● 试验研究 Experimental Research ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.04.001

烧结工艺对 $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$–$0.05Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ 无铅陶瓷组织和电性能的影响

徐 鑫,李晨薇,吕振林
(西安理工大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710048)

摘 要:采用两步烧结法制备了 $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-$0.05Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ 无铅压电陶瓷,并研究了烧结工艺对陶瓷微观结构和电学性能的影响。结果表明,0.95KNN-0.05BZT 可以在较宽的温度区间内使用两步烧结法制备,并且提高第一步烧结的温度以及延长第二步的保温时间可以改善 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的密度、压电性能和介电性能的作用。最佳工艺参数为 1 190 ℃/10 min/1 050 ℃/15 h,其性能如下 d_{33}=136.7 pC/N、k_p=50%、εr=1698 和 $\tan\delta$=0.023。

关键词:压电陶瓷;铌酸钾钠;锆钛酸钡;两步烧结法
中图分类号:TM22+5; TB321 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2019)04-0331-05

Effects of the Sintering Process on the Microstructure and Electrical Properties of $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$–$0.05Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ Lead-free Ceramics

XU Xin, Li Chenwei, LYU Zhenlin
(School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: The $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$-$0.05Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ lead-free piezoelectric ceramics were prepared by two-step sintering method. The influence of sintering process on microstructure and electrical properties of ceramics was studied. The results show that 0.95KNN-0.05BZT could be prepared by two-step sintering method in a wide temperature range. In addition, increasing the sintering temperature in the first step and prolonging the holding time in the second step can improve the density, piezoelectric and dielectric properties of 0.95KNN-0.05BZT ceramics. Optimum process parameters for 1 190 ℃/10 min/1 050 ℃/15 h, its performance for the d_{33}=136.7pC/N, k_p=50%, εr=1698 and $\tan\delta$=0.023, respectively.

Key words: piezoelectric ceramics; potassium sodium niobate; zirconate barium titanate; two-step sintering

近年来,由于对环境保护和人类健康重视程度的提高,研究人员试图找到一种可以取代目前在电子和微电子器件中广泛使用的铅基电子材料的替代品,$(K_xNa_{1-x})NbO_3$(KNN)系陶瓷由于其高压电系数和居里温度而得到了广泛的研究,铌酸钾钠基压电陶瓷是目前最有前途取代铅基陶瓷的无铅压电陶瓷体系[1]。

围绕改善 KNN 陶瓷的烧结能力和电性能研究人员进行了很多实验,例如通过掺杂烧结助剂或第二相以及 A,B 位的取代是改善 KNN 系陶瓷的常用方法[2,3]。另一方面,$Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ 陶瓷(缩写为 BZT)具有剩余极化强度高,矫顽场小和压电常数高等特点,关于将两者复合制备 KNN-BZT 无铅压电陶瓷也进行了很多研究。然而,随着 BZT 含量的增加,KNN-BZT 陶瓷难以使用常规固相烧结烧结[4,5]。我们的研究小组发现,当 BZT 的含量超过 0.05mol%时,KNN-BZT 陶瓷很难通过常规固相烧结法制备[6]。在本实验中,采用两步烧结法制备了 $0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO3$-$0.05Ba(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$,并研究了烧结工艺对它们的相、微观结构和电学性能的影响,以获得最佳烧结工艺[7]。

1 实验材料与方法

采用 Na_2CO_3 (99.8%)、K_2CO_3 (99.9%)、Nb_2O_5 (99.95%)、$BaCO_3$(99%)和 TiO_2(99%)等分析级金属氧化物或碳酸盐粉末作为原料,采用两步烧结法制

收稿日期:2018-11-20
基金项目:暨南大学先进材料开放基金资助(JNIWRM2017020)
作者简介:徐 鑫(1994-),陕西宝鸡人,硕士生.研究方向:功能材料的制备.电话:18591731647,
E-mail:350091953@qq.com
通讯作者:吕振林(1963-),博士,教授.研究方向:粉末冶金及陶瓷材料的研究.电话:15991616129,
E-mail:lvzl2002@xaut.edu.cn

