

文章编号: 1000-324X(2004)05-1199-04

机械合金化制备 PLZT(5/54/46) 陶瓷

彭青松¹, 江 莞¹, 王 刚¹, 李敬锋²

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 清华大学材料系, 北京 100084)

摘 要: 研究了机械合金化制备 PLZT 陶瓷. 实验结果表明, 采用纳米 TiO_2 原料, 球磨 5h 就能得到 PLZT 粉体, 而采用微米 TiO_2 原料, 球磨 30h 也只有少量的 PLZT 出现. 可见纳米粉体在机械合金化制备 PLZT 粉体过程中起了重要的作用. 机械合金化制备的 PLZT 粉体具有很好的烧结性能, 在 1000°C 的烧结条件下可以得到致密度达 97% 的 PLZT 陶瓷, 并且所得 PLZT 陶瓷的压电性能和铁电性能与其它文献报道的相当. 这为实现铁电陶瓷与电极低温共烧打下了基础.

关 键 词: 纳米; 机械合金化; 高能球磨; PLZT 陶瓷

中图分类号: TB 383 **文献标识码:** A

1 引言

自锆钛酸铅 (PLZT) 陶瓷发现以来, 人们对它进行了大量的研究. 其中 PLZT 粉体的制备是一个十分重要的方面, 因为粉体的制备与陶瓷的性能有很密切的关系. 通常, 人们用氧化物固态反应的方法来制备 PLZT 粉体^[1,2]. 后来, 许多湿化学方法也用来制备超细 PLZT 粉体, 如化学共沉淀法^[3], 溶胶-凝胶法^[4] 和水热法^[5]. 每种方法都有自己的优点和缺点. 如, 传统的固态反应法简单但所得粉体活性不高, 要求烧结温度高, 因而容易造成组分的挥发, 并且很难实现与电极材料的低温共烧; 湿化学方法相对复杂, 通常要用价格昂贵且对环境敏感的化学药品. 近年来, 通过高能球磨实现机械合金化 (MA) 的方法制备高活性的陶瓷粉体引起了很多材料研究人员的重视. 他们用这种方法成功地合成了纳米陶瓷粉体, 如: ZrO_2 ^[6], YBCO ^[7], Fe_2O_3 ^[8] 等粉体. 这种方法的优点是: (1) 工艺简单方便, 采用低成本且应用广泛的氧化物作为原料, 省去了煅烧这一步; (2) 机械合金化合成反应在室温下在密闭的容器中进行, 有效地抑制了易挥发组分的挥发问题; (3) 所得到的粉体具有高的烧结性^[9]. 本文介绍了用机械合金化制备 PLZT 陶瓷的研究结果.

2 实验

通常 PLZT 的化学分子式可以表示为 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y})_{1-x/4}\text{O}_3$, 一般以 $[100x/100y/100(1-y)]$ 来表示 PLZT 陶瓷中的 La/Zr/Ti 的组分. 本研究选用 PLZT(5/54/46) 是基于以往的研究^[10], 这一组分在三方和四方相界附近, 具有良好的压电性能. 原料采用氧化物 PbO , La_2O_3 , ZrO_2 和 TiO_2 , 其中 TiO_2 用了两种粒径的粉体, 所用原料粉体的纯度和平均粒径见表 1. 分别用纳米和微米 TiO_2 粉体, 按 PLZT(5/54/46) 组分配料, 记为 A 和 B 粉体. 对两种

收稿日期: 2003-09-20, 收到修改稿日期: 2003-12-10

作者简介: 彭青松 (1976-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 江 莞. E-mail: wanjiang@mail.sic.ac.cn

粉体分别进行高能球磨. 高能球磨实验在 GN-2 型高能球磨机 (沈阳科学仪器厂) 上进行. 球磨采用轴承钢球, 直径为 10mm, 球料比为 15:1, 球磨机转速为 500r/min.

