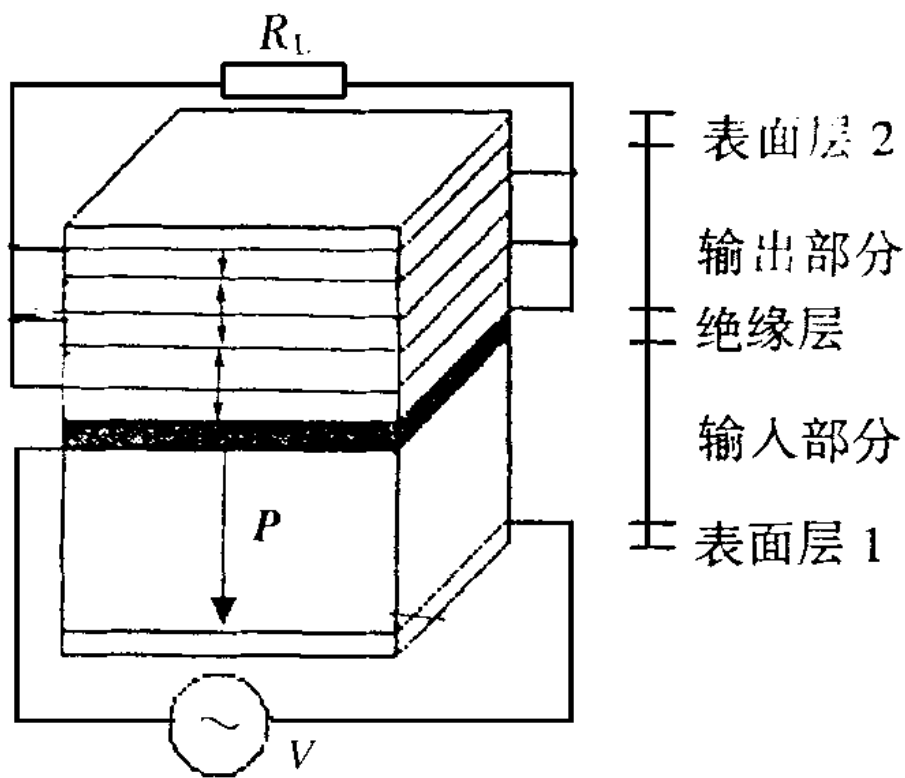
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷变压器（升压型）

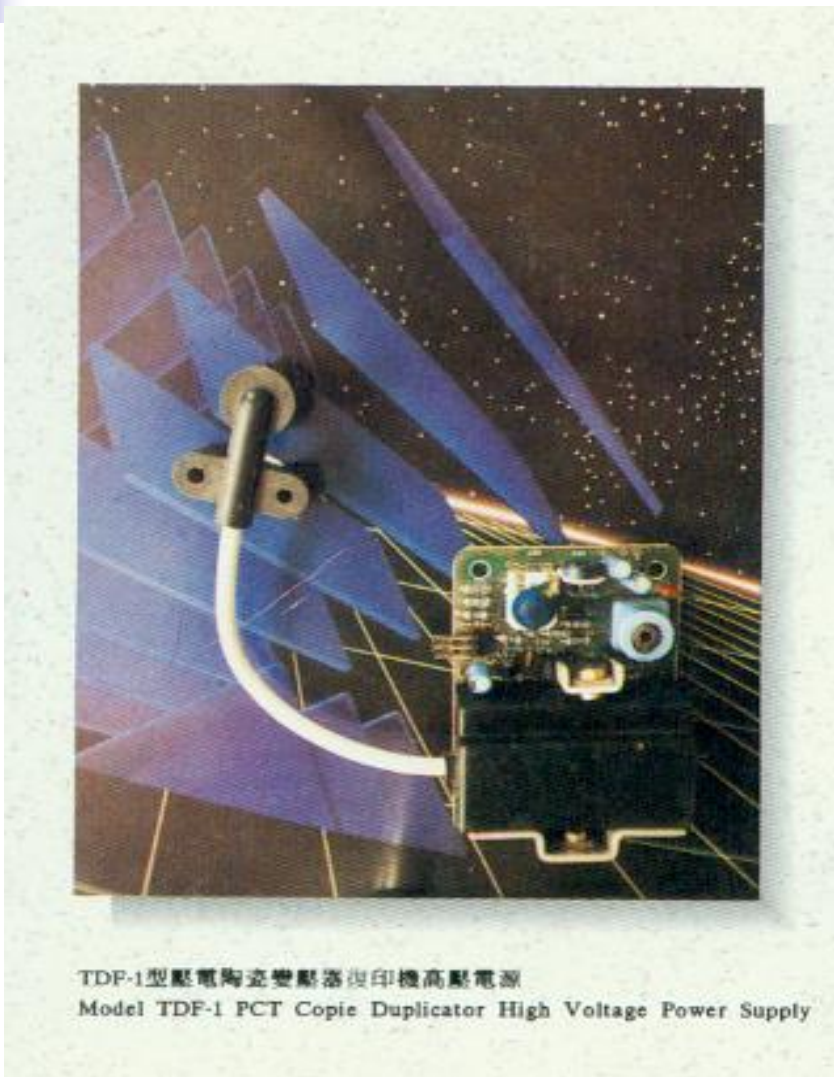


压电陶瓷的用途

● 压电陶瓷变压器（降压型）



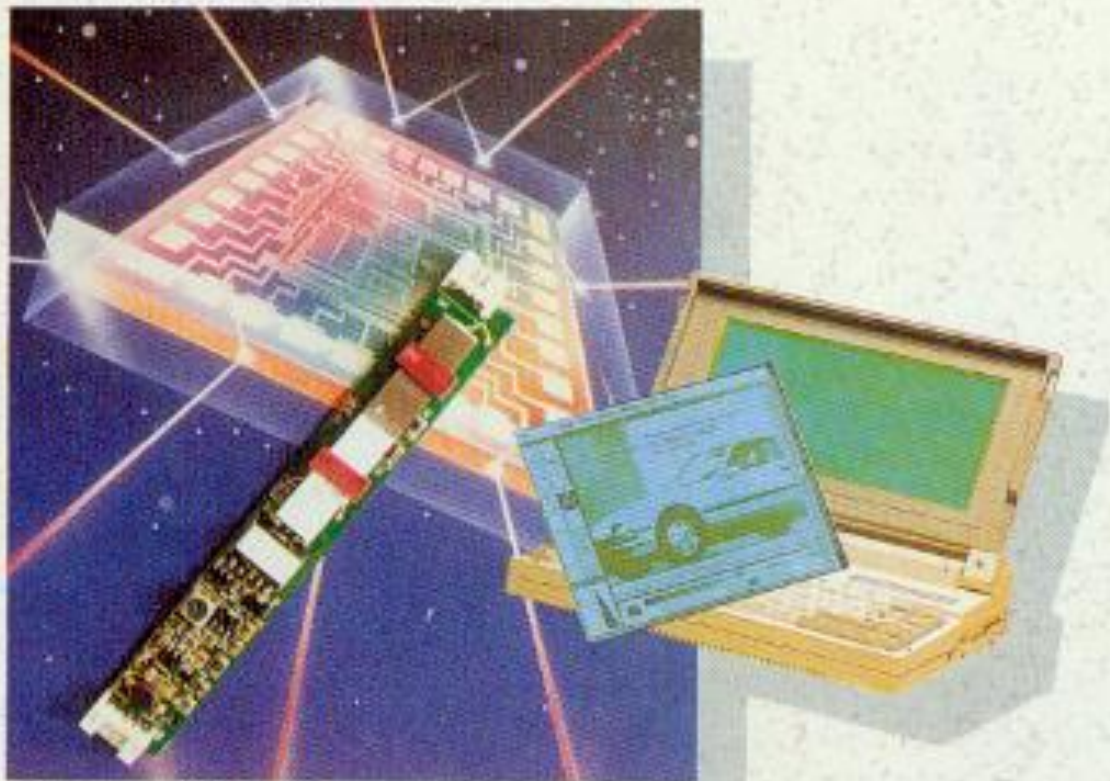
压电陶瓷的用途



TDF-1型压电陶瓷变频器复印机高压电源
Model TDF-1 PCT Copie Duplicator High Voltage Power Supply

压电陶瓷
复印机电源

压电陶瓷的用途



PCT 筆記本型電腦LCD背光電源
PCT Notebook Computer's LCD Backlight Power Supply

笔记本电脑背光电源

压电陶瓷的用途



压电陶瓷变压器
便携式激光电源

压电陶瓷的用途



激光血管内
照射治疗仪

LZ-100 型氦氖激光血管内照射治疗仪
Model LZ-100 He-Ne Laser Physiotherapy Machine

压电陶瓷的用途



PZT-JH10/4压电陶瓷极化台

压电陶瓷的用途



压电变压器电警棍

压电陶瓷的用途



压电陶瓷变压器雷
达显示器高压电源

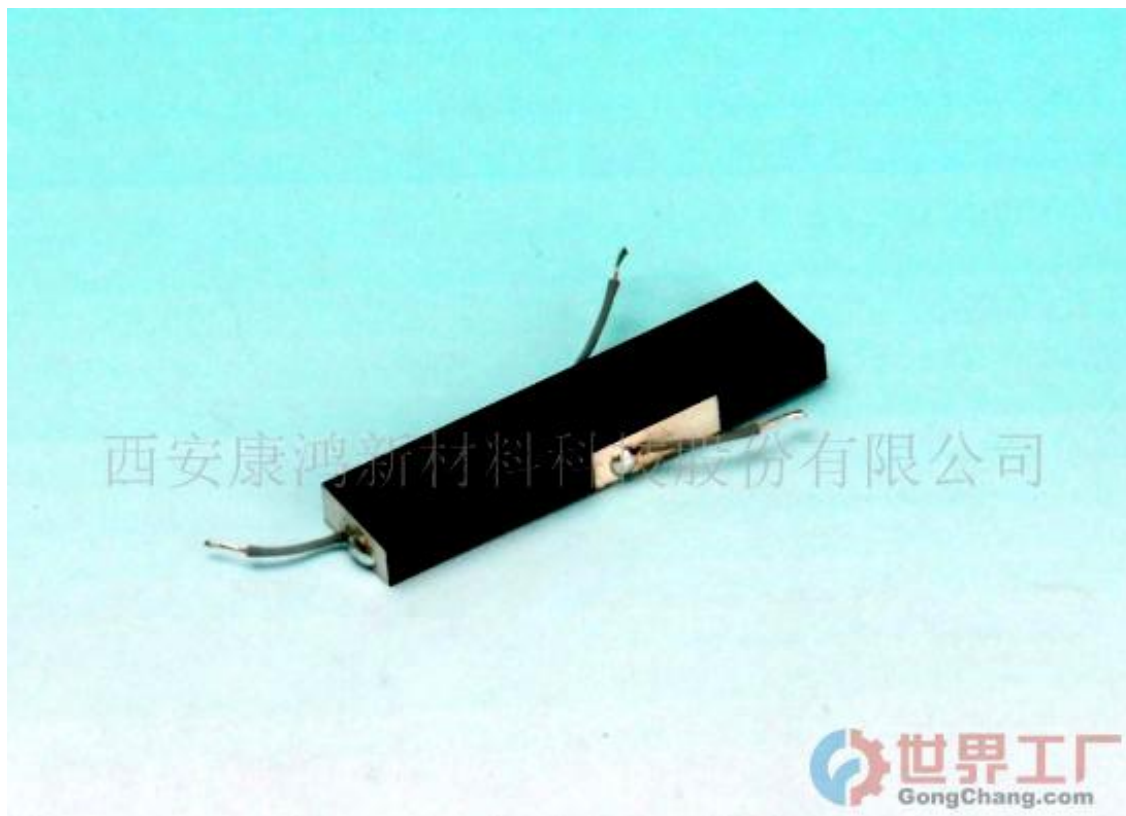
TGD-1型壓電陶瓷變壓器雷達高壓電源

Model TGD-1 PCT High Voltage Power Supply with Radar Display



压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷变压器（升压型）





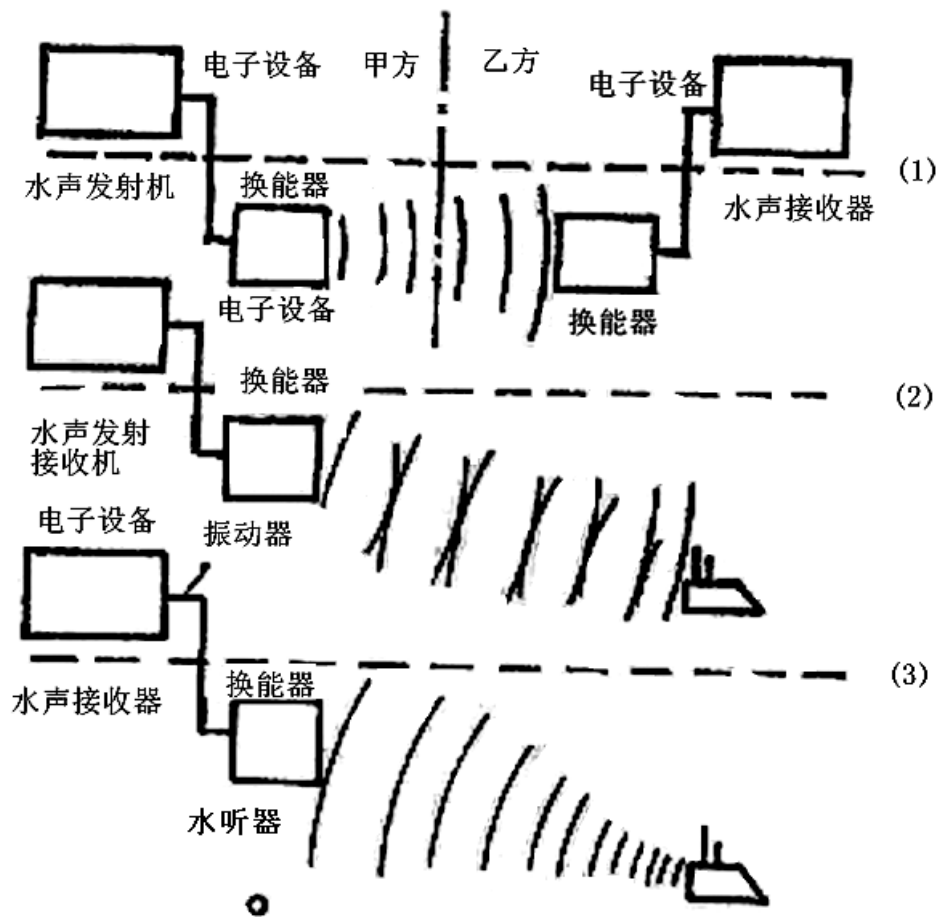
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷变压器（降压型）