备 0.95 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO3$-0.05Ba $(Zr_{0.05}Ti_{0.95})O_3$ 陶瓷。为获得较准确的化学计量比，将所有原料在配料前置于真空烘箱中在 80 ℃下干燥 5 h，以除去水分。准确称量后，将 KNN 和 BZT 粉末以无水乙醇为介质用氧化锆球球磨 10 h，然后分别在 800 ℃和1200 ℃下预烧 3 h。将所有粉末(0.95KNN-0.05BZT)混合并再次用乙醇球磨 10 h，将烘干的粉末研磨过筛后，加入 5%的 PVA 粘合剂压制成厚度为 1.5 mm，直径为 15 mm 的圆形坯体。将样品在 1 180~1 200 ℃($T1$)快速烧结，并在该温度下保温 0~20 min($t1$)，然后立即冷却至 1 000~1 100 ℃($T2$)，以该温度在空气中保温 5~15 h($t2$)。在烧结样品的顶部表面上和底部表面上披上银电极后，将陶瓷置于 3 kV/mm 的极化电压下，在 120 ℃的硅油中极化 15 min。极化后的样品在空气中常温静置 24 h 后再进行电性能的测试。使用 JSM-6700F 扫描电子显微镜检查微结构。通过 X 射线衍射 (XRD) 利用 Cu Kα 射线(XRD-7000)分析晶体结构，并且使用阿基米德法测量样品的密度。使用阻抗分析仪(Agilent 4294)对相对介电常数 εr 和介电损耗 tanδ 进行了测量。使用阻抗分析仪(Agilent 4294)测量机电耦合系数 k_p。使用压电测量仪(ZJ-4AN)测量压电常数 d_{33}。

2 实验结果及讨论

图 1 展示了在不同温度(T1)下 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的 XRD 图谱。可以看出，所有 KNN-BZT 陶瓷在室温下均呈现纯钙钛矿型结构，并且没有第二相出现。随着第一步烧结温度($T1$)的升高，样品的相结构变化不大。由(101)/(010)和(202)/(020)的分峰，其中(101)和(202)面的峰值较高，可以看出都保持了正交钙钛矿结构[10]。这表明两步烧结法可在 1 180 ℃和 1 200 ℃之间成功制备0.95KNN-0.05BZT 陶瓷，同时保持其晶格结构稳定性[8]。

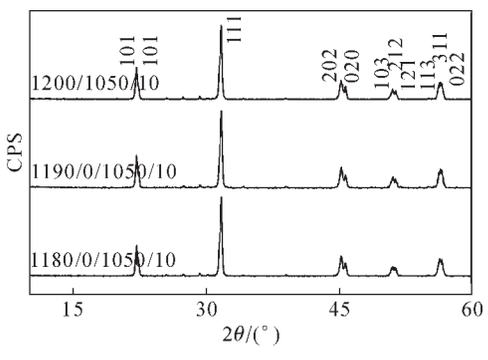

图 1 在不同 $T1$ 温度下 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics at different temperatures ($T1$)

在第一步不同保温时间($t1$)下 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的 XRD 图谱如图 2 所示，2θ 的为 42~48°，图谱清晰地表现出(202)峰强度随着保温时间($t1$)增加。陶瓷相具有从正交晶系(O)向立方晶系(T)的转变趋势[9]。对照随后的电性能分析，说明在该烧结工艺下陶瓷的压电和介电性能较为良好。

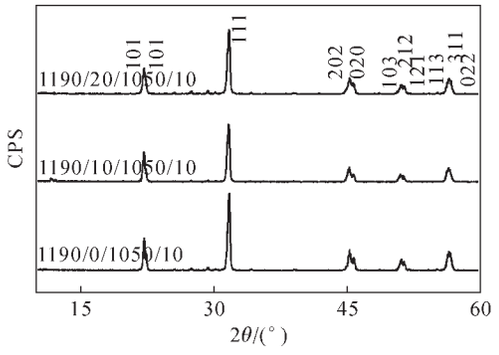

图 2 在不同保温时间($t1$)下 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics with different holding times ($t1$)

如图 3 所示，(202)和(020)峰倾向于重叠，但相结构的变化相对较小，故仍认为其所有相结构仍为正交型钙钛矿。因此，可以认为0.95KNN-0.05BZT 在 1 000 ℃至 1 100 ℃的较宽的温度区间内仍保持其相结构稳定性。

