

# 引爆压电陶瓷元件制造

任桂先 编著

国防工业出版社

# 引爆压电陶瓷元件制造

任桂先 编著

国防工业出版社

## 内 容 简 介

本书系统地阐述了引爆压电陶瓷元件的制造过程及其工艺原理，介绍了生产过程中经常出现的疵病和解决办法，详细地讨论了工艺因素对引爆压电陶瓷元件各项性能的影响，扼要地介绍了引爆压电陶瓷元件的特殊性能试验、常用物理机械性能和电性能的测试，以及原材料的化学分析。书后的附录对防止引爆压电陶瓷元件还原发黑、影响 $d_{33}$ 测试准确性的因素，以及电性能老化问题进行了初步探讨。

本书可供引爆压电陶瓷元件生产、检验工人自学使用，也可供专业设计、制造和使用的工程技术人员和有关专业的教师、学生参考。

### 引爆压电陶瓷元件制造

任桂先 编著

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

\*

850×1168<sup>1</sup>/<sub>32</sub> 印张 8 210千字

1985年3月第一版 1985年3月第一次印刷 印数：0,001—1,300册

统一书号：15034·2720 定价：1.00元

## 前　　言

压电效应早在十九世纪八十年代就被发现，但它的应用是在二十世纪四十年代出现压电陶瓷之后才实现的。继钛酸钡压电陶瓷之后，在五十年代又出现了锆钛酸铅（简称PZT）和以锆钛酸铅为基的三元系、四元系压电陶瓷。近年来，研制出以它们为基础的、添加杂质和取代物的多种配方的压电陶瓷，用来满足各种不同的需要。目前，几乎国民经济各个领域都可见到压电陶瓷的应用。引爆压电陶瓷元件在国防工业中得到相当的重视。导航中的压电陀螺和引信中的压电起爆器、换能器，已显示出优异的性能。

引爆压电陶瓷元件是一种多晶材料，由于具有原料易得、成本低廉、换能效率高和电性能参数可调等优点，发展很快。其制造工艺较复杂，涉及到陶瓷物理化学的基本原理和无机非金属固体材料的组织结构理论。

作者在领导的支持和同志们的帮助鼓励下，编写这本小册子，重点阐述引爆压电陶瓷元件的制造过程及其工艺原理，主要供引爆压电陶瓷元件生产工人阅读，这个行业的一般工程技术人员也可参考。由于作者的基础理论知识和生产实践都不足，本书肯定存在不少缺点，甚至错误，恳切地希望读者批评指正。

本书在编写过程中，曾得到本厂各级领导、有关工程技术人员和工人的大力支持，得到有关兄弟厂的孙思宝、王存生、蒋中南、胡诚成、潘国良、田惠民、聂真如等工程师的多方指教和帮助，在此对他们表示衷心感谢。

## 目 录

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| 绪论 .....                   | 1         |
| <b>第一章 原材料的选择和处理 .....</b> | <b>2</b>  |
| § 1-1 几种常用原材料的性能 .....     | 2         |
| § 1-2 原材料要求 .....          | 9         |
| § 1-3 原材料的准备 .....         | 12        |
| <b>第二章 配方选择和配料 .....</b>   | <b>15</b> |
| § 2-1 选择配方的基本原则 .....      | 15        |
| § 2-2 配方的组成 .....          | 16        |
| § 2-3 配料 .....             | 29        |
| <b>第三章 球磨和压坯 .....</b>     | <b>33</b> |
| § 3-1 球磨的目的和原理 .....       | 33        |
| § 3-2 球磨工艺 .....           | 34        |
| § 3-3 影响球磨效率的因素 .....      | 37        |
| § 3-4 研磨球磨损率的测定 .....      | 43        |
| § 3-5 压坯的作用和要求 .....       | 44        |
| <b>第四章 合成和粉碎 .....</b>     | <b>45</b> |
| § 4-1 合成的目的和作用 .....       | 45        |
| § 4-2 合成机理 .....           | 47        |
| § 4-3 合成的工艺条件和疵病 .....     | 53        |
| § 4-4 瓷料要求 .....           | 54        |
| § 4-5 影响合成的因素 .....        | 55        |
| § 4-6 瓷料的粉碎 .....          | 57        |
| <b>第五章 成型 .....</b>        | <b>59</b> |
| § 5-1 成型的基本要求 .....        | 59        |
| § 5-2 成型方法及其选择 .....       | 60        |
| § 5-3 瓷料的增塑 .....          | 64        |
| § 5-4 造粒 .....             | 67        |

