

压电功能陶瓷综合实验

1.1 锆钛酸铅镧（PLZT）粉体的制备

一、实验目的

1. 用氧化物原料经固相反应制备出 PLZT 粗料，再经球磨工艺制备出符合一定粒度要求的锆钛酸铅（PLZT）粉体。

2. 通过实验了解固相反应和 PLZT 压电陶瓷粉体的制备工艺。

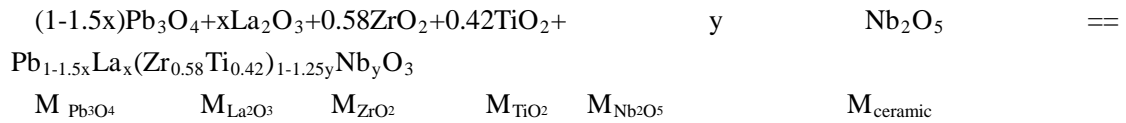
3. 了解粉磨方法之一——球磨法及球磨过程中球直径的选择。

二、基本原理

实验中选用的陶瓷组成为 PLZT $[\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})_{1-1.25y}\text{Nb}_y\text{O}_3]$, $x = 0.06$, $y = 0.02$ 。将氧化铅、氧化镧、二氧化钛、氧化铌和二氧化锆原料按反应化学方程式中所需的配比混匀，压成粗料块。再经由高温固相反应制备出 PLZT 粗料。预烧后的 PLZT 粗料经球磨工艺制备成直径在 1-10 μm 的粉体。

1. 配料计算

氧化铅、二氧化钛和二氧化锆三种氧化物高温下的反应方程式为：



根据反应的化学方程式，要制备出 $W(\text{g})$ 的 $\text{Pb}_{1-1.5x}\text{La}_x(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})_{1-1.25y}\text{Nb}_y\text{O}_3$ 需要 Pb_3O_4 、 La_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 的质量分别为：

$$M_{\text{Pb}_3\text{O}_4} = \frac{(1-1.5x) \times M_{\text{Pb}_3\text{O}_4} \times W}{3 \times M_{\text{ceramic}}} \quad (1)$$

$$M_{\text{La}_2\text{O}_3} = \frac{1.5x \times M_{\text{La}_2\text{O}_3} \times W}{2 \times M_{\text{ceramic}}} \quad (2)$$

$$M_{\text{ZrO}_2} = \frac{(1-1.25y) \times 0.58 \times M_{\text{ZrO}_2} \times W}{M_{\text{ceramic}}} \quad (3)$$

$$M_{\text{TiO}_2} = \frac{(1-1.25y) \times 0.42 \times M_{\text{TiO}_2} \times W}{M_{\text{ceramic}}} \quad (4)$$

$$M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = \frac{y \times M_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \times W}{M_{\text{ceramic}}} \quad (5)$$

2. 固相反应

固相反应一般指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。反应历程如下：反应一开始是反应物颗粒之间的混合接触，并在表面发生化学反应形成细薄且含大量结构缺

陷的新相，随后发生产物新相的结构调整和晶体生长；当在两反应颗粒间所形成的产物层达到一定厚度后，进一步的反应将依赖于一种或几种反应物通过产物层的扩散而得以进行。因此控制固相反应速度的不仅限于化学反应本身，反应新相晶格缺陷调整速率、晶粒生长速率以及反应体系中物质和能量的输送速率都将影响反应速度。

对于合成 PLZT 的预烧过程一般需经过四个阶段：线性膨胀（室温~400℃）、固相反应（400~750℃）、收缩（750~850℃）和晶粒生长（800~900℃以上）。在固相反应过程中，反应可分为四个区域，分别对应于如下的化学过程：

区域 I：未反应

区域 II： $\text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{TiO}_2 \longrightarrow \text{PbTiO}_3$

区域 III： $\text{PbTiO}_3 + \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{ZrO}_2 \longrightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$

区域 IV： $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ 系统的反应区域 + $\text{PbTiO}_3 \longrightarrow \text{Pb}(\text{Zr}_{1-x'}\text{Ti}_{x'})\text{O}_3$ ($x < x'$)

改变预烧温度，随温度的升高，在 540℃ 左右进入区域 II，形成 PbTiO_3 ；在 650℃ 左右，进入区域 III， TiO_2 消失， $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 形成；在 710℃ 左右，进入区域 IV， Pb_3O_4 和 ZrO_2 消失；到 1200℃， PbTiO_3 消失，成为单相的 $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 。此三种氧化物中 Pb_3O_4 的熔点最低（830℃ 左右），且在高温下易挥发。

3. 粉磨原理

粉碎过程机理到现在为止还是一个极为复杂的问题。一般情况，一块单一的固体，受打击粉碎后，将产生较少的大粒子和较多的小粒子，若继续加大打击能量，大粒子将变成较多数量的小粒子，小粒子数量将大大增加，而粒度不再变小。这是因为大块固体内部有脆弱面，受力后先沿脆弱面碎裂。当粒度小时，脆弱面减少，最后小粒子趋近于构成晶体的单元块，所以受力不碎裂，仅表面受切削变为一定粒径的微粒。可见小粒子的粒径由物料性质决定，大粒子与粉碎过程有关。

球磨机对物料的粉磨正是对小粒子的粉碎过程。研磨体对小粒子粉碎变细作用甚微，而使小粒子再变细，切削、研磨作用明显。用球磨机对物料进行粉磨，就是多利用切削、研磨尽量减少冲击粉碎所消耗的能量。

三、主要实验仪器与材料

1. 主要实验仪器

(1) 电热恒温干燥箱	1 台
(2) 电子天平	1 台
(3) 玛瑙研钵	1 套
(4) 769YP-24B 粉末压片机	1 台
(5) 箱式电阻炉	1 台
(6) 行星球磨机	1 台

2. 材料

- (1) 化学纯二氧化钛
- (2) 化学纯二氧化锆
- (3) 分析纯红色氧化铅
- (4) 五氧化二铌
- (4) 聚乙烯醇 (PVA)

四、实验步骤

原料烘干 将所需原料放入电热恒温干燥箱中，在 120-150℃ 下烘干 2 小时以上。

配料 本实验要制备 $W=50$ (g) 粉体，通过式 (1)、到 (5) 计算所需药品的量。用

电子天平分别称取烘干过的二氧化钛、二氧化锆、红色氧化铅等，放入玛瑙研钵中，研磨混合均匀。在通风柜中过筛两便。（也可以将筛子连同粉料一起装入一只较大的塑料袋中，在塑料袋中过筛。这样可以防止粉尘飞出。）

预烧 将混合均匀的粉料用直径为 25mm 的模具在粉末压片机上压成块状（参阅成型工艺实验，此处压力不宜太大，也不要要求粉压块的完整性），放入刚玉坩埚中，加盖后，于箱式电阻炉中，缓慢升温到 850℃，并在该温度下保温 2—4 小时，此时几种氧化物基本反应完全，待温度降到室温时将试块取出。

球磨 将取出的试块放入玛瑙研钵中粗粉碎，再平均分装于三个玛瑙球磨罐。将直径为 $\phi 10\text{mm}$ 、 $\phi 5\text{mm}$ 、 $\phi 3\text{mm}$ 的二氧化锆球按如下重量比 1: 2: 4 装入其中一个球磨罐，料/球总重量比值越 1/3。另外两个球磨罐分别装入一定量的 $\phi 10\text{mm}$ 和 $\phi 3\text{mm}$ 二氧化锆球。在玛瑙球磨罐各加适量去离子水，然后将球磨罐固定于行星球磨机中研磨约 2 小时。球磨完毕，将粉料分别倒入下面放置了搪瓷盘的 60-80 目小筛子中，用少量蒸馏水冲洗氧化锆球。取少量粉料的悬浊液，装入三只分别贴上标签（A、B、C）的烧杯，用激光粒径分析仪测试其粒径分布。讨论球径配比与球磨效率的关系。其余部分放于烘箱中在 120℃ 下烘干。

粉体密度测量：（参阅《无机非金属专业实验》第 18 页）

过筛 由于粉体的表面能和束缚电荷作用，在烘干过程中粉体将会团聚在一起形成团块。将三种粉体团块分别用玛瑙研钵研磨开，再用 80, 140, 200, 300, 400 目的系列振动筛过筛。并对各筛中的剩余料进行称重。记录数据与激光法比较。

造粒 分别称取 80-140、200-300 和 300 目以上的粉体各 20g，将粉料分别放入烧杯中，各加入一定量的塑化剂——5%聚乙烯醇（PVA）水溶液（加入固体 PVA 的量约占粉料质量的 1-2%），搅拌均匀后，放入电热恒温干燥箱中烘干。将烘干后的固体块放入研钵中研磨粉碎，然后用 80 目的筛子过筛，将筛上粉料再放入研钵中研磨，然后再过筛，如此反复，直至粉料全部过筛为止，筛下粉料即为所需锆钛酸铅（PLZT）成型用粉料。

五、注意事项

1. 由于红色氧化铅具有毒性，所以在实验中一定要防止铅污染，防止氧化铅吸入、遗留，实验结束后将实验器具、台面、地板上的化学药品（特别是氧化铅）清理干净。
2. 由于原料粉体有一定的吸水性，使用前一定要烘干，配料称量时所有原料组分的称量误差要应小于 0.1%，且在预烧前尽量减少损失，否则将使配料偏离化学计量比。
3. 在混料时，减少操作过程中由于粘附、溅出等造成的两者质量减少，从而偏离化学计量比。
4. 使用电子天平时，不要将化学药品洒在天平内。
5. 造粒时，PVA 的加入量要适当，在研磨烘干后的固体块时，不必要长时间用力研磨，应该以粉料应有流动感、完全通过筛孔为准。

六、思考题

1. 为什么要控制预烧温度在 850℃？
2. 为什么要对磨细后的锆钛酸铅造粒？是否还有别的造粒方法？

1.2 锆钛酸铅 (PLZT) 粉体的粒度分析 (激光法)

一、实验目的

1. 掌握用颗粒测定仪测量粉体颗粒粒度及粒度分布的基本技能、原理和方法。
2. 掌握描述粉体特性的五个参量 D_m 、 $D_{1/2}$ 、 \bar{D} 、 σ 和 g 的物理意义
3. 分析不同直径球体的比例对粉体粒度分布的影响。

二、实验原理

1. BT-9300H 型激光粒度仪的工作原理

BT-9300H 型激光粒度仪是利用激光所特有的单色性、准直性及容易引起衍射现象的光学性质制造而成的。当分散在液体中的颗粒受到激光的照射时,就产生了光衍射和散射现象。当衍射和散射光通过富氏透镜后,在焦平面上形成“靶芯”状的衍射光环。衍射光环的半径与颗粒的大小有关,衍射光环光的强度与相关粒径颗粒的多少有关,通过放置在焦平面上的环型光电接受器阵列,就可以接受到不同粒径颗粒的衍射和散射信号。将光电接受器阵列上接到的信号经 A/D 转换等变换后传输给计算机,再用夫朗和费衍射理论和 Mie 散射理论对这些信号进行处理,就可以得到样品的粒度分布。如图 1 所示。

