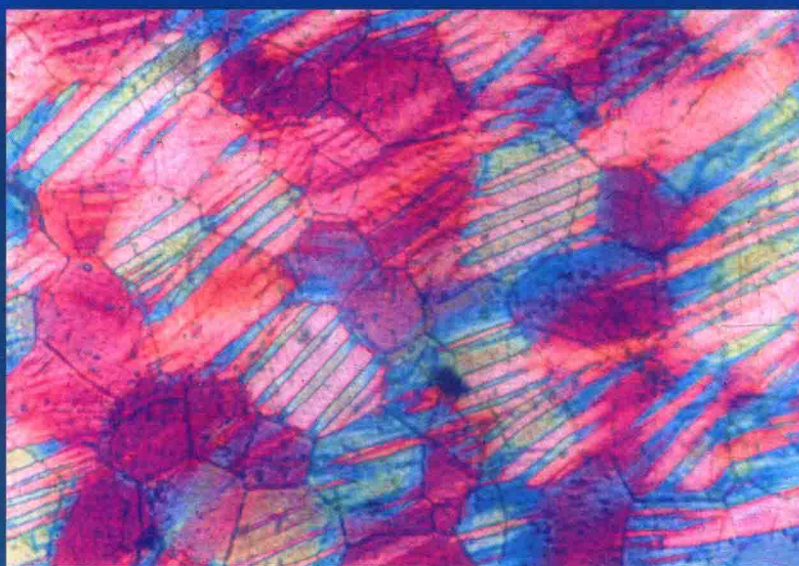


功能陶瓷显微结构图册

GONGNENG TAOCI XIANWEI JIEGOU TUCE

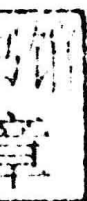
祝炳和 王依琳 邱传贡 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

功能陶瓷显微结构图册

祝炳和 王依琳 邱传贡 著



冶金工业出版社
2018

内 容 简 介

本书收录了中科院上海硅酸盐研究所在功能陶瓷研究中所获得的部分显微结构图像,包括陶瓷内部呈现的功能过程细节,电畴在晶界处的萌发、生长及取向排列,空间电荷在晶界区的阻留,不同应力状态的晶界,高应变能的晶界区,晶粒在烧结过程中的异常生长,晶粒的壳芯结构,以及陶瓷产品生产中出现缺陷等约一百幅。此外,还介绍了功能陶瓷的生产技术发展和主要应用。

本书可供从事无机材料研究、生产的科研人员阅读,也可供大专院校从事无机非金属材料专业的师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

功能陶瓷显微结构图册 / 祝炳和, 王依琳, 邱传贡著. —北京: 冶金工业出版社, 2018. 1

ISBN 978-7-5024-7612-0

I. ①功… II. ①祝… ②王… ③邱… III. ①功能材料—陶瓷—显微结构—图集 IV. ①TQ174.75-64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 256443 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcs@cnmp.com.cn

策划编辑 张 卫 责任编辑 夏小雪 美术编辑 彭子赫

版式设计 孙跃红 责任校对 王永欣 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-7612-0

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京博海升彩色印刷有限公司印刷

2018 年 1 月第 1 版, 2018 年 1 月第 1 次印刷

169mm × 239mm; 8 印张; 150 千字; 109 页

58.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010) 64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010) 64044283 传真 (010) 64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号 (100010) 电话 (010) 65289081 (兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题, 本社营销中心负责退换)

前 言

本书收集了上海硅酸盐研究所原四室在功能陶瓷研究中所获得的显微结构图像，包括在外电场作用下，陶瓷内部呈现的功能过程细节，电畴在晶界处的萌发、生长及取向排列，空间电荷在晶界区的阻留，不同应力状态的晶界，常常是材料性能老化根源的高应变能晶界区，常引发陶瓷产品废品根源的晶粒在烧结过程中的异常生长，主要是由晶粒异常生长所决定的 PTC 半导瓷显微结构的发展和形成，晶粒的壳芯结构，通过热腐蚀及化学腐蚀显示的晶界迁移和电畴排列的细节，以及陶瓷产品生产中出现缺陷的分析等共约一百幅。

