

PZ-PT-PMN 热释电陶瓷的制备研究*

鄢国强 来旭春 顾 菁 周海丽

(上海材料研究所, 上海 200437)

TQ174 A

摘要 用经典的电子陶瓷工艺过程制得了 PZ-PT-PMN 热释电陶瓷。通过分析晶体构型、原子半径等, 设计了几个典型的配方, 并制得了相应的陶瓷材料, 实验还对影响陶瓷热释电及机械性能的烧结温度、烧结时间、模压压力等工艺参数进行了优化。本制备方法简单, 工艺成熟, 制得的陶瓷适合应用于红外探测领域。

关键词 PZ PT PMN 热释电陶瓷 制备

Preparation of PZ-PT-PMN Pyroelectric Ceramics

Yan Guoqiang Lai Xuchun Gu Qing Zhou Haili

(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437)

Abstract In this paper, the preparation of PZ-PT-PMN pyroelectric ceramics through the conventional electronic ceramic preparing method is reported. Based on studies of crystal structure and atomic radius, several typical pyroelectric ceramics were designed and prepared. Parameters such as sintering temperature, sintering duration and the conditions of molding influencing pyroelectric and mechanical properties were also optimized. It is demonstrated that the properties of the pyroelectric ceramics are suitable for infrared detection.

Key words PZ-PT-PMN, pyroelectric ceramics, preparing

0 前言

锆钛酸铅(PZT)系列陶瓷具有居里点高、性能价格比优异等特点, 是目前国内外广泛研究应用的热释电材料之一。此前, 作者采用固相法制备了 $\text{PbMn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN) 掺杂复合添加剂^[1], PMN 在室温下属立方晶系, 熔融温度为 1220°C , 由于 PMN 与 PZT 固溶体的晶格常数接近, 而且晶体中彼此的离子半径近似, 因而两者能形成连续的固溶体, 克服了单纯添加金属氧化物时固溶限的限制。本文详细研究了以 PbZrO_3 (PZ)、 PbTiO_3 (PT) 和 $\text{PbMn}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PMN) 为原料制备 PZ-PT-PMN 热释电陶瓷的工艺及条件, 并对制得的陶瓷材料进行了热释电性能测试及表征。

1 实验部分

1.1 球磨与粒度测试

按配方分别称取粉体 PZ、PT、PMN 等, 加 ZrO_2 球、乙醇, 球磨混料, 移出用红外灯烘干, 取少量送作 SEM 分析。

1.2 成型与排胶

称取球磨后的试样 100g, 加粘结剂, 加少量水润湿, 研磨均匀, 用红外灯烘干, 稍研磨将其分级、模压。将成型的压片置于刚玉坩埚内, 预烧, 计算其体密度。

1.3 PbO 的挥发及防止

PbO 在高温下挥发。在压片的周围以与体系组分相似的粉末埋覆, 测定反应前后的压片质量。

1.4 烧结条件试验

将 1.2 预烧好的压片置于刚玉坩埚内, 周围以与体系组分相似的粉末埋覆, 分别于马弗炉中升温至 1110°C 、 1130°C 、 1150°C 、 1170°C 、 1190°C 、 1210°C 、 1230°C 、 1270°C 、 1290°C 、 1310°C 、 1330°C 保温 4h, 冷却, 计算其体密度并送作 SEM 分析。将 1.2 预烧好的压片升温至 1230°C , 分别保温 1, 2, 3, 4h, 冷却, 计算其体密度。

1.5 压力曲线实验

如 1.2 节造粒后的粉, 分别以 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 t/cm^2 的压力模压成型, 同上条件预烧、烧结, 计算其体密度。

