

烧结工艺参数对 KNN 基陶瓷性能的影响

王文蕊^{1,2},程花蕾¹,周万城¹

(1. 西北工业大学 材料学院,凝固技术国家重点实验室,陕西 西安 710072; 2. 东南大学 材料科学与工程学院,江苏 南京 211189)

摘要:采用传统固相烧结法制备了 CeO₂ 掺杂的 0.97(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.03Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃-1.0%CeO₂ (0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂, 摩尔分数)无铅铁电陶瓷。研究了 1130 °C 烧结温度下,不同保温时间(1 h、2 h、4 h)和升温速率(2 °C/min、5 °C/min)对陶瓷样品相组成、显微结构及介电和铁电性能的影响。研究发现,当烧结条件为 1130 °C,保温 4 h,升温速率 2 °C/min 时,0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷试样较致密,表现出优异的介电、铁电性能,介电常数为 1418(100 kHz),介电损耗低于 2%,并表现出弛豫铁电体特性。

关键词: 铌酸钾钠;保温时间;升温速率;介电性能;弛豫铁电体

中图分类号: TM282 **文献标识码:** A

Effect of Process Parameters for Sintering on the Performance of CeO₂ Doped KNN Based Ceramics

WANG Wenrui^{1,2}, CHENG Hualei¹, ZHOU Wancheng¹

(1. State Key Lab. of Solidification Processing, College of Material Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The CeO₂ doped 0.97(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-0.03Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃-1.0mol%CeO₂ (0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂) lead-free ferroelectric ceramics were prepared by the solid-state reaction method. The effects of different holding time (1 h, 2 h and 4 h) and heating rate (2 °C/min, 5 °C/min) on the phase composition, microstructure, dielectric and ferroelectric properties of the samples at the sintering temperature of 1130 °C was studied. The results showed that the 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ ceramics samples were compact and exhibited excellent dielectric and ferroelectric properties when being sintered at 1130 °C, held for 4 h with heating rate of 2 °C/min. Its dielectric permittivity was 1418 (100 kHz), and the dielectric loss was less than 2%. Additionally, the characteristics of relaxation ferroelectric were exhibited.

Key words: sodium potassium niobate; holding time; heating rate; dielectric properties; relaxation ferroelectric

0 引言

铅基压电陶瓷具有优异的电性能,已广泛应用于传感器及换能器等灵敏元器件,然而其毒性给人类健康和生态环境造成了严重威胁^[1-2]。因此,为实现绿色环保和可持续发展的理念,具有环境友好性的无铅压电陶瓷应运而生。目前钙钛矿系无铅压电陶瓷^[3-4]研究较多。钙钛矿系无铅压电陶瓷的压电性能较优,其中铌酸钾钠基((K_{1-x}Na_x)NbO₃, KNN)无铅压电陶瓷因其优越的介电、铁电性能和较高的居里温度而成为主要研究对象^[2-3]。研究发现,当 $n(\text{K}):n(\text{Na})=1$ (摩尔分数)时,KNN 陶瓷的

机电耦合性能达到最大值,压电性能较好^[5-6]。目前研究的 KNN 基陶瓷大多为 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃。

由于 K、Na 在高温下易挥发,采用普通陶瓷烧结工艺难以得到致密性高的陶瓷,而热压烧结或等静压工艺虽然可获得致密陶瓷,却不能确保陶瓷的稳定性,且成本较高,材料尺寸受限^[3]。因此,在传统烧结工艺基础上,烧结助剂(如 Bi₂O₃^[7]、ZnO^[8] 或 CuO^[9] 等)被加入 KNN 陶瓷中以改善其致密性和电性能。此外,可通过加入不同添加剂与 KNN 形成二元体系,如 KNN-(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃^[10-11]、KNN-Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃^[12] 等。然而 Ba、Sr、Bi 等掺杂的

收稿日期:2016-05-18

基金项目:国家青年科学基金资助项目(No 21501007);陕西省教育厅专项基金资助项目(No 15JK1021);宝鸡文理学院重点基金资助项目(No ZK15044)

