

PLZT 压电陶瓷准同晶相界处 显微组织与性能的研究*

魏 伟** 姚萍屏 罗丰华***

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用粉末冶金法制备了压电陶瓷材料 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (简称 PLZT), 研究了 Zr 与 Ti 的原子比对材料物相组成、显微结构以及介电、压电性能的影响。XRD 和 SEM 分析结果表明, 当 $0.64 \leq x \leq 0.66$ 时, 材料近于准同晶相界; $x=0.65$ 时, 所得密度最高, 达到 $7.62\text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度为 96.33%, 介电、压电常数和机电耦合系数最大, 分别为 $\epsilon_r=1182$, $d_{33}=136.8\text{pc}/\text{N}$, $K_p=0.284$, 具有优良的综合电学性能。其原因主要是该陶瓷在电场作用下易发生准同晶相变。

关键词: PLZT; 压电陶瓷; 准同晶型相界; 显微组织; 性能

Study on microstructures and properties of PLZT piezoelectric ceramics at MPB

Wei Wei, Yao Pingping, Luo Fenghua

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Piezoelectric ceramics with the compositions of $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PLZT) ceramics were successfully prepared by powder metallurgy method. The effects of Zr/Ti ratio, x , in the vicinity of the morphotropic phase boundary (MPB) on the phase structure, microstructure and electrical and piezoelectrical properties of PLZT ceramics have been investigated. The density of sample was measured by Archimedes, the phase structure and microstructure were analysed by XRD and SEM. The results indicate that the ceramics are similar to that at MPB while $0.66 \leq x \leq 0.64$, and if x is at 0.65, they have excellent properties such as: $\epsilon_r=1182$, $d_{33}=136.8\text{pc}/\text{N}$. The main cause for the improved properties is due to easy occurrence of MPB in the ceramics.

Key words: PLZT; piezoelectric ceramics; morphotropic phase boundary (MPB); microstructure; property

自从 B. Jaffe 发现锆钛酸铅 (PZT) 压电陶瓷以来, PZT 系压电陶瓷以其优良的介电和压电性能得到广泛应用^[1-4], 特别是在准同型相界^[5]附近 (MPB, Zr 与 Ti 的比值为 0.48 ~ 0.52, 四方相含量与菱方相含量接近), PZT 压电陶瓷具有优异的介电和压电性能。

近年来, 随着电子器件向集成化、微型化发展^[6], 传统压电陶瓷材料由于晶粒粗大 ($3 \sim 5\mu\text{m}$)

已不能满足需要^[7]。因而, 具有细晶结构的 PZT 压电陶瓷材料^[8]成为近期研究的热点。

笔者以机械合金化所得超细粉末为原料, 为了改善细晶陶瓷的压电效应掺杂了镧元素, 采用传统粉末冶金工艺制备出具有细晶结构的 PLZT 压电陶瓷, 重点研究了压电陶瓷在 MPB 处的显微组织及介电、压电性能的变化。

* 国家攻关项目 (JPPT-115-2-714)