压电陶瓷的用途

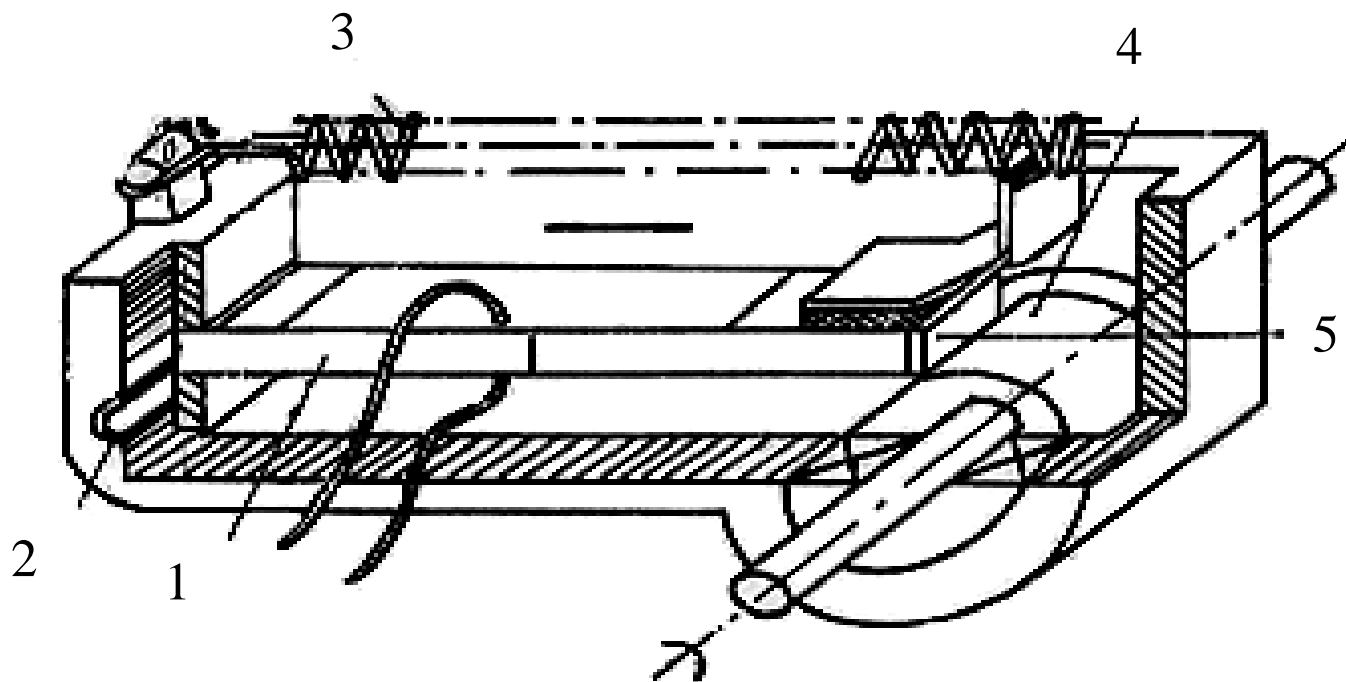
● 压电陶瓷水声设备



(1) 水声通讯仪；
(2) 主动式声纳（回声定位仪）；
(3) 被动式声纳

压电陶瓷的用途

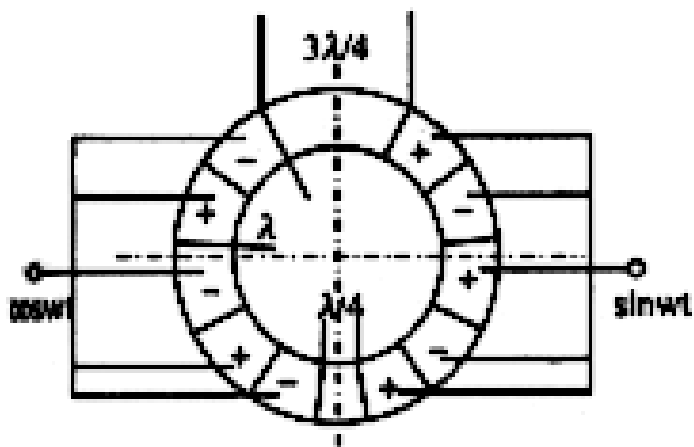
● 压电陶瓷超声马达（驻波型）



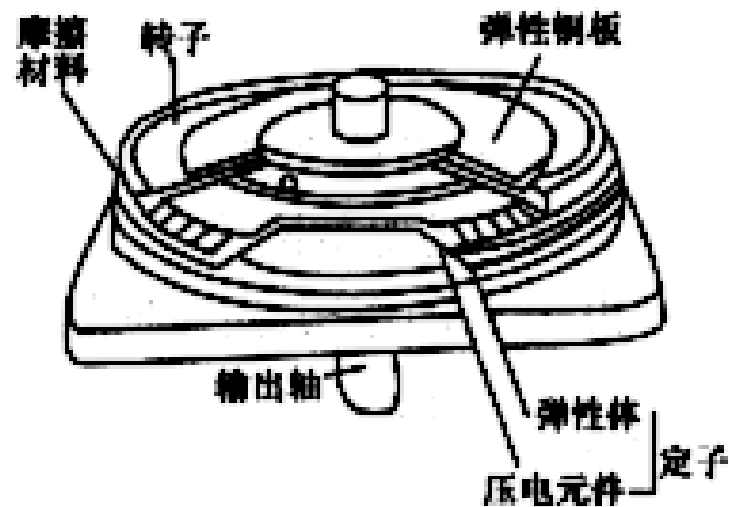
1. 压电元件；
2. 弹性衬垫；
3. 弹簧；
4. 转子；
5. 磨衬垫

压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷超声马达（行波型）



(a) 定子压电片



(b) 轴输出结构

压电陶瓷的用途

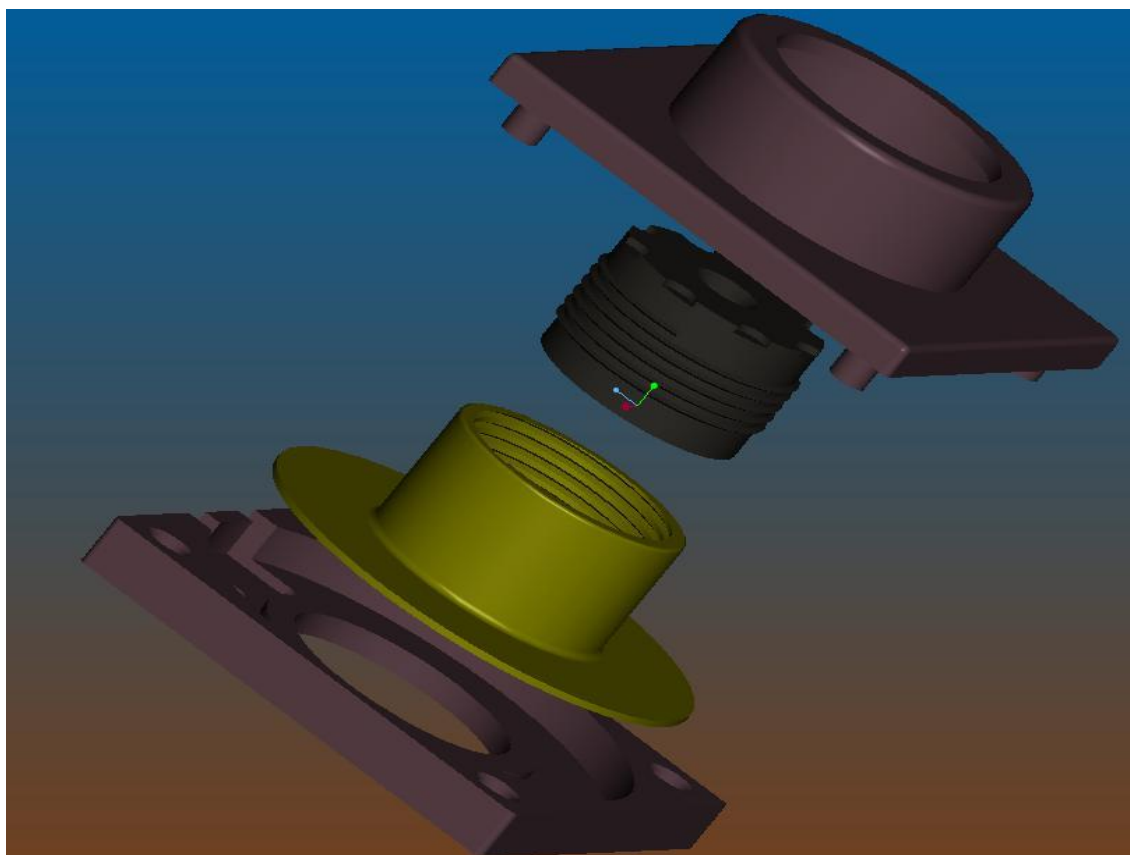
- 压电陶瓷超声马达（行波型）



环形压电马达工作原理

压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷超声马达



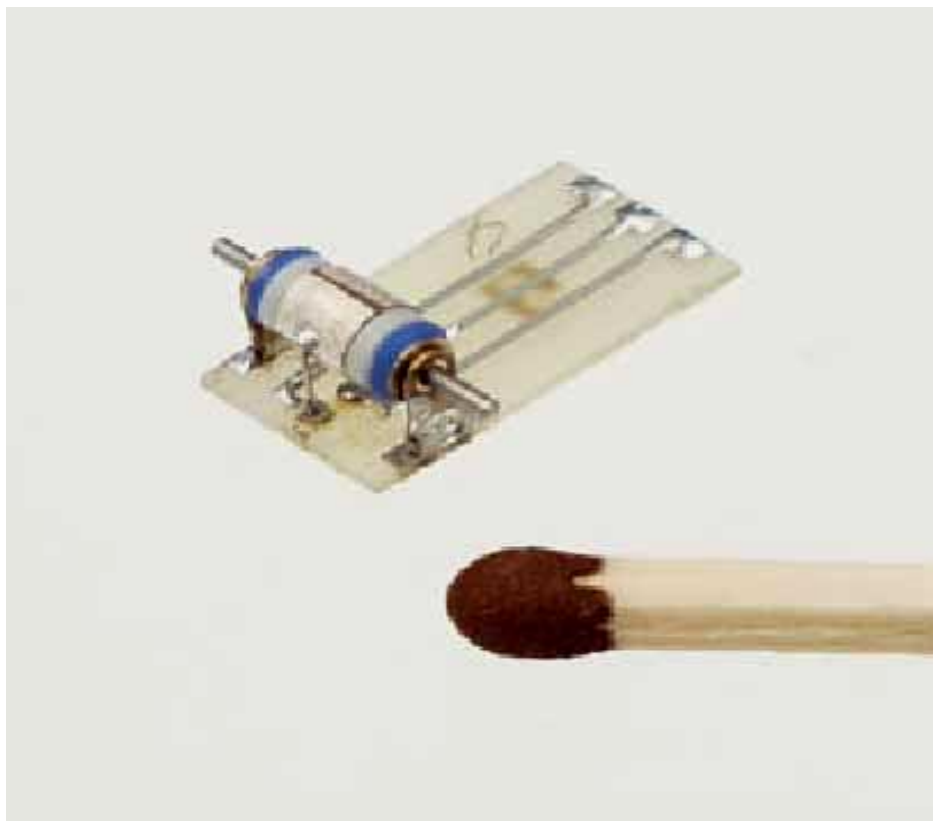
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷超声马达



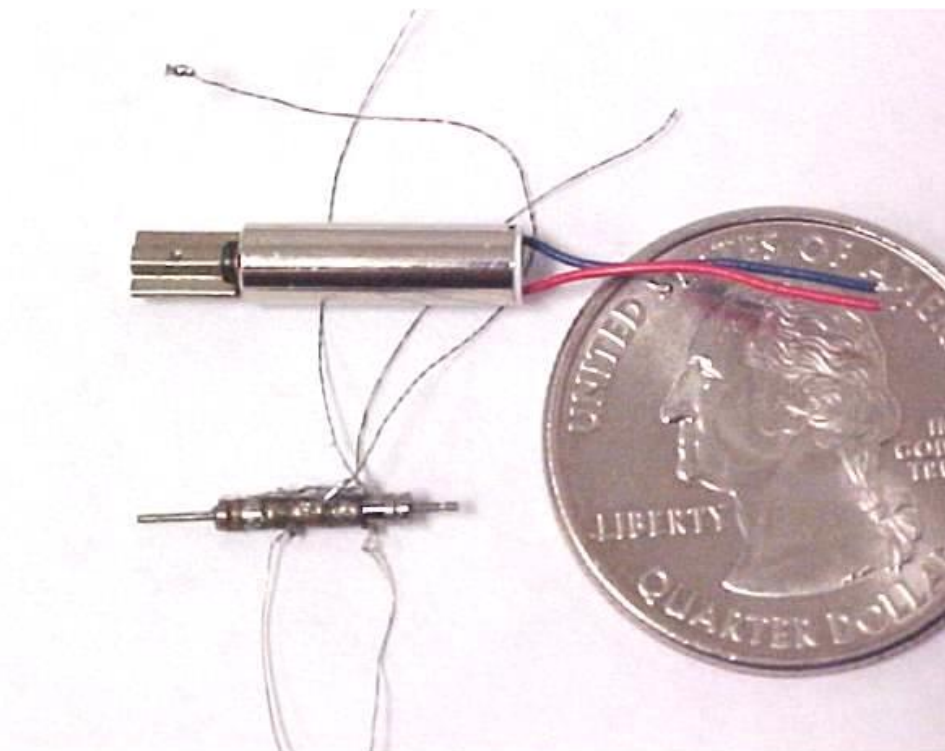
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷超声马达



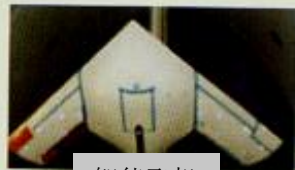
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷超声马达