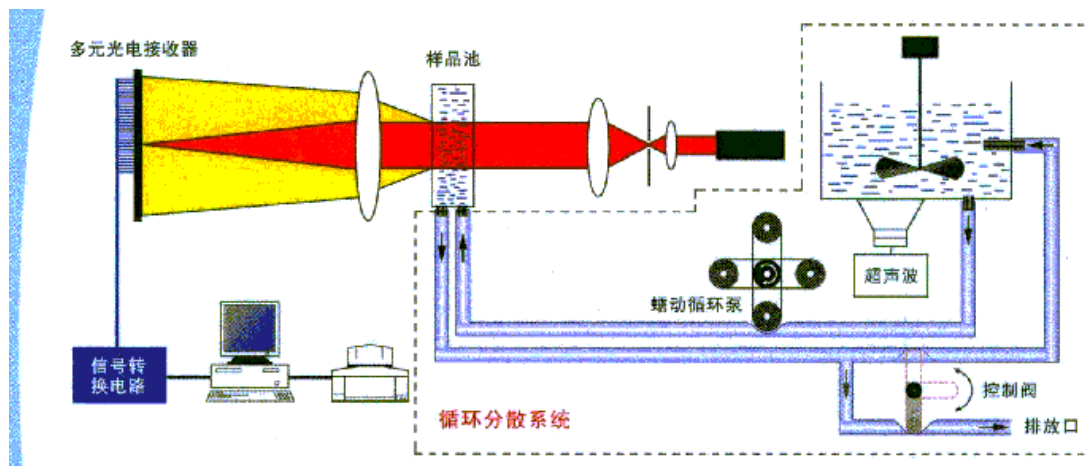


图 1 BT-9300H 工作原理图

2. 反映颗粒分散系粒度特性的五个参量 D_m 、 $D_{1/2}$ 、 \bar{D} 、 σ 和 g

图 2 是实际测量中经常遇到的粒度分布直方图。横坐标表示各粒级的起迄粒度,纵坐标表示该粒级的颗粒所占百分数 $\Delta\phi/\Delta D$ 。在图 2 中可以看到一条沿矩形图所作的一条光滑曲线,这只有当测量粒度间隔 ΔD 取得无限小时,它才有意义。我们把这条曲线称为粒度分布曲线。其意义是:任意粒度间隔内颗粒的百分数等于曲线下方该间隔内的面积占曲线下方总面积的百分数。图 3 是典型的粒度分布曲线。在该曲线上有三个特征粒度:对应于最高点的多数径或最可几径 D_m 、对应于累积百分数为 50%的中位径 $D_{1/2}$ 以及平均径 \bar{D} 。这三个特征粒度是非常有用的。

如果已知粒度分布曲线,那么就可以计算 \bar{D} :

$$\bar{D} = \sum_{i=1}^n f_{di} D_i \quad (1)$$

式中：n —— 粒度间隔的数目；

D_i —— 每一间隔内的平均径；

f_{di} —— 颗粒在该粒度间隔的个数或质量分数。

这里引入标准偏差 σ ：定义为 D_i 对于平均径 \bar{D} 的二次矩的平方根即：

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n f_{(di)} (D_i - \bar{D})^2} \quad (2)$$

σ 反映了分布对于 \bar{D} 的分散程度。 σ 越大，表明分散性越大，反之，粒度分布越集中。

如果图 3 所示曲线关于 D_m 对称，那么，它就符合正态分布，此时 $D_m = D_{1/2} = \bar{D}$ 。若

不对称即表明该分布有一定的偏度，此时 D_m 、 $D_{1/2}$ 、 \bar{D} 不相同。用 g 表示这种偏度：

$$g = \sum_{i=1}^n f_{(di)} (D_i - \bar{D})^3 \quad (3)$$

它实际上是粒径 D_i 关于 \bar{D} 的三次矩。若 $g > 0$ ， $D_m < D_{1/2} < \bar{D}$ ，此时说分布是正偏的；若 $g < 0$ ， $D_m > D_{1/2} > \bar{D}$ ，此时说分布是负偏的。

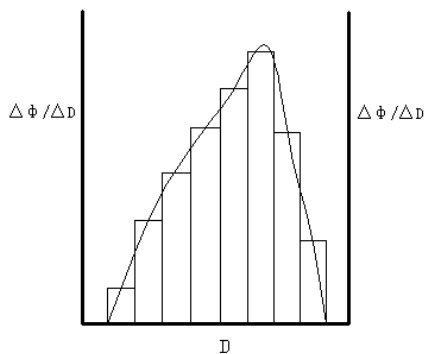


图 2 粒度间隔相等的粒度分布直方图

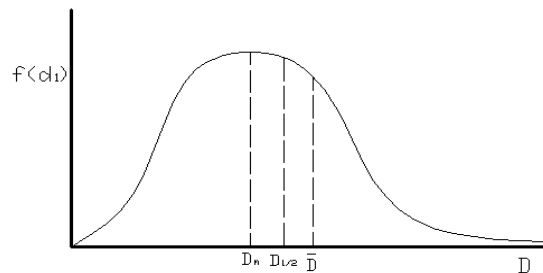


图 3 粒度分布曲线 (D_m —最多数(量)径),

$D_{1/2}$ —中位径, \bar{D} —平均径

在陶瓷行业中，几乎大多数粉体的粒度分布都偏离正态分布。此时用中位径 $D_{1/2}$ 来表达分布的中心点比较合适。

三、实验仪器与设备

实验采用 BT—9300H 型激光粒度仪，其外形结构如图 4 所示。

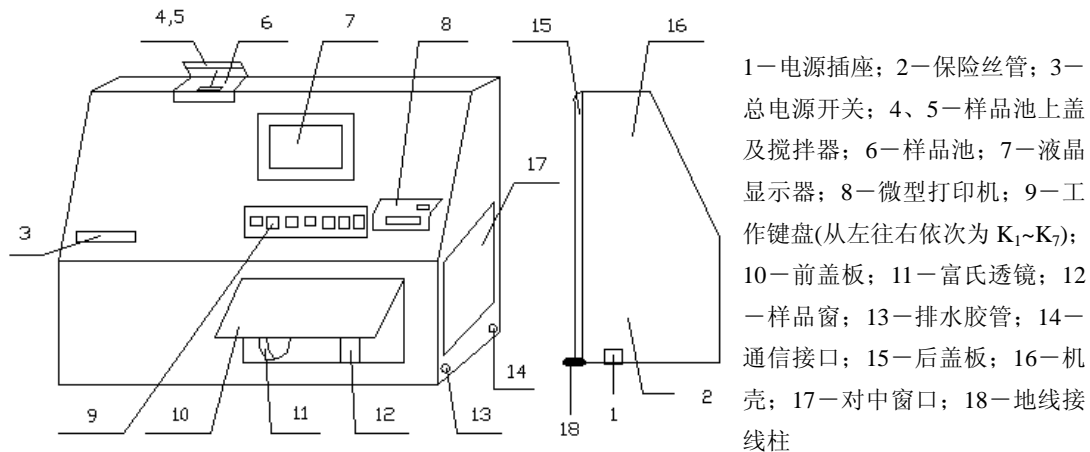


图 4 BT—9300H 激光粒度仪外型结构

四、实验步骤

1. 接通仪器电源，预热 10~15 分钟。
2. 打开前盖板，用小块白纸插入光路，白纸上若出现一圆形红色光斑，说明激光器工作正常。
3. 在样品池中注入蒸馏水，同时放开排水管以便排出管内气泡，后用卡子卡住排水管，使样品窗中充满蒸馏水，随时注意保持样品池中水位不低于 1/3。
4. 按下工作键盘上的 K₂ 键，观察液晶显示器上所显示能谱分布，如分布均匀连续，可认为光路正常，如果出现异常，则进一步冲洗搅拌池放出气泡。
5. 加入适量的 A 种锆钛酸铅 (PLZT) 粉体于样品池中，关闭上盖 5，启动搅拌器与超声器，使样品在分散液中充分分散。
6. 超声停止后，适当放开排水管，使样品悬浮液进入样品窗。
7. 按下工作键盘上的 K₃ 键，观察能谱曲线与浓度指示，如果浓度过低可适当增加样品量，并重复 5、6、7。
8. 稳定后，按工作键盘上的 K₄，液晶屏显示“稍侯……”，随即显示测试结果数据表，再按 K₄，显示颗粒群的粒度分布直方图，重复按 K₄ 键显示内容在直方图与数据表之间转换，可重复任意项。
9. 记录、打印测试结果
10. 样品池的清洗
 - (1) 样品测试前后必须清洗样品池与样品窗及全部制样系统；
 - (2) 清洗采用蒸馏水，自样品池注入，至排水管放出，反复多次；
 - (3) 清洗时可按下 K₃，系统处于循环测试状态，观察能谱高度，能谱降至 0 位，认为清洗完毕。
11. 待样品池清洗干净后，测定 B 种锆钛酸铅 (PLZT) 粉体的粒度分布，可重复 2~9。
12. C 种锆钛酸铅 (PLZT) 粉体的粒度分布测定与 B 相同。
13. 对 A、B、C 的测试数据及粒度分布直方图进行汇总整理、分析，作出粒度分布曲线。

五、实验结果

1. 通过激光法测得的三种粉料的粒度分布数据及粒度分布直方图，做出粒度分布曲线，

找出 D_m ，计算出 \bar{D} 、 σ 和 g ，比较三种粉体的分散性以及偏离正态分布的程度，将结果填入表1中。

编号	D_m	\bar{D}	σ	g	分散性	分布
A						
B						
C						

表1

2. 通过分析比较 A、B、C 三种粉体的粒度分布情况，得出结论。

六、注意事项

超声时上盖（5）必须始终处于关闭状态，切勿开启。

七、思考题

1. 什么叫粒度分布？
2. 由粒度分布曲线如何判断试样的分布情况？
3. 常用粒度测定方法有哪几种？各有何优缺点？

1.3 锆钛酸铅（PLZT）陶瓷的成型与烧结

一、实验目的

掌握锆钛酸铅（PLZT）粉体成型及 PLZT 压电陶瓷烧结的原理、过程和方法。

二、基本原理

成型的方法有多种，本实验采用干法加压成型。将造粒后的锆钛酸铅镧（PLZT）粉料放于高硬度钢质模具中，施加适当压力，粉体在压力和黏结剂的共同作用下形成一定的形状。

特种陶瓷的烧结是指陶瓷生坯在高温下的致密化过程和现象的总称。随着温度的上升和时间的延长，固体颗粒相互键联，晶粒长大，空隙（气孔）和晶界渐趋减少，通过物质的传递，其总体积收缩，密度增加，最后成为坚硬的具有某种显微结构的多晶烧结体，这种现象称为烧结。烧结是减少成形体中气孔，增强颗粒之间结合，提高机械强度的工艺过程。在烧结过程中，随温度升高和热处理时间延长，气孔不断减少，颗粒之间结合力不断增加，当达到一定温度和一定热处理时间，颗粒之间结合力呈现极大值。超过极大值后，就出现气孔微增的倾向，同时晶粒增大，机械强度减小。