** 魏 伟 (1983 ~), 男, 硕士研究生。E-mail: weiwei19840922@126.com

*** 通讯作者: 罗丰华。E-mail: fenghualuo@mail.csu.edu.cn

收稿日期: 2009-03-04

1 试样制备与检测方法

1.1 试样制备

试样的化学成分为 $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_{0.98}\text{O}_3 + 10\% \text{Pb}_3\text{O}_4$ (质量分数), 其中 $x = 0.58, 0.62, 0.64, 0.65, 0.66$ 。加入 10% 过量的 Pb_3O_4 可以补偿烧结过程中 PbO 的挥发流失, 以避免焦绿石相的产生, 并且在烧结过程中形成液相而强化烧结效果。试验原料为分析纯的 Pb_3O_4 、 ZrO_2 、 La_2O_3 和 TiO_2 粉末, 在 QM-3SP2 型高能球磨机上进行球磨, 球料比为 15:1, 采用直径分别为 21.0mm、10.6mm、5.5mm 的氧化锆球, 球磨转速为 400r/min, 球磨时间为 12h。在 CMT-7205 型电子万能试验机上压制直径为 12mm 的压坯, 压制压力为 700MPa。压坯在箱形电阻炉中烧结, 烧结温度为 1100℃, 保温 120min, 升/降温速率均为 5℃/min。为了减少烧结过程中 PbO 的挥发流失, 在加盖的刚玉坩埚中放置适量的 PbZrO_3 粉末。将烧结好的陶瓷圆片打磨抛光、清洗、烘干。然后在陶瓷圆片双面涂覆导电银浆, 于 150℃ 烧渗银电极。然后, 在 100℃ 的硅油中极化, 极化电压为 3.0kV/mm, 极化时间为 20min。在室温下静置 24h 后测试其介电、压电性能。

1.2 检测方法

使用 Rigaku-3014 型 X 射线衍射仪分析粉末及烧结试样的物相组成, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 单色光辐射, 管电压 35kV、电流 20mA; 使用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉末颗粒形貌及烧结样的断口形貌;

由阿基米德排水法测量陶瓷的密度; 由 ZJ2817 型精密 LCR 测试仪测出室温下 1 kHz 的电容值 C 并计算出介电常数 ϵ_r ; 压电常数 d_{33} 用 ZJ-3AN 型准静态 d_{33} 测量仪测出; 用 PV70 型阻抗分析仪测出谐振频率、反谐振频率和相应的谐振阻抗 r , 计算出机电耦合系数 K_p 。

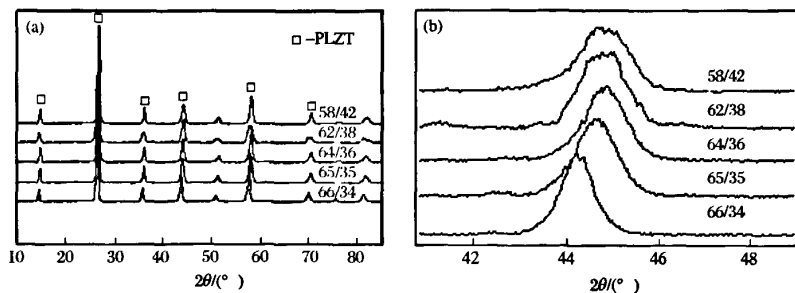
2 结果与讨论

2.1 锆钛比对陶瓷相结构的影响

图 1(a) 为不同 Zr 与 Ti 比 PLZT 压电陶瓷的 XRD 衍射图谱。由图 1(a) 可知, 试样均为具有典型的钙钛矿结构的 PLZT 相, 未出现具有焦绿石结构的杂质相。

PZT 或 PLZT 陶瓷随着 Zr 与 Ti 比的变化, 会发生准同晶相变, 即存在菱方相和四方相之间的转变过程。对于 PZT 陶瓷, 准同型相变的 Zr 与 Ti 比在 53/47 附近, Zr 与 Ti 比值大时为菱方相, Zr 与 Ti 比值小时为四方相。菱方相和四方相的 XRD 图谱基本上相似, 只是在 42°~48° 存在区别, 在这个衍射角度范围内, 菱方相只有一个衍射峰 (200)_R, 而四方相则存在 (200)_T 和 (002)_T 两个衍射峰^[9]。

图 1(a) 中 5 个试样的衍射峰在 42°~48° 基本上没有区别, 无法判断是菱方相还是四方相。将 42°~48° 衍射角度的 XRD 图谱放大, 列于图 1(b)。从图 1(b) 可以看出, 随着 Zr 与 Ti 比值的降低, 衍射峰的变化规律分为两个阶段, 从 66/34 到 64/36, 衍射峰向右偏移; 而 62/38、58/42, 衍射峰有明显宽化现象。



(a) XRD 图谱; (b) (a) 图局部的放大图

图 1 不同 Zr 与 Ti 比值的陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern for different ratio of Zr, Ti