|                        |            |
|------------------------|------------|
| § 5-5 操作步骤和常见疵病        | 70         |
| § 5-6 影响成型质量的因素        | 72         |
| <b>第六章 预烧排塑</b>        | <b>77</b>  |
| § 6-1 预烧目的和作用          | 77         |
| § 6-2 预烧的基本要求          | 77         |
| § 6-3 预烧工艺             | 79         |
| <b>第七章 烧结</b>          | <b>81</b>  |
| § 7-1 烧结过程             | 82         |
| § 7-2 烧结条件的确定          | 86         |
| § 7-3 烧结后的组织结构及其与性能的关系 | 88         |
| § 7-4 烧结工艺             | 101        |
| § 7-5 常见烧结疵病及防治办法      | 108        |
| § 7-6 影响烧结的主要因素        | 112        |
| § 7-7 高温炉的选择和维修        | 123        |
| § 7-8 硅碳棒的性能和使用        | 130        |
| § 7-9 烧结过程中PbO挥发量的测定   | 133        |
| <b>第八章 机械加工</b>        | <b>135</b> |
| § 8-1 加工的基本要求和加工方法的选择  | 135        |
| § 8-2 J58400研磨机和研磨工艺   | 136        |
| <b>第九章 被银</b>          | <b>141</b> |
| § 9-1 被银目的和基本要求        | 141        |
| § 9-2 被银过程中的物理化学变化     | 142        |
| § 9-3 银浆的组成            | 143        |
| § 9-4 银浆配方的选择和配制       | 145        |
| § 9-5 被银工艺和设备          | 153        |
| <b>第十章 极化</b>          | <b>160</b> |
| § 10-1 极化目的和基本要求       | 160        |
| § 10-2 极化机理            | 161        |
| § 10-3 极化条件的确定         | 162        |
| § 10-4 极化设备和绝缘保护油      | 166        |
| § 10-5 极化工艺            | 168        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>第十一章 物理机械性能的测定</b>                                | <b>171</b> |
| § 11-1 墨水扩散试验  | 171        |
| § 11-2 吸水率、开口气孔率和体积密度的测定                             | 172        |
| § 11-3 真比重、真（总）气孔率和密闭气孔率的测定                          | 175        |
| § 11-4 烧成直线收缩率的测定                                    | 178        |
| § 11-5 抗压强度极限值的测定                                    | 180        |
| § 11-6 银层附着强度（抗张）的测定                                 | 182        |
| <b>第十二章 常用电性能参数的测试</b>                               | <b>184</b> |
| § 12-1 居里温度的测试                                       | 185        |
| § 12-2 绝缘电阻的测试                                       | 188        |
| § 12-3 静态纵向压电应变常数 $d_{33}$ 的测试                       | 191        |
| § 12-4 电容量和介质损耗的测试                                   | 197        |
| § 12-5 圆片动态横向压电应变常数 $d_{31}$ 和平面机<br>电耦合系数 $K_p$ 的测试 | 202        |
| § 12-6 $d_{33}$ 时间老化率的测试                             | 209        |
| § 12-7 电容温度系数的测试                                     | 211        |
| <b>第十三章 特殊性能试验</b>                                   | <b>213</b> |
| § 13-1 自然环境下的时间老化试验                                  | 213        |
| § 13-2 静压下的时间老化试验                                    | 214        |
| § 13-3 高低温循环加速老化试验                                   | 215        |
| § 13-4 锤击试验  | 217        |
| <b>第十四章 原料和瓷料的化学分析</b>                               | <b>220</b> |
| § 14-1 主要原料纯度的测定                                     | 220        |
| § 14-2 瓷料主要成分的测定                                     | 222        |
| <b>附录</b>  | <b>229</b> |
| 附录一 防止还原发黑和提高 $d_{33}$ 的高温氧化处理工艺                     | 229        |
| 附录二 影响 $d_{33}$ 测试准确度的各种因素                           | 235        |
| 附录三 关于电性能老化问题的探讨                                     | 242        |

