第 48 卷第 9 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 48，No. 9
2020 年 9 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　September，2020
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20190269

钙–硼共掺铌酸钾钠基无铅压电陶瓷的微波制备及性能

李海涛[1,2,3]，李　冉[1]，王广欣[2]，张　晗[1]，王亚军[1]，王小兵[1]，张小振[1]

(1. 河南科技大学材料科学与工程学院，河南 洛阳 471023；2. 河南科技大学高纯材料研究中心，河南 洛阳 471023；
3. 河南有色金属协同创新中心，河南 洛阳 471023)

摘　要：采用传统固相技术和微波技术合成铌酸钾钠基陶瓷($Na_{0.535}K_{0.48}$)$Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3$ (NKNS)粉体，用微波技术合成的粉体为原料，分别采用传统烧结和微波烧结制备($Na_{0.535}K_{0.48}$)$Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3$+x%CaO–B_2O_3 (NKNS–xCB)陶瓷样品，并研究了掺杂剂含量、两种烧结工艺对陶瓷相结构和性能的影响。结果表明：在相同温度下，微波技术合成 NKNS 陶瓷粉体所用的时间是传统固相技术所用时间的 1/6。与传统烧结相比，微波烧结使 NKNS–xCB 陶瓷的烧结时间缩短 3/4，且在相同的温度下微波烧结的样品具有较高的致密度和较好的电学性能。x=0.50 的陶瓷样品在 1 020 ℃微波烧结 30 min 具有优异的电学性能：d_{33}=225 pC/N，k_p=40.2%，ε_r=647。表明微波技术是一种很有应用前景的 NKN 基陶瓷制备技术。

关键词：传统固相烧结；微波烧结；无铅压电陶瓷；铌酸钾钠
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)09–1396–09
网络出版时间：2020–07–13



Microwave-fabrication and Properties of NKN Based Lead-free Piezoelectric Ceramics Co-doped with CaO and B_2O_3

LI Haitao[1,2,3], *LI Ran*[1], *WANG Guangxin*[2], *ZHANG Han*[1], *WANG Yajun*[1], *WANG Xiaobing*[1], *ZHANG Xiaozhen*[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China;
2. Research Center for High Purity Materials, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, Henan, China;
3. Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals Henan Province, Luoyang 471023, Henan, China)

Abstract: ($Na_{0.535}K_{0.48}$)$Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3$+x%CaO–B_2O_3 (NKNS–xCB) lead-free piezoelectric ceramics were fabricated by conventional and microwave heating processes. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy, and the effects of dopant content and heating process on the phase structure and properties of as-prepared ceramics were also investigated. The results reveal that the duration used to synthesize NKNS ceramic powder by microwave heating process is 1/6 of that by conventional heating process. The duration of microwave heating process is only 3/4 times shorter than that of conventional heating process for the fabrication of NKNS–xCB ceramic, and the samples prepared by microwave heating process have a greater density and better electrical properties. The excellent piezoelectric properties (*i.e.*, d_{33}= 225 pC/N, k_p=40.2%, and ε_r=647) are obtained for the sample with x=0.50 fabricated by microwave heating process at 1 020 ℃ for 30 min, indicating that microwave heating is a promising method for the fabriction of NKN-based lead-free piezoelectric ceramic.

Keywords: traditional solid-phase sintering; microwave sintering; lead-free piezoelectric ceramics; sodium potassium niobate

自 20 世纪 50 年代以来，实用的压电陶瓷材料大部分是以锆钛酸铅(PZT)或者铌镁酸铅为主的铅基(PZT-based)压电陶瓷，目前在压电应用领域仍占据着主导地位[1]。但铅基压电陶瓷中铅含量高达 60% (质量分数)以上，铅有毒且易挥发，因此此类压电陶瓷在制备、使用及废弃后的处理过程中都会给人类健康及生态环境带来危害。随着人们环保意识的提高和社会可持续发展的需求，寻求一种可替代铅基陶瓷的环境友好的陶瓷材料成为近年来国内外学者研发的热点[2–9]。

收稿日期：2020–04–13。　修订日期：2020–05–09。
基金项目：河南省产学研合作项目(162107000029)；河南科技大学博士科研启动基金(09001542)；河南省高等学校重点科研项目(15A430005)；河南科技大学 SRTP 项目(2019042)。
第一作者：李海涛(1973—)，男，博士，副教授。

Received date: 2020–04–13.　**Revised date:** 2020–05–09.
First author: LI Haitao (1973–), male, Ph.D., Associate Professor.
E-mail: listone@163.com

铌酸钾钠($(Na, K)NbO_3$，NKN)基无铅压电陶瓷由于具有较高的 Curie 温度(T_C)、较大的机电耦合系数(k_p)，所用原料环境友好、价格低廉等优点，被认为是最有潜力取代铅基压电陶瓷的候选材料。但 NKN 基压电陶瓷也有自身的缺点，如性能对烧结温度和成分非常敏感，使得致密度低、性能稳定性差等，用传统固相烧结法制备的纯 NKN 压电陶瓷，其压电常数 d_{33} 只有 80 pC/N。其主要原因是由于在其烧结过程中碱金属 K、Na 很容易挥发，使烧成成分偏离化学计量比，从而形成其它杂相造成的[10–14]。为了减少和抑制碱金属的挥发，人们曾用热压烧结[15]和放电等离子烧结[16]等技术制备 NKN 基压电陶瓷，这些技术能够降低烧结温度、缩短烧结时间，在一定程度上减少了碱金属的挥发，所制备的陶瓷样品其致密度和压电性能都得到了较大改善。但这些制备技术不但所需设备昂贵，而且不能批量生产，不适合工业化应用。

微波制备技术是通过微波辐射耦合将其转化为热能的原理而进行加热的过程。在传统固相烧结中，由于材料表面首先被加热，所以材料表面和内部存在温度梯度。而微波烧结可使材料整体加热至烧结温度而实现致密化，它具有烧结温度低，烧结时间短，能源利用率和加热效率高，安全卫生无污染，改善材料品质等优点[17–18]，比较适合于 NKN 基压电陶瓷的制备[19–23]。Bafandeh 等[19–20]比较了传统烧结、两步烧结和微波烧结对 $(1–x)K_{0.48}Na_{0.48}Li_{0.04}Nb_{0.96}Ta_{0.04}O_3+xSrTiO_3$ 压电陶瓷密度、微观形貌和电学性能的影响，发现较其它烧结方法，微波烧结能够降低致密化烧结温度，改善晶粒形貌，提高致密度，其压电性能也得到了较大提高。Feizpour 等[21]分别用微波技术和传统技术制备 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 陶瓷粉体及块体，发现在同样温度下合成相同结构和性能的 NKN 陶瓷粉体，微波加热所用时间为传统加热的 3%；相同温度下烧结制备致密度和电学性能相近的 NKN 陶瓷块体，微波烧结所用时间为传统烧结的 10%。Jeong 等[22]采用微波烧结在 1 050 ℃烧结 5 min 所制备的 $(K_{0.5}Na_{0.5})NbO_3$ 陶瓷，其压电常数 d_{33} 为 89 pC/N，高于用传统烧结的 80 pC/N。用微波加热技术制备 NKN 基陶瓷，能够大幅度缩短合成、烧结时间，减少或抑制碱金属的挥发，有利于 NKN 基陶瓷烧结性能的改善和压电性能的提高，但国内相关文献报道却比较少。

