

不同纯度 Ni_2O_3 对 PNN-PZT 压电陶瓷制备的影响

彭贵贵¹, 郑德一^{1,2}, 胡顺敏¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国振华(集团)科技有限公司, 贵州 贵阳 550025)

摘要:通过氧化粉末固相烧结法制备 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_z)_{(1-x)}\text{O}_3$ (PNN-PZT) 压电陶瓷。通过 X 射线衍射仪(XRD)及扫描电镜(SEM)对陶瓷的相组成及显微组织进行相关分析。实验结果发现,当其他实验条件完全相同时,分别用不同纯度的 Ni_2O_3 药品 A 和 B 制备出的陶瓷具有明显的性能差异。使用 Ni_2O_3 药品 A 制备的陶瓷的电学性能较佳,其压电常数 $d_{33}=680$ pC/N, 机电耦合系数 $k_p=0.62$, $\epsilon_r=7\ 200$, 介电损耗 $\tan\delta=0.023$; 而使用 Ni_2O_3 药品 B 制备的陶瓷样品的电学性能较差,其 $d_{33}=430$ pC/N, $k_p=0.50$, $\epsilon_r=8\ 530$, $\tan\delta=0.054$ 。

关键词: 铌镍锆钛酸铅; 化学纯 Ni_2O_3 ; 分析纯 Ni_2O_3 ; 准同型相界

中图分类号: TN384; TQ174

文献标识码: A

The Influence of Ni_2O_3 with Different Purity on the Preparation of PNN-PZT Piezoelectric Ceramics Material

PENG Guigui¹, ZHENG Deyi^{1,2}, HU Shunmin¹

(1. College of Materials and Metallurgy, GuiZhou University, Guiyang 550025, China; 2. China Zhenhua(GROUP) Science & Technology CO., LTD, Guiyang 550025, China)

Abstract: The $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_z)_{(1-x)}\text{O}_3$ (PNN-PZT) ceramics samples are prepared through a mixed oxide powder solid-stated method. The X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy(SEM) were adopted to investigate the crystallographic phase and microstructure. The experimental results show that when the other experiment conditions were the same, the electric properties of the PNN-PZT samples prepared by two different purities chemicals Ni_2O_3 A and B have an obvious difference, the ceramics prepared with Ni_2O_3 chemical A have an optimum electrical properties as follows: piezoelectric constant $d_{33}=680$ pC/N, electromechanical coupling coefficient $k_p=0.62$, $\epsilon_r=7\ 200$, dielectric loss $\tan\delta=0.023$. But the ceramics prepared with the Ni_2O_3 chemical B have a poor electric properties as follows: $d_{33}=430$ pC/N, $k_p=0.50$, $\epsilon_r=8\ 530$, $\tan\delta=0.054$.

Key words: PNN-PZT; chemically pure Ni_2O_3 ; analytically pure Ni_2O_3 ; morphotropic phase boundary

0 引言

以锆钛酸铅(PZT)为基的复合型压电陶瓷因其具有优良的电学性能,广泛应用于贾卡梳、致动器、传感器等^[1-2]电子元器件领域中。铌镍锆钛酸铅(PNN-PZT)三元系弛豫型压电陶瓷因具有较高的电学性能而受到科研人员的重点关注。国外, Naratip Vittayakorn 等^[3]研究了铌铁矿前驱体法成功合成了 PNN-PZT 压电陶瓷,使其具有优良的电学性能;此外, François Bamière 等^[4]利用铌铁矿前驱体法在 $\text{Pb}_{0.9775-x}\text{Nd}_{0.015}\text{Sr}_x[(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_y)_{0.674}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.326}]\text{O}_3$ (PNZT-PNN) 掺杂高压电常数(d_{33})

的 SrCO_3 , 成功地在低温烧结下制备出压电陶瓷样品(其相对电常数 $\epsilon_r > 4\ 000$, 机电耦合系数 $k_p > 60\%$, $d_{33} > 1\ 000$ pm/V), 但其存在制备工艺较复杂、难以控制的缺点。国内, 蔡晓峰^[5]采用传统固相烧结法也成功制备出高电学性能铌锆/铌镍锆钛酸铅(PZN-PNN-PZT)压电陶瓷材料, $\epsilon_r \approx 7\ 000$, $d_{33} \approx 800$ pC/N, $k_p \approx 0.65$ 。本文采用传统氧化物粉末固相烧结法来制备 PNN-PZT 三元系压电陶瓷样品,但在制备过程中,发现在其他药品及制备工艺完全相同的条件下,使用不同纯度的 Ni_2O_3 药品(A 化学纯和 B 分析纯)制备的 PNN-PZT 陶瓷样品的

