

反应烧结技术制备铌镁酸铅压电陶瓷

张晓泳, 周科朝, 李志友, 文 佳

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 采用反应烧结工艺制备铌镁酸铅陶瓷, 研究不同 Mg 源反应物对陶瓷物相组成和微观结构的影响。结果表明, 以 MgO 为反应物时, 在升温过程中部分 PbO 未参与反应, 即使在 1 200 °C 保温 4 h 后仍会有 $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ 焦绿石相残留, 对晶粒生长及致密化进程起阻碍作用, 难以在低温下实现高相对密度, 基体晶粒在 PbO 熔化后通过溶解-析出机制形成近球状形貌。以 $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料时, 由其热分解所得的 MgO 具有更为细小的粒度和较高的反应活性, 在 850 °C 保温 1 h 即可充分反应获得单一钙钛矿物相, 保温 4 h 后相对密度可达 95%, 晶粒形貌随温度升高从近球状演变成紧密排列的多面体。

关键词: 铌镁酸铅; 压电陶瓷; 反应烧结; 镁源反应物

中图分类号: TM 282

文献标识码: A

Preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics by reaction sintering method

ZHANG Xiao-yong, ZHOU Ke-chao, LI Zhi-you, WEN Jia

(State Key laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics were prepared by reaction-sintering process. The effect of magnesium precursors on the phase composition and microstructure of ceramics was investigated. The results show that some PbO does not participate in the synthesis reaction when using MgO as a reactant during heating-up process, leading to the residue of $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ pyrochlore phase even sintered at 1 200 °C for 4 h. The pyrochlore phase retards the grain growth and densification. The high relative density can't be achieved at low temperature. After melting of PbO, the nearly spherical grain morphology is formed through dissolving-precipitating mechanism. When $(\text{MgCO}_3)_4\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ reactant is used, fine MgO with high reactive activity is obtained from its composition. The completion of reaction to obtain single-phase perovskite is achieved at 850 °C for 1 h. The relatively density is 95% sintered at 850 °C for 4 h. The polyhedral-shaped grains arranging tightly are formed during heating-up process.

Key words: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$; piezoelectric ceramics; reaction-sintering process; magnesium precursor

铌镁酸铅系压电陶瓷($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, PMN)是近年来被广泛研究的一类压电陶瓷。它具有较高的介电常数和电致伸缩效应、相对低的烧结温度和电致应变滞后、回零性和重现性好以及具有弥散相变和频率色散等诸多优点^[1-2], 在多层陶瓷电容器(MLCC)、微位移器、制动器、机敏材料和器件等方面有着广阔的应用前景^[3-5]。传统的PMN制备方法主要采用固相

合成技术, 即通过将氧化物原料混合均匀后在高温下直接反应而得, 但此工艺容易残留焦绿石有害相并恶化其压电性能^[6]。Swartz和Shrout^[7]提出了可有效避免焦绿石相残留的二次预合成技术, 即首先由MgO和 Nb_2O_5 在约1 000 °C反应生成 MgNb_2O_6 铌铁矿相, 然后由 MgNb_2O_6 和PbO在约800 °C二次反应生成PMN钙钛矿相。除固相合成技术之外, 制备PMN还可通过高

温熔盐^[8]、溶胶-凝胶^[9-10]、化学法^[11-12]和高能球磨^[13]等多种工艺。但是这些工艺均存在一些不足:高温熔盐工艺需要合理控制熔盐反应环境,且产物需清洗去除助熔剂;溶胶-凝胶和化学共沉淀工艺所用原料成本较高,并且所得前驱体仍需高温焙烧以生成最终产物相;高能球磨工艺则容易在球磨过程中引入杂质。同时上述工艺制备所得为PMN粉体,制成压电器件需进一步致密化烧结。

