

## 原料预处理对 $\text{BaTiO}_3$ 压电陶瓷的物性影响

孙丹丹, 张家良, 武燕庆, 张仲秋, 刘大康

(山东大学 物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘 要:**  $\text{BaCO}_3$  微粉原料通常由尺寸较大的棒状颗粒所组成, 这些棒状颗粒在一次球磨过程中由于不容易粉碎, 从而对经预烧、二次球磨所得到的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷微粉的化学组分的均匀性和颗粒度产生影响, 进而影响后序烧结制备的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的微观组织结构和压电性能。本研究重点探讨了以  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  为原料、通过固相反应途径制备  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷时, 实施原料预处理对所制备的  $\text{BaTiO}_3$  压电陶瓷物性的影响。研究发现, 配料前对  $\text{BaCO}_3$  原料实施球磨预处理可明显地降低棒状颗粒的尺寸, 从而可获得颗粒度细化的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷微粉, 进而制备致密度更高和晶粒尺寸更小而压电性能更高的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷材料。研究中对  $\text{BaCO}_3$  微粉进行不同时间的球磨预处理, 然后制备钛酸钡陶瓷, 考察了其压电性能、介电性质、铁电性能和微观结构等物理性质。利用同样的  $\text{BaCO}_3$  微粉原料, 未经球磨预处理所制备的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的压电系数  $d_{33}$  最高值为 410 pC/N, 而实施合适的球磨预处理制备的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷的压电系数  $d_{33}$  最高值可达 470 pC/N。

**关 键 词:**  $\text{BaTiO}_3$ ; 压电陶瓷; 原料预球磨处理; 微观结构

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Raw-material Pre-milling on Physical Property of $\text{BaTiO}_3$ Piezoelectric Ceramics

SUN Dan-Dan, ZHANG Jia-Liang, WU Yan-Qing, ZHANG Zhong-Qiu, LIU Da-Kang

(School of physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:**  $\text{BaCO}_3$  powder usually consists of large rod-shaped particles, which can not be easily broken up into fine ones when ball-milled together with  $\text{TiO}_2$  powder. This may lead to chemical compositional non-uniformity and large particle sizes of the subsequently synthesized  $\text{BaTiO}_3$  powder through the calcination and the secondary ball-milling procedure, and may eventually affect the microstructure and the piezoelectric properties of resultant  $\text{BaTiO}_3$  ceramics. Effects of the pre-milling treatment of  $\text{BaCO}_3$  powder on physical properties of the resultant  $\text{BaTiO}_3$  ceramics prepared by conventional solid-state reaction were investigated. The results show that an additional ball-milling treatment of  $\text{BaCO}_3$  powder before being mixed with  $\text{TiO}_2$  powder can remarkably reduce the size of the rod-like particles, which is an effective way to get good-quality  $\text{BaTiO}_3$  fine powder. In such a way, a series of small-grained dense  $\text{BaTiO}_3$  ceramics are fabricated with significantly high piezoelectric coefficient  $d_{33}$ . The  $\text{BaTiO}_3$  ceramics were prepared with the  $\text{BaCO}_3$  powders ball-milled for different time before mixing with raw  $\text{TiO}_2$  powder. Physical properties of the resultant ceramics, including piezoelectric properties, dielectric properties, ferroelectric properties, and microstructure were investigated. A much enhanced  $d_{33}$  value of 470 pC/N was achieved for the  $\text{BaTiO}_3$  ceramics prepared with the  $\text{BaCO}_3$  powders ball-milled for 8 h, in comparison

收稿日期: 2016-08-29; 收到修改稿日期: 2016-10-09

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20130131110006)

Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20130131110006)

作者简介: 孙丹丹(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: sdd1133556@163.com

通讯作者: 张家良, 教授. E-mail: zhangjialiang@sdu.edu.cn

to the maximum value of 410 pC/N for those BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared with un-ball-milled BaCO<sub>3</sub> powders.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>; piezoelectric ceramics; pre-milling of raw material; microstructure