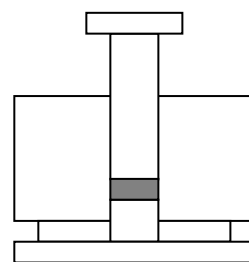
在热力学上，烧结是指系统总能量减少的过程。

三、主要实验仪器

- | | |
|---------------------|-------------------------|
| (1) 769YP-24B 粉末压片机 | 1 台 |
| (2) 箱式电阻炉 | 1 台 |
| (3) 合金钢模具 | 内径 13 mm 和 内径 25 mm 各一套 |

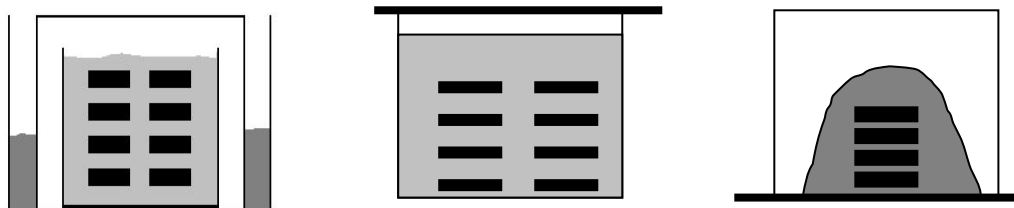
四、实验步骤

压片 压片所用的合金钢模具如图所示。通常情况下模具被浸泡在矿物油中，使用时先用布或软纸将模具擦干净。然后将模具倒置拿在手中，取下底座和垫片，将钢柱调节到适当位置以形成储料坑，取一定量造粒后的锆钛酸铅镧（PLZT）粉料放入模具中，用平直的刮板（不锈钢药勺的把）将多余的粉料刮掉，形成平面。再将钢柱下移，使粉体表面下移一定高度。安放垫片和底座，从上下两端同时用力，将粉体挤在中间，然后翻转模具并将模具放在粉末压片机的正中间，逐渐加力，在所需的压力处保持压力 3—5 分钟。泄压后将模具取出，倒置，拿掉底座，调整好垫片位置，再放回压机上用适当的压力脱模。本实验将粉体压成直径为 13 mm 和 25 mm 厚度为 2 mm 左右的圆片状坯体。



脱胶 将坯体整齐堆放在陶瓷板上，放入箱式电阻炉中，慢慢升温到 500℃，保温 1 小时，把其中的 PVA 氧化成二氧化碳挥发掉，自然降温。

烧结 由于氧化铅在高温下有一定的挥发性，烧结过程必须在密封的刚玉或氧化锆容器中进行。样品的包埋方式有下列几种。在第一中装配中，外层的填充料为二氧化钛或二氧化锆。



本实验选择第二种装配。取三只刚玉坩埚，将样品分为三组，分别放入三个刚玉坩埚中，坯体与坯体之间用 PLZT 粉料隔开，以防止坯体之间在烧结过程中粘结，再用与坯体组分相同的粉体包埋，以防止因铅挥发引起的组分改变。

将装有样品的刚玉坩埚分别放进三个马弗炉中，于三个不同的设定温度下烧结。为了得到气孔率较低的致密陶瓷，烧结过程的升温速率不能太快。另外，预烧过程中未反应完全的氧化铅在 850℃ 左右会形成液相，从而堵塞粉体颗粒之间的气孔，影响气体的排出和陶瓷的密度。因此，烧结过程中在 850℃ 保温一段时间有利于提高陶瓷的致密性。然后升温到设定温度（1100℃，1200℃，1285℃），保温一定时间（1-2 小时），自然冷却。

形貌分析 取出已经烧成的 PLZT 陶瓷，将每组样品中的一个样品敲为两半，用扫描电镜对样品的表面和破碎时形成的断面进行观察，拍照。了解陶瓷中晶粒的大小、排列、晶界及陶瓷中的气孔形貌等。

晶体结构分析 将样品打磨后，用 X-射线进行扫描分析，陶瓷是多晶物质，对 X-射线的衍射情况与粉末样品相同。一般用粉末 X-衍射仪对其分析。以分析陶瓷体中晶相的纯度、晶格类型等。（见后面实验）

密度、气孔率测量 将样品打磨成厚度均匀的元片，测定其密度和开口气孔率。

电极的制备（烧银） 将样品磨光、清洁后，在其上下圆面分别涂布银浆，烘干，然后在 600℃ 下保温 30 分钟，使银浆中的氧化银还原为银，并烧渗到陶瓷表面，形成牢固结合层。电极的 PLZT 陶瓷可用作极化以及性能测量用。

五、注意事项

1. 压片过程一般需要较高的压力，而模具材料为硬而脆的高强度合金，因此对模具的合金钢柱施加力的方向一定要与柱成一条线。否则会损坏模具。
2. 以硅碳棒为发热体的马弗炉，使用温度在 600 以下是加热功率不能太大，否则易烧断硅碳棒。
3. 电炉的升温程序要合理，避免长时间使电炉满功率运行。

六、思考题

1. 烧结的作用是什么？根据硅酸盐物理化学，烧结机理一般分为哪几种？
2. 本实验中为什么要在 850℃ 左右保温 120min？

七、附录

箱式电阻炉 AI 人工智能工业调节器的使用方法 AI 人工智能工业调节器可以对温度、压力、流量、液位、湿度等进行精确控制。一般使用时，对于调节器内已经设定好的参数不要随意更改，否则将使该仪器失去控制功能。图 1 中的 1 为功率显示光柱窗；2 为测量值显示窗；3 为控制值显示窗；8 为电炉开按钮；9 为电炉关按钮；4~7 分别为相应的调节按钮。对于本实验，将使用此调节器来控制电炉内的温度制度。

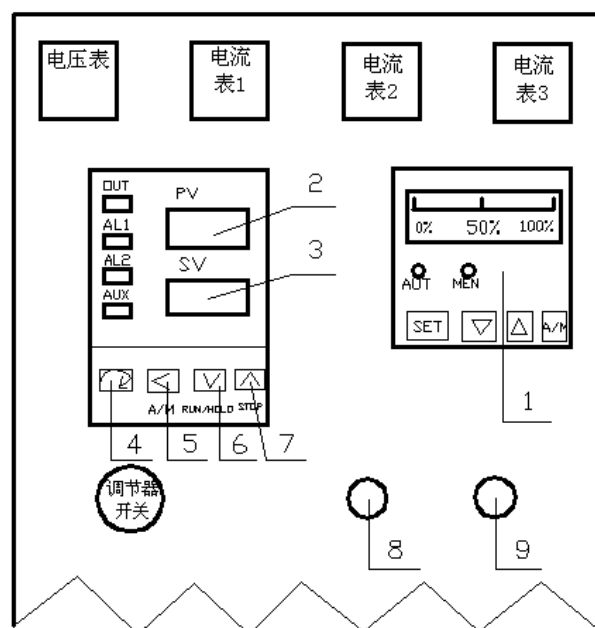
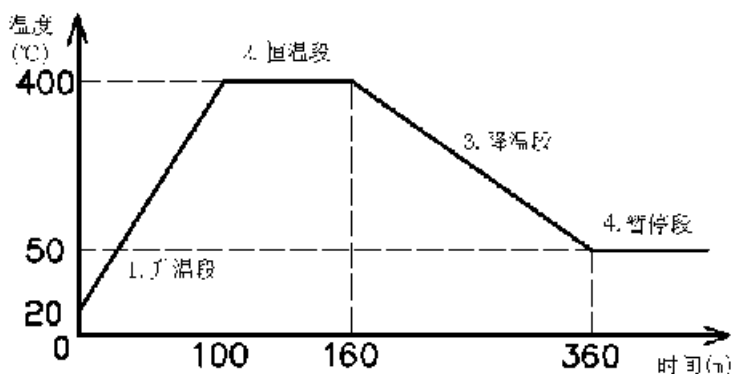


图 1 AI 人工智能工业调节器面板局部示意图

1. 仅包括升温、恒温、降温、暂停的简单控温曲线（图 2）的设置。

首先按 5 按钮，此时 PV 窗显示为：C-01（表示第一段控温曲线——升温段的起始温度值），SV 窗显示某个带一位小数点的温度值（单位为℃），并有一个闪动的光点，此时按 5 按钮可以改变光点的位置，将闪动的光点调到个位上，通过增加（按 7 按钮）或减少（按 6 按钮）个位上的数值，使个位为 0；然后将光点调到十位上，通过同样的操作将十位上的数字设为 2；然后按 4 按钮，此时 PV 窗显示为：t 01（表示第一段控温曲线——升温段所需要的时间），SV 窗显示某个带一位小数点的时间值（单位为分钟），并有一个闪动的光点，通过与设定温度值时同样的操作将时间设为 100；然后按 4 按钮，此时 PV 窗显示为：C-02（表



示第二段控温曲线——保温段的起始温度值，亦即升温段的终止温

图 2 简单控温曲线示意图

度值)，通过同样的操作，将 SV 窗的温度值设为 400；再按 4 按钮，此时 PV 窗显示为：t 02（表示第二段控温曲线——保温段所需要的时间），将 SV 窗的数值设为 60；然后通过同样的操作，PV 窗显示为 C-03（表示第三段控温曲线——降温段的起始温度值，亦即保温段的温度值）时，SV 窗的数值设为 400；PV 窗显示为 t 03 时，SV 窗的数值设为 200；PV 窗显示为 C-04（表示第四段控温曲线——暂停段的起始温度值，亦即降温段的终止温度值）时，SV 窗的数值设为 50；PV 窗显示为 t 04 时，SV 窗的数值设为 0（表示暂停），到此图 2 所示的控温曲线的设置结束。