表 1 所用原料的纯度和粒度
Table 1 Characterizations of raw materials used in this work

Materials	Purity/wt%	Powder size/ μm
PbO	99.99	2
La ₂ O ₃	99.9	1.5
ZrO ₂	99.5	2.2
TiO ₂	99.5	2.5
TiO ₂	99.5	6×10^{-2}

球磨所得粉体的相组成由 X 射线衍射 (XRD) 确定. 球磨 A 粉体 20h 所得的粉体压成直径为 14mm 的生胚, 用锆酸铅作为保护气氛, 在 1000~1200°C 下烧结保温 2h 得到烧结样品. 将样品磨平到约 1mm 厚, 再镀上银电极, 在 80°C 条件下, 用 3kV/mm 的电场极化, 极化时间为 20min. 样品的密度用阿基米德法测定. 压电常数用 ZJ-3A 型准静态 d_{33} 测量仪 (中国科学院声学研究所) 来测量. 电滞回线用 Radiant RT600HVA 型 ferro-tester 来测量.

3 实验结果及讨论

3.1 机械合金化制备 PLZT 粉体

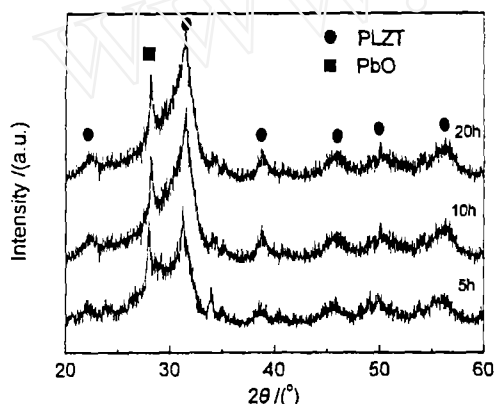


图 1 球磨 A 所得粉体样品的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of A sample milled for different time

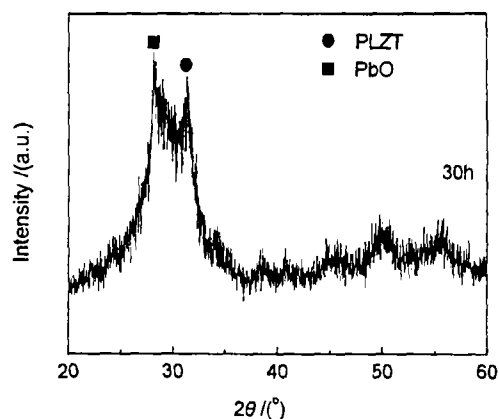


图 2 球磨 B 所得粉体样品的 X 射线衍射图谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of B sample milled for 30h

对 A 和 B 粉体球磨不同时间的样品进行了 X 射线衍射分析, 图 1 为 A 粉体球磨不同时间的衍射图谱, 图 2 是 B 粉体球磨 30h 的衍射图谱. 对于 A 粉体, 球磨 5h 就有 PLZT 的峰出现, 但此时 PLZT 的峰强度与 PbO 的峰强度相当. 但是随着球磨时间的延长 PLZT 与 PbO 的峰相对强度也逐渐增强, 这表明 PLZT 的含量也逐渐增多. 特别是球磨 20h 后, PLZT 的含量已成为主要组成. 而对 B 粉体, 球磨 30h 后, 只有很少量的 PLZT 出现. A 和 B 粉体的差别是所用 TiO₂ 原料粉体粒度不同, A 中 TiO₂ 为纳米粉体, 平均粒径为 60nm, B 中 TiO₂ 的平均粒径为 2.5 μm . 一般认为机械合金化合成粉体的过程是机械能转换为化学能的过程, 这种转换过程需要越过一个能量势垒, 即完成合成反应的能量. 在本研究中, 机械合金化的参数是固定的, 即提供的机械能是相当的. 只是原料 TiO₂ 粉体的粒度不同, 对于 A 粉体, 由于纳米粒子的存在, 使合成 PLZT 的能量势垒降低, 从而很容易合成 PLZT 粉体. 而对于 B 粉体, 由于不是纳米粉体, 在目前的机械合金化条件下, 不能达到 PLZT 粉体合

成所需要的能量, 因此很难使反应完成. 图 3 为机械合金化 A 粉体 20h 后所得 PLZT 粉体的 SEM 照片, 从图中可以看出, 由机械合金化制得的 PLZT 粉体粒度很细约 200nm 左右.