基于压电驱动器杆状微马达（摄像用）

压电陶瓷的用途



智能飞机



磁悬浮列车



汽车



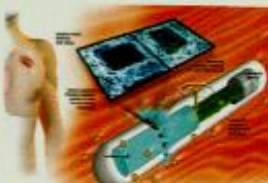
手机



人造卫星



细胞穿刺



智能药片（压电泵）



集成式 USM



彩色复印机



火星探测器



半导体制造业



照相机



手表



昆虫机器人



变形机翼（应用压电作动器）



天文望远镜



空中机器人



太空机器人手

超声马达在国外已应用的领域

压电陶瓷的用途



无磁性USM



双模态步进USM



三自由度USM



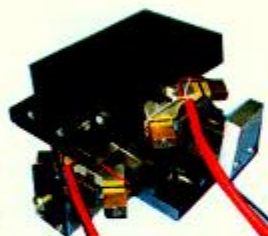
带编码器USM



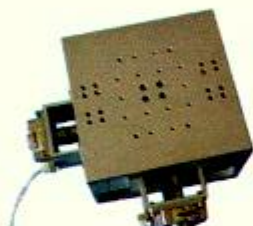
非接触性USM



大推力直线USM



X-Y运动台（直线USM）



X-Y运动台（旋转USM）



行波型杆式USM



模态转换型USM



方板型直线USM



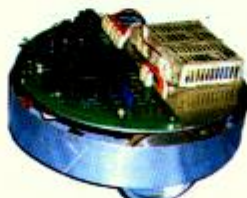
用于二元机翼模型试验



便携式汽油发动机



云台控制系统



移动机器人



关节机器人



核磁共振注射器

南京航空航天大学研制的部分超声马达及其应用



压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷驱动器



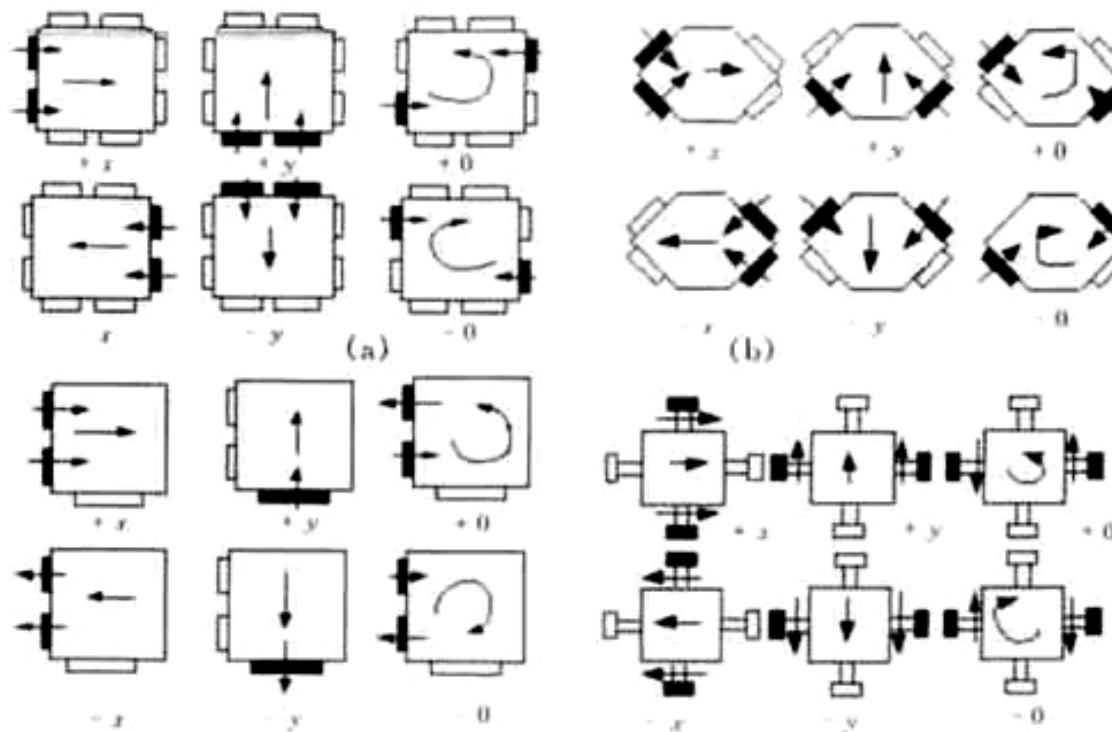
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷驱动器



压电陶瓷的用途

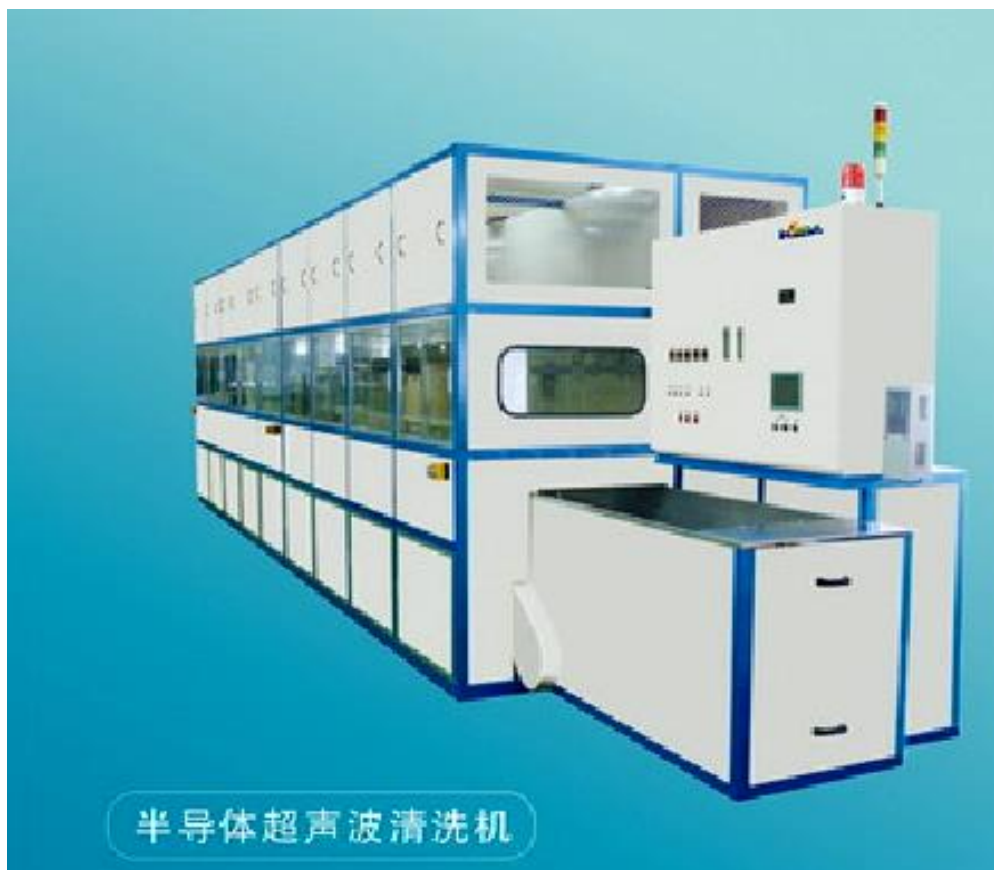
• 压电陶瓷驱动器



基于压电驱动器的全方位微移动平台

压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷超声清洗



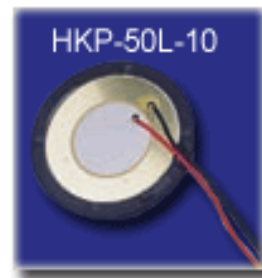
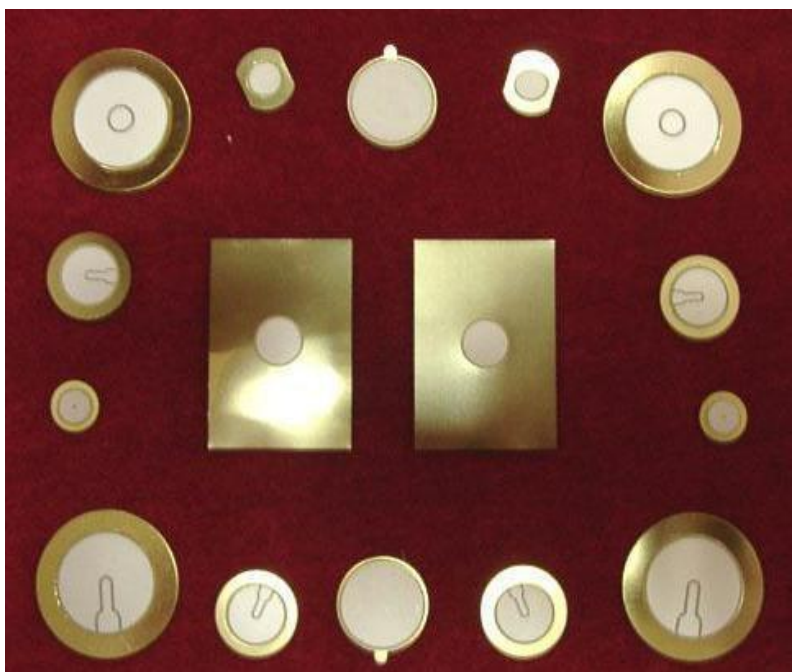
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷换能器



压电陶瓷的用途

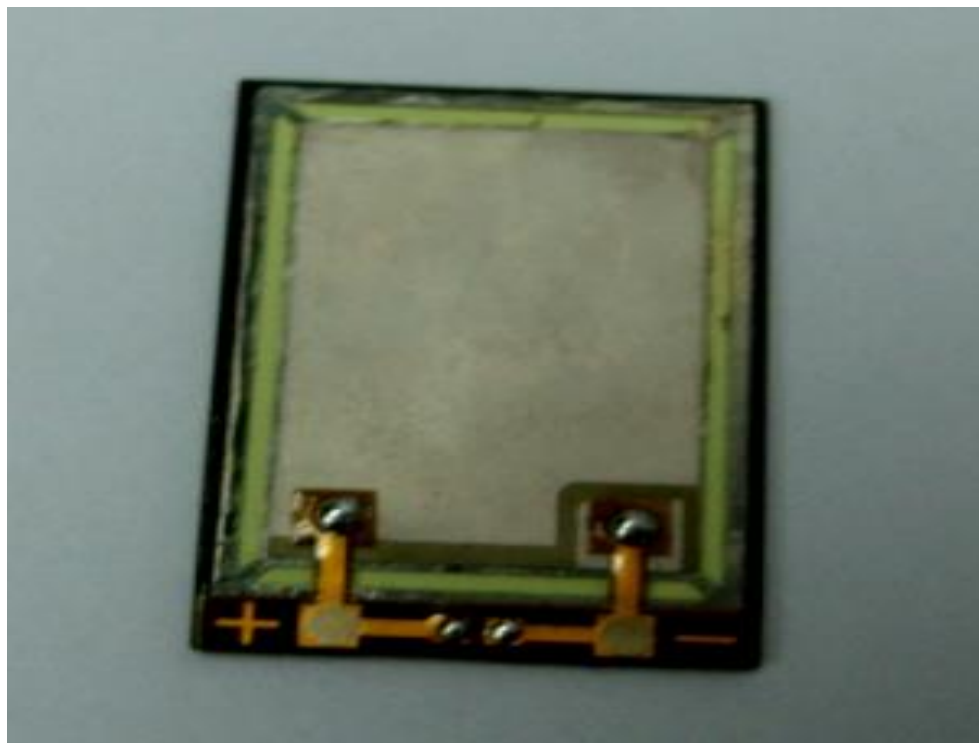
- 压电陶瓷电声元器件



蜂鸣器

压电陶瓷的用途

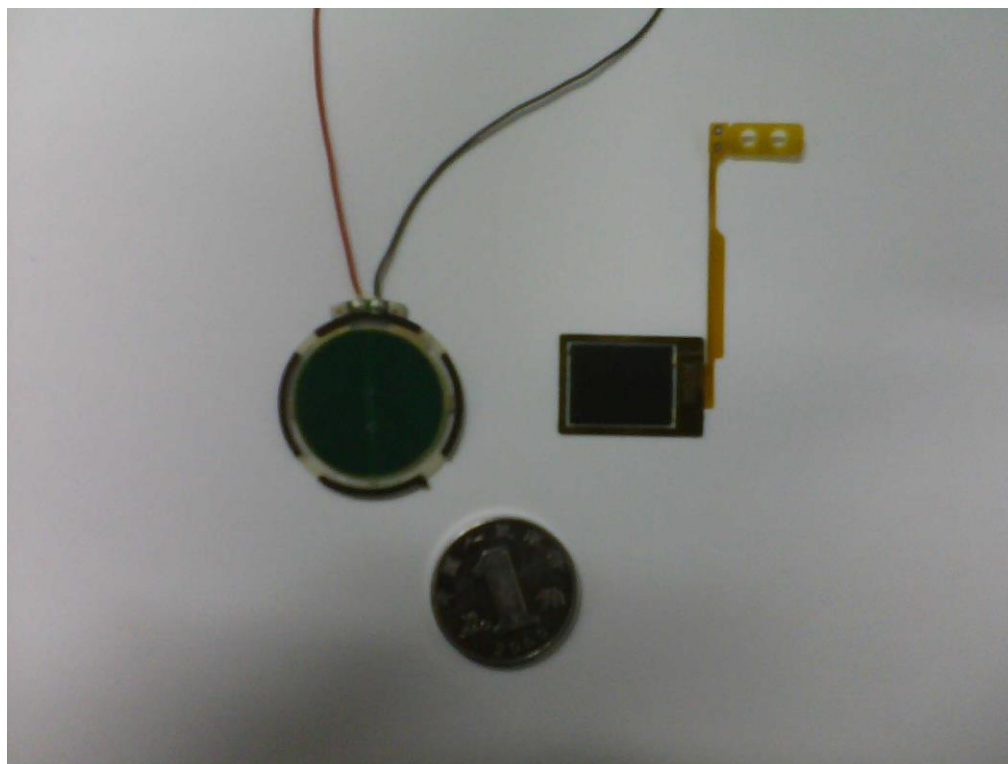
- 压电陶瓷电声元器件



扬声器

压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷电声元器件



扬声器

压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷探伤仪



CTS-400+



CTS-400

铁路专用探伤仪



压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷测厚仪



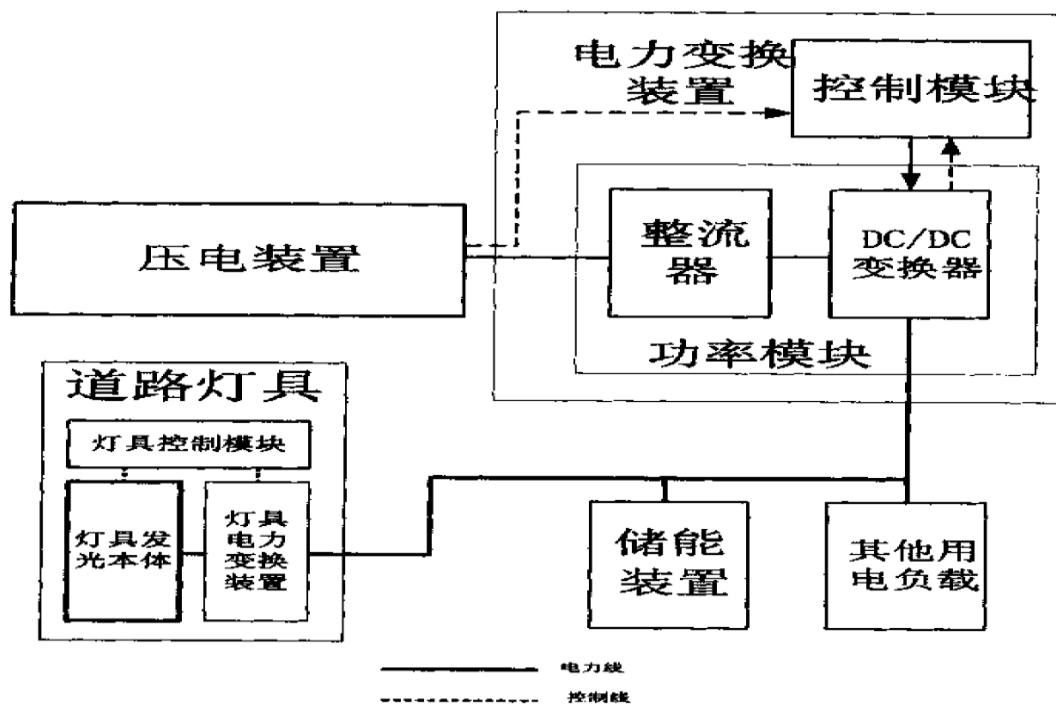
压电陶瓷的用途

- 压电陶瓷点火元器件



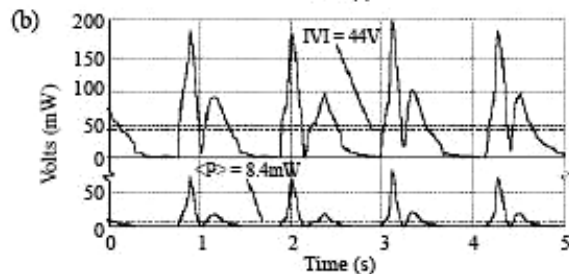
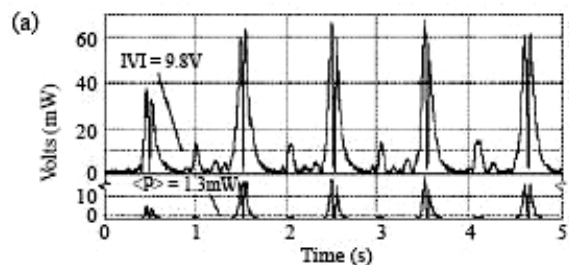
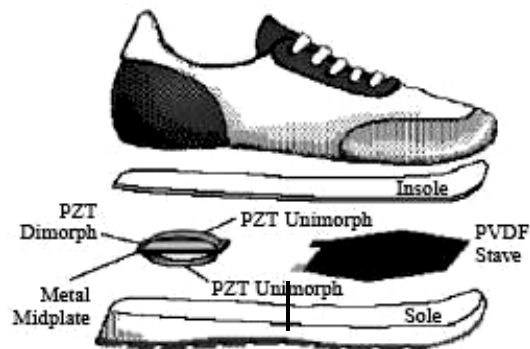
压电陶瓷的用途