收稿日期: 2015-08-06

基金项目: 贵州省工业攻关基金资助项目(黔科合 GY 字[2013]3075); 东北大学与中国振华集团移动站联合博士后基金资助子项目

作者简介: 彭贵贵, (1989-), 男, 湖南怀化人, 硕士生, 主要从事功能陶瓷材料制备的研究。通信作者: 郑德一(1981-), 男, 辽宁沈阳人, 副教授, 主要从事功能陶瓷材料及陶瓷疲劳老化研究。

电学性能存在明显差异,这可能是制备不出高电学性能的 PNN-PZT 压电陶瓷的主要原因之一。因此,在已有实验基础上,分别对使用化学纯和分析纯 Ni_2O_3 药品 A 和 B 制备的 PNN-PZT 三元系列的压电陶瓷样品的显微结构、断面形貌与电学性能差异之间可能存在的关系进行了相应的分析。目前,相关的研究工作的报道较少。

1 实验

1.1 样品的制备

样品的制备具体分为以下几个过程:

1) 本次实验中选取的基础配方为 $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_z)_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0.01\sim 0.9, y=0.1\sim 0.9, z=0.01\sim 0.9$, 摩尔比)。选用 BS210S 型电子天平按照化学组成配比精确称量计算好的原料粉体,即 Pb_3O_4 (99%), Nb_2O_5 (99.5%), ZrO_2 (99%), TiO_2 (98%), Ni_2O_3 (A 药品), Ni_2O_3 (B 药品), 其中 PbO 过量 1% 以弥补烧结过程 Pb 的挥发。

2) 将称量好的氧化物粉体倒入球磨罐中,加入适量的无水乙醇,进行球磨。

3) 在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 4 h。

4) 将预烧好的粉体进行二次球磨。

5) 把二次球磨好的粉体干燥、过筛后,加入质量分数为 5% 的石蜡作为粘结剂,然后在 8 MPa 的压力下干压成型为 $\varnothing 12\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的圆片。

6) 把陶瓷圆片放在不同温度 ($1\ 130\sim 1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$) 下烧结,制备出陶瓷样品。

7) 烧银、渗银电极后放入 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 的硅油浴中,在直流电压为 2 kV/mm 的电场下极化 30 min。

8) 放置 24 h 后测量其各项电学性能。

1.2 样品的性能表征及方法

分别用激光粒度分析仪 (Easysizer20) 测量 Ni_2O_3 药品中粉末粒度;用 X 线衍射仪 (XRD) 测量 Ni_2O_3 粉末和烧结好的陶瓷片的相组成,用型号为 SUPRA40 扫描电子显微镜 (SEM) 来观察陶瓷样品的断面处的微观形貌;采用 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测试仪测量试样的 d_{33} ;采用 TH2618B 型电容测试仪测试试样的电容和介电损耗 $\tan\delta$;采用精密阻抗分析仪 (Agilent HP4294A) 分析材料的 ϵ_r 及 k_p ,测定谐振频率 f_s 和反谐振频率 f_p ,并根据下式计算:

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

$$k_p = \sqrt{2.54 \times \frac{(f_p - f_s)}{f_s}} \quad (2)$$

式中: C 为陶瓷片电容; t 为陶瓷片厚度; ϵ_0 为真空介电常数。

2 实验结果与讨论

通过实验发现,分别使用 Ni_2O_3 药品 A 和 B 制备的 PNN-PZT 压电陶瓷样品的各项电学性能具有很大的差异,结果如表 1 所示。

表 1 Ni_2O_3 药品 A 和 B 分别制备的 PNN-PZT 陶瓷样品的电学性能

化学药品	ϵ_r	k_p	$\tan\delta$	$d_{33}/(\text{pC/N})$
A	7 200	0.62	0.023	680
B	8 530	0.50	0.054	430