本书适合于从事无机材料研究、生产、教学的科研技术人员，以及相关的大专院校师生参考使用。本书同样对在生产企业从事生产工艺改进、材料性能提高、降低产品损耗的技术人员也有较好的指导作用。

殷庆瑞、祝炳和与曾华荣于 2005 年曾共同编著《功能陶瓷显微结构、性能与制备技术》(由冶金工业出版社出版)。由于当时内容要求所限，有关功能陶瓷的显微结构图像未能在书中充分展示，尤其是一些反映功能陶瓷产品缺陷的显微结构图像。例如，晶粒异常生长、晶界缺陷、晶界应力及性能等。为了充分反映功能陶瓷材料显微结构的全貌，也为了更好地展示与分析不同的显微结构导致产品性能、质量上的差异，我们精选了 100 幅左右的显微结构图像，以供我国从事功能陶瓷基础与应用研究的科研人

员及企业生产技术人员参考，也是为了记录中科院上海硅酸盐研究所在研究功能陶瓷材料中遇到的一些经历和曲折，让后来者从中吸取有益的经验，进而为研究性能更好、更适合市场需求的新材料，为实现两个一百年的伟大目标做出贡献。

在陶瓷科学中，材料制造工艺—显微结构—性能和应用，它们之间有着统一的多边联系。显微结构一方面记录了材料在制造工艺过程中的一些信息，另一方面又确定了材料性能的优劣。因此，显微结构的研究，可以说是材料研究的核心领域。材料在制造工艺中的许多细节，会在其显微结构中反映出来。许多显微结构图片会反映出材料制备工艺和最后材料性能之间的制约关系。例如，通氧烧结使 PLZT 陶瓷透明度显著提高，陶瓷原料制备方法也影响所制出陶瓷的性能。在 PTC 半导瓷的制造中，希望它的电阻温度系数 α 值要高。研究表明，用化学溶液制备粉体，其均匀性佳，使相变温度狭窄，从而 α 值大；而固相反应法制出粉料，其均匀性差，因此相变温区宽，使 α 值较低。此类因果关系，最后在制出材料的显微结构中，都可以反映出来。

在先进陶瓷材料的应用中，70% 应用为电子领域。对这些功能材料所要求的力学、电气、磁、光等性能，均与材料内部的显微结构密切相关，特别是和晶界有密切的联系。晶界是显微结构中最活泼的组元，它对陶瓷材料中所发生的许多功能过程和性质会产生很大影响。普通电子陶瓷是多相、不透明的，对外电场也不敏感，因此当外部环境变化，常难于观察到其内部变化；而透明铁电陶瓷为单相，无气孔且透明，含极少杂质，它的相变温度可以调节到室温附近，因此观测其相变较为方便。透明铁电陶瓷的电、力学、热性能对电场、应变场及温度都十分敏感，电场、

应变场或温度的变化都会引起其相变，从而产生其光性能及晶界区应力状态的变化，这也容易用显微镜观察到。因此，PLZT 材料很适宜用来研究功能陶瓷的晶界影响及一些功能过程。

上海硅酸盐研究所第四研究室从 20 世纪 60 年代开始的许多研究工作都是在严东生先生及殷之文先生指导下进行的，严先生对晶界工程、空位扩散及液相烧结等方面研究十分重视。他经常召集课题组长到他办公室，了解进展情况及问题，并提出解决方案，使作者所在课题组在透明瓷的研制中，沿着正确的方向前进。利用烧结过程中氧空位扩散有利的特点，使用通氧烧结，并利用掺入氧化铅，形成液相，加速高温扩散，促进组成的均匀性，提高了陶瓷透光率。1978 年前后，已制成 $\phi 10\text{cm}$ 的全透明 PLZT 陶瓷，在 1979 年参加的欧洲铁电会议上展出，受到国际同行称赞。当时恰逢中国刚向国外开放，吸引 20 多个欧美科学家索取该资料，希望与中国进行科技交流。

