

# 铜颗粒分散铌酸钾钠压电复合材料的制备与性能

赵高磊, 张海龙, 张波萍

(北京科技大学, 材料科学与工程学院, 北京 100083)

**摘要:** 在工业氮气( $N_2$ )气氛条件下制备了锂掺杂铌酸钾钠/铜(NKLN/Cu)压电复合材料, 研究了铜含量对复合材料的相结构、密度、电学性能及力学性能的影响。结果表明: 复合材料由 NKLN 陶瓷相和 Cu 金属颗粒两相组成, 不同 Cu 含量复合材料的相对密度均达到 95% 以上。复合材料的介电常数随 Cu 含量的增加而急剧增加, 压电常数和机电耦合系数随 Cu 含量的增加而减小, 当 Cu 的体积分数达到 20% 时, NKLN/Cu 复合材料的介电性能和压电性能均难以测量。NKLN/Cu 复合材料的显微硬度随 Cu 含量的增加而降低, 断裂韧性值随 Cu 含量的增加而升高, 从铌酸钾钠陶瓷的 1.01 MPa 逐渐增至 Cu 的体积分数为 40% 时的 2.81 MPa。

**关键词:** 材料合成与加工工艺; 铌酸钾钠/铜; 压电复合材料; 电学性能; 断裂韧性

**中图分类号:** TQ174, TM22    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1671-5497(2011)05-1300-05

## Fabrication and properties of Cu-particle-dispersed potassium sodium niobate piezoelectric composites

ZHAO Gao-lei, ZHANG Hai-long, ZHANG Bo-ping

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Lithium-modified potassium sodium niobate/copper (NKLN/Cu) piezoelectric composites were fabricated by protective sintering in a industrial nitrogen gas. The phase structure, density, electrical and mechanical properties were studied in relation to Cu content. The results show that the composites consists of only NKLN and Cu phases, the relative densities of the composites were all above 95% theoretic densities. The relative dielectric constant  $r$  of the composites markedly increased with increasing Cu concentration. The piezoelectric constant  $d_{33}$  and electromechanical coupling factor  $k_p$  decreased as the volume of Cu was increases. When increasing Cu concentration up to 20%, the  $r$ ,  $d_{33}$  and  $k_p$  were hard to detect. The microhardness of the composites decreased with the addition of Cu. With increasing Cu content up to 40%, the fracture toughness KIC gradually increased from 1.01 MPa for monolithic NKLN ceramics to 2.81 MPa for NKLN-40%Cu composite.

**Key words:** materials synthesis and processing technology; NKLN/Cu; piezoelectric composites; electrical properties; fracture toughness

收稿日期: 2009-12-29.

基金项目: “863”国家高技术研究发展计划项目(2006AA03Z436).

作者简介: 赵高磊(1980-), 男, 博士研究生。研究方向: 压电材料。E-mail: zhaoglny1980@163.com

通信作者: 张海龙(1975-), 男, 副教授, 博士。研究方向: 压电陶瓷驱动器。E-mail: hlzhang@mater.ustb.edu.cn

传统的双晶片型压电陶瓷驱动器在服役过程中经常出现粘结界面的开裂失效, 从而限制了其在高端技术领域中的应用。采用功能梯度结构 (Functionally graded microstructure, FGM) 代替粘结界面是解决该问题的有效方法之一<sup>[1]</sup>。在 Pb(Ti, Zr)O<sub>3</sub> (PZT) 中加入第二相金属 Pt 和 Ag 制备的 PZT/Pt<sup>[2]</sup>、PZT/Ag<sup>[3]</sup> 功能梯度压电驱动器与传统的双晶片型压电驱动器一样具有优异的驱动性能, 并大幅提高了驱动器的服役可靠性。但是, 以往主要研究制备的 PZT/Pt<sup>[2]</sup>、PZT/Au<sup>[4]</sup> 和 PZT/Ag<sup>[3]</sup> 陶瓷/金属复合材料中含有大量的铅(Pt), 对环境造成污染<sup>[5]</sup>。另外, 金属 Pt、Au 和 Ag 价格昂贵, 限制了 PZT/Pt、PZT/Au 和 PZT/Ag 复合材料及其压电驱动器的广泛应用。

目前, 铌酸盐基无铅压电陶瓷成为研究的热点<sup>[6]</sup>, 该体系所报道的压电常数逐年攀升, 使得无铅压电陶瓷取代含铅材料成为可能。为了减少污染和降低成本, 本文选用锂掺杂改性铌酸钾钠 (NKNL) 无铅压电陶瓷作为复合材料的陶瓷基体, 贱金属铜 (Cu) 作为金属第二相来制备 NKNL/Cu 复合材料,

