

# RTGG 法制备 $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 无铅压电织构陶瓷的研究

Research of  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  Lead-free Piezoelectric Textured Ceramics Prepared With Reactive-templated Grain Growth

张昌松, 郭晨洁, 党新安, 杨立军

(陕西科技大学 材料成型与控制工程系, 西安 710021)

ZHANG Chang-song, GUO Chen-jie, DANG Xin-an, YANG Li-jun

(Department of Materials Molding and Control Engineering,

Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**摘要:** 以  $\text{NaCl}+\text{KCl}$  熔盐法制备出了片状的  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  微晶模板, 选用此模板分别采用干法和湿法流延工艺结合 RTGG 技术制备了  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  无铅压电织构陶瓷。研究了不同工艺条件下获得的织构陶瓷烧结行为、织构度、显微组织结构和电性能的变化规律。结果表明,  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  织构陶瓷的烧成温度范围只有  $10\sim 20^\circ\text{C}$ , 其介电性能、压电性能呈现明显的各向异性, 沿垂直于流延方向织构陶瓷的各种电学性能均明显优于平行于流延方向的电学性能, 两种流延方法在  $1150^\circ\text{C}$  烧结所得的  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  织构陶瓷在显微组织结构和电性能方面均表现出最强的各向异性, 该织构陶瓷的压电常数  $d_{33} = 134\text{pC/N}$ 。

**关键词:** 无铅压电织构陶瓷; 流延工艺; 压电性能

中图分类号: TN304 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)03-0060-06

**Abstract:** Plated-like  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  template particles synthesized by  $\text{NaCl}+\text{KCl}$  molten salt process were fabricated.  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric textured ceramics was prepared by dry and wet tape-casting technique through RTGG method. Sintering behavior, textured factor, microstructure and electric properties of textured ceramics in different technique conditions were investigated. The results show that the sintering range of  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric textured ceramics is only  $10\sim 20^\circ\text{C}$ , the dielectric properties, piezoelectric properties of textured ceramics show obvious anisotropy, the electrical properties perpendicular to tape-casting direction are better than those along with tape-casting direction, the microstructure and electrical properties of textured ceramics, prepared in two tape-casting methods, showed the best anisotropy in  $1150^\circ\text{C}$ , the piezoelectric constant ( $d_{33}$ ) is  $134\text{pC/N}$ .

**Key words:** lead-free piezoelectric textured ceramic; tape-casting technique; piezoelectric property

无铅压电陶瓷由于良好的应用前景及具有无污染、无公害、有利于环境保护的重大意义, 美国、日本等国家对该类材料的研究给予高度重视。  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (简称 NBT) 基无铅压电材料被认为是最有希望替代含铅压电陶瓷的候选材料, 其中由  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  和  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (简称 NBT-KBT) 组成的二元系压电陶瓷具有优异的压电铁电性能, 如很高的频率常数, 较小的介电常数, 尤其是较高的厚度机电耦合系数  $K_t$  和较低的平面机电耦合系数  $K_p$ , 以及两者的比值  $K_t/K_p$  较高, 具有较大的各向异性, 因而是一种优良的, 适

合高频下使用的超声换能材料<sup>[1,2]</sup>。

随着电子工业的发展, 要求电子元件向片式化、微型化、薄型化等方向发展, 陶瓷的制备也由块材向薄层状材料方向发展, 制备薄层状材料的成型工艺有丝网印刷、轧膜成型和流延成型等方法, 其中流延成型工艺稳定, 可连续操作, 便于自动化生产, 近年来已经广泛应用于生产片式电子元件及薄膜电路基片等电子陶瓷行业, 然而有关流延成型工艺在无铅压电织构陶瓷领域的应用研究尚少见报道。

本工作选择组分在准同型相界附近的  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  无铅压电织构陶瓷材料为研究对