由于 Zr 与 Ti 比值降低时, 菱方相具有向四方相的转变的趋势, 文献报道 PLZT 陶瓷在所研究的高 Zr 与 Ti 比值成分范围也为菱方相^[10], 由此推断 Zr 与 Ti 比 66/34 时为菱方相。由于 Ti 的离子半径

(0.061nm) 小于 Zr 的离子半径 (0.072nm), Ti 离子取代 Zr 离子后具有更高的电子密度对处于面心的氧离子吸引力也更强, 从而造成了晶格常数与晶胞体积的变小, 衍射峰向大角度方向移动。因此随着

Zr 与 Ti 比从 66/34 降低到 64/36,衍射峰发生向右偏移的现象。

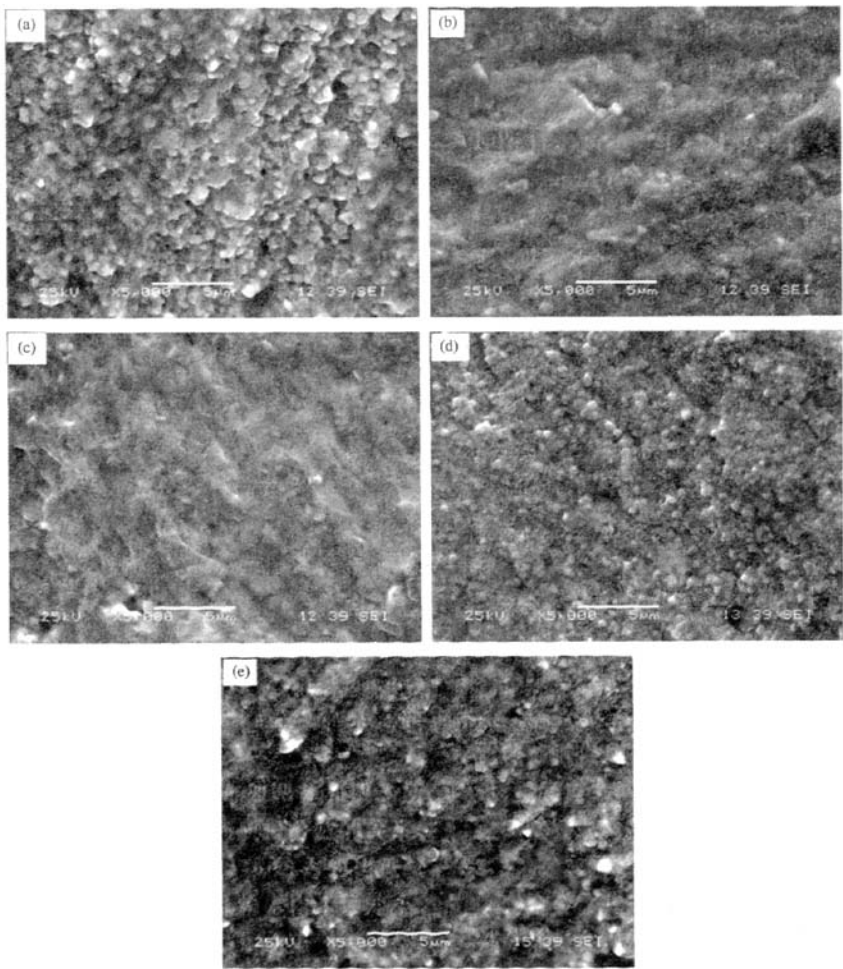
Zr 与 Ti 比值为 62/38 和 58/42 时,衍射峰发生宽化现象与准同晶相变相关。当发生准同晶相变时,四方相的 $(002)_T$ 和 $(200)_T$ 两个衍射峰与菱方相的 $(200)_R$ 峰迭合在一起,形成 3 条衍射峰重合的情况,当 XRD 衍射仪步进扫描时步进角度过大,或者扫描精度不高时,3 条衍射峰不能明确分离出来,因此出现了衍射峰宽化的现象。当完全转变成四方相时,2 条衍射峰不能明确分离,也会出现宽化的现象。

