

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0125-03

激光烧结锆钛酸钡压电陶瓷

付宗义, 季凌飞, 蒋毅坚

(北京工业大学国家产学研激光技术中心, 北京 100022)

摘要 报道了采用激光烧结技术制备锆钛酸钡(BZT)压电陶瓷的研究。用常规方法制备了锆钛酸钡粉料,采用CO₂激光直接烧结锆钛酸钡坯材,最大激光功率 150 W,扫描转速 1440 rad/min,烧结时间 10 min;对陶瓷样品介电频谱与谐振频谱的测量显示了锆钛酸钡的压电特征;比较了传统高温炉烧结与激光烧结陶瓷样品的高温介电谱线,激光烧结陶瓷样品居里温度有所提高;测得介电常数和压电常数分别为 1563 pC/N 和 45pC/N;X 射线衍射(XRD)谱图显示(111),(002)衍射峰相对强度增强;陶瓷样品表面的显微照片显示了晶粒生长的形貌。激光烧结可以作为功能陶瓷烧结的方法之一。

关键词 激光技术; 压电陶瓷; 激光烧结; 锆钛酸钡

中图分类号 TB32 **文献标识码** A

Laser Sintering of Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ Piezoelectric Ceramics

FU Zong-yi, JI Ling-fei, JIANG Yi-jian

(National Center of Laser Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract The study on laser sintering of Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ (BZT) piezoelectric ceramics was introduced. At first, the powder of BZT was prepared by traditional ways. The green patch was sintered by the CO₂ laser which the largest powder was 150W and the rotate speed was 1440 rad/min and the time was 10 min. The piezoelectric ceramics character of BZT ceramic was showed through measuring the dielectric constant-temperature and impedance-frequency data. The ceramic sample by laser sintering had higher courier temperature through comparing the dielectric constant-temperature of two ways which are traditional ways and laser sintering. It was found that $\epsilon = 1563$, $d_{33} = 45$ pC/N. The data of XRD showed that the two peak values [(111), (002)] had been enlarged and it was observed that the crystal grain had grew in the ceramic. The measure of laser sintering could be regarded as one of the ways to sinter the functional ceramics.

Key words laser technique; piezoelectric ceramics; laser sintering; BZT

1 引 言

钛酸钡 BaTiO₃ 是一种被普遍研究的具有钙钛矿结构的铁氧体,因其优良的介电性能,在电容器等方面具有广泛的应用。为了增加介电常数的可调性,降低介电损耗,往往通过掺杂的方法,如用化学性能更为稳定的 Zr⁴⁺,取代 Ti⁴⁺ [1],得到锆钛酸钡 Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.05})O₃ (BZT)。文献[2]报道了掺杂量不同,锆钛酸钡的性能也有很大的不同。

传统的烧结陶瓷方法多采用固相反应烧结。大

致分为:热压烧结,热等静压烧结,微波烧结,超高压烧结,真空烧结,气氛烧结,原位加压成型烧结等。传统烧结方法都不可避免地存在一些缺点,如坍塌污染,烧结时间长等。近年来,激光技术已经在焊接,熔覆,切割,成型等很多方面得到了广泛的应用。将激光技术应用于烧结氧化物陶瓷的报道^[3~7]还不是很多。

激光烧结陶瓷技术,相比于传统工艺具有如下优点:1)工艺简化,省时省力省能源;2)可控性强,可

基金项目: 国家自然科学基金(10674041)、北京市自然科学基金(2052003)、北京市属市管高等学校人才强教计划、北京市科技新星计划(2006B11)和北京工业大学青年科研基金(2006)资助课题。

作者简介: 付宗义(1980—),男,河北人,硕士研究生,主要从事激光烧结陶瓷研究。

导师简介: 蒋毅坚(1962—),教授、博士生导师,主要从事激光材料制备技术和激光拉曼光谱研究。

E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

在制备过程中及时调整激光工艺参数及材料辐照范围等;3)合成温度范围宽,可达1000~2000℃以上;4)合成时间极短,易挥发组分来不及挥发,组分配比合成前后变化极小;5)升降温时间短,易保留高温相。本文研究集中在激光烧结锆钛酸钡压电陶瓷及其特性分析。

2 实验过程

2.1 坯材制备

实验原料采用分析纯 BaCO_3 (99%), TiO_2 (99.99%), ZrO_2 (99.99%)。按化学剂量比配比混合: $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, $x=0.05$ 。以分析纯乙醇作为溶剂,机械球磨30h,烘干,1200℃预烧2h。然后采用干压法压制直径8mm的 $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ 的陶瓷坯材。