在烧结过程中通入工业 N<sub>2</sub> 防止 Cu 的氧化。陶瓷/金属功能梯度压电驱动器各成分层的电学性能变化规律是进行成分梯度优化设计的基础, 同时, 复合材料具有良好的力学性能是陶瓷/金属功能梯度驱动器安全服役的重要保证。因此, 本文对 NKNL/Cu 复合材料的电学和力学性能进行了系统的研究。

## 1 实验

以 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (北京化学试剂厂, 纯度 > 99.0%)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (北京化学试剂厂, 纯度 > 99.8%)、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (北京化学试剂厂, 纯度 > 99.0%)、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (江西宜丰桂族钽铌有限公司, 纯度 > 99.9%)、Cu 粉末 (北京百灵威化学技术有限公司, 纯度 > 99.0%, 粒度 ~ 3 μm) 为原料, 首先按照化学式 (Na<sub>0.545</sub>K<sub>0.482</sub>)<sub>0.93</sub>Li<sub>0.07</sub>NbO<sub>3</sub> 进行配料、混合、煅烧, 合成 NKNL 陶瓷粉末; 然后按照 Cu 体积分数为 0 ~ 40% 的比例将 Cu 粉末和 NKNL 粉末混合, 加入少量 PVA 充分研磨后在 100 MPa 下模压; 最后, 试样在管式气氛炉中于 1020 °C 下保温 2 h 进行烧结, 烧结过程中通入工业 N<sub>2</sub> 防止 Cu 氧化。

用 X 射线衍射仪 (XRD, CuKα, Rigaku,

Japan) 检测 NKNL/Cu 复合材料的相结构。用砂纸打磨烧结样品后用金刚石研磨剂进行抛光, 然后对样品进行热腐蚀。用光学显微镜 (OM, LEICA DMR, Germany) 观察样品中 Cu 第二相在 NKNL 陶瓷基体中的分布, 用扫描电镜 (SEM, Cambridge S-360, UK) 观察 NKNL/Cu 复合材料的显微形貌。用 Archimedes 排水法检测试样的密度。为了评价 NKNL/Cu 复合材料的电学性能, 将圆片试样的上下表面分别涂覆银浆, 并在 520 °C 下烘烤 30 min 制备银电极。将被银后的试样浸泡在硅油中, 在 1 ~ 2 kV/mm 的电场强度下极化 60 min, 极化温度为 120 °C。使用  $d_{33}$  测量仪 (ZJ-3A, Institute of acoustics, China) 检测试样的压电常数。在室温下用阻抗分析仪 (4294A, Hewlett-Packard, USA) 测试样品的介电常数, 并通过记录阻抗-频率曲线来计算平面机电耦合系数  $K_p$ 。试样抛光后, 用维氏显微压痕法评价其断裂韧性  $K_{IC}$ , 使用维氏硬度计进行显微硬度测试, 所加载荷在 9.8 ~ 49 N 之间, 以保证不同试样中萌生的裂纹长度均大于压痕半长的 1.5 倍, 加载时间为 15 s。

## 2 结果与讨论

图 1 为烧结后的 NKNL/Cu 复合材料的 XRD 图谱。NKNL 的相结构没有变化, 仍然保持典型的钙钛矿结构; 不同成分复合材料中的 Cu 均以单质形式存在, 没有铜的氧化物产生, 也没有发现 Cu 与 NKNL 之间的化学反应产物; 且随着 Cu 含量的增加, 衍射图谱中 Cu 的衍射峰强度 (2θ

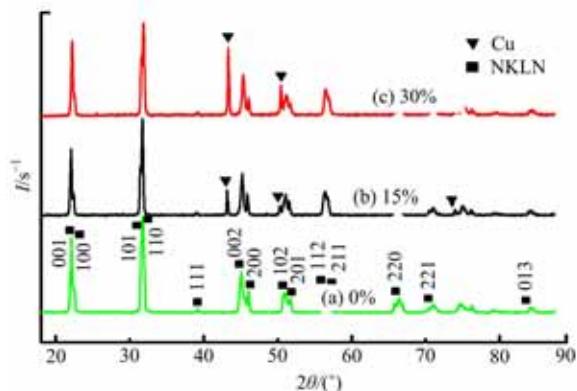


图 1 NKNL/Cu 复合材料在工业氮气中于 1020 °C 下烧结 2 h 的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction(XRD)patterns of NKNL/Cu samples sintered at 1020 °C for 2 h in industrial N<sub>2</sub> gas