由以上分析可知,Zr 与 Ti 比值从 66/34 变化到

64/36,PLZT 陶瓷处于菱方相结构;而 Zr 与 Ti 比值从 64/36 变化到 58/42,试样处于菱方相向四方相的准同晶相变过程,甚至有可能完全转变成四方相结构。

2.2 锆钛比对陶瓷断口形貌的影响

不同的锆钛比值的试样四方相和菱方相含量不同,可能会对陶瓷显微组织产生影响。因此,笔者将不同锆钛比值的试样进行断口形貌检测。图 2 为不同 Zr 与 Ti 比值试样断口的 SEM 照片。从图 2(a)、2(d)及 2(e)可以看出清晰的晶界,晶粒特征比较明显,晶粒平均尺寸均小于 $1\mu\text{m}$ 。图 2(b)、2(c)中,晶粒间晶界比较模糊,晶粒特征不明显。



(a)66/34; (b)65/35; (c)64/36; (d)62/38; (e)58/42

图 2 不同 Zr 与 Ti 比的陶瓷的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photos of the ceramics at different ratio of Zr,Ti

对比 XRD 衍射的结果,Zr 与 Ti 比值为 66/34 (图 2(a))、65/35(图 2(b))、64/36(图 2(c))对应

菱方相结构,而62/38(图2(d))和58/42(图2(e))对应四方相结构或者双相共存结构。由于比值为65/35和64/36的两个试样非常接近四方相结构区,因此在外力作用下可能发生相变,从而造成晶体某个方向的剪切强度降低。由于表层晶体还可能形成双相结构,则试样断裂时不再表现出沿晶断裂特征,断裂前可能出现晶粒变形或滑移,造成晶界不清晰。

而对于Zr与Ti比为66/34,离四方结构相区比较远,不易出现应力诱发相变;Zr与Ti比为62/38和58/42两种试样处于四方相区或者双相区。在应力作用下,三种试样由于晶界强度低于晶内强度,易发生沿晶断裂,因而表现出完整的晶粒组织。

另外,由图2(a)、2(d)、2(e)可知,由于采用机械合金化方法制备超细粉末,降低了烧结温度,因而晶粒尺寸比传统固相法制备样品的晶粒要小^[11]。

从以上分析可以推断,比值为65/35和64/36的两个试样由于接近菱方→四方同晶转变区,很容易在外力、电场或磁场等的作用下发生准同晶相变。

2.3 锆钛比对陶瓷密度的影响

图3为PLZT压电陶瓷的密度随Zr与Ti比变化曲线。由图3可知,试样的密度随Ti含量的增加先增加后降低,当Zr与Ti比为65/35时,密度达到了最大值 $7.62\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度为96.33%。这是由于比值为65/35和64/36处于菱方相向四方相转变的区域,由于任何温度起伏的变化,会造成菱方向四方的转变,这使得内应力变得松弛,处于相变烧结过程,有利于提高材料密度。而Zr与Ti比值为66/34试样离四方结构相区比较远,缺乏相变的活化增强烧结作用;Zr与Ti比值为62/38和58/42两种试样中四方相过多,四方相本身要比菱方相晶格要大,同时也缺乏相变活化增强烧结的作用,因此这三个试样的密度比较低。

2.4 锆钛比对陶瓷介电、压电性能的影响

图4为PLZT陶瓷试样的压电常数 d_{33} 、相对介电常数 ϵ_r 及机电耦合系数 K_p 随Ti含量变化曲线。由图4可知, ϵ_r 、 d_{33} 及 K_p 随着Ti含量的增加有先增加而后减少的现象。当Zr与Ti比值为65/35时,都达到最大值,分别为1182、136.8pC/N及0.284。