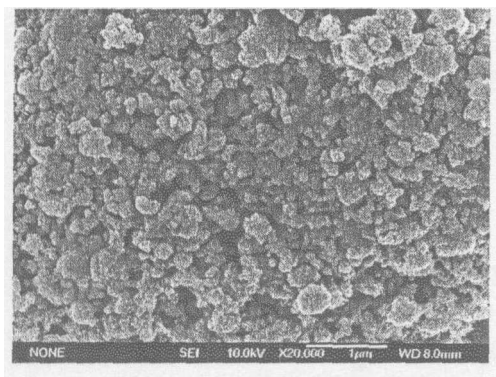


图 3 粉体 A 球磨 20h 后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM photo of PLZT powders milled for 20h

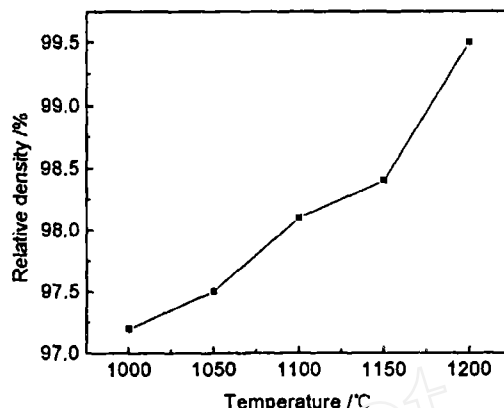


图 4 粉体球磨 20h 烧结温度与相对密度的关系

Fig. 4 Relative density of the PLZT ceramics vs sintering temperature

3.2 机械合金化制备 PLZT 粉体的烧结特性

图 4 为球磨 A 粉体 20h 所得 PLZT 粉体烧结密度曲线. 从图中可以看出: 随着烧结温度的升高, 材料的密度增加. 在 1000°C 条件下, PLZT 陶瓷的相对密度就可以达到 97% 以

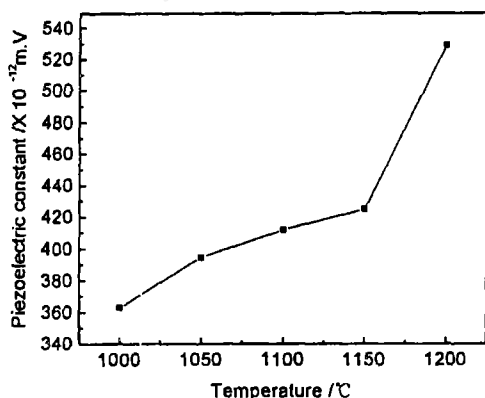


图 5 PLZT 陶瓷的压电常数与烧结温度的关系

Fig. 5 Piezoelectric constant of the PLZT ceramics vs sintering temperature

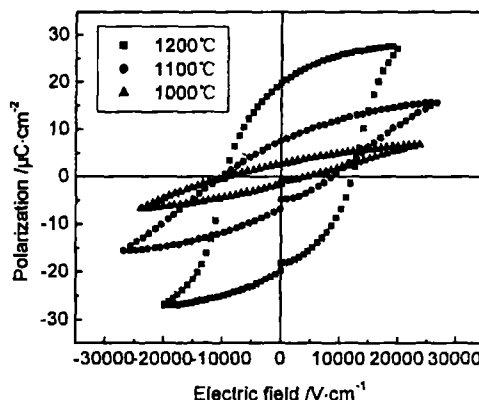


图 6 PLZT 陶瓷在不同烧结温度下的电滞回线

Fig. 6 Hysteresis loops for the PLZT ceramics vs sintering temperature

上. 然而, 用传统的氧化物固相反应法制备的粉体, 要烧结得到相同致密度的 PLZT 陶瓷, 从文献中可以看到, 其所需要的烧结温度一般至少 1200°C. 由此可见, 机械合金化所制备的 PLZT 粉体有很高的烧结活性, 可以降低烧结温度大约 200°C. 这样在很大程度上减少了烧结过程中铅成分的挥发, 避免了组分的偏离. 更为重要的是这样低的烧结温度为实现铁电材料与电极低温共烧提供了可能.