压电材料是一种可以实现机械能和电能相互转化的功能材料,被广泛应用于制造传感器、制动器、超声换能器等电子元器件。其中, BaTiO<sub>3</sub> 压电陶瓷是最早被发现极化后具有压电性的多晶材料,在压电性能更加优异的锆钛酸铅(Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, PZT)材料出现之前曾得到过广泛的应用。长期以来,一直认为 BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷的  $d_{33}$  值相对较低(190 pC/N)<sup>[1]</sup>。但近年国内外研究者相继开发出可与 PZT 相比拟的高  $d_{33}$  值的 BaTiO<sub>3</sub> 压电陶瓷材料及其改性的压电陶瓷材料<sup>[2-13]</sup>。研究表明, BaTiO<sub>3</sub> 基陶瓷材料的压电性质和微观结构密切相关,其中晶粒尺寸对钛酸钡陶瓷压电性能影响较大,当晶粒尺寸在 1 μm 处<sup>[6,9]</sup>,陶瓷压电性能达最优,而原料和烧结方式对微观结构也有很大影响<sup>[7,9-10]</sup>。

工业化生产 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷时通常采取低成本的固相反应制备方法,即以 BaCO<sub>3</sub> 微粉和 TiO<sub>2</sub> 微粉为原料,进行配料、球磨、干燥、预烧、二次球磨、干燥、成型和烧结。BaCO<sub>3</sub> 微粉原料通常由尺寸较大的棒状颗粒组成,而这些棒状颗粒在与 TiO<sub>2</sub> 微粉进行一次球磨时不容易被磨碎,从而会影响由预烧、二次球磨所得到的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的化学组成的均匀性和颗粒度,进而影响后序烧结制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的微观组织结构和压电性能。

本工作对比研究了 BaCO<sub>3</sub> 微粉的球磨预处理对所合成的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷粉的微观形貌及其制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的性能影响。

## 1 实验方法

实验采用 BaCO<sub>3</sub> 微粉(上海国药, ≥99.0%)和 TiO<sub>2</sub> 微粉(湖北仙桃, ≥99.8%)为原料。通过固相反应法制备 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品,研究 BaCO<sub>3</sub> 微粉原料球磨预处理对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷粉的影响。

首先将 BaCO<sub>3</sub> 微粉原料分别装入放有氧化锆球的尼龙球磨罐中,加入适量的无水酒精后置于行星式球磨机上分别球磨 4、6、8 和 10 h。然后将球磨浆料烘干,并在研磨钵中研磨粉碎成粉体。

按照化学计量比称量 BaCO<sub>3</sub> 微粉和 TiO<sub>2</sub> 微粉原料,装入球磨罐,并加入适量的无水酒精,球磨 12 h。将球磨后的浆料烘干,在 1050℃ 下预烧 4 h 使 BaCO<sub>3</sub> 微粉和 TiO<sub>2</sub> 微粉发生固相反应。然后,对预烧后的粉料进行 17 h 的二次球磨得到 BaTiO<sub>3</sub>

陶瓷微粉。在 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉中加入 0.5wt% 的聚乙烯醇粘结剂进行造粒,在 200 MPa 压强下压制成  $\phi 15 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  的小圆片。然后,在 650℃ 下保温 30 min 进行排胶。最后,样品在 1200~1350℃ 保温 2 h 烧结。烧结陶瓷样品的密度通过阿基米德方法测得,并通过与理论密度(6.012 g/cm<sup>3</sup>)对比得到相对密度。

