

## 高能球磨对锆钛酸铅镧粉末性能的影响

魏伟<sup>1</sup>, 姚萍屏<sup>1</sup>, 罗丰华<sup>1</sup>, 喻盈捷<sup>2</sup>

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 中国石油大学 机电工程学院, 北京 102249)

**摘要:** 以  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  为原料, 通过高能球磨制备锆钛酸铅镧( $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ , 简称 PLZT)粉末, 并研究球磨工艺对合成粉末物相、颗粒形貌及烧结性能的影响, 以期优化球磨工艺, 加速开发 PLZT 陶瓷的低温烧结致密化新工艺。结果表明: 随球磨转速提高, 粉末形貌由层片叠加状转变为不规则小颗粒状。在 160 r/min、58 h 条件下球磨后粉末没有合成 PLZT 相, 粉末体系处于部分非晶化状态; 而在 400 r/min、16 h 条件下球磨后粉末中出现钙钛矿结构的 PLZT 相。合金化的球磨(400 r/min, 58 h)粉末在 1 100 °C 烧结后密度为 6.29 g/cm<sup>3</sup>, 而在同样烧结条件下, 未合金化的球磨(160 r/min, 58 h)粉末烧结后密度达到 7.02 g/cm<sup>3</sup>。借助 MAGINI 能量模型及相关球磨理论, 分析球磨工艺参数对该粉末体系物相、形貌及粉末烧结性能的影响。

**关键词:** PLZT; 机械合金化; 粉末

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

文章编号: 1673-0224(2008)5-300-05

## Influence of high-energy milling on performance of PLZT powders

WEI Wei<sup>1</sup>, YAO Ping-ping<sup>1</sup>, LUO Feng-hua<sup>1</sup>, YU Ying-jie<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102248, China)

**Abstract:** With the aim of optimizing the ball-milling process and speeding up the development of low temperature sinter process for PLZT ceram, PLZT powders were prepared by  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ , influence of milling on phase, particle morphology and sintering performance were studied. The results show that the morphology of powders transform from superimposed films to irregular tiny particles when rotating speed raised from 160 r/min to 400 r/min and milling for 58 h. PLZT phase was found in powders milled at the speed of 400 r/min for 16 h while PLZT phase was not synthesized in powders milled at the speed of 160 r/min for 58 h. Milled at the speed of 400 r/min for 58 h, the density of alloyed powder is 6.29 g/cm<sup>3</sup> after sintering at 1 100 °C while the density of unalloyed powder, which is milled at the speed of 160 r/min for 58 h, is 7.02 g/cm<sup>3</sup> at the same sintering condition. The resultant reasons are discussed with the aid of MAGINI model and other milling theories.

**Key words:** PLZT; mechanical alloying; powder

锆钛酸铅镧( $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$ , 简称 PLZT)陶瓷组分处于菱方铁电相和四方铁电相相界附近, 因具有优异的压电性能<sup>[1]</sup>而得到广泛应用。但是在烧结过程中 PLZT 陶瓷中的  $\text{PbO}$  大量挥发, 造成成分及组织结构难以精确控制, 并且严重污染环境<sup>[2]</sup>。因此, 如何控制  $\text{PbO}$  的挥发已引起广泛关注。目前, 利用湿化学法, 如共沉淀法<sup>[3]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[4]</sup>、水热

法<sup>[5]</sup>等成功制备了成分精确、颗粒细小的高性能 PLZT 粉末, 从而有效降低了烧结温度并抑制了  $\text{PbO}$  的挥发。但湿化学工艺存在环境污染及成本较高等问题, 而采用机械合金化方法制备的 PLZT 粉末性能优异, 且工艺简单, 成本较低, 因此本文作者采用高能球磨制备高性能 PLZT 粉末。研究球磨工艺参数—球磨转速和球磨时间对粉末性能的影响, 优化球磨工艺, 为实现

基金项目: 国家攻关项目(JPPT-115-2-674)