根据PLZT的室温相图^[12]及XRD衍射图谱的分析可知,当Zr与Ti比值为65/35时,PLZT试样的成分处于准同型相界附近,试样的压电及介电性能

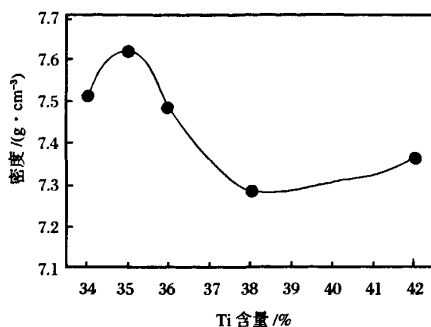


图3 烧结密度随Ti含量的变化曲线

Fig. 3 Sintering density as a function of relative concentration of Ti

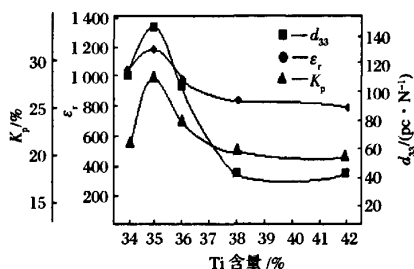


图4 d_{33} 、 ϵ_r 及 K_p 随Ti含量的变化曲线

Fig. 4 d_{33} 、 ϵ_r and K_p as a function of relative concentration of Ti

同时达到极大值。其原因是:该试样处于菱方相区,并且非常接近准同晶相界处,所以由其转变为四方相结构所需克服的势垒很低,因此很容易由于外部作用而发生菱方相→四方相转变。四方相自发极化有6个可能方向,而菱方相的自发极化有8个可能方向,在相界附近就有14个可能的极化方向^[1]。因此,该试样在电场作用下,易于导致内应变松弛,电畴易于取向,转向系数较高^[10],因而具有最高的压电常数和机电耦合系数。

3 结论

1) 随Zr与Ti比减少, $\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 陶瓷材料发生菱方相→四方相的准同晶相变, $x=0.66$ 、0.65、0.64时为菱方相, $x=0.62$ 、0.58时进入菱方-四方双相区或者四方相区。

2) 接近菱方→四方相界的试样,即 $x=0.65$ 时,具有最高密度,密度达到 $7.62\text{g}/\text{cm}^3$,相对密度为96.33%。

(下转第171页)

大后减小。在 60MPa 压制时,压坯中孔隙尺寸变小,颗粒间较多空气无法排出,氧化最严重。继续增大压力,压坯致密度提高,颗粒间残留空气量降低,氧化减少。故合理的加压方式对 Mg 的氧化量影响很大。

3)在高真空条件下,520℃时 Mg 颗粒间残留的少量空气几乎耗尽,进一步提高热压温度,对 Mg 的氧化影响不大。

4)MgO 主要存在于 Mg 颗粒表面,其主要来源于热压前 Mg 原料表面部分氧化层和颗粒间残留的少许空气。

5)粉末压制压力高于 60MPa 时,在 620℃下进行真空热压,热压前 Mg 原料表面的氧化在 Mg 的氧化中约占 68%,对 Mg 的氧化起主要作用。

参考文献

- [1] Tang H G, Ma X F, Zhao W. Synthesis, structure and reactive mechanism of intermetallic W_4Mg . *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 354: 236 ~ 238
- [2] Tang H G, Ma X F, Zhao W. Synthesis, structure and reactive mechanism of intermetallic W_4Mg . *Intermetallics*, 2003, 11: 893 ~