2. 复杂控温曲线（图 3）的设置。

复杂控温曲线（图 3）是一个包含线性升温、恒温、线性降温、跳转循环、准备、暂停及事件输出六段程序的例子。

第一段 C 01=20 t 01=100； 20℃起开始线性升温，升温时间为 100 分钟。

第二段 C 02=400 t 02=60； 升温至 400℃，恒温时间为 60 分钟。

第三段 C 03=400 t 03=200； 降温段，降温时间为 200 分钟。

第四段 C 04=50 t 04=-35； 降温至 50℃后，接通报警开关 AL1，并跳往第五段。

第五段 C 05=50 t 05=0； 进入暂停状态，需操作人员执行运行操作（长按 6 按钮即可）才能继续运行至第六段。

第六段 C 06=50 t 06=-151； 关闭报警开关 AL1，并跳往第一段执行，从头循环。

通过与简单控温曲线（图 2）中同样的设定方法将本例中的控温曲线设定好。

本例中涉及到有关时间设置一些方法：

t ××=0 仪表在第××段进入暂停状态（Hold），程序在此暂停运行。

t ××=-1-240 时间值为负数表示是一个控制命令，以控制程序运行的停止、跳转及二路事件输出。其含义如下：

t ××=-（A ×30+B），B 的值为 1-30，表示程序跳转到 B 值表示段执行；A 的值控制二个事件输出，能控制报警开关 AL1 或 AL2 工作，及自动停止：

A=0, 无作用 (只执行跳转功能);

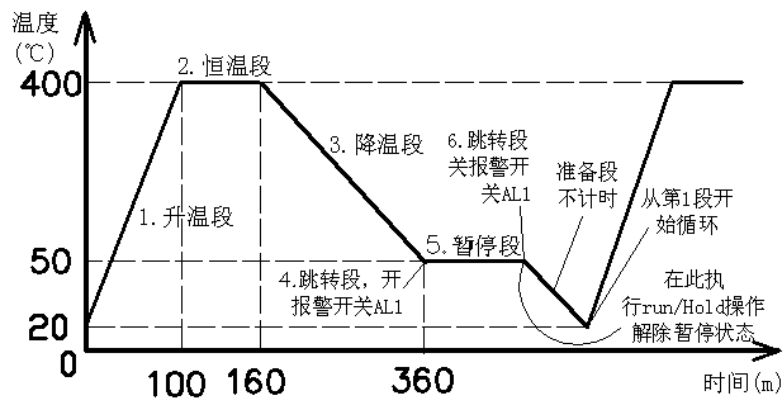


图3 复杂控温曲线示意图

A=1, 接通报警开关 AL1;

A=2, 接通报警开关 AL2;

A=3, 同时接通报警开关 AL1、AL2;

A=4, 仪表执行停止 (Stop) 操作, B 值有不同含义, 目前应设置为 1, 2-30 有备用含义;

A=5, 关闭报警开关 AL1;

A=6, 关闭报警开关 AL2;

A=7, 关闭报警开关 AL1、AL2。

例如: 上面例子程序第四段定义为: 跳往第五段, 接通报警开关 AL1。则设置:

$t04 = -(1 \times 30 + 5) = -35$

采用温度-时间编程方法的优点是升温、降温的斜率设置范围非常宽; 升温及恒温段具有统一的设置格式, 方便学习; 设置曲线更灵活。

1.4 气孔率、吸水率及体积密度的测定

一、实验目的

在无机非金属材料中，有的材料内部是有气孔的，这些气孔对材料的性能和质量有重要的影响。

材料的体积密度是材料最基本的属性之一。它是鉴定矿物的重要依据，也是进行其他许多物性测试（如颗粒粒径测试）的基础数据。材料的吸水率、气孔率是材料结构特征的标志。在材料研究中，吸水率、气孔率的测定是对制品质量进行检定的最常用的方法之一。在陶瓷材料、耐火材料、塑料、复合材料等材料的科研和生产中，测定这三个指标对质量控制有重要意义。

本实验的目的：

- ① 了解体积密度、吸水率、气孔率等概念的物理意义；
- ② 掌握体积密度、吸水率、气孔率的测定原理和测定方法；
- ③ 了解体积密度、吸水率、气孔率测试中误差产生的原因及防止方法。

二、基本原理

材料吸水率、气孔率的测定都是基于密度的测定，而密度的测定则基于阿基米德原理。由阿基米德定律可知，浸在液体中的任何物体都要受到浮力（即液体的静压力）的作用，浮力的大小等于该物体排开液体的重量。重量是一种重力的值，但在使用根据杠杆原理设计制造的天平进行衡量时，对物体重量的测定已归结为对其质量的测定。因此，阿基米德定律可用下式表示：

$$m_1 - m_2 = VD_L$$

式中 m_1 —— 在空气中称量物体时所得物体的质量；
 m_2 —— 在液体中称量物体时所得物体的质量；
 V —— 物体的体积；
 D_L —— 液体的密度。

这样，物体的体积就可以通过将物体浸于已知密度的液体中，通过测定其质量的方法来求得。由于浸于浸液中的物体受到液体静压力的作用，所以这种方法称之为“液体静力衡量法”。

在工程测量中，往往忽略空气浮力的影响，在此前提下进一步推导可得用称量法测定物体密度时的原理公式

$$D = \frac{m_1 D_L}{m_1 - m_2}$$

这样，只要测出有关量并代入上式，就可计算出待测物体在温度 $t^\circ\text{C}$ 时的密度。

材料的密度，可以分为真密度、体积密度等。体积密度指不含游离水材料的质量与材料的总体积（包括材料的实体积和全部孔隙所占的体积）之比。当材料的体积是实体积（材料内无气孔）时，则称真密度。

气孔率指材料中气孔体积与材料总体积之比。材料中的气孔有封闭气孔和开口气孔（与大气相通的气孔）两种，因此气孔率有封闭气孔率、开口气孔率和真气孔率之分。封闭气孔率指材料中的所有封闭气孔体积与材料总体积之比。开口气孔率（也称显气孔率）指材料中的所有开口气孔体积与材料总体积之比。真气孔率（也称总气孔率）则指材料中的封闭气孔体积和开口气孔体积与材料总体积之比。

吸水率指材料试样放在蒸馏水中，在规定的温度和时间内吸水质量和试样原质量之比。

在科研和生产实际中往往采用吸水率来反映材料的显气孔率。

无机非金属材料难免含有各种类型的气孔。对于如水泥制品、陶瓷制品等块体材料，其内部含有部分大小不同，形状各异的气孔。这些气孔中的一部分浸渍时能被液体填充。

将材料试样浸入可润湿粉体的液体中，抽真空排除气泡，计算材料试样排除液体的体积。便可计算出材料的密度。当材料的闭气孔全部被破坏时，所测密度即为材料的真密度。

为此，对密度、吸水率和气孔率的测定所使用液体的要求是：密度要小于被测的物体、对物体或材料的润湿性好、不与试样发生反应、不使试样溶解或溶胀。最常用的浸液有水、乙醇和煤油等。

三、实验器材

- ① 液体静力天平，如图 1-15 所示；
- ② 抽真空装置，如图 1-16 所示；
- ③ 烘箱；
- ④ 烧杯、镊子、小毛巾等；
- ⑤ 蒸馏水。

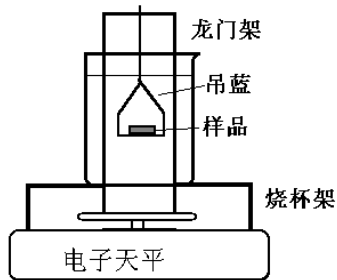


图 1-15 密度测量系统

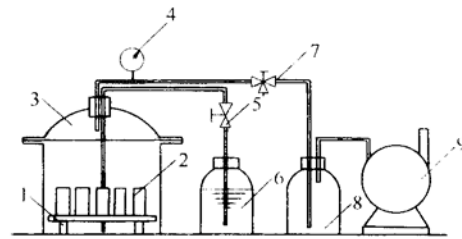


图 1-16 材料密度和气孔率测试系统
1—载物架；2—块状试样；3—真空干燥器；4—真空计；5—旋塞阀；6—冲液瓶；7—三通旋塞阀；8—缓冲瓶；9—真空泵

四、测试步骤

1. 试样制备

待测试样 5 片，用超声波清洗器清洗材料表面，在 110°C（或在可允许的更高温度）下烘干至恒重。置于干燥器中冷却至室温。称取试样质量 M_1 。试样干燥至最后两次称量之差小于前一次的 0.1% 即为恒重。

将试样置于烧杯或其他清洁容器内，并放于真空干燥器内抽真空至 $< 20\text{Torr}$ ($1\text{Torr} = 0.133\text{kPa}$)，保持 5min，然后在 5min 内缓慢注入浸液（本实验用蒸馏水），直至浸没试样，再保持 $< 20\text{Torr}$ 5min。将试样连同容器取出后，在空气中静置 30min。

2. 饱和试样表观质量的测定

表观质量为饱和浸液的试样在浸液中称得的质量。将饱和试样吊在天平的吊钩上，称取饱和试样的表观质量 M_2 。

3. 饱和试样质量的测定

将饱和了浸液的毛巾，小心地拭去饱和试样表面流挂的液珠（注意不可将大孔中的浸液吸出），立即称取饱和试样的质量 M_3 。

4. 渍用液体密度的测定

浸渍液体在测试温度下的体积密度，可以采用定体积液体称重法、液体比重天平称重法或液体比重计测量法测定。精确至 $0.001\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。由于本实验用蒸馏水为浸渍液体时，其密度可从表 1-16 中查出。

表 1-16 水在常用温度下的密度

温度/℃	密度/(g·cm ⁻³)	温度/℃	密度/(g·cm ⁻³)	温度/℃	密度/(g·cm ⁻³)
0	0.99987	16	0.99897	32	0.99505
2	0.99997	18	0.99862	34	0.99440
4	1.00000	20	0.99823	36	0.99371
6	0.99997	22	0.99780	38	0.99299
8	0.99988	24	0.99732	40	0.99224
10	0.99973	26	0.99681	42	0.99147
12	0.99952	28	0.99626	44	0.99066
14	0.99927	30	0.99567	46	0.98982

五、数据记录与处理

将测试结果填入表 1-17 中。材料的吸水率、气孔率、体积密度由下列公式计算。

表 1-17 材料吸水率、气孔率、体积密度测定实验记录表

试样名称	测定人			测定日期	
	1	2	3	4	5
试样号					
干试样质量 M_1					
饱和试样的表现质量 M_2					
饱和试样在空气中质量 M_3					
吸水率/%					
显气孔率/%					
真气孔率/%					
闭口气孔率/%					
体积密度/(kg·m ⁻³)					

(1) 吸水率 W_a :

$$W_a = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100\%$$

(2) 显气孔率 P_a :

$$P_a = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100\%$$

(3) 体积密度 D_b :

$$D_b = \frac{M_1 \times D_L}{M_3 - M_2}$$

(4) 真气孔率 P_t :

$$P_t = \frac{D_t - D_b}{D_t} \times 100\%$$

(5) 闭气孔率 P_c :

$$P_c = P_t - P_a$$

式中 D_t ——测试温度下，浸液的密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ；
 D_t ——试样的真密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

