

烧结方法对锆钛酸铅压电陶瓷显微结构和电性能的影响

竺保成, 李玉平, 高朋召, 彭静, 沈冠群
(湖南大学材料科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 以预合成的锆钛酸铅陶瓷(PZT)粉为原料, 分别采用电热法和微波法烧结制备了 PZT 压电陶瓷, 对比研究了两种烧结方法对 PZT 压电陶瓷显微结构及电性能的影响。结果表明: 随着烧结温度的升高, 两种烧结方法制备压电陶瓷的微观结构、介电性能、压电性能变化趋势相同; 微波烧结法可获得晶粒尺寸较小、分布均匀的陶瓷; 在 1 000 °C 微波烧结 40 min 后, 陶瓷的密度、介电常数、压电常数均达到最大值, 分别为 $7.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 1 616, 360, 稍低于 1 250 °C 电热烧结 120 min 陶瓷的密度($7.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)、介电常数(1 910)、压电常数(411)。

关键词: PZT 陶瓷; 微波烧结; 压电陶瓷; 电性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2011)11-0036-04

Effects of Sintering Method on Microstructure and Electrical Properties of Doped Lead Zirconate Titanate Piezoelectric Ceramics

ZHU Bao-cheng, LI Yu-ping, GAO Peng-zhao, PENG Jing, SHEN Guan-qun

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha, 410082, China)

Abstract: The doped lead zirconate titanate ceramics powders were used to fabricate piezoelectric ceramics by electric heat sintering and microwave sintering, and the effects of two kinds of sintering technologies on microstructure and electrical properties of piezoelectric ceramics were studied. The results show that the microstructure, dielectric properties and piezoelectric properties of piezoelectric ceramics sintered by the two methods changed in the same trend with increase of sintering temperature. The piezoelectric ceramics with smaller grain size and uniform distribution were gained by the way of microwave sintering. The density, dielectric and piezoelectric constants of ceramics sintered by the microwave method at 1 000 °C for 40 min reached the maximum values of $7.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 1 616 and 360, and they were slightly low than the density ($7.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), dielectric constant (1 910), piezoelectric constant (411) of piezoelectric ceramics sintered by the electric heat sintering at 1 250 °C for 120 min.

Key words: PZT ceramic; microwave sintering; piezoelectric ceramics; electrical property

0 引言

锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷因具有优良的介电性能和压电性能而广泛应用于滤波器、换能器、变压器、超声马达等设备^[1-3]。目前, 一般主要采用电热法在 1 200 ~ 1 300 °C 烧结制备 PZT 压电陶瓷。

PZT 中 PbO(或 Pb_3O_4) 的质量分数在 70% 左右, 因其挥发温度低, 在烧结过程中易挥发, 不仅影响 PZT 陶瓷的性能, 也会导致环境污染。为了减少铅挥发, 近年开始尝试通气烧结、热压烧结、热等静压烧结等方法, 已取得了一定的效果, 但由于上述方法过程复杂, 成本高或最终制备的材料性能有缺陷, 没有得到广泛应用。

微波烧结法是近 30 ~ 40 a 兴起的材料烧结新方法, 它主要利用材料在电磁场中介质损耗产生的热量来实现烧结。与电热法相比, 它可显著降低烧

收稿日期: 2010-11-01; 修订日期: 2011-05-09

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(09JJ6001)

作者简介: 竺保成(1984—), 男, 安徽宿州人, 硕士研究生。

导师: 李玉平教授

结温度、缩短烧成时间,是一种高效节能的烧结新技术^[4-6]。微波烧结 10~15 min, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 陶瓷的密度可接近理论密度^[7]; PZN-PZ-PT 在电热烧结条件下,要在 1 150 °C 下保温 2 h 才可实现基本烧结,而相同温度下微波烧结仅需 10 min,就可使相对密度达到 98%^[8];对于 PZT 来说,微波烧结不仅可以获得高密度,还可使其介电常数稳定,品质因数提高^[4]。

