

二步烧结法制备 SCNN 陶瓷及其性能

王 越, 黄 强, 范修军, 马云峰
(北京工业大学 应用数理学院, 北京 100124)

摘 要: 在传统工艺设备制备的基础上, 运用二步烧结法制备出铈青铜结构压电陶瓷 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SCNN), 通过对 $x=0.05\sim 0.30$ 的陶瓷研究, 获得了具有较高压电系数(80 pC/N) 和介电常数($>1\ 600$) 的 SCNN 陶瓷. X 线衍射实验及扫描电镜实验的结果表明, 该陶瓷具有极高的致密性.

关键词: 无铅压电陶瓷; 铈青铜结构; SCNN 陶瓷; 二步烧结法

中图分类号: O 469

文献标志码: A

文章编号: 0254-0037(2012)05-0797-04

Preparation and Physical Properties of SCNN Ceramics With a Two-stage Sintering Method

WANG Yue, HUANG Qiang, FAN Xiu-jun, MA Yun-feng
(College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: By using two-stage sintering method based on the traditional process equipment, one lead free piezoelectric ceramics $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (SCNN) was prepared. By studying the different Sr doping concentrations x from 0.05 to 0.30, piezoelectric constant is up to 80 pC/N, and dielectric permittivity is even more than 1 600. This SCNN ceramics are characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscope. Results show that this ceramics have high density structure.

Key words: lead-free piezoelectric; tungsten-bronze structure; SCNN ceramics; two-stage sintering method

压电陶瓷在机械、电子、通讯、精密控制、军事等领域起着极其重要的作用^[1]. 目前, 市场上所使用的压电材料绝大部分是含铅压电陶瓷, 由于铅对人体和环境具有危害性, 发展无铅压电陶瓷来替代传统铅基压电陶瓷(PZT) 已成为一项具有紧迫意义的课题^[2]. 铈酸锶钙钠($\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, SCNN) 为铈青铜结构铁电体, 拥有晶粒细密、压电性优良和易于极化的特点^[3]. Neurgaonkar 等^[4] 指出 SCNN 晶体有着近乎完美的压电系数($d_{33}=270$ pC/N) 以及较高的居里温度(270 °C), 完全有可能代替传统含铅压电陶瓷. 然而, 由于生长 SCNN 晶体成本较高, 以及受生长晶体尺寸大小限制, 制备效益不高, 用晶体

替代含铅压电陶瓷并不现实^[5]. 因此, 如何运用高效实用的工艺技术制备出高性能的 SCNN 陶瓷体系备受人们关注. 本文用二步烧结法制备出压电、介电等性能更为优良的 SCNN 高致密陶瓷, 并对其微观结构进行了研究.

1 实验

陶瓷等材料通常需要在液相烧结时才能达到完全致密, 但是如果对粉料直接加温到液相温度进行液相烧结, 则由于粉末颗粒在液相中有流动性, 变形很大, 容易造成晶格紊乱, 导致材料变形. 目前, 陶瓷材料的制备主要还是采用固相烧结, 即一步烧结

收稿日期: 2010-01-08.

基金项目: 北京市教育委员会基金资助项目(JC006015200901).

作者简介: 王 越(1966—), 男, 教授, 主要从事晶体宏观物性、晶体掺杂改性方面的研究, E-mail: wy2001@bjut.edu.cn.

法,因为陶瓷的大部分致密化可在固相烧结时完成,然而一步烧结法却难以使材料达到完全致密. 第二步烧结法则结合了液相烧结与固相烧结2种方法的优点,即首先对粉末材料在一个较低的温度进行固相烧结,使材料完成大部分致密化,再升到一个较高的温度,对材料进行液相烧结,使之完全致密,以此来得到高致密的陶瓷材料.

本实验使用原料 Nb_2O_5 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 (为工业分析纯 99.99%), 按化学式 $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 分别取 $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ (简记为 SCNN05、SCNN10、SCNN15、SCNN20、SCNN25、SCNN30) 进行配比. 装于配有 ZrO_2 磨球的尼龙罐中,混合酒精球磨 24 h 后烘干,在 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下预烧 12 h,再混合酒精球磨 24 h,烘干后用压力机压制直径 13 mm,高 1.5 ~ 2.0 mm 的圆片. 采用第二步烧结法对样品进行烧结处理,首先在 $1230\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 6 h,然后在 10 ~ 30 min 内升到 $1270\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $1290\text{ }^\circ\text{C}$ 后不作停留直接降温. 样品制成后,经过镀膜、极化等加工处理,再对材料进行性能测量.