作者简介:王文蕊(1990-),女,陕西渭南人,硕士生,主要从事压电陶瓷和碱激发胶凝材料中的钢筋锈蚀性能的研究。E-mail: wangwrgo11@163.com。通信作者:周万城(1953-),男,河南巩义人,教授,博士,主要从事高温陶瓷材料和无机功能材料的研究。E-mail: wczhou@nwpu.edu.cn。

KNN 陶瓷虽然具有较高的介电常数,但仍存在介电损耗较大或较强的温度依赖性问题^[10-11]。已有研究发现,掺入一定量的 CeO_2 和烧结助剂 Bi_2O_3 和 ZnO 制备的 $0.03\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-0.97(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-x\% \text{CeO}_2$ (摩尔分数) ($\text{BZN-KNN}-x\text{CeO}_2$) 陶瓷致密性较好,具有优异的介电性能^[13]。在此基础上,本文采用传统固相烧结法制备了 $0.97(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3-0.03\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3-1.0\% \text{CeO}_2$ ($0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$) 陶瓷样品,深入研究了不同保温时间及升温速率对 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷晶体相组成、显微结构和介电、铁电性能的影响。

1 实验

所用原材料为分析纯的 Nb_2O_5 (99.9%)、 Na_2CO_3 (99.8%)、 K_2CO_3 (99.0%)、 Bi_2O_3 (99.0%)、 ZnO (99.0%) 和 CeO_2 (99.9%)。将所有试剂放置在 110°C 下烘干 5 h,然后称量并装入放有氧化锆球的尼龙球磨罐中,加入适量的无水乙醇,在行星式球磨机中球磨 24 h。将球磨后的粉料烘干并在研钵中磨细,然后放在 950°C 下保温 5 h 进行预烧。预烧结束后,将粉末进行二次球磨,球磨 24 h。在球磨后烘干的粉末样品中加入粘结助剂,研磨造粒,使用台式电动压片机在 8 MPa 下将粉料压成直径约 $\varnothing 12\text{ mm}$ 、厚约 2 mm 的小圆片。圆片试样经 600°C 保温 2 h 排胶后进行烧结。实验烧结条件为: $1\ 130^\circ\text{C}$ 烧结温度下,分别保温 1 h、2 h、4 h,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$; $1\ 130^\circ\text{C}$ 烧结温度下,保温 4 h,升温速率分别为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 和 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。在测试陶瓷试样介电性能前要在试样打磨抛光后的表面被银,被银温度 810°C ,保温 30 min。

采用 X 线衍射 (XRD) 仪 (荷兰 X'Pert MPD Pro 型自动 XRD 仪) 分析烧结后试样的物相组成;采用扫描电镜 (捷克 TESCAN 生产的 VEGA3 LMU 型扫描电子显微镜) 观察试样的微观形貌;使用精密 LCR 分析仪 TH2816 测量被银试样在 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz, 1 000 kHz 频率下的介电温谱和介电损耗,测试的温度范围为 $25\sim 500^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同保温时间对 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷性能的影响

图 1(a) 为不同保温时间下 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷样品的 XRD 图谱。由图可看出,随保温时间的延长,衍射峰位置未发生改变,

均保持钙钛矿结构。然而,衍射峰强度随保温时间的延长而增大,说明适当延长保温时间可使陶瓷晶粒的生长渐趋完整。

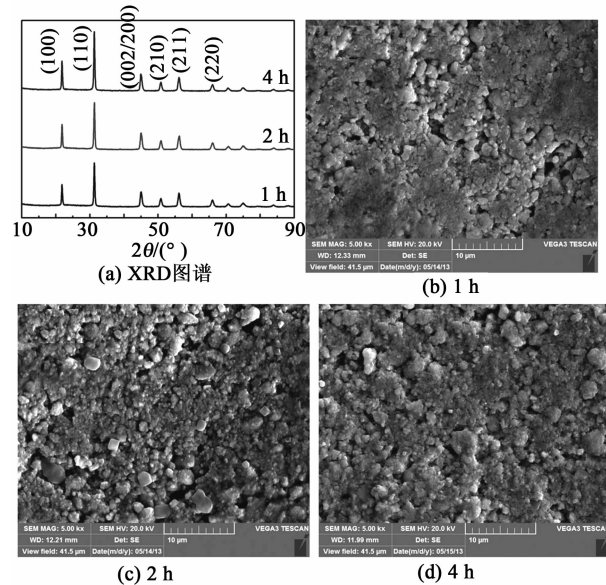


图 1 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷在不同保温时间下的 XRD 图谱和 SEM 照片