为了加快烧结速率,降低烧结温度,减少氧化铅的挥发量,提高 PZT 压电陶瓷的质量。作者对比研究了电热法和微波法烧结对 PZT 压电陶瓷显微结构及电性能的影响。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

采用预合成的 PZT 陶瓷粉体(电热合成法,合成温度为 850 °C,保温时间 2 h)为试验原料,其中基本配方为 96% $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, 1.6% BaO , 1.3% Sb_2O_3 , 1.1% CeO_2 (质量分数,下同)。

将预合成的 PZT 粉体倒入球磨罐中,以氧化铝球为球磨体,乙醇为球磨介质,按球、料、乙醇的质量比为 2:1:1 配料,采用行星球磨机以 600 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速球磨 8 h,烘干后加入质量分数为 5% 的 PVA 造粒,在 200 MPa 压力下干压成 $\phi 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的坯体,分别用电热法和微波法烧结。电热法的烧结温度分别为 1 100, 1 150, 1 200, 1 250, 1 300 °C,保温 120 min,而微波法则分别选择在 950, 1 000, 1 050 °C 烧结,保温 40 min。将烧结好的陶瓷片表面磨平,被银,烘干,在 600 °C 烧银 2 h;再在 120 °C 的硅油中极化 30 min,极化电场强度为 2.5 $\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$;极化完成后,放置 24 h,测介电性能和压电性能。

采用工业微波炉进行烧结(频率为 2.45 GHz,功率为 0~6 kW,四级可调),采用欧普士红外测温仪测温(控温精度 ± 1 °C),用 SiC 做辅热材料,氧化铝纤维做保温材料。微波加热炉结构如图 1 所示。

1.2 试验方法

采用 FEI QUANTA-200 型环境扫描电子显微镜观察烧结体的微观形貌;用阿基米德排水法测定烧结体的体积密度和孔隙率;采用安捷伦 4294A 型阻抗分析仪测陶瓷的电容(1 kHz),用式(1)计算介电常数 ϵ_r :

$$\epsilon_r = \frac{C \cdot t}{\epsilon_0 \cdot A} \quad (1)$$

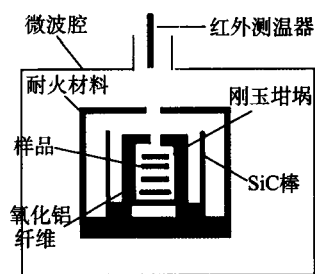


图 1 微波加热炉结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of microwave heating furnace

式中: C 为电容; t 和 A 分别为试样厚度与试样被银面积; ϵ_0 为真空介电常数($8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)。

采用 ZJ-3AN 型准静态测量仪测烧结体的压电常数 d_{33} 。

2 试验结果与讨论

2.1 烧结方法对微观结构的影响

由图 2 可见,随着烧结温度的升高,两种方法烧结后压电陶瓷的晶粒都在逐渐增大。电热烧结压电陶瓷的晶粒尺寸较大,均匀度相对较差,有一些异常生长的大晶粒,气孔大小和分布不均匀。而微波烧结压电陶瓷的晶粒大小均匀,气孔大小和分布均匀。这是由于微波加热的独特性,可使材料获得更加均匀的温度场,且微波电磁场可加速材料空位和离子的扩散作用,降低活化能,即微波法除了介电损耗产生的热效应外,还具有增强离子扩散和降低反应活化能的非热效应^[9]。

由图 3 可见,随烧结温度的升高,两种方法烧结体的密度都逐渐增大并最终趋于平稳,孔隙率也相应降低。微波法 1 000 °C 烧结压电陶瓷的密度($7.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)小于电热法 1 250 °C 烧结的($7.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),而且前者的气孔率(1.28%)高于后者的(0.68%),这主要是因为微波烧结速率快,晶粒较小,气体来不及排出;而电热烧结速率较慢,时间足够长,晶粒充分长大,气体也可充分排出,故烧结体密度相对较高。而当烧结温度过高($t_{\text{微波}} > 1 000$ °C, $t_{\text{电热}} > 1 250$ °C)时,孔隙率又有回升的趋势,这是由于温度的升高导致 PbO 的挥发而导致气孔和铅空位增加^[4]所致。

