

文章编号: CN31-1363(1999)-06-0945-06

铌酸镁的合成与铌镁酸铅基电致伸缩陶瓷性能关系研究

温保松 严鸿萍 马佳华

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 研究了不同温度 MgNb_2O_6 的原始合成反应, 结果显示游离 MgO 的含量随 MgNb_2O_6 合成温度的升高而减少. 首先合成 MgNb_2O_6 , 但合成时并不加入过量 MgO , 合成温度为 1050°C , 由此制备了一种 PMN 基电致伸缩陶瓷. 在 X 射线衍射检测极限内, 并未发现此 PMN 基电致伸缩陶瓷存在焦绿石第二相. 对该陶瓷施加 $1\text{kV}/\text{mm}$ 频率为 0.07Hz 的准静态电场, 在室温下其纵向电致应变 (S_{11}) 达 1.05×10^{-3} 而滞后仅为 6.8% . 还研究了 MgNb_2O_6 的合成温度与 PMN 基陶瓷电致伸缩性能的关系, 它表明 PMN 基陶瓷的居里温度 T_c 随 MgNb_2O_6 的合成温度的提高而增高, 从而引起介电常数的下降和滞后增大.

关键词: 铌酸镁, 合成温度, 过量氧化镁, 焦绿石相, 电致伸缩

中图分类号: TN 304 **文献标识码:** A

1 引言

以铌镁酸铅 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (简称 PMN) 为基本组分的陶瓷是一大类重要的功能陶瓷, 可制备成各种压电陶瓷、电容器陶瓷、性能各异的电致伸缩陶瓷以及人们正在研究的电光陶瓷^[1]. 但是这类陶瓷在制备中, 往往难以避免除存在钙钛矿主晶相外, 还出现焦绿石第二相. 焦绿石相的介电峰值温度约 20°K , 介电峰值约 200, 室温介电常数仅约 130^[2], 它与主晶相共存, 妨碍材料性能的提高. 自七十年代人们就对 PMN 及其为基陶瓷材料制备中焦绿石相产生的原因和克服的方法开展了广泛研究^[3].

1982年由美国 Swartz 和 ShROUT 提出的加过量 MgO 并首先合成铌酸镁 MgNb_2O_6 (简称 MN), 然后再使 MN 与氧化铅合成 PMN 的所谓添加过量 MgO 二次合成法, 有效克服了 PMN 中焦绿石相的产生^[4], 目前已被广泛采用^[5]. 但是过量 MgO 的加入使材料组分发生偏离, 并使钙钛矿主晶相晶粒中出现更多的游离 MgO ^[6]. 本研究的目的是, 采用分步法合成 MN 和 PMN, 但不加入过量 MgO , 拟获得纯钙钛矿相, 并研究不同的 MN 合成条件对 PMN 基电致伸缩陶瓷性能的影响.

2 实验与结果

2.1 MgNb_2O_6 合成的差热分析

收稿日期: 1998-12-09, 收到修改稿日期: 1999-01-22

基金项目: 国家“863”高技术项目(863-715-006-0060)资助

作者简介: 温保松, 男, 1942年生, 副研究员

为了解 MgO 与 Nb₂O₅ 生成 MgNb₂O₆ 的合成反应, 以 MgCO₃ 和 Nb₂O₅ 为原料, 按所需比例配制并经湿混、烘干后以粉末形式对 MgNb₂O₆ 的合成反应进行了失重和差热分析, 结果示于图 1. 从失重曲线可以看出, 从室温到 550°C 左右, 显示 MgCO₃ 中的 CO₂ 已分解完成, 而差热曲线在 513°C 下有一吸热峰, 显示从 MgCO₃ 中生成的 MgO 与 Nb₂O₅ 在此温度下发生了合成反应, 但其反应十分微弱, 如果选取该温度作制备 MgNb₂O₆ 的合成温度, 其反应是极不完全的, 这可能是由于 MgO 低的反应活性所致.