根据文献[24–27]，K/Na 为 0.48/0.535 的 NKN 基陶瓷处在准同型相界处，具有较高的压电性能，另外 Sb 的 B 位掺杂能够降低正交–四方相变温度($T_{o–t}$)，提高三方–正交相变温度($T_{r–o}$)，Zuo 等[28]研究了 Sb 元素的掺杂对 $(Na_{0.52}K_{0.48})Nb_{1–x}Sb_xO_3$ 陶瓷结构和性能的影响，发现当掺杂量 x=0.09 时，陶瓷样品在室温存在三方(R)–正交(O)两相共存的多晶型相界(PPT)，相界处的压电性能得到了很大提高，和正交(O)–四方(T)相界相比，三方(R)–正交(O)相界处的压电性能具有较高的温度稳定性。$CaO–B_2O_3$(CB)复合助烧剂助烧效果较好，能够使 β–锂霞石陶瓷的烧结温度降低 150 ℃[29]。

用微波技术和固相传统技术合成 $(Na_{0.535}K_{0.48})Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3$ 陶瓷粉体，再添加不同含量的 $CaO–B_2O_3$ 复合助烧剂，采用微波和传统两种烧结技术制备 $(Na_{0.535}K_{0.48})Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3+x$%CB(NKNS–$x$CB)陶瓷样品，考察助烧剂含量对 NKNS–$x$CB 陶瓷性能的影响，并对两种烧结技术所制备的陶瓷样品的性能进行了比较和分析。

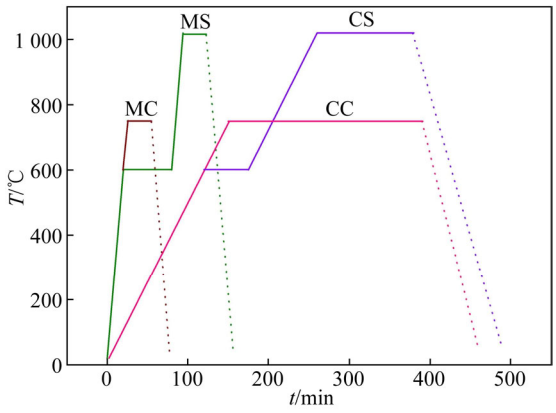
1　实验

1.1　样品制备

1.1.1　CB 复合助烧剂　　由 $CaO–B_2O_3$ 二元相图可知，在 CaO 和 B_2O_3 摩尔比为 1:2 处存在低共熔点，将 $CaCO_3$ (天津，99.0%)和 B_2O_3 (天津，98.0%)按 1:2 的摩尔比进行配料，称好的料放入玛瑙研钵中，加入适量去离子水搅拌混合均匀，然后放入刚玉坩埚中，在 1 200 ℃保温 2 h，将融化的玻璃体倒入去离子水中淬冷，得到 CB 玻璃，干燥后放入行星式球磨机中，加入适量乙醇做球磨剂，球磨 4 h 后烘干，得到 CB 复合助烧剂。

1.1.2　NKNS–xCB 陶瓷样品　　以 Na_2CO_3 (天津，99.8%)，K_2CO_3 (天津，99.0%)，Nb_2O_5 (国药，99.99 %)，Sb_2O_3 (国药，99.9%)作原料，按化学式 $(Na_{0.535}K_{0.48})Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3$ 称取各原料的量，称好的原料粉体放在氧化锆球磨罐内，用乙醇和 ZrO_2 球做球磨介质，在行星式球磨机上球磨 4 h。球磨后的浆料在烘箱中 80 ℃烘干 10 h，干燥后的粉料分别用微波加热技术和传统加热技术进行焙烧合成 NKN 陶瓷粉体，微波焙烧工艺为：以 30 ℃/min 的升温速率升到 750 ℃，保温 10~30 min，然后以 30 ℃/min 的速率冷却到室温；传统焙烧工艺为：以 5 ℃/min 的升温速率升到 750 ℃，保温 240 min，然后自然冷却到室温，两种加热技术具体焙烧工艺曲线如图 1 所示。选用 750 ℃保温 30 min 微波工艺合成的粉体，

掺杂不同含量的 CB 助烧剂用行星式球磨机球磨 4 h，然后烘干。所添加助烧剂的含量 x%分别为 0.25%、0.50%、0.75%、1.0%、1.25%。



MC—Microwave calcinations; MS—Microwave sintering; CC—Conventional calcinations; CS—Conventional sintering.

图 1 不同加热技术合成与烧结 NKNS–xCB 陶瓷的温度–时间工艺方案

Fig. 1 Temperature–time profiles for MC, MS, CC and CS of NKNS–xCB ceramics

所得粉体添加 5.0%的聚乙烯醇(PVA)做黏接剂，用手动压片机在 80 MPa 下压制成厚度为 1 mm 和直径为 10 mm 的素坯。成型的素坯分别进行微波烧结和传统固相烧结，微波烧结工艺为：以 30 ℃/min 的升温速率升到 600 ℃保温 60 min，以去除黏结剂 PVA，然后再以同样的速率升到 1 000~1 050 ℃保温 30 min 制备陶瓷样品；传统烧结工艺为：以 5 ℃/min 的升温速率升到 600 ℃保温 60 min，以去除黏结剂 PVA，然后再以同样的速率升到 1 000~1 050 ℃保温 120 min 制备陶瓷样品，两种加热技术具体烧结工艺曲线如图 1 所示。烧结试样的两表面磨平清洁后均匀涂上银浆，在 520 ℃保温 0.5 h，进行焙银处理。焙银后的样品放入硅油中进行极化，极化工艺为：温度为 100 ℃，电压为 2~3 kV，时间为 20 min，极化后的样品放置 24 h 后进行电学性能测试。

1.2 样品表征

用 Archimedes 排水法测试烧结试样密度。用 D/max–rB 型 X 射线衍射仪 Rigaku RAD–B system，Japan) 分析样品的相结构。用 409 PC 型同步热分析仪(STA；Netzsch，Germany)测试焙烧前粉料的 DSC–TG 曲线。用 S–360 型扫描电子显微镜(SEM；Cambridge，England)分析传统烧结样品的微观形貌。用 JSM–7800F 型场发射扫描电镜(FE–SEM；JEOL，Japan)分析微波烧结样品的微观形貌。用 ZJ–3AN 型准静态 d_{33} 测量仪测试样品的压电常数。用 4194A 型精密阻抗分析仪(HP，America)测试样品介电性能，并用谐振-反谐振法算出样品的机电耦合系数 k_p。用 *LCR* 测试仪(TH2828S，Tonghui，China)配合温控仪(HDMS–Ⅱ，Bailibo，China)测试陶瓷样品的介温谱，以确定样品的相转变温度。