收稿日期: 2008-07-03; 修订日期: 2008-07-25

通讯作者: 罗丰华, 电话: 13574180828; E-mail: fenghualuo@mail.csu.edu.cn

PLZT 陶瓷的低温烧结奠定基础。从而开发出一种实现 PLZT 陶瓷低温致密化的新工艺。

## 1 实验

实验原料为分析纯的  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  粉末, 纯度详见表 1。按  $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$  组分配料。球磨实验在 QM-3SP2 型高能球磨机上进行, 球料质量比为 15:1, 采用直径分别为 21.0、10.6 和 5.5 mm 的氧化锆球, 球磨转速分别为 160 r/min 和 400 r/min。球磨后的粉末在 CMT-7205 型电子万能试验机上压制直径为 12 mm 的压坯, 压制压力为 70 MPa。压坯在箱形电阻炉中烧结, 烧结温度 1 200 °C, 保温 60 min, 升、降温速率均为 5 °C/min。

表 1 原料粉末的纯度

Table 1 Purity of raw materials used in experiment

(mass fraction, %)				
Material	$\text{Pb}_3\text{O}_4$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$
Purity/%	≥95.0%	≥99.0%	≥99.0%	≥99.0%

使用 Rigaku-3014 型 X 射线衍射仪分析粉末及烧结试样的物相组成, 采用  $\text{Cu K}\alpha$  单色光辐射, 管电压 35 kV、电流 20 mA; 使用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察粉末颗粒形貌及烧结样的断口形貌。

## 2 结果与分析

### 2.1 球磨时间对粉末物相的影响

图 1 所示为转速 400 r/min 时, 不同球磨时间下粉末的 X 射线衍射谱。球磨 4 h 后粉末衍射峰开始宽化, 各组元特征衍射峰基本消失, 仅有 2 个  $\text{ZrO}_2$  的特征衍射峰; 球磨 16 h 时, 衍射谱中出现了钙钛矿结构的 PLZT 相特征衍射峰; 之后, 随着球磨时间延长, PLZT 相特征衍射峰的强度越来越高, 而氧化锆的特征衍射峰逐渐变弱。

在球磨初始阶段, 粉末经过磨球的碰撞、摩擦及切削, 晶体原有的排列规律被严重破坏, 导致晶粒细化、晶粒内部缺陷增多, 从而引起特征衍射峰的宽化亦即非晶效应<sup>[6]</sup>的产生。同时, 因为氧化锆原子的扩散激活能比较高, 原子跃迁阻力比较大, 球磨后仍有少量粉末保持其固有晶格结构, 所以衍射谱中存在氧

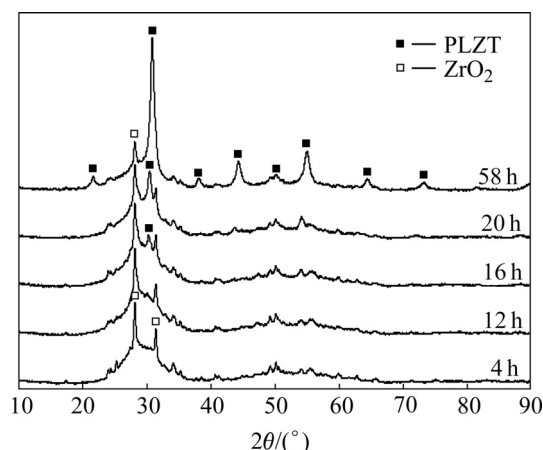


图 1 球磨转速为 400 r/min 时不同球磨时间下粉末的 XRD 谱

Fig.1 XRD spectrum of powder milled in a constant revolution speed of 400 r/min with different milling time

化锆的特征衍射峰。随着球磨时间的延长, 机械能不断转移, 体系能量得到不断积累, 当粉末体系能量越过原子迁移势垒后<sup>[7]</sup>, 组元之间的合金化反应开始进行。随着合金化反应的进行, 钙钛矿结构的 PLZT 相不断增多, 非晶及氧化锆的含量不断减少, 因而 XRD 谱中氧化锆特征峰强度不断降低, 非晶宽化峰变弱。

