

成坯压强对 PZN 基陶瓷性能的影响

屈绍波¹, 裴志斌¹, 冯大毅¹, 田长生²

(1. 空军工程大学 工程学院, 陕西 西安 710038; 2. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710072)

摘要:用二次合成法制备了 $0.75\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.15\text{BaTiO}_3-0.10\text{PbTiO}_3$ 固溶体陶瓷, 并研究了成坯压强的变化对该类材料的密度、晶粒尺寸、介电性能和电致应变性能的影响, 结果表明: 随着成坯压强的增加, 陶瓷的密度有所增加, 其介电性能和电致应变性能也得到了提高。

关键词:成坯压强; PZN 基陶瓷; 介电性能; 电致应变性能

中图分类号: TN304.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-3516(2000)03-0013-03

铌钽酸铅 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PZN) 基弛豫铁电体具有很高的介电常数、相对低的烧结温度、较低的容温变化率、大的电致伸缩系数以及几乎无滞后的特点, 使其在多层陶瓷电容器及新型电致伸缩器件方面有着巨大的应用前景^[1]; 但 PZN 是很不稳定的铅基复合钙钛矿结构化合物^[2], 因而 PZN 及其固溶体的稳定性研究一直是人们关注的研究课题, 广泛探索的研究结果表明, 加入一定量容差因子大、离子性强的简单钙钛矿结构化合物, 如 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等, 可获得稳定的 PZN 基复合钙钛矿结构化合物^[3]。从 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{BaTiO}_3-\text{PbTiO}_3$ 三元相图可以推知, 通过改变三组元的相对比例, 居里温度可在 $-130^\circ\text{C}\sim 490^\circ\text{C}$ 的范围内连续变化; 而且随着三组元比例的变化, 固溶体的晶型结构和宏观性能也会随之改变^[4], 这一特点使得对 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{BaTiO}_3-\text{PbTiO}_3$ 系统的性能进行设计和剪裁成为可能。

事实上 PZN 基陶瓷的性能不仅受到成分变化的影响, 还和初始粉体的粒度大小、烧结制度、合成方法以及成坯的压力有很大关系; 关于粉体粒度、烧结制度和合成方法人们已进行了广泛的研究, 但是还未见有成坯压力对陶瓷性能影响的报道。本文拟就成坯的压强对烧结后陶瓷的物理、介电及电致伸缩性能进行研究, 以优化 PZN 基陶瓷的制备工艺。

1 实验方法

1.1 样品制备

以分析纯(纯度为 99%)的 ZnO 、 Nb_2O_5 、 BaCO_3 、 TiO_2 、 PbO 为原料, 采用二次合成法^[5]制备 PZN-BT-PT 陶瓷。首先对等摩尔的 ZnO 、 Nb_2O_5 球磨混料、烘干后合成铌铁矿 ZnNb_2O_6 ; 然后将 ZnNb_2O_6 、 BaCO_3 、 TiO_2 、 PbO 按摩尔配比称量后球磨、烘干后经 880°C 预烧, 再球磨粉碎后造粒、干压成型(使用了不同的压强), 经除 PVA 后于 1100°C 左右烧结 1h。在烧结过程中为避免 PbO 的挥发, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 $\text{PbO}\cdot\text{ZrO}_2$ 填料。最后将烧结后的圆片样品表面精磨, 用烧渗银法涂覆银电极后, 可进行电性能测试。

1.2 组成相分析与性能测试

采用 XRD 技术测定试样的钙钛矿相含量, 所用仪器为日本理学 DMX-IIIC 型(CuK_α 辐射), 钙钛矿相含量用下式计算

$$\text{钙钛矿相含量}(\%) = I_{\text{perov}} / (I_{\text{perov}} + I_{\text{pyro}}) \times 100\%$$

I_{perov} 是钙钛矿相最强峰(110)的衍射强度, I_{pyro} 是焦绿石相最强峰(222)的衍射强度。用 WK4225 型 LCR 自动测试仪测试样品的介电常数。采用日本日立 S-570 型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌并据此计算平均

收稿日期: 2000-01-15

基金项目: 航空基础科学基金资助项目(97G53083)

作者简介: 屈绍波(1965-), 男, 安徽亳州人, 讲师, 博士生, 主要从事功能材料及表面工程研究。

晶粒尺寸大小。用 DGS-6A 型数显式电感测微仪测量试样的纵向电致应变。陶瓷体积密度可用悬重法来测量,其计算公式为

$$\rho = \rho_{\text{水}} D / (D - S)$$

式中: ρ 为烧结试样的体积密度, D 为烧结试样的干重, S 为烧结试样在酒精中的重悬, $\rho_{\text{水}}$ 为蒸馏水的密度。

2 结果与讨论

2.1 成坯压强对物理性能的影响

实验选择 $0.75\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.15\text{BaTiO}_3-0.10\text{PbTiO}_3$ 成分为研究对象,其烧结后的陶瓷的体积密度如表 1 所示。

从表 1 中可以看出,随着成坯压强的增加陶瓷的体积密度在增加,晶粒尺寸略微增长;但是当成坯压强大于 150MPa 时,密度增加幅度也变小;而当成坯压强较小时,如从 50MPa 增加时,密度增加较快。这是因为成坯压强较小时,坯体较为疏松,内部气孔增多,必然导致烧结后的陶瓷密度和晶粒尺寸的下降;反之大的成坯压强必然使密度增加,但是当陶瓷的密度接近其理论密度时,体积密度的增加随着成坯压强的增加的速度必然降低下来。