六、注意事项

1. 制备试样时一定要检查试样有无裂纹等缺陷；
2. 称取饱和液体试样在空气中的质量时，用毛巾抹去表面液体操作必须前后一致；
3. 要经常检查天平零点以保证称量准确。

七、思考题

1. 测定材料真密度的意义是什么？
2. 导致影响真密度测试准确性的因素是什么？
3. 材料真气孔率、开口气孔率、闭口气孔率、吸水率和体积密度的意义与相互关系是什么？
4. 对于含有未知矿物（或混合物比例）的烧结物，怎样利用本实验的方法评价材料的烧结质量？

1.4 用 X 射线衍射仪进行相分析及点阵参数的精确测定

1.4.1 单相和多相物质的相分析

一、实验目的与任务

1. 了解衍射仪的结构原理；
2. 掌握 x 射线定性相分析的基本原理和方法；
3. 测绘 PLZT 的衍射图，并根据衍射数据计算晶体的基本参数。

二、衍射仪的结构原理

衍射仪是进行 X 射线分析的重要设备，主要由高压控制系统、测角仪、记录仪和水冷却系统组成。新型的衍射仪还带有条件输入和数据处理系统。图 1-17 示出了 X 射线衍射仪框图。

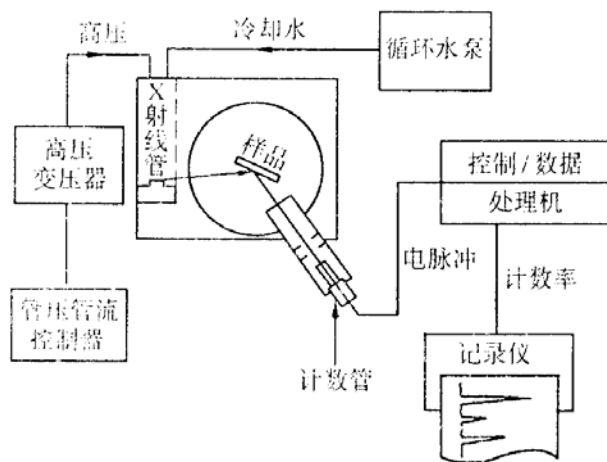


图 1-17 X 射线衍射仪框图

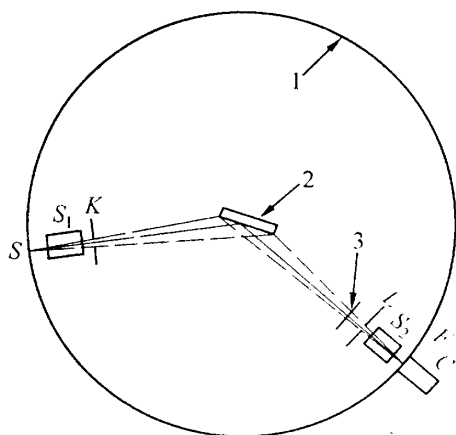


图 1-18 测角仪光路布置图

1—测角仪圆；2—试样；3—滤片；
S—光源；S₁、S₂—梭拉狭缝；K—
发射狭缝；L—防散射狭缝；F—接
收狭缝；C—计数管

测角仪是衍射仪的重要部分。其几何光路如图 1-18 所示。X 射线源焦点与计数管窗口分别位于测角仪圆周上，样品位于测角仪圆的正中心。在入射光路上有固定式梭拉狭缝 S₁ 和可调式发射狭缝 K，在反射光路也有固定式梭拉狭缝 S₂ 和可调式防散射狭缝 L 与接收狭缝 F，有的衍射仪还在计数管 C 前装有单色器。当给 X 光管加以高压，产生的 X 射线经由发射狭缝照射到样品上时，晶体中与样品表面平行的面网，在符合布拉格条件时即可产生衍射而被计数管接收。当计数管在测角仪圆所在平面内扫描时，样品与计数管以 1:2 速度连动。因此，在某些角位置能满足布拉格条件的面网所产生的衍射线将被计数管依次记录并转换成电脉冲

信号，经放大处理后通过记录仪描绘成衍射图。

三、晶相分析的原理与方法

根据晶体对 X 射线的衍射特征——衍射线的方向及强度来鉴定结晶物质之物相的方法，就是 X 射线物相分析法。

晶体是构成物质的基元（原子、离子或分子）在三唯空间按照一定规律排列的一类物质。可以看作又无数平行六面体按一定规律重复排列堆积而成的。这个具有代表性的最小平行六面体被叫做晶胞。

每一种结晶物质都有各自独特的化学组成和晶体结构。没有任何两种物质，它们的晶胞大小、质点种类及其在晶胞中的排列方式是完全一致的。因此，当 X 射线被晶体衍射时，每一种结晶物质都有自己独特的衍射花样，它们的特征可以用各个反射面网（相同基元组成的网面）的间距 d 和反射线的相对强度 I/I_0 来表征。其中面网间距 d 与晶胞的形状和大小有关，相对强度则与质点的种类及其在晶胞中的位置有关：

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda$$

hkl 为晶面指标， θ 为衍射角， λ 为 X-射线的波长。

所以任何一种结晶物质的衍射数据 d 和 I/I_0 是其晶体结构的必然反映，因而可以根据它们来鉴别结晶物质的物相。

X-射线图谱分析有两种主要目的，一是对混合晶体物质的定性分析。根据标准样品的 X-射线图谱的特征衍射数据与混合试样衍射图谱的对比，确定某中晶体成分的存在。二是根据 X-射线图谱中各衍射峰的准确 2θ 衍射角计算晶体材料的晶胞参数。

三、衍射实验方法

1、样品制备

在衍射仪法中，样品制作上的差异对衍射结果所产生的影响较大，因此，制备符合要求的样品，是衍射仪实验技术中重要的一环，通常制成平板状样品。衍射仪均附有表面平整光滑的玻璃质或铝质的样品板，板上开有窗孔或不穿透的凹槽，样品放入其中进行测定。

(1) 粉晶样品的制备

- ① 将被测试样在玛瑙研钵中研成 $10\mu\text{m}$ 左右的细粉；
- ② 将适量研磨好的细粉填入凹槽，并用平整光滑的玻璃板将其压紧；
- ③ 将槽外或高出样品板面的多余粉末刮去，重新将样品压平，使样品表面与样品板面一样平齐光滑。若是使用带有窗孔的样品板，则把样品板放在一表面平整光滑的玻璃板上，将粉末填入窗孔，捣实压紧即成；在样品测试时，应使贴玻璃板的一面对着入射 X 射线。

(2) 特殊样品的制备

对于金属、陶瓷、玻璃等一些不易研成粉末的样品，可先将其锯成窗孔大小，磨平一面，再用橡皮泥或石蜡将其固定在窗孔内。对于片状、纤维状或薄膜样品也可取窗孔大小直接嵌固在窗孔内。但固定在窗孔内的样品其平整表面必须与样品板平齐，并对着入射 X 射线。

2、测量方式和实验参数选择

(1) 测量方式

衍射仪测量方式有连续扫描法和步进扫描法。**连续扫描法**是由脉冲平均电路混合成电流起伏，而后用绘图记录仪描绘成相对强度随 2θ 变化的分布曲线。**步进扫描法**是由定标器定时或定数测量并由数据处理系统显示或打印，或由绘图仪描绘成强度随 2θ 变化的分布曲线。

不论是哪一种测量方式，快速扫描的情况下都能相当迅速地给出全部衍射花样，它适合于物质的预检，特别适用于对物质进行鉴定或定性估计。以衍射花样局部做非常慢的扫描，

适合于精细区分衍射花样的细节和进行定量的测量。例如混合物相的定量分析，精确的晶面间距测定、晶粒尺寸和点阵畸变的研究等。

(2) 实验参数选择

①狭缝：狭缝的大小对衍射强度和分辨率都有影响。大狭缝可得到较大的衍射强度，但降低分辨率，小狭缝可提高分辨率但损失强度，一般如需要提高强度时宜选大些的狭缝，需要高分辨时宜选小些的狭缝，尤其是接收狭缝对分辨率影响更大。每台衍射仪都配有各种狭缝以供选用。

②量程：量程是计数器或指记录纸满刻度时的计数(率)强度。增大量程可表现为 x 射线记录强度的衰减，不改变衍射峰的位置及宽度，并使背底和峰形平滑，但却能掩盖弱峰使分辨率降低，一般分析测量中量程选择应适当。当测量结晶不良的物质或主要想探测分辨弱峰时，宜选用小量程。当测量结晶良好的物质或主要想探测强峰时，量程可以适当大些，但能使弱峰显示、强峰不超出记录纸满标为限。

③时间常数和预置时间：连续扫描测量中采用时间常数，它是指计数器仪中脉冲平均电路对脉冲响应的快慢程度。时间常数大，脉冲响应慢，对脉冲电流具有较大的平整作用，不易辨出电流随时间变化的细节，因而，强度线形相对光滑，峰形变宽，高度下降，峰值移向扫描方向；时间常数过大，还会引起线形不对称，使一条线形的后半部分拉宽。反之，时间常数小，能如实绘出计数脉冲到达速率的统计变化，易于分辨出电流时间变化的细节，使弱峰易于分辨，衍射线形和衍射强度更加真实。计数率仪均配有多种可供选择的时间常数。步进扫描中采用预置时间来表示定标器一步之内的计数时间，起着与时间常数类似的作用，也有多种可供选择的方式。

④扫描速度和步宽：连续扫描中采用的扫描速度是指计数器转动的角速度。慢速扫描可使计数器在某衍射角度范围内停留的时间更长，接收的脉冲数目更多，使衍射数据更加可靠。但需要花费较长的时间，对于精细的测量应采用慢扫描，物相的预检或常规定性分析可采用快扫描，在实际应用中可根据测量需要选用不同的扫描速度。步进扫描中用步宽来表示计数管每步扫描的角度，有多种方式表示扫描速度的快慢。

⑤走纸速度和角放大（只对记录仪有用）

连续扫描中的走纸速度起着与扫描速度相反的作用，快的走纸速度可使衍射峰分得更开，提高测量准确度。一般精细的分析工作可用较快速度的走纸，常规的分析可使走纸速度适当慢些。步进扫描中用角放大来代替纸速，大的角放大倍数可使衍射峰分得更开。

此外，靶材、滤片及管流、管压都宜适当选择。值得指出的是，要想得到一张显示物质精细变化的高质量衍射图，应根据不同的分析目的而使各种参数适当配合。表 8—1 提供了一些可供选用的参考方案。