综上所述, 粉末体系在高能球磨过程中首先出现非晶化, 经过一段孕育期后, 粉末非晶体系越过原子迁移势垒发生合金化反应, 生成钙钛矿结构的 PLZT 新相。

### 2.2 球磨转速对粉末物相的影响

图 2 表示在转速为 160 r/min 条件下经过不同时间球磨后所得粉末的 XRD 谱。由图 2 可知, 球磨 6 h 后, 粉末 XRD 谱中只有  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  和  $\text{ZrO}_2$  的特征衍射峰而没有出现  $\text{TiO}_2$  与  $\text{La}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰, 这是由于  $\text{TiO}_2$  与  $\text{La}_2\text{O}_3$  原子的扩散激活能比较低, 原子跃迁阻碍力比较小, 球磨过程中更容易转变为非晶, 致使其特征衍射峰很快消失。随着球磨时间的延长,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  的特征衍射峰强度逐渐减弱直至消失, 而  $\text{ZrO}_2$  的特征衍射峰仍有少量残余, 衍射峰宽化。但是在球磨 30 h 后, 粉末 XRD 谱的变化不明显, 没有出现 PLZT 特征衍射峰。

与转速为 400 r/min 条件下的粉末非晶化机理相同, 在低转速 条件(160 r/min)下, 粉末在磨球的作用下也出现了晶粒细化和晶粒内部缺陷增多的现象, 从而为新相的形核长大提供了有利条件。但是, 合金化

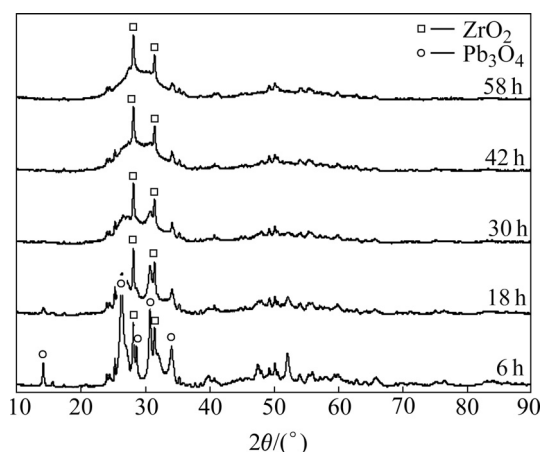


图2 在转速为 160 r/min 条件下经不同时间球磨所得粉末的 XRD 谱

Fig.2 XRD spectrum of mixed powder milled with different time in a constant revolution speed of 160 r/min

反应需要跨过原子迁移势垒,而在较低转速条件下,球磨过程所提供的机械能还不足以越过原子迁移势垒,所以合金化反应未能进行,因而没有 PLZT 新相特征衍射峰的出现<sup>[8]</sup>。

IASONNA 及 MAGINI 等<sup>[9]</sup>曾建立了行星式球磨机自转角速度  $\omega$ 、磨球直径  $d_b$  与单位时间传输能量的关系模型,结果表明单位时间内传输的能量与  $\omega^3$  和  $d_b^2$  成正比。本文的实验中,在其它球磨参数保持不变的情况下,提高球磨转速后球磨能量输出的效率大大提高,因此在转速为 400 r/min、球磨时间为 16 h 的条件下,粉末体系可以越过原子迁移势垒发生合金化反应形成钙钛矿结构的 PLZT 新相,而在转速为 160 r/min、球磨时间为 58 h 条件下,球磨能量输出较低,因而未能形成新相。

图 3 所示为转速 400 r/min,球磨时间 4 h 与转速 160 r/min,球磨时间 58 h 两种球磨工艺条件下所得粉末的 XRD 衍射谱。由图 3 可知,2 种粉末的物相组成基本相同,由此可推断出这 2 种粉末在球磨过程中得到了等量的能量。基此,建立传输能力与球磨转速和球磨时间的函数关系,可得出与 MAGINI 相同的结论。