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

钨青铜化合物是仅次于钙钛矿型化合物的第二大类铁电体,其特征是存在 $[\text{BO}_6]$ 式氧八面体,具有自发极化强度大、居里温度高和介电损耗低的优点. 图 1 是钨青铜结构在 (001) 面上的投影图案,其中, A1、A2、C、B1、B2 都可以填充阳离子. 钨青铜化合物填充公式为 $(\text{A1})_2(\text{A2})_4(\text{C})_4(\text{B1})_2(\text{B2})_8\text{O}_{30}$ (实际包含 2 个分子). 对于 SCNN 陶瓷, A1、A2 位置全部被 Sr、Ca、Na 阳离子所填满, B 位置全部被 Nb 阳离子填满,属于填满型钨青铜结构^[6].

对第二步烧结法制备的 SCNN 系列陶瓷样品做 X 线衍射实验(见图 2),通过与 34-0429 号 PDF 卡片

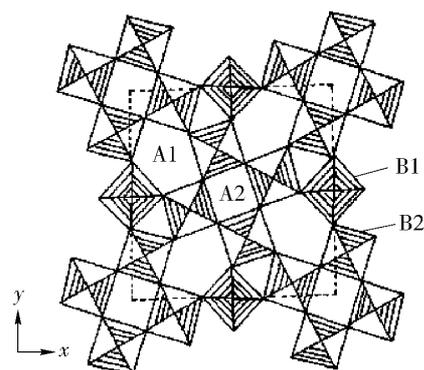


图 1 钨青铜结构在(001)面上的投影

Fig. 1 Projective of TB type structure on (001) plane

($\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 图谱) 比较, $x = 0.05 \sim 0.20$ 时,本文所制备的 SCNN 压电陶瓷是典型的四方钨青铜结构,相结构单一;当 $x > 0.25$ 时,相结构发生了细微变化,衍射峰出现轻微的偏移,物相发生轻微转变. 由图谱计算得到 SCNN 体系晶格常数见表 1. 可以发现,随着 Ca 离子掺杂量的增加,晶格常数 a 和 c 逐渐减小,这是由于掺杂的 Ca 离子取代 Sr 离子, Ca 的离子半径(13.4 nm)比 Sr 的离子半径(14.4 nm)小,从而导致这类现象产生.

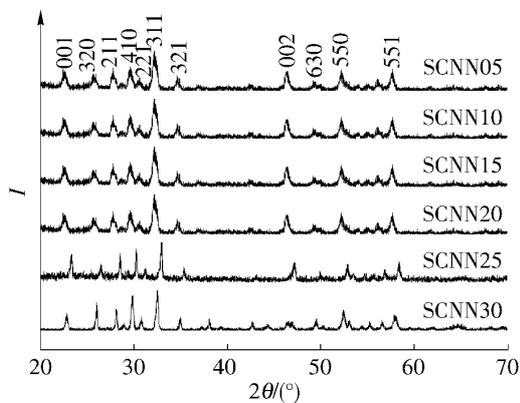


图 2 SCNN 陶瓷样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD spectra of SCNN ceramic samples

表 1 SCNN 陶瓷晶格常数

Table 1 Crystal constant of SCNN ceramics

参数	SCNN05	SCNN10	SCNN15	SCNN20	SCNN25	SCNN30	nm
a	12.675	12.625	12.606	12.573	12.566	12.553	
c	3.880	3.864	3.849	3.832	3.825	3.820	

本文对 2 组不同组分的 SCNN 体系陶瓷的断口作了 SEM 电镜分析(放大 2000 倍),并与一步烧结法制备获得的 SCNN 陶瓷体系相比较. 图片形貌如

图 3 所示.