象, 探讨不同流延工艺方法制备的 $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  无铅压电织构陶瓷的烧结行为、织构度、显微组织结构和电性能的变化规律。

NBT-KBT 陶瓷的形成经历了以下两个阶段:

第一阶段:  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

第二阶段:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + 2(1-x)\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2x\text{K}_2\text{CO}_3 + 5\text{TiO}_2 \rightarrow 8\text{BNKT} + 2\text{CO}_2$

通过控制各成分的加入量即可获得 $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  陶瓷。

## 1 实验

### 1.1 干法流延

干法流延成型是指将混有微晶模板的浆料通过流延钢带的带动与钢带一起运动, 通过流延刮刀时在刮刀的剪切力作用下生成一层厚度可控的薄膜, 经后续切膜装置切割成规定尺寸的膜片的成型过程, 工艺原理如图 1 所示<sup>[3,4]</sup>。膜片经叠压和等静压后切割成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 1.4\text{mm}$  的样片。

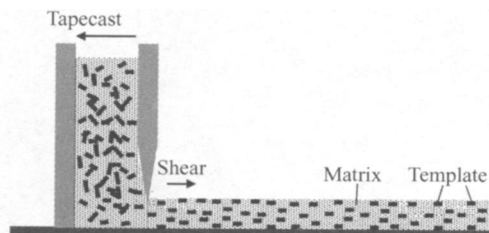


图 1 干法流延工艺

Fig 1 Dry tape casting technique

### 1.2 湿法流延

湿法流延成型是指将浆料通过机械泵打到流延小车的流延头上, 浆料经流延头自由落下, 形成很薄的浆料幕, 其厚度可以通过流延头进行调节, 流延臂吸住用于流延的基板, 无机调速电机通过皮带带动流延臂水平运动通过浆料幕, 浆料均匀的铺在基板的表面, 基板上平铺的浆料在皮带的带动下通过烘干区域, 进行下一层的流延。最终流延出厚度为 $1.6\text{mm}$  的膜片, 将其切割成 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  的样片。

### 1.3 实验过程

$\text{NaCl}+\text{KCl}$  熔盐与 $\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$  粉体按照 1:1 比例称取后球磨 12h, 在 $1000^\circ\text{C}$  下烧结 2h, 冷却到室温, 用去离子水清洗反应物 10 次, 直到检测无 $\text{Cl}^-$  离子存在, 于 $80^\circ\text{C}$  下烘干 10h。其扫描电镜图片见图 2, 可以看出, 微晶模板的平均粒径在 $10\mu\text{m}$ , 厚度为 $1\mu\text{m}$ 。

按照比例称取制备 NBT-KBT 陶瓷的基体粉料, 同时按照一定的比例加入有机溶剂、黏结剂、乳化剂和

表面活性剂, 球磨 48h 后加入微晶粉体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , 调整球磨机的转速, 继续球磨 1.5~2h, 出料时经 200 目的滤网, 进行湿法流延成型。所得样片分别在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$  进行烧结(烧结所用炉子: N/150H)。

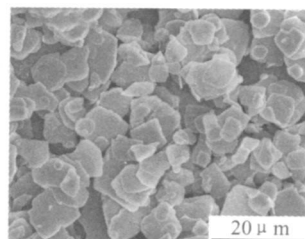


图 2  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 模板的 SEM 照片

Fig 2 SEM photograph of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  template particles

分别取平行( $a-b$  面)和垂直( $a-c$  面)于流延方向的截面进行微观结构与电性能的研究, 如图 3 所示。陶瓷样片剖光后涂覆银电极, 置于 $130^\circ\text{C}$  硅油中在 $4\text{kV}/\text{mm}$  的直流电场下极化 20min 后静置 24h 后测其电性能。