较先进的步进扫描设置有平滑和寻峰条件，它是在一个图形上自动打印衍射线的 2θ 值或晶面间距值的随机函数。平滑是一个抑制由于统计变化而引起的不规则线形的平均过程，它采用寻峰条件——宽度(步宽 $\times 2-100$)和陡度(cps / 步)来决定一个衍射峰。在平滑寻峰过程中，超过设定宽度和陡度的都被看作峰而被记录打印，未超过设定宽度和陡度的都被平滑而当作无峰处理。平滑和寻峰条件的选择可根据寻峰的种类、预置时间的长短及步宽来进行。

在其他条件相同的情况下，可采用较大的平滑来探测弱峰，而当预置时间增大时，宽度 / 陡度可减少。这种带有平滑和寻峰条件的步进扫描测量对于快速寻找衍射 d 值进行物相鉴定无疑是一种最优越的测量方式，现正广泛地应用在物相分析之中。

3、样品测量

(1) 开机前的准备和检查

将制备好的试样插入衍射仪样品架，盖上顶盖关闭防护罩。开启水龙头，使冷却水流通。检查 X 光管窗口应关闭，管流管压表指示最小位置。接通总电源，接通稳压电源。

(2) 开机操作

开启衍射仪总电源，启动循环水泵。待准备灯亮后，接通 X 光管电源。缓慢升高电压、电流至需要值。(若为新 X 光管或停机再用，需预先在低管压、管流下“老化”后再用)。设置适当的衍射条件。打开记录仪和 X 光管窗口，使计数管在设定条件下扫描。

(3) 停机操作

测量完毕，关闭 X 光管窗口和记录仪电源。利用快慢旋转使测角仪计数管恢复至初始状态。缓慢顺序降低管电流电压至最小值，关闭 X 光管电源，取出试样。15min 后关闭循环水泵，关闭水龙头。关闭衍射仪总电源、稳压电源及线路总电源。

四、数据处理：

PLZT 陶瓷的 X-衍射图谱如下：

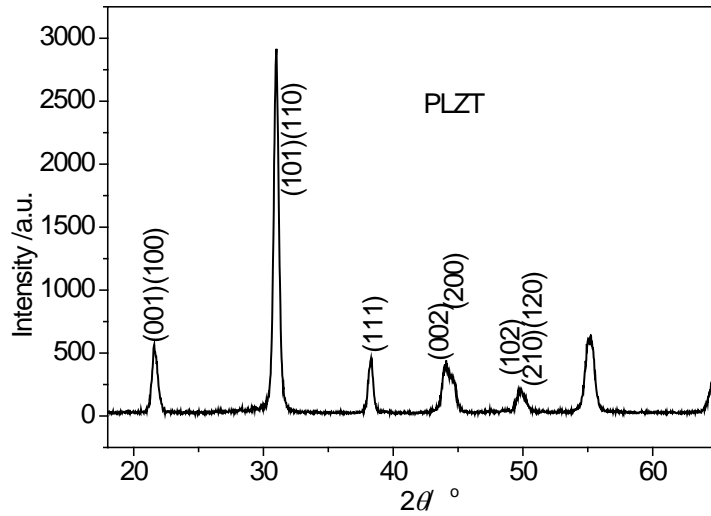
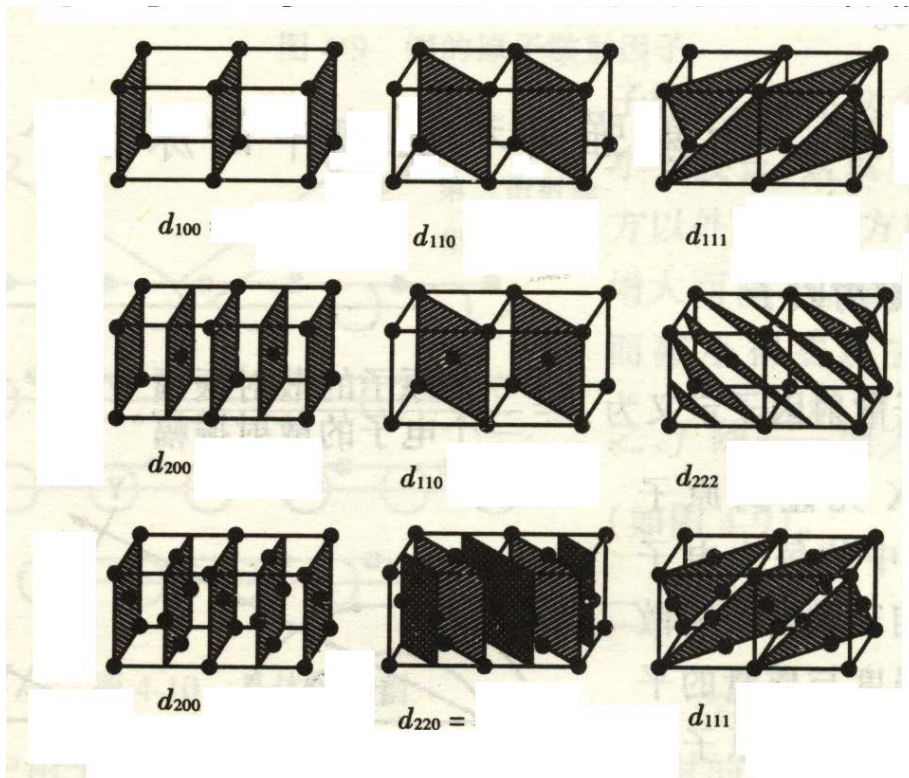


图 PLZT 陶瓷纤维粉末的 X-射线衍射图谱。

各衍射峰对应的晶面如下图：



根据衍射谱图找出 (001) (101) (110) (111) (002) 等衍射峰的准确 2θ 角度, 再用公式计算 (001) (111) (002) 三种衍射面各自的晶面间距。

根据附录中 PbO 可能的衍射峰位置判断你自己的样品中是否有过剩的氧化铅。

附录: JCPDS 卡片

哈那瓦特 (J·D·Hanawalt) 于 1938 年创立了一套迅速检索的方法。1969 年又由英、美、法、加四国成立了粉末衍射标准联合委员会——“简称 JCPDS”的国际性组织, 由它负责编辑和出版粉末衍射卡片, 称为 PDF 卡片。现已出版 36 集, 4 万多张。

衍射图形上线条的位置由衍射角 2θ 决定, 而 θ 取决于波长 λ 及面间距 d , 其中 d 是决定晶体结构的基本量。因此, 在卡片上列出一系列 d 及对应的强度 I , 就可以代替衍射图样。

用 JCPDS 卡片作单相鉴别时, 在获得某一结晶物质的衍射数据 d 和 I/I_0 之后, 可根据这些数据查找索引和卡片, 并将测定的衍射数据与卡片上的衍射数据一一对照, 若数据全部吻合, 说明未知物质就是卡片上所列物相。

例 PbO 的 PDF 卡片

PDF#05-0561: QM=Indexed(I); d=(Unknown); I=Diffractometer

Litharge, syn

Pb O Violet-red

Radiation=CuK α 1 Lambda=1.5405 Filter=Ni

Calibration= $2T=17.660-113.704I/I_0$

Ref: Swanson, Fuyat.

Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, vII p30 (1953)

Tetragonal - Powder Diffraction, $P4/nmm$ (129) $Z=2$ mp=

CELL: 3.9729 x 3.9729 x 5.0217 $<90.0^\circ \times 90.0^\circ \times 90.0^\circ>$ P.S=tP4 (O Pb)

Density(c)=9.354 Density(m)=10.02A Mwt=223.20 Vol=79.26 $F(27)=25.9(0.023,46/0)$

Ref: Ibid.

Strong Lines: 3.12/X 2.81/6 1.87/4 1.68/2 2.51/2 1.54/1 1.99/1 1.56/1 5.02/1 1.41/1

NOTE: Crystal system refined in 1975.

Sample from National Lead Company.

Spectroscopic analysis: $<0.01\%$ Bi, Cu, Fe, Si; $<0.001\%$ Ca, Mg.

Pattern taken at 27 C.

Polymorph: massicot (tetragonal).

Validated by calculated pattern.

See ICSD 62842 (PDF 85-1289); See ICSD 26596 (PDF 85-711); See ICSD 62840 (PDF 85-1287); See ICSD 62841 (PDF 85-1288); See ICSD 62842 (PDF 85-1289); See ICSD 62843 (PDF 85-1290).

2-Theta	d(?)	I(v)	(h k l)	Theta	1/(2d)	2pi/d	n^2
17.660	5.0180	3.0	(0 0 1)	8.830	0.0996	1.2521	
28.633	3.1150	100.0	(1 0 1)	14.317	0.1605	2.0171	
31.831	2.8090	69.0	(1 1 0)	15.915	0.1780	2.2368	
35.743	2.5100	22.0	(0 0 2)	17.872	0.1992	2.5033	

42.527	2.1240	1.0	(1 0 2)	21.263	0.2354	2.9582
45.594	1.9880	13.0	(2 0 0)	22.797	0.2515	3.1606
48.595	1.8720	62.0	(1 1 2)	24.297	0.2671	3.3564
54.757	1.6750	45.0	(2 1 1)	27.379	0.2985	3.7512
59.261	1.5580	12.0	(2 0 2)	29.630	0.3209	4.0329
59.938	1.5420	22.0	(1 0 3)	29.969	0.3243	4.0747
64.777	1.4380	4.0	(1 1 3)	32.389	0.3477	4.3694
66.493	1.4050	11.0	(2 2 0)	33.246	0.3559	4.4720
73.861	1.2820	5.0	(3 0 1)	36.930	0.3900	4.9011
75.654	1.2560	7.0	(3 1 0)	37.827	0.3981	5.0025
77.848	1.2260	10.0	(2 2 2)	38.924	0.4078	5.1249
78.380	1.2190	13.0	(3 1 1)	39.190	0.4102	5.1544
80.052	1.1977	<1	(1 0 4)	40.026	0.4175	5.2460
84.448	1.1462	5.0	(1 1 4)	42.224	0.4362	5.4818
86.596	1.1232	6.0	(3 1 2)	43.298	0.4452	5.5940
91.342	1.0768	9.0	(3 2 1)	45.671	0.4643	5.8351
93.103	1.0610	6.0	(2 0 4)	46.552	0.4713	5.9219
95.745	1.0386	<1	(3 0 3)	47.872	0.4814	6.0497
97.389	1.0254	<1	(2 1 4)	48.694	0.4876	6.1275
104.559	0.9738	3.0	(1 0 5)	52.279	0.5135	6.4522
108.992	0.9462	3.0	(4 1 1)	54.496	0.5284	6.6404
110.674	0.9365	10.0	(3 3 0)	55.337	0.5339	6.7092
113.704	0.9200	10.0	(3 2 3)	56.852	0.5435	6.8295