2 结果与讨论

2.1 NKNS 陶瓷粉体相结构

图 1 为微波和传统技术制备 NKNS–xCB 陶瓷的温度–时间工艺比较，具体焙烧和烧结工艺见 1.2 节。由图 1 可以看出，用微波技术在 750 ℃合成 NKNS 陶瓷粉体，所用总时间为 75 min，而用传统技术在相同温度下合成结构和性能相近的陶瓷粉体则需要 465 min，为微波技术的 6 倍多；微波烧结制备 NKNS–xCB 陶瓷所用时间为 155 min，传统技术在同样温度下烧结所用时间为 498 min，为微波烧结所用时间的 3 倍多。表明微波技术在制备 NKN 基陶瓷方面具有高效性和较高的能量利用率，是一种很有应用前景的功能陶瓷制备技术。

图 2 为微波技术 750 ℃焙烧 10、30 min 和传统固相合成技术 750 ℃焙烧 240 min 所合成 NKNS 陶瓷粉体的 XRD 谱。由图 2 可以看出，在 750 ℃焙烧温度下，用两种技术合成的 NKNS 陶瓷粉体晶体结构都为钙钛矿结构，其中包含少许杂相，由 Jade6.5 软件分析可知，杂相为 $NaSbO_3$ (PDF#42–0223)，这可能是由于 Sb 没有完全进入 NKN 基体的晶格，余

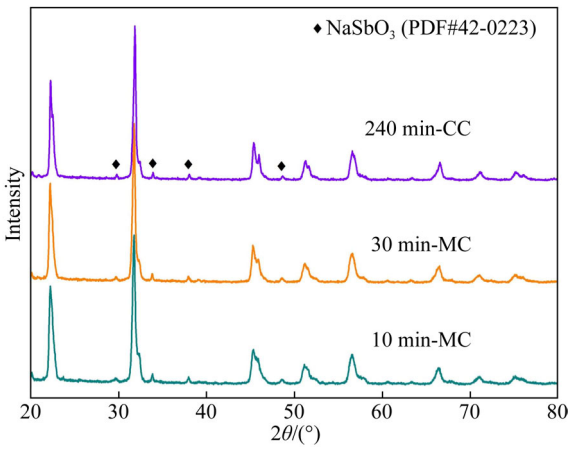


图 2 不同焙烧技术、750 ℃保温不同时间 NKNS 陶瓷粉体的 XRD 谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of NKNS ceramics powders calcinated by different technology and holding time at 750 ℃

下的部分和多余的 Na 元素生成杂相，聚集在晶界处的缘故。由 XRD 谱还可以看出，用微波焙烧 10 min 和普通焙烧 240 min 衍射峰的位置和形状基本没发生变化，表明用微波技术合成 NKNS 陶瓷粉体可以大幅度缩短焙烧时间，提高能源利用率。由 45°左右的衍射峰可以看出，随焙烧时间的延长，衍射峰逐渐分裂成两个峰，且左边分裂峰比右边峰高，说明向正交相对称的钙钛矿结构演变。

表 1　不同焙烧技术 NKNS 陶瓷粉体 XRD 谱的精修结果

Table 1　Results of the Rietveld refinement for X–ray diffraction patterns of NKNS ceramics powders calcinated by different processes

Time/min	Crystallinity/ %	Crystal size/nm	Cell volume/ nm^3	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm
10 (MC)	77.88	25.3	0.125 0	0.550 7	0.570 7	0.397 6
30 (MC)	78.26	31.7	0.125 4	0.549 7	0.573 6	0.397 7
240 (MC)	79.82	42.1	0.127 3	0.561 2	0.568 9	0.398 8

Note: 10 (MC) and 30 (MC) are powders synthesized by microwave technology at 750 ℃ for 10 min and 30 min respectively; 240 (CC) is powders synthesized by conventional technology at 750 ℃ for 240 min.

用 Jade 6.5 软件对各样品的 XRD 衍射谱进行精修分析，结果如表 1 所示。由表 1 可以看出，样品的结晶度、晶粒尺寸和晶胞体积都随焙烧时间的延长而增大，这可能是由于焙烧时间的延长，晶粒尺寸会逐渐长大，结晶度更完善；同时焙烧时间的延长会使更多的 Sb^{3+}进入主晶相晶格取代 *B* 位的 Nb^{5+}，由于 Sb^{3+}的半径(0.076 nm)大于 Nb^{5+}半径(0.069 nm)而使晶胞体积增大。

为了进一步说明杂相产生的原因，做了 NKNS 陶瓷粉体焙烧前的同步热分析，DSC–TG 随温度变化的曲线由图 3 所示。由图 3 可以看出，TG 有两个明显的质量损失台阶，第 1 个在 80~200 ℃区间，质量损失量为 3.65%，所对应 DSC 曲线有一个明显的吸热峰，表明此阶段的质量损失是吸附水的挥发造成的。第 2 个在 535~745 ℃区间，质量损失量为 7.05%，所对应 DSC 曲线有 1 个明显的放热峰，表明此阶段的质量损失是碳酸盐的分解与结合水的挥发造成的。在 DSC 曲线 835 ℃附近还有 1 个明显的吸热峰，但所对应的 TG 曲线没有变化，可能是较多的 Sb^{3+}进入 NKN 基体的晶格，混乱度熵增大，使得自由能增加造成的。由此可见，在 750 ℃焙烧，保温一段时间也能形成比较好的结晶度，但还不能使 Sb 元素完全进入 NKN 基体的晶格而形成均一物相，要达到此目的，温度至少要升到 835 ℃以上。