● 压电陶瓷发电（框图）



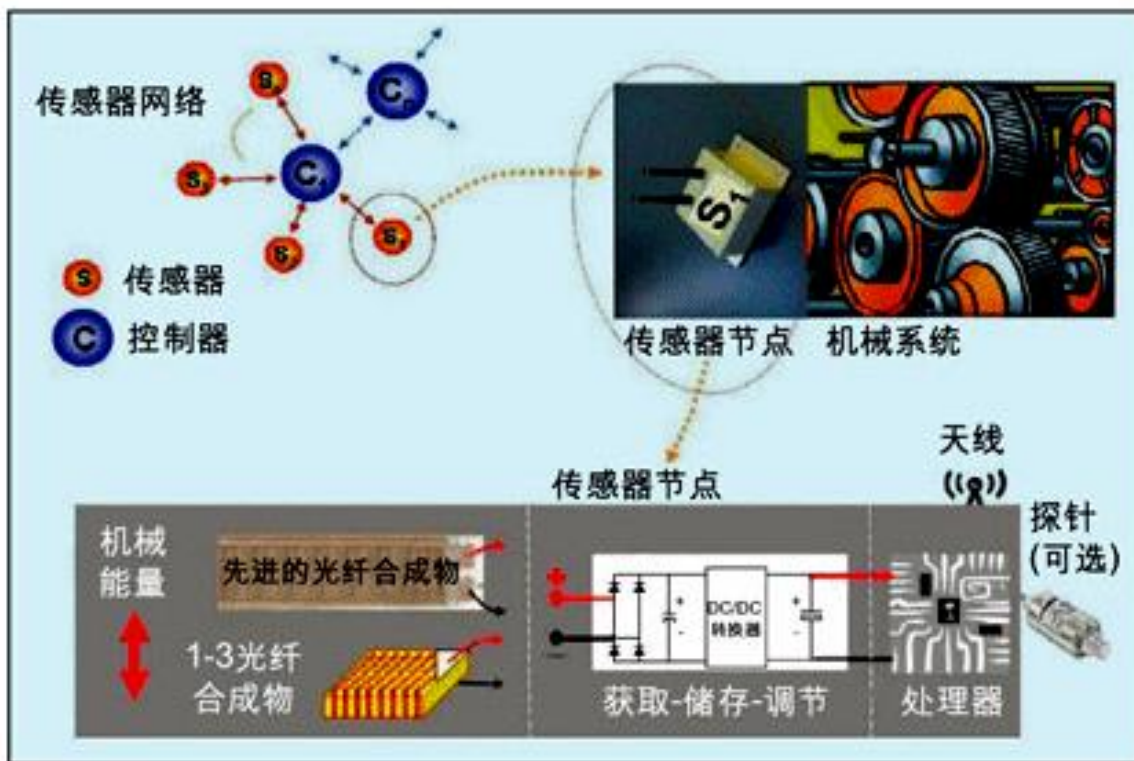
压电陶瓷的用途

• 压电陶瓷发电（鞋）



压电陶瓷的用途

- 基于压电陶瓷光纤的自供电系统及应用

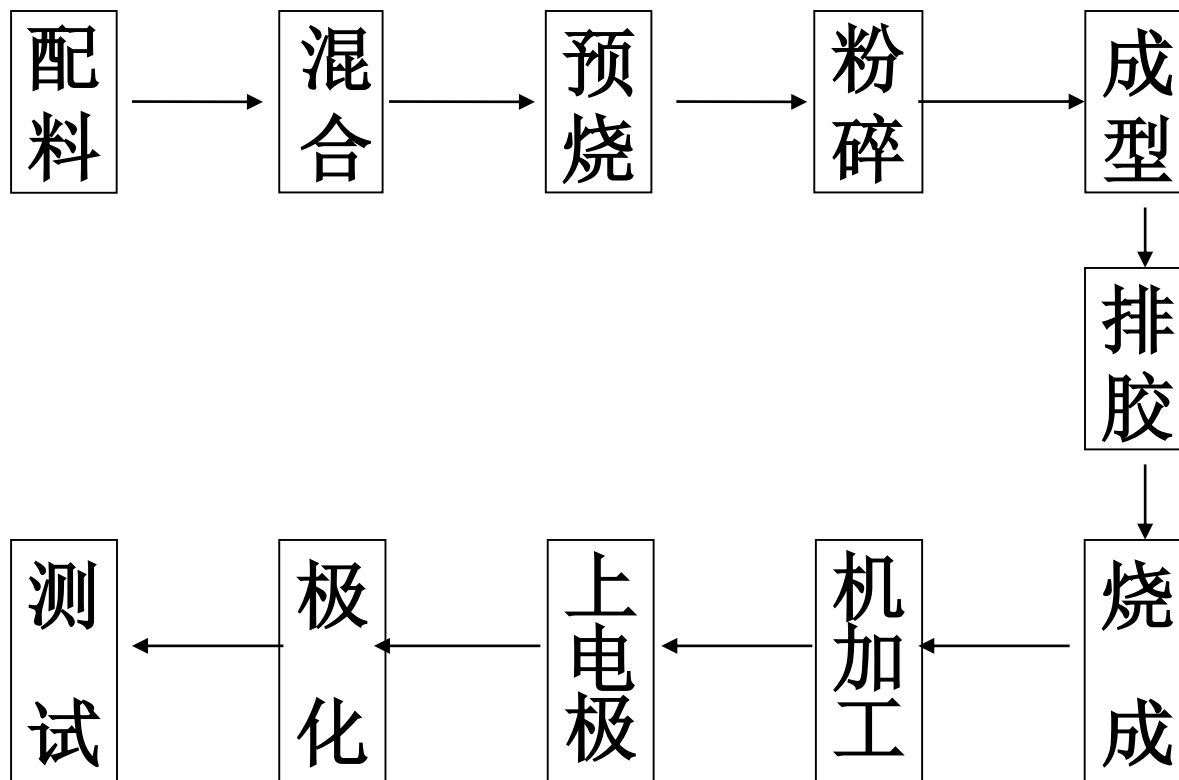


压电光纤用作能量采集器



压电陶瓷的制作工艺

- 压电陶瓷的制作过程主要步骤



压电陶瓷的制作工艺



- 配料（原料的选择和处理）

原料是制备压电陶瓷的**基础**。选择原料一般应注意其化学组成和物理状态。

(1) 纯度

对纯度的要求应适度。**高纯原料**，价格昂贵，**烧结温度高，温区窄**。纯度**稍低**的原料，有的杂质可起矿化和助熔的作用，反而使**烧结温度较低，且温区较宽**。过低纯度原料杂质多，不宜采用。

压电陶瓷的制作工艺



● 配料（原料的选择和处理）

(2) 杂质含量

杂质允许量主要根据以下三点因素决定：

1) 杂质类型① **有害杂质** 对材料绝缘、介电性等影响极大的杂质，特别是异价离子。如B、C、P、S、Al等，愈少愈好。② **有利杂质**

与材料A、B位离子电价相同、半径接近，能形成置换固溶的杂质。如 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Hf^{4+} 等离子，一般在0.2~0.5%范围内，坏的影响不大，甚至有利。



压电陶瓷的制作工艺

● 配料（原料的选择和处理）

2) 材料类型

① 接收型压电陶瓷材料

已引入了降低电导率和老化率的高价施主杂质，原料中在**0.5%以内**的杂质不足以显著影响施主杂质的既定作用。

② 发射型压电陶瓷材料

要求低机电损耗，因而配料中的杂质总量，愈少愈好，一般希望在**0.05%以下**。对于为了提高其它性能参数的有意添加物，另当别论。



压电陶瓷的制作工艺

● 配料（原料的选择和处理）

3) 原料在配方中的比例

在PZT配方中，比例大的原料 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 TiO_2 分别占重量比的60%、20%和18%左右，若杂质多，引入杂质总量也多。因此，要求杂质总含量均不超过**2%**，即要求纯度均在**98%**以上。

配方中比例小的其它原料，杂质总含量可稍高一些，一般均在**3%**以下，即要求纯度均在**97%**以上，特殊要求例外。



压电陶瓷的制作工艺

● 配料（原料的选择和处理）

(3) 稳定性与活泼性

稳定性是指未进行固相反应前原料本身的稳定性。如碱金属和碱土金属氧化物易与水作用，在空气中不易保存，不稳定。如Na、Ca、Ba、Sr、Mg的氧化物，不宜采用。宜采用与水不起作用、稳定的、加热又能分解出活泼性大的新鲜氧化物的相应的碳酸盐。如 Na_2CO_3 、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 MgCO_3 等。



压电陶瓷的制作工艺

- 配料（原料的选择和处理）

(3) 稳定性与活泼性

活泼性是指在固相反应中原料本身的活泼性。活泼性好的原料能促使固相反应完全，利于降低合成温度，减少铅挥发如 Pb_3O_4 原料比 PbO 原料活泼性好。因其在加热中可分解脱氧成新鲜活泼性大的 PbO 。



压电陶瓷的制作工艺

● 配料（原料的选择和处理）

(4) 颗粒度

原料颗粒度要求**小于 $0.2\mu\text{m}$** ，微量添加物应更细。这样，可增加混料接触面积，利于互扩散反应，使组成均匀。还可减小陶瓷内应力，增加机械强度等。

原料处理方面有以下常用方法：

①采用的原料，若颗粒较粗，如 **MnO_2** 、出厂**未细磨的 ZrO_2** 等，必须细磨。可采取振磨、球磨、行星磨等，少量原料也可用研钵研细。



压电陶瓷的制作工艺

● 配料（原料的选择和处理）

② 烘干

为了不影响配料的准确性，含水原料必须进行烘干脱水处理。一般在电热式干燥箱中干燥。温度**110~120°C**，时间不少于4小时，直至无水分为止。

③ 化学分析

在大批量生产压电陶瓷时，每批购进的原料，因制造或分装的厂商不同、批次的不同，其质量可能不同。因此，应抽样化验其纯度或杂质，检测其颗粒度，以保证压电陶瓷的性能。



压电陶瓷的制作工艺

• 配料（配方计算）

(1)由原料的重量比来计算配方的方法①写出配方的化学分子式；②写出原料分子式、纯度，查出分子量；③用以下公式计算各原料所需用量

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} \cdot W \cdot \frac{1}{P_i} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

式中 x_i 为原料的mol数， M_i 为mol质量， $x_i M_i$ 为质量， P_i 为纯度； $\sum_{i=1}^n x_i M_i$ 为配方量； W 为总配料用量。



压电陶瓷的制作工艺

● 配料（配方计算）

(2)由原料mol数比例来计算配方的方法:①写出配方的化学分子式;②写出所用原料的分子式、纯度,并查出其分子量(mol质量);③用以下公式计算各原料所需用量:

$$w_i = x_i M_i \cdot X \cdot \frac{1}{P_i} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

式中X为配料总mol数,其它同上。该方法计算比较简单,特别是配方中以mol百分比给出添加物时,常用此法。



压电陶瓷的制作工艺

● 配料（称料）

称料要求：

① 称料天平须有一定精度。批量生产中，大料用0.1%克精度天平，小料用0.01%克精度天平。

② 称料要误差小，速度快，以减少原料吸收空气中水分而造成的误差。

③ 称料与投料按大料→小料→大料顺序，以保证小料在混合中的均匀性。严防各原料算错、称错、投错，要仔细检查，严格核对



压电陶瓷的制作工艺

• 混合和粉碎

混合是将称量好的原料混合均匀、相互接触，以利于预烧时充分的化学反应。

粉碎是将预烧好料块细化，达到一定的平均粒度和粒度分布，为成型和烧成创造有利条件。

(1) 工艺方法

使用球磨机(滚筒式、行星式、搅拌式和振动式等球磨机)，加磨球(钢球、玛瑙球、锆球等)与介质(水、酒精等)，对原料进行机械混合或粉碎。



压电陶瓷的制作工艺

● 混合和粉碎

(2) 工艺原理

磨球靠电动机产生离心力、摩擦力和地心引力的共同作用，形成碰撞、循环翻动和自转等运动，使介于其中的粉料受到冲击和摩擦研磨，从而达到混合与粉碎细化。

(3) 球磨工艺

具体球磨工艺视不同球磨机而定，其合理的工艺参数要通过实验结果(球磨后混合均匀程度、粉料粒度大小与分布、混杂量、效率和成本等)优选，也可借鉴相关工艺参数。



压电陶瓷的制作工艺

• 混合和粉碎

(4) 球磨质量的主要影响因素：① 球磨机转速（视球磨机类型、球磨罐大小等确定）；② 球磨罐（直径、内衬材料等）；③ 磨球（比重、硬度、形状、磨损率 $f = \frac{G_2 - G_1}{G_1 \cdot t}$ ）；④ 粉料填充量（60%左右）；⑤ 粉料、球与磨介的比例（视粉料的吸水性、球比重确定）；⑥ 磨介的作用（粘附、劈裂、流动、分散等）；⑦ 球磨时间（视球磨机类型、进料粒度而定）；⑧ 球磨方式（干法、湿法）



