

高活性锆钛酸铅压电陶瓷粉体的合成及其烧结性能研究

毕新利¹, 杨世源^{1,2}, 王军霞¹, 刘小楠¹, 蔡灵仓², 唐敬友¹

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院 流体物理研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以 Pb_3O_4 、 ZrO_2 和 TiO_2 为原料, 采用冲击波加载技术合成锆钛酸铅 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 粉体, 并对粉体活性和烧结特性进行 XRD 和 SEM 表征, 研究表明, 利用冲击波的高温高压作用可以合成单一钙钛矿相锆钛酸铅粉体, 合成粉体产生了细化并存在一定程度的晶格畸变, 有利于增强粉体活性, 促进了低温活化烧结, 也显著地改善了陶瓷的烧结性能。在常压下 1 200 °C 烧结 150 min 得到了密度达到 7.83 g/cm^3 的锆钛酸铅 95/5 陶瓷体, 比传统固相法制备的粉体烧结温度降低了 100 °C 左右, 且得到的陶瓷体晶粒形状、大小均匀。

关键词: 压电陶瓷; 锆钛酸铅; 烧结性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2008)04-0004-03

Research on Synthesizing High-active Powder of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ and Its Sintering Performance

Bi Xinli¹, Yang Shiyuan^{1,2}, Wang Junxia¹,
Liu Xiaonan¹, Cai Lingcang², Tang Jingyou¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002; 2. Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ powder was synthesized from the mixture of Pb_3O_4 , ZrO_2 and TiO_2 by using the shock-loading technology. The activity and sintering characteristics of the powder was characterized by XRD and SEM. The results showed that the single-phase perovskite $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (PZT95/5) powder was prepared successfully with the effects of high-temperature and high-pressure of shock wave. The grain refinement and lattice distortion were observed in $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ powder which enhanced the activity of powder and advance the activated low-temperature sintering, also ameliorated the sintering performance of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ceramic. After the pressure less sintered at 1 200 °C for 150 min,

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ceramic was obtained with density of 7.83 g/cm^3 , it cut down about 100 °C lower than the powder prepared by solid and its ceramic microstructure of grains was equality and homogeneity.

Key words: piezoelectric ceramic; lead zircon-titanate; sintering performance

锆钛酸铅 (PZT) 压电陶瓷是 ABO_3 型钙钛矿相结构的二元系固溶体。目前应用比较广泛的是 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT53/47) 和 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (PZT95/5) 两大类压电陶瓷。其中锆钛比在 95/5 附近称为富锆 PZT 压电陶瓷, 这类材料处于铁电相与反铁电相的相界附近, 存在着非常丰富的相结构, 因此在该区域有着特殊的电物理性能, 在铁电、压电、介电、热释电等领域都有广泛的应用。富锆 PZT 压电材料主要通过传统的固相反应来合成, 它具有合成量大、性质均匀等优点, 但固相法制备的粉体一般颗粒较粗大且容易团聚而导致活性变差, 在制成陶瓷样品时需要较高的烧结温度和较长的保温时间, 而 PbO 在高温下挥发严重, 容易导致陶瓷组分的化学计量比发生偏移, 导致最终制品性能的低下。

冲击波作为材料研究合成的一种手段, 早在六、七十年代就有人利用其合成粉体并进行致密化烧结^[1]。随着其独特的优点被越来越多的发现出来, 现已广泛应用于材料的合成、改性和活化等^[2-4]。卢芳云^[5]、吴音^[6]等研究表明, 利用冲击波产生的高温高压环境, 对陶瓷粉体进行了冲击波作用后合成的粉体产生了大量的晶格缺陷, 使得粉体活性得到提高, 能够促进烧结的致密度。本文中利用冲击波加载技术合成了 PZT95/5 粉体, 用 XRD、SEM 等测试手段对合成的粉体进行了表征, 探索了富锆 PZT 高活性粉体的合成效果及其对最终烧结成陶瓷的影响。

1 实验

1.1 粉体合成

采用 Pb_3O_4 、 ZrO_2 和 TiO_2 为原料, 按化学式组成配料, 球磨混合均匀。将混合好的粉料装入柱面冲击

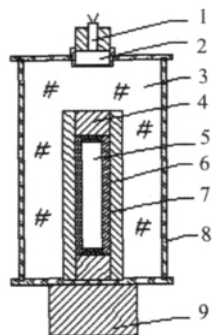
收稿日期: 2007-10-23, 修回日期: 2008-01-07。

基金项目: 国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目, 编号: 10476023; 四川省科技厅科学基金项目, 编号: 03JY-017。

第一作者简介: 毕新利 (1983-), 男, 硕士研究生。电话: 13568435935, E-mail: juansiwey@126.com

通信作者: 杨世源, 教授, 博士, 电话: 0816-6089059, E-mail: yangshiyuan@swust.edu.cn。

波加载装置的样品腔内,炸药填于样品管外四周。炸药起爆时,伴随冲击波产生的高温高压传递到样品管上,在样品内产生的高温高压可使其中的氧化物粉体发生化学反应合成 PZT。图 1 为实验装置示意图。