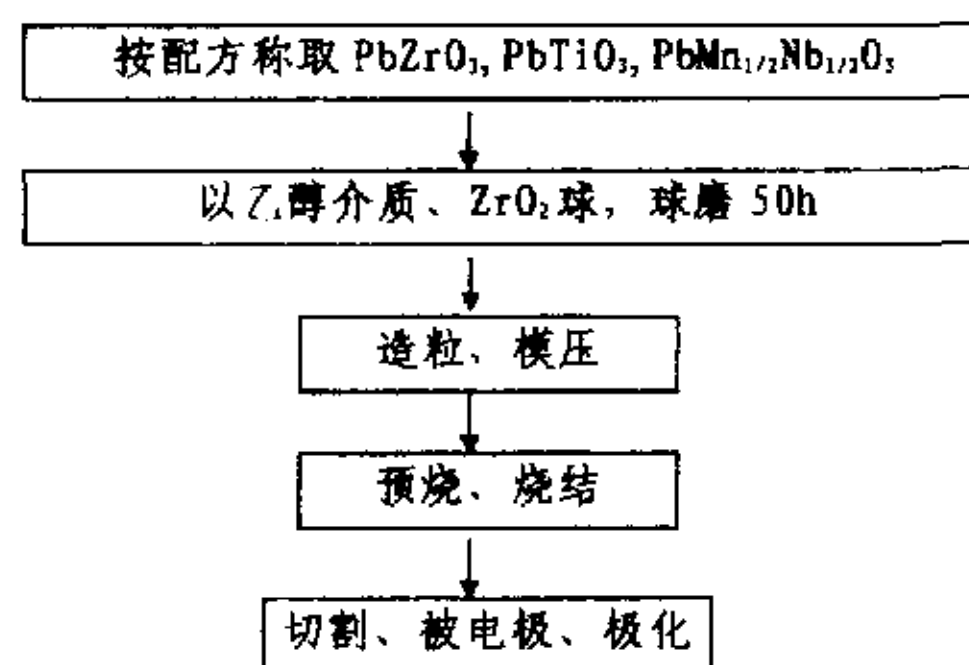


图 1 PZ-PT-PMN 陶瓷制备工艺流程
Fig 1 The preparation for PZ-PT-PMN pyroelectric ceramics

* 机械工业技术发展基金资助项目

联系人: 鄢国强, 38 岁, 教授级高工, 200437, 上海市邯郸路 99 号, 电话: 021 65166357

1.6 陶瓷热释电性能表征

将以优化的条件烧制的陶瓷切成0.3mm厚的薄片,上下表面镀镍被电极,以1万伏/厘米以上的电场极化送作介电常数、介质损耗、热释电系数、电阻率等参数的测试。

2 结果与讨论

2.1 陶瓷配方的设计

PZT热释电陶瓷及其掺杂改性研究是近年来国际材料研究的一个非常活跃的领域,我们摒弃了以往直接掺杂金属氧化物的方法,而是采用了一种新型的复合添加剂 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMN)。

晶体 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMN)粉末为黑色,属立方晶系,晶胞边长为 $a=b=c=0.4045nm$,与 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 固溶体的晶格常数接近, $r_{Zr(V)}=0.079nm$, $r_{Ti(V)}=0.068nm$, $r_{Mn(II)}=0.070nm$, $r_{Nb(V)}=0.069nm$ 。

$PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ 熔融温度为 $1220^{\circ}C$,在PZ-PT-PMN陶瓷的烧结温度附近转变为液相,使烧结过程转化为液相烧结,加快了传质的速率,从而使坯体在更低的烧结温度时获得致密的烧结体。当PZ-PT-PMN体系(平均粒度为 $1\mu m$,烧结2h)中PMN的含量为9%~11%时,烧结温度的下限可至 $1200^{\circ}C$,而PMN含量为4%~5%时为 $1250^{\circ}C$,因而PMN的加入显著降低了PZT体系的烧结温度;在相同条件下,PMN含量为9%~11%时,其烧结温度的范围可达 $100^{\circ}C$ (见图2),因而PZT中PMN的加入改善了PZT陶瓷的烧结条件。