而与其他制备方法相比,采用反应-烧结技术直接制备PMN陶瓷具有工艺最简单的优点。反应-烧结过程中如何抑制焦绿石相残留并提高致密度可从反应原料和反应烧结工艺两方面考虑。对于反应原料,可采取的措施有改变原料种类及配比、提高原料粉末混合均匀度等。如添加过量MgO^[14]和PbO^[15-16]由于可以促进PMN形成并有效抑制PMN在高温下分解生成焦绿石相而被广泛采纳;另外添加过量PbO还可补充PbO的挥发损失,并在高温下熔化后形成液相烧结促进致密化进程^[16]。针对工艺条件可考虑的因素有升/降温速率、烧结温度和时间及烧结气氛等。如流动O₂烧结气氛比空气气氛更利于消除烧结体内的孔隙^[17];合适的烧结温度可避免PMN钙钛矿相分解生成焦绿石相^[18];文献[6, 19]则报道了过快的升温速率不利于生成单一PMN钙钛矿相。可见只要合理控制合成工艺,反应-烧结工艺仍不失为一种快速简单的PMN陶瓷制备方法。由于尚未见不同反应物对反应-烧结过程中PMN物相组成及微观结构演变过程影响的详细报道,因此本文作者分别以MgO和(MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O作为镁源反应物,研究在反应-烧结过程中不同镁源反应物对PMN陶瓷物相组成、相对密度及微观组织形貌的影响。

1 实验

实验原料为PbO、Nb₂O₅、MgO和(MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O(均为分析纯等级)。将MgO和(MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O分别与PbO和Nb₂O₅以摩尔比 $n(\text{Pb}):n(\text{Nb}):n(\text{Mg})=3.05:2.00:1.02$ 在乙醇介质中与氧化锆球球磨混合20 h,干燥后将混合粉末模压成 $d\ 10\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ 的压坯(压力100 MPa)。将压坯埋入PbO/Al₂O₃混合粉末中并置于加盖刚玉坩埚内进行反应烧结,烧结温度和保温时间范围分别为850~1200℃和1~4 h。以MgO和(MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O反应原料制得PMN样品分别用PMN_{MO}和PMN_{MC}进行标识。用液态静力学方法测量样品密度并换算成相

对密度,用日本理学MAX2550型X射线衍射分析仪确定物相组成(Cu K_α单色光谱,40 kV),用美国AT公司SDT-Q600型热重分析仪对原料混合粉末进行差热和热重分析,用日本电子光学公司JSM-6360LV型扫描电镜观察样品断面显微结构。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果

图1和图2所示分别为不同烧结温度和保温时间下所得PMN_{MO}和PMN_{MC}的X射线衍射谱。对比图1和2可见,对于PMN_{MO},在850℃保温1 h后有较多Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.39}焦绿石相残留,虽然随着温度的

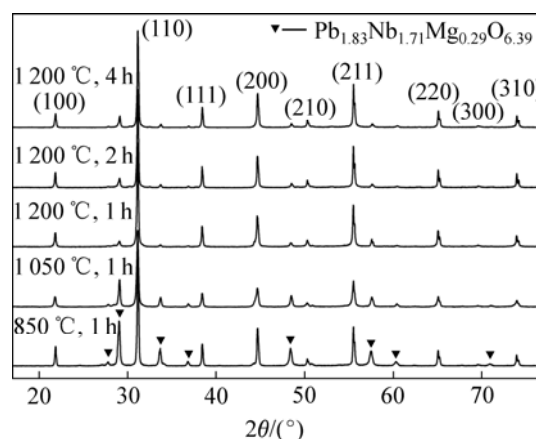


图1 以MgO为反应原料所得PMN_{MO}样品的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of PMN_{MO} by using MgO as magnesium precursor

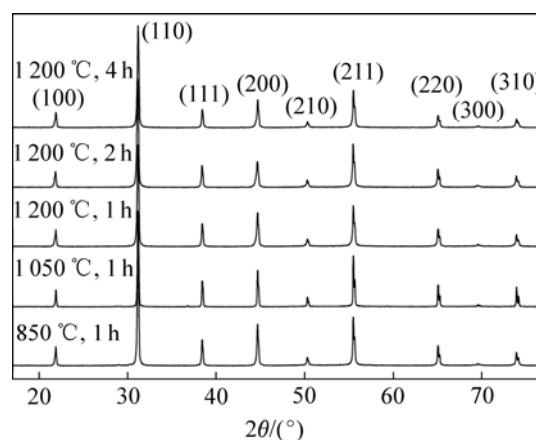


图2 以(MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O为反应原料所得PMN_{MC}样品的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of PMN_{MC} by using (MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O as magnesium precursor