经测量,随着保温时间的增加,陶瓷密度增大,分别为 $4.10\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $4.12\text{ g}/\text{cm}^3$ 、 $4.39\text{ g}/\text{cm}^3$ 。由图可看出,保温 1 h 时,陶瓷晶粒不明显,生长不完全,晶粒较大,气孔较多。随着保温时间延长,气孔减少,晶粒逐渐变细。说明延长保温时间,能够细化晶粒,提高陶瓷致密性。此外,由于 K、Na 的挥发性,保温时间不宜过长。因此,在适当范围内可延长保温时间,以使晶粒细化,获得较好的烧结性能。

不同保温时间下, $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷样品介电常数和介电损耗随温度的变化规律如图 2 所示。

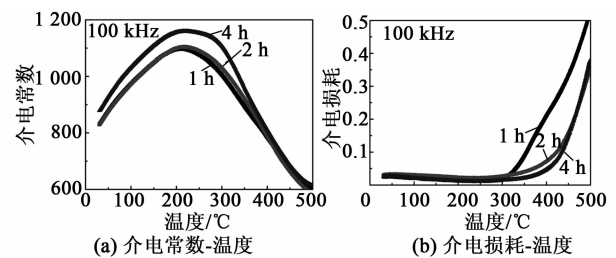


图 2 $0.97\text{KNN}-0.03\text{BZN}-1.0\text{CeO}_2$ 陶瓷在不同保温时间下介电常数及介电损耗随温度变化曲线

由图 2(a) 可看出,陶瓷样品的介电常数随保温时间的延长而增大(保温 4 h 陶瓷的最大介电常数为 1 160),居里温度升高,介电峰变宽,陶瓷的弛豫特性得到增强。这是因为延长保温时间使反应进行得更充分,晶粒发育完全,致密度提高,从而使陶瓷

获得较好的介电性能。由图 2(b)可看出,随着保温时间的延长,样品介电损耗不断减小,保温 4 h 时,介电损耗低于 2%,且能在较高温度下保持较低、较稳定的损耗值。这说明适当延长保温时间有利于介电损耗的减少,能有效增强陶瓷材料的介电性能及其温度稳定性。

对于弛豫铁电体,其介电行为服从 Uchino 和 Nomura^[14]提出的修正的 C-W 定律:

$$\frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C} \quad (1)$$

式中: ϵ 为介电常数; ϵ_m 为最大介电常数; T 为温度; T_m 为介电常数最大时对应的温度; γ 为表征弥散程度的参数, γ 越大表明陶瓷的弛豫性越强。

图 3 为不同保温时间下 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂陶瓷的 $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ 随 $\log(T - T_m)$ 的变化情况。由图可看出,随着保温时间延长, γ 值增大,保温 4 h 陶瓷的弛豫特性增强。图 4 为不同保温时间的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷室温电滞回线。由图可看出,延长保温时间使陶瓷的剩余极化强度(P_r)增大,矫顽场(E_c)减小,表明陶瓷的铁电性能增强。

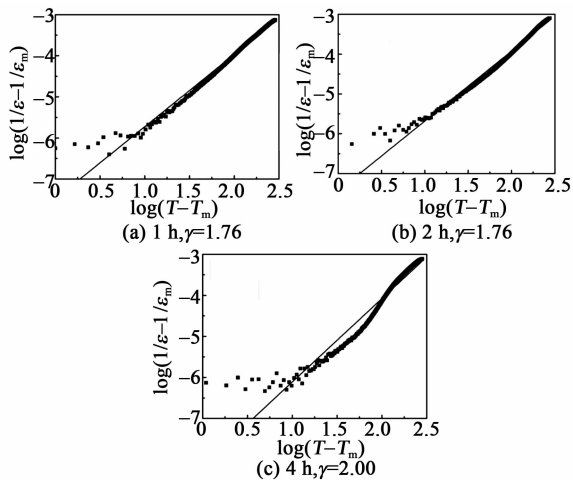


图 3 不同保温时间的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷的 $\log(1/\epsilon - 1/\epsilon_m)$ 随 $\log(T - T_m)$ 的变化情况