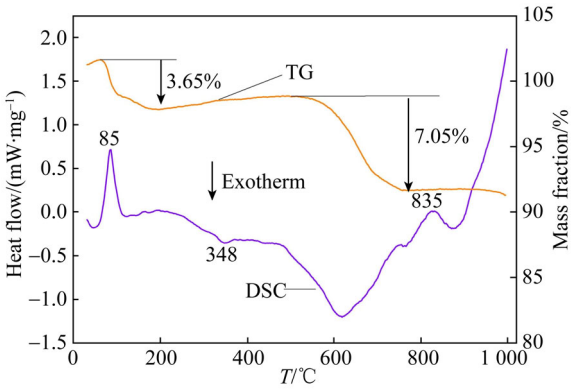


图 3　焙烧前的 NKNS 陶瓷粉体的 DSC–TG 随温度变化曲线

Fig. 3　Temperature dependence DSC–TG of NKNS ceramics powders before calcination

2.2　微波烧结 NKNS–*x*CB 陶瓷相结构和性能

图 4 为用微波技术 750 ℃焙烧 30 min 合成的 NKNS 粉体作原料、用微波技术在 1 020 ℃烧结 30 min 所制备的不同助烧剂含量的 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的 XRD 谱。由图 4 可以看出：当 $x \leqslant 0.75$ 时，陶瓷样品为单一钙钛矿结构，没有杂相生成，由 45°附近的衍射峰可以判断陶瓷的相结构为正交相钙钛矿结构；当 $x \geqslant 1.00$ 时，有少许的杂相峰出现，用 Jade 6.5 软件分析，杂相为四方相结构的 $K_4Ca_2Nb_{10}O_{30}$ (PDF#41–0484)，表明 Ca^{2+}在主晶格 NKNS 中的固溶度小于 1.00%。杂相的出现可能是由于硼离子 B^{3+}半径(0.023 nm)较小且易挥发，在烧结过程中，B^{3+}容易进入主晶相的间隙位置或挥发掉，Ca^{2+}离子半径为 0.099 nm，既可以进入晶格的 *A* 位取代 K^+(0.138 nm)离子和 Na^+(0.102 nm)离子，又可以进入 *B* 位取代 Nb^{5+}(0.069 nm)离子和 Sb^{3+}(0.076 nm)离子，取代 *A* 位离子后导致晶胞体积缩小，取代 *B* 位离子后导致晶胞体积增大。当添加量超过固溶度后，多余的 Ca^{2+}和 K^+、Nb^{5+}等生成杂相 $K_4Ca_2Nb_{10}O_{30}$ 聚集在晶界处。另外，x=0 的样品中也没出现图 1 所示的杂相 $NaSbO_3$，说明 1 020 ℃温度下 Sb^{3+}能全部进入主晶相晶格形成固溶体。

用 Jade 6.5 软件对 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的 XRD 谱进行精修分析，结果如表 2 所示。由表 2 可知，晶胞体积随 CB 掺杂量的增加先减少后增大，而理论密度 ρ_t 则是先增大后减小，在 x=0.50 时分别达到最小值 0.123 5 nm^3 和最大值 4.737 g/cm^3，这可能是因为在烧结过程中由于碱金属的挥发，*A* 位产生阳离子空位，Ca^{2+}(0.099 nm)离子优先进入 *A* 位取代 K^+ (0.13 8 nm)离子和 Na^+ (0.102 nm)离子而使晶胞体积减少；当掺杂量大于 0.50%时 Ca^{2+}(0.099 nm)

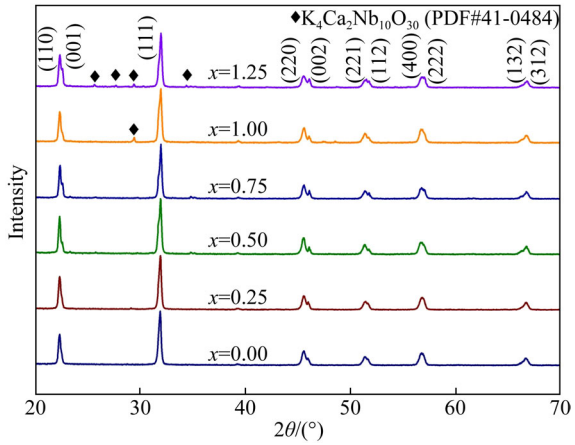


图 4 不同助烧剂含量 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的 XRD 谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of NKNS–*x*CB ceramics

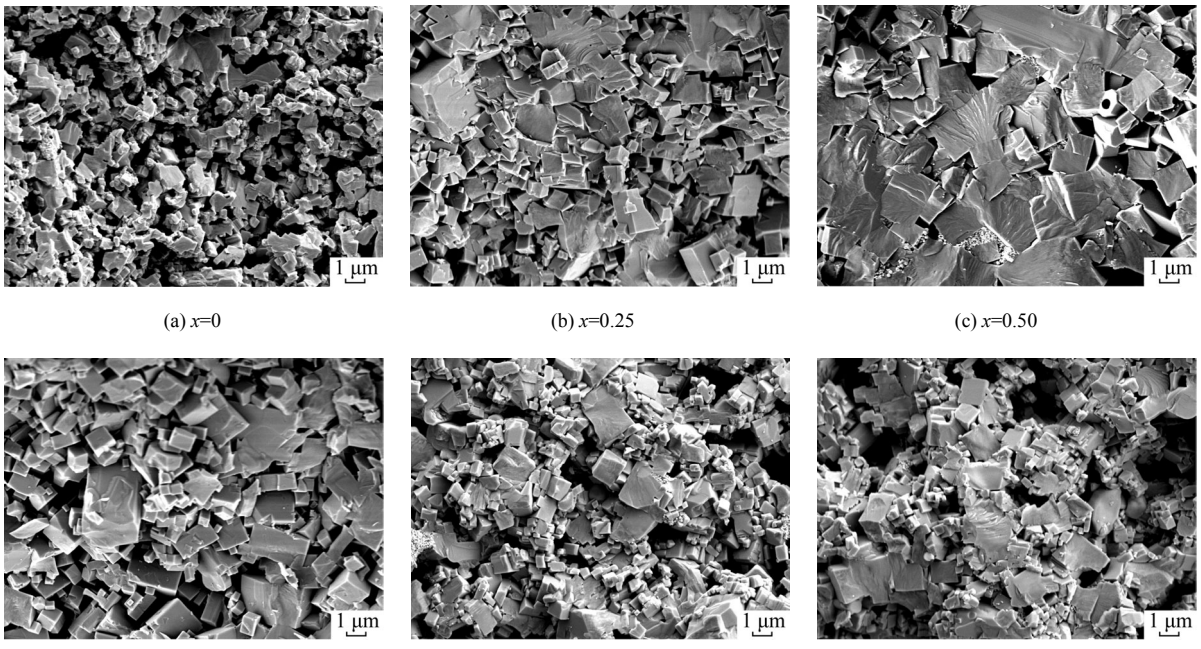
表 2 NKNS–*x*CB 陶瓷样品 XRD 谱的精修分析结果

Table 2 Results of the Rietveld refinement for X–ray diffraction patterns of NKNS–*x*CB ceramics

x/%	ρ_t/(g·cm^{-3})	Cell volume/nm^3	*a*/nm	*b*/nm	*c*/nm
0.00	4.667	0.125 2	0.5557	0.563 2	0.400 0
0.25	4.716	0.125 0	0.550 7	0.570 7	0.397 6
0.50	4.737	0.123 5	0.551 8	0.562 8	0.397 8
0.75	4.733	0.123 8	0.559 0	0.557 5	0.397 2
1.00	4.724	0.123 9	0.554 8	0.561 3	0.397 9
1.25	4.723	0.123 9	0.548 8	0.568 1	0.397 5