### 2.3 球磨转速对粉末形貌的影响

图 4 所示为不同球磨转速下粉末的 SEM 照片。由图 4 可知:在转速较低时粉末呈层状叠加状态,转速较高时粉末呈不规则颗粒且出现团聚现象。

球磨过程中,磨球的运动状态在很大程度上影响粉末的形貌,MAURICE 与 COURTNEY<sup>[10]</sup>以及

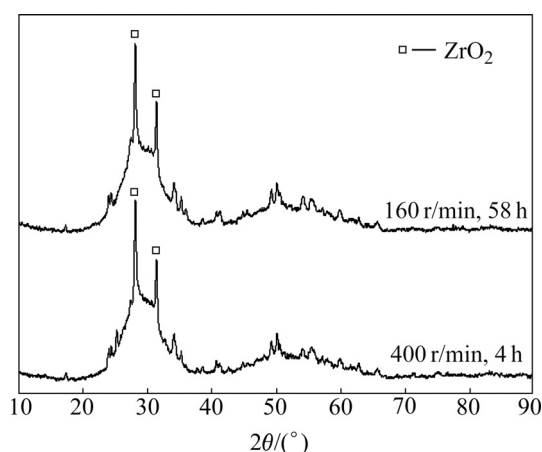


图3 不同球磨条件下粉末的 XRD 谱

Fig.3 XRD spectrum of the powders milled with different velocity and time

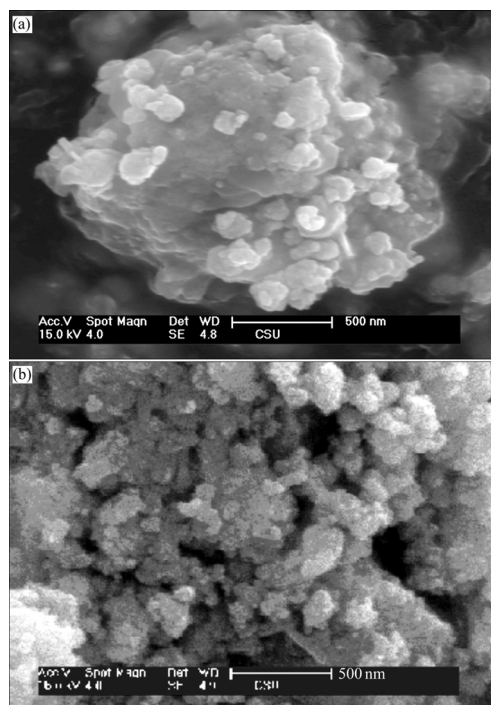


图4 不同球磨转速下粉末的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of powders milled with different velocities and the same time

(a)—160 r/min, 58 h; (b)—400 r/min, 58 h

MAGINI 与 IASONNA<sup>[9]</sup>在研究磨球运动状态方面做了大量工作,建立了相关模型,认为研磨球离开罐壁需要一个临界速度  $V_c$ ,  $V_c$  的值与球磨机的几何参数有关<sup>[11-12]</sup>。

当磨球的速度小于临界速度,即  $V < V_c$  时,磨球沿罐壁方向运动,运动方式为滑动+滚动,研磨球与粉料之间的作用以摩擦为主;当研磨球的速度超过临

界速度但相差不是太大,即  $V_c < V < kV_c$  时,磨球的运动状态分为两类,一类为研磨球沿罐壁运动,另一类为脱离罐壁在空间飞行,此时研磨球与粉料之间的相互作用为碰撞+摩擦混合型;当磨球的速度很高即  $V > kV_c$  时,研磨球处于飞行状态,当研磨球与罐壁接触后不会沿罐壁运动而是离开罐壁继续飞行,飞行中的研磨球难免发生碰撞从而飞向各个方向,此时粉末处于研磨球和罐壁以及研磨球之间的撞击作用之下。

球磨转速为 160 r/min 时,磨球对粉末的主要作用为摩擦作用,即磨球对粉末不断地进行刮擦、磨削,使粉末表面产生层状磨屑,这些细小的磨屑在研磨球的挤压作用下焊接在一起形成层层叠加的结构;而球磨转速为 400 r/min 时,磨球对粉末的作用主要以冲击为主,即磨球对粉末颗粒不断进行撞击、剪切,使一次颗粒分割成 2 个或数个细小的粒子。这些细小的粒子因范德华力、静电引力以及粒子间冷焊等原因发生聚合,从而形成较大的颗粒。因此由于转速提高改变了磨球的运动方式,导致对粉末的作用形式发生改变,从而造成粉末形貌的变化,粉末由层叠状结构变为细小颗粒聚集状。