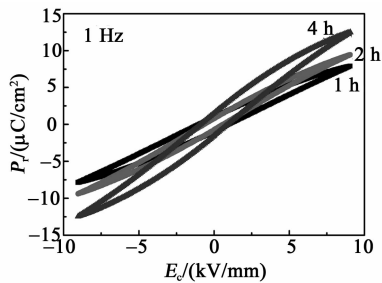


图 4 不同保温时间的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷室温电滞回线

2.2 不同升温速率对 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷性能的影响

图 5 为不同升温速率下 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷样品的 XRD 图谱。由图可看出,升温速率为 2 °C/min 时陶瓷的衍射峰强度较高。图 6 为不同升温速率下 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷样品表面 SEM 照片。由图可看出,2 °C/min 升温速率的陶瓷中气孔较少,较致密。

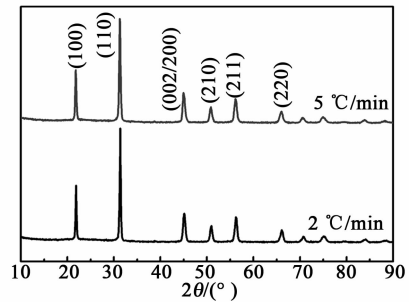


图 5 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷在不同升温速率下的 XRD 图谱

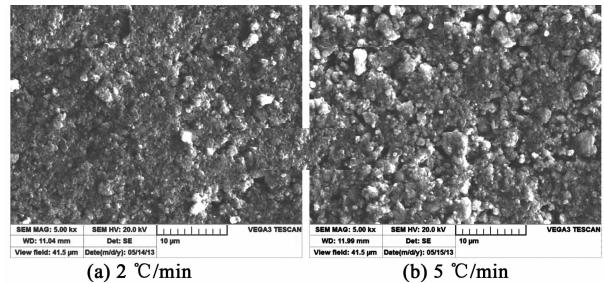


图 6 不同升温速率下 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷样品表面 SEM 照片

图 7 为不同升温速率下 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷样品的介电常数和介电损耗随温度变化的关系曲线。由图可看出,随着升温速率降低,陶瓷介电常数增大,介电损耗较接近,升温速率 5 °C/min 的陶瓷能在高于 300 °C 的温度下保持较低的损耗值。升温速率为 2 °C/min 时,陶瓷介电常数达最大(为 1 418),介电损耗低于 2%。由此可知,较低的升温速率可有效提高陶瓷的介电性能。图 8 为不同升温速率的 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷

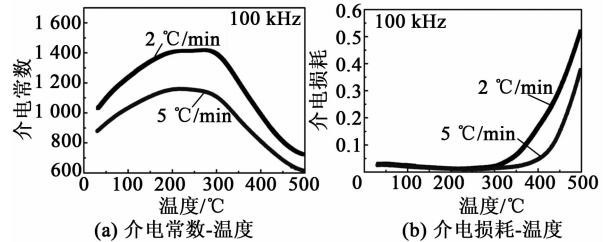


图 7 0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂ 陶瓷在不同升温速率下介电常数和介电损耗随温度变化曲线

室温电滞回线。由图可看出,较低的升温速率同时可增强陶瓷的铁电性能。

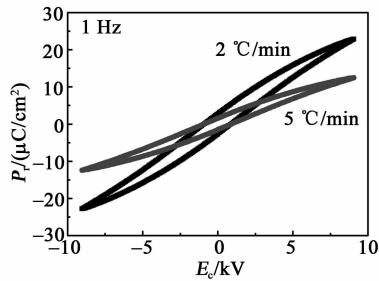


图8 不同升温速率的0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂陶瓷室温电滞回线

3 结论

从实验研究可得如下结论:

1) 随保温时间的延长,0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂陶瓷样品的密度增大,晶粒细化,介电常数增大,介电损耗减小,弛豫特性增强,同时铁电性能也得到增强。

2) 较低的升温速率可使陶瓷致密性提高,介电、铁电性能增强。

3) 在1130 °C的烧结温度下,0.97KNN-0.03BZN-1.0CeO₂陶瓷较合适的烧结制度为:保温4 h,升温速率取2 °C/min。此时,陶瓷致密度较高,介电常数为1418(100 kHz),介电损耗低于2%,具有较优异的介电、铁电性能和温度稳定性。

参考文献:

[1] FRANTTI J, FUJIOKA Y, PURETZKY A, et al. A statistical model approximation for perovskite solid-solutions: a Raman study of lead-zirconate-titanate single crystal[J]. *J Appl Phys*, 2013, 113(17): 174104.