离子开始进入 *B* 位取代 Nb^{5+} (0.069 nm)离子和 Sb^{3+} (0.076 nm)离子而使晶胞体积增大。在晶胞畸变不大时，理论密度则随晶胞体积的缩小而增大，由于 *x*=0.50 时晶胞体积最小，因此其理论密度最大。

图 5 为用微波技术在 1 020 ℃烧结 30 min 所制备的不同助烧剂含量的 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的断口 SEM 照片。由图 5 可以看出，添加助烧剂后陶瓷断口大都为穿晶断裂，说明晶粒间结合强度较大。*x*=0 的样品晶粒较小，且存在较多贯穿的气孔，说明在此烧结工艺下，晶粒没有发育完全，陶瓷样品致密度较低，如图 5a 所示；随助烧剂掺杂量的增加，陶瓷样品的晶粒尺寸增大，气孔减少，致密度增大，如图 5b~图 5c 所示；但当 *x*≥0.75 时，随助烧剂掺杂量的增加，陶瓷样品的晶粒尺寸又逐渐减小，并在晶界处存在较多的气孔，且当 *x*≥1.00 时，还发现在晶界处有较多新发育的小晶核存在，如图 5e~图 5f 所示，这可能是由于过量助烧剂的添加，未能进入主晶相晶格的部分生成杂相聚集在晶界处，抑制了晶粒长大，这与图 3 分析的结果相一致。由文献[30–32]可知，在添加具有低共熔点的助烧剂时，在烧结前期，助烧剂熔化形成液相，润湿晶粒表面，由于毛细管效应促进了物质的扩散，从而促使晶粒长大，致密度提高；在烧结后期，则会进入基体晶格中形成固溶体。当添加量超过其固溶度时，过量的部分不能进入晶格而生成杂相聚集在相界处，抑制晶粒的长大，其中易挥发成分则会挥发掉，在晶界处形成较多气孔。



(a) *x*=0 (b) *x*=0.25 (c) *x*=0.50

(d) *x*=0.75 (e) *x*=1.00 (f) *x*=1.25

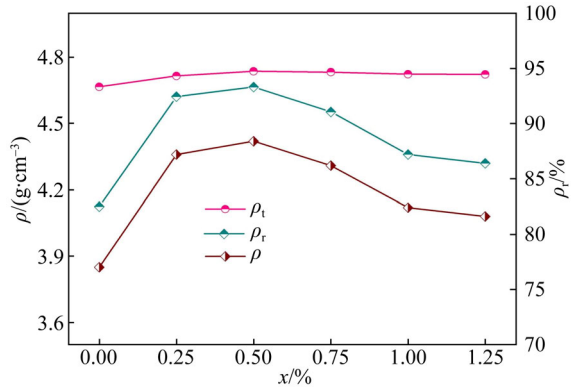
图 5 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的断口 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the fracture surface of NKNS–*x*CB ceramics

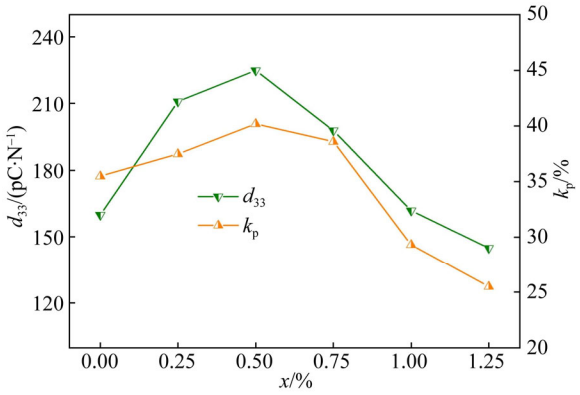
图 6 为用微波技术在 1 020 ℃烧结 30 min 所制备的不同助烧剂含量的 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的致密度和电学性能，其中理论密度 ρ_t 来自表 2 所示的数据。由图 6a 可以看出，测试密度 ρ 和相对密度 ρ_r 都随助烧剂含量的增多先增大后减小，在 x=0.5 时分别达到最大值 4.42 g/cm^3 和 93.31%，这是由于当 $x\leqslant0.5$ 时，随助烧剂含量的增加，烧结时产生的液相增多，较多的液相有利于物质的传输和扩散，从而促进了晶粒的长大和致密度的提高；当 $x>0.5$ 时，随助烧剂含量的增多，过多的液相在烧结后期不能完全进入主晶格中，而是形成杂相滞留在晶界处。另外，由于助烧剂中的 B_2O_3 易挥发，其挥发量和生成的液相量有关，挥发后会在晶界处形成气孔而使陶瓷的致密度降低，这和图 5 的分析结果相一致。

图 6b 为 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的压电常数 d_{33} 和径向机电耦合系数 k_p 随烧结剂含量变化的曲线。由 6b 可以看出，和图 6a 的测试密度随助烧剂含量变化的趋势一致，d_{33} 和 k_p 都随助烧剂含量的增多先增大后减小，在 x=0.50 时分别达到最大值 225 pC/N 和 40.2%，压电性能一般主要受相结构、致密度及晶粒大小等因素的影响，当 $x\leqslant0.50$ 时，随助烧剂含量的增加，致密度和晶粒尺寸逐渐增大，由于较大的晶粒具有较少的电畴畴壁，极化时有利于非 180° 电畴的翻转，从而利于压电性能的提高；当 $x>0.50$ 时，由图 6a 可知，随助烧剂含量的增多，样品的致密度有所降低，由图 4 可知，当 $x\geqslant1.00$ 时还有少量杂相产生，这些都会对压电性能产生不利影响，综上所述，x=0.50 的陶瓷样品具有较高的致密度和较好的晶粒形貌，因而也具有优异的压电性能。

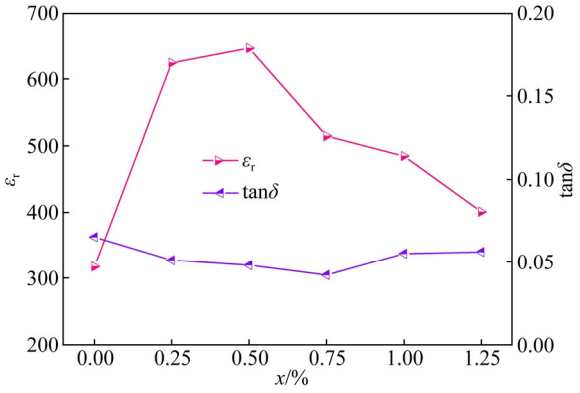
图 6c 为 NKNS–*x*CB 陶瓷样品的相对介电常数 ε_r 和介电损耗 tanδ 随助烧剂含量变化的曲线。由图 6c 可以看出，和图 6b 的曲线变化趋势一致，相对介电常数 ε_r 也是随助烧剂含量的增多先增大后减小，在 x=0.50 时达到最大值 647；介电损耗 tanδ 随助烧剂含量的增多在 0.042~0.065 范围内变化，先减小后增大，在 x=0.75 时达到最小值 0.042。根据报道[21]，压电陶瓷的介电性能主要受致密度和晶粒尺寸的影响，一方面，随致密度的增大，ε_r 和 tanδ 分别表现出增大和减小的趋势；另一方面，较大晶粒具有较薄晶界层厚度，极化时有利于电偶极子的翻转，因而具有较高的介电常数和较小的介电损耗。