升高及时间的延长焦绿石相残留含量有所减少,但在 1 200 °C 保温 4 h 后仍不能得到单一钙钛矿相陶瓷。而以 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料时, 850 °C 保温 1 h 后的 PMN_{MC} 样品即为单一钙钛矿相组成, 且随着烧结温度的升高和保温时间的延长, X 射线衍射谱未见明显变化。

图 3 所示为 PMN_{MO} 和 PMN_{MC} 原料粉末的热重和差热曲线。在 700 °C 之前两种原料粉末各自 TG 和 DTA 曲线中发生质量变化和出现吸/放热峰的温度区域基本相同。在 TG 曲线中, 两种原料粉末均在 200~400 °C 之间发生较明显的质量损失现象。对于 PMN_{MC} 原料粉末, 质量损失主要由 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 脱去结晶水(约 334 °C)和分解放出 CO_2 (约 354 °C)引起, 质量损失率约 6.5%。由于在制备过程中 PMN_{MO} 原料粉末所含 MgO 也会吸收了一些空气中的 H_2O 和 CO_2 , 因此在升温过程中所吸收 H_2O 和 CO_2 的释放同样会引起少量质量损失, 并在 DTA 曲线中呈现出相应放热峰, 但其质量损失率(约

2.5%)不及 PMN_{MC} 原料粉末。在 500~700 °C 之间, 两种原料粉末各自 DTA 曲线中出现的吸/放热峰则对应于氧化物之间发生一系列固相反应生成焦绿石相和 PMN 钙钛矿相^[20], 并且在 TG 曲线中出现了相应质量变化。温度升至 700 °C 以后, PMN_{MO} 对应 DTA 曲线在 838 °C 处出现了由 PbO 熔化引起的吸热峰, 由于 PbO 中溶有其他物质, 因此出现吸热峰对应温度要低于 PbO 正常熔化温度(约 887 °C), 而在 PMN_{MC} 对应 DTA 曲线中在 830 °C 左右并未见明显吸热现象。可见以 MgO 作为反应原料时, 在约 850 °C 时仍有部分 PbO 未参与反应, 并导致 $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ 焦绿石相残留; 而以 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为反应原料时, 各反应物之间在 850 °C 就能完全反应并得到单一钙钛矿相。 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在 300 °C 左右会发生熔化并分解成 MgO 、 H_2O 和 CO_2 , 熔化后的液相流动使分解所得 MgO 分布更均匀且粒度更为细小, 其反应活性也要高于以反应原料方式加入的 MgO , 因此有利于合成反应在相对较低的温度下充分进行并得到单一钙钛矿相的 PMN 陶瓷。

2.2 相对密度

图 4 所示为 PMN_{MO} 和 PMN_{MC} 在不同烧结温度下的相对密度—保温时间曲线。在相同烧结温度和保温时间下, 以 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料的样品 PMN_{MC} 其相对密度均要高于以 MgO 为反应原料的样品 PMN_{MO} 。对于 PMN_{MC} , 在 850 °C 保温 4 h 即可实现 95% 左右的相对密度, 几乎与 PMN_{MO} 在 1 200 °C 保温 4 h 所达到的相对密度(约 96%)相当, 从而表现出更好的烧结活性。由于过高的烧结温度不仅增加了 PbO 挥发损失的可能性, 同时也容易导致 PMN 钙钛矿相分解生成焦绿石相^[19], 因此以 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料更有利于实现在相对较低的烧结温度下获得较高相对密度的 PMN 陶瓷。

2.3 SEM 结果

图 5 和图 6 所示分别为不同烧结温度和时间下所得 PMN_{MO} 和 PMN_{MC} 断口的 SEM 像。可以发现 850 °C 保温 1 h 后的 PMN_{MO} 产物形貌仍然非常细小, 其粒度大小接近原料粉末。此时 PMN_{MO} 中有较多的 $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ 焦绿石相存在(如图 1 所示), 生成 PMN 钙钛矿相的反应仍在进行中。由于焦绿石相阻碍了基体晶粒长大及烧结致密化进程, 样品烧结收缩并不明显且相对密度非常低(图 3(a))。而相应