1.雷管;2.传爆药柱;3.炸药;4.封口塞;5.样品管;6.装样内管;
7.装样外管;8.PVC管;9.动量块。

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Scheme of experimental device

1.2 性能测试

用日本理学 D/max-RB 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 分析粉体物相。用英国 LEOS-440 型立体扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉体颗粒形貌和粒度大小;采用英国 Malvern 公司 MS2000 型激光粒度仪进行粒度分布分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 中 a 为冲击合成的粉体 X 射线衍射图谱, b 为混合均匀的氧化物粉体直接以固相法在高温炉中 800 °C、保温 120 min 煅烧合成粉体 X 射线衍射图谱。可以看出,固相法和冲击波法都合成了钙钛矿相 PZT 粉体,但冲击波合成的粉体存在明显的不同:峰

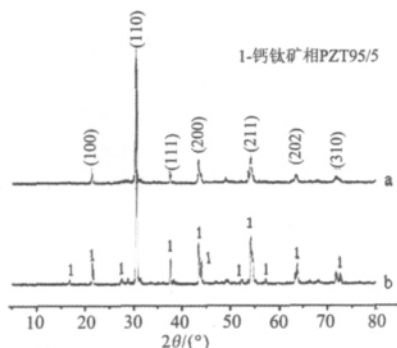


图 2 分别用冲击波(a)和固相法(b)合成粉体的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of samples prepared by shock-loading technology(a)and solid-phase method(b)

的强度变低并有一定的宽化现象,特别是在 (200) 和 (310) 处,固相合成粉体的衍射峰为两个分立的峰,而冲击合成的合并成了一个独立的峰。而标准图谱是在粉体无晶粒细化、无应力、无畸变的完全退火态下得到的,因此,由于是粉体状态下测得的 XRD,所以可以忽略应力的影响,这表明了冲击波合成的粉体晶体结构发生了畸变,可能存在大量的缺陷,并且冲击波也可能对晶粒的细化产生了一定作用。

2.2 粉体形貌分析

图 3(a) 和 (b) 分别为冲击法和固相法合成的扫描电镜图像。冲击法制备的颗粒大小约为 1~1.5 μm , 边缘存在一些破碎的小晶粒,大小在 1 μm 以下,有少量的团聚出现,团聚体中包含着大量的 PZT 晶粒,是一种软团聚。而固相合成的粉体颗粒存在长大的现象,有一些小于 1 μm 的颗粒,但更多的是颗粒长大成硬团聚的现象,大颗粒约为 3~8 μm ,其平均粒径分布较冲击合成粉体的差。冲击合成的粉体颗粒的形貌比较明显,颗粒略呈立方形,边缘较圆滑,有些略呈球形,说明冲击波对粉体具有细化作用,因为晶粒形状越小其形状就越趋近于球形。

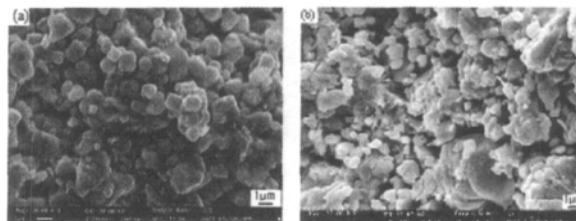


图 3 冲击波(a)和固相法(b)制备的 PZT95/5 粉体 SEM 图像

Fig.3 SEM images of samples prepared by shock-loading technology(a)and solid-phase method(b)

2.3 粉体的烧结性能

分别对比了固相法、液相法中的溶胶-凝胶法合成的粉体与冲击波合成的粉体在烧结体方面的性能。液相法制备出的粉体平均粒度可以达到纳米级^[7-8]。图 4 中 a、b、c 分别为利用冲击波、固相法、溶胶-凝胶法合成的粉体的粒度分布图。可以看出,平均粒径分

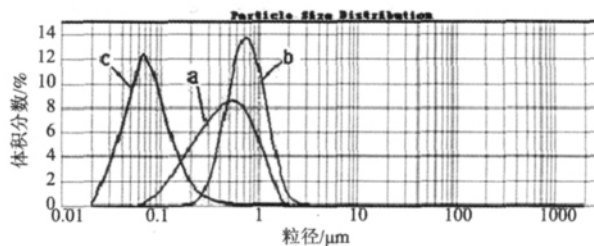


图 4 不同方法合成粉体的粒度分布

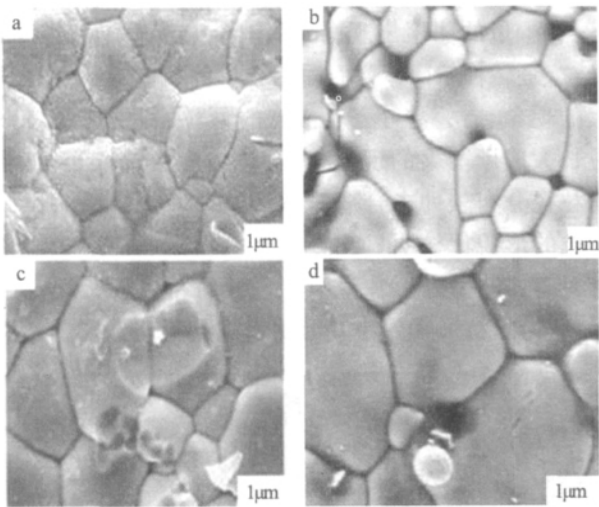
Fig.4 Particle Size distribution of samples prepared by different methods