在研究中，严东生先生还要求我们想办法，力求观察到功能陶瓷内部所发生的功能过程。为此，我们采用了电子显微镜，提高了放大倍数，但无法施加电场及变动温度；而用偏光显微镜，虽然可以采用加电场及变化温度的载物台进行观察，但陶瓷晶粒小，无法看清楚。于是我们延长烧成保温时间，从几个小时延长到一周，值班热压烧结，最后得出晶粒尺寸达到 $40\sim 60\mu\text{m}$ 的样品，并制成单晶粒厚的抛光薄片，从而可以清楚地观察到陶瓷内部的相变、电畴转向、空间电荷等动态行为。再利用化学腐蚀及热腐蚀，就可观察到很多晶界迁移、电畴排列取向的动态彩色图像。那时谷祖俊同志负责图像显示，当他看到这些彩色活动图像时，十分高兴，立刻请严先生来观看。严先生看后非常赞赏，后来把我组

写的论文推荐到中美第一次陶瓷会议上宣读。

严先生十分重视晶界工程的研究，开始我们并不理解，经过他反复强调，后来我们几个人去查阅了 176 篇文献，阅读消化后写了 3 篇有关晶界作用的综述文章，并逐渐认识到晶界的重要性。陶瓷由晶粒和晶界组成，晶界为无序结构，在烧结时它为扩散通道，成瓷后它影响电物理性能，例如，PTC 半导瓷中，晶界是影响耐电压性的关键因素，我们在与企业共同研发应用产品中，曾付出几万片损失的代价，才获得解决方法：不能忽视在其配料中，对于形成晶界起关键作用的微量元素的成分，如果缺少它，会使全部产品报废。

殷之文先生很重视新的制备工艺，如气流粉碎、等静压成型、热压烧结工艺等，这些工艺对后来制造性能均匀的大型及异形器件且完成国防任务起决定性作用。他很重视材料相变和电物理性能间关系的研究，希望我们科研要紧密结合国家需要，要经常到工厂、学校及有关领导部门中请示、学习及交流。在建国初期，高压电瓷非常重要，他曾集中全国五个电瓷厂（大连、抚顺、西安、南京、宜宾）的总工来所交流、培训学习，以提高生产质量。有一次他带领我们跑遍华东、华北、东北等地许多大学及工厂参观学习与交流，前后 40 多天。我回到家时，已风尘仆仆又瘦又黑，我的小儿子已不认识我，不肯叫我爸爸了。

严东生、殷之文两位领导促进及指导我们抓住核心，早日完成国防亟须的材料研究任务，并投入生产推广。压电陶瓷及 PTC 半导瓷，先后进入推广生产及应用。目前，压电陶瓷在海防、舰用声纳、医疗超声、石油勘探等方面发挥很大作用，而 PTC 陶瓷在热风、热水等广泛领域也大展身手，目前我国 PTC 陶瓷产

量占全球之首。这两种材料的应用均已经达到上百种以上,每一种应用都可办一个工厂,这对我国的经济的发展起到很大的推动作用。当时出版的《功能陶瓷显微结构、性能与制备技术》一书,也获得好评,已推荐到国外, Springer 出版公司 2009 年出版了 *Microstructure, Property and Processing of Functional Ceramics* 一书,以英文本在全球发行,并发行了电子版。据统计 2010~2016 年,本书英文版被下载量达 7786 章。

功能陶瓷材料之所以可发挥功能应用,如压电、电光、声光、磁性、半导等功能,是因为材料内会产生许多功能过程,后面列出的多幅图像说明材料内发生的功能过程,均可以清楚的观察到。