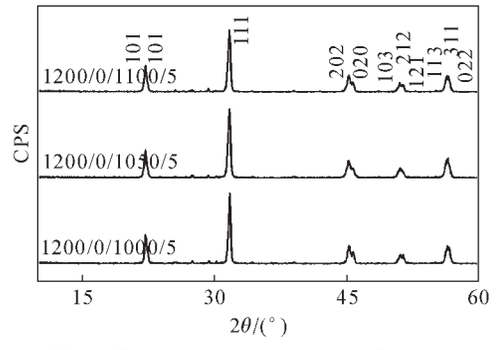

图 3 在不同 $T2$ 温度下 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics at different temperatures ($T2$)

通常，由于碱金属太易挥发，烧结保温时间越长，碱金属挥发量就会越多，这导致陶瓷相结构的变化[10]。如图 4，第二步保温时间($t2$)对相结构几乎没有影响[11]。但是，0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的衍射峰略微向小角度偏移，这可能是由于碱金属挥发造成的。由于烧结过程中钠离子比钾离子更易挥发，致使烧结样品中钾的相对含量增加，并且钾的离子半径(1.33 Å)大于钠的离子半径(0.97 Å)，导致了晶格膨胀，平面间距增大。根据布拉格方程，由于 θ 值减小，衍射峰位置向左偏移[12,13]。

图 5 为 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷在不同烧结工艺的 SEM 显微照片。可以看出，通过两步烧结工艺，

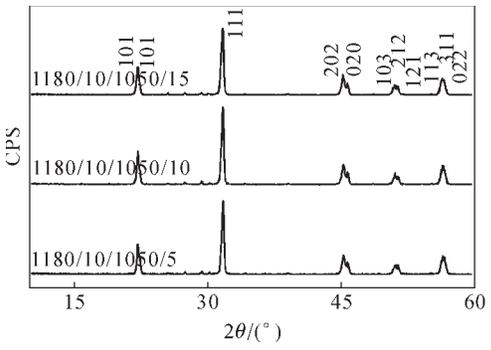

图 4　在不同保温时间($t2$)下 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的 XRD 图谱

Fig.4　XRD patterns of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics with different holding times ($t2$)

所有陶瓷都具有相似的微观结构。晶粒大小基本相同，晶粒之间的接触方式为面接触。此外，晶界扩散在烧结过程中起着重要作用。图 5(a~c)分别表示在 $T1$/0/1050/10 条件下烧结工艺下陶瓷的组织，其中 $T1$=1 180、1 190 和 1 200 ℃，随着温度的升高，陶瓷晶粒也逐渐增大，在 $T1$=1 200 ℃时可发现晶粒有明显的增大。图 5(d-f)分别表示了在 1 200/0/$T2$/5 下烧结的陶瓷的结构，其中 $T2$=1 000、1 050 和 1 100 ℃，可以看出(e)图中陶瓷的晶粒尺寸比较均匀，晶粒颗粒细小，境界扩散相对完全，并且密度较高，对比后续的性能分析也可看出，最佳的第二步温度为 1 050 ℃。图 5(g~i)分别表示了在 1 190/10/1050/$t2$ 下的烧结工艺，其中 $t2$=5、10 和 15 h。可以看出，随着第二步保温时间的增加晶粒尺寸有略微增大的趋势，并且试样形貌较为完整，且致密度较高。

进一步结合不同烧结工艺下的相对密度（如图 6）分析可知，两步烧结法制备的 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷可以在较宽的温度区间内保持较高的相对密度。无论对于烧结条件 $T1$ 从 1 180℃到 1 200 ℃，$T2$ 从 1 000 ℃至 1 100 ℃，还是 $t2$ 保温时间增加至 15 h，陶瓷的相对密度都保持在 95%以上（$T2$ 为 1 000 ℃时可能温度偏低，但是相对密度仍然在 90%以上）。对比相对密度可发现，$T1$ 温度的升高对相对密度有提升，而第一阶段保温时间 $t1$ 对其的影响并不明显，并且适当的延长第二步保温时间 $t2$ 能进一步改善陶瓷的相对密度。

图 7 所示为不同烧结条件得到的 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的压电常数 d_{33} 和机电耦合