织构度利用 XRD(DMX-IIIC) 衍射峰相对强度通过计算 Lotgering 因子得出; 垂直( $a-c$  面)于流延方向的显微照片通过 SEM 获得(S-570); 介电常数( $\epsilon$ )与介电损耗( $\tan\delta$ )通过 LCR 精密电桥测得(HP4284, 10kHz); 压电常数( $d_{33}$ )采用 JZ-4 型 $d_{33}$  准静态测试仪测得; 在采用精密阻抗分析仪(HP4294A)测得谐振与反谐振频率后计算出机电耦合系数( $k_{31}$ )与机械品质因数( $Q_m$ ); 铁电滞回线通过铁电测试系统获得。

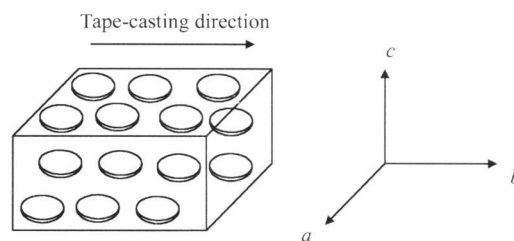


图 3 NBT-KBT 织构陶瓷的示意图

Fig 3 The sketch map of textured NBT-KBT ceramics

## 2 结果与讨论

### 2.1 陶瓷的相对密度

NBT-KBT 陶瓷的相对密度如图 4 所示, 对比图 4(a) 与 4(b), 可以看出, 干法工艺在整个烧结温度范围内, 陶瓷的相对密度均很大( $>94.5\%$ ), 并于 $1150^\circ\text{C}$  达到最大值 97%, 陶瓷的致密性最好。湿法工艺获得陶瓷在整个烧结温度范围内, 陶瓷的相对密度变化很大,  $1100^\circ\text{C}$  烧结时, 陶瓷的相对密度只有 76%, 随着烧

结温度的增加, 其相对密度也不断的增加, 在 1150℃ 相对密度达到最大值 95%, 该值比干法流延的最大值 97% 低, 但陶瓷已经相对致密, 在 1140~ 1160℃ 的变化范围内, 陶瓷的相对密度相差很小, 陶瓷均较致密。1160℃ 以上, 陶瓷的相对密度又急剧下降, 于 1200℃ 达到整体变化的最小值 74%。此时陶瓷的致密性很差, 说明湿法流延陶瓷的相对密度与烧结温度的关系非常紧密, 烧成温度范围很窄, 几乎在 10℃ 的范围内。其原因为湿法流延成型没有经过烧结前的预压力作用, 所以陶瓷粉粒之间的接触较疏松, 在温度为 1100℃ 的较低烧结温度下, 一方面其烧结体中的液相相对较少, 同时较低的烧结温度提供给整个体系的烧

结驱动力不足以使粉体之间进行传质作用, 必然导致最终陶瓷的相对密度很低, 当随着烧结温度的提高, 基体中的液相含量逐渐增加, 同时提供给粉体之间的烧结驱动力也逐渐增加, 必然也会使陶瓷的孔隙率下降, 相对密度增加, 这种作用使 1150℃ 时陶瓷获得了最大的相对密度, 同时会在一个温度段保持相对的稳定状态, 即 1140~ 1160℃ 的温度段, 相对密度的变化差别不大, 当烧结温度从 1160℃ 继续升高后, 使陶瓷的孔隙率降低到能够发生二次再结晶的程度, 晶粒将会大幅度的成长, 随着晶粒成长进行, 许多空隙将脱离晶界而成孤立状态, 以致孔隙和晶界间的扩散距离变大, 从而使陶瓷的相对密度急剧降低。