2.2 烧结方法对电性能的影响

由图 4,5 可见,随着烧结温度的升高,微波、电热两种方法烧结陶瓷的介电常数、压电常数均先先后降,分别在 1 000, 1 250 °C 达到最大值,即 $\epsilon_{r\text{微波}} = 1 616$, $\epsilon_{r\text{电热}} = 1 910$, $d_{33\text{微波}} = 360$, $d_{33\text{电热}} = 411$,这些

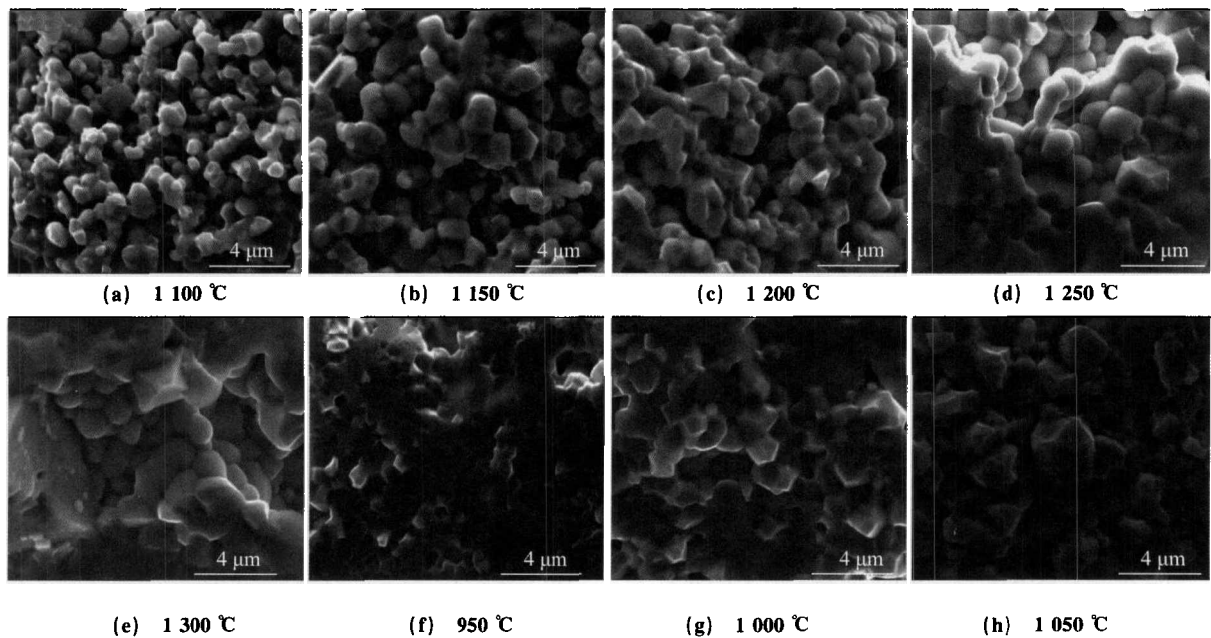


图 2 电热烧结和微波烧结压电陶瓷的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM morphology of piezoelectric ceramics sintered with electric heat method (a)-(e) and microwave method (f)-(h) at different temperatures