在外电场极化后,铁电陶瓷内有许多小区域(电畴)。电畴内电极化方向一致,各电畴间有畴壁分开。在显微镜下可以看到畴壁,畴内电极化方向垂直于畴壁。当一加上外电场,显微镜下立刻出现大量电畴及畴壁。畴壁垂直于外电场方向(但实际上成 $75^{\circ} \sim 83^{\circ}$ 角),也即畴内电极化方向与电场方向一致排齐。如果外加电场方向变化,则电畴也立即响应而变化。这犹如学校操场内的小朋友,在体育教师命令下,齐刷刷向右或向左看齐一样。在《功能陶瓷显微结构、性能与制备技术》一书中,收集了功能过程的一些彩色图片。

1983 年,严先生在中美第一次陶瓷材料会议上就强调:“制备工艺、显微结构及性质间的关系,是当前重要的研究中心问题”,而上述一书,也部分体现了严先生的学术思想。

下面是研究陶瓷材料过程中的一些讨论:

晶界属于无序区,具有应力集中区、高应变梯度,也可称为干扰区。该区能量状态不同于晶粒内部,常有两个推动力,促使

晶界移动。其一是减少表面能，其二是减少应变能。前者使晶界向曲率中心迁移，后者则使晶界离开曲率中心。在我们的实验结果中，推动晶界迁移的主要为减少应变能，通常应变能是在材料的前置工艺中产生，并贮存在晶界内。在高纯铝内，也曾观察到类似的结果。

热腐蚀：即在高温条件作用下，促使在高压区的材料迁移到低能区。本书中图 2-4 所显示的点状或线状腐蚀坑，表明不同的晶粒取向。在热腐蚀时，晶界迁移扫过的区域会形成“清洁区”。沉积物（ PbO ）易在晶界的交会点处沉积。本书中有大量图片是高应变能晶界所引发的现象。烧结过程中晶界区为空位的“聚集处”或“来源地”，当施加电场时，电畴的成核及生长以及新相的发生，常在晶界处萌发。晶界区的体积，有时可占到陶瓷总体积的 25%，因此它对陶瓷的性能或发生的物理过程，会产生很大影响。

在 PLZT 瓷内，热腐蚀过程中的晶界迁移，可能是由于材料在烧成气氛中，得到或失去氧化铅，也即属于化学诱导型的晶界迁移，主要特点为远心迁移。在金属材料中，曾发现晶界为溶质离子提供了高速扩散通道，因此有时称晶界为短路区（Short Circuit Path）。晶界区比晶格点阵内扩散要快，这类扩散会诱导晶界迁移，某些杂质离子在晶界偏析，可以起到稳定新晶界的作用。晶界为溶质离子提供高扩散通道，这类扩散会诱导晶界迁移，它能消除某些点阵位错，使晶界迁移后地区腐蚀坑很少，形成所谓“清洁区”。

陶瓷内经常存在高应变能（High Strain）晶界区，区内能量状态不同于晶粒内，因此它对这类材料的性质有很大影响。诸如

扩散相变、剩余极化、电畴成核及生长、空间电荷及内电场等性能，均与此等高应变能晶界有关联。

在陶瓷烧结过程中，常会遇到晶粒“异常生长”，即个别晶粒尺寸很大。这是由于晶界地区富集的杂质所形成的液相，它促进晶粒的溶解和析出，会形成晶粒异常生长。液相在溶解和析出过程中起到物质传输相的作用。

异常生长的粗晶粒是人们所不希望的，但是 PTC 半导体显微结构的发展和形成，却主要由晶粒异常生长所决定。但这两者是在不同温度区产生的，结果完全不同：前者不需要，而后者是必需的。