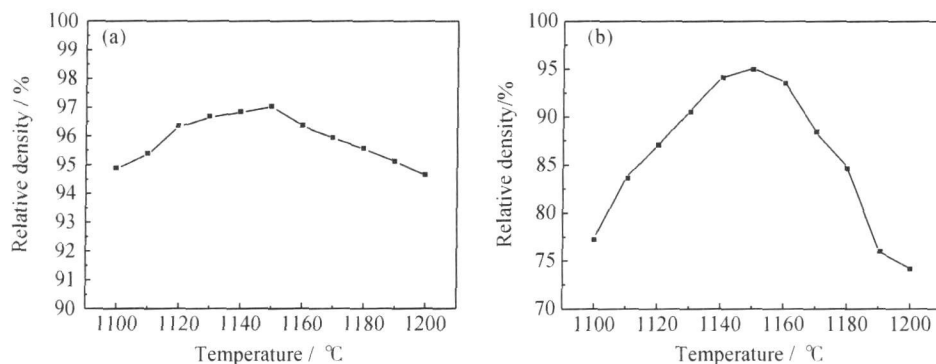


图 4 不同烧温制备的 NBT-KBT 织构陶瓷的相对密度 (a) 干法; (b) 湿法

Fig 4 Relative density of textured NBT-KBT ceramics sintered at different temperatures (a) dry method; (b) wet method

## 2.2 烧结温度对 NBT-KBT 织构陶瓷织构度的影响<sup>[5-8]</sup>

通常, 陶瓷的织构度可以采用 Lotgering 因子  $f$  来评估。Lotgering 因子  $f$  定义式为:

$$f = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad (1)$$

式中:  $p$  表示晶粒定向织构陶瓷;  $p_0$  表示晶粒自由取向陶瓷;  $p$  和  $p_0$  分别由  $(I_{(100)} + I_{(200)}) / \sum I_{(hkl)}$  计算得到;  $I$  为对应 XRD 峰的相对强度。  $f$  取值范围为  $0 < f < 1$ ,  $f$

越大陶瓷的织构度越高, 即晶粒择优取向程度越大。

图 5 表明, 两种流延工艺条件在 1100~ 1170℃ 烧结的 NBT-KBT 陶瓷都发生了不同程度的织构化, 并且两者的差别不大。在 1150℃ 烧结所得织构陶瓷取向度最高, XRD 谱中除 (100) 和 (200) 晶面峰较高外, 其它晶面的衍射峰均很小。

选择 2θ 角度范围 20~ 70°, 计算 Lotgering 因子, 结果如图 6 所示。

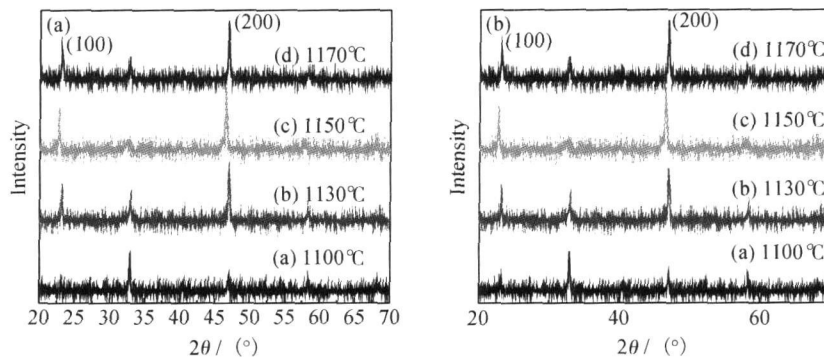


图 5 不同温度烧结的 NBT-KBT 织构陶瓷的 XRD 谱 (a) 干法; (b) 湿法

Fig 5 XRD patterns of textured NBT-KBT ceramics sintered at different temperatures