3.3 机械合金化制备 PLZT 陶瓷的压电性能

图 5 是机械合金化粉体制备的 PLZT 陶瓷压电常数与烧结温度的关系. 从图中可以看到, 压电常数随烧结温度的升高而增大. 这是因为: 随着烧结温度的升高, 如前所述 PLZT

陶瓷的致密度增加,同时 PLZT 陶瓷的晶粒逐渐长大,这使得 PLZT 陶瓷压电常数随着烧结温度的升高表现出与材料的致密度曲线相对应的关系.图 6 是 PLZT 陶瓷在不同烧结温度下的电滞回线.随着烧结温度的升高,PLZT 陶瓷的饱和极化和剩余极化都是增大的.这是因为随烧结温度的升高,PLZT 陶瓷的晶粒在长大,随着粒径的增大,粒子边界所占的体积分数减小,结果,粒子边界与畴壁的耦合效应减小,这种耦合效应会阻碍畴的定向和畴壁的运动.这样,畴壁的迁移率就会减小,畴的定向增大,从而使饱和极化和剩余极化增加^[11,12].

4 结论

采用纳米 TiO₂ 原料,球磨 5h 就能成功地合成 PLZT 粉体,而用微米 TiO₂ 原料,球磨 30h 只有很少量的 PLZT 出现,可见,纳米粒子在机械合金化合成 PLZT 粉体中起了十分重要的作用.机械合金化制备的 PLZT 粉体有很高的烧结活性,在 1000℃ 的温度下可以得到致密度达 97% 的 PLZT 陶瓷,比传统固相反应方法的烧结温度低约 200℃.同时机械合金化制备的 PLZT 陶瓷也具有良好的铁电和压电性能.由此可见,机械合金化是一种很好的制备 PLZT 陶瓷粉体的方法.

参考文献

- [1] Haertling G H, Land C L. *Ferroelectrics*, 1972, **3**: 269-280.
- [2] Haertling G H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (4): 797-818.
- [3] Kitaoka K, Kozuka H, Yoko T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (5): 1189-1196.
- [4] Cerqueira M, Nasar R S, et al. *Mater. Lett.*, 1998, **35**: 166-171.
- [5] Das R N, Pathak A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (12): 3357-3360.
- [6] Jiang J Z, Poulsen F W, et al. *J. Mater. Res.*, 1999, **14** (4): 1343-1352.
- [7] Simoneau M, L'Esperance G, et al. *J. Mater. Res.*, 1994, **9** (3): 535-540.
- [8] Jiang J Z, Lin R, et al. *J. Phys. D Appl.*, 1997, **30** (10): 1459-1467.
- [9] Kong L B, Ma J, Zhang T S. *J. Mater. Res.*, 2001, **16** (6): 1636-1643.
- [10] Poosanaas P, Uchino K. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, **61**: 36-41.
- [11] Damjanovic D, Demartin M. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, **68** (21): 3046-3048.
- [12] Randall C A, Kim N, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (3): 677-688.

Preparation of PLZT Ceramics via Mechanical Alloying

PENG Qing-Song¹, JIANG Wan¹, WANG Gang¹, LI Jing-Feng²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The preparation of PLZT ceramics via mechanical alloying was studied. The result shows that PLZT powders can be synthesized via high energy ball milling for 5h with nano-TiO₂ powders, while only very weak PLZT peak can be found from the XRD pattern of the oxide mixtures milled for 30 h without nano-TiO₂ powders. So nano TiO₂ particles are very important to synthesize PLZT powders via mechanical alloying. High density PLZT ceramics were obtained by using the ball milled powders by sintering from 1000 to 1200℃. Piezoelectric and ferroelectric measurement results of the sintered PLZT ceramics were comparable with the values reported in the literature for the same composition.

Key words nano; mechanical alloying; high energy ball milling; PLZT ceramics