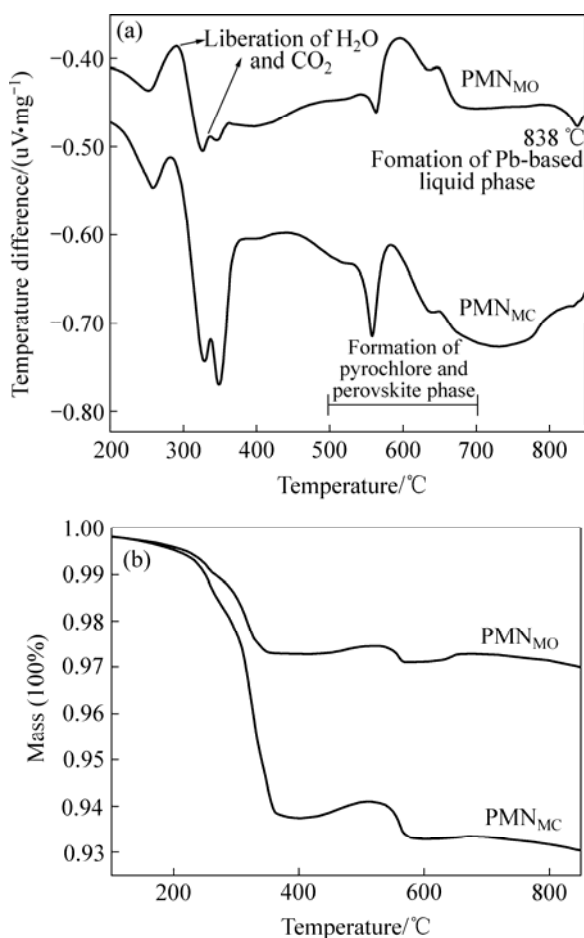


图 3 PMN_{MO} 和 PMN_{MC} 原料粉末的差热(a)和热重曲线(b)
Fig.3 TG (a) and DTA (b) curves of mixed powders to prepare PMN_{MO} and PMN_{MC}

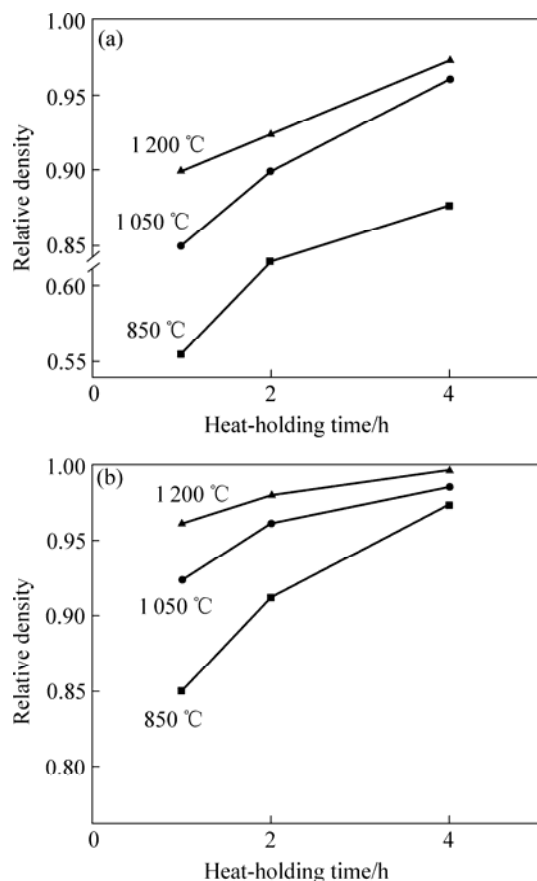


图4 PMN_{MO}和PMN_{MC}在不同烧结温度下的保温时间—相对密度曲线

Fig.4 Relative densities of PMN_{MO}(a) and PMN_{MC}(b) versus soaking time at various temperatures