2.1 Ni_2O_3 药品 A 和 B 粉末分析

Ni_2O_3 药品 A 表面呈黑色,通过激光粒度分析仪测试药品粉末颗粒的平均粒径 $D_{50} = 10.59\ \mu\text{m}$,药品粉末的晶粒尺寸的正态分布图跨度较大,说明粒径的分布范围大;而 Ni_2O_3 药品 B 表面呈灰色,通过激光粒度分析仪测试颗粒的 $D_{50} = 6.61\ \mu\text{m}$,正态分布图跨度相对较小,说明粒径的分布范围小,这种差异的存在,最终在预烧和烧结成相时会有影响,激光粒度分析结果如图 1 所示。

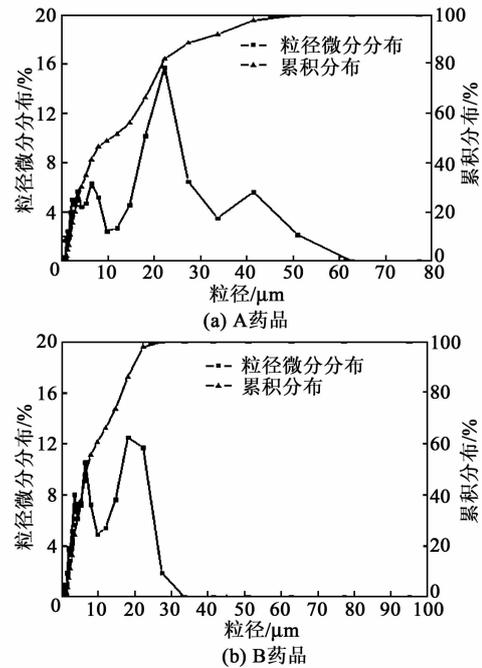


图 1 Ni_2O_3 药品的激光粒度分析

同时,对实验中用到的其他药品粉末颗粒作了相关的粒度分析,结果如表 2 所示。

表 2 其他药品粉末颗粒的 D₅₀

化学药品	Pb ₃ O ₄	ZrO ₂	TiO ₂	Nb ₂ O ₅
D ₅₀ /μm	5.57	5.61	3.48	15.44

由表 2 可知,其他药品粉末颗粒的粒度尺寸都不同,各个粒度尺寸都有分布。由表 2 还可知,和药品 A 一起制备样品的氧化粉末粒子间的尺寸分布范围较广。而药品 B 与其他药品粉末间的尺寸分布范围较窄,没有药品 A 和其他粉末间接触的充分。

图 2(a)、(b)为不同氧化粉末之间的接触示意图。由图可知,和药品 A 混合的粉末间能更好的充分接触,有利于提高粉末的堆积度,烧结时,增大粉末粒子间的比表面能,有利于烧结颈的长大,最后有利于烧结时的钙钛矿成相^[6]。由图 2(c)可知,烧结颈的半径 *r* 越小,越有利于粉末粒子间相互扩散,烧结颈不断的长大,颗粒间距缩小,形成连续的孔隙网络,随着烧结的进行,烧结体体积收缩,密度不断增大。

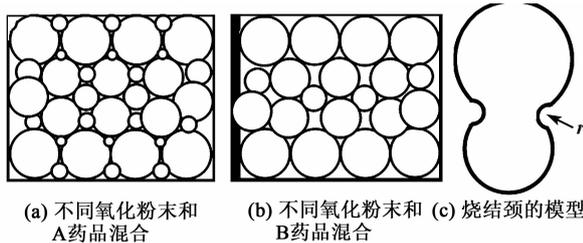


图 2 不同氧化粉末和 A、B 药品混合及烧结颈的模型

图 3 为 Ni₂O₃ 药品 A 和 B 粉末的 XRD 图谱。由图可知, A、B 药品中的衍射峰不同,但其中绝大部分的衍射峰都一样,说明两者的主要成分差别不大,然而,其中 A 药品中有几个明显不同的衍射峰,通过 XRD 分析发现为 Ni 的物相 (PDF65-2865, *Fm-3m* (空间群)), 其中 Ni₂O₃ 在 600 °C 分解 $Ni_2O_3 \xrightarrow{600\text{ }^\circ\text{C}} NiO + O_2 \uparrow$, 分解后的 NiO 熔点约为 1 980 °C, TiO₂ 的熔点约为 1 850 °C, ZrO₂ 的熔点约为 2 700 °C, Nb₂O₅ 的熔点约为 1 485 °C, 而分析纯 Ni₂O₃ 中出现的物相 Ni 的熔点为 1 456 °C, 熔点

