

文章编号:1671-6833(2002)02-0110-03

MgO, Y₂O₃, MnO₂ 掺杂 PZT 超声压电陶瓷性能研究

何晓勇¹, 卢红霞, 张 锐, 许宏亮, 李元昕

(郑州大学材料工程学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 为了探索出压电陶瓷的最佳烧成工艺以改善样品性能, 对 MgO, Y₂O₃ 和 MnO₂ 掺杂的 Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O₃ 压电陶瓷制品进行了改性研究. 实验采用传统电子陶瓷的制作工艺, 制得了一系列样品, 测量了不同组分样品的密度、体积收缩率、显微硬度和部分样品极化前的绝缘电阻值, 得到样品的最大密度为 6.8346 g/cm³, 最大体积收缩率超过 40%. 研究结果表明: 预烧温度在 820±20 °C 较为合适, MgO 的加入可改善样品的烧结性能.

关键词: 压电陶瓷; 掺杂; 显微硬度; 绝缘电阻

中图分类号: TQ 174.12

文献标识码: A

超声即频率大于 20000 Hz 的振动, 它像声音一样具有折射、反射现象, 可形成驻波, 此外还具有机械、空化、热学和化学等次级效应. 自 50 年代以来, 超声技术在功率超声、无损检测、水下检测和医疗保健等领域得到广泛应用, 特别是近十年来它又在声马达、声化学和声悬浮等方面展示着广阔的应用前景^[1].

压电陶瓷是一种重要的超声发生材料, 对于厚度为 t , 两面涂有电极的薄片, 沿厚度方向极化, 当外加频率与压电片的固有频率一致时, 压电片发生共振, 产生超声波, 频率为^[2]

$$f_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}}$$

式中: t 为压电片的厚度; C_{33} 为压电片沿极化方向的弹性模量; ρ 为压电片的密度.

PZT 系固溶体在准同型相界附近有优异的压电性能, 是应用最广的压电陶瓷^[3]. 在众多的应用领域, 功率型压电陶瓷的应用日益广泛, 如近年来迅速兴起的压电驱动器、压电式振动给料器、各类压电变压器、大功率超声焊接技术、超声 CVD 新工艺、集成电路生产中的超声 IC 焊接技术以及与核电站相配套的大功率(几十千瓦)超声清洗工程. 所有这些应用都是建立在大功率、高性能的压电陶瓷基础上, 要求压电片具有: ①较高的机电耦合系数 K_p 和大的品质因子 $M_0 = (d_{33}/S_{33}^E)^2$; ②较低的电损耗和机械损耗; ③较高的灵敏度; ④能承受大功率且具有优良的性能稳定性. 因此为满足

实际应用对材料压电性能的要求, 通常在基本配方中加入添加物, 如 MgO, Y₂O₃ 和 MnO₂ 等, 它们对于提高材料的品质因子, 改善材料的压电、介电性能和提高时间稳定性有显著作用. 本实验在 PZT 三元晶相 Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O₃ 中加入适当的微量添加物, 并测量了样品的物理性能和电性能, 力求得到性能优良的样品.

1 实验工作

1.1 原料和配方

本实验所用原料的纯度分别为: $w(\text{Pb}_3\text{O}_4)$ 为 95%, $w(\text{ZrO}_2)$ 为 99%, $w(\text{TiO}_2)$ 为 98%, $w(\text{SrCO}_3)$ 为 97%, $w(\text{MgO})$ 为 98%, $w(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 为 99.99% 和 $w(\text{MnO}_2)$ 为 85%. 拟定了 3 组配方, 即

配方 1: Pb_{0.95}Sr_{0.03}Mg_{0.02}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O₃;

配方 2: Pb_{0.95}Sr_{0.03}Mg_{0.02}(Y_{0.06}Zr_{0.503}Ti_{0.437})O₃;

配方 3: Pb_{0.95}Sr_{0.03}Mg_{0.02}(Y_{0.06}Mn_{0.04}Zr_{0.482}Ti_{0.418})O₃.

1.2 样品制备

压电陶瓷样品的基本制作工艺为配料—预烧—成型—烧结. 将原料按化学重量百分比用光电天平称量好, 精确到小数点后第四位; 球磨用行星球磨机, 转速为 400~600 r/h, 球磨时间为 4h; 料: 球: 水为 1:2:2.5; 干燥后进行预烧, 在 680 °C 和 820 °C 各保温 0.5 h, 合成 PbTiO₃ 和主晶相 Pb(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O₃, 并有助于烧结成瓷, 排除原料中的水分和二氧化碳, 减小烧成收缩, 利于控制外形尺寸; 进一步球磨后进行造粒, 粘结剂为 5% 的

收稿日期: 2002-01-10; 修订日期: 2002-03-10

作者简介: 何晓勇(1979-), 男, 河南省许昌县人, 郑州大学硕士研究生.