## 绪 论

铁电压电陶瓷是一种多晶材料，它以原料广泛易得，成本低廉和换能效率高等优点，在压电引信中得到广泛应用和迅速发展。但铁电压电陶瓷元件的制作工艺较为复杂，要求也较严格。尽管铁电压电陶瓷元件的型号、配方众多，结构、性能、形状、大小不同，但其工艺流程基本相同。一般说，工艺流程可分为下列阶段：

- (1) 瓷料制备阶段——包括原材料处理、配料、球磨、压坯、合成、粉碎、磨细等七道工序；
- (2) 毛坯成型阶段——包括瓷料增塑、成型等两道工序；
- (3) 高温焙烧阶段——包括预烧排塑、烧结等两道工序；
- (4) 加工阶段——机械加工工序；
- (5) 上电极阶段——包括涂银、烧银两道工序；
- (6) 极化定向阶段——极化工序。

要想得到合格率高、性能良好、成本低廉的铁电压电陶瓷元件，从事铁电压电陶瓷元件制作工序的操作工人，必须树立高度的工作自觉性和质量责任感，对技术精益求精，对操作一丝不苟，养成严肃认真的工作作风，仔细观察各种现象，科学地分析各种矛盾，果断而慎重地处理各种问题，经常而及时地总结实践经验，虚心而持久地学习新技术和先进经验。

# 第一章 原材料的选择和处理

原材料在很大程度上，可决定铁电压电陶瓷元件性能参数的高低，对工艺的顺利进行有重要影响。因此，对所用原材料的性能必须有所了解，选择原材料必须符合经济合理的原则。

## § 1-1 几种常用原材料的性能

不论制造钛酸钡，还是制造二元系锆钛酸铅以及三元系铌镁酸铅—锆钛酸铅铁电压电陶瓷元件，二氧化钛、二氧化锆、氧化铅或四氧化三铅等，都是主要原材料，所占重量比，一般都在10~60%范围内。

### 1. 二氧化钛

分子式  $TiO_2$ ，分子量79.9。

二氧化钛是一种白色带黄、无臭、无味、无毒、无定形的粉末，加微热渐变黄，加强热则成棕色；不溶于水、盐酸、硝酸和稀硫酸，溶于热浓硫酸和氢氟酸。其比重为3.84~4.25，熔点为1840°C。

二氧化钛是一个同质多晶体。它有三种形态，即锐钛矿、板钛矿和金红石等。它们的性质见表1-1。由于二氧化钛反射可见

表1-1 二氧化钛各种形态的性质

| 名 称 | 晶系 | 比 重     | 莫氏<br>硬度 | 折射率   |       | 温度(℃)<br>熔融<br>转化为金<br>红石 | 热膨胀系数<br>( $\alpha \times 10^6$ ,<br>$^{\circ}C^{-1}$ ) | 介电常数<br>(室温, MHz) |
|-----|----|---------|----------|-------|-------|---------------------------|---|-------------------|
|     |    |         |          | $n_g$ | $n_p$ |                           |   |                   |
| 锐钛矿 | 四方 | 3.9     | 5~6      | 2.55  | 2.49  | —                         | 915   | 4.7~8.2           |
| 板钛矿 | 斜方 | 3.9~4.0 | 5~6      | 2.70  | 2.58  | —                         | 650   | 14.5~22.9         |
| 金红石 | 四方 | 4.2~4.3 | 6        | 2.90  | 2.61  | 1840                      | —   | 垂直C轴89<br>平行C轴173 |

光的几乎全部波长，所以有高度白色和光辉，是白色颜料中最好的一种。因此，二氧化钛一般都叫钛白粉。

从表 1-1 可见，在二氧化钛的三种形态中，以金红石的性能最好，特别是它的介电常数很大。其他两种形态分别在 915°C 和 650°C 转化为金红石。这就说明，介电常数的大小，与晶体结构直接有关。金红石的晶体结构示于图1-1。

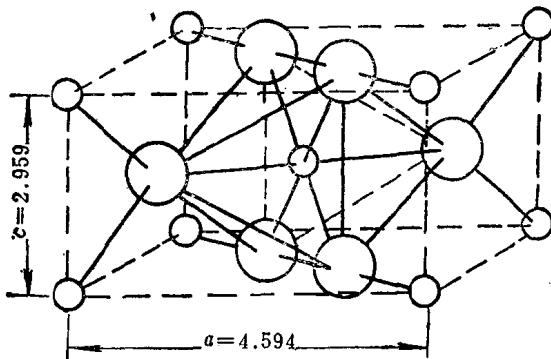
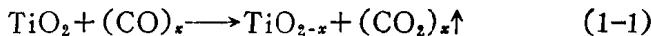