由图 3 可知,第二步烧结法制备获得晶粒的直径基本都在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右,与一步烧结法制备获得的

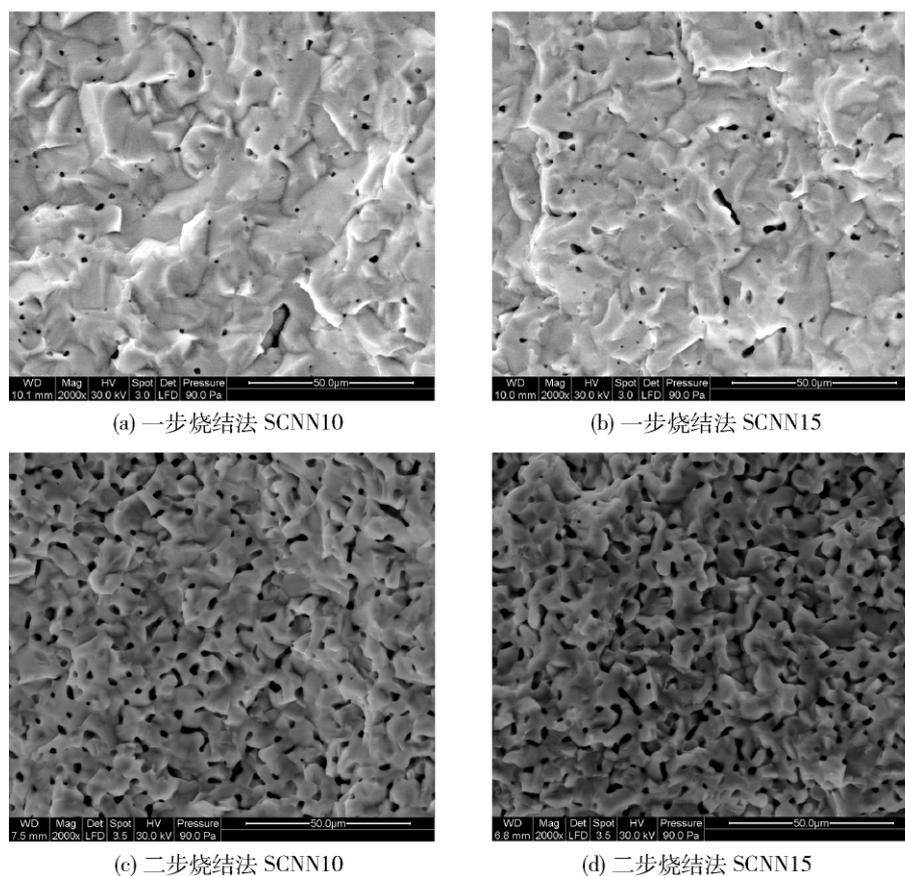


图3 SCNN陶瓷的断面SEM显微图

Fig. 3 SEM micrograph of SCNN fracture surface

SCNN陶瓷体系相比, 一步烧结法制备的SCNN陶瓷晶粒尺寸更为均匀, 气孔直径更小, 致密性更好. 制备的陶瓷体系晶粒结合紧密, 熔合和粘连的地方较多, 是在液相烧结过程中所造成的晶界破坏.

2.2 性能分析

表2是SCNN陶瓷样品参数. 表中, d_{33} 为压电系数; ϵ 为介电常数; $\tan \theta$ 为介电损耗; V_c 为矫顽电压; P_r 为剩余极化强度; P 为极化强度; ρ_{theo} 为理论

密度; ρ_{exp} 为实际密度; ρ_{rela} 为相对密度. 可以看出, 样品的压电系数随着Ca掺杂量的增多而提高, 当 $x = 0.15$ 时达到最大值, 之后随着Ca掺杂量的增多压电系数开始减小, 当 $x = 0.25$ 后压电系数迅速减小, 这与文献[6]描述一致. 与传统固相烧结相比, $x \leq 0.20$ 时压电系数有明显改善, 各组分压电系数均比一步烧结法得到的SCNN陶瓷体系^[7]大30 pC/N. 在1 MHz和室温测试条件下各个组分介电性能

表2 SCNN陶瓷样品参数

Table 2 Parameters of SCNN ceramic samples

样品	d_{33}	ϵ	$\tan \theta / \%$	V_c / V	$P_r / (\mu C \cdot cm^{-2})$	$P / (\mu C \cdot cm^{-2})$	$\rho_{theo} / (g \cdot cm^{-3})$	$\rho_{exp} / (g \cdot cm^{-3})$	$\rho_{rela} / \%$
SCNN05	67	1 346	1.7	2 046	3.6	10.2	4.805	4.692	97
SCNN10	72	1 322	1.8	1 654	3.7	10.8	4.844	4.755	98
SCNN15	80	1 607	2.2	2 050	5.6	11.3	4.864	4.555	97
SCNN20	68	1 774	2.5	1 752	3.6	10.4	4.898	4.648	95
SCNN25	35	1 963	2.0	1 227	2.3	9.3	4.900	4.442	91
SCNN30	21	1 905	2.1	1 578	2.9	9.7	4.904	4.512	92