[2] 肖定全, 吴文娟, 梁文峰, 等. 钙钛矿型铌酸盐系无铅压电陶瓷材料与器件的研究进展[J]. *材料导报*, 2010, 24(8): 1-12.

XIAO Dingquan, WU Wenjuan, LIANG Wenfeng, et al. Research progress of perovskite structure niobate-based lead-free piezoelectric ceramics and devices[J]. *Materials Review*, 2010, 24(8): 1-12.

[3] 贺敦敏, 肖定全, 朱建国, 等. 铌酸盐系无铅压电陶瓷的研究与进展——无铅压电陶瓷[J]. *功能材料*, 2003, 6(34): 615-618.

LIN Dunmin, XIAO Dingquan, ZHU Jianguo, et al. Researches and progresses of niobate-based lead-free piezoelectric ceramics[J]. *Journal of Functional Materials*, 2003, 6(34): 615-618.

[4] CROSS E. Materials science: lead-free at last[J]. *Nature*, 2004, 432(7013): 24-25.

[5] EGERTON L, DILLON D M. Piezoelectric and dielectric properties of ceramics in the system of potassium-sodium niobate[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, 42(9): 438-442.

[6] 孟兆磊, 朱孔军, 裘进浩, 等. 铌酸钾钠无铅压电陶瓷性能的研究[J]. *压电与声光*, 2009, 31(3): 411-413.

MENG Zhaolei, ZHU Kongjun, QIU Jinhao, et al. Study on the properties of lead-free (K_xNa_{1-x})NbO₃ piezoelectric ceramics [J]. *Piezoelectrics & Acousto-optics*, 2009, 31(3): 411-413.

[7] DU H L, LIU D J, TANG F S, et al. Microstructure, piezoelectric, and ferroelectric properties of Bi₂O₃-Added (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ lead-free ceramics[J]. *Journal of American Ceramic Society*, 2007, 90(9): 2824-2829.

[8] PARK S H, AHN C W, NAHM S, et al. Microstructure and piezoelectric properties of ZnO-added (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃ ceramics [J]. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43(8B): L1072-L1074.

[9] LIN D, KWOK K W, CHAN H L W. Piezoelectric and ferroelectric properties of Cu-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free ceramics [J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2008, 41(4): 045401.

[10] DU H, ZHOU W, LUO F, et al. Phase structure, dielectric properties, and relaxor behavior of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ lead-free solid solution for high temperature applications [J]. *J Appl Phys*, 2009, 105(12): 124104.

[11] 姜丹, 罗发, 程花蕾, 等. (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbiO₃-x(Sr_{0.4}Ba_{0.6})_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃无铅铁电陶瓷介电性能研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(3): 116-118.

JIANG Dan, LUO Fa, CHENG Hualei, et al. Research on dielectric property of (1-x)(K_{0.5}Na_{0.5})NbiO₃-x(Sr_{0.4}Ba_{0.6})_{0.7}Bi_{0.2}TiO₃ lead-free ferroelectric ceramics [J]. *Materials Review*, 2014, 28(3): 116-118.

[12] CHENG H, DU H, ZHOU W, et al. Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃-(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ high-temperature lead-free ferroelectric ceramics with low capacitance variation in a broad temperature usage range [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(3): 833-837.

[13] CHENG H, ZHOU W, DU H, et al. Microstructure and dielectric properties of (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-Bi(Zn_{2/3}Nb_{1/3})O₃-xmol%CeO₂ lead-free ceramics for high temperature capacitor applications [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2015, 26(11): 9097-9106.

[14] UCHINO K, NOMURA S. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals [J]. *Ferroelectrics*, 1982, 44(1): 55-61.