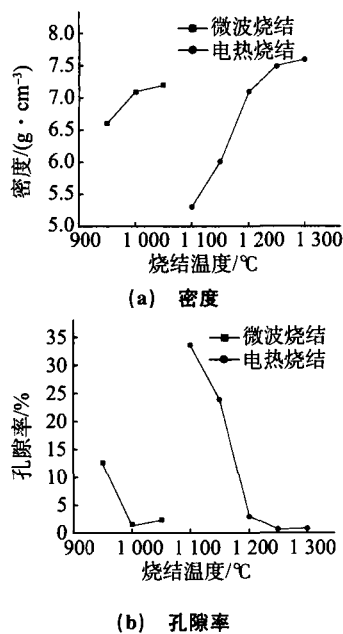


图 3 不同方法烧结压电陶瓷的密度、孔隙率与烧结温度的关系
Fig. 3 Density, porosity of the piezoelectric ceramics sintered with different methods vs sintering temperature

差异与材料的晶粒尺寸及致密度有关^[10-13]。在 950~1 000 °C 微波烧结和 1 100~1 250 °C 电热烧结时,试样的介电常数、压电常数随着烧结温度的增加而增加是因孔隙率减少所致;而 1 000~1 050 °C 微波烧结和 1 250~1 300 °C 电热烧结时,其介电常数、压电常数随烧结温度增加而降低则是由于晶粒尺寸异常长大及孔隙率增加所致。结合图 2~5 可

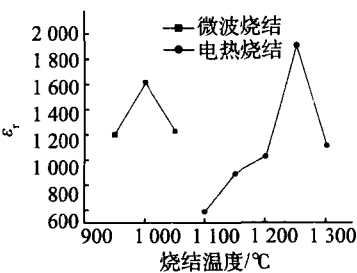


图 4 不同方法烧结压电陶瓷的介电常数与烧结温度的关系
Fig. 4 Dielectric constant of piezoelectric ceramics sintered with different methods vs sintering temperature

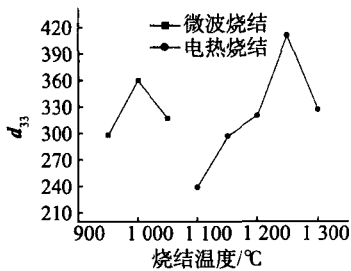


图 5 不同方法烧结压电陶瓷的压电常数与烧结温度的关系
Fig. 5 Piezoelectric constant of piezoelectric ceramics sintered with different methods vs sintering temperature

知,当微波烧结温度低于 1 000 °C 而电热烧结温度低于 1 250 °C 时,较小的晶粒尺寸、大的气孔率,以及种类和数量有限的电畴,降低了介电常数、压电常数;当烧结温度分别高于 1 000,1 250 °C 时,除了因为晶粒异常长大,晶粒大小不均匀使材料缺陷增多

之外,还由于温度的升高导致 PbO 的挥发而导致气孔和铅空位增多,最后造成介电、压电性能降低。两种烧结方法最大介电常数、压电常数电热烧结的差异主要是微波法热效应和非热效应^[9]的共同作用造成的。

3 结 论

(1) 随着烧结温度的升高,两种烧结方法制备压电陶瓷的微观结构、介电性能、压电性能变化趋势相同。

(2) 与电热烧结相比,微波烧结可获得晶粒尺寸较小、分布均匀的压电陶瓷。

(3) 在 1 000 °C 微波烧结 40 min 时,压电陶瓷的介电常数、压电常数均达到最大值,分别为 1 616, 360, 稍低于 1 250 °C 电热烧结 120 min 的,这是由于微波烧结速度快,坯料中的孔隙不能完全填充造成的。

(4) 在电性能相差不大的条件下,微波烧结法的温度比电热烧结法的低了 250 °C,保温时间缩短了 2/3。

参考文献:

- [1] 干福熹. 信息材料[M]. 天津:天津大学出版社,2000.
- [2] WU Z G, RONALD E. Pressure induced anomalous phase transitions and colossal enhancement of piezoelectricity in Pb-TiO₃[J]. Phys Rev Lett, 2005, 95(3): 124-127.
- [3] ZHANG S J, EITEL R E, RANDALL C A, *et al.* Manga-

nese modified BiScO₃-PbTiO₃ piezoelectric ceramic for high temperature shear mode sensor[J]. Appl Phys Lett, 2005, 86: 123-126.