压电陶瓷的制作工艺

• 预烧

预烧(合成)是通过原料中原子或离子之间在加热作用下的扩散来完成固相化学反应，生成瓷料的过程。

(1) 预烧的目的

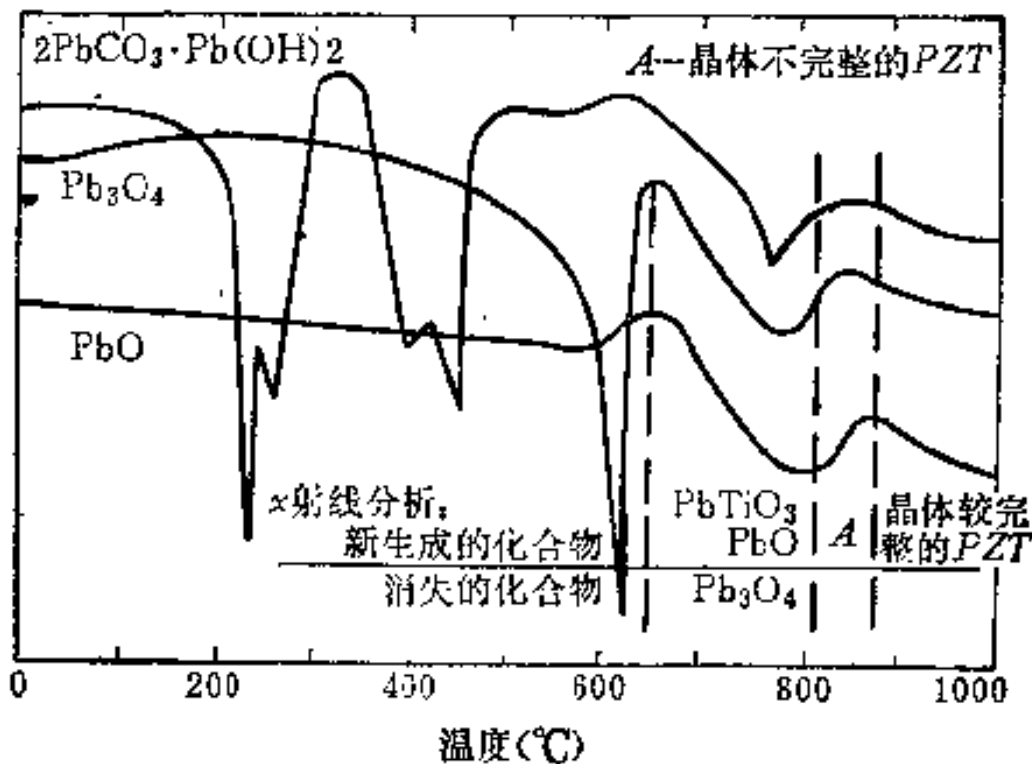
- ① 使各原料的固相化学反应充分均匀，生成组成固定的固溶体，形成主晶相。
- ② 排除原料中的二氧化碳和水分等，减小坯体的烧成收缩、变形，以便于控制产品外形尺寸。

(2) PZT压电瓷料的合成过程

分析合成过程是理解与制定预烧工艺的基础。

压电陶瓷的制作工艺

• 预烧



PZT形成的差热曲线

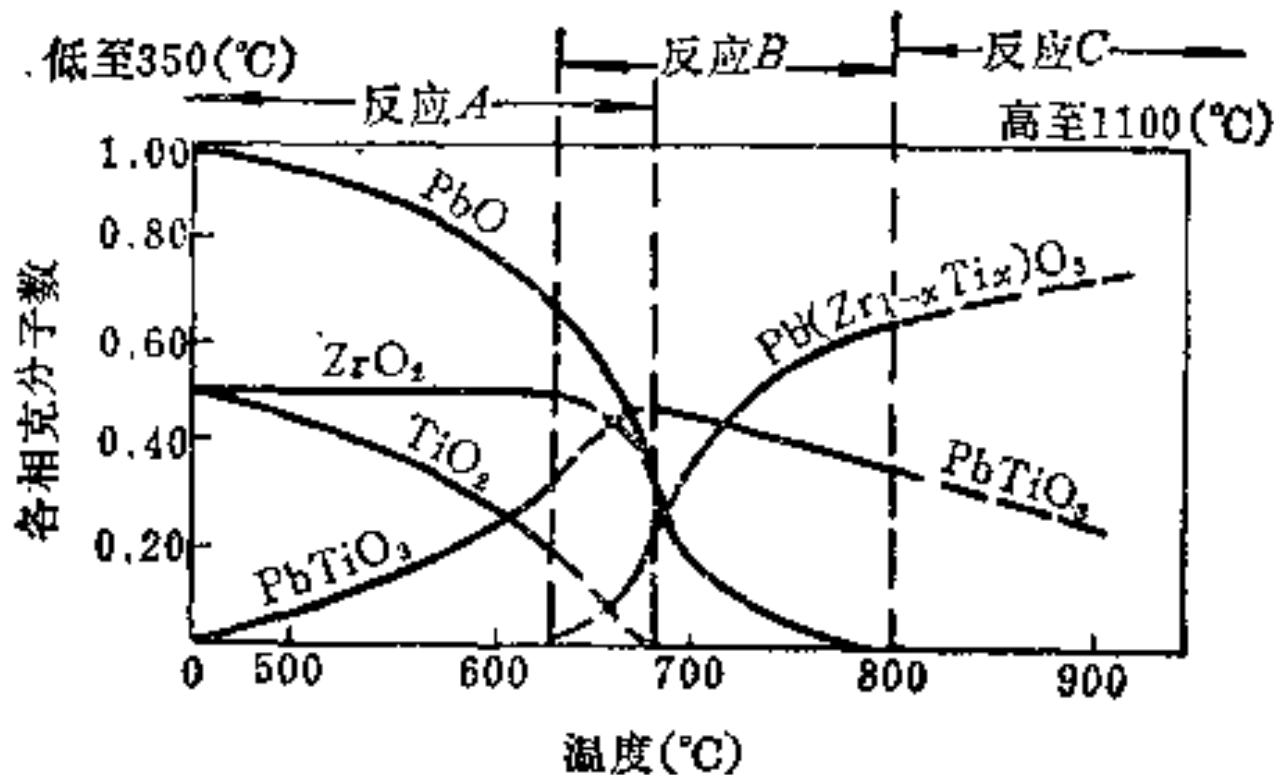
对于PZT瓷料的合成过程，人们通过差热分析、化学分析、X射线分析等手段获得的结果见图所示。



压电陶瓷的制作工艺

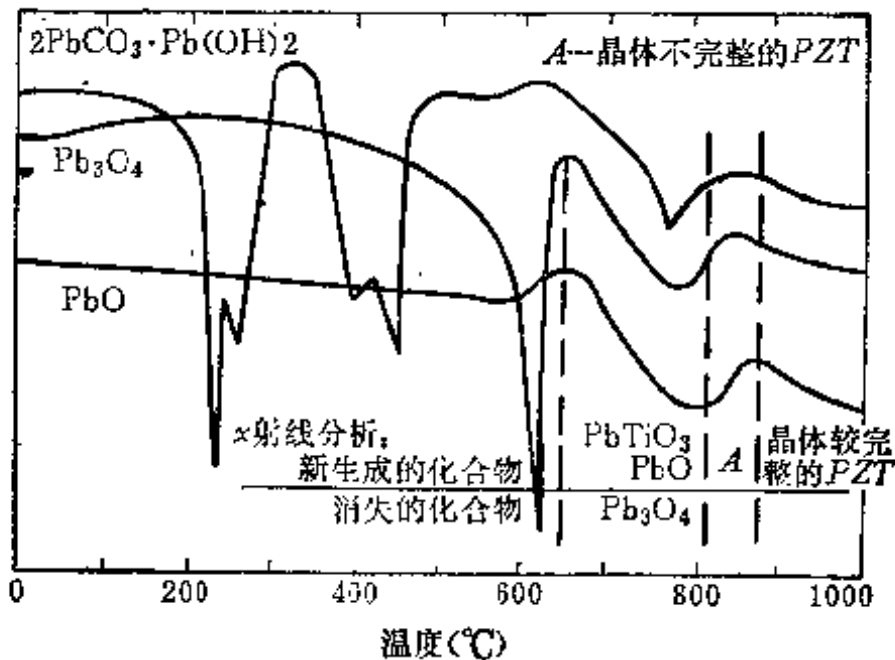
• 预烧

PZT合成时各相的变化



压电陶瓷的制作工艺

• 预烧

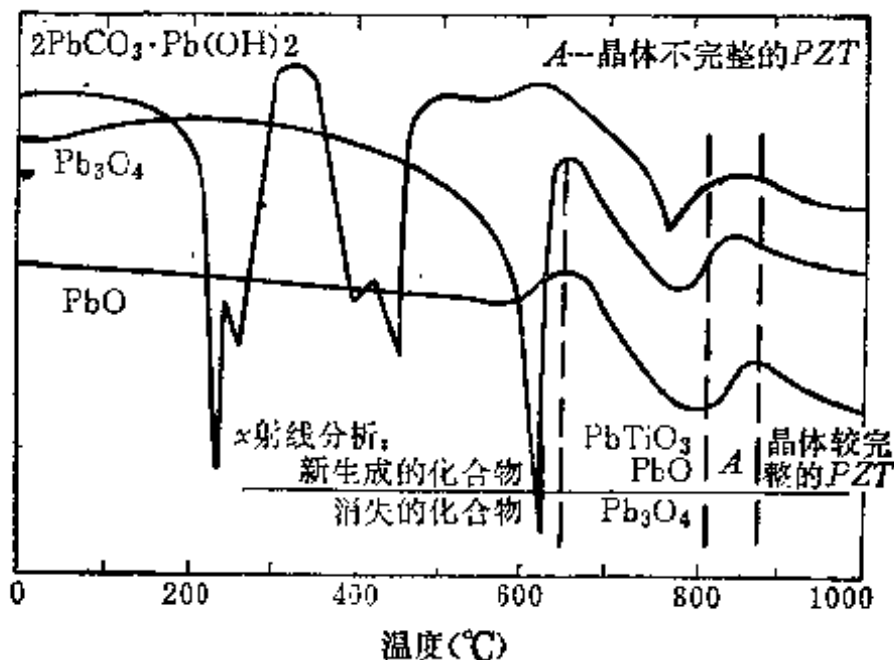


由图中以 Pb_3O_4 为原料的差热曲线可知:

① 630°C 的吸热效应是因 Pb_3O_4 分解为 PbO 引起, 并开始形成 PbTiO_3 , 到 650°C 形成 PbTiO_3 的反应最为显著。

压电陶瓷的制作工艺

● 预烧



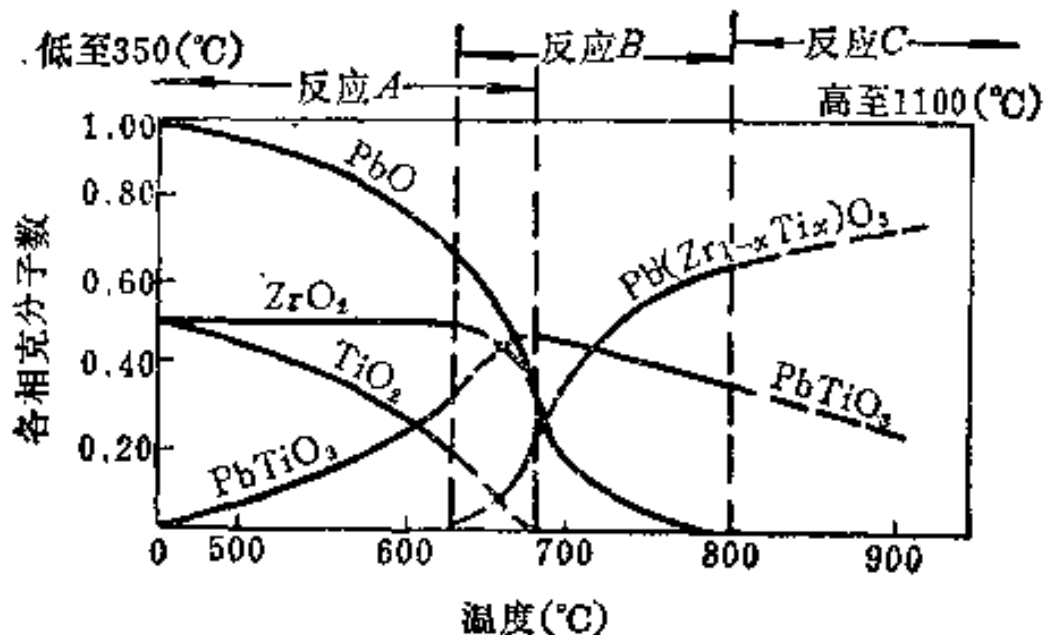
② 790°C是PbO—ZrO₂—PbZrO₃三元共融液形成温度，但因为这时大量存在的PT马上与PZ生成PZT固溶体，所以这也是PZT开始形成的温度，该反应到850°C基本完成。

压电陶瓷的制作工艺

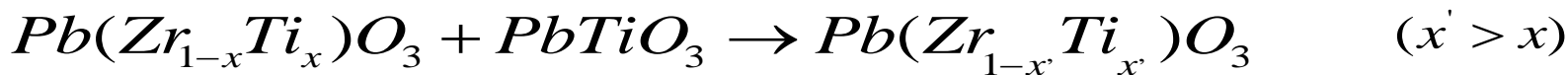


● 预烧

预烧过程中相是随温度变化的。由图可以把反应按温度范围分成三段：



反应C: 800°C以上





压电陶瓷的制作工艺

• 预烧

(3) 预烧工艺

1) 装钵 将粉料装钵，并压紧、扎孔、加盖入 炉。
500°C前炉门微开，之后关炉门。

2) 加热条件(以典型PZT为例)

升温速率: 视炉内装料多少而定。

最高温度: 850°C左右(视配方而变化)

保温时间: 650°C左右保温1-2小时，以生成PT。

850°C左右保温2小时，以生成PZT。

降温速率: 关电随炉冷却，至200°C以下出炉。

炉内气氛: 以中性或氧化气氛为好；还原气氛导致料粉还原发黑。硅碳棒炉好于电阻丝炉。

压电陶瓷的制作工艺



• 预烧

(4) 预烧瓷料质量要求

外观：颜色正常、均匀一致；有一定膨胀或收缩（视具体配方）；硬度适中。

化学分析：游离锆、钛、铅少，小于0.5%

相分析：为钙钛矿相，无杂相。

(5) 影响预烧的因素

① 原料活性及颗粒度

其制约关系有
$$t = \frac{r^2}{2D_0} \cdot \frac{1}{e^{\frac{-Q}{kT}}}$$

压电陶瓷的制作工艺



• 预烧

$$t = \frac{r^2}{2D_0} \cdot \frac{1}{e^{\frac{-Q}{kT}}}$$

上式中， t 为固相反应完全所需时间； r 为颗粒直径； D_0 为扩散频率因子； Q 为激活能； T 为温度； k 为常数。

这说明，固相反应速度与原料扩散状况(D_0)、活性 ($\frac{1}{Q}$)、温度成正比，而与原料颗粒平均直径成反比。



压电陶瓷的制作工艺

• 预烧

- ② 合成温度(以上已说明)。
- ③ 升温速率和保温时间。
- ④ 坯料压紧力。
- ⑤ 炉内温度均匀性、气氛等。



压电陶瓷的制作工艺

● 成型

成型就是将瓷料压制成所需要的形状规格的坯体，并为烧结创造条件。

坯体成型的方式和方法很多，如**压力成型法**、**可塑成型法**和**浆料成型法**等，每大类成型法中又可分为若干具体成型方法。可以根据制品的形状、规格、大小来选择使用，但各有利弊。这里仅介绍广泛采用的干压成型法。