(a) Density



(b) Piezoelectric properties



(c) Dielectric properties

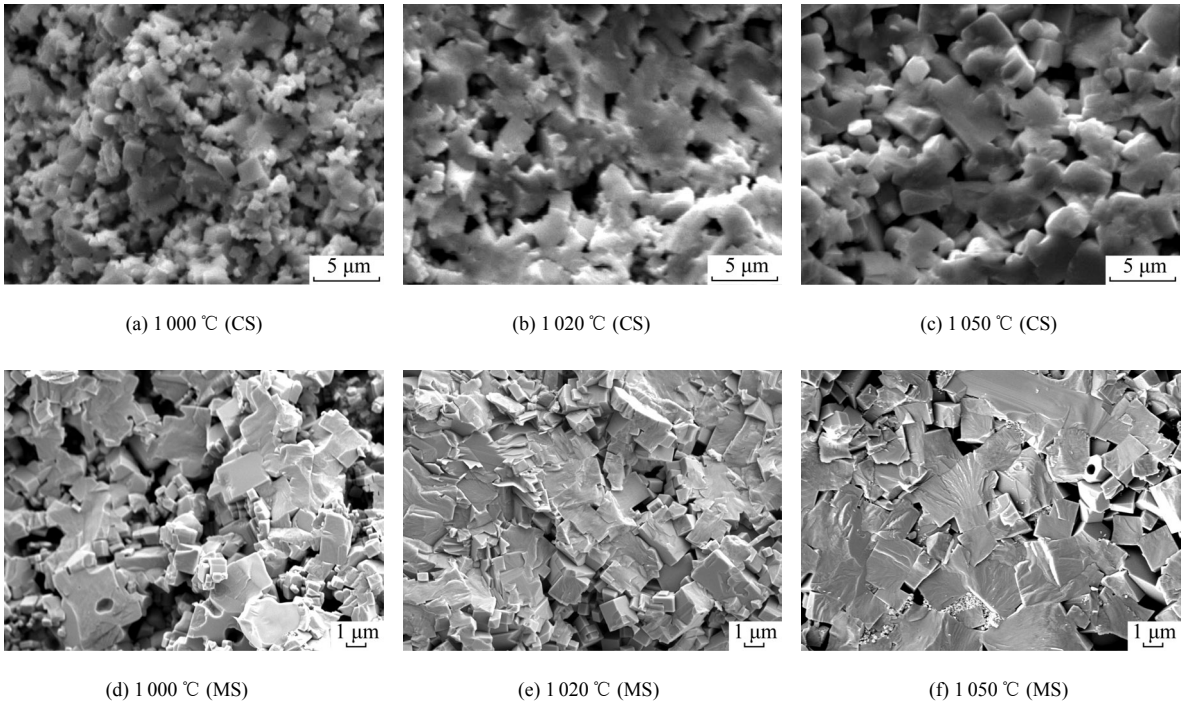
图 6　NKNS–*x*CB 陶瓷样品的密度与电学性能

Fig. 6　Density and electrical properties of NKNS–*x*CB ceramics

2.3　不同烧结技术 NKNS–0.5CB 陶瓷的性能

图 7 为两种烧结技术所制备的 x=0.50 的 NKNS–0.5CB 陶瓷样品的断口 SEM 照片，其中，图 7a~图 7c 为用传统烧结技术在 1 000~1 050 ℃温度下保温 2 h 所制备的陶瓷样品，图 7d~图 7f 为用微波烧结技术在 1 000~1 050 ℃温度保温 30 min 所制备的陶瓷样品。由图 7 可以看出，当烧结温度为 1 000 ℃时，传统烧结的样品晶粒尺寸较小，平均尺寸约为 1.28 μm，并有较多贯通的气孔，表明烧

结温度较低，不足以使晶粒发育完好；随烧结温度的提高，晶粒尺寸逐渐增大，烧结温度为 1 020 ℃和 1 050 ℃时，平均晶粒尺寸分别约为 3.05 μm 和 3.24 μm 左右。与相同温度下用微波技术烧结的样品相比，传统技术烧结的样品大多呈沿晶断裂，说明晶粒间结合强度较低，并具有晶界不清晰、气孔较多、晶粒分布不均匀、致密度较低的缺点，这可能是由于传统烧结保温时间较长，产生较多玻璃态液相积存在晶粒表面，且易挥发成分损失较多的原因造成的。用微波技术烧结的样品大都呈现穿晶断裂，且晶界清晰，气孔较少，致密度较高。根据文献[17–20]，不同于传统烧结“由外向内”的传热模式，微波烧结是“由内向外”的传热模式，这种模式所产生的温度梯度较小，能够加快物质的传输，降低烧结激活能，提高能量利用率，因此能够降低致密化烧结温度，大幅度地缩短烧结时间。



(a) 1 000 ℃ (CS) (b) 1 020 ℃ (CS) (c) 1 050 ℃ (CS)

(d) 1 000 ℃ (MS) (e) 1 020 ℃ (MS) (f) 1 050 ℃ (MS)

图 7 两种烧结方式所制备的 NKNS–0.5CB 陶瓷样品的断口 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the fracture surface of NKNS–0.5CB ceramics prepared by two sintering methods