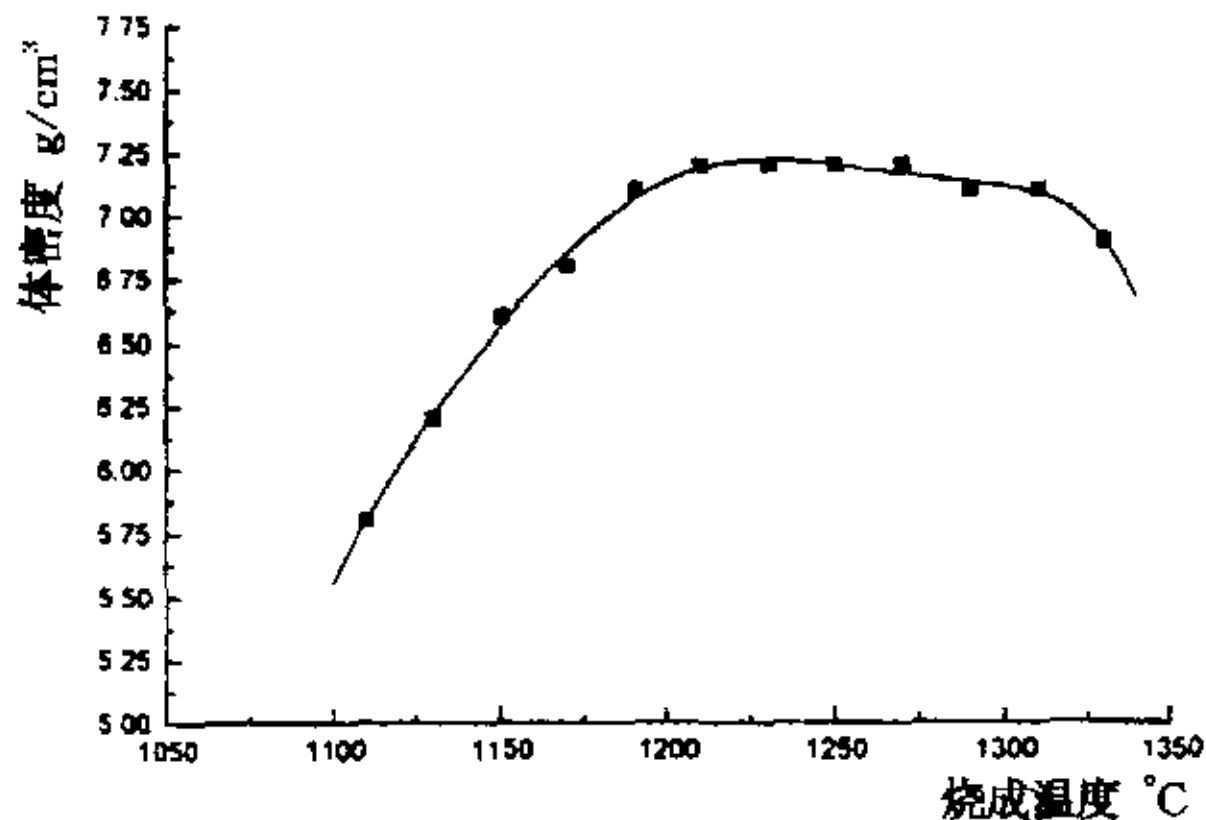


图2 PZ-PT-PMN热释电陶瓷体密度与烧结温度的关系
Fig 2 The relationship of density of PZ-PT-PMN pyroelectric ceramics to sintering temperature

同时PMN中的Mn(II)、Nb(V)能在PZT晶格中形成B位取代,兼有“软性”和“硬性”添加物的作用。由于 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (PMN)与PZT固溶体的晶格常数接近,而且晶体中彼此的离子半径接近,因而两者能形成连续的固溶体,克服了单纯添加金属氧化物时固溶限的限制。我们在配方中加入较大范围量的 $PbMn_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (2~11%质量分数);对于 $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ 中的Zr和Ti的配比, $x=0.94$ 时PZT陶瓷具有优异的热释电性能^[2],而且随着x的减小,PZT的晶格常数也变小并趋向于PMN的晶格常数,使两者的固溶体晶格畸变更小,有利于提高陶瓷的机械性能、降低介质损耗。陶瓷配方的设计如下。

表1 PZ-PT-PMN热释电陶瓷的组分

Table 1 The composition of PZ-PT-PMN pyroelectric ceramics

加入量(g)	PZ	PT	PMN
1 [#] 系列	86.2	4.8	5~11
2 [#] 系列	83.3	11.5	2~11

实验发现在2[#]配方中再掺杂一定量的低熔点的金属氧化物后烧成的陶瓷显示出较好的热释电和机械加工性能。

2.2 PbO的挥发与防止

PbO的熔点为 $890^{\circ}C$,超过这个熔融温度就挥发,PbO的蒸气压随温度升高而增大。在陶瓷PZ-PT-PMN体系中,由于形成固溶体挥发温度有所提高,但超过 $1000^{\circ}C$ 也开始挥发,体系的实际烧损率见表2,导致烧成的陶瓷中化学组成比偏离,从而影响产品的性能,因而必须防止PbO的挥发。