896

- [3] 周敬. Mg-W 密度梯度材料的制备与性能研究. 武汉:武汉理工大学, 2007
- [4] 王雪敏. 镁合金高温氧化及表面改性研究. 上海:上海交通大学, 2007
- [5] Martin L P, Orlikowski D, Nguyen J H. Fabrication and characterization of graded impedance impactors for gas gun experiments from tape cast metal powders. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 427: 83 ~ 91
- [6] 沈强. W-Mo-Ti 体系梯度飞片材料的制备及其准等熵压缩特性. 武汉:武汉理工大学, 2001
- [7] Martin L P, Patterson J R, Orlikowski D, et al. Application of tape-cast graded impedance impactors for light-gas gun experiments. *Journal of Applied Physics* 102, 023507, 2007
- [8] 陈虎魁, 刘建睿, 黄卫东. 镁熔体在空气/HFC-134a 气氛中的高温氧化特性及机理分析. *金属学报*, 2007, 6(43): 625 ~ 630
- [9] 刘永辉, 张佩芬. 金属腐蚀学原理. 北京: 航空工业出版社, 1993
- [10] 郑润芬, 梁成浩. 镁合金的腐蚀与表面氧化技术进展. *轻合金加工技术*, 2005, 9(33): 12 ~ 15
- [11] 姜洪义, 冷永刚, 张联盟. Mg_2Si 固相反应的热力学评估及工艺优化. *武汉理工大学学报*, 2001, 8(23): 7 ~ 10

(上接第 166 页)

3)当 $x = 0.65$ 时,即 $Pb_{0.92}La_{0.08}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})O_3$ 陶瓷材料的介电、压电常数和机电耦合系数最大,分别为 $\epsilon_r = 1182$, $d_{33} = 136.8 \text{ pc/N}$, $K_p = 0.284$, 其原因是该陶瓷在电场作用下易于发生准同晶相变。

参考文献

- [1] 贾菲 B, 库克 W R, 贾菲 H, 等. 压电陶瓷. 林声和. 译. 北京: 科学出版社, 1979: 136 ~ 185
- [2] Hiroshi Maiwa, Osamu Kimura, Kazuo Shoji, et al. Low temperature sintering of PZT ceramics without additives via an ordinary ceramic route. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 2383 ~ 2385
- [3] Miclea C, Tanasoiu C, Miclea C F, et al. Effect of lead content on the structure and piezoelectric properties of hard type lead titanate-zirconate ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 4055 ~ 4059
- [4] Soma Dutta, Choudhary R N P, Sinha P K. Structural, dielectric and piezoelectric properties of aluminium doped PLZT ceramics prepared by sol-gel route. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 430: 344 ~ 349

- [5] 张孝文, 陈克丕. 弛豫铁电材料在准同型相界附近结构和性能研究的最新进展. *无机材料学报*, 2002, 5(3): 385 ~ 391
- [6] 雷淑梅, 匡同春, 白晓军, 等. 压电陶瓷材料的研究现状与发展趋势. *佛山陶瓷*, 2005, 99(3): 36 ~ 38
- [7] 李尚平, 徐永利, 苏建华, 等. 驱动器用陶瓷材料发展与展望. *压电与声光*, 1999, 12(6): 483 ~ 487
- [8] Lee Jae Shin, Mun Seok Choi, Nguyen Viet Hung, et al. Effects of high energy ball-milling on the sintering behavior and piezoelectric properties of PZT-based ceramics. *Ceramics International*, 2007, 33: 1283 ~ 1286
- [9] 陆翠敏, 孙清池, 徐明霞, 等. $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})_{0.05}Zr_{x}-Ti_{0.95-x}O_3$ 压电陶瓷准同型相界附近的性能. *硅酸盐学报*, 2005, 33(5): 543 ~ 546
- [10] 李振荣, 张良莹, 姚熹, 等. $PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O_3-PbTiO_3$ 系统准同型相界附近的介电、热释电和压电性能. *硅酸盐学报*, 2000, 28(3): 199 ~ 203
- [11] 魏伟, 姚萍屏, 罗丰华, 等. 高能球磨对锆钛酸铅粉末性能的影响. *粉末冶金材料科学与工程*, 2008, 5(56): 300 ~ 304
- [12] 柏朝辉, 巴学巍. 锆钛酸铅 (PLZT) 陶瓷材料的显微结构和性能. *长春理工大学学报*, 2005, 28(2): 79 ~ 83