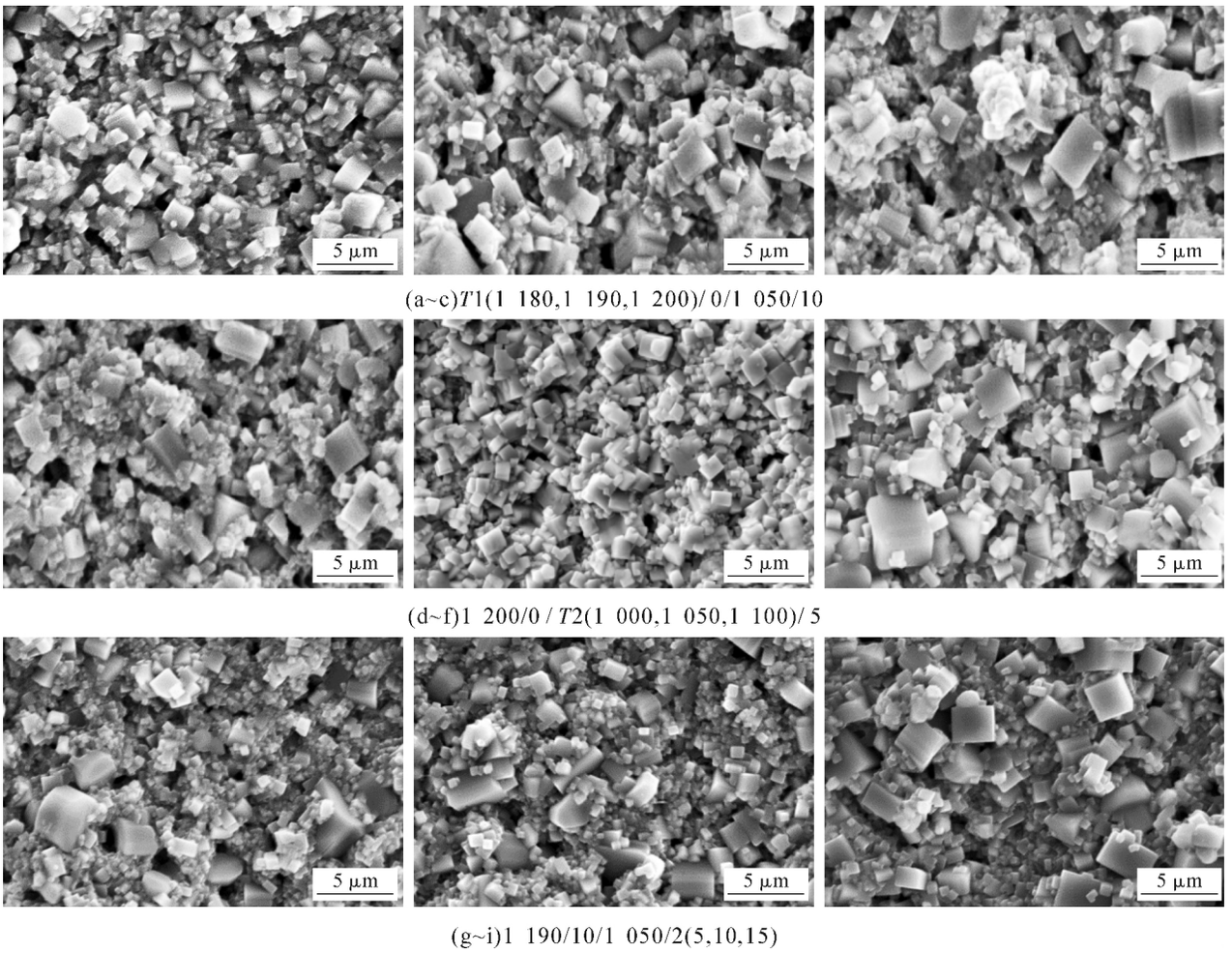

图 5　0.95KNN-0.05BZT 陶瓷不同烧结工艺的 SEM 显微照片

Fig.5　SEM images of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics during different sintering processes