通过上述研究，可得出如下几点小结：

(1) 完成严东生先生两项重要要求：清楚地观察到功能陶瓷内部发生的功能过程；利用热腐蚀方法，了解到许多晶界结构与性质，为晶界工程增添新内容。

(2) 晶界的无序和开放结构，可能存在液相，使得晶界区的扩散大于晶粒内扩散。晶界在烧结中的物料传输作用，有如道路在交通中的作用。烧成陶瓷时，气孔中的氧易于在扩散中通过氧空位而移去，因此通氧烧结，用于高致密烧结工艺，如用于 PLZT 透明瓷、透明刚玉瓷、氧化钇瓷等的烧结。

(3) 晶界易氧化形成势垒。它和铁电极化的相互作用，形成 PTC 效应，可制成用途广泛的 PTC 自控温发热材料。

(4) 陶瓷都要经烧成再冷却后制成，这就使晶界处于应力状态，不对称晶系将形成张应力或压应力。这就形成了晶界应力及晶界和晶粒间的性能差异，如介电常数、空位浓度、电导率差别有时达上千倍，这些因素都是材料性能老化的根源。

(5) 晶界区的无序及自由空间,使其具有黏弹性质。晶界区可容纳应力及应变。晶界区不但表现为空位“源”和“壑”,也是应力和应变的“收容所”。晶界的高能量性质,使其常常是成核或成畴的发源地,它影响了材料中所发生的与能量有关的过程,如扩散相变、成畴、老化、断裂等。

(6) 晶界常常具有俘获中心的作用,也是空间电荷积累的场所。外电场施加时,垂直及平行的晶界常有不同性质,甚至晶界一侧或另一侧,其组成及性质也不尽相同。

(7) 烧结过程中,晶界的迁移,是为了减少系统的能量。向界面的曲率中心迁移(向心迁移),多数是为了减少界面面积,从而减少界面能;远心迁移则常常是为了增大低能区的体积。迁移所扫过的区域,常为低气孔区或无气孔区。迁移速率会受到杂质、气孔等因素的影响,其差别可达 10^4 。烧结和晶粒异常生长直接和晶界迁移有关。

(8) 陶瓷的烧结过程,多数并未达到平衡态,因此有时晶粒并非严格的单相结构,而有所谓的“壳芯结构”,即近晶界区的晶粒外壳与晶粒内核性质不同。晶界是几个原子厚度,但晶界区可达 $0.1\sim 1\mu\text{m}$,区内性质不同于晶粒内。因此,壳和芯的相对量是多少,及晶界层所占的体积分数,都影响陶瓷的性能。

(9) 铁电陶瓷 PLZT、PZT、PTC 都包含铁电性,有相变及电畴。陶瓷材料中的气孔、杂质及缺陷、内应力等,都会影响铁电畴的耦合。例如压电瓷在外电场极化后,希望铁电耦合完整,才能获得较强压电性。透明铁电瓷 PLZT,要求气孔全部消除,铁电相变能完整转化,达到全开或全闭的效果,可应用于光开关。PTC 半导瓷作为发热体材料,希望相变瞬间发生,即电阻温度系

数 α 值要大, 结构上要求有缺陷较集中的晶界, 因为这样有利于受主杂质的偏析, 形成界面受主态, 从而出现 PTC 效应。

总之, 对晶界的深入了解, 将有利于控制材料的性质, 更好地开发其应用。

在本书的图片中, 有些图像, 如图 2-63, 尚难于解释, 有待同行们进一步探讨。

回想作者所在课题组在完成大尺寸透明瓷的工作中, 曾得到所内外许多同志的协作, 例如, 压制大晶粒尺寸的样品, 需在 1200°C 高温及 30MPa 的压力下, 连续保温 1 周, 模具先后采用了刚玉、碳化硅、氮化硅材料, 都是在兄弟室及有关工厂协作下完成的。