在试样周围覆以含PbO的 ZrO_2 粉末(粉末组成与体系中相似,则PbO蒸气压相近),极大抑制了陶瓷体系中PbO的挥发。如表3所示,烧结前后体系的质量变化很小,看不出明显的PbO烧损。

表2 不同温度下陶瓷烧结前后的质量变化

Table 2 The variety of mass before and after sintering at different temperature

编号	烧结温度 °C	预烧后质量 g	烧成质量 g	体系烧损率 %
1	1050	9.17	9.15	0.26
2	1150	9.09	9.03	0.59
3	1190	9.11	9.02	1.04
4	1230	9.20	9.09	1.20
5	1270	9.19	8.98	2.25

表3 以组分与体系近似粉层埋覆后不同温度下陶瓷烧结前后的质量变化

Table 3 The variety of mass before and after sintering at different temperature covered with powders

编号	烧结温度(°C)	预烧后质量(g)	烧成质量(g)
1	1110	9.72	9.76
2	1150	9.90	9.92
3	1190	9.88	9.91
4	1230	9.96	9.97
5	1270	9.67	9.70
6	1310	9.69	9.72

2.3 粒度与烧结条件的选择

将球磨50h以后的粉体送作SEM测试,其平均粒径约 $1\mu m$ 。

图2为按1.4步骤在各烧结温度下烧结的陶瓷体密度曲线。当温度为 $1200\sim 1280^{\circ}C$ 时陶瓷的体密度最大且较稳定。分别将于 $1170^{\circ}C$ 、 $1230^{\circ}C$ 、 $1310^{\circ}C$ 烧结的样品送作SEM测试,照片如图3所示。 $1170^{\circ}C$ 烧结试样,晶界较清晰,但晶粒细小仍呈圆形,空隙很多,未烧成。 $1230^{\circ}C$ 烧结试样,晶界清晰平直,彼此间夹角接近 120° ,晶粒大小适中,空隙很少,是烧

结良好,密度较高的陶瓷显微结构。1310°C 烧结时晶界圆滑,晶粒巨大,为二次晶粒长大所致;晶粒间玻璃相增多,有再熔

融现象,为烧结温度太高过烧所致。因而本实验选用的烧结温度范围为 1200~1280°C。

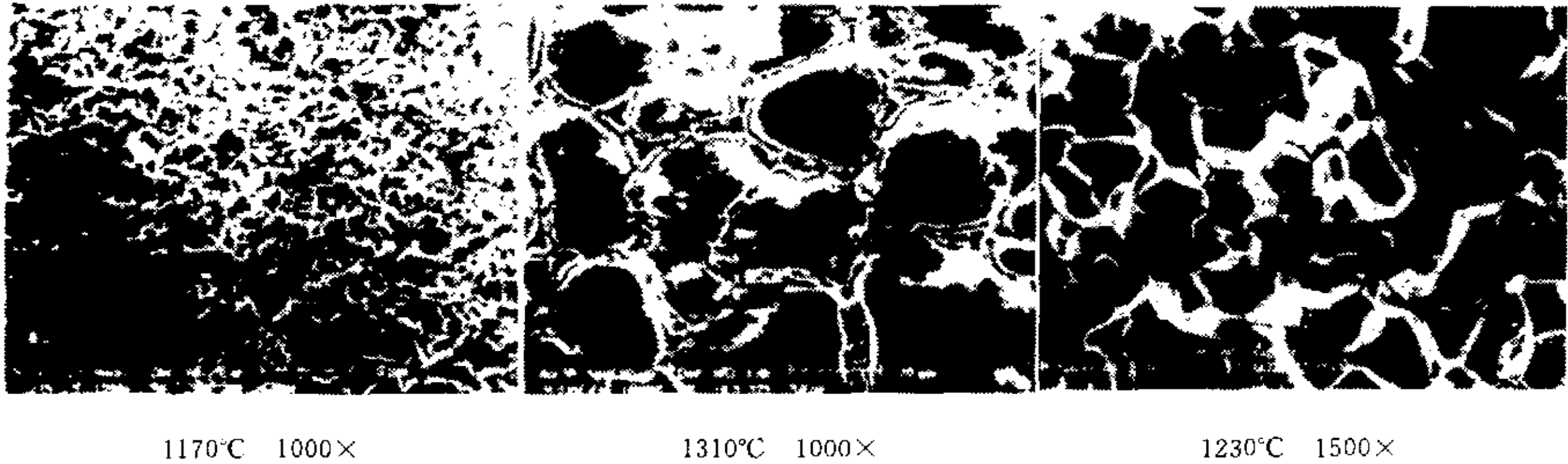


图 3 PZ-PT-PMN 热释电陶瓷在不同烧结温度的 SEM 照片

Fig 3 The SEM photos of PZ-PT-PMN pyroelectric ceramics at different sintering temperature