表 3 为两种烧结技术在不同温度下所制备的 NKNS–0.5CB 陶瓷样品的性能比较，其中，介电性能的测试频率为 10 kHz，晶粒尺寸由 Digital Micrograph 软件分析结果所得。由表 3 可以看出，两种烧结技术所制备的陶瓷样品的晶粒尺寸、密度和相对介电常数都随烧结温度的升高而增大，介电损耗则随烧结温度的升高而减小，烧结温度的升高有利于晶粒尺寸的增大和致密度的提高，从而促进了介电常数的增大和介电损耗的减小，这与图 6c 分析的结果相一致。用传统技术烧结的样品的 d_{33} 和 k_p 也表现出相同的变化趋势，但对于用微波技术烧结的样品，其 d_{33} 和 k_p 则随烧结温度的升高先增大后减小，在 1 020 ℃烧结的样品分别达到最大值 225 pC/N 和 40.2%，这可能是由于 d_{33} 和 k_p 不仅受密度和晶粒度的影响，还受相结构、介电性能和铁电性能等多个因素的综合影响。从表 3 还可以看出，用微波烧结技术所制备的陶瓷样品，其致密度、压电性能和介电性能都优于用传统技术在相同温度下制备的陶瓷样品，这充分说明了微波技术制备 NKN 基陶瓷的优势。对于 Sb 掺杂的 NKN 基陶瓷，Chang 等[33]报道了用织构法制备的$(Na_{0.5}K_{0.5})Nb_{0.97}Sb_{0.03}O_3$ 陶瓷样品，在 1 100 ℃烧结 3 h，压电常数 d_{33} 和机电耦合系数 k_p 分别为 208 pC/N 和 64%，虽然 k_p 高于本工作制备的样品，但 d_{33} 低于本工作制备的样品，且织构法工艺复杂，不适合工业化生产。Zuo 等[28]用传统固相烧结技术在 1 020~1 200 ℃烧结 3 h 所制备的 $(Na_{0.52}K_{0.48})Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3$ 陶瓷样品，最高压电常数 d_{33} 为 230 pC/N，略高于本研究用微波技术在 1 020 ℃烧结 30 min 所制备的陶瓷样品。

表 3　两种烧结技术所制备 NKNS–0.5CB 陶瓷样品的性能

Table 3　Properties of NKNS–0.5CB ceramics prepared by two sintering methods

Sintering temperature/℃	Grain size/μm	d_{33}/(pC·N^{-1})	k_p/%	ρ/(g·cm^{-3})	ε_r	tanδ
1 000 (MS)	2.14	185	34.8	4.19	516	0.062
1 020 (MS)	3.25	225	40.2	4.42	647	0.048
1 050 (MS)	3.68	214	37.5	4.48	668	0.036
1 000 (CS)	1.28	148	16.8	3.92	356	0.094
1 020 (CS)	3.05	165	28.4	4.22	462	0.087
1 050 (CS)	3.24	203	32.6	4.36	542	0.071

图 8 为微波技术 1 020 ℃烧结 30 min 所制备的陶瓷样品(1 020 ℃–30 min–WS)与传统技术 1 050 ℃下烧结 120 min 所制备的陶瓷样品(1 050 ℃–120 min–CS)的介温谱。由图 8 可以看出，随温度的升高，两种技术烧结所制备的陶瓷样品相对介电常数都出现 2 个峰值，分别对应 Curie 温度点 T_C 和正交–四方相转变温度 T_{o-t}，T_C 和 T_{o-t} 分别为 275℃和 85 ℃，没有因为烧结方式的不同而有所改变。另外，微波烧结的样品，在 Curie 温度处具有较大的介电常数，而传统烧结的样品相变温度呈现一定的弥散现象，Feizpour 等[21]认为，介电常数主要受致密度和晶粒尺寸的影响较大，致密度高有利于介电常数的增大，较大的晶粒尺寸具有较低的晶界密度，极化时有利于电畴的翻转，从而提高介电常数。另外，根据 Buixaderas 等[34]报道，晶粒较小的陶瓷样品具有较多的晶界，晶界和缺陷对电畴的移动起钉扎的作用，因而造成相变处介电常数的减少和相变温度的弥散。由表 3 可以看出，1 020 ℃–30 min–WS 样品较 1 050 ℃–120 min–CS 样品具有较高的密度和较大的晶粒尺寸，与 Feizpour 等和 Buixaderas 等[21,34]报道的结果相一致。

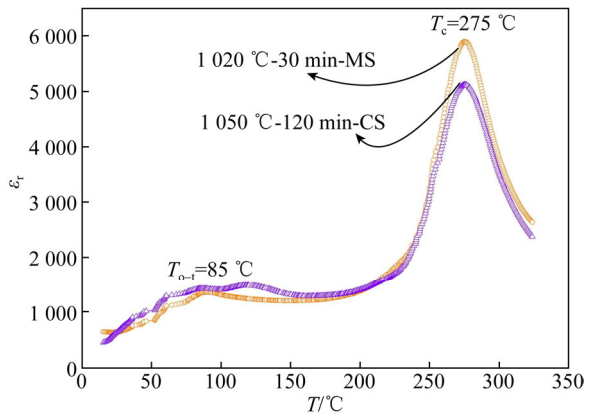


图 8　两种烧结技术制备的 NKNS–0.5CB 陶瓷样品的相对介电常数随温度变化曲线

Fig. 8　Temperature dependence dielectric constant of NKNS–0.5CB ceramics prepared by two sintering methods

关于$(Na_{0.52}K_{0.48})Nb_{0.91}Sb_{0.09}O_3$ 陶瓷，Zuo 等[28]用传统烧结所制备的样品，其 T_C 和 T_{o-t} 分别为 190 和 115 ℃，且菱方–正交相变温度(T_{r-o})在室温附近，与本研究的结果有出入，这可能是由于钙和硼的掺杂提高了 T_C，而降低了 T_{o-t} 和 T_{r-o}，或者与微波烧结所造成的微观形貌的改变有关，这需要进一步的研究才能证实。

3　结论

相对于传统加热技术，用微波加热技术在相同温度下合成 NKNS 陶瓷粉体，可以节省 5/6 的合成时间。对于在相同温度下烧结的 NKNS–0.5CB 陶瓷样品，用微波烧结技术保温 30 min 所制备的样品，其密度和电学性能都优于用传统烧结技术保温 120 min 所制备的陶瓷样品。用微波烧结技术在 1 020 ℃保温 30 min 制备的 NKNS–xCB 陶瓷样品，当 x=0.50 时具有较好的电学性能：d_{33}=225 pC/N，k_p=40.2%，ε_r=647。两种烧结技术所制备的陶瓷样品，相变温度没有变化，钙-硼共掺杂使 NKNS–xCB 陶瓷的 Curie 温度 T_C 升高，四方–正交相变温度 T_{o-t} 和正交–菱方相变温度 T_{r-o} 降低。

参考文献:

[1] WANG K, YAO F Z, JO W, et al. Temperature-insensitive (K, Na)NbO_3-based lead–free piezoactuator ceramics[J]. Adv Funct Mater, 2013, 23(33): 4079–4086.

[2] WANG X, WU J, XIAO D, et al. Giant piezoelectricity in potassium-sodium niobate lead-free ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2014, 136(7): 2905–2910.

[3] 李海涛, 张波萍, 文九巴, 等. Li 补偿量对铌酸盐基无铅压电陶瓷结构和性能的影响 [J]. 无机材料学报, 2012, 27(4): 385–389.
LI Haitao, ZHANG Boping, WEN Jiuba, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2012, 27(4): 385–389.

[4] WU J G, FAN Z, XIAO D Q, et al. Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures[J]. Prog Mater Sci, 2016, 84: 335–402.