图1-1 金红石 $\text{TiO}_2$ 晶体结构

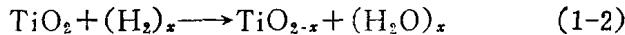
除了介电常数大这个特点外，金红石二氧化钛在加热过程中，容易被部分还原，且在晶体中形成氧缺位的缺陷结构。

使二氧化钛部分还原失氧的原因，一般有下列三种情况：

(1) 在高温状态缺氧时，由于一氧化碳或碳等还原气氛引起，这时可能发生下列反应

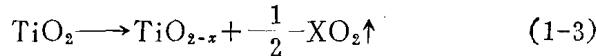


如果炉中有氢气，也可能产生下列反应



为此，在高温焙烧时，就必须在氧气氛中进行，并且要缓慢升温。

(2) 由于高温焙烧时的高温分解



这种作用，在温度 1400°C 以上趋于强烈。为此，在高温焙烧时，要

严格控制温度，不能超过1400℃。

(3) 由于原材料中混进杂质。随生产方法的不同所含杂质的种类和数量也不完全相同。一般在二氧化钛原材料中含有的微量杂质有：镁Mg、锑Sb、铌Nb、铝Al、硅Si、铁Fe等。这些杂质大都能与钛离子 $Ti^{4+}$ 起置换作用，进入 $TiO_2$ 晶格中而影响 $TiO_2$ 的性能。

此外，二氧化钛还具有光化学活性和光色互变现象。二氧化钛对光的作用最富敏感性，在太阳光下照射一分钟就变为褐色，离开太阳光后仍恢复为原色；把曝光后的二氧化钛加热到70～100℃时，光色互变现象即行消失，当冷却和再曝光后，又重新显色。

## 2. 二氧化锆

分子式 $ZrO_2$ ，分子量123.22。

二氧化锆是制造锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷元件的一种重要原料，约占重量比的20%左右。在烧成压电陶瓷元件时，由于二氧化锆不和一般瓷料起作用（例如钛酸钡和钛酸锶与所有耐火材料都起强烈作用，但二氧化锆则例外），所以常用它作衬垫材料，防止瓷件的相互粘结。

二氧化锆是一种白色带黄或带灰的无臭、无味、无定形粉末，有时是粒状的多孔聚集体。不溶于水，能溶于硫酸和氢氟酸、热的盐酸与硝酸。熔点约为2700℃（并非准确，随其 $HfO_2$ 含量的多少而变）。比重随其晶形变体的不同而异。

二氧化锆的介电常数为12，介电常数的温度系数为 $+100 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ ，电阻率为 $10^{14}$ 欧姆·厘米。普通二氧化锆中，常常含有1～3%的二氧化铪 $HfO_2$ ，但是 $ZrO_2$ 和 $HfO_2$ 的化学性质极为相似，要分离两者是有困难的。从电性能方面来看，两者的作用也很相似，是一种无害的杂质。在制造锆钛酸铅压电陶瓷元件中， $HfO_2$ 与 $PbO$ 作用，同样也生成与 $PbZrO_3$ 性质和结构基本相同的铪酸铅 $PbHfO_3$ 。不过，由于 $Zr$ 的原子量是91.22， $Hf$ 的原子量是178.44，所以在计算配方和配料时，相对地是 $ZrO_2$ 用量

有所减少，已致形成 PbO 用量偏多，使料方产生偏离。

二氧化锆有两种形态，即低温型和高温型。低温型属单斜晶系，在1000℃以下是稳定的，在更高的温度下就转变为较致密的四方晶系的高温形态。冷却时，四方晶系二氧化锆在900℃左右，又可逆地转变为单斜晶系二氧化锆（图1-2）。