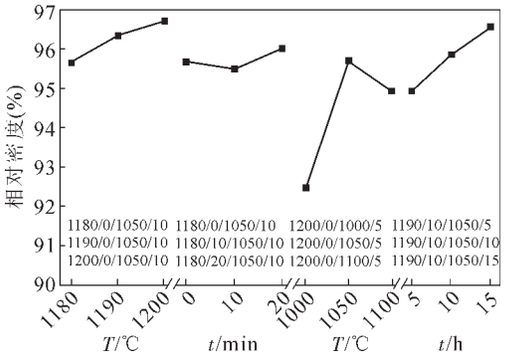

图 6 不同烧结工艺下 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的相对密度
Fig.6 The relative density of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics under different sintering processes

系数 K_p。从 3~9(a)看出，随着烧结温度的升高，陶瓷的压电常数有着缓慢上升，从 115 pC/N 增至 122 pC/N。增加第一阶段保温时间和第二阶段烧结温度变化对压电常数的变化影响并不明显。而从图 3~9(d)中可观察到，第二阶段的保温时间可以较大幅度的提升陶瓷的压电性能，烧结工艺 1 190/10/1050/15 下，压电常数增长到 137 pC/N。

此外，机电耦合系数 K_p 的变化与压电常数 d_{33} 的变化规律相似。烧结工艺 1 200/0/1 100/5 比烧结工艺 1 200/0/1 050/10 压电性能稍差，这应是第二阶段保温时间不同所导致的。相同地，比较烧结工艺 1 190/10/1 050/5 与烧结工艺 1 190/10/1 050/10 制备的陶瓷性能，可看出保温时间增至 10 h 对压电性能有很大的提升，d_{33} 和 K_p 分别为 136 pC/N 和 48.9%，继续再增加保温时间至 15 h，性能的升幅则明显缓慢，烧结工艺 1 190/10/1 050/15 制备的陶瓷性能对应 d_{33} 和 K_p 分别为 136.7 pC/N 和 50%。由此可以推断第二阶段保温时间对陶瓷的性能有一定的影响，但是过长时间对陶瓷致密度的提高有限。

图 8 为不同烧结工艺下制备的0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的介电性能。烧结工艺为 1 180/0/1 050/10 时，制备的陶瓷的介电常数为 1 542；烧结工艺为 1 200/0/1 050/10 时，制备的陶瓷的介电常数为 1 554，而烧结工艺为 1 180/0/1 050/10 的陶瓷介电常数增长至 1 619。第一阶段保温时间与第二阶段烧结温度对介电性能的影响不明显，在 1 000~1 100 ℃介电常数保持在 1 500 左右。从 3~10(d)中可以看出第二阶段保温时间对介电性能的影响与其对压电性能的影响相似，当保温时间为 15 h 时介电常数增大到 1 698，说明两步烧结法的第二阶段保温时间对改善压电陶瓷的压电和介电性能影响起到关键作用。从图 3~10(a~d)中可发现介电损耗 tanδ 一直稳定在一个较低的水平，约 0.023。在长时间保温(15 h)制备的陶瓷介电损耗仍然较小，说明两步烧结法能有效的抑制碱金属元素挥发，在较宽的温度区间制备 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷。

3 结论

采用两步烧结法制备了晶粒均匀、尺寸细小且致密度高的无铅 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷。在其他烧