比一步烧结法也有所提高,介电系数最高可达1900以上. 二步烧结法制备 SCNN 压电陶瓷体系介电损耗都在2.5%以下,体现出一定的实用性,而且铁电性能较好,各个组分剩余极化强度都在 $2.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上. 根据表1计算得到 SCNN 体系陶瓷的理论密度与实际测量得到的密度相比可以发现,用二步烧结法制备获得的 SCNN 压电陶瓷体系有着极高的相对密度, $x \leq 20$ 时相对密度均能达到95%以上.

3 结论

本文采用二步烧结法工艺制备出单一相四方钨青铜结构 SCNN 体系压电陶瓷. 电镜扫描照片显示瓷体致密,其相对密度较高,可达到98%. 压电系数以及介电常数比以前的报道均有所提高. 另外,本文的工艺比之前的一步烧结法(1250 °C 保温6 h)^[8]、二步烧结法(1200 °C 保温6 h, 1280 °C 保温20 h)^[7] 无论是从节能的角度,还是从节省时间和陶瓷制备效用的角度来看,都更具优势.

参考文献:

- [1] 钮效鸱. 两种铌酸盐无铅压电陶瓷的制备和物性研究 [D]. 济南: 山东大学物理与微电子学院, 2008.
NIU Xiao-kun. Preparation and physical properties of two niobate lead-free piezoelectric ceramics [D]. Jinan: School of Physics and Microelectronics, University of Shandong, 2008. (in Chinese)
- [2] 赁敦敏, 肖定全, 朱建国, 等. 无铅压电陶瓷研究开发进展 [J]. 压电与声光, 2003, 25(2): 127-132.
LIN Dun-min, XIAO Ding-quan, ZHU Jian-guo, et al. Recent progresses of lead-free piezoelectric ceramics [J]. Piezoelectrics and Acousto-optics, 2003, 25(2): 127-132. (in Chinese)
- [3] 赁敦敏, 肖定全, 朱建国, 等. 铌酸盐系无铅压电陶瓷的研究与进展 [J]. 功能材料, 2003, 34(6): 615-618.
LIN Dun-min, XIAO Ding-quan, ZHU Jian-guo, et al. Researches and progresses of niobate-based lead-free piezoelectric ceramics [J]. Journal of Functional Materials, 2003, 34(6): 615-618. (in Chinese)
- [4] NEURGAONKAR R, OLIVER J R, CORY W K. Piezoelectricity in tungsten bronze crystals [J]. Ferroelectrics, 1994, 160(1): 265-276.
- [5] NEURGAONKAR R R, OLIVER J R, CORY W K. Growth and optical properties of ferroelectric tungsten bronze crystals [J]. Ferroelectrics, 1993, 142(1): 167-188.
- [6] 王越, 张依才, 胡振江, 等. SCNN 无铅压电陶瓷的制备和特性研究 [J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(1): 1-5.
WANG Yue, ZHANG Yi-cai, HU Zhen-jiang, et al. Piezoelectric and dielectric properties of SCNN system ceramics [J]. Journal of Beijing University of Technology, 2009, 35(1): 1-5. (in Chinese)
- [7] 钮效鸱, 郑鹏, 张家良, 等. 钨青铜型结构 SCNN 陶瓷性能研究 [J]. 电子元件与材料, 2005, 24(增刊1): 25-31.
NIU Xiao-kun, ZHENG Peng, ZHANG Jia-liang, et al. Studies on the piezoelectric and dielectric properties of SCNN ceramics with tungsten-bronze structure [J]. Electronic Components and Materials, 2005, 24(Suppl 1): 25-31. (in Chinese)
- [8] XIE R J, AKIMUNE Y, MATSUO K, et al. Dielectric and ferroelectric properties of tetragonal tungsten bronze $\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$: $x(0.05 \sim 0.35)$ ceramics [J]. Appl Phys Lett, 2002, 80(54): 835-838.

(责任编辑 梁 洁)