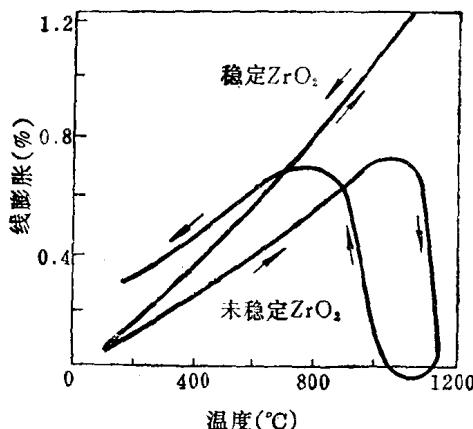


图1-2 二氧化锆的膨胀曲线

单斜晶系二氧化锆的比重为5.49，四方晶系二氧化锆的比重为5.73。当四方晶系二氧化锆转变为单斜晶系二氧化锆时，其体积约增加9%，所以PZT合成后的料饼，一般都出现膨胀开裂现象。为此，在二氧化锆内加入少量氧化钙CaO和氧化镁MgO或氧化钇Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，就能得到立方形态的二氧化锆固溶体。这种二氧化锆固溶体在任何温度下都是稳定的，没有多晶转变，也没有体积变化，叫做稳定二氧化锆（图1-3）。因为Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、和Y<sup>3+</sup>的价数都比Zr<sup>4+</sup>低，它们与Zr<sup>4+</sup>的置换是不等价的，所以产生了氧缺位的缺陷结构。当温度高于900℃时，稳定二氧化锆能够导电，但是无任何加入物的纯二氧化锆，则不具有这种特性。由于稳定二氧化锆中有氧离子缺位，具有离子导电性能，氧离子就能通过氧缺位而移动。又由于这种固溶体是典型的氟化钙CaF<sub>2</sub>型结构，在这种结构中阳离子呈面心立方紧密堆集，氧离

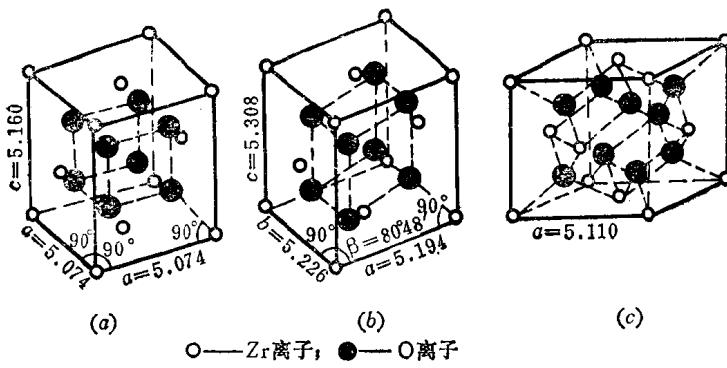


图1-3 二氧化锆的两种晶体结构 (*a*, *b*) 和稳定型固溶体结构 (*c*)

*a*—四方形; *b*—单斜形; *c*—立方形。

○— $Zr^{4+}$  离子; ●— $O^{2-}$  离子。

子为简单立方堆集。其中阳离子处于氧离子简单立方体的体心位置（配位数8），氧离子处于阳离子四面体的中心（配位数4）。但是，阳离子只占有氧离子立方体体心位置的一半。所以，在这种结构的晶胞中心有很大的空隙，因而就有利于氧离子的迁移。

二氧化锆属于酸性氧化物，在低温下对各种还原剂的作用具有良好的抵抗力；在高温下属于惰性物质，在 $2000^{\circ}\text{C}$ 以内，熔融金属、硅酸盐、玻璃等都不与二氧化锆起反应。二氧化锆在氧化介质中，直至最高温度，均不发生化学变化。

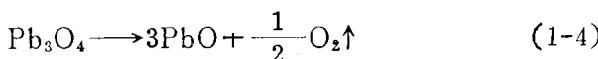
### 3. 四氯化三铅

分子式  $Pb_3O_4$ ; 分子量 685.63。

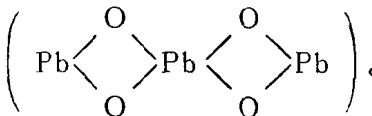
四氧化三铅又名铅丹、红丹、红铅、红色氧化铅。

四氧化三铅是将氧化铅在空气中加热到 500 °C时而制得的橙红色重质粉末，有剧毒，比重为 9.1。

四氧化三铅对热较不稳定，加热到500℃以上时，即行分解成一氧化铅和氧，化学反应式为



如继续加热， $\text{PbO}$  在  $888^{\circ}\text{C}$  熔融。由于脱氧后的氧化铅活性较大，能降低瓷料的合成温度，因此，在制造 PZT 压电陶瓷元件时，被广泛应用。