$=43.3^\circ, 50.4^\circ, 74.1^\circ$  逐渐增加, 这与先前的研究结果<sup>[7]</sup>相一致, 表明工业氮气气氛可以实现 NKLN/Cu 复合材料的烧结。

图 2 为在氮气中烧结 NKLN/Cu 复合材料的 OM 照片。从图中可以清楚地看出, 在不同 Cu 含量的复合材料中, Cu 颗粒都相对均匀地分布在 NKLN 陶瓷基体中, 随着复合材料中 Cu 含量的增加, Cu 颗粒之间的距离逐渐减小, 部分 Cu 颗粒相互连接在局部形成连通的网络状结构。另外, 可以看到 Cu 颗粒的大小不是很均匀, 这有 3 个方面的原因: ①在烧结过程中相邻近的 Cu 颗粒发生团聚, 在以前报道的关于 PZT/Ag<sup>[8]</sup> 和 PZT/Pt<sup>[9]</sup> 复合材料的烧结过程中同样出现 Ag 和 Pt 的团聚现象; ②原始粉料中 Cu 颗粒尺寸是在一定的范围内分布。另外, 在对 NKLN 陶瓷粉体和 Cu 颗粒进行机械研磨过程中, 部分 Cu 颗粒没有完全隔离。

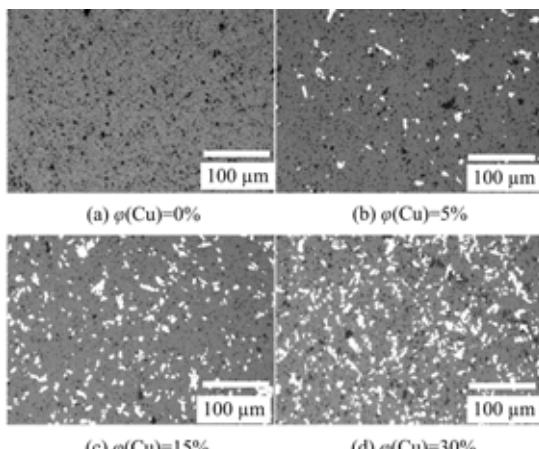


图 2 NKLN/Cu 复合材料在工业氮气中于  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  下烧结 2 h 的光镜照片

Fig. 2 OM micrographs indicating Cu particles dispersion in the NKLN/Cu composites sintered at  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h in industrial  $\text{N}_2$  gas

图 3(a)是单相 NKLN 陶瓷的 SEM 观察结果, 图 3(b)是 NKLN-10%Cu 复合材料的 SEM 照片, 从图中可以看出, NKLN 陶瓷和复合材料的显微组织均很致密。图 3(b)中的照片同时显示 Cu 和 NKLN 陶瓷基体紧密结合, 无明显的缺陷产生。

图 4 为复合材料的密度和介电常数( $f=1\text{ kHz}$ )随 Cu 含量的变化, 从图中可以看出, 复合材料的致密度较高, 相对密度均达到 95% 以上。Cu 的体积分数小于 10% 时, 复合材料的介电常数随 Cu 的增加近似呈线性升高, 这可以用 Maxwell

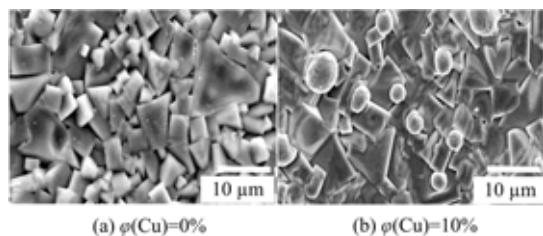


图 3 NKLN/Cu 复合材料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs samples sintered at  $1020\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h in industrial  $\text{N}_2$

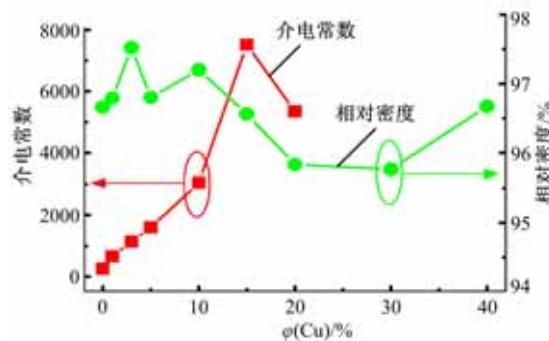


图 4 NKLN/Cu 复合材料的介电常数和相对密度随 Cu 含量的变化

Fig. 4 Relative dielectric constant and relative density as a function of Cu concentration for the NKLN/Cu composites