(a) dry method; (b) wet method

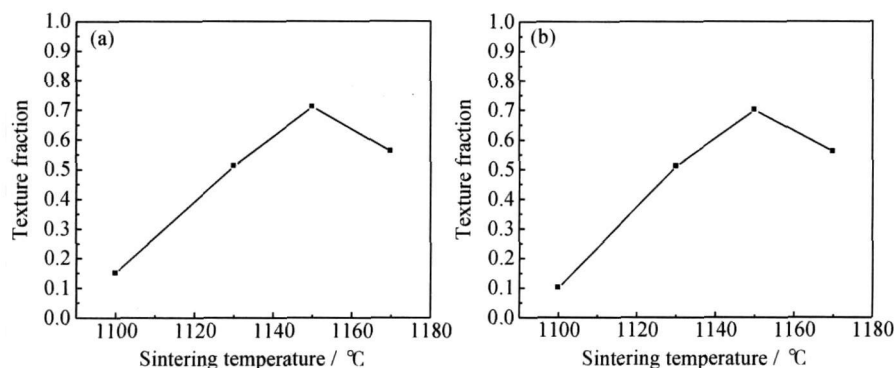


图6 NBT-KBT 陶瓷的织构分数 (a) 干法; (b) 湿法

Fig 6 Texture fraction of NBT-KBT ceramics (a) dry method; (b) wet method

### 2.3 烧结温度对 NBT-KBT 织构陶瓷显微组织结构的影响

如图 7 所示陶瓷  $\alpha$ -c 截面的 SEM 照片, 1150°C 烧结所得陶瓷其水平排列的片状晶粒增加至最大, 同时陶瓷的气孔很少; 进一步升高烧结温度至 1170°C, 水平排列的片状晶粒开始逐渐减少, 气孔较 1150°C 时变化不明显, 温度升至 1200°C 时, 基本无片状晶粒的出现。整个烧结温度范围内陶瓷均比较致密。这与前述的对陶瓷密度曲线及 XRD 的分析相吻合。湿法流延工艺所得织构陶瓷有

所不同的是在 1170~1200°C 的高温段, 大的收缩率却对应着很小的相对密度。本研究认为, 这种现象主要与微晶粉体的作用有关, 未烧结的流延成型样片主要由微晶粉体  $\text{Bi}_4\text{Tb}_2\text{O}_{12}$  和基体粉体组成, 微晶粉体构成其骨架, 之间由粉体来进行填充。当进行了一次烧结后, 颗粒之间逐渐靠近接触而形成较大的颗粒, 使气孔率降低, 当进行高温的二次烧结时, 由于较高的温度而导致  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$  等离子的大量挥发, 从而使骨架相对疏松, 相对密度降低, 使高收缩率下的低相对密度得到合理的解释。