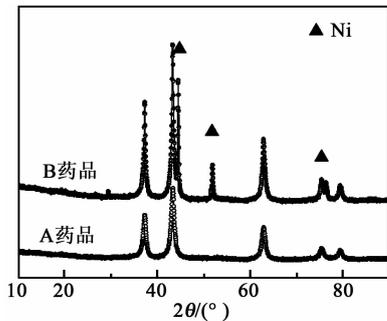


图 3 Ni₂O₃ 药品粉末的 XRD 的图谱

较低,在烧结成相时,首先形成液相熔池,起到助溶剂的作用,也许正是 Ni 相的出现,影响到烧结时压电陶瓷钙钛矿相的好坏,进而影响到 PNN-PZT 三元系列的压电陶瓷样品的显微结构、表面形貌和电学性能等方面。

2.2 陶瓷样品的分析

图 4 为使用 Ni₂O₃ 药品 A 和 B 制备的陶瓷样品的 XRD 图谱。由图可知,使用药品 A、B 制备的 PNN-PZT 陶瓷样品均为单一的钙钛矿 ABO₃ 型结构,说明了 Ni₂O₃ 药品的纯度对陶瓷样品的主晶相影响较小;但仍存在明显差异,根据 Debye-Scherrer 公式:

$$D_{(hkl)} = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (3)$$

式中: *D*_(*hkl*) 为垂直于晶面 (*hkl*) 的晶粒直径; *K* 为 Debye-Scherrer 常数 (通常为 0.89); λ 为衍射光线波长; β 为衍射峰的半高宽; θ 为布喇格衍射角。使用药品 A 制备的陶瓷样品的衍射峰较尖锐,峰越尖锐,衍射峰的半高宽越小,即 β 越小,可知其钙钛矿相的结晶度越好,晶粒尺寸越大,晶粒越饱满;而用药品 B 制备的陶瓷样品衍射峰型宽而弥散,衍射峰越宽,衍射能力弱,半高宽越大,说明其中钙钛矿相的结晶度越差,晶粒尺寸越小,晶粒还未长大、饱满^[7-8]。图 4 的右上方为 $2\theta = 45^\circ$ 附近的衍射图谱。从图中可看到,使用药品 A 制备的陶瓷样品单衍射峰 (200) 处劈裂成 (002) 和 (200) 特征双峰,具有三方相和四方相共存特性,说明陶瓷样品中存在准同型相界 (MPB), 研究表明^[9-10], 压电陶瓷材料存在 MPB, 是压电材料具有优良电学性能的原因。而使用药品 B 制备的陶瓷样品中,只存在单峰 (200), 陶瓷样品无优良的电学性能。这解释了两之间电学性能存在差异的原因。

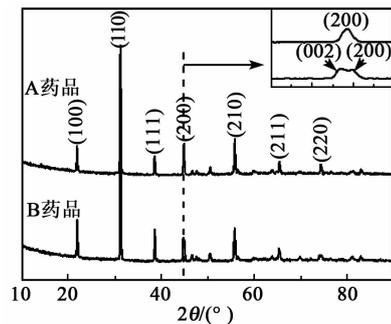


图 4 Ni₂O₃ 药品 A、B 制备的样品的 XRD 图谱

图 5 为用 Ni₂O₃ 药品 A、B 制备的陶瓷样品的 SEM 照片。

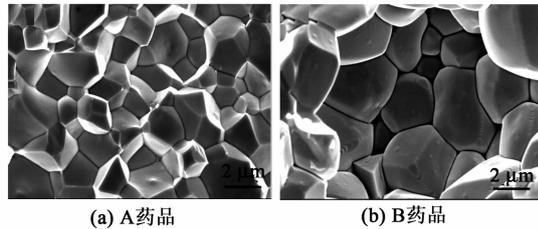


图5 Ni_2O_3 药品 A 和 B 制备样品的 SEM 照片

由图 5(a)可知,使用药品 A 制备的陶瓷样品晶粒的棱角分明,晶粒尺寸细小且晶粒较饱满,晶粒与晶粒交界处约呈 120° ,在极化时,电畴更易偏转和充分极化,同时晶界与晶界间的结合紧密,气孔率低,组织分布均匀^[11-13]。由图 5(b)可知,用药品 B 制备的陶瓷样品中不同晶粒与晶粒间的棱角不分明,晶界处较圆滑,晶粒尺寸较粗大,其表面像是被某种物质包裹,可能是当中某些低熔点杂质的存在(如 Ni),在烧结成相时首先熔化,形成熔池,包裹住部分粉末粒子,使该部分被包裹的粉末在一起形成晶粒,长大、成相,最后导致该部分晶粒过度长大及晶粒间的结合处不紧密和钙钛矿相的组织分布也不均匀,最终影响 PNN-PZT 压电陶瓷样品电学性^[14]。