干压成型是将经过造粒的瓷料装入一定形状的钢模内，借助于模塞，在一定外力下压制成型坯体。



压电陶瓷的制作工艺

● 成型

干压成型原理 在外力作用下，瓷料颗粒在模具内相互靠近，并借助内部作用力牢固地把各颗粒联系起来，成为保持一定形状的坯体。

干压坯体的结构：可看成由液相（粘合剂）层、空气、瓷料颗粒组成的三相结合体系。

内部作用力及其物理机制：①颗粒接触镶嵌引起的啮合力；②粘合剂在颗粒间微孔中的毛细管压力；③颗粒间、粘合剂和颗粒间的分子引力；④接触物间电荷转移引起的静电吸引力。

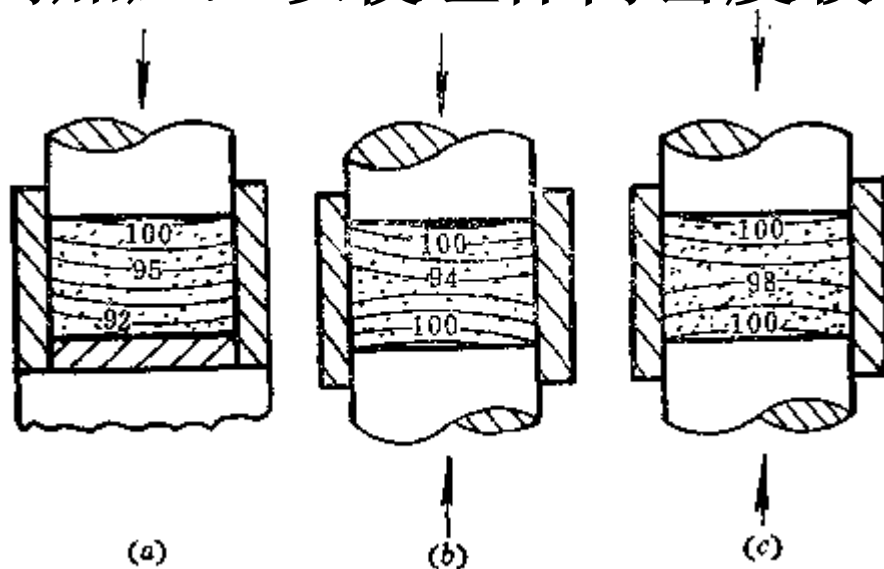
压电陶瓷的制作工艺

• 成型

成型条件选择的一般原则

(1) 加压方式

干压成型一般分**单向加压**和**双向加压**两种方式。较薄制品可采用单向加压方式；厚制品宜采用双向加压，以使坯体内密度较均匀。





压电陶瓷的制作工艺

• 成型

(2) 压力

对不同瓷料、不同形状制品，压强由实验确定。一般在 $1-3\text{T/cm}^3$ 范围，以保证坯体密度均匀地达到 $5.4-5.7\text{g/cm}^3$ 。

(3) 加压速度和保压时间

对于较大体积坯体，加压必须缓慢，达到最大压力后，需保压一定时间，以利于排除坯体中的空气，防止分层和裂纹。对薄小坯体，加压可较快，保压几秒钟即可。



压电陶瓷的制作工艺

• 成型（粘合剂的使用）

(1) 粘合剂对成型作用

① 赋予瓷料可塑性，便于成型，且坯体具有较高、均匀致密度；② 增加瓷料的粘结性，使成型坯体具有一定的机械强度；③ 减少瓷料与模壁间的摩擦力，便于脱模，减小分层裂纹现象。

(2) 压电陶瓷制品对粘合剂要求

① 有足够粘结性；② 挥发温度范围宽，能缓慢分散挥发，快速集中挥发引起开裂；③ 挥发温度不能太低，以免和水分同时挥发，造成坯体变形或开裂，太高，引起铅挥发；④ 无残留杂质影响制品的性能。



压电陶瓷的制作工艺

• 成型（粘合剂的使用）

(3) 粘合剂的配制

粘合剂品种很多，压电瓷料干压成型使用聚乙烯醇（PVA）较多，无毒，能满足上述要求。

以下介绍其典型配方、特点及制法。

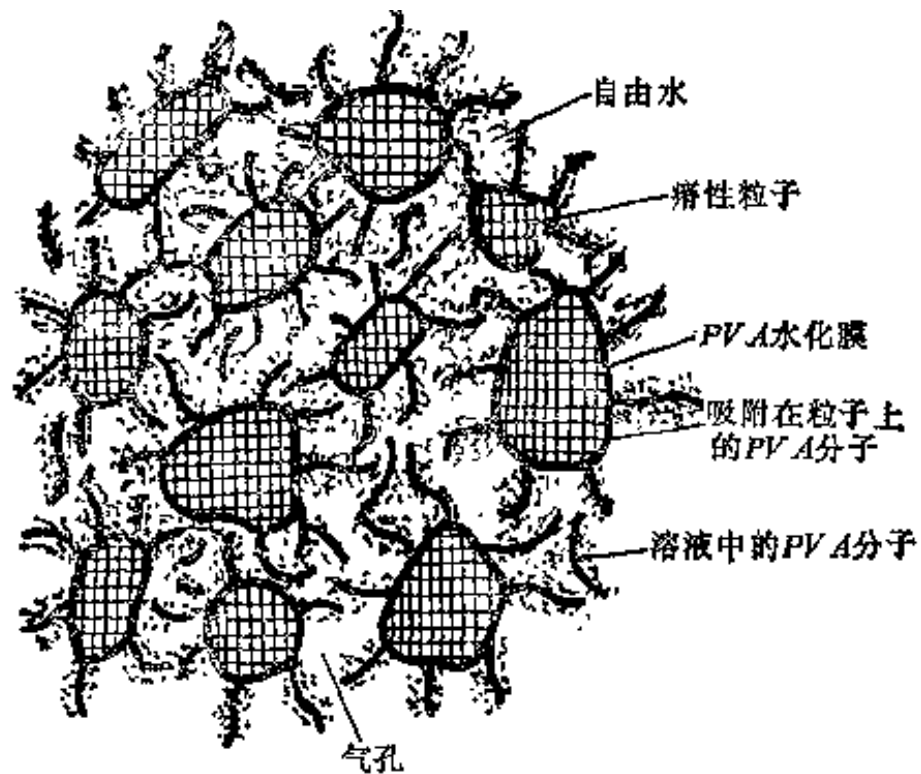
① **5%浓度PVA水溶液**，配方简单，成本低，存放期短（10天内）。

② **PVA：甘油：酒精：蒸馏水=15：7：3：7**（wt%）。粘度较大，存放期较长，不易变质，但较低温度下过稠，不宜采用。

配制：混合，**90°C**温度下搅拌溶化，过滤、密封存放备用。

压电陶瓷的制作工艺

• 成型（粘合剂的使用）



PVA的粘合作用



压电陶瓷的制作工艺

• 成型（造粒）

造粒是将瓷料混合粘结剂后，制成流动性好的较粗颗粒（约20目/吋）。把这种颗粒称为团粒，以示区别。

(1) 造粒的作用

因细磨后的瓷粉细且轻、比表面积大、占据体积大，从而流动性差、装填密度和压实密度不高。所以造粒的作用就在于**均匀瓷粉中的粘合剂、增加其颗粒度、比重和流动性**，使成型坯体致密度提高。



压电陶瓷的制作工艺

• 成型（造粒）

(2) 常用造粒方法及特点

① 普通手工造粒法

将瓷料加适量（如4-5wt%）的5%浓度PVA水溶液粘合剂，在研钵内手工细混匀然后过筛即可。

该法操作简单，但劳动强度大，混合难以均匀，团粒质量不高，效率低，仅适合实验室和小量生产。



压电陶瓷的制作工艺

• 成型（造粒）

② 加压造粒法

将瓷料加入**4-5wt%**的**5%浓度PVA水溶液**粘合剂，在混料机中搅研均匀，**过20目/吋筛**。然后在液压机上用压模以**180-250kg/cm²**压力保压1分钟压成圆饼。用破碎机破碎圆饼，直至**全部通过20目/吋筛**即可备用。

该法**团粒密度大**，**坯体机械强度高**，能满足各种大型和异型制品成型要求。但产量较小，效率不高，工艺操作要求严格，适合于实验室实验和中批量生产。



压电陶瓷的制作工艺

• 成型（造粒）

③ 喷雾干燥造粒法

将混合粘合剂的瓷料先做成料浆，再经喷雾干燥机进行雾化干燥造粒，并收集备用。团粒粗细可由雾化相关条件控制。

该法**颗粒为球状、流动性好、质量好、且产量大、连续生产、效率高**，劳动强度小和条件得到改善。宜于大批量生产，但设备成本高。



压电陶瓷的制作工艺

• 成型（模具设计）

模具的设计以制品的形状、尺寸、压力、粉料压缩化、烧结收缩率、粗糙度等为依据来设计模具。

具体要求：

- ①配合精度（如三级精度配合）；
- ②光洁度（如工作面 $\nabla 10$ ）；
- ③硬度（如HRC 57-62）；
- ④脱模锥度（一般不小于1%）；
- ⑤形状、尺寸；
- ⑥用材（工具钢，如Cr12钢）等。



压电陶瓷的制作工艺

● 成型（影响成型质量的因素）

(1) 粘合剂

以PVA粘合剂为例，主要影响因素有：
聚合度 n 。 n 过大，链节长，粘结力和弹性大，不利于造粒和成型； n 过小，链节轻，弹性和粘结力小，起不到粘合剂作用。 **n 一般选1750±50较合适。**

用量：过少，不利于成型。过多，排塑后，气孔多，影响坯体密度。



压电陶瓷的制作工艺

● 成型（影响成型质量的因素）

(2) 团粒性质

主要包括**粒形、粒度、粒度分布、密度**等对流动性、装填密度和压实密度的影响。

(3) 加压制度

包括**加压方式、成型压力、加压速度和保压时间**对成型质量的影响。

(4) 模具

模具阴阳件的**配合精度、光洁度、脱模锥度**等对成型坯体有重要的影响。



压电陶瓷的制作工艺

- 排塑（必要性）

成型坯体中粘合剂是一种高分子化合物，含碳多，碳在氧气不足时燃烧产生还原性很强的一氧化碳。一氧化碳夺取PZT中的氧而形成二氧化碳，使金属氧化物还原为导电的金属（如Pb）和半导体性质的低价氧化物（如 Ti_2O_3 ），影响陶瓷的颜色、成瓷性、烧银、极化和最终性能。所以，在烧结前，必须对坯体进行排塑。



压电陶瓷的制作工艺

• 排塑（基本要求）

(1)根据PVA粘合剂的挥发性，严格控制排塑的升温速度和保温时间。

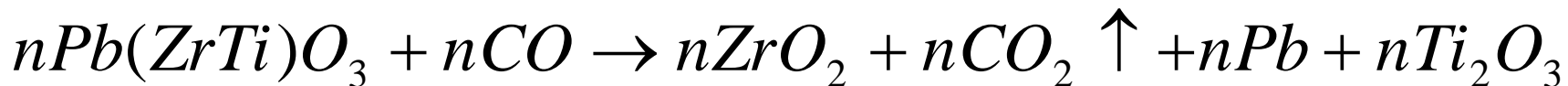
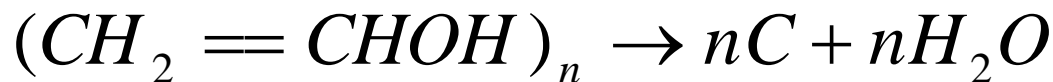
在排除PVA粘合剂过程中， 100°C 左右（随坯体厚度增加而增加）是水分的挥发， $200-500^{\circ}\text{C}$ 是PVA的挥发温区。这样， 100°C 左右要保温一段时间， 500°C 以前必须缓慢升温。