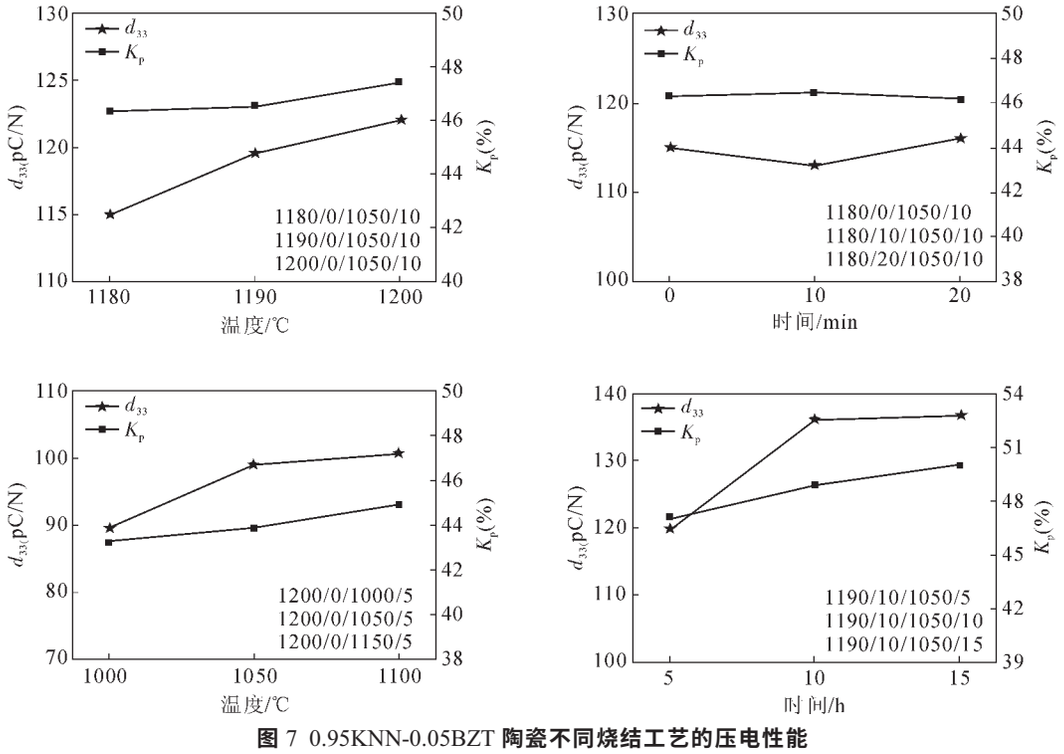

图 7 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷不同烧结工艺的压电性能
Fig.7 Variations in the electrical properties of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics

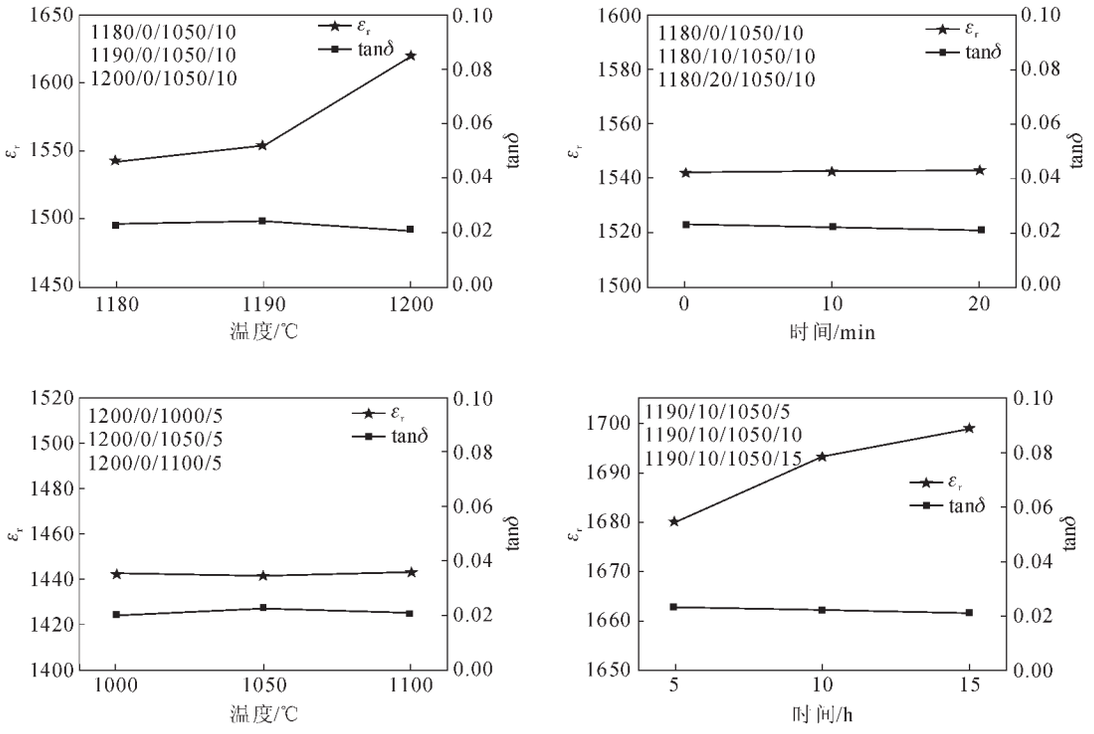

图 8　0.95KNN-0.05BZT 陶瓷不同烧结工艺的介电性能

Fig.8　Variations in the dielectric properties of the 0.95KNN-0.05BZT ceramics

结条件不变的情况下，随着第一步烧结温度的提高，相对密度先增大后减小。延长第二步保温时间可以改善 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷的压电和介电性能。两步烧结法可有效抑制碱金属的挥发，表明可在较宽的温度范围内制备 0.95KNN-0.05BZT 陶瓷。优化后的烧结工艺如下：1 190 ℃/10 min/1 050 ℃/15 h，其性能如下 d_{33}=136.7 pC/N，k_p=50%，εr=1 698，tanδ=0.023。

参考文献：

[1] Saito Y, Takao H, Tani T, et al. Lead-free piezoceramics [J], Nature, 2004 (432) :84.

[2] Gao D J, Kwok K W, Lin D, et al. Microstructure and electrical properties of La-modified $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J], J. Phys. D Appl. Phys., 2009 (42): 035-411.

[3] Abazari M, Akdoğan E K, Safari A. Dielectric and ferroelectric properties of strain-relieved epitaxial lead-free KNN-LT-LS ferroelectric thin films on $SrTiO_3$ substrates [J], J. Appl. Phys., 2008 (103): 104-106.

[4] Dunmin L, Kwok K W, Chan H L W. Effects of MnO_2 on the microstructure and electrical properties of 0.94 ($K_{0.5}Na_{0.5}$)NbO_3-0.06Ba($Zr_{0.05}Ti_{0.95}$)O_3 lead-free ceramics[J], Mater. Chem. Phys., 2008 (109): 455-458.

[5] Zhang Y, Sun H J, Chen W. Influence of cobalt and sintering temperature on structure and electrical properties of $BaZr_{0.05}Ti_{0.95}O_3$ ceramics[J], Ceram. Int., 2015 (41) :8520-8532.

[6] Wei N, Wang J, Lia B, et al. Improvement of the piezoelectric and ferroelectric properties of (K, Na)$_{0.5}NbO_3$ ceramics via two-step calcination-milling route[J], Ceram. Int., 2015 (41) 9555-9559.

[7] Bafandeh M R, Gharahkhani R, Lee J S, et al. Sintering behavior, dielectric and piezoelectric properties of sodium potassium niobate-based ceramics prepared by single step and two-step sintering [J], Ceram. Int. 2015(41) 163-170.

[8] Feng W, Huang Y Q, Du H W, et al. Microstructure and electrical properties of (1-x)$K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-x($Ba_{0.85}Ca_{0.15}$)($Zr_{0.1}Ti_{0.9}$)O_3 lead-free piezoelectric ceramics [J], J. Mater. Sci-Mater. El., 2013 (24) : 3262-3268.

[9] Lei C, Ye Z G. Lead-free piezoelectric ceramics derived from the $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$-$AgNbO_3$ solid solution system [J], Appl. Phys. Lett, 2008 (93) :042901.

[10] Wu L, Zhang J L, Wang C L, et al. Influence of compositional ratio K/Na on physical properties in (K_xNa_{1-x})NbO_3 ceramics[J], J. Appl. Phys., 2008 (103) :084116.

[11] Wu J G, Xiao D Q. Effects of K/Na ratio on the phase structure and electrical properties of ($K_xNa_{0.96-x}Li_{0.04}$)($Nb_{0.91}Ta_{0.05}Sb_{0.04}$)$O_3$ lead-free ceramics[J], Appl. Phys. Lett., 2007(91): 252907.

[12] Cavalheiroa A A, Zaghete M A, C O Paiva-Santos, et al. Effect of the Addition of Potassium or Lithiumon the Columbite Precursor Microstructure[J], Mater. Res., 2002 (5) :399-404.

[13] Balsys R J, Davis R L. The Structure of Lithium$_{0.43}$ Sodium$_{0.36}$ Cobalt Oxide$_{1.96}$ using Neutron Powder Diffraction [J], Solid State Ionics, 1994(69): 69-74.