方程很好地进行解释<sup>[10]</sup>。Cu 的体积分数大于 10% 以后, 介电常数的迅速增加与图 2 中 Cu 颗粒在复合材料中的分布有关, 可归结为渗流效应的影响<sup>[11]</sup>, 本文中在  $\varphi(\text{Cu}) = 15\%$  附近观察到 NKLN/Cu 复合材料的渗流阈值。当 Cu 的体积分数大于 20% 时, 复合材料的介电常数无法测量, 与先前利用尺寸为  $45\text{ }\mu\text{m}$  的 Cu 颗粒制备的 NKLN/Cu 复合材料<sup>[7]</sup>相比, 本文中随着 Cu 的增加介电常数增大的速度加快, 且在 Cu 的体积分数为 15% 时出现峰值, 而在先前的研究中介电常数可在 Cu 的体积分数为 0~30% 范围内持续增加。这说明 NKLN/Cu 复合材料介电常数的增加与 Cu 颗粒的大小有关, Cu 颗粒越小越有利于介电常数的增加, Cu 颗粒变小, NKLN/Cu 复合材料的渗流阈值降低。

图 5 为复合材料的压电常数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $K_p$  随 Cu 的体积分数的变化, 从图中可以看出,  $d_{33}$  和  $K_p$  随 Cu 含量的增加逐步降低。复合材料的  $d_{33}$  从 Cu 的体积分数为 0 时的  $235\text{ pC/N}$  开始降低, 直至 Cu 的体积分数为 20% 时无法测出  $d_{33}$  值; 复合材料的  $K_p$  从 Cu 体积分数为 0 时的

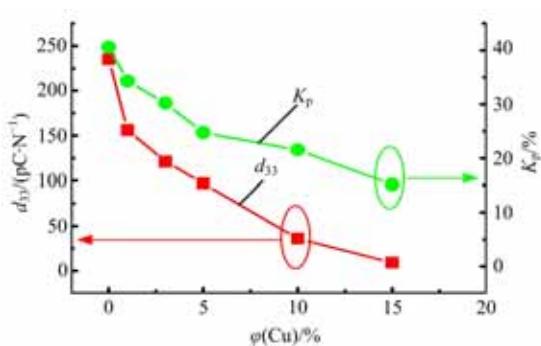


图 5 NKLN/Cu 复合材料的压电常数  $d_{33}$  和机电耦合系数  $K_p$  随 Cu 的体积分数的变化

Fig. 5 Piezoelectric constant  $d_{33}$  and planar electromechanical coupling factor  $K_p$  as functions of Cu concentration for the NKLN/Cu composites

40.6% 开始下降,在 Cu 的体积分数为 20% 时也无法测试  $K_p$  值。由于 Cu 含量的增加,复合材料中压电相 NKLN 的体积分数逐渐减小,非压电相 Cu 的逐渐增多,导致复合材料压电性能降低。另外,复合材料的压电性能随 Cu 含量的增加并不是呈现线性变化。当 Cu 的体积分数达到 20% 以上时,复合材料具有一定的导电性,极化困难,因此在本实验中无法测得其  $d_{33}$  和  $K_p$  值。压电性能的变化趋势与先前利用尺寸为 45 μm 的 Cu 颗粒制备的 NKLN/Cu 复合材料结果<sup>[7]</sup>基本一致,说明 Cu 颗粒的大小对 NKLN/Cu 复合材料的压电性能影响不大,复合材料的压电性能主要与 NKLN 陶瓷基体的压电性能及 Cu 含量有关。

图 6 为 NKLN/Cu 复合材料的显微硬度和断裂韧性随 Cu 的体积分数的变化,可以看出,复合材料的显微硬度随 Cu 的体积分数的增加而降

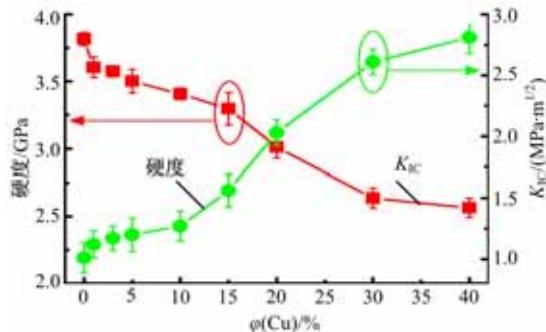


图 6 NKLN/Cu 复合材料的显微硬度和断裂韧性  $K_{IC}$  随 Cu 的体积分数的变化

Fig. 6 Microhardness and the fracture toughness  $K_{IC}$  as a function of Cu concentration for the NKLN/Cu composites