图 6 为 Ni_2O_3 药品 A、B 制备陶瓷样品的线扫

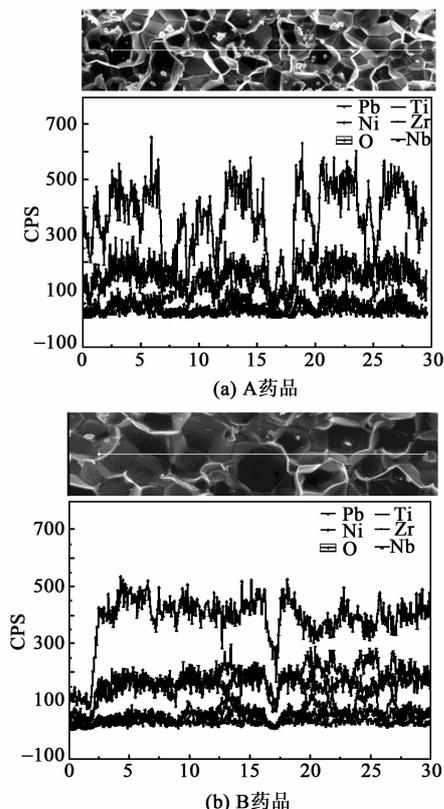


图 6 Ni_2O_3 药品 A 和 B 制备样品的能谱图

描能谱图。图 6(a)中,几种元素的能谱线之间间距小,排布紧密,说明粒子在烧结时扩散更充分,元素间分布的量很均匀。而图 6(b)中,线与线之间间距较大,说明几种元素含量间的分布不是很均匀,其中钙钛矿相的分布不均匀,这也刚好吻合图 5 的说明。

3 结论

本实验采用传统氧化粉末固相烧结法,使用不同纯度的 Ni_2O_3 药品 A 和 B 制备 $x\text{PNN}-(1-x)\text{PZT}$ 三元系压电陶瓷样品,从不同纯度的 Ni_2O_3 药品粉末及陶瓷样品多方面分析了其对样品电学性能产生明显差异的原因,即

1) Ni_2O_3 药品的选取对所制备的 PNN-PZT 系压电陶瓷的晶粒大小、成相及陶瓷致密度有很大影响,从而影响了压电陶瓷样品的介电、压电性能等电学性能。

2) 当用 Ni_2O_3 药品 A 制备的 PNN-PZT 陶瓷样品的各项电学性能较好,即 $d_{33} = 680 \text{ pC/N}$, $k_p = 0.62$, $\epsilon_r = 7200$, $\tan \delta = 0.023$ 。

参考文献:

- [1] 徐政,倪宏伟. 现代功能陶瓷[M]. 北京:国防工业出版社, 1998:98-105.
- [2] 曲远方. 功能陶瓷的物理性能[M]. 北京:化学工业出版社, 2007:15-30.
- [3] VITTAYAKORN N, RUJIJANAGUL G. The morphotropic phase boundary and dielectric properties of the $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite solid solution[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 6(9):5103-5109.
- [4] BAMIÈRE F, BENKERT K, RADANIELINA M, et al. Low temperature sintering and high piezoelectric properties of strontium doped PNZT-PNN ceramics processed via the columbite route[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(13):3613-3617.
- [5] 蔡晓峰. PZN-PNN-PZT 体系压电陶瓷[J]. 压电与声光, 1998, 20(4):242-246.
CAI Xiaofeng. Study on PZN-PNN-PZT system piezoelectric ceramics[J]. Piezoelectrics & Acousto-optics, 1998, 20(4):242-246.
- [6] LU C H, H WANG W J. Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3-\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution powder from hydrothermal-treated precursors[J]. Mater Lett, 1996, 27(4):229-32.

(下转第 670 页)