红丹除含有主要成分四氧化三铅外，还含有少量未完全被氧化的氧化铅。它的化学分子结构可以认为是 铅酸铅。即  $2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$  (  )。

红丹易与空气中的二氧化碳  $\text{CO}_2$  或含硫 S 的气体起作用而变色。最常见的是变白，这是由于  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  吸收了空气中的  $\text{CO}_2$ ，生成铅白  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  的缘故。有时变为棕色，这是由于  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  被还原为低价氧化物黄丹  $\text{PbO}$  的缘故。有时还变为灰黑色，这是由于  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  与硫 S 化合，生成硫化铅  $\text{PbS}$  的缘故。

红丹为结晶形重质橙红色粉末。它具有非常高的抗腐蚀性能和对大气作用的稳定性。颜色深浅程度的不同，随其本身颗粒的粗细和原料中含杂质多少而定。颗粒越细，颜色越淡或更带橙色一些；采用极纯粹的铅作原料，制成的红丹色彩鲜明。若采用含锑 Sb 或铋 Bi 的杂质的铅作原料，制成的红丹则暗淡无光。

#### 4. 氧化铅

分子式  $\text{PbO}$ ；分子量 223.22。

氧化铅，俗称密陀僧或黄丹，为黄色或红色重质结晶粉末。氧化铅有毒，溶于硝酸、醋酸或温热的碱液，不溶于水和酒精；熔点为  $880 \sim 890^{\circ}\text{C}$ ；在  $1000^{\circ}\text{C}$  时便已经能够显著地气化，变成污染环境的铅蒸气。

氧化铅有两种形态，即红色四方形态（或称金密陀）和黄色斜方形态（或称银密陀）。两者在性质上有所不同，晶格常数见表 1-2。

氧化铅在空气中很不稳定，能逐渐吸收二氧化碳生成碳酸铅；加热到  $500^{\circ}\text{C}$  以上时则生成四氧化三铅。

表1-2 氧化铅的晶格常数

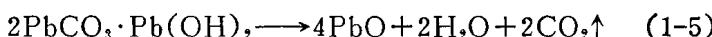
| 形 态 | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | 比 重     |
|-----|----------|----------|----------|---------|
| 四 方 | 3.9724   |          | 5.0192   | 9.53    |
| 斜 方 | 5.489    | 4.755    | 5.891    | 9.2~9.5 |

### 5. 碱式碳酸铅

分子式  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ，分子量 775.60。

碱式碳酸铅，俗名为铅白或白铅粉，为白色粉末；比重 6.14；溶于硝酸、醋酸和烧碱溶液，微溶于二氧化碳水溶液，不溶于水和酒精。

碱式碳酸铅在空气中很不稳定。它与含有少量硫化氢的空气接触，即逐渐变黑生成硫化铅，加热到 400°C 时，即分解成氧化铅，并逸出二氧化碳气体，化学反应式为



### 6. 碱土金属碳酸盐

钙 Ca、锶 Sr、钡 Ba、镁 Mg 的碳酸盐是取代锆钛酸铅压电陶瓷元件中  $\text{Pb}^{2+}$  离子的主要原料。碱土金属碳酸盐很稳定，不会和水起作用，易于贮存；在加热时分解出的氧化物活性较大，有利于固相化学反应。但是，采用碳酸盐作原料，也带来一定的麻烦，即含有碳酸盐的瓷料的合成温度，受碳酸盐分解温度的支配。不过，当有  $\text{TiO}_2$  存在时，碳酸盐能在较低温度下分解。

在 PZT 压电陶瓷中，碳酸锶  $\text{SrCO}_3$  是取代  $\text{Pb}^{2+}$  离子而生成钛酸锶的常用原材料。碳酸锶为白色细小粉末，无味，无臭；比重 3.70；熔点 1497°C（60 个大气压下）；微溶于水，稍溶于二氧化碳的饱和溶液，溶于酸和铵盐溶液。在 1350°C 下，碳酸锶分解为氧化锶和二氧化碳，但在  $\text{TiO}_2$  存在下，分解温度就远低于这个温度。

### 7. 稀土金属氧化物

目前，已广泛应用于铁电压电陶瓷材料中的稀土金属氧化物有氧化铌  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、氧化镧  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、氧化铈  $\text{CeO}_2$  等。它们在铁电