当然, 我们研究功能陶瓷显微结构的机理, 其最终目的还是为了应用, 为了开发国民经济建设中需要的性能更好的陶瓷产品。书中第 3、4 章重点介绍了功能陶瓷的主要应用和 PTC 陶瓷的生产工艺及应用进展。本书只是介绍了 PTC 陶瓷目前的研发与应用情况。PTC 陶瓷加热元件还有无以穷尽的研发应用领域等待我们去发现和开发, 在政府提倡、鼓励创新以及社会诚信体系建设的大环境下, 也为了未来中国科技企业的产品在全球更具有竞争力, 著者真诚希望国内的技术从业者今后能多些借鉴和研发, 少些抄袭和仿制, 毕竟国内现有的 PTC 陶瓷加热元件生产技术、工艺、质量稳定性均领先于国际水平。

本书中图片得到了黄瑞福、宋祥云、张毓俊、孙荆同志及电镜组中多位同志的大力协助, 在此表示由衷的感谢!

著 者

2017 年 5 月于上海

目 录

1 绪论	1
1.1 功能陶瓷概论	1
1.2 功能陶瓷显微结构图像的制备方法	1
1.3 功能陶瓷内功能过程的观测	2
1.4 功能陶瓷显微结构的观察与分析	2
1.4.1 关于压电瓷的图像分析	2
1.4.2 关于 PTC 热敏电阻瓷的讨论	3
1.4.3 关于晶粒异常生长现象	4
1.4.4 制造工艺对 PTC 陶瓷电阻温度系数 α 的影响	4
1.4.5 影响铁电耦合的因素及压电瓷最新进展	5
2 功能陶瓷显微结构图像	6
2.1 晶粒结构及电场条件下电畴的生成与排列	6
2.2 铁电陶瓷的电畴形态	20
2.3 晶界势垒的显微图像	25
2.4 晶界性质	29
2.5 热腐蚀过程中的晶界迁移	40
2.6 晶粒异常生长和晶界远心迁移	54
2.7 其他陶瓷典型的显微结构形貌	60
2.8 陶瓷制备工艺与材料显微结构及性能影响	71
3 PTC 陶瓷的生产工艺与应用	75
3.1 PTC 陶瓷加热元件技术的发展过程	75
3.2 PTC 陶瓷加热元件生产工艺发展过程	79
3.2.1 粉体制备工艺改进	79

3.2.2 PTC 陶瓷加热元件脱水工艺创新	81
3.2.3 PTC 陶瓷加热元件成型工艺设备更新	83
3.3 PTC 陶瓷加热元件在加热器中的应用	83
3.3.1 PTC 热敏电阻的电阻 - 温度特性	84
3.3.2 PTC 元件的电流 - 时间特性	85
3.3.3 PTC 元件的电压 - 电流特性 (伏安特性)	86
3.4 PTC 陶瓷加热元件在加热器件与设备中的应用	87
4 功能陶瓷的重要应用及进展	99
4.1 压电陶瓷	99
4.1.1 压电陶瓷在国防方面应用及进展	99
4.1.2 压电陶瓷在其他方面的应用进展	100
4.2 PTC 陶瓷的应用进展	101
4.3 其他功能陶瓷应用	107
4.4 新材料推动技术创新	108
参考文献	109

1 绪 论

1.1 功能陶瓷概论

人类使用陶瓷已有数千年历史,随着生产的发展及科技进步,陶瓷也发展出多种新品种。它们大多沿用传统工艺,但原料、组成已扩展到无机非金属范畴,性能也涉及电、光、声、热、磁等多个方面。近年来出现的新技术,如:电子、空间、激光、计算机、红外、新能源等,它们能够推广及应用,许多都离不开新材料,而是在新材料的基础上得到保证。新型陶瓷中按照使用中的作用,分成两大类:结构陶瓷和功能陶瓷。把具有电、光、磁、弹性、生物、超导及部分化学功能的多晶无机固体材料,称为功能陶瓷;而把具有力学、热、部分化学功能的陶瓷,称为结构陶瓷。功能陶瓷有:电容器瓷、压电瓷、磁性瓷、集成封装用瓷、半导瓷、超导瓷、变阻器瓷、生物瓷等。结构瓷包括:氧化铝瓷、氧化锆瓷、碳化硅瓷、氮化硅瓷等。