PVA, 过筛后得到约为 50 μm 的团粒, 然后在压机上压制成型, 压力为 30~50 MPa, 保压时间 60 s; 烧成温度为 1200 $^{\circ}\text{C}$, 1240 $^{\circ}\text{C}$, 1280 $^{\circ}\text{C}$ 和 1320 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间 1 h, 最后得到直径约为 $\Phi 17\text{ mm}$ 的样品.

2 实验结果及分析讨论

2.1 体积密度的讨论

体积密度是陶瓷样品在 100 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥后测出的恒重与体积之比, 反映了样品致密性的好坏和机械强度的高低^[4], 表 1 为样品在烧结前后的密度.

表 1 样品在烧结后的密度

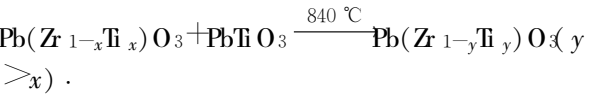
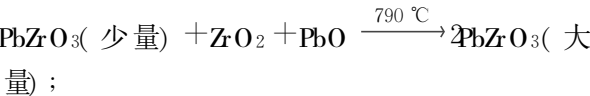
Tab. 1 The density of specimens after sintering		
样品号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	密度/(g/cm^3)
1	1200	6.2085
2	1240	6.8346
3	1280	6.5728
4	1320	6.0376
5	1200	6.5728
6	1240	6.8062
7	1280	6.4554
8	1320	6.0376
9	1200	6.1084
10	1240	6.2753
11	1280	6.0810
12	1320	5.9182

说明: 样品 1~4 为配方 1 的样品, 样品 5~8 为配方 2 的样品, 样品 9~12 为配方 3 的样品.

从表 1 可以看出, 配方 1 的样品的密度较配方 2、配方 3 的大, 但下降趋势也较快. 这是由于 MgO 加入后, 作为等价取代物起到了溶剂作用, 改善了烧结条件, 提高了密度和致密性, 但烧成范围变窄; 而 Y_2O_3 , MnO_2 作为不等价取代物加入后, 产生大量的铅空位, 即, $\text{Y}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{PbO}} 2\text{Y}_{\text{Pb}}^{\bullet} + 3\text{O}_{\text{O}}^0 + \text{Pb}''$, 导致密度下降. 3 个配方的样品在 1240 $^{\circ}\text{C}$ 烧结所得密度最大, 说明最佳烧成温度在此附近.

2.2 体积收缩率的讨论

陶瓷样品在烧结过程中发生一系列的物理化学变化, Pb_3O_4 发生分解生成 PbO 和 O_2 , 随着温度升高, PbO 分别与 TiO_2 和 ZrO_2 生成 PbTiO_3 和少量的 PbZrO_3 , 从而发生如下反应:



高温下相互接触的颗粒, 根据凝聚扩散机理

进行物质迁移, 从饱和蒸汽压大的地方扩散到饱和蒸汽压小的地方, 最后生长成完整的晶粒, 大小约为 2.5 μm ^[4]. 在此过程中, 样品发生较大的收缩, 即线性收缩和体积收缩. 实验测量了在 1240 $^{\circ}\text{C}$ 下样品的体积收缩率, 如表 2 所示. 从中可知, 样品的体积收缩率较大, 其中配方 1 样品的体积收缩率超过 40%, 说明样品致密性较好, 这与样品的密度最大是一致的.

表 2 1240 $^{\circ}\text{C}$ 下样品的体积收缩率

Tab. 2 Volumetric shrinkage of specimens at the temperature of 1240 $^{\circ}\text{C}$

样品号	$V_{\text{前}}/\text{cm}^3$	$V_{\text{后}}/\text{cm}^3$	$\Delta V/\text{cm}^3$	体积收缩率/%
1	0.8500	0.4879	0.3621	42.60
2	0.8567	0.4968	0.3599	42.01
3	0.6604	0.3922	0.2682	40.61
4	0.5951	0.3580	0.2371	39.84
5	0.6568	0.4026	0.2542	38.70
6	0.6254	0.3920	0.2334	37.32

说明: 样品 1~2 为配方 1 的样品; 样品 3~4 为配方 2 的样品; 样品 5~6 为配方 3 的样品.

2.3 显微硬度的讨论

陶瓷为典型的硬脆材料, 硬度测量使用显微硬度计, 通过测量菱形压痕对角线的长度, 查表即得硬度值. 实验中所用显微硬度计载荷为 4.9 N, 结果如表 3 所示.

表 3 样品的显微硬度

Tab. 3 Microhardness of specimens

样品号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	显微硬度/MPa
1	1200	4810.82
2	1240	5758.48
3	1280	5374.32
4	1320	5340.02
5	1200	6860.98
6	1240	8393.70
7	1280	7455.84
8	1320	6842.36
9	1200	7419.58
10	1240	8147.72
11	1280	6468.98
12	1320	5540.92

说明: 样品 1~4 为配方 1 的样品; 样品 5~8 为配方 2 的样品; 样品 9~12 为配方 3 的样品.