低,这是因为 Cu 的显微硬度 0.64 GPa 小于 NKLN 陶瓷的显微硬度 3.72 GPa。另外,根据 Anstis 模型<sup>[12]</sup>计算的复合材料的断裂韧性值从 Cu 的体积分数为 0 时的 1.01 MPa 逐渐增加到 Cu 的体积分数为 40% 时的 2.81 MPa,表明 Cu 的加入对 NKLN 压电陶瓷基体有明显的增韧作用。原因为:①断裂韧性是用维氏显微压痕法测量的,当裂纹顶端接触到 Cu 颗粒时,Cu 颗粒吸收了裂纹延伸的能量,阻碍了裂纹的进一步扩张;②Cu 的加入可能改变了陶瓷的断裂模式,使 NKLN 陶瓷的晶界得到强化,因而断裂韧性得到提高。

### 3 结 论

(1) 在  $N_2$  气氛条件下成功烧结制备了 NKLN/Cu 复合材料,金属 Cu 第二相以单质形式弥散分布于 NKLN 陶瓷基体中,没有 Cu 的相关氧化物形成,也没有发现金属 Cu 和 NKLN 陶瓷基体的化学反应产物。

(2) 当 Cu 的体积分数小于 15% 时,NKLN/Cu 复合材料的介电常数随 Cu 的体积分数的增加而升高,Cu 的体积分数超过 15% 小于 20% 时复合材料的介电常数随 Cu 的体积分数的增加而减小;复合材料的压电性能在 Cu 的体积分数小于 15% 时随 Cu 的体积分数的增加而降低。

(3) 金属 Cu 的加入明显提高了 NKLN/Cu 复合材料的断裂韧性。

### 参考文献:

- [1] Taya M, Almajid A, Dumm M, et al. Design of bimorph piezo-composite actuators with functionally graded microstructure[J]. Sensors Actuat A, 2003, 107 (3):248-260.
- [2] Takagi K, Li J F, Yokoyama S, et al. Fabrication and evaluation of PZT/Pt piezoelectric composites and functionally graded actuators[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23:1577-1583.
- [3] Zhang H L, Li J F, Zhang B P. Fabrication and evaluation of PZT/Ag composites and functionally graded piezoelectric actuators [J]. J Electroceram, 2006, 16:413-417.
- [4] Carbonari R C, Silva E C N, Paulino G H. Topology optimization design of functionally graded bimorph-type piezoelectric actuators[J]. Smart Mater Struct, 2007, 16:2605-2620.

- [5] 张利民, 张波萍, 李敬峰, 等. 无铅压电陶瓷铌酸钾钠的常压烧结及其电学性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(1):1-5.  
Zhang Li-min, Zhang Bo-ping, Li Jing-feng, et al. Normal sintering of lead-free piezoceramic potassium sodium niobate and its electrical properties[J]. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(1):1-5.
- [6] Zhao P, Zhang B P, Li J F. High piezoelectric  $d_{33}$  coefficient in Li-modified lead-free (K,Na)NbO<sub>3</sub> ceramics sintered at optimal temperature[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90:1-3.
- [7] Zhao G L, Zhang H L, Zhang B P, et al. Sintering and electrical properties of Cu-particle-dispersed (Na,K,Li)NbO<sub>3</sub> composites[J]. Ceram Int, 2010, 36:583-587.
- [8] 张海龙, 李敬峰, 张波萍. 铌钛酸铅/银压电复合材料的烧结及其电学和力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(12):1425-1430.  
Zhang Hai-long, Li Jing-feng, Zhang Bo-ping. Sin-tering and electrical and mechanical properties of lead zirconate titanate/silver piezoelectric composites [J]. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(12):1425-1430.
- [9] Duan N, Tenelshof J E, Verweij H. Sintering and electrical properties of PZT/Pt dual-phase composites[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 2325-2329.
- [10] Pecharromán C, Fátima E B, Bartolomé J F, et al. New percolative BaTiO<sub>3</sub>-Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant ( $\epsilon(r)$  Approximate to 80000)[J]. Adv Mater, 2001, 13(20):1541-1544.
- [11] Chylek P, Srivastava V. Effective dielectric constant of a metal-dielectric composite[J]. Phys Rev B, 1984, 30(2):1008-1009.
- [12] Anstis R, Chantikul P, Lawn B R, et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I direct crack measurements[J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64:533-538.