为了表征陶瓷的压电和介电性能,对陶瓷样品的上下表面涂覆银浆,并在 570℃ 热处理 30 min 制备银电极。将样品置于 105℃ 的硅油中,施加 3 kV/mm 的直流电场进行 30 min 极化处理。极化样品在室温下放置 24 h 后,利用压电常数测试仪(YE 2730A)测试样品的  $d_{33}$  值。使用 Agilent 4294 阻抗分析仪测试样品的介电常数  $\epsilon'$ 。介电温谱测试时利用 Espec SU-261 环境温控箱控制温度,使用 Radiant precision workstation (Premier II)测试  $P-E$  电滞回线。利用 D8 ADANCE X 射线衍射仪考察样品的晶体结构。将表面抛光的陶瓷样品放入配好的酸溶液(5% 的稀盐酸中加入几滴氢氟酸)中进行表面腐蚀后,使用扫描电镜(JEOL SM 6300)观察陶瓷样品的微观结构。

## 2 结果和讨论

图 1(a)所示为未经球磨处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉原料的 SEM 照片,由该图可知,未经球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉原料中含有大量长度为 2.3 μm 左右的棒状颗粒。图 1(b)~(e)分别为球磨预处理 4、6、8 和 10 h 的 BaCO<sub>3</sub> 微粉的 SEM 照片,由图可知,经球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉的棒状颗粒的尺寸大小随球磨时间的延长而减小。

图 2 显示的是经预烧和二次球磨所得到的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的微观形貌的 SEM 照片,与图 1 所示 BaCO<sub>3</sub> 微粉的微观形貌呈一一对应关系。由图 2(a)可以看出,使用未经球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的颗粒较分散,平均颗粒大小为 0.48 μm。由图 2(b)~(e)可以看出,利用球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的颗粒虽然有部分团聚现象,但颗粒的平均尺寸明显呈逐渐减小的趋势。使用球磨预处理 10 h 的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的颗粒平均尺寸约为 0.36 μm。