压电陶瓷的制作工艺

• 排塑（基本要求）

(2)根据PVA粘合剂的分解特性，**控制排塑气氛**
PVA粘合剂加热分解及氧不足情况下对PZT作用的反应式有：



这样，PZT坯体发生了不同程度的还原反应。



压电陶瓷的制作工艺

- 排塑（基本要求）

PZT坯体发生了不同程度的还原反应，
将导致的结果有：

- ① 烧结时不易结晶成瓷，颜色不正常；
- ② 烧银时发生渗银发黑，极化时则难以加上电压；
- ③ 陶瓷电性能恶化等。

因此，必须确保使排塑炉内有充足的氧气氛。



压电陶瓷的制作工艺

• 排塑（排塑工艺）

将坯体装入透气性好的耐火槽板中，推入氧氛好的排塑炉内，按一定加热制度排塑。典型例如下：

升温速度： 0—450°C， 50°C/h； 450—750，

150°C/h

最高温度： 750°C（600°C前，微开炉门，600°C关炉门）

保温时间： 1h

冷却方式： 关电源随炉冷却。



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（理论要点与烧结过程）

烧结是利用热能使坯体转变为致密陶瓷的工艺过程。为了理解烧结原理，先介绍理论要点和烧结过程。

烧结理论要点

1) 烧结是一个过程，具有阶段性。

2) 烧结过程有其发生发展原因（热力学驱动力）。

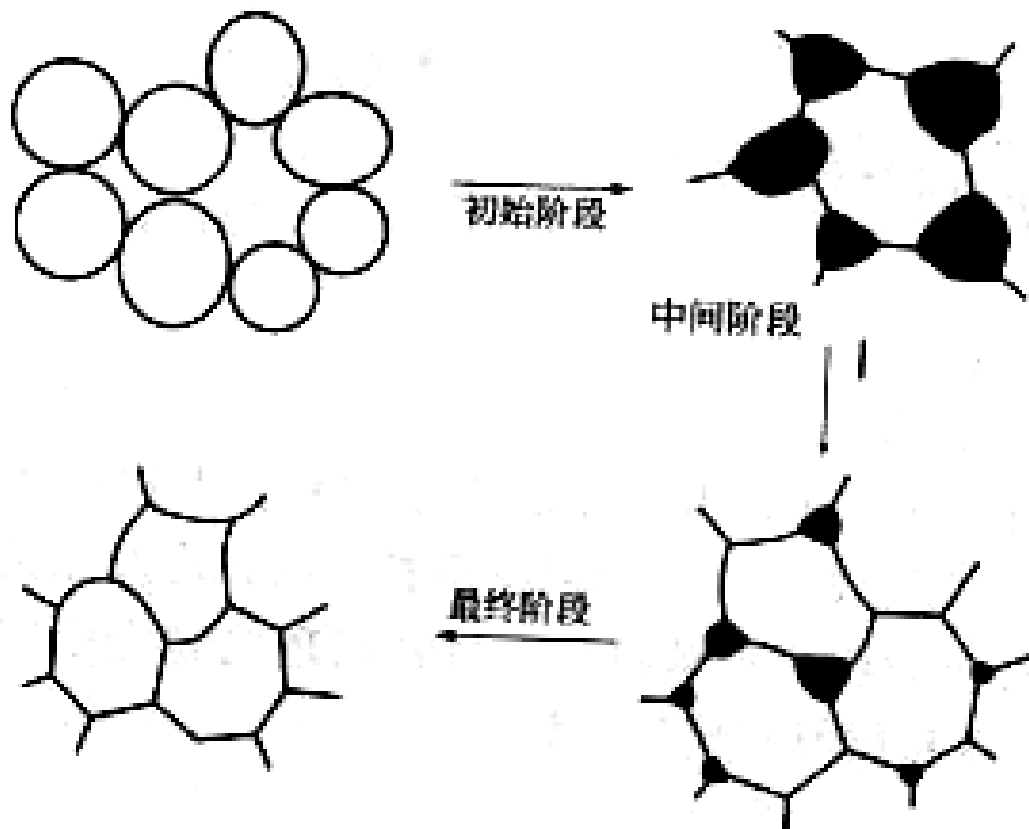
外因：外部给予的热能；内因：瓷料总界面能的减少。

3) 烧结中存在物质传递。传质模型和机理主要有：
①流动；②扩散；③蒸发与凝聚；④溶解与沉淀等。

4) 具体烧结过程的快慢决定于致密化速率（生长动力学方程）。

压电陶瓷的制作工艺

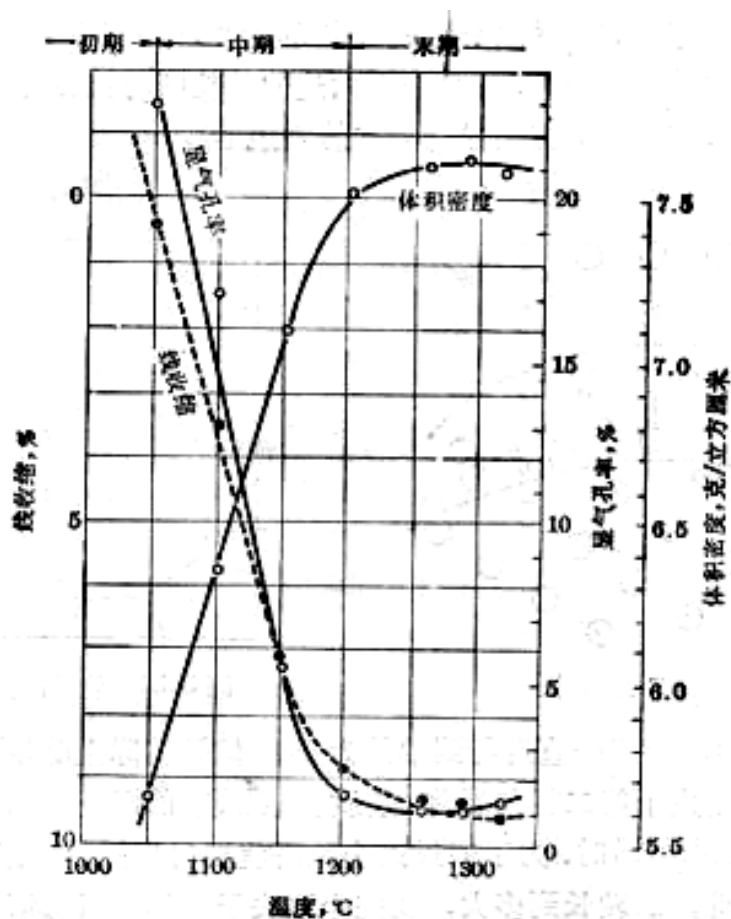
- 烧结（固相烧结过程与阶段）



不同烧结阶段晶粒排列过程

压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（固相烧结过程与阶段）

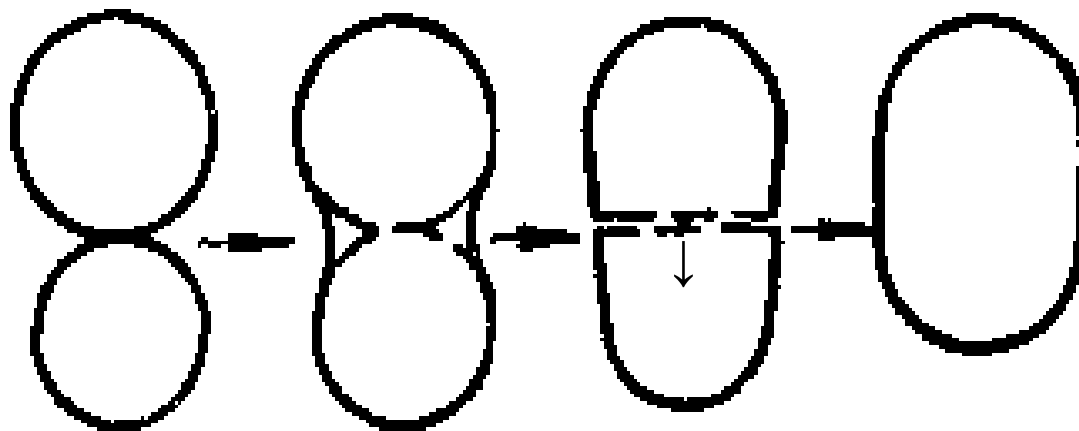


PZT系压电陶瓷烧结阶段对致密性的影响。

压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（固相烧结过程与阶段）

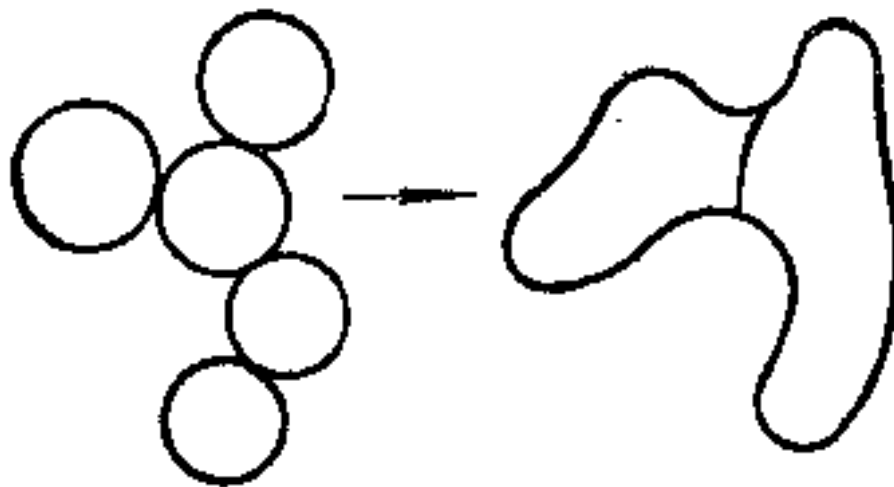
(1) 初期阶段（**颗粒结合阶段，1050°C以前**）



烧结中**双晶粒结合**示意图

压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（固相烧结过程与阶段）



烧结中多晶粒结合示意图



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（固相烧结过程与阶段）

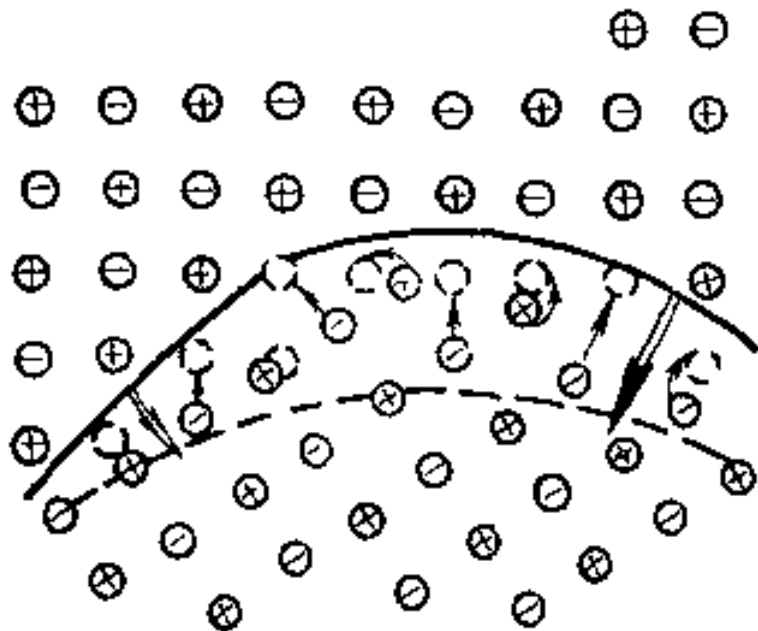
相互接触的颗粒通过扩散使物质向颈部迁移，导致颗粒中心接近，大颗粒长大，小颗粒减小或消失，气孔形状改变并发生坯体收缩，如图所示。继续扩散，相邻的晶界相交并形成网络，为连续贯通状态。

该阶段晶粒平均粒径小、结构疏松、线收缩小。

压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（固相烧结过程与阶段）

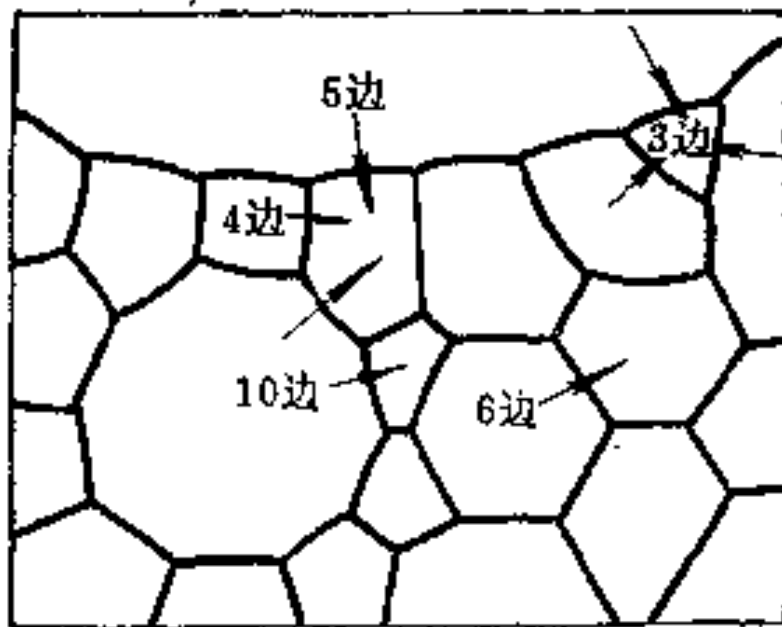
（2）中期阶段（晶粒生长阶段，1050—1200°C）



烧结中晶界
移动示意图

压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（固相烧结过程与阶段）



烧结中期多晶体界面移动情况



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（固相烧结过程与阶段）

晶粒成长是坯体中晶界移动的结果，如图所示。弯曲的晶界总是向曲率中心移动，曲率半径愈小，移动愈快。边数大于六边的晶粒易长大，小于六边的晶粒则易被吞并，晶界交角为 120° 的六边形（晶粒截面）的晶粒最为稳定。该阶段线收缩和体密度显著增加，显气孔率大幅度降低，气孔由连续贯通变为孤立状态。在第二相包裹物（晶界中杂质、气孔等）的阻碍下，晶粒逐渐减缓。



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（固相烧结过程与阶段）

(3) 末期阶段（晶粒校正阶段，**1200°C—最佳烧结温度**）

晶粒缓慢校正性长大，直至达到较理想的烧结程度。同时，大部分气孔从晶界排出体外，余下气孔体积缩小，最后变成彼此孤立、互不连通的**闭口气孔**。这种气孔一般处于多个晶粒的交界处，其内部压力高，进一步排除困难。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（固相烧结过程与阶段）

(4) 过烧和二次晶粒长大

在达到最佳烧结温度后，继续升高温度，则晶界运动加剧，二次粒长大量出现，闭口气孔膨胀、裂开，密度下降的现象，称为**过烧**。过烧瓷件性能低下，要加以控制。

当晶粒生长因包裹物阻碍而停止时，烧结体内可能有少数晶粒特别大，边数多，晶界曲率也较大。在一定的条件下，它们能越过包裹物而继续反常长大。这种现象称为**二次晶粒长大**。



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（固相烧结过程与阶段）

造成二次晶粒长大的原因：

①瓷料本身不均匀，有少数大晶粒存在；②成型压力不均匀，造成局部晶粒易长大；③烧结温度过高，加剧大晶粒生长；④局部有不均匀的液相存在，促进了粒长等。另外，当起始瓷料粒径大时，相应的晶粒生长就小；当瓷料粒度极细时，活性大，烧结温区窄，常易在小晶粒基相中出现大的晶粒。



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（烧结条件）

制定合理的烧结条件的一般原则是：

以最经济的方式（看效率、成本等经济指标），烧出高质量的瓷料（看性能等技术指标）。

制定合理条件的依据是：

①材料的相图组成—相—温度关系）；②综合热分析（失重、胀缩、热差）数据；③瓷料烧结线收缩或体积密度；④显微组织结构分析；⑤制品电性能数据。



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（烧结条件）

烧结条件的确定

重点关注：一是烧结条件与瓷料组织结构、性能关系；二是烧结条件与坯体形状尺寸关系。

(1) **烧结温度** 取决配方化学组成、瓷料粒度、坯体形状尺寸、成型方式、升温速度和保温时间等。一般经试烧，测定不同烧结温度元件收缩、密度、组织结构和电性能，比较确定。烧结温度范围较宽

（ $\pm 30^{\circ}\text{C}$ ）的瓷料，应在上限温度烧结，保温时间不宜长；范围较窄（ $\pm 10^{\circ}\text{C}$ ）的瓷料，在下限温度烧结；适当延长保温时间。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（烧结条件）

(2) 升温速度和保温时间

升温速度较快（ $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 左右）时，烧温宜偏上限，保温时间不宜长；升温速度较慢（ $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 左右）时，烧温宜偏下限，保温时间适当延长。

PbO高温易挥发，形状简单小尺寸坯件，较快速度升温 and 短期保温（ $\leq 1\text{h}$ ）。大件且外形复杂坯件，应变慢升温速度和延长保温时间，且力求密封烧结，以使制品烧结均匀，避免失铅。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（烧结条件）

(3) 降温速度和冷却方式

主要取决于坯件形状尺寸和烧结炉的构造。中小型坯件可以采用停电随炉冷却方式。形状简单小型坯件，为使晶粒细化，避免还原发黑，可微开炉门，空气冷却；也可采取抽风快冷方式，到 850°C 再进行随炉冷却。形状复杂的大型坯件，一般控制在 100°C/h 的降温速度冷却，以免变形开裂。



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（烧结工艺步骤）

烧结前准备工作

1) 检查:

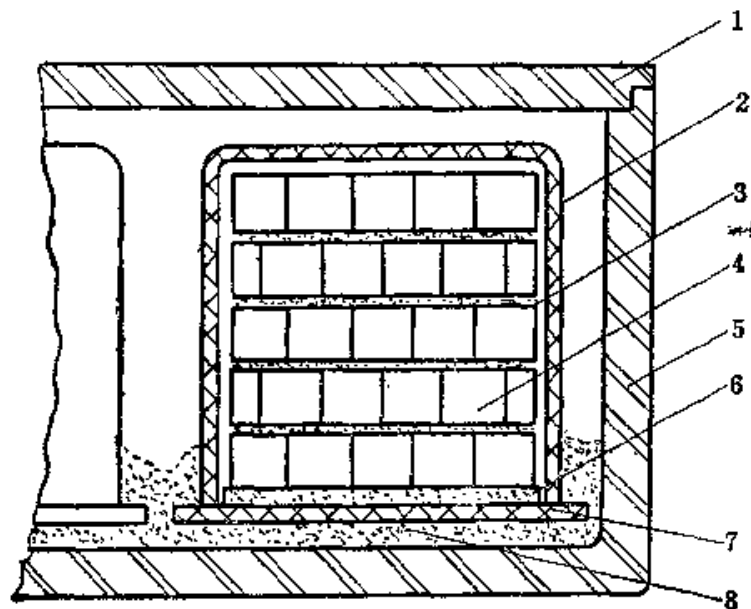
① 烧结炉发热体好坏、热电偶的位置、电流电压的平衡、保温性能等炉况;

② 烧结耐火配件，如坩埚与盖完好与配合情况、吸铅程度，匣钵好坏程度等。

2) 装坩、装钵和进炉，如图下所示。进炉应平稳轻轻推进，以免堆叠的坯体错动。

压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（烧结工艺步骤）



1—匣钵盖； 2—刚玉坩埚； 3—隔粉； 4—制品； 5—匣钵；
6—垫板； 7—坩埚盖； 8—氧化铅粉末。

装钵示意图



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（烧结工艺步骤）

(2) 设置烧结程序

按工艺规定的烧结条件在控温仪上设置烧结程序，通电加热烧结。

(3) 定期观察、调整、记录烧结炉运行状况，并在接近最佳烧结温度和保温时间，反复检查、测定、校正温度，防止温度的偏离。

(4) 保温结束以后，停电，自然冷却或按其他降温冷却方式冷却。200°C以下可出炉。



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结(质量的判断)

烧结质量的判断，除了测定致密度、电性能和显微结构外，生产采用**直观判断法**：①室温下颜色：均匀一致、有光泽；②粘结现象：瓷件之间稍有粘结，但易分开；③收缩率：约12%左右；④墨水扩散：不渗墨水，无扩散现象；⑤声响：敲击时有清脆的金属声；⑥机械强度：强度高，不易被折断；⑦断面状况：均匀、致密、无气孔、断口呈贝壳状，有光泽；⑧在同一炉、同一坩埚内的瓷件，上述特征基本一致，无明显差别。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（影响烧结的主要因素）

(1) 原料的影响

不同规格、级别的原料含不同种类和数量的杂质，不同产地、批次原料的活性也不相同，烧结条件也会产生相应的变化。

(2) 锆钛比(Zr/Ti)影响

随Zr/Ti的增加，烧结温度随之增高，甚至难以烧结。

(3) 添加物的影响



压电陶瓷的制作工艺

• 烧结（影响烧结的主要因素）

①产生A位缺陷的“软性”添加物（如 La^{3+} , Nb^{5+} 等）。利于离子扩散，烧结温度范围扩大，提高烧结速度。

②产生O空位的“硬性”添加物（如 Na^+ , Fe^{3+} , Sc^{3+} 等）。使晶格收缩，不利于离子扩散，较难烧结。

③小半径等价取代A位离子的取代物（如 Sr^{2+} 等）。使A位松动，晶格畸变而有利于离子扩散，易于烧结。



压电陶瓷的制造工艺

• 烧结（影响烧结的主要因素）

④生成液相的添加物（如 SiO_2 , Bi_2O_3 等）。在坯体中长生液相，离子易于扩散，可降低烧结温度。

⑤能限制晶粒长大的晶界分凝添加物（如 Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{3+} 等）。该类添加物一部分固溶于晶格起改性作用；一部分凝聚于晶界，限制晶粒长大，导致高密度的微晶结构，提高瓷件机电性能，特别提高机械强度。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（影响烧结的主要因素）

(4) 预烧温度的影响

预烧温度低，粒度细但差别小，坯体中堆积不紧密，接触点不多，不利扩散。预烧温度高，粒度粗，活性差，烧结动力小。另外，不适合的预烧温度将增加瓷料的游离氧化物，使 PbO 挥发量大，导致烧结温度增高。只有合适的预烧温度，瓷料才兼具活性和较宽的粒度分布，堆积接触点多，烧结后致密度高。所以，正确的预烧温度的选定，是获得良好烧结的一个关键因素。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（影响烧结的主要因素）

(5) 瓷料性质和成型密度的影响

细磨后的瓷料粒度细，活性大，烧结动力大；粒度分布较宽，成型坯件中紧密堆积、气孔少，加之坯件各部位尽可能均匀致密化，都利于烧结中离子扩散与瓷体致密度的提高与均匀一致。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（影响烧结的主要因素）

(6) 烧结条件的影响

固相烧结完善程度主要取决于烧结温度和保温时间。**烧结温度**提高，会使离子扩散能力增强，烧结过程加速，但温度过高，会出现瓷件粘结变形、二次晶粒长大、密度下降、失铅和性能降低。温度过低、又会出现气孔率高，密度低，电性能差等现象。**保温时间**是保证制品各部分温度均匀一致和结晶成瓷致密化的重要条件。保温时间长短对晶粒大小和均匀程度都有一定的作用。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（影响烧结的主要因素）

(7) 烧结气氛的影响

烧结气氛是指在烧结过程中炉内、坩埚内的气氛。一般气氛分氧化、还原和中性三种。其作用在于形成保护烧结环境，以控制固相反应和形成所需要的组织结构。一般来说，PZT系陶瓷元件应在氧化气氛中进行烧结，因为还原气氛将使金属氧化物金属化、变价离子还原，从而瓷件绝缘电阻降低， $\text{tg}\delta$ 增大，性能劣化等。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（影响烧结的主要因素）

烧结在**空气中**进行，即可形成氧化气氛。以**硅碳棒为发热体的高温炉**，一般为弱氧化气氛。这二者结合的条件下烧结，基本上可保证瓷件不会还原。

配方添加了 **La_2O_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_3 , Sb_2O_3** 等氧化物，烧结时应注意氧不足。烧后经中温氧化处理后，压电性能会有改善。

经排塑坯件，在**湿度大空气中存放过久**，会吸附**碳酸根、硝酸根、氯离子或氢氧根离子**等，不利于瓷料颗粒接触，阻碍烧结。



压电陶瓷的制作工艺

- 烧结（影响烧结的主要因素）

(8) 烧结中PbO挥发的影响

PZT系陶瓷中PbO的比例大，且PbO的熔点低，烧结中易挥发，高Zr/Ti配方瓷料，PbO蒸气压力加大，挥发更严重。PbO挥发会使化学计量比偏离，加大烧结成瓷难度。

防止PbO挥发，常采用下列措施：①保证装坩的密封；②埋熟料粉；③加气氛片；④盖加多层坩坩；⑤配方中添加0.5—1.5wt%过量PbO。



压电陶瓷的制作工艺

• 极化（目的和基本条件）

目的是为了使铁电陶瓷的铁电畴在外电场作用下，沿电场方向定向排列，显示极性与压电效应。

极化的**基本要求**如下：

- 1)极化条件由实验优化确定，以利显示元件最佳的压电性能。
- 2)极化必须按照规定操作，注意人身和仪器安全。
- 3)极化后的正品元件不应有任何击伤、击痕、击穿现象；在电极表面应有极性标记。
- 4)极化后的元件表面不应残留油污、油迹。



压电陶瓷的制作工艺

• 极化（条件）

(1) 极化电场

只有在极化电场作用下，电畴才能沿电场方向取向排列，所以它是极化条件中的主要因素。

极化电场大小取决于压电陶瓷的矫顽场 E_C 。一般为 E_C 的2-3倍。对四方相PZT系， E_C 随Zr/Ti减小而增大。三方相， E_C 随Zr/Ti变化不明显。取代物若使晶轴比 c/a 减小， 90° 畴转动产生内应力小， E_C 降低。软性添加物使 E_C 降低，硬性添加物使 E_C 提高。实用PZT系 E_C 在0.6-1.6Kv/mm范围内。 E_C 还随温度的升高而降低。



压电陶瓷的制作工艺

- 极化（条件）

极化电场还受到击穿强度 E_b 限制。 E_b 因制品存在气孔、裂纹及成份不均匀而急剧下降。因此，前期工序必须保证制品致密度和均匀性。 E_b 大小也与陶瓷样品极化厚度有关，其关系大致符合公式

$$E_b = 27.2t^{0.39}$$

式中 E_b 为击穿电场（kV/cm）； t 为厚度（cm）。因此，较厚制品，极化电场应降低，且通过调高极化温度，延长极化时间达到好的极化效果。



压电陶瓷的制作工艺

- 极化（条件）

(2) 极化温度

极化电场和极化时间一定的条件下，**极化温度高，电畴取向排列较易**。其主要**原因**：①结晶各向异性随温度升高而降低，电畴转向内应力变小，极化较易。②电滞回线随温度升高变窄，即矫顽场变小。③空间电荷效应随温度升高而减弱。有些杂质使制品中出现大量空间电荷，产生强空间电荷场，对极化电场有屏蔽作用，不利于极化。温度升高，制品电导率增加，使空间电荷易于迁移，减少积聚，空间电荷场的屏蔽作用就减小，利于极化。



压电陶瓷的制作工艺

• 极化（条件）

极化温度与组成有关。有的材料综合反映压电性能的机电耦合系数 k_p 值基本不受极化温度影响，可以在较低温度下极化，如含软性添加物的PZT系。有的材料要求在较高温度下极化，才能有较大 k_p ，如含硬性添加物的PZT系。

选择极化温度高些较好，因提高温度可缩短极化时间，提高极化效率。但较高温度下常遇到**制品电阻率太小，电压加不上。**这与**配方有关**，还与**致密度、电阻率低有关**。对仅与配方有关的制品，只有降低极化电场和延长极化时间。



压电陶瓷的制作工艺

- 极化（条件）

(3) 极化时间

极化时间是指陶瓷制品从一个平衡态转变到另一个平衡态所需要的保温保压时间。**时间长，电畴转向排列充分**，并有利于极化过程中应力的弛豫。

极化时间对不同材料是不同的。对于同一种材料，**极化时间与极化电场、极化温度有关**。电场强、温度高，则所需极化时间短；反之，所需极化时间就长。



压电陶瓷的制作工艺

• 极化（条件）

综合考虑，确定极化条件应以**兼顾发挥压电性能，提高成品率和节省时间为原则**。不同成分材料，应通过实验，优化出最佳极化条件。实用中**通过压电性能来判定极化效果**。

目前**PZT系**压电陶瓷研发与生产中，其极化条件一般选为：

极化电场**1.5-5kV/mm**

极化温度**100-180°C**

极化时间**10-60min**



压电陶瓷的制作工艺

- 极化（极化方法）

(1) 油浴极化法

油浴极化法是以**甲基硅油**等为**绝缘媒质**，在一定极化电场、**温度**和**时间**条件下对制品进行极化的方法。由于**甲基硅油**使用**温度范围较宽**、**绝缘强度高**和**防潮性好**等优点，该方法适合于极化**电场高**的**压电陶瓷材料**。



压电陶瓷的制作工艺

- 极化（极化方法）

(2) 空气极化法

空气极化法是以空气为绝缘媒质，以一定的极化条件对制品进行极化的方法。该方法不用绝缘油，操作简单，极化后制品不用清洗，成本低。因空气击穿场强不高（ 3kV/mm ），该方法适合较低矫顽场强的材料。如 E_c 为 0.6KV/mm 的材料，选 $3E_c$ 为 1.8KV/mm ，远低于空气击穿强度。在提高极化温度和延长极化时间的条件下，该方法还可适合于极化因尺寸较厚而击穿场强降低的制品和高压极化有困难的薄片制品。



压电陶瓷的制作工艺

- 极化（极化方法）

(3) 空气高温极化方法

空气高温极化方法是以空气为绝缘媒质，极化温度从居里温度以上（高于 T_c 10-20°C）逐步降至100°C以下，相应的极化电场从较弱（约30V/mm）逐步增加到较强（约300V/mm），对制品进行极化的方法，又称**高温极化法**或**热极化法**。



压电陶瓷的制作工艺

• 极化（极化方法）

该方法的**原理**在于制品铁电相形成之前就加上电场，**使顺电—铁电相变在外加电场作用下进行，电畴一出现就沿外场方向取向**。由于高温时畴运动较容易，且结晶各向异性小，电畴作非**180°**转向所受阻力小，造成的应力应变小，所以只要很低的电场就可以得到在低温时很高极化电场的极化效果。**该方法具有极化电场小、不需要高直流电场设备、不用绝缘油和制品发生碎裂少的特点**。适合于极化尺寸大（如压电升压变压器的发电部分），普通极化中需很高电压的制品。



压电陶瓷的制作工艺

• 极化（工艺）

以油浴极化法介绍工艺如下：

- (1) 清洁被极化元件与极化油、极化池、夹具。
- (2) 检查元件绝缘电阻，电阻小于规定的剔除。
- (3) 装被极元件，保证与高压正负极接触良好。
- (4) 极化：
 - ① 通电预热，升温到极化温度；
 - ② 逐步升高电压到极化值，在规定极化时间内保温保压极化；
 - ③ 极化完后，关高压、放电，取出被极元件；
 - ④ 清洗元件（汽油、四氯化碳、甲苯等作清洁剂）。



压电陶瓷的制作工艺

• 极化（常见问题）

(1) 飞弧

引起飞弧的**原因**主要有：

①极化油使用过久，分解出游离碳；

②油中存在来自空气中的粉尘等污染物；

③元件边缘有残存银迹。所以应当定期过滤

极化油；检查和清除元件边缘残存银迹。



压电陶瓷的制造工艺

- 极化（常见问题）

(2) 击穿

击穿的主要原因有：①该配方元件电阻率低；②元件致密度低，气孔率高；③元件存在气孔、夹层、杂质等缺陷；④元件严重缺铅，引起银离子扩散深度大，银层附近颜色灰黑；⑤烧结、烧银电极为还原气氛，导致还原而绝缘电阻下降。这些都应在前期工序中加以克服。



压电陶瓷的制作工艺

- 极化（常见问题）

(3) 断裂

元件极化断裂的**原因**有：

- ① 元件内部或表面有分层、裂纹等，易产生内应力集中；
- ② 元件内密度不均匀造成极化应力分布不均匀，形变不一致而碎裂；
- ③ 极化升温、升压速度过快造成局部形变，导致断裂等。这也只有按照相关工艺操作才能解决。



谢 谢 !