1.4 锆钛酸铅 (PLZT) 陶瓷圆片的极化和性能测量

一、实验目的

- 1、掌握锆钛酸铅 (PLZT) 陶瓷圆片极化的作用和实验原理。
- 2、了解压电陶瓷元片振子的等效电路和有关参数的测量。
- 3、学习 K_t 、 ϵ^T_{33} 、 $\tan \delta$ 、 d_{33} 的物理意义、测量原理及方法。

二、基本原理

1. 介电常数的物理意义

电介质陶瓷中的分子正负电荷彼此强烈地束缚，在电场作用下，由于电荷的移动，造成了正负电荷中心不重合，在电介质陶瓷内部形成偶极距，产生了极化，在与外电场垂直的电介质表面上出现了感应电荷。这种感应电荷不能自由迁移，称为束缚电荷，束缚电荷的面密度即为极化强度 P (intensity of polarization)。 P 不仅与外电场强度有关，更与电介质陶瓷本身的特性有关。对于平板型真空电容器，极板间无电介质存在，当电场强度为 E 时，其表面束缚电荷为 Q_0 ，电容为 C_0 ，在真空中插入电介质陶瓷时，则束缚电荷增为 Q ，电容也增至 C 。常用相对介电常数 ϵ_r (relative dielectric constant) 来评价同一电场下材料的极化强度，用式 (1) 表示：

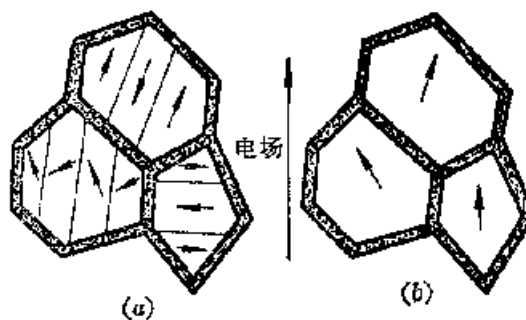
$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{C}{C_0} = \epsilon_r \quad (1)$$

相对介电常数越大，极化强度越大。

2. 强场极化的作用

用作压电体的陶瓷，是通过 1000°C 以上的高温烧结，得到铁电体微结晶的集合体。各微结晶内的结晶轴方向是自发生成的，取向杂乱，但因为铁电体在居里点以下发生畴结构，所以铁电陶瓷是畴的微结晶集合体，其模型如图 (a) 所示。外加微小电场，各个畴的压电效应相互抵消，整个陶瓷体产生的畴变看不到总的压电效应。

外加强直流电场到铁电陶瓷上，结晶粒子内各个畴的 c 轴以最近的方向转向电场，构成单畴的铁电体。图 (b) 示出这种状态的图形，去除电场后这种状态继续保持。外加在铁电陶瓷上的直流高压电场，使结晶轴方向排列整齐的过程称为极化，极化电场的方向叫极化轴。



极化后的陶瓷在极化电场的方向有方向性，极化轴周围的方向性相等，其对称性是 ∞mm 。研究证明极化陶瓷的压电效应跟 ∞mm 的情况相同，相当于 $6mm$ 点群的晶体。因此，为了利用压电效应，需将铁电陶瓷极化，亦即将所有铁电小晶粒的自发偶极矩，利用外电场转向，从而得到相当于 $6mm$ 点群晶体的压电陶瓷。

3. Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer 的工作原理 (双 T 电桥)

双 T 电桥的平衡方程：

$$G_x = \omega^2 (R_6 \frac{C_1 C_3}{C_4}) \Delta C_5 \quad (2)$$

$$C_x = \Delta C_2 \quad (3)$$

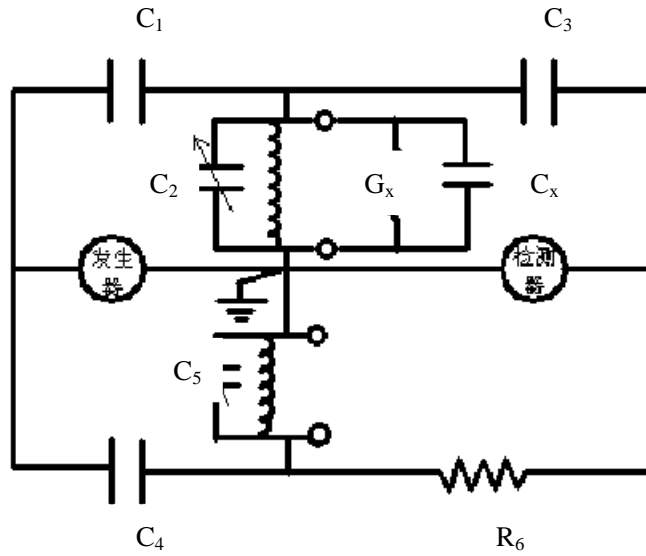


图 1 双 T 电桥电路图

其电路图如图 1 所示。

4. 等效电路参数、 K_t 、 ϵ_{33}^T 、 $\tan \delta$ (D) 的测量原理

(1) 等效电路参数、 $\tan \delta$ (D) 的测量原理

一般压电振子总有损耗，有损耗的压电振子在谐振附近的等效电路见图 2。

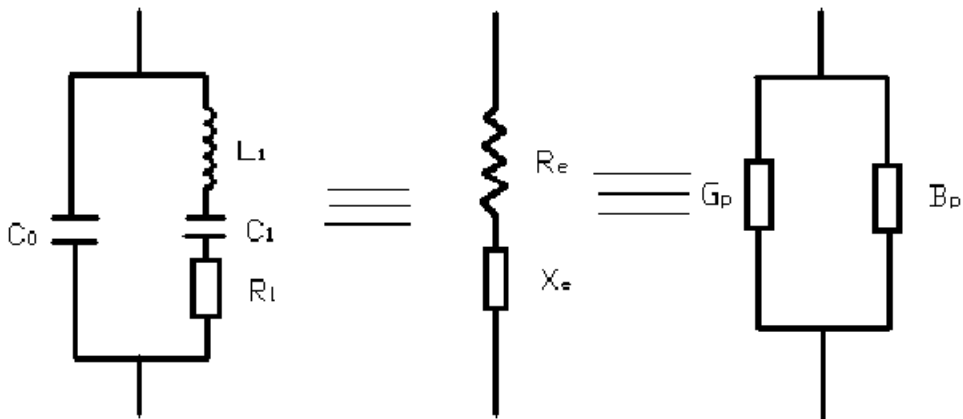


图 2 有损耗压电振子的等效电路。 C_0 为振子静电容， C_1 为振子动态电容

有损耗压电振子等效电路的导纳 Y 可表示为：

$$Y = j\omega C_0 + \frac{1}{R_1 + j\omega L_1 + \frac{1}{j\omega C_1}} = G_p + jB_p \quad (4)$$

等效电路的阻抗可表示为：

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{j}{\omega C_0} \cdot \frac{\Omega - j\delta}{1 - \Omega + j\delta} = R_e + jX_e \quad (5)$$

式中 $\Omega = \frac{f^2 - f_s^2}{f_p^2 - f_s^2}$ 称为归一化频率因子， $\delta = 2\pi f C_0 R_1$ 称为归一化阻尼因子。

(2) 厚度振动机电耦合系数 K_t 的测量原理

K_t 的测量采用谐振—反谐振法

$$K_t^2 = \frac{\pi f_s}{2f_p} \tan \frac{\pi \Delta f}{2f_p} \quad (6)$$

采取一级近似， $f_s = f_r, f_p = f_a$ ，得：

$$K_t^2 = \frac{\pi f_r}{2f_a} \tan \frac{\pi \Delta f}{2f_a} \quad (7)$$

式中 f_r 为压电振子的谐振频率， f_a 为反谐振频率，

当采用传输法测量厚度振动振子的 f_s 和 f_p 时；由于反谐振附近若存在寄生谐振响应，这将影响到测量结果的准确性，因此在测量前应用扫频仪观察被测振子的响应波形，把有寄生响应的片子剔除，然后再进行测量。

(3) 自由介电常数 ϵ_{33}^T 的测量原理

对于圆片径向扩张振动振子，

$$\epsilon_{33}^T = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (8)$$

式中， A 为试样面积 (m^2)， d 为试样直径 (m)， C_p 为在远低于试样谐振频率时测得的低频电容量 (F)， ϵ_0 为真空介电常数，其值为 $8.85419 \times 10^{-12} C^2/(Nm^2)$ 。

5. 压电应变常数 d_{33} 的测量原理

根据压电方程， d_{33} 常数定义为：

$$d_{33} = (D_3 / T_3)^E = (S_3 / E_3)^T \quad (9)$$

此处， D_3 及 E_3 分别为电位移和电场强度， T_3 和 S_3 分别为应力和应变。对于仪器的具体情况，上式可简化为：

$$d_{33} = (Q/A)/(F/A) = Q/F = CV/F \quad (10)$$

式中， A 为试样受力面积， Q 为电荷量， F 为作用在试样上的力， C 为与试样并联且比试样自身电容大很多（譬如大 100 倍）的电容（为了满足测量 d_{33} 常数时的恒定电场边界条件）， V 为 C 两端的充电电压。

三、主要实验仪器

1. CS2674A 型耐压测试仪
2. Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer
3. ZJ-3AN型准静态 d_{33} 测量仪

四、实验步骤

1. 锆钛酸铅（PLZT）陶瓷圆片的极化

- (1) 将上好银电极的 PLZT 陶瓷圆片夹持在极化装置上，然后放入硅油浴中。
- (2) 将硅油用电炉加热使温度升至 115~120℃，并保持恒温。
- (3) 打开 CS2674A 型耐压测试仪电源，缓慢增加电压至所需极化电压，然后在此电压下极化 15 分钟。
- (4) 将温度降至 60 度左右，电压降低为零并断开电源。
- (5) 取下陶瓷圆片，以软纸擦干净后包于铝箔中老化一段时间。

2. 等效电路参数以及 K_t 、 ϵ^T_{33} 、 $\tan \delta (D)$ 的测量

有关 Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer 仪器前面板上的按钮见附录中的图 3。

(1) Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer 的校准

在样品夹处于断开状态下打开仪器电源，首先做以下仪器校准工作。

A. 开路校准



开路校准是在样品台上没有任何试样的情况下进行的，首先按下仪器面板上的 cal 键，然后在屏幕上出现的 calibration 菜单中选择 **FIXTURE COMPEN** 项，然后选择 OPEN 项即可；待

开路校准结束后，通过按仪器面板 **Trigger** 按钮结束扫描。

B. 短路校准：



在样品台上放上一适当厚度的银箔圆片，然后按下仪器面板上的 cal 键，屏幕上出现 calibration 菜单，在其中选择 **FIXTURE COMPEN** 项然后选择 SHORT 项，听到“嘀”的一声即表示校准完毕。