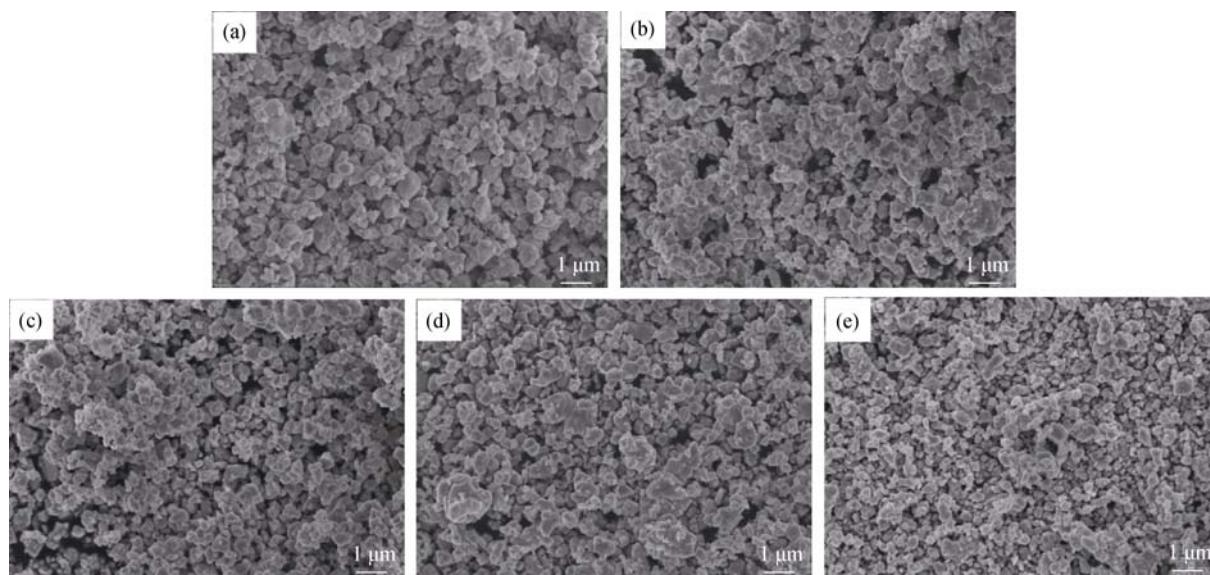
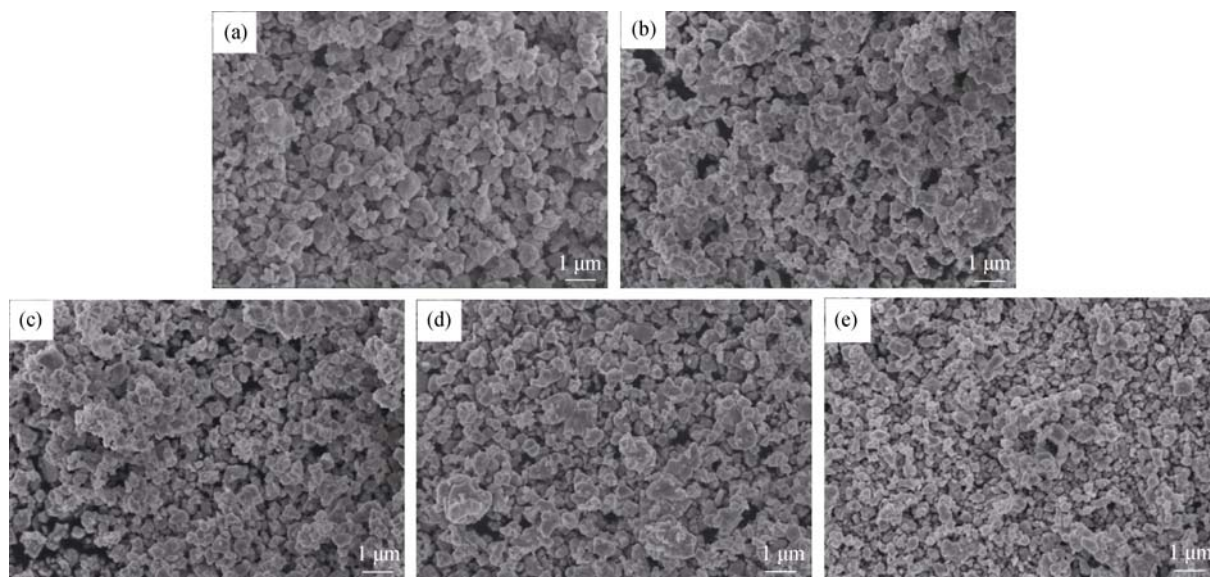
图 1 BaCO<sub>3</sub> 微粉的微观形貌Fig. 1 SEM images of BaCO<sub>3</sub> powders(a) Raw material of BaCO<sub>3</sub> powders; (b)-(e) Ball-milling BaCO<sub>3</sub> powders for 4, 6, 8, and 10 h, respectively图 2 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的微观形貌Fig. 2 SEM images of BaTiO<sub>3</sub> ceramic powders(a) Prepared with untreated BaCO<sub>3</sub> powders; (b)-(e) Prepared with ball-milling BaCO<sub>3</sub> powders for 4, 6, 8, and 10 h, respectively

表 1 列出了使用不同时间球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的各种物理性质, 包括获得最优压电性能的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的烧结温度、相对密度  $\rho$ 、平均晶粒尺寸  $g$ , 极化后室温放置 24 h 后的  $d_{33}$  值、相对介电常数  $\epsilon'$  和介电损耗  $\tan\delta$ , 以及正交四方相变温度  $T_{O-T}$  和居里温度  $T_C$ 。这里,  $T_{O-T}$  值和  $T_C$  值是通过测试未极化状态的升温过程的介电温谱( $\epsilon' - T$ )曲线, 并由  $\epsilon' - T$  曲线所对应的峰值温度而确定, 如图 3 所示。表 1 所列的  $g$  值是根据图 4 所示的微观结构得到的。为了便于比较, 表 1 中还列