2.2 MgNb₂O₆ 的合成温度试验

选用化学纯 MgCO₃ 和含量 >99% 的 Nb₂O₅ 为原料, 按 MgNb₂O₆ 化学计量比称量配料, 以玛瑙球为球磨介质经湿混后烘干、过筛, 将所得粉末装入氧化铝坩埚以 200°C/h 的升温速率升至各预定合成温度合成, 然后分析各 MgNb₂O₆ 合成物未参与反应的游离 MgO 的百分含量, 结果示于表 1 和图 2.

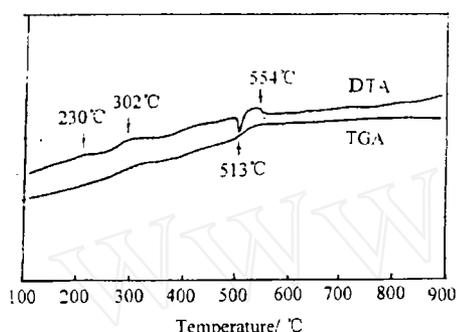


图 1 加热速率为 10°C/min MgNb₂O₆ 合成反应的差热和失重曲线

Fig. 1 DTA and TGA curves of initial calcining reactions of MgNb₂O₆ at a heating rate of 10°C/min

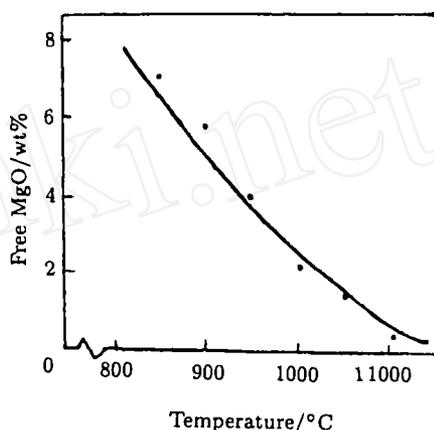


图 2 游离 MgO 百分含量与合成温度的关系
Fig. 2 Dependence of free MgO on the calcining temperature of MgNb₂O₆

表 1 从不同合成温度所得到的 MgNb₂O₆ 的 MgO 游离量

Table 1 Free MgO content in MgNb₂O₆ obtained from different calcining temperatures

Calcining temperatures/°C	850	900	950	1000	1050	1100
Free MgO/wt%	7.07	5.83	4.02	2.25	1.45	0.40

试验结果表明, 在试验温度范围内合成温度越高, 游离 MgO 的量越少, 合成越充分, 尤其在 1000°C 以后出现游离 MgO 大幅度减少.

2.3 不加过量 MgO 制得的 PMN 基电致伸缩陶瓷的相分析

由图 2 示出, 只要 MN 的合成温度足够高, 可使游离 MgO 的含量达到最少, 甚至完全消失, 从而实现 MN 的完全合成. 但是在选择 MN 的最佳合成温度时, 既要考虑 MN 的充分合成程度, 又要兼顾它将在第二次合成中与 PbO 合成的活性. 本实验采用 1050°C/6h 为 MN 的合成条件.

按所设计的 PMN 基电致伸缩材料配方, 将经由 $1050^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ 合成的 MN、PbO、 TiO_2 等原料称量, 逐一装入球磨桶, 再加入一定量蒸馏水后湿混、烘干、压块合成. 合成条件为 $650^{\circ}\text{C}/1\text{h}\sim 850^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, 接着按一般电子陶瓷制备工艺制得该 PMN 基电致伸缩陶瓷. X 射线结构相分析结果由图 3 所示.

图 3 证实所制得的 PMN 基电致伸缩陶瓷避免了焦绿石第二相的出现, 获得了纯钙钛矿主晶相的电致伸缩陶瓷. 在 $1000\text{V}/\text{mm}$ 电场驱动下, 该材料的电致伸缩性能是: 电致应变 $S_{11}=1.05\times 10^{-3}$ 而最大滞后 $(\Delta S_m/S_m)$ 仅为 6.8%. 纵向电致应变 S_{11} 与电场 E 的关系由图 4 所示.