从表中可知, 配方 2、配方 3 的样品的显微硬度值明显高于配方 1 的样品. 造成这种现象的原因可能是 Y_2O_3 , MnO_2 加入后, 一方面细化晶粒, 减小晶粒间隙, 使晶粒生长均匀, 另一方面 Mn^{4+} 半径较小, 仅有 $0.54 \times 10^{-10}\text{ m}$, 比 Ti^{4+} (Zr^{4+}) 的半径 $0.68 \times 10^{-10}\text{ m}$ ($0.80 \times 10^{-10}\text{ m}$)^[3] 小得多, 进

入晶格间隙,形成间隙固溶体,造成晶格畸变,引起固溶强化而使硬度升高.

2.4 绝缘电阻的讨论

绝缘电阻反映了样品的绝缘程度,由此可判定样品是否能被极化.它分为表面电阻 R_s 和体积电阻 R_v ,实验中测量了体积电阻 R_v ,如表 4 所示.

表 4 部分样品极化前的绝缘电阻值

Tab.4 Insulation resistance of some specimens before polarizing

样品	A	B	C	D
电阻/ Ω	1.857×10^9	4.856×10^{12}	4.748×10^8	5.765×10^7

说明:A 为配方 1 在 1200℃ 烧结所得样品;B、C 为配方 2 在 1200℃ 和 1280℃ 下烧结所得样品;D 为配方 3 在 1200℃ 下烧结所得样品.

由表 4 可知,样品 B 的电阻较 A 显著增加,这是由于 PZT 为 P 型半导体^[9],即空穴导电,配方 2 中由于 Y_2O_3 的加入,为晶体提供了大量电子,电子与空穴复合,使空穴浓度降低,电导率下降,电阻值增大.但随着烧成温度的升高,PbO 挥发较为严重,在晶格中形成大量的缺陷空穴,使电导率升高,电阻值下降,因此样品 C 的电阻较 B 要小得多.相比之下,样品 D 的电阻值小得多($<10^8 \Omega$),这可能是 MnO_2 加入量较多,进入 $Ti^{4+}(Zr^{4+})$ 晶格,表现为硬性添加物,产生大量的氧空位,使电畴运动困难,电阻率下降,且过量的 MnO_2 偏聚于晶界,使样品电性能进一步下降.

3 结论

(1) 超声压电陶瓷的基本配方拟定为:

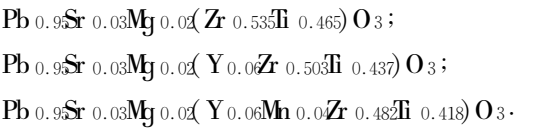
Study on Properties of PZT Ultrasonic Piezoelectric Ceramics Doped with MgO, Y_2O_3, MnO_2 Oxide

HE Xiao-yong, LU Hong-xia, ZHANG Rui, XU Hong-liang, LI Yuan-xin

(College of Materials Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract : The properties of $Pb_{0.95}Sr_{0.03}(Zr_{0.535}Ti_{0.465})O_3$ doped with MgO, Y_2O_3 and MnO_2 were investigated in order to study the desirable process and improve the properties of specimens. The specimens of different prescription were obtained through conventional electrical ceramic process. The density, volumetric shrinkage, microhardness and insulation resistance of the samples were measured. The delicate density of the specimens is $6.8346 g/cm^3$ and the maximum volumetric shrinkage surpass 40%. Such beneficial conclusions could be drawn in accordance with the experimental results: the power should be synthesized at the temperature ranging from 820 to 860℃, the sintering properties could be improved by the addition of MgO etc.

Key words : piezoelectric ceramics; dope; microhardness; insulation resistance



(2) 预烧温度为 $840 \pm 20^\circ C$, 最佳烧成温度在 $1240^\circ C$ 附近.

(3) 等价取代物 MgO 加入后,可以改善烧结性能,增加样品的致密性和密度,体积收缩率最大超过 40%.

(4) MnO_2 兼起“软性”和“硬性”添加物的双重作用,少量的 MnO_2 可改善提高样品性能,过量的 MnO_2 会使样品密度下降,电阻值减小;但显微硬度值有所升高.

参考文献:

[1] 林仲茂. 20 世纪功率超声在国内外的发 展[J]. 声学技术, 2000, (2): 101—105.
[2] 余瑞芳. 传感器原理[M]. 北京: 航空工业出版社, 1995.
[3] 贺连星, 李承恩. 大功率 PZT 材料的改性研究[J]. 功能材料, 2000, 31(5): 525—527.
[4] 刘康时. 陶瓷工艺原理[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1989.
[5] 印永嘉. 大学化学手册[M]. 济南: 山东大学出版社, 1985.
[6] 刘梅冬, 许毓春. 压电铁电材料与器件[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1990.