出了使用未经球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的各种物理性质。

以未经球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料制备 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷时, 实验结果显示最佳烧结温度为 1220℃, 相应的  $\rho$  值、 $g$  值分别为 97.8% 和 3.5  $\mu\text{m}$ 。利用经球磨预处理的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的最佳烧结温度为 1230℃, 比未经球磨预处理制备 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的最佳烧结温度高 10℃。但是, 与未经球磨预处理制备 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷相比, 利用经球磨预处理制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $\rho$  值和  $g$  值



表 1 不同预球磨处理条件的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的诸种物理性质

Table 1 Physical properties of BaTiO <sub>3</sub> ceramics prepared with ball-milling BaCO <sub>3</sub> powders for different time								
Premilling time/h	Sinter. temp. /°C	$\rho$ /%	$g/\mu\text{m}$	$d_{33}/(\text{pC}\cdot\text{N}^{-1})$	$\varepsilon'$ at 1 kHz	$\tan\delta$ /%	$T_{\text{O-T}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{C}}/^\circ\text{C}$
0	1210	95.6	3.4	370	3212	3.1	-	-
	1220	97.8	3.5	410	3370	3.1	27.8	121.8
4	1230	96.5	1.3	450	3547	3.1	25.6	121.5
6	1230	96.9	1.9	440	3350	2.9	27.2	122.6
8	1230	96.1	1.4	470	4133	2.9	28.2	120.6
10	1230	95.7	1.4	465	3560	3.1	25.8	122.1

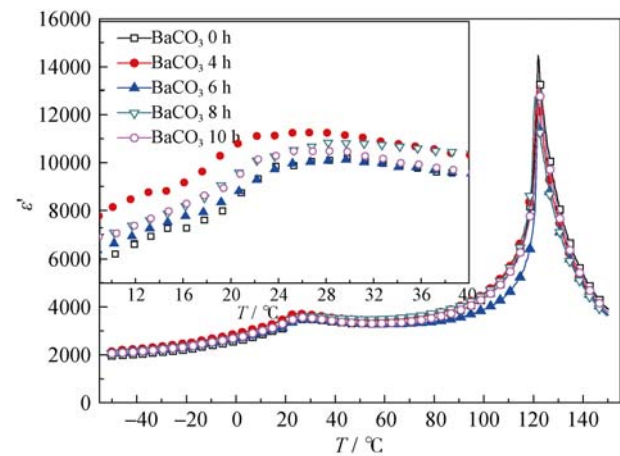


图 3 不同预球磨处理条件的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的介电温谱  
Fig. 3 Temperature dependence of dielectric permittivity for the various BaTiO<sub>3</sub> ceramic prepared with ball-milling BaCO<sub>3</sub> powders for different time

均有下降, 分别为 95.7%~96.9%和 1.7~2.3  $\mu\text{m}$ 。另外, 经球磨预处理制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $d_{33}$  值为 440~470 pC/N, 与未经球磨预处理制备 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷

的  $d_{33}$  的最大值相比有了大幅度的提高。其中, 球磨预处理 8 h 所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $\rho$  值、 $g$  值分别为 96.1%和 2.2  $\mu\text{m}$ , 其  $d_{33}$  值为 470 pC/N。  $d_{33}$  值的大幅度提高应与晶粒尺寸的减小有着密切联系。另一方面, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的相对介电常数  $\varepsilon'$  有所增大, 但介电损耗  $\tan\delta$  及  $T_{\text{O-T}}$ 、 $T_{\text{C}}$  值则随预处理条件变化而不发生很大的变化。从 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的 XRD 图谱(图 5)可以看出, 预球磨处理没有给 BaCO<sub>3</sub> 微粉原料的引入杂质。