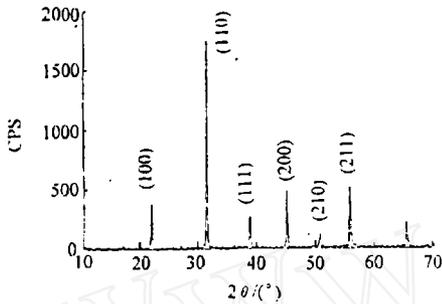


图 3 PMN 基电致伸缩陶瓷 X 射线结构相分析

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of the PMN-based electrostrictive ceramics

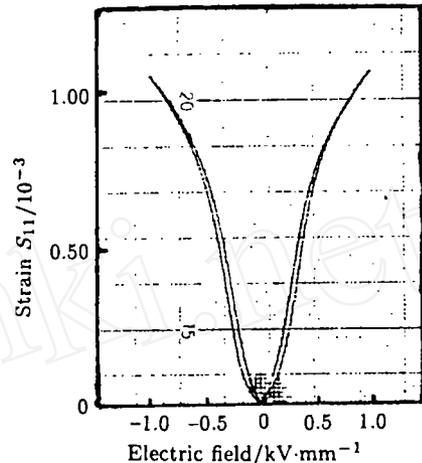


图 4 PMN 基电致伸缩陶瓷的电致应变

Fig. 4 Field-induced strain in the PMN-based electrostrictive ceramic sample (0.07Hz and 23°C)

表 2 以 PMN 为基的 PMNB 和 PMNS 电致伸缩陶瓷的性能

Table 2 Properties of the PMN-based electrostrictive ceramics of PMNB and PMNS

Name	Calcining condition of MN	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$K_{\text{max}}(\text{kHz})$	Strain S_{11}^*	Hysteresis* $\Delta S_m/S_m(\%)$
PMNB-1	$1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$	42	17500	0.88×10^{-3}	5
PMNB-2	$1100^{\circ}\text{C}/6\text{h}$	50	16100	1.05×10^{-3}	11
PMNS-1	$1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$	44	16300	0.90×10^{-3}	6.5
PMNS-2	$1100^{\circ}\text{C}/6\text{h}$	61	13200	0.89×10^{-3}	17

* Strain and hysteresis were measured at 0.07Hz , an applied field of $\pm 1\text{kV}/\text{mm}$, and 23°C

2.4 MN 不同合成条件对 PMN 电致伸缩陶瓷性能的影响

选用二种不同的 PMN 基电致伸缩陶瓷配方, 分别研究不同 MN 合成条件对它们性能的影响. 一种配方添加 BaO, 称谓 PMNB, 另一种添加 SrO, 称谓 PMNS. 它们各自使用的 MN

合成条件, 又分别为 $1000^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ (合成条件 1) 和 $1100^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ (合成条件 2). 使用合成条件 1 和 2 的 PMNB 分别标称 PMNB-1 和 PMNB-2, 而 PMNS 又分别标称 PMNS-1 和 PMNS-2. 它们的制备程序如上节所述. 最终所获得的材料性能以及纵向电致应变与所施加的电场关系分别示于表 2 和图 5.