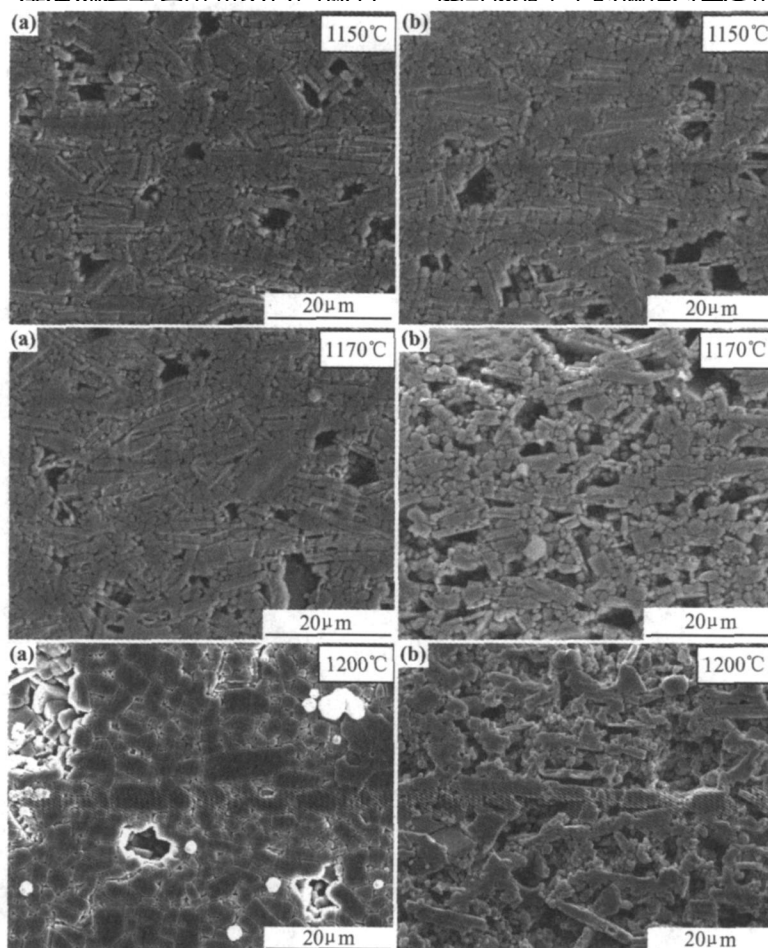


图7 不同温度烧结的 NBT-KBT 织构陶瓷显微组织结构 (a) 干法; (b) 湿法

Fig 7 SEM micrographs of textured NBT-KBT ceramics sintered at different temperatures (a) dry method; (b) wet method

## 2.4 NBT-KBT 织构陶瓷介电性能的各向异性

图 8 给出了两种成型工艺在各种烧结温度下制备的 NBT-KBT 织构陶瓷沿  $\alpha$ - $b$  面流延方向和  $c$  轴方向的室温介电常数。由图可见, 不同烧结温度下沿流延

方向和  $c$  轴方向的介电常数均已经表现出了明显各向异性。同时可知, 沿流延方向的介电常数大于沿  $c$  轴方向的介电常数。

图 9 中给出两种成型工艺 1150 °C 烧温制备的

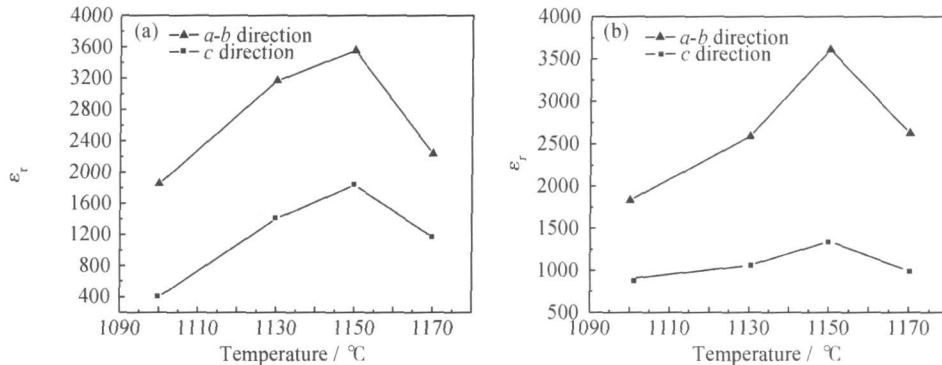


图 8 NBT-KBT 织构陶瓷的室温介电常数 (a) 干法; (b) 湿法

Fig 8  $\epsilon_t$  of textured NBT-KBT ceramics at room temperature (a) dry method; (b) wet method

NBT-KBT 织构陶瓷的介温谱, 由图可知,  $\alpha$ - $b$  线和  $c$  线均表现出弥散性铁电相变的特征, 相变发生在一个较宽的温区, 两曲线相比较, 流延方向的介电常数高于  $c$  轴方向的介电常数, 可见该温度下制备的织构陶瓷从介温谱线上同样表现出了各向异性的特点。同时该

谱线居里温度明显移向高温侧; 同组分的纯 NBT-KBT 其居里温度为 348 °C, 而此烧结温度下所得织构陶瓷的居里温度达到了 460 °C。该织构陶瓷的  $\alpha$ - $b$  线和  $c$  线的居里温度在误差允许的范围内可以认为是相等的。