图 4 显示的是几种压电性能最优的极化过的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品抛光腐蚀后的微观形貌图。通过对比可以发现, 未经球磨预处理所得的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷晶粒尺寸偏大, 平均晶粒尺寸大约在 3.5  $\mu\text{m}$ , 孔隙也较少, 这也验证了表 1 中未预球磨所得的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷密度稍大; 球磨预处理所得的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷晶粒孔隙较多, 但晶粒尺寸较小, 当球磨预处理 8 h 和 10 h 时, 平均晶粒尺寸在 1.4  $\mu\text{m}$  左右, 晶粒分布也更加均匀。这说明原料预球磨处理有效降低了烧结陶瓷的晶粒尺寸, 进而提高了陶瓷的压电性能。仔细观察

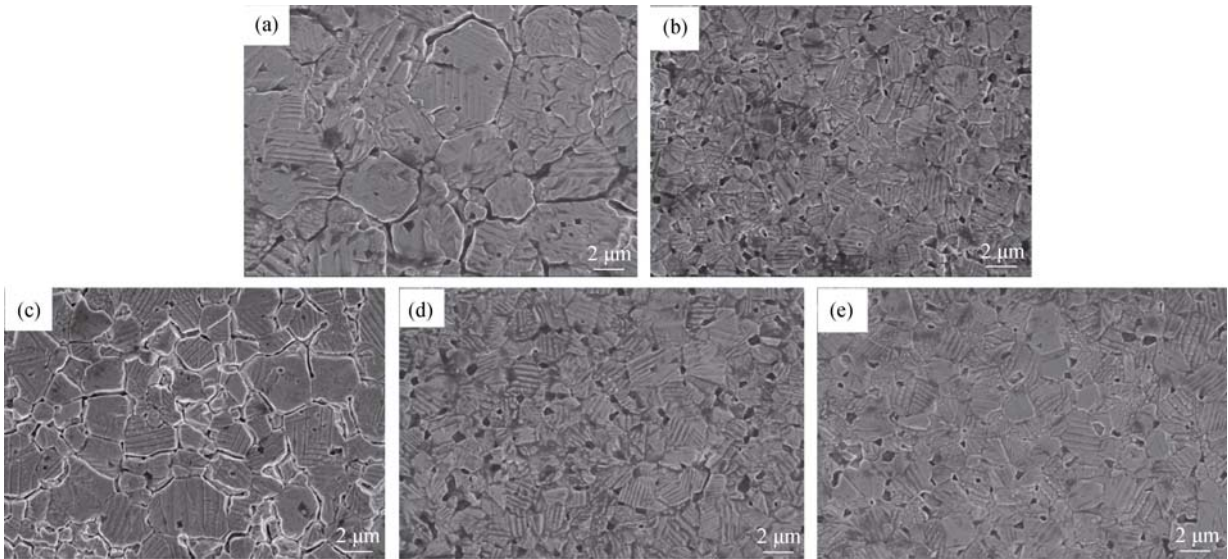


图 4 不同预球磨条件制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的微观结构

Fig. 4 SEM images of microstructure for various BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared with ball-milling BaCO<sub>3</sub> powders for different time  
(a) Prepared with untreated BaCO<sub>3</sub> powder; (b)-(e) Prepared with ball-milling BaCO<sub>3</sub> powders for 4, 6, 8, and 10 h, respectively

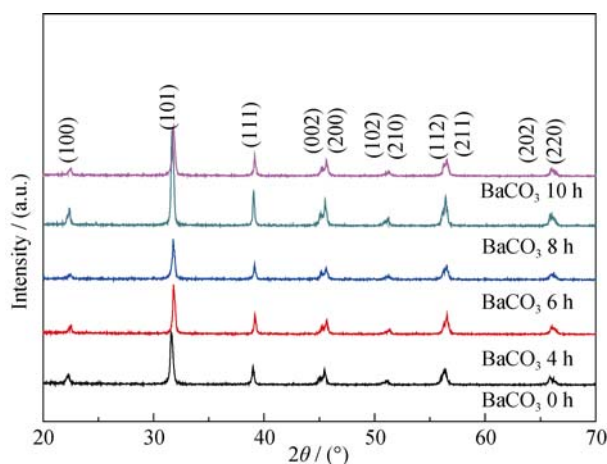


图 5 不同预球磨处理条件的 BaCO<sub>3</sub> 微粉为原料所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷微粉的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns of the various BaTiO<sub>3</sub> ceramic powders prepared with ball-milling BaCO<sub>3</sub> powders for different time