2.2 激光烧结

采用150W CO_2 激光器。实验装置示意图如图1所示。通过积分镜系统,将光束整形成均匀的边长约8mm的正方形光斑。激光对陶瓷坯材扫描辐照;转台转速为:1440 rad/min。烧结时间分为三个过程:升温过程:主要目的是对坯材进行预热和排胶,温度控制在550℃左右,时间为3min;烧结过程:加大激光功率,坯材表面温度达到1300℃,烧结时间为10min;退火过程:为了减少陶瓷的内应力,防止立即关闭激光造成的陶瓷骤冷碎裂,缓慢减小激光功率。烧结过程采用红外测温仪(测温范围:300~2000℃)进行实时监控。

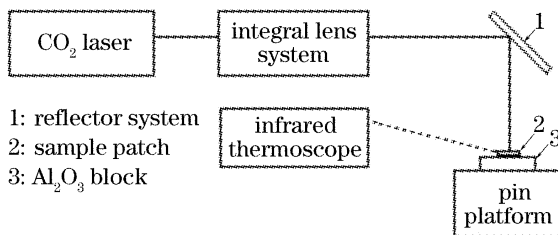


图1 激光烧结陶瓷系统示意图

Fig. 1 System of laser sintering of ceramics

采用HP4284A精密测试仪测量样品的介电性能以及高温介电谱线;用HP4294对其阻抗频谱进行了测量;通过X射线衍射、激光共聚焦显微镜研究了样品的相结构和显微特征并作了简要分析。

3 实验结果分析

3.1 阻抗频谱

对样品测量了阻抗角-频率关系谱图(如图2)。样品满足电容材料特征谱。对于一个电容器

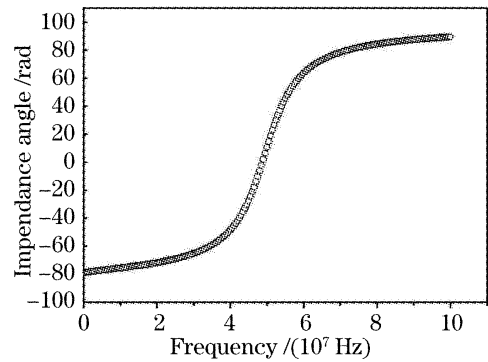


图2 阻抗角-频率关系谱图

Fig. 2 Relationship graph of impedance angle-frequency
件,其电压与电流的相位差角满足关系式

$$\varphi = \theta_u - \theta_i = \arctan\left(\frac{\omega L - 1/\omega C}{R}\right),$$

此即为阻抗的辐角,又称阻抗角。

当 $\omega L > 1/(\omega C)$ 时,阻抗角为正,说明电流滞后电压。当 $\omega L < 1/(\omega C)$ 时,阻抗角为负,说明电流超前电压。

3.2 谐振频谱

在1500 V/mm的电场下,对样品进行了极化处理。压电常数 d_{33} 为45 pC/N。样品满足压电材料阻抗-频率特征曲线(图3)。频率在428 kHz时,样品由于逆压电效应而产生机械谐振,这时弹性能最大,输出的振幅和电流最大,相应的阻抗为最小,此时频率为谐振频率;频率在430 kHz时,阻抗最大,此时的频率称为反谐振频率。

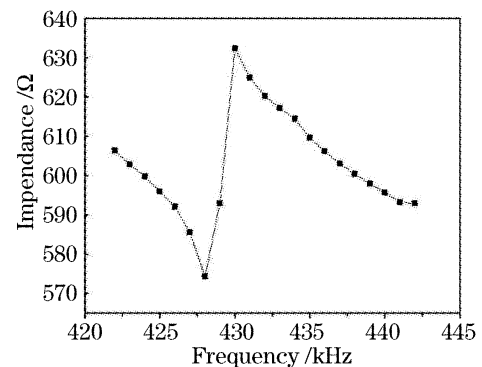


图3 阻抗-频率特征曲线

Fig. 3 Character graph of impedance-frequency

3.3 高温介电谱

对激光烧结陶瓷样品进行介电测量,测得介电常数。采用文献[2]的烧结工艺,用传统的高温炉烧结出BZT陶瓷片,分别在1 kHz,10 kHz,100 kHz,1 MHz对其作了高温介电谱图(图4),并与同一批粉料所作的激光烧结的陶瓷样品的高温介电谱线作了比较。传统高温炉烧结陶瓷样品居里温度在105℃左右,而激光烧结的陶瓷样品居里温度可以

达到 120 °C。在提高居里温度的同时,相对介电常数有所下降。这是由于激光的功率,扫描的速度等工艺参数的影响,使得陶瓷内部晶粒生长不均匀,导致了性能的降低。通过调节工艺参数,可以有效改善陶瓷的性能。