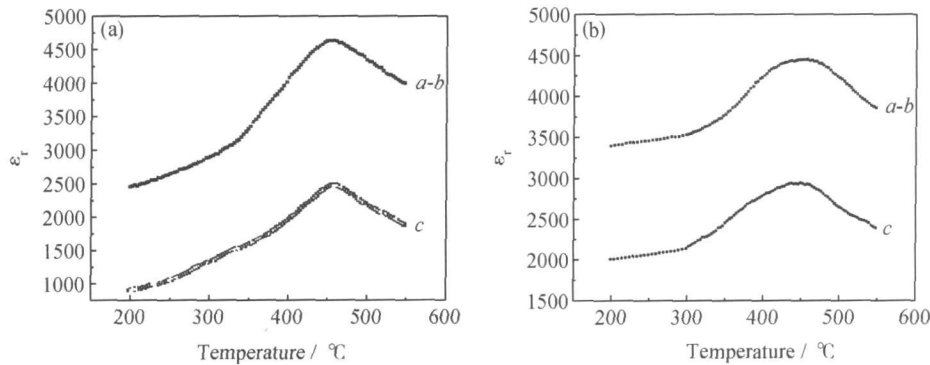


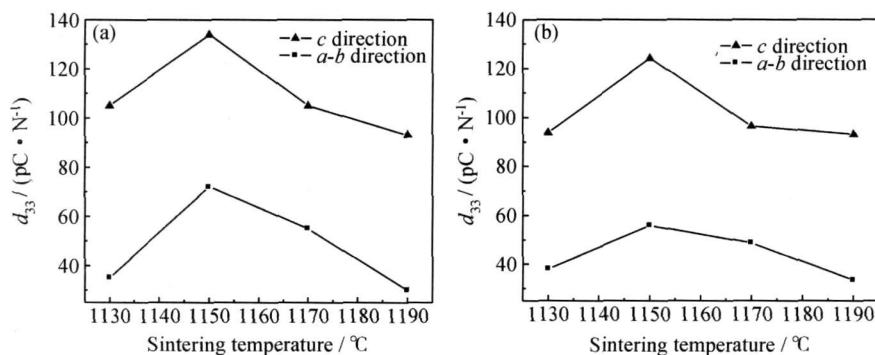
图 9 1150 °C 制备的 NBT-KBT 织构陶瓷介温谱 (a) 干法; (b) 湿法

Fig 9  $\epsilon_t$ - $T$  curves of textured NBT-KBT ceramics sintered at 1150 °C (a) dry method; (b) wet method

## 2.5 NBT-KBT 织构陶瓷压电性能的各向异性

压电系数  $d_{33}$  的大小是衡量压电材料性能好坏的一个重要参数, 图 10 给出不同烧结温度制备的 NBT-KBT 织构陶瓷沿  $c$  轴方向和  $\alpha$ - $b$  面流延方向的压电系数 ( $d_{33}$ )。烧结温度在 1100~1190 °C 的变化过程中,  $c$  轴方向和流延方向的压电系数均先增大后减小, 在 1150 °C 达到最大值 ( $c$  轴方向为 134 pC/N, 流延方向为 72 pC/N); 同时整个烧结温度范围内  $c$  轴方向的压电系数始终大于沿流延方向的压电系数, 即织构陶瓷的压电系数也出现了各向异性。

与干法流延工艺比较, 湿法流延工艺制备的 NBT-KNT 织构陶瓷沿  $c$  轴方向和  $\alpha$ - $b$  面流延方向的压电系数均小于干法流延时的压电系数, 由前面的分析可知, 两种方法制备的织构陶瓷的织构度数值接近, 所以出现压电系数差异的原因可从成型工艺的角度加以分析, 与干法流延工艺相比较, 湿法流延工艺没有经过叠压和等静压的过程, 所以两种工艺在相同烧结温度下所获得的织构陶瓷其相对密度有所差异, 其数值一般在 2% 左右, 这种结果最终使极化后的压电系数出现了差异。