图 4 还可以看到, 这些 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的畴结构图案大多呈平行排列的条纹状, 条纹状畴贯穿整个晶粒。

图 6 为室温下测试得到的不同预球磨条件制备

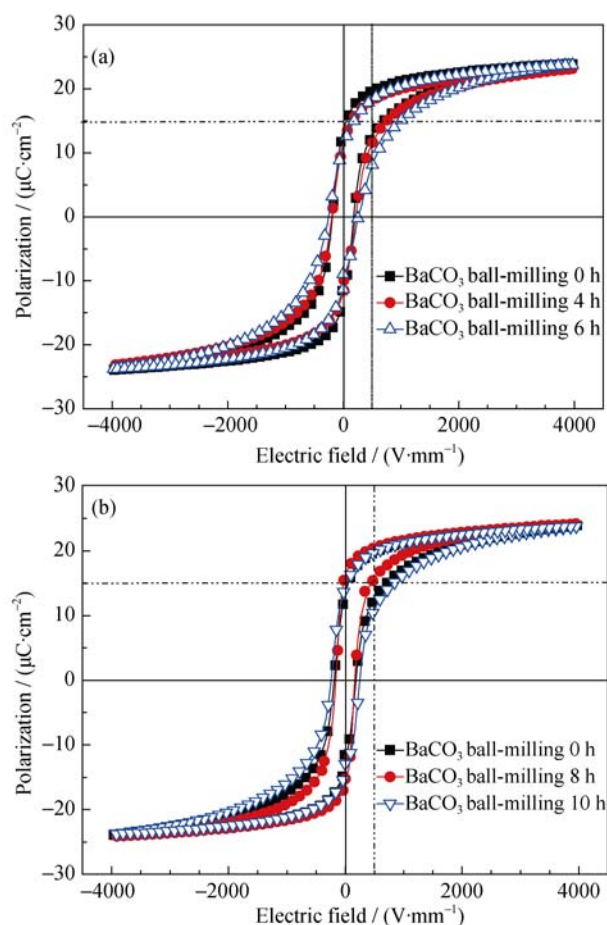


图 6 室温下测得的各种 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $P$ - $E$  电滞回线

Fig. 6 Curves of  $P$ - $E$  loops for the various BaTiO<sub>3</sub> ceramics measured at room temperature

的各种 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的  $P$ - $E$  电滞回线, 由该图可知, 各种 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品均具有良好的铁电体的电滞回线, 其饱和极化  $P_{\max}$  基本都保持在  $23.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  左右。图 7 给出了不同预球磨时间制备的各种 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的矫顽场  $E_c$  和剩余极化  $P_r$  的大小。从图中可以看出, 当 BaCO<sub>3</sub> 预球磨 8 h 时, 制得的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷呈现最大的剩余极化  $P_r$  值  $16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 同时呈现最小矫顽场  $E_c$  值  $158 \text{ V}/\text{mm}$ 。

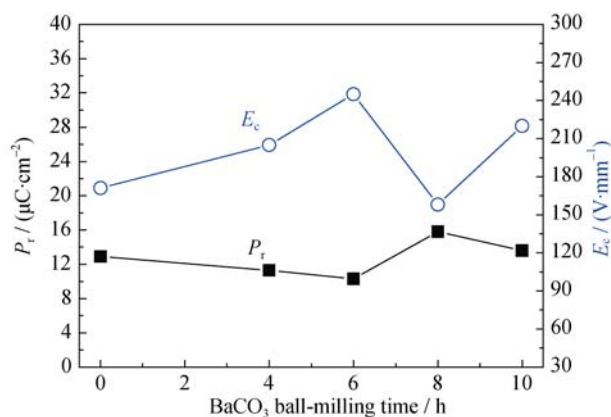


图 7 不同的预球磨时间制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的剩余极化强度和矫顽场的变化

Fig. 7 Variations of  $P_r$  and  $E_c$  of BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained with different ball-milling time of BaCO<sub>3</sub> powders