PMN_{MC} 颗粒形貌则已演变成近球状, 粒度约为 2~3 μm , 且颗粒之间形成较明显的烧结颈。随着烧结温度的升高及保温时间的延长, PMN_{MO} 和 PMN_{MC} 的晶粒均发生长大, 但是在相同条件下 PMN_{MO} 的晶粒度要小于 PMN_{MC}。PMN_{MO} 晶粒形貌始终为近球状, 晶粒之间排列不紧密并且存在较多孔隙, 呈现出相对较低的相对密度; PMN_{MO} 晶粒形貌则由最初的近球状演变成多面体状, 晶粒之间为面接触并且排列紧密, 呈现出相对较高的相对密度。对于 PMN_{MO}, 在 850 $^{\circ}\text{C}$ 仍有部分 PbO 未参与反应, 熔化后表现为液相烧结, 液相会优先溶解具有高化学位的细小晶粒或者晶粒的尖角处, 然后析出到大晶粒表面, 导致晶粒形貌发生球化并长大。另外 PbO 熔化成液相后继续与焦绿石相反应生成 PMN 钙钛矿相, 液相含量也随之逐渐减少, 因而液相烧结对于促进晶粒长大的作用有限, 加上焦绿石相对 PMN 晶粒长大和烧结致密化进程的阻碍作用, 使得 PMN_{MO} 的晶粒尺寸和相对密度在相同工艺条件下始终要小于 PMN_{MC}。由此可见反应原料在反应—烧结制备 PMN 陶瓷过程中对材料的物相组成和烧结致密化进程都有着重要的影响: 反应原料选择不当不仅不利于合成反应充分进行得到单一—钙钛矿物相, 所生成的中间产物还会严重阻碍烧结致密化进程从而难以得到高致密度的 PMN 陶瓷。综上所述, $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 比 MgO 更适合反应—烧结制备 PMN 陶瓷。

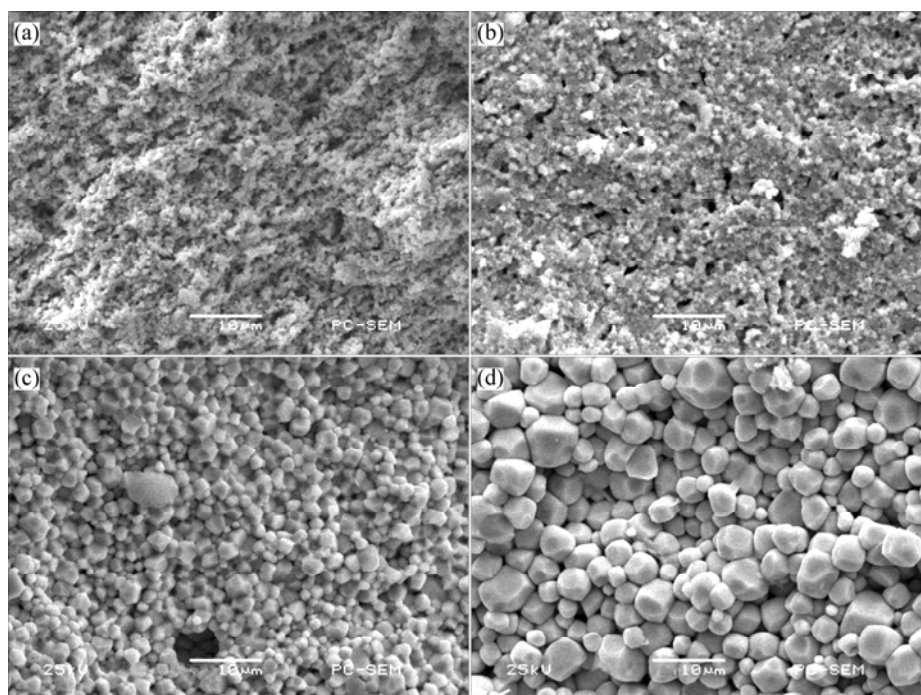


图5 以 MgO 为反应原料所得 PMN_{MO} 断口的 SEM 像

Fig.5 SEM micrographs of PMN_{MO} fracture when using MgO as magnesium precursor: (a) 850 $^{\circ}\text{C}$, 1 h; (b) 1050 $^{\circ}\text{C}$, 1 h; (c) 1200 $^{\circ}\text{C}$, 1 h; (d) 1200 $^{\circ}\text{C}$, 4 h