图 10 在不同烧温制备的 NBT-KBT 织构陶瓷的压电系数( $d_{33}$ ) (a) 干法; (b) 湿法Fig 10  $d_{33}$  value of textured NBT-KBT ceramics sintered at different temperatures (a) dry method; (b) wet method

### 3 结论

(1) 以片状  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  为模板, 采用干法和湿法两种流延工艺结合 RTGG 技术制备了  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  无铅压电织构陶瓷。

(2) 分别对比研究了两种工艺条件下获得织构陶瓷不同烧结温度时的相对密度、织构度、显微组织结构与电性能的变化规律。

(3)  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  织构陶瓷的烧成温度范围只有 10~20 °C, 其介电性能、压电性能呈现明显的各向异性, 沿垂直于流延方向( $c$  轴) 织构陶瓷的各种电学性能均明显优于平行于流延方向( $a-b$  面) 的电学性能。

(4) 两种流延方法在 1150 °C 烧结所得的  $(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  织构陶瓷在显微组织结构和电性能方面均表现出最强的各向异性; 通过电性能测试最终获得最佳性能参数, 即该织构陶瓷的压电常数  $d_{33} = 134\text{pC/N}$ 。

### 参考文献

[1] TAKEUCHI T, TANI T, SAITO Y. Piezoelectric properties of bismuth layer structured ferroelectric ceramics with a preferred orientation processed by the reactive templated grain growth method[J]. Jpn J Appl Phys, 1999, 38: 5553- 5556.

[2] 杜红亮, 李智敏, 周万城, 等.  $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$  基无铅压电陶瓷的研究进展[J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1281- 1291.

[3] DURAN C, TUR Y K. Templated grain growth of textured multilayer zirconia composites[J]. Materials Letters, 2005, 59: 245- 249.

[4] OGAWA Toshio. Ferroelectric domain structures in lead free piezoelectric ceramics composed of Bi-layer structured  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 1517- 1520.

[5] TAKEUCHI T, TANI T, SAITO Y. Unidirectionally textured  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics by the reactive templated grain growth with an extrusion[J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39: 5577- 5580.

[6] JING Xue zheng, LI Yong-xiang. Influence of different templates on the textured  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics by the reactive templated grain growth process[J]. Ceramics International, 2004, 30: 1889- 1893.

[7] 初宝进, 李国荣, 江向平, 等.  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$  系陶瓷压电性及弛豫相变研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(5): 815- 818.

[8] LI Z F, WANG C L, ZHONG W L. Dielectric relaxor properties of  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  ferroelectrics prepared by sol-gel method[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 94: 2548- 2552.

基金项目: 陕西省科技厅自然科学基金(SJ08-ZT04)

收稿日期: 2008-08-26; 修订日期: 2009-11-20

作者简介: 张昌松(1976—), 男, 博士, 主要从事压电陶瓷的研究, 联系地址: 陕西省西安市未央大学园区陕西科技大学机电学院(710021), E-mail: zhangcs@sust.edu.cn

(上接第3页)

[7] 彭峰, 任艳群.  $\text{TiO}_2$  光催化降解气相有机物的研究进展[J]. 化工进展, 2003, 22(1): 39- 42.

[8] 古政荣, 陈爱平. 活性炭-纳米二氧化钛复合光催化空气净化网的研制[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(4): 367- 371.

[9] 姜良艳, 周仕学, 王文超, 等. 活性炭负载锰氧化物用于吸附甲醛[J]. 环境科学学报, 2008, 28(2): 337- 341.

[10] 徐燕莉. 表面活性剂的功能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

[11] 顾惕人. 表面化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

基金项目: 教育部博士点基金(20050674009)

收稿日期: 2009-08-07; 修订日期: 2009-12-20

作者简介: 钱天才(1954—), 男, 教授, 从事新材料结构与性能研究, 联系地址: 云南省昆明市学府路253号昆明理工大学分析测试研究中心(650093), E-mail: qtc0213@163.com