2.2 成坯压强对介电性能的影响

由图 1 可以看出,随着成坯压强的增加峰值介电常数也在增加,但压强对居里温度没有任何影响。这种介电性能的提高很明显和密度及晶粒尺寸的增加有关,因为 X 射线衍射实验没有检测到第二相的存在,所有试样皆是 100% 的纯钙钛矿相。晶粒尺寸的增加确实可以引起峰值介电常数的提高,这和众多文献的结论是一致的。

当成坯压强较小时,由于密度和晶粒尺寸较小,这时随着压强的增加,峰值介电常数增加较快;而当压强较大时,也就是陶瓷的密度接近其理论密度时,介电常数的增加就慢了下来。总的来说,介电常数受成坯压强的影响还是相当有限的,尤其是当成坯压强大于 100MPa 时,此时压强的增加对陶瓷的介电性能的影响是相当小的。在制备陶瓷坯体时的成坯压强可以有相当大的选择范围,虽然使用较大的成坯压强对陶瓷的性能较为有利,但是当压强过大时容易导致坯体的开裂。

2.3 成坯压强对电致伸缩性能的影响

由表 2 可知随着成坯压强的增加,纵向的电致应变逐步增加,这同样应归因于陶瓷致密度的提高及晶粒尺寸的增长。虽然电致伸缩性能是由多种因素决定的,如极性微区的反转、相变引起的体积的变化等等,但其本质上却是晶格体积发生了变化进而引起了陶瓷块体材料的在不同方向的伸缩,而若是很疏松的材料,虽然晶格发生了伸缩效应,但却无法在低密度的陶瓷中充分地反映出来。

3 结论

(1)成坯压强的增加使陶瓷密度和晶粒尺寸有所增加。当压强大于 100MPa 时,陶瓷的密度和晶粒尺寸虽然增加,但幅度很小;而当压强较小时,密度及晶粒尺寸随成坯压强的增加幅度较大。

表 1 成坯压强对陶瓷体积密度的影响

编号	p/MPa	$\rho/(\text{g}/\text{cm}^3)$	晶粒尺寸/ μm
1	50	7.945	1.159
2	80	8.160	1.165
3	100	8.169	1.169
4	150	8.192	1.171
5	180	8.194	1.173

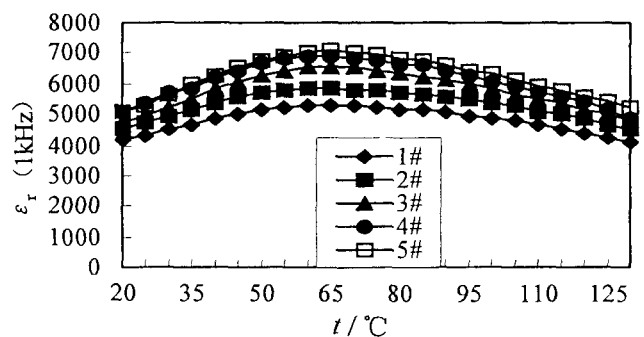


图 1 成坯压强变化时对陶瓷介电性能(1kHz)的影响

表 2 成坯压强对陶瓷电致伸缩性能的影响

试样编号	p/MPa	$S(20^\circ\text{C}, 2\text{kV}/\text{mm})$
1	50	1.4×10^{-4}
2	80	1.6×10^{-4}
3	100	1.8×10^{-4}
4	150	1.9×10^{-4}
5	180	1.95×10^{-4}

- (2)成坯压强增加导致陶瓷的峰值介电常数有所提高。
(3)成坯压强增加提高了陶瓷的电致伸缩性能。

参 考 文 献

- [1] Uchino K. Electrostrictive Actuator: Materials and Application[J]. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65(4):647 - 652.
[2] Shrout T R, Halliyal A. Preparation of Lead - Based Relaxor for Capacitors[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 66(4):704 - 711.
[3] Halliyal A, Kumar U, Newnham R, et al. Stabilization of Perovskite Phase and Dielectric Properties of Ceramics in the $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ System[H]. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66(4):671 - 676.
[4] Umesh K, Cross L E, Halliyal A. Pyroelectric and Electrostrictive Properties of $(1-x-y)\text{PZN-xBT-yPT}$ Ceramics Solid Solutions[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(8):2155 - 2164.
[5] Swarts S L, Shrout T R. Fabricaion of Perovskite Lead Magnesium Niobate[J]. Mater Res Bull, 1982, 17(10):1245 - 1250.

The Effect Of Molding Pressure on Macro Properties of PZN-based Ceramics

QU Shao-bo¹, PEI Zhi-bin¹, FENG Da-yi¹, TIAN Chang-sheng²

(1. The Engineering Institute, AFEU. , Xi'an 710038, China; 2. College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: $0.75\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.15\text{BaTiO}_3\text{-}0.10\text{PbTiO}_3$ ceramics were prepared by columbite method and the effect of molding pressure change on dielectric and electrostrictive properties was investigated. The results demonstrated: with the increase of molding pressure, the density and crystal grain size of the ceramics were increased, and the dielectric and electrostrictive properties were also improved.

Key words: molding pressure; PZN-based ceramics; dielectric properties; electrostrictive properties