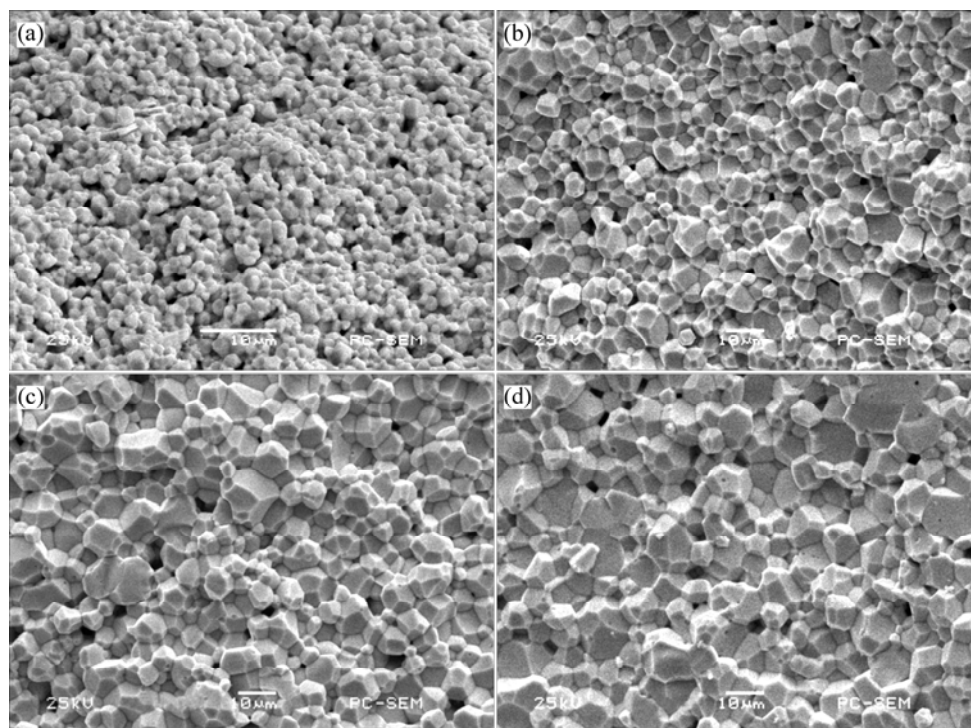


图 6 以 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应原料所得 PMN_{MC} 断口的 SEM 像

Fig.6 SEM micrographs of PMN_{MC} fracture when using $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as magnesium precursor: (a) 850 °C, 1 h; (b) 1 050 °C, 1 h; (c) 1 200 °C, 1 h; (d) 1 200 °C, 4 h

3 结论

1) 以 MgO 为反应物时, 由于其反应活性不足, 在升温过程中会有部分 PbO 未参与反应生成 PMN 钙钛矿相, 导致 $\text{Pb}_{1.83}\text{Nb}_{1.71}\text{Mg}_{0.29}\text{O}_{6.39}$ 焦绿石相残留, 即使在 1 200 °C 保温 4 h 后仍不能得到单一钙钛矿相的 PMN 陶瓷。焦绿石相的存在会阻碍基体晶粒生长及致密化进程, 因而难以在低温下实现高相对密度。基体晶粒则在 PbO 熔化后通过溶解—析出机制形成近球状形貌;

2) 以 $(\text{MgCO}_3)_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为反应物时, 由其热分解所得的 MgO 具有更为细小的粒度和较高的反应活性, 因此有利于反应充分进行, 在 850 °C 保温 1 h 即可得到单一钙钛矿物相, 保温 4 h 后相对密度可达 95%, 且晶粒形貌随温度升高从近球状演变成紧密排列的多面体状。

REFERENCES

[1] Gupta S M, Kulkarni A R. Synthesis and dielectric properties

of lead magnesium niobate—A review[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, 39(2): 98–109.

[2] 李龙土. 弛豫铁电陶瓷研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 1992, 20(5): 476–483.

LI Long-tu. Development of ferroelectric relaxor ceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1992, 20(5): 476–483.

[3] Okazaki K, Igarashi H. Structure-property relations in ceramic dielectric capacitors[J]. *Ferroelectrics*, 1979, 27: 263–268.

[4] Koh J H, Jeong S J, Ha M S, Song J S. Dynamic observation in piezoelectric aging behavior of $\text{Pb}(\text{MgNb})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ multilayer ceramic actuators[J]. *Ferroelectrics*, 2006, 332: 112–122.