- [4] CHEN Y T, SHEU C I, LIN S C, *et al.* Effects of microwave heating on dielectric and piezoelectric properties of PZT ceramic tapes[J]. Ceram Inter, 2008, 34(3): 621-624.
- [5] HSIEH C Y, LIN C N, CHUNG S L, *et al.* Microwave sintering of AlN powder synthesized by a SHS method[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 343-350.
- [6] YU Hong-tao, LIU Han-xing, LUO Da-bing, *et al.* Microwave synthesis of high dielectric constant CaCu₃Ti₄O₁₂[J]. J Mater Proc Tech, 2008, 208(1/3): 145-148.
- [7] XIE Zhi-peng, GUI Zhi-lun, LI L T, *et al.* Microwave sintering of lead-based relaxor ferroelectric ceramics[J]. Materials Letters, 1998, 36 (1/4): 191-194.
- [8] LI Chen-liang, CHOU Chen-cha. Microstructures and electrical properties of lead zinc niobate-lead titanate-lead zirconate ceramics using microwave sintering[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26 (7): 1237-1244.
- [9] 常爱民. 氧化物电子陶瓷材料的微波处理研究[D]. 成都:电子科技大学, 2002.
- [10] 李翰如. 电介质物理导论[M]. 成都:成都科技大学出版社, 1990.
- [11] 钟维烈. 铁电体物理学[M]. 北京:科学出版社, 2000.
- [12] 曾涛, 董显林, 毛朝梁, 等. 孔隙率及晶粒尺寸对多孔 PZT 陶瓷介电和压电性能的影响及机理研究[J]. 物理学报, 2006, 55 (6): 3073-3078.
- [13] ZENG Tao, DONG Xian-lin, CHEN Heng, *et al.* The effects of sintering behavior on piezoelectric properties of porous PZT ceramics for hydrophone application [J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 131(1/3): 181-185.

(上接第 35 页)

(2) 随着热变形温度的升高和应变速率的减小,合金中的主要软化机制逐步由动态回复转变为动态再结晶。

(3) 热压缩本构方程可用 Z 参数公式来描述。试验合金的热变形激活能为 134. 157 kJ · mol⁻¹。

参考文献:

- [1] 易幼平, 杨积慧, 蔺永诚. 7050 铝合金热压缩变形的流变应力本构方程[J]. 材料工程, 2007(4): 20-26.
- [2] 李俊鹏, 沈健, 闫晓东, 等. 温度对 7075 铝合金热变形显微组织演化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008(11): 1951-1957.
- [3] 周建, 张廷杰, 张小明, 等. [J]. 稀有金属材料与工程, 2004 (6): 580-584.
- [4] 盛永华, 王新云, 夏巨湛. 7475 铝合金高温高应变速率压缩变

形的流变应力[J]. 锻压装备与制造技术, 2005(4): 98-100.

- [5] POIRIER J P. 晶体的高温塑性变形[M]. 关德林, 译. 大连:大连理工大学出版社, 1989.
- [6] JONAS J J, SELLARS C M, TEGART M W J. Strength and structure under hot working conditions[J]. International Metallurgical Reviews, 1969, 130(14): 1-24.
- [7] SHEPPARD T, PARSON N C, ZAIDI M A. Dynamic recrystallization in Al-7Mg alloy[J]. Metal Science, 1983, 17(10): 481-490.
- [8] ZENER C, HOLLOMON J H. Effect of strain-rate upon the plastic flow of steel[J]. Journal of Applied Physics, 1944, 15 (1): 22-27.
- [9] 刘晓艳, 潘清林, 何运斌, 等. Al-Cu-Mg-Ag 合金热压缩变形的流变应力行为和显微组织[J]. 中国有色金属学报, 2009, 2 (2): 201-207.