1.2 功能陶瓷显微结构图像的制备方法

在本书中主要材料对象为:透明铁电陶瓷、压电瓷、PTC 半导瓷。PLZT 透明瓷分子式: $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3$, 经过通氧热压,热压条件为 1150°C 、 30MPa 、 3h ,再经 1220°C 、 30MPa 、 $3\sim 6\text{h}$ 。有时为了得到粗晶粒,保温一周,晶粒尺寸为 $40\sim 60\mu\text{m}$,从而可以在装置有施加电场及变化温度的载物台的偏光显微镜下,清楚地看到功能陶瓷内部发生的动态过程。^①

其主要工作程序如下:

(1) 磨片使用双面抛光,磨制出单晶粒厚度样品,试片上用真空涂覆 Cr-Au 狭缝 (0.4mm) 电极,施加电场后,就可观测到狭缝区内的相变情况。

(2) 有时用有机薄膜,复制瓷片的表面形貌,再用电镜观察。

(3) 将试样通过离子减薄,再用电镜观测晶界。

(4) 热腐蚀研究:样片置于 PbO 气氛中,分别在 1100°C 及 1260°C 先后保温 10min ,用金相显微镜或电镜,观察保温前后、相同视域瓷片的表面晶粒大小及

① 我所的敖海宽同志在这方面曾投入大量工作。

晶界移动情况。●

(5) 化学腐蚀: 试样浸入溶液 HCl 中再加入几滴 HF, 抛光面晶界部分被腐蚀使晶粒晶界形貌显现, 用以观察极化后压电陶瓷内部的电畴取向及晶粒生长台阶, 台阶中心常常和晶粒的光轴相重叠。

1.3 功能陶瓷内功能过程的观测

功能陶瓷材料之所以可发展功能应用, 如: 压电、电光、声光、磁性、半导体等, 是因为材料内会产生功能过程, 后面列出的许多图像, 说明材料内发生的功能过程已可观察到。当施加外加电场 E 后, 就会产生电畴, 它按外加电场 E 方向排齐。在外电场极化后, 铁电陶瓷内许多小区域, 即电畴。电畴内电极化方向一致, 各电畴间由畴壁分开。在显微镜下可以看到畴壁, 即图中许多并行线条。畴内电极化方向垂直于畴壁。当外电场一加上, 显微镜下立刻出现大量电畴及畴壁。畴壁垂直于外电场方向 (但实际上成 $75^\circ \sim 83^\circ$ 角), 也即畴内电极化方向与外电场方向一致排齐。如果外加电场方向变化, 则电畴也立即响应而变化。这犹如学校操场内的小朋友, 在体育教师命令下向右或向左看齐一样。

1.4 功能陶瓷显微结构的观察与分析

我所所长严东生先生最早要求我们想办法能观察功能陶瓷内部所发生的功能过程细节。利用电子显微镜虽然放大倍数够了, 但无法施加电场及变动温度。用偏光显微镜, 可以采用加电场及变化温度的载物台进行观察, 但是陶瓷晶粒很小, 约 $2 \sim 5 \mu\text{m}$, 无法看清楚。于是, 我们延长烧成保温时间, 从几个小时延长到一周, 三班值班热压烧结, 最后得出晶粒尺寸达到 $40 \sim 60 \mu\text{m}$, 并制成单晶粒厚、约 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 的抛光薄片, 从而可以清楚地观察到陶瓷内部的相变、电畴转向、空间电荷等动态行为。再利用化学腐蚀及热腐蚀, 就可以观察到很多晶界迁移、电畴排列取向的彩色图像。当时谷祖俊同志负责图像显示, 他立刻请严先生来观看这些图像, 严先生非常赞赏, 后来把我组写的论文推荐到中美第一次陶瓷会议上宣读。