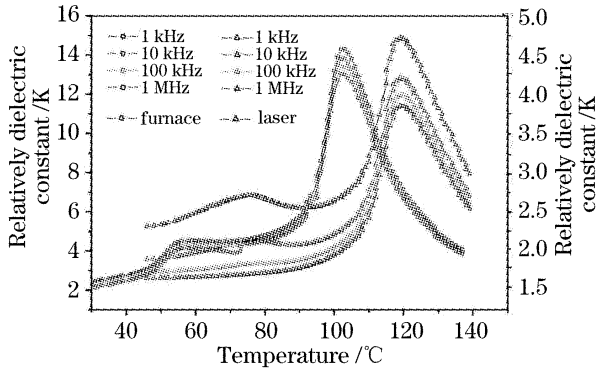


图 4 两种烧结方法高温相对介电谱比较

Fig. 4 Comparison of the relatively dielectric constant-temperature by two ways

3.4 陶瓷的相结构和显微组织

图 5 是激光烧结和高温炉烧结两种烧结工艺陶瓷样品的 X 射线衍射图。激光烧结式样的衍射结果与标准数据一致,再次说明激光可以成功烧结 BZT 陶瓷。与传统高温炉烧结式样衍射峰相比,(111),(002)相对强度增强,(112)峰值相对减弱,晶粒有了一定的取向生长,但规律性并不明显。

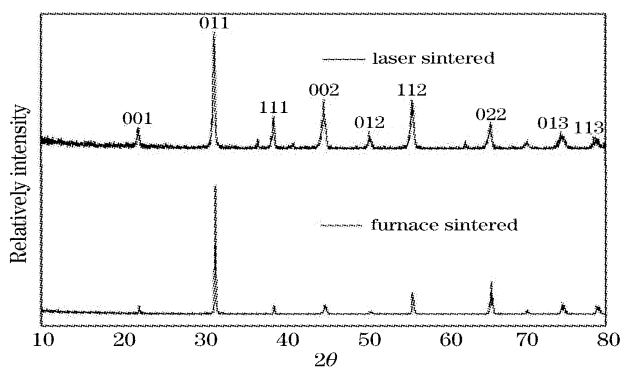


图 5 两种烧结工艺的 X 射线衍射比较

Fig. 5 Comparison of the XRD analysis by two ways

将样品经过粗、细磨和抛光后,将表面腐蚀,得到样品表面的显微形貌照片(图 6)。陶瓷表面不均匀地分布着柱状结晶体,尺度范围在 7~20 μm。结晶体的不均匀分布是与激光功率、扫描参数、辐照时间密切相关的。晶粒的生长方向与激光热源垂直。在微小范围内,晶粒生长方向呈现与激光扫描方向一致的规律。通过调节激光功率、调整扫描速率与方式、改变辐照时间等改善烧结工艺可以达到更加

致密、均匀、结晶规律分布的烧结目的。

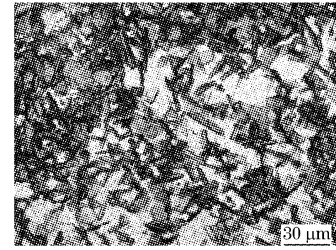


图 6 激光烧结陶瓷样品的表面显微形貌

Fig. 6 Microstructure of the surface of the sample by laser sintered

4 结 论

采用激光烧结的方法快速制备了锆钛酸钡压电陶瓷,居里温度提高到 120 °C 附近。经过抛光腐蚀,观察到陶瓷表面的柱状结晶形貌。对陶瓷的压电、介电性能进行了测试。

激光烧结的方法改变 BZT 陶瓷的物理性能快速、简便,为陶瓷物理性能的改善开辟了一条有效途径,可以成为制备 BZT 陶瓷的新工艺。但是,仍然有很多问题需要解决:陶瓷的介电性能、致密度及其内部晶粒的定向生长有待提高。所有这些是与激光功率、扫描参数、辐照时间等工艺参数密切相关的。因此,摸索合适的激光烧结参数是激光烧结陶瓷的关键。

参 考 文 献

- 1 X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang *et al.*. Effects of grain size on the dielectric properties and tunabilities of sol-gel derived Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃ ceramics [J]. *Solid State Communications*, 2004, **131**(3~4): 163~168
- 2 Zhi Yu, Chen Ang, Ruyan Guo *et al.*. Piezoelectric and strain properties of BaTi_{1-x}Zr_xO₃ ceramics [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **92**(31): 1489~1493
- 3 Z. S. Macedo, M. H. Lente, J. A. Eiras *et al.*. Dielectric and ferroelectric properties of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics produced by a laser sintering method [J]. *J. Phys.*, 2004, **16**(16): 2811~2818
- 4 Z. S. Macedo, A. C. Hernandes. A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics [J]. *Materials Letters*, 2005, **59**(27): 3456~3461
- 5 Zélia Soares Macedo, Antonio Carlos Hernandes. Laser sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics [J]. *Materials Letters*, 2002, **55**(4): 217~220
- 6 Lingfei Ji, Yijian Jiang, Wei Wang *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta₂O₅ ceramics by CO₂ laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1577~1579
- 7 Lingfei Ji, Yijian Jiang. Dielectric and microstructure modification of Ta₂O₅ ceramics by laser sintering [J]. *Materials Letters*, 2006, **60**(1): 86~89