## 2.4 球磨转速对粉末烧结性能的影响

图 5 所示为不同转速下粉末烧结试样的 SEM 照片。由图可知,球磨转速较低时试样的致密化程度较高,孔隙较小、并球化,孔隙率下降明显。经测定,在转速为 400 r/min、球磨时间为 58 h 条件下球磨的粉末,其烧结密度为  $6.29 \text{ g/cm}^3$ ,而在转速为 160 r/min、球磨时间为 58 h 条件下球磨的粉末烧结密度为  $7.02 \text{ g/cm}^3$ ,说明在 160 r/min、58 h 条件下球磨的粉末烧结性能更好。

对比图 1 和图 2 可知,在转速为 400 r/min、球磨时间为 58 h 条件下,球磨粉末已基本完成合金化反应生成晶体状态的 PLZT 相;而在转速为 160 r/min、球磨时间为 58 h 条件下,球磨粉末还未发生合金化反应,呈部分非晶化状态。从热力学角度分析得知,与晶体相比,非晶更不稳定,处于更高的能量状态,能在烧结过程中转变为晶体而释放出大量能量,因此有利于烧结过程的进行。另一方面,PLZT 新相的合金化反应本身是一个放热过程,这也有利于烧结致密化过程的进行。综上所述在转速 160 r/min、球磨时间为 58 h 条件下所得的粉末非晶含量更多,且将合金化放热过程转移到烧结过程中,促进了烧结致密化过程的进行,因而粉末的烧结性能较好。

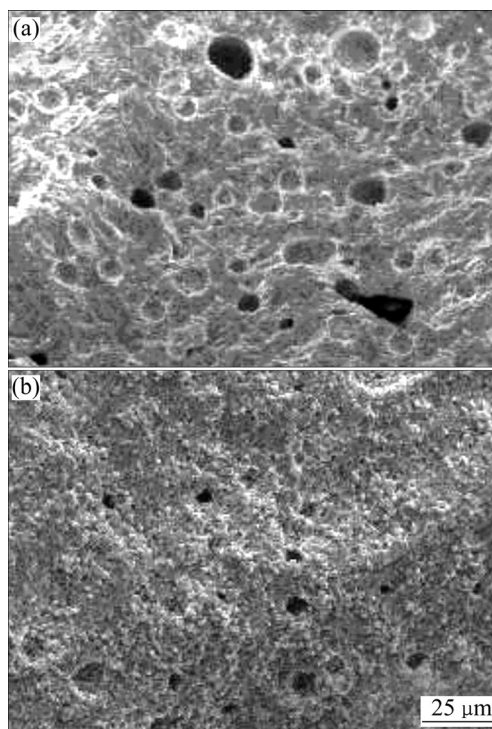


图 5 不同球磨转速下粉末烧结试样的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of sintered samples with different milling velocities and the same time  
(a)—400 r/min, 58 h; (b)—160 r/min, 58 h

## 3 结论

本试验利用高能球磨成功地制备了  $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35})_{0.98}\text{O}_3$  (简称 PLZT) 粉末,而球磨转速对粉末物相、形貌及烧结性能具有重要影响。

1) 提高球磨转速有利于合金化反应的进行。在 400 r/min 的转速下,粉末体系获得足够的机械能,从而越过原子迁移势垒发生固相反应即合金化反应;而在 160 r/min 的转速下,粉末体系未能发生上述合金化反应,以致无 PLZT 新相产生,粉末处于部分非晶化状态。

2) 不同球磨转速下,研磨球对粉末的作用不同,因而对粉末形貌有重要影响。随着球磨转速提高,研磨球对粉末的作用从以摩擦为主转变成以冲击为主,因而粉末形貌由层片叠加状转变为不规则小颗粒状。