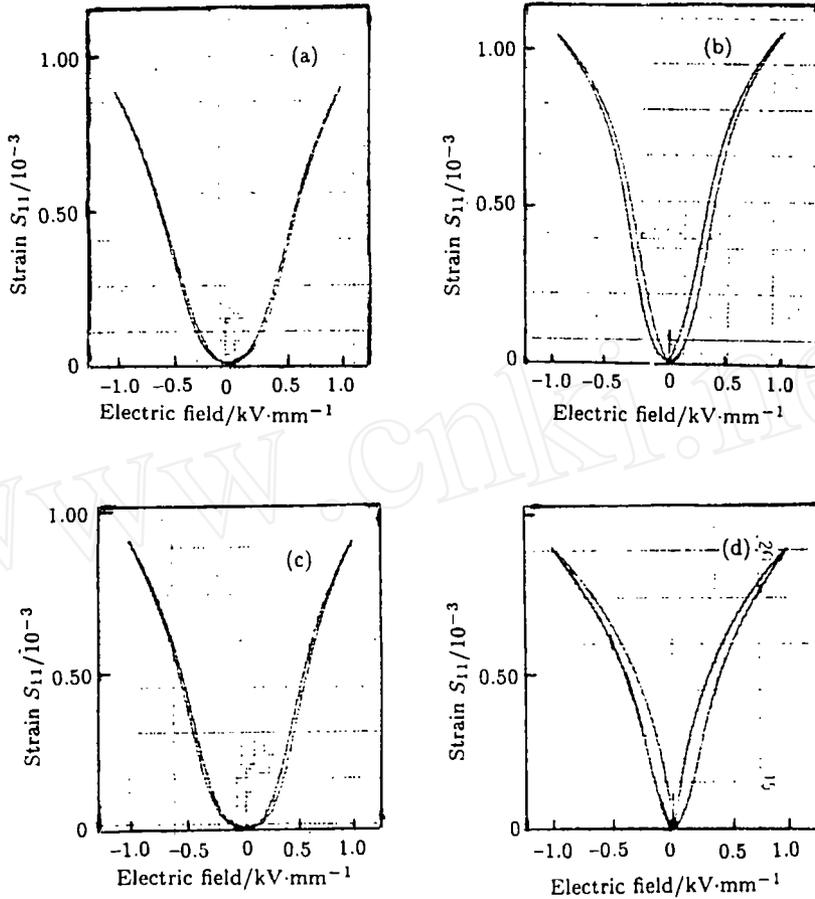


图 5 使用不同合成条件的 PMNB 和 PMNS 电致伸缩陶瓷的电致应变

Fig. 5 Field-induced strain in the PMN-based electrostrictive ceramic samples of PMNB and PMNS by using different calcining conditions (0.07Hz and 23°C)

(a) PMNB-1; (b) PMNB-2; (c) PMNS-1; (d) PMNS-2

3 实验结果讨论

3.1 MN 合成条件对扩散相变中心温度 T_c 的影响

从表 2 可以看到, 采用高温合成 MN 的 PMN 基电致伸缩陶瓷无论是 PMNB-2 还是 PMNS-2 材料, 其扩散相变中心温度 T_c 都比采用低温合成 MN 的 PMNB-1、PMNS-1 的 T_c 高. 引起这种结果的原因是: 第一, Mg^{2+} 离子半径虽为 0.74\AA 与 Pb^{2+} 离子半径 1.26\AA 相差

较大, 但其价数相等, 游离的 Mg^{2+} 将取代 Pb^{2+} , 而使材料居里温度有所下降. 因高温合成 MN 有较少的游离 MgO , 所以影响较小. 第二, PMNB 和 PMNS 均以 PMN 为基, 并含有一定量的钛酸铅 (PT). PMN 的居里温度约 $-20^{\circ}C$, 而 PT 的居里温度约 $490^{\circ}C$ 相差甚大. 这二部分任一含量稍有波动, 便影响整个系统的 T_c . 因高温合成所得的 MN 反应活性较差, 相同组份材料所形成的 PMN 量可能要比低温合成的少, 此消彼长, 即相比之下 PT 量就较多, 结果使材料 T_c 增高.

3.2 MN 合成条件与 PMN 基电致伸缩陶瓷的介电和电致伸缩性能的关系

对于同一配方的 PMN 基电致伸缩材料, 因采用较高温度合成的 MN 具有较高的扩散相变中心温度 T_c , 即 $\epsilon \sim T$ 关系曲线向较高温度方向移动, 因此在相同室温下, 介电常数 ϵ 较低, 如表 2 所示的介电性能结果是不难理解的.