压电陶瓷材料中，多半作为添加改性杂质而掺入，以改进压电陶瓷元件的性能。

## § 1-2 原材料要求

对原材料质量的评定，一般从两个方面来衡量，即化学组成和物理状态。

### 1. 纯度

原材料中含有各种各样的杂质，对压电陶瓷元件的不同型号、配方的作用和影响也各不相同。所以应区别对待，对具体情况作具体分析。在选用原材料时，不能片面单纯追求纯度，认为越纯越好。纯度高的原材料，固然含杂质量较少，但价格昂贵，而且烧成温度较高，最佳温度范围也较窄，给烧结带来一定困难。相反，纯度稍低一些的原材料，有的杂质还能在烧结过程中起矿化剂或助熔剂的作用，反而使烧成温度较低，最佳温度范围较宽，在一定程度上起到有利作用。对这种价廉易得的原材料，只要选择相应的工艺条件，就完全可以达到预期的效果。一般说，在制作 PZT 压电陶瓷元件中，二氧化钛、二氧化锆和四氧化三铅可采用工业级材料，它们的纯度均能达到98%以上。

### 2. 杂质含量

对不同原材料所含不同杂质的允许量是不相同的。这主要根据下述三点因素来决定：

(1) 杂质的类型 可分为有害与有利两种。一类是有害杂质，特别是异价离子，如硼B、碳C、磷P、硫S、铝Al等。由于它们对制品的绝缘、介电性能产生极大影响，有时即使配料中含量在0.1%以下，影响也很大。因此，要求象这类有害杂质的量愈少愈好。另一类是有利杂质，对与铅离子 $Pb^{2+}$ 同属二价或与钛离子 $Ti^{4+}$ 、锆离子 $Zr^{4+}$ 同属四价，而离子半径相近，能形成置换固溶体的杂质，如钙 $Ca^{2+}$ 、锶 $Sr^{2+}$ 、钡 $Ba^{2+}$ 、镁 $Mg^{2+}$ 、锡 $Sn^{4+}$ 、铪 $Hf^{4+}$ 等离子。这类杂质离子在配料中可以允许含量稍高一些。一般在0.2~0.5%范围内，对制品性能没有坏的影响，甚至对

工艺反而有利。

(2) 压电陶瓷换能器材料的类型 可分为接收型、发射型和收发兼用型等三类。不同类型的杂质对不同类型的压电陶瓷换能器的性能产生不同的影响，尤其对接收型、发射型的性能参数有着极其重要的作用。一般情况下，在接收型压电陶瓷换能器中，总要加入一定数量对介质损耗和机械品质因数产生不利影响，但能降低导电率和老化速率的三价或五价（如镧La<sup>3+</sup>、铌Nb<sup>5+</sup>、锑Sb<sup>5+</sup>等）施主杂质，在这类换能器的压电陶瓷元件的配料中，若存在微量的其他杂质，尚不足以显著影响由引入施主杂质所产生的既定作用，所以杂质含量可以允许稍高一些，一般为0.5%左右。

对发射型压电陶瓷换能器，配料中的杂质总量，总是愈少愈好。一般希望在0.05%以下。如若为了提高制品的介电常数或改进工艺等特殊目的，而有意加入添加物，就另当别论了。

(3) 原材料在配方中的比例 在压电陶瓷元件中，所引进各杂质的总量，随原材料在配方中所占比例的大小而不同。因此，对原材料的杂质要求，应因量而异。

在PZT配方中，比例较大的四氧化三铅、二氧化锆和二氧化钛在配方中分别占重量比的60%、20%和10%左右，若这些原材料中的杂质含量较高，所引入的杂质总量也就相应较多。因此，要求杂质总含量均不超过2%，也就是说，要求纯度均在98%以上。

至于配方中比例较小的添加物，如碳酸钠Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、碳酸锶SrCO<sub>3</sub>、氧化铋Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、氧化镧La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、氧化铌Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、三氧化二锑Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等，对它们的杂质总含量要求可以稍高一些，一般均在3%以下。也就是说，要求纯度均在97%以上。

### 3. 颗粒度

原材料的颗粒度，直接影响配方、球磨、合成、烧结，更重要的是严重影响其压电性能。由于颗粒度粗，相互之间接触面减小，使固相反应的速率减慢，甚至造成反应不完全，还有未起反应的