选择 1230°C 为实验的烧结温度,保温时间与体密度的关系如图 4 所示,当保温时间不小于 1.5h 时体密度达到并保持一个稳定的最大值,由于保温时间过长也导致 PbO 挥发增多,因而实验选择的烧结条件为 1230°C,保温 2h。

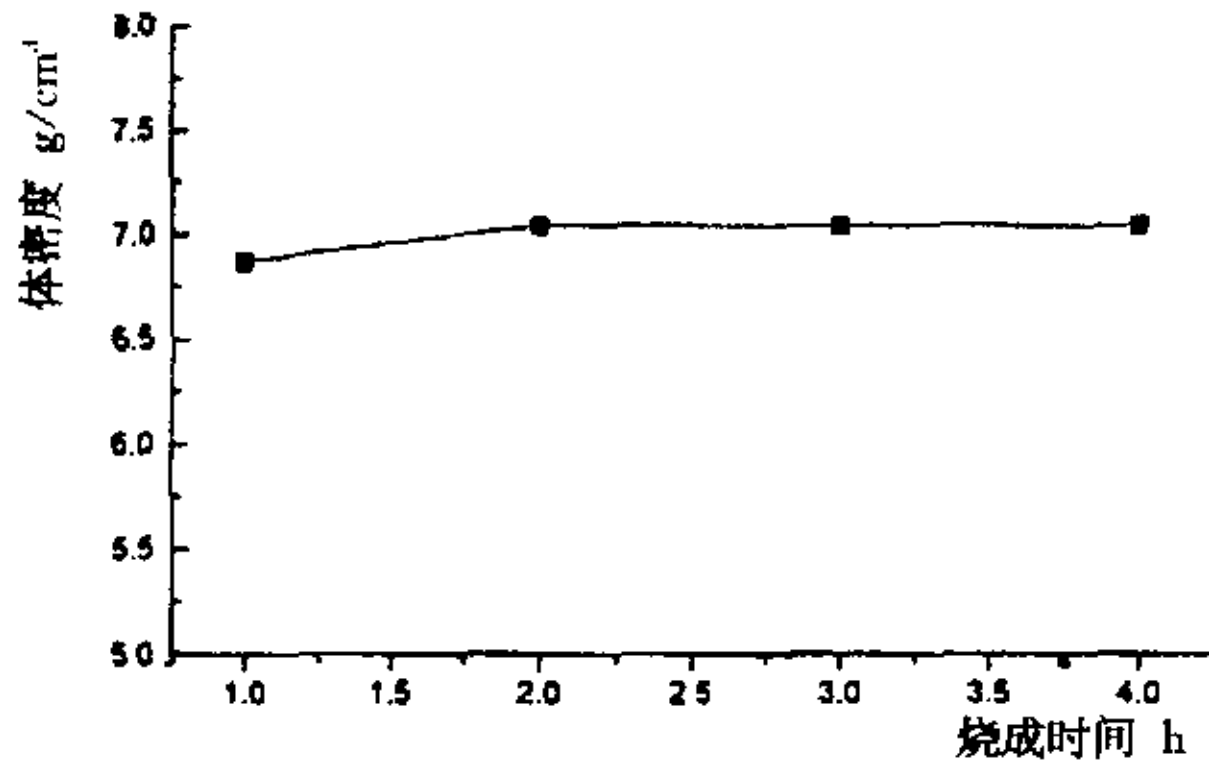


图 4 PZ-PT-PMN 热释电陶瓷体密度与烧结时间的关系

Fig 4 The relationship of density of PZ-PT-PMN pyroelectric ceramics to sintering duration

2.4 成型压力的选择

在选定的烧结条件下,当成型压力大于 $2t/cm^2$ 时最终烧成的陶瓷体密度变化不大。由于成型压力过高时容易在坯体中形成较大的压力梯度,在烧结时坯体开裂或形成内部的暗裂纹,从而严重影响产品的性能,因而本实验选择成型为 $3t/cm^2$,保压 2min,一次成型。