电致伸缩陶瓷的电致应变和电致应变随电场变化的滞后与其扩散相变中心温度 T_c 的高低有着密切的关系, 这是因为同一系统的材料, 由于其 T_c 的差异, 在室温下具有不同的铁电极化态^[7]. T_c 越高, 材料在室温下铁电畴发育越完善, 铁电态越强, 这种材料在电场驱动下, 其电致应变随电场变化呈现大的滞后. 相反, T_c 越低, 材料在室温下铁电性越弱, 顺电性越强, 其电致应变是由于微自发极化态在电场驱动下定向排列 (亦称电诱相变) 而引起的, 电场一旦撤离, 应变马上回零, 这种材料电致应变随驱动电场变化滞后很小. 由表 2 所示, 因采用 MN 的不同合成条件, 引起不同的 T_c , 从而产生电致应变随电场变化呈现不同滞后特性也是不难理解的.

众所周知电致应变 $S = QP^2 = Q\epsilon^2 E^2$, 从此式分析, ϵ 高电致应变 S 应该大, 但表 2 显示的结果并不尽然. 其原因是式中 ϵ 是驱动电场下的介电系数, 往往是强电场 (常常是每毫米几百伏到一千几百伏) 下材料的介电系数, 而表 2 所列的 ϵ 只是弱电场 (几伏) 下材料的介电系数, 两者是不能完全等同的.

4 结论

1. 不添加过量 MgO 的分步合成法同样可以获得纯 ABO_3 钙钛矿相 PMN 基电致伸缩陶瓷材料. 而且更有利于材料电致伸缩性能的提高.
2. 只要控制 MN 的合成条件可使 MN 合成物中的游离 MgO 量减到最少. 合适控制 MN 的合成条件可使材料的电致伸缩性能: 电致应变和电致应变随电场变化的滞后等获得较好的提高和改善.
3. MN 合成条件的一致性影响 PMN 基电致伸缩陶瓷性能的重复性.

参考文献:

- [1] Mchenry D A, Giniewicz J, Jang S J, et al. *Ferroelectrics*, 1989, **93**: 351-359.
- [2] Chen J, Harmer M P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (1): 68-79.
- [3] Inada M. *Natl. Tech. Rep.*, 1997, **27** (1): 95-102.
- [4] Swartz S L, Shrout T R. *Mater. Res. Bull.*, 1982, **17**: 1245-1250.
- [5] Pilgrim S M, Massuda M, Prodey J D, et al. *J. Am. Soc.*, 1992, **75** (7): 1964-1960.
- [6] Goo E H. *Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (8): C-188-C-190.

[7] Wen B S, Sheng W J, Ma J H. *Ferroelectrics*, 1997, **195**: 145-148.

Relationship between Calcining Reactions of MgNb_2O_6 to the Properties of PMN-Based Electrostrictive Ceramics

WEN Bao-Song, YAN Hong-Ping, MA Jia-Hua

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The studies of initial calcining reactions of MgNb_2O_6 were carried out at different calcining temperatures. The results show that the amount of free MgO exhibits a decreasing with the increase of MgNb_2O_6 calcining temperature. PMN based electrostrictive ceramics were prepared according to the process described by Swartz et al, but MgNb_2O_6 was formed without addition of excess MgO at 1050°C . No pyrochlor phase, within the detection limits of X-ray diffractometer was observed in the PMN based ceramics. At room temperature the longitudinal electrostrictive strain (S_{11}) for the ceramics was found to be 1.05×10^{-3} with only 6.8% hysteresis applied a quasi-static electric field 1kV/mm operating frequencies of 0.07Hz.

The relation between calcining temperature of MgNb_2O_6 and electrostrictive properties of the PMN based ceramics was also studied. It was obvious that Curie temperature T_c of the PMN based ceramics increases with the increase of calcining temperature of MgNb_2O_6 and causes the ceramics having lower dielectric constant and larger electric mechanical hysteresis.

Key words magnesium niobate, calcining temperature, excess magnesium, pyrochlor phase, electrostriction