1.4.1 关于压电瓷的图像分析

压电瓷在外加电场极化前, 自发极化方向混乱。当施加电场进行极化, 电场强度应大于材料本身的矫顽场, 使电畴沿外场方向取向, 这时压电瓷才呈压电性。通常其显微结构中晶粒不宜过细, 以免影响电畴发展, 气孔量大, 会影响耐电压性。

● 为了寻找烧成前后相同的视域, 郑鑫森同志花费了巨大精力。

由于在外场极化时温度高、电压也高，瓷坯中如有异常生长的大晶粒，会在极化时开裂。人们常在配方中引入施主型或受主型杂质，形成不同缺陷，使畴壁运动变得容易或难，前者使材料性能呈接收型，适用于接收声讯号。当引入受主型杂质时，就属于发射型材料，适用于发射声波应用。接收型及发射型压电瓷，大量应用于声纳：在水下起一个“千里眼”、“顺风耳”的作用。在早期压电陶瓷的研究中，我们曾极化过成千上万片试片，测试其压电性，但并未观察其片内电畴排列状态，直到后来，进行化学腐蚀，才观察到片内电畴排列取向状态，如图 2-17 所示。

1.4.2 关于 PTC 热敏电阻瓷的讨论

关于 PTC 材料的原理及应用在参考文献 [5] 中已有介绍，它的应用是主要利用相变前后，电阻突然增加几十或几千倍，因此它既是半导体又能耐电压。PTC 效应利用相变，晶粒为半导体，而晶界为绝缘。用红外热像仪观察，可见晶界为一热点，它和晶粒间温差可达 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。在相变时，它从四方变为立方，内应力小。但由于相变使晶粒尺寸突变，给陶瓷整体带来大的内应力。如果陶瓷显微结构不均匀，有异常大的晶粒，将会诱发开裂。

PTC 材料烧成时通常有晶界液相，它是晶粒溶入再析出的中介物，它促进添加剂均匀分布，移除晶粒中杂质，使析出晶粒完整。不完整的显微结构会形成局部电导，降低温度系数 α 及耐电压性。

烧成时从高温冷却，冷却收缩构成弹性应变能，R.W.Davidge 曾指出：它与晶粒直径的三次方成正比，因此晶粒越大，内应力越大，形成开裂的可能性越大，在施加电压时，由于晶粒和晶界的介电率的差异，晶界承受的电场比晶粒大上百倍。

PTC 陶瓷在使用中，晶界承受高电压，希望添加剂，例如：AST 的分布应均匀。纯钛酸钡的烧成温度在 1350°C 以上，而加入少量 TiO_2 ，形成液相的温度降为 1317°C ，再引入 SiO_2 降到 1250°C ，再加入 Al_2O_3 使降为 1240°C 。所以，引入 AST（即为硅、铝、钛的简称），就是为了降低烧结温度。

钛酸钡常先融入液相，然后析出晶粒，使有害杂质，如：Na、Mg、Al 溶入液相，使半导化的晶粒和杂质分开。加入 AST 可使阻值下降，例如 $10\Omega\cdot\text{cm}$ ，因为 AST 可移去有害半导化的杂质，它还可使半导化的烧成范围变得宽些。

含有异常生长晶粒的 PTC 试片，其耐电压：约 50V/mm ；不含有异常生长的晶粒的材料，其耐电压： $>200\text{V/mm}$ 。

因为含有异常生长晶粒的材料，在加热或冷却过程中，粗晶粒沿晶轴方向的尺寸变化比周围晶粒更大。在烧制时，从高温下降，形成晶粒相互间不同的冷却收缩，构成弹性应变能，晶粒越大形成内应力越大。

PTC 试片在应用中，要经受反复的电场冲击，促使裂纹逐渐扩展，最后使片