[5] 荆 阳, 雒建斌, 路新春, 张 力. PMN-PZT 多层厚膜微致动器的制作与分析[J]. *机械工程学报*, 2005, 41(3): 107–111.

JING Yang, LUO Jian-bin, LU Xin-chun, ZHANG Li. Fabrication and analysis of PMN-PZT multilayer thick-film micro-actuator[J]. *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 2005, 41(3): 107–111.

[6] Lejeune M, Boilot J P. Formation mechanism and ceramic process of the ferroelectric perovskites: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [J]. *Ceramics International*, 1982, 8: 99–103.

[7] Swartz S L, Shrout T R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate[J]. *Materials Research Bulletin*, 1982, 17: 1245–1250.

[8] 夏 峰, 王晓莉, 张良莹, 姚 熹. PMN-PT 系陶瓷的熔盐法合

- 成及其压电性能研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(1): 114–117.
- XIA Feng, WANG Xiao-li, ZHANG Liang-ying, YAO Xi. Preparation of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics by molten salt synthesis and its piezoelectric properties[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(1): 114–117.
- [9] Beltran H, Maso H, Julian B, Cordocillo E, Carda J B, Escribano P, West A R. Preparation and characterization of compositions based on PbO - MgO - Nb_2O_5 using the Sol-Gel Method[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003, 26: 1061–1065.
- [10] 王 歆, 庄志强. PMN-PT 弛豫铁电粉体和薄膜的无机盐-凝胶法制备[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(S1): 68–71.
- WANG Xin, ZHUANG Zhi-qiang. Preparation of PMN-PT relaxor ferroelectric prodders and films by a soluble-inorganic salt-gel method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(S1): 68–71.
- [11] Cavalheiro A A, Foschini C R, Zaghet M A, Paiva-Santos C O, Cilense M, Varela J A, Longo E. Seeding of PMN powders made by the Pechini Method[J]. Ceramics International, 2001, 27(5): 509–515.
- [12] Das R N, Pramanik P. Chemical synthesis of fine powder of lead magnesium niobate using niobium tartarate complex[J]. Materials Letters, 2000, 46(1): 7–14.
- [13] Kong L B, Ma J, Zhu W, Tan O K. Preparation of PMN-PT ceramics via a high-energy ball milling process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 336: 242–246.
- [14] Shrout T R, Halliyal A. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1987, 64(4): 704–711.
- [15] Saha D, Sen A, Maiti H S. Fast firing of lead magnesium niobate at low temperature[J]. Journal of Materials Research, 1996, 11(4): 932–938.
- [16] 侯育冬, 朱满康, 王春娟, 汪 浩, 田长生, 严 辉. 不同铅气氛对 PZMN 陶瓷压电性能的影响[J]. 压电与声光, 2005, 27(1): 56–58.
- HOU Yu-dong, ZHU Man-kang, WANG Chun-juan, WANG Hao, TIAN Chang-sheng, YAN Hui. The effect of different PbO atmosphere on piezoelectric properties of PZMN ceramics[J]. Piezoelectrics and Acoustooptics, 2005, 27(1): 56–58.
- [17] Kwon S, Sabolsky E M, Messing G L. Low-temperature reactive sintering of 0.65PMN-0.35PT[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(3): 648–650.
- [18] 邓金侠, 邢献然, 于然波, 陈 骏, 邢奇凤, 罗 君, 刘桂荣. 先驱体合成法制备 PMN-PT 弛豫铁电体及其表征[J]. 金属学报, 2005, 41(5): 503–506.
- DENG Jin-xia, XING Xian-ran, YU Ran-bo, CHEN Jun, XING Qi-feng, LUO Jun, LIU Gui-rong. Preparation and characterization of PMN-PT relaxation ferroelectric powder by columbite precursor method[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(5): 503–506.
- [19] Liou Y C. Effect of heating rate on properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics produced by the reaction-sintering process[J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 944–947.
- [20] Dambekalne M Y, Antonova M K, Perro I T, Plaude A V. Synthesis of solid solutions of perovskites[J]. Glass and Ceramics, 1985, 42(8): 375–378.
- (编辑 陈爱华)