[5] SAITO Y, TAKKAO H, TANI T, et al. Lead–free piezoceramics[J]. Nature, 2004, 432: 84–87.

[6] GUO Y P, HITOHI O. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$–$LiNbO_3$ ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(18): 4121–4123.

[7] Wang K, LI J F, LIU N. Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified (Na, K)NbO_3 lead-free ceramics[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93: 092904.

[8] LI H T, YAN Y F, WANG G X, et al. Hydrothermal solvothermal synthesis potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics assisted with microwave[J]. J Mater Sci–Mater Electron, 2017, 29(1): 746–752.

[9] LI H T, Zhang B P, SHANG P P, et al. Phase transition and high piezoelectric properties of $li_{0.058}(Na_{0.52+x}k_{0.48})_{0.942}NbO_3$ lead-free

ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2011, 94(2): 628–632.

[10] WU J G, FAN Z, XIAO D Q, et al. Multiferroic bismuth ferrite-based materials for multifunctional applications: Ceramic bulks, thin films and nanostructures[J]. Prog Mater Sci, 2016, 84: 335–402.

[11] LI H T, CAO Q, WANG F, et al. Sinterability, crystal structure and piezoelectric properties of lead-free $[li_{0.06}(Na_{0.52}k_{0.48})_{0.94+x}]NbO_3$ piezoelectric ceramics[J]. J Alloys Compd, 2015, 634: 163–167.

[12] XU K, LI J, LV X, et al. Superior piezoelectric properties in potassium–sodium niobate lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2016, 28(38): 8519–8523.

[13] LI P, ZHAI J W, SHEN B, et al. Ultrahigh piezoelectric properties in textured (Na, K)NbO_3-based lead-free ceramics[J]. Adv Mater, 2018, 30(8): 1705171

[14] HAO J G, LI W, ZHAI J W, et al. Progress in high-strain perovskite piezoelectric ceramics[J]. Mate Sci Eng R, 2019, 135: 1–57.

[15] JAEGER R E, EGERTON L. Hot pressing of potassium-sodium niobates[J]. J Am Ceram Soc, 1968, 45(5): 209–213.

[16] ZHANG B P, LI J F, WANG K, et al. Compositional dependence of piezoelectric properties in $Na_xK_{1-x}NbO_3$ lead-free ceramics prepared by spark plasma sintering[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(5): 1605–1609.

[17] GAO P, PU Y, WU Y, et al. A comparative study on positive temperature coefficient effect of $BaTiO_3$–$K_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ ceramics by conventional and microwave sintering[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 637–642.

[18] SUN Z, PU Y, DONG Z, et al. Impact of fast microwave sintering on the grain growth, dielectric relaxation and piezoelectric properties on $Ba_{0.18}Ca_{0.02}Ti_{0.09}Zr_{0.10}O_3$ lead–free ceramics prepared by different methods[J]. Mater Sci Eng B, 2014, 185: 114–122.

[19] BAFANDEH M R, GHARAHKHANI R, ABBASI M H, et al. Improvement of piezoelectric and ferroelectric properties in (Na, K)NbO_3- based ceramics *via* microwave sintering[J]. J Electroceram, 2014, 33(1–2): 128–133.

[20] BAFANDEH M R, GHARAHKHANI R, LEE J S. Comparison of sintering behavior and piezoelectric properties of (Na, K)NbO_3-based ceramics sintered in conventional and microwave furnace[J]. Mater Chem Phys, 2014, 143(3): 1289–1295.

[21] FEIZPOUR M, BARZEGAR BAFROOEI H, HAYATI R, et al. Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics[J]. Ceram Int, 2014, 40(1): 871–877.

[22] JEONG D Y, LEE S H, SONG H C, et al. Hydrothermal synthesis and microwave sintering of $Na_{0.5}K_{0.5}NbO_3$ ceramics[J]. J Korean Phys Soc, 2011, 58(3): 663–667.

[23] SWAIN S, KUMAR P, AGRAWAL D K, et al. Dielectric and ferroelectric study of KNN modified NBT ceramics synthesized by microwave processing technique[J]. Ceram Int, 2013, 39(3): 3205–3210.

[24] ZHAO P, ZHANG B P, LI J F. Enhancing piezoelectric d_{33} coef ficient in Li/Ta–codoped lead-free (Na,K)NbO_3 ceramics by compensating Na and K at a fixed ratio[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 172901.

[25] ZHAO P, ZHANG B P. High piezoelectric d_{33} coefficient in Li-modified lead-free (Na, K)NbO_3 ceramics sintered at optimal temperature[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90: 242909

[26] LI H T, ZHANG B P, YANG W G, et al. Influence of sintering temperature on the structure and piezoelectric properties of ZnO-modified (Li, Na, K) NbO_3 lead-free ceramics[J]. Int J Min Met Mater, 2012, 19(9): 843–848.

[27] ZHANG Q, ZHANG B P, LI H T, et al. Effects of sb content on electrical properties of lead-free piezoelectric $[(Na_{0.535}K_{0.480})_{0.942}Li_{0.058}](Nb_{1-x}Sb_x)O_3$ ceramics[J]. J Alloys Compd, 2010, 490(1–2): 260–263

[28] ZUO R Z, FU J, LV D Y, et al. Antimony tuned rhombohedral–orthorhombic phase transition and enhanced piezoelectric properties in sodium potassium niobate[J]. J Am Ceram Soc, 2010, 93(9): 2783–2787.

[29] 姚晓刚, 任海深, 姜少虎, 等. Cao–B_2O_3 玻璃助烧的零膨胀系数 *D*-锂霞石陶瓷的制备及性能研究[J]. 无机材料学报, 2018, 33(4): 385–389.
YAO Xiaogang, REN Haishen, JIANG Shaohu, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2018, 33(4) : 385–389.

[30] KIM M S, JEONG S J, SONG J S. Microstructures and piezoelectric properties in the Li_2O-excess $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$–$0.05LiTaO_3$ ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90: 3338–3340.

[31] HOU Y D, CHANG L M, ZHU M K, et al. Effect of Li_2CO_3 addition on the dielectric and piezoelectric responses in the low-temperature sintered 0.5PZN–0.5PZT systems[J]. J Appl Phys, 2007: 102084507.

[32] WANG W, SUN K, LIU H. Effects of different aluminum sources on morphologies and properties of ceramic floor tiles from red mud[J]. Constr Build Mater, 2020, 241: 118119.

[33] CHANG Y, POTERALA S F, YANG Z, et al. <001> textured $(Na_{0.5}K_{0.5})(Nb_{0.97}Sb_{0.03})O_3$ piezoelectric ceramics with high electromechanical coupling over a broad temperature range[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(23): 232905.

[34] BUIXADERAS E, BOVTUN V, KEMPA M, et al. Broadband dielectric response and grain-size effect in $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3$ ceramics[J]. J Appl Phys, 2010, 107(1): 014111.