别达到了 0.61、0.94、66 nm。在常压下分别在不同温度对其进行烧结,表 1 和图 5 分别为烧结的 PZT95/5 陶瓷试样的密度和 SEM 图像。

表 1 不同方法合成的粉体在不同温度下的烧结试样密度
Tab.1 Density data of powder samples prepared by different methods under different temperature

样品	烧结温度 /					
	1 100	1 150	1 200	1 250	1 300	1 350
a	7.14	7.68	7.83	7.80	7.78	/
b	/	6.47	7.12	7.47	7.71	7.76
c	/	6.53	7.54	7.72	7.79	7.75

注: 样品 a 为冲击波法合成, b 为固相法合成, c 为溶胶-凝胶法合成。
试样都在最高温保温 150 min、升温速率为 10 /min



a-冲击波合成, 1 200 °C; b-固相法合成, 1 200 °C;
c-固相法合成, 1 350 °C; d-溶胶-凝胶法合成, 1 250 °C。

图 5 不同粉体烧成的 PZT95/5 陶瓷的 SEM 图像

Fig.5 SEM images of PZT95/5 ceramics sintered by different powder

由表 1 可以看出, 冲击合成的粉体在 1 200 下烧结成的陶瓷体密度达到了 7.83 g/cm³, 比采用固相法合成粉体烧结温度低了 100 , 有效地降低了烧结温度。由图 5(a) 可看出, 在 1 200 下冲击合成粉体烧结成的陶瓷体比较致密, 基本上没有气孔的存在, 而此温度下固相法合成粉体烧结体中存在大量的气孔, 导致致密度较低, 如图 5(b) 所示; 在温度达到 1 350 下烧结后的气孔率大为降低, 烧结体才达到比较致密的状态, 如图 5(c) 所示。溶胶-凝胶法合成的粉体粒度达到了纳米级, 粉体的表面活性较大, 可以促进陶瓷烧结的致密化, 比固相法合成粉体的

烧结密度降低了 50 左右, 但在 1 200 下的密度只有 7.54 g/cm³, 也需要达到 1 250 以上时密度才能达到冲击合成粉体烧结的效果, 如图 5(d) 所示。

由此可知, 粉体的活性是 PZT95/5 陶瓷烧结性能提高的主要因素, 冲击波作用后的粉体产生大量的晶格缺陷和晶格活化能对陶瓷的烧结具有决定性的影响, 粉体的颗粒度也有一定的影响, 但在此下降为次要因素。

4 结论

- 1) 用冲击波加载技术可以合成具有单一钙钛矿晶相结构的 PZT95/5 压电陶瓷粉体;
- 2) 冲击波的作用导致合成的 PZT95/5 粉体晶格产生畸变, 并使粉体颗粒细化, 造成大量晶格缺陷, 提高了粉体活性, 改善了 PZT95/5 陶瓷的烧结性能;
- 3) 烧结研究表明: 冲击波合成的 PZT95/5 粉体在常压下 1 200 烧结致密度达 7.83 g/cm³, 烧结温度明显低于固相法合成粉体和溶胶-凝胶法合成的粉体, 实现了低温活化烧结。冲击合成粉体中的晶格缺陷和晶格活化能对粉体的活性具有第一位的影响, 粉体的颗粒度则次之。

参考文献(References):

[1] BERGMANN O R, BARRINGTON J. Effect of explosive shock waves on ceramic powder[J]. J Am Ceram Soc, 1966, 49(9): 502.
[2] 杨世源, 金孝刚, 董玉斌, 等. 冲击波作用下多组分粉体的细化与均化研究[J]. 高压物理学报, 2001, 15(1): 48-53.
[3] 廖其龙, 杨世源, 蔡灵仓, 等. 用冲击波合成法制备羟基磷灰石粉体[J]. 高压物理学报, 2002, 16(4): 249-253.
[4] 刘建军, 谭华, 徐康, 等. 纳米铁酸锌的冲击波合成及它的光催化活性[J]. 高压物理学报, 1997, 11(2): 90-97.
[5] 卢芳云, 蔡清裕, 周新贵, 等. 氮化硅粉末的冲击波活化与烧结研究[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 107-111.
[6] 吴音, 周和平, 缪卫国, 等. 冲击波处理的 AlN 粉体的低温烧结特性[J]. 无机材料学报, 1998, 13(2): 229-233.
[7] 惠春, 徐爱兰, 徐毓龙, 等. 水热法制备 PZT 纳米晶体微粉结构与热效应的分析[J]. 功能材料, 1997, 28(3): 324.
[8] 牟国洪, 杨世源, 王军霞, 等. 溶胶-凝胶法制备 PZT 纳米粉体[J]. 压电与声光, 2005, 10(5): 547.