2.5 陶瓷试样的 XRD 分析

PZ-PT-PMN 热释电陶瓷的 XRD 分析图谱如图 5 所示,图谱显示的噪声很小,衍射峰峰形尖锐、强度高,说明制得的陶瓷试样微观上各元素分子分布均匀、排列重复性好,晶胞边长相对涨落小。

2.6 陶瓷实样的热释电参数测试

将制得的各批陶瓷试样切割成 0.3mm 厚的薄片,经被电极、极化后作热释电参数的测定。所得的陶瓷试样经同济大学功能材料研究所测试室室温下的热释电参数如下所示。

热释电系数 $P: 3.6 \sim 4.2 \times 10^{-8} C/cm^2 \cdot K$

电阻率 $\rho: 6 \times 10^{11} \Omega \cdot cm$

体密度: $7.5 g/cm^3$

居里点: $225^\circ C$

测试频率	1000Hz	10kHz	100kHz	1MHz
介电常数 ϵ_r	199	187	180	165
介质损耗 $\tan\delta$	0.021	0.014	0.007	0.001

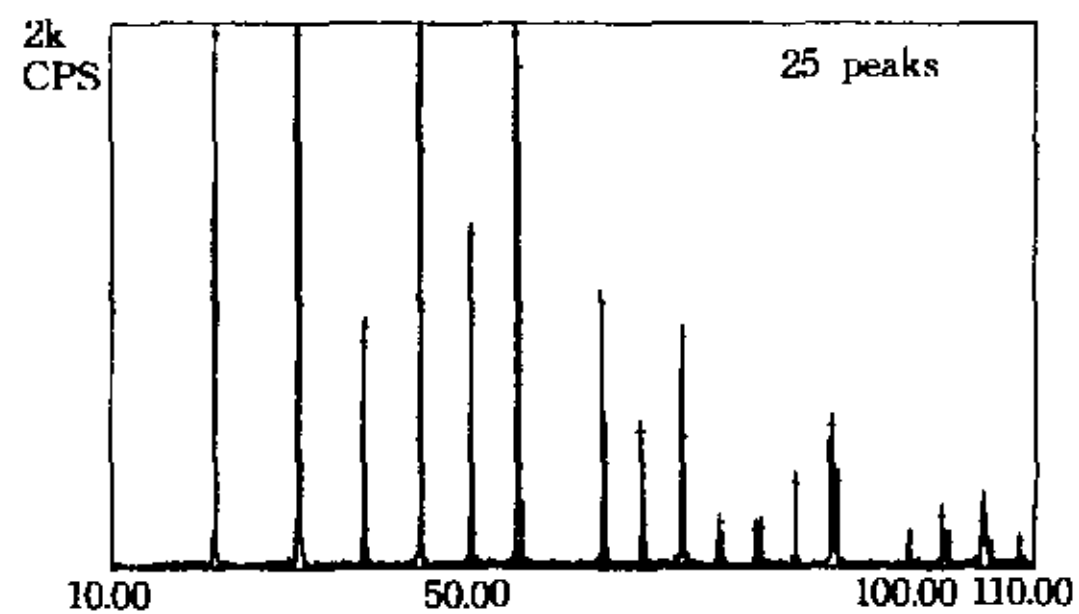


图 5 室温(25°C)下 PZ-PT-PMN 热释电陶瓷 XRD 分析图谱

Fig 5 The XRD spectra of PZ-PT-PMN pyroelectric ceramics at room temperature(25°C)

3 结论

(1)在较宽的范围内调节了 PZ、PT、PMN 的含量,通过分析晶体构型、原子半径等,设计了几个典型的配方,制得了相应的陶瓷材料,PMN 的加入显著改善了陶瓷的烧结条件。

(2)研究了烧结温度、烧结时间、模压压力等工艺参数与陶瓷热释电及机械性能的关系。

(3)制得的 PZ-PT-PMN 陶瓷具有热释电性能稳定、应用温度范围宽等特点,适用于常温下的红外探测领域。

参考文献

- 1 鄢国强,来旭春,周海丽. 材料导报,1999,13(5):63
- 2 杨同春,王旭升,张良莹,等. 功能材料,1997,28(5):492

(责任编辑 张 明)