(2) 等效电路参数以及 K_t 、 ϵ^T_{33} 、 $\tan \delta (D)$ 的测量

取下银铂圆片，放上陶瓷圆片，按下 Meas键，从出现的菜单中选择 $|Z| - \theta$ 项，然后按

下 start 键, 输入一个起始频率, 再按下 stop 键, 输入一个终止频率, 然后按下 Trigger 键, 从菜单中选择 SINGLE (单次扫描) 或 CONTINUOUS (连续扫描) 项开始扫描, 然后按下 scale 键, 选择 auto 项, 将 A 和 B 分别自动在屏幕上放大到合适的大小。待扫描结束后, 按下 Search 键, 转动旋钮, 在最强谐振峰两侧任意各取一个频率值以这两个频率值, 以这两个频率为起始频率 (start) 和终止频率 (stop) 对显示范围放大, 按下 Search 键, 在出现的菜单中先选择 MIN, 读出的频率值即为 f_r (谐振频率), 再选择 MAX, 读出的频率值即为 f_a (反谐振频率), 然后按下 Display 键, 在出现的菜单中选择 EQUIV CKT 项, 然后选择 SELECT CIRCUIT 项, 在出现的菜单中先选择 E, 再选择 CALC PARMS, 即可计算出 C_0 、 C_1 、 R_1 、 L_1 。通过式 (7) 即可计算出 K_t 。

按下 Meas 键, 选择 C_p -D 项, 然后按下 start 键和 stop 键输入一个相同的低频值 (一般输入 1KHz), 按下 Trigger 键, 从菜单中选择 CONTINUOUS (连续扫描) 项, 并将 A 和 B 的扫描曲线自动放大到合适大小, 然后停止扫描, 按下 Search 键, 转动旋钮将搜索点放到屏幕的中间, 读出 C_p 和 D 的值, 由式 (8) 即可计算出 ε_{33}^T , 同时 D 即为 $\tan \delta$ 。

(3) 保存数据

选择所需要的显示频率范围, 执行一次扫描, 插入软盘, 按下 Save 键, 在菜单中选择 Data 项, 然后选择 ASC II, 然后屏幕提示输入文件名 (FILE NAME), 用键盘输入文件名, 然后回车, 待保存完成。该数据可以通过 EXCEL、ORIGIN 等软件进行处理。也可以将显示屏上的图形以 TIF 格式图片存储与软盘。

3. 锆钛酸铅 (PLZT) 陶瓷圆片 d_{33} 的测量

有关 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪前面板的按钮参见附录中的图 4。

(1) 仪器的校准

接通电源, 按下开关, 把附件盒内的 $\phi 20$ 尼龙片插入测量头的上下之间, 调节手轮, 使尼龙片刚好压住为止, 按下“快速模式”, 仪器通电预热 10 分钟后, 调节“ d_{33} 校准”旋钮使面板表指示在“0”与“-0”之间跳动, 调零即完成, 撤掉尼龙片, 改为“安全模式”, 将附件盒内 d_{33} 为 $298\text{pC/N} \pm 1\%$ 的标准样品插入测量头之间, 其紫铜一端为“正极”, 黄铜一端为“负极”, 然后调节“ d_{33} 校准”旋钮使面板表指示在 298 即完成校准。

(2) d_{33} 的测量

将陶瓷圆片放在测量头的上下之间, 调节手轮, 使待测样品刚好压住为止, 待面板表显示的数值稳定后, 读出数值即可。实验中可以测量于陶瓷圆片圆面上均匀分布的几个点 (本实验测 6 个点), 分别读出数值, 然后取其平均值作为陶瓷圆片 d_{33} 的值。

五、实验结果

1. d_{33} 测量的实验结果（表 1）。

测量次数	1	2	3	4	5	6
d_{33}						
d_{33} 平均						

2. 测量数据汇总（表 2）。

	C_0	C_1	R_1	L_1	K_t	ϵ^T_{33}	$\tan \delta (D)$	d_{33} 平均
1								
2								
3								

表 2

六、注意事项

1. 对于 Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer，实验中，应该按步骤测量，仪器中已经设定好的参数不能随意改动，否则将导致仪器不能正常使用。

4. 对于 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪有以下几点需要说明：

A 调节手轮的操作规范

测量过程中，被测元件置于上下两探头之间，通过调节手轮使探头与样品刚好夹持住，静压力的影响尽量小。静压力过大，会引起压电非线性，甚至损坏测量头；静压力过小，会导致试样松动，指示值不稳定。测量“软性”材料和极薄的试样尤其要注意这一点。

B “快速模式”测量

快速模式即连续测量，被测元件均为极化后已放置一段时间并已彻底放电后的试样，此时“放电提示”红色发光二极管闪烁，随时提醒操作人员首先对压电元件放电后再进行测量，以避免损坏仪器。选择“快速模式”测量，每更换一个被测元件，表头会迅速显示 d_{33} 结果及正负极性。

C “安全模式”测量

对于刚刚极化好的压电试样，在短时间内，即使多次放电也很难彻底放完，压电试样上仍然会存在高压。选择“安全模式”可使仪器在测量过程中能自动对被测元件进行放电，以确保仪器安全。在插入被测试样后，放电过程开始并自动完成，此时表头指示为零，按下“测量触发”键，表头才能显示出测量结果。每测一支元件，都要重复一次上述过程。在“安全模式”状态下，“放电提示”指示灯熄灭，“测量触发”按钮内的绿色发光二极管一直点亮。

D 对大电容试样的修正

当被测试样的电容值 C_i 小于 $0.01\mu\text{F}$ ($\times 1$ 档)，或小于 $0.001\mu\text{F}$ ($\times 0.1$ 档) 时，其影响可忽略不计。当被测试样的电容值 C_i 大于 $0.01\mu\text{F}$ ($\times 1$ 档)，或大于 $0.001\mu\text{F}$ ($\times 0.1$ 档) 时，由于电容过大会造成附加的测量误差，故应对测量值按下式进行修正：

$$d_{33 \text{ 修正值}} = d_{33 \text{ 指示值}} \times \begin{cases} (1+C_i) & \text{对 } \times 1 \text{ 档} \\ (1+10C_i) & \text{对 } \times 0.1 \text{ 档} \end{cases}$$

这里， C_i 为以 μF 为单位的试样电容值。

七、思考题

1. 为什么要对锆钛酸铅陶瓷圆片进行极化处理？
2. 为什么在使用 Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer 之前要进行校准 (calibration)？
3. K_t 、 ϵ^T_{33} 、 $\tan \delta (D)$ 各具有什么物理意义？

八、附录

1. Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer 前面板示意图。

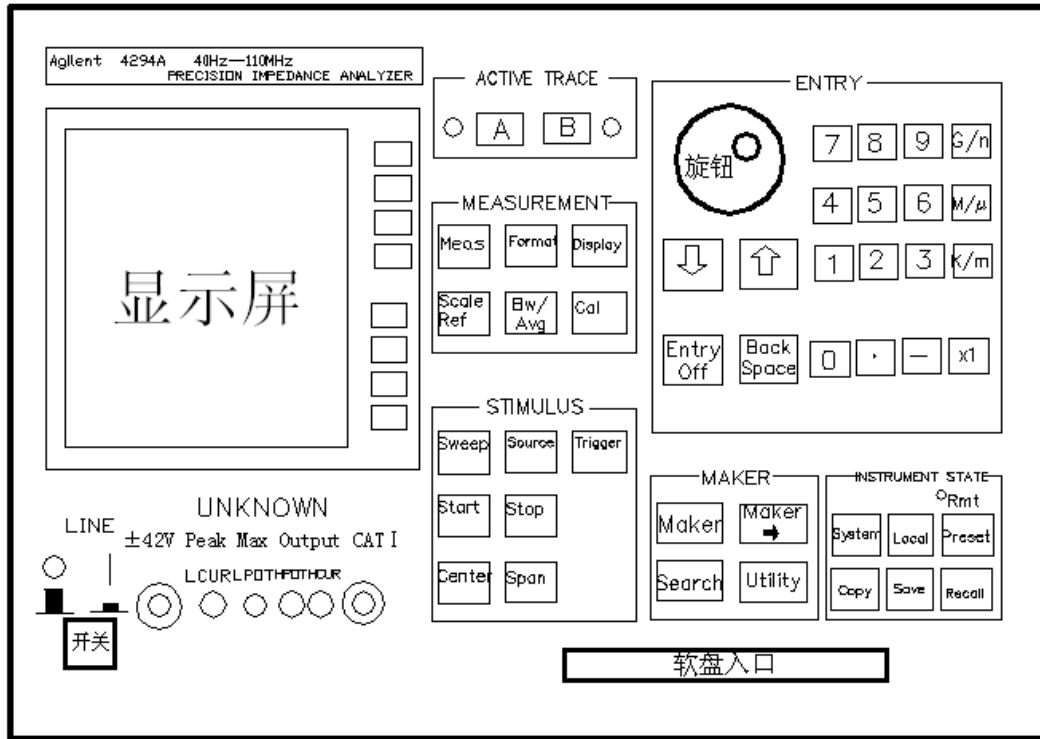


图 3 Agilent 4294A Precision Impedance Analyzer 前面板示意图

2. ZJ-3AN型准静态 d_{33} 测量仪前面板示意图

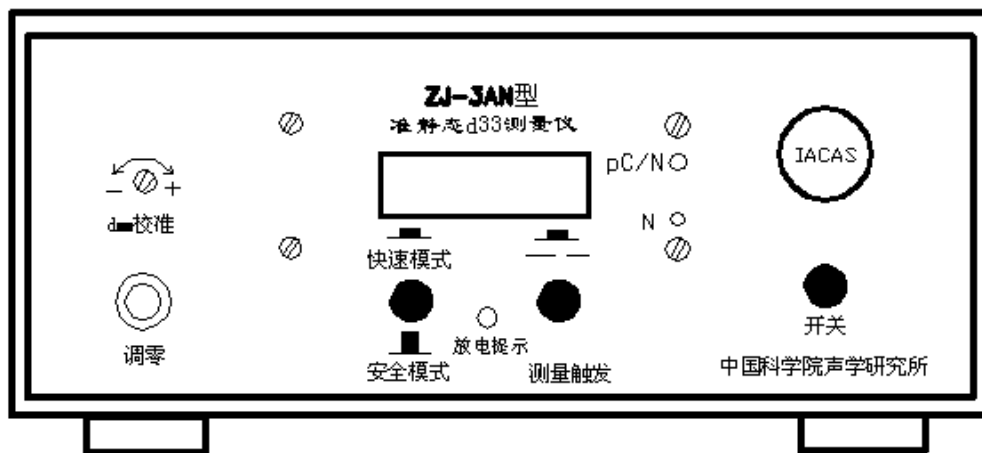


图 4 ZJ-3AN型准静态 d_{33} 测量仪前面板示意图