### 3 结论

1) 对 BaCO<sub>3</sub> 微粉原料实施预球磨处理可使 BaCO<sub>3</sub> 微粉更细; 与此相应, 预烧后经二次球磨所得到的 BaTiO<sub>3</sub> 微粉颗粒的平均尺寸随预球磨处理时间的延长而逐渐降低, 从  $0.48 \mu\text{m}$  减小至  $0.36 \mu\text{m}$ , 但伴随着部分颗粒发生团聚。

2) 对 BaCO<sub>3</sub> 微粉原料实施预球磨处理并在优化的烧结条件下所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷样品的晶粒尺寸比未实施预球磨处理所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶粒尺寸明显减小, 同时压电性能有大幅度的提高。其中, 预球磨 8 h 所制备的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的压电系数  $d_{33}$  的最高值可高达  $470 \text{ pC}/\text{N}$ 。

### 参考文献:

- [1] JAFFE B, COOK W R, JAFFE H. Piezoelectric Ceramics. London: Academic Press, 1971: 53-114.
- [2] TAKAHASHI H, NUMAMOTO Y, TANI J, *et al.* Domain properties of high-performance barium titanate ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46(10S)**: 7044-7047.
- [3] KARAKI T, YAN K, MIYAMOTO T, *et al.* Lead-free piezoelectric

- ceramics with large dielectric and piezoelectric constants manufactured from BaTiO<sub>3</sub> nano-powder. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46**(2L): L97–L98.
- [4] WADA S, TAKEDA K, MURAISHI T, *et al.* Preparation of [110] grain oriented barium titanate ceramics by templated grain growth method and their piezoelectric properties. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2007, **46**(10S): 7039–7043.
- [5] SHAO S F, ZHANG J L, ZHANG Z, *et al.* High piezoelectric properties and domain configuration in BaTiO<sub>3</sub> ceramics obtained through the solid-state reaction route. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, **41**(12): 125408.
- [6] ZHENG P, ZHANG J L, TAN Y Q, *et al.* Grain-size effects on dielectric and piezoelectric properties of poled BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Acta Mater.*, 2012, **60**(s13–14): 5022–5030.
- [7] HUAN Y, WANG X, FANG J, *et al.* Grain size effects on piezoelectric properties and domain structure of BaTiO<sub>3</sub> ceramics prepared by two - step sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, **96**(11): 3369–3371.
- [8] ZHANG J L, JI P F, WU Y Q, *et al.* Strong piezoelectricity exhibited by large-grained BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(22): 222909.
- [9] TAN Y Q, ZHANG J L, WU Y Q, *et al.* Unfolding grain size effects in barium titanate ferroelectric ceramics. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 9953.
- [10] WANG J C, ZHENG P, YIN R Q, *et al.* Different piezoelectric grain size effects in BaTiO<sub>3</sub> ceramics. *Ceramics International*, 2015, **41**(10): 14165–14171.
- [11] ZHENG P, ZHANG J L, SHAO S F, *et al.* Piezoelectric properties and stabilities of CuO-modified Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> ceramics. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(3): 2902.
- [12] LIU W F, REN X B. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics. *Physical Review Letters*, 2009, **103**(25): 257602.
- [13] ZHANG J L, ZHANG Z, SHAO S F, *et al.* High piezoelectric performance and relevant physical mechanism of CuO-modified Ba(Ti<sub>0.96</sub>Sn<sub>0.04</sub>)O<sub>3</sub> ceramics. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2011, **1**(01): 79–84.