3) 球磨转速及球磨时间对粉末烧结性能具有重要影响。与在转速为 400 r/min、研磨时间为 58 h 条件下已部分发生合金化的粉末相比,在转速为 160 r/min、研磨时间为 58 h 条件下球磨的粉末体系烧结性能更好。

## REFERENCES

- [1] 彭青松, 江莞, 王刚, 等. 机械合金化制备 PLZT(5/54/46) 陶瓷[J]. 无机材料学报, 2004, 9(5): 1199-1202.  
PENG Qing-song, JIANG Wan, WANG Gang, et al. Preparation of PLZT(5/54/46)ceramics by a mechanical alloying process [J]. Journal of Inorganic Material, 2004, 9(5): 1199-1202.
- [2] 贾菲 B, 库克 W R, 贾菲 H, 等. 压电陶瓷[M]. 林声和, 译. 北京: 科学出版社, 1979: 258-259.  
JAFIE B, COOK JR W R, JAFFW H, et al. Piezoelectric Ceramics [M]. LING Sheng-he, trans. Beijing: Sciences Publishing Co., 1979: 258-259.
- [3] 英宏, 修稚萌, 李锦红, 等. 化学法制备 PLZT 纳米粉工艺[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 23-25.  
YING Hong, XIU Zhi-meng, LI Jin-hong, et al. Preparation of PLZT nano-sized powders by co-deposition method [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 23-25.
- [4] 王秉济, 马桂英. 溶胶-凝胶法合成 PLZT 微细粉末[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(1): 57-61.  
WANG bing-ji, MA Gui-ying. Preparation of PLZT tiny powders by sol-gel process [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 1994, 22(1): 57-61.
- [5] 程虎民, 谯静, 马季铭, 等. 水热条件下形成的 PLZT 固溶体的 X 射线分析[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17: 1253-1257.  
CHENG Hu-min, QIAO Jing, MA Ji-ming, et al. Preparation and X-ray analysis of PLZT solid solution by hydro-thermal method [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1996, 17: 1253-1257.
- [6] 吴年强, 李志章. 机械合金化的机制[J]. 材料导报. 1997, 11(6): 20-23.  
WU Nian-qiang, LI Zhi-zhang. Mechanism of mechanical alloying [J]. Journal of Material, 1997, 11(6): 20-23.
- [7] LU L, LAI M O, ZHANG S, et al. Diffusion in mechanical alloying [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997(67): 100-104.
- [8] 林文松. 机械合金化过程中的金属相变[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 5(4): 274-277.  
LIN Wen-song. Transformation of metallic phase in the process of mechanical alloying [J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 2002, 5(4): 274-277.
- [9] IASONNA I, MAGINI M. Powder measurements during mechanical milling—An experimental way to investigate the energy transfer phenomena [J]. Acta Mater, 1996, 44(3): 1109-1117.
- [10] COURTNEY T H, MAURICE D R. Process modeling of the mechanics of mechanical alloying [J]. Scripta Mater, 1996, 34(1): 5-11.
- [11] AIKIN B J M, COURTNEY T H, MAURICE D R, et al. Reaction rates during mechanical alloying [J]. Materials Science and Engineering, 1991, 147(2): 229-237.
- [12] CHATTOPADHYAY P P, MANNA I, TALAPATRA S, et al. A mathematical analysis of milling mechanics in a planetary ball mill [J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 68: 85-94.

(编辑 汤金芝)

## 衷心的感谢，殷切的期待

《粉末冶金材料科学与工程》杂志自 2005 年改由教育部主管和中南大学主办以来，在编委会的正确指导下，在广大读者、作者、审稿专家和编辑部的共同努力下，得到了稳步发展。根据 2008 年《中国期刊引证报告(扩展版)》公布的数据，本刊的影响因子达到 0.643，在冶金工业类期刊中排名第 4，为该类期刊平均影响因子 0.196 的 3 倍多。为此，我谨代表编辑部全体人员向有关领导，特别是广大读者和作者，表示衷心的感谢，并预期我刊在你们更强有力的，特别是更多优秀来稿的支持下，取得更大的进步和成就。

编辑部主任：贺跃辉