

文章编号: 1000-324X(2006)05-1134-07

## 流延成型制备 $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的 显微结构及性能

高峰, 张昌松, 赵 鸣, 王卫民, 田长生  
(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

**摘 要:** 采用流延成型工艺制备了  $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  无铅压电陶瓷, 研究了陶瓷退火前后的显微组织结构, 结果表明陶瓷主晶相为钙钛矿相结构, 并伴随有形貌呈针状的第二相  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  出现; 陶瓷断面和表面的晶粒形貌有差别, 采用退火处理无法消除第二相  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , 但可有效改善陶瓷断面的晶粒形貌, 同时增大材料的矫顽场, 并使剩余极化强度 ( $P_r$ )、压电常数 ( $d_{33}$ )、介电常数 ( $\epsilon$ ) 与介电损耗 ( $\tan\delta$ ) 变小.  $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  无铅压电陶瓷的电滞回线表现出明显铁电体的特征, 其矫顽场为 2680V/mm,  $P_r$  达  $36.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $d_{33}$  达 113pC/N,  $K_p$  为 0.27,  $Q_m$  达 154.

**关键词:** 无铅压电陶瓷; 显微组织; 流延成型; 压电性能;

**中图分类号:** TN304 **文献标识码:** A

### 1 引言

无铅压电陶瓷由于良好的应用前景及具有无污染、无公害、有利于环境保护的重大意义, 世界各国都对该类材料的研究给予了高度重视, 已成为压电陶瓷领域的研究热点<sup>[1,2]</sup>. 目前, 研究较多的无铅压电陶瓷材料是钙钛矿结构的  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (简称 NBT) 基压电陶瓷<sup>[3,4]</sup>, 纯 NBT 陶瓷的居里温度为 320°C, 室温下为铁电相, 被认为是最有可能取代传统的  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  压电材料的无铅压电陶瓷体系, 然而该材料与  $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$  基压电陶瓷相比压电活性低, 难以极化而且烧结温度范围窄, 因此, 纯 NBT 陶瓷很难实际应用.  $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  压电陶瓷具有与 NBT 相似的性质, 是 A 位由复合离子占据的钙钛矿型铁电体, 其居里温度为 380°C, 室温下为四方相, 与 NBT 能在整个组成范围内形成固溶体, 并在准同型相界附近具有较佳的压电性能<sup>[5]</sup>.

随着电子工业的发展, 要求电子元器件向轻薄短小的方向发展, 陶瓷的制备也由块材向薄层状材料方向发展, 制备薄层状材料的成型工艺有丝网印刷、轧膜成型和流延成型等方法, 其中流延成型工艺稳定, 可连续操作, 便于自动化生产, 近年来已经广泛应用于生产片式电子元器件及厚薄膜电路基片等电子陶瓷行业<sup>[6]</sup>, 然而有关流延成型工艺在压电陶瓷领域的应用研究尚少见报道.

收稿日期: 2005-08-25, 收到修改稿日期: 2006-02-27

基金项目: 航空科学基金 (03G53036); 西北工业大学英才计划基金 (04XD0108)

作者简介: 高峰 (1976-), 男, 博士后, 副教授. E-mail: gaofeng@nwpu.edu.cn

本文选择组分在准同型相界附近的  $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  (简称 BNKT) 无铅压电陶瓷材料为研究对象, 着重探讨采用流延成型制备的  $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  压电陶瓷的显微组织结构及电性能。

## 2 实验

采用流延成型工艺制备  $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  陶瓷, 原材料为分析纯的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 将原料按事先计算的摩尔配比称量后球磨 12h, 烘干后经  $900^\circ\text{C}$  保温 4h 制备出预烧粉体, 之后将预烧粉体与粘合剂、分散剂、消泡剂等有机溶剂混合后流延成面积为  $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 、厚度为  $20\mu\text{m}$  的基片, 然后将基片依次叠合, 于  $80^\circ\text{C}$  下  $100\text{MPa}$  热压合制备出厚度为  $0.9\text{mm}$  的叠层膜片, 将膜片切割成  $10\text{mm}\times 10\text{mm}$  大小的块状坯体, 经排胶后于  $1200^\circ\text{C}$  下保温 4h 烧结成瓷, 标记为 BNKT1<sup>#</sup>; 之后经过  $1200^\circ\text{C}$  保温 6h 进行退火处理, 将样品标记为 BNKT2<sup>#</sup>. 烧成后的样品经打磨、抛光、涂覆银电极后, 在  $140^\circ\text{C}$  硅油中极化 15min, 极化后的试样放置 24h 后进行压电性能测试。

采用荷兰 X'Pert MPB PRO 型 X 射线衍射分析仪确定陶瓷的相结构; 使用日立 JSM-5800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品的微观形貌. 采用 HP4284 型 LCR 精密电桥测试介电常数  $\epsilon$  及介电损耗  $\tan\delta(1\text{kHz})$ ; 采用中科院声学所 ZJ-2 型准静态测试仪测试压电常数  $d_{33}$ ; 采用 HP4294A 型精密阻抗分析仪测量材料的机电耦合系数  $K_p$  和机械品质因数  $Q_m$ . 采用由 Sawyer-Tower 电路构成的铁电参数测试系统测量陶瓷的电滞回线, 由 Trek-Model 609A 产生高压, 试样放于硅油中以防击穿。

## 3 结果和讨论

### 3.1 $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 陶瓷的显微结构

图 1 为 BNKT1<sup>#</sup> 陶瓷不同位置的显微组织形貌, 为叙述方便, 本文中“表面” (Surface) 系指平行于 (001) 面, “断面” (Cross section) 则指垂直于 (001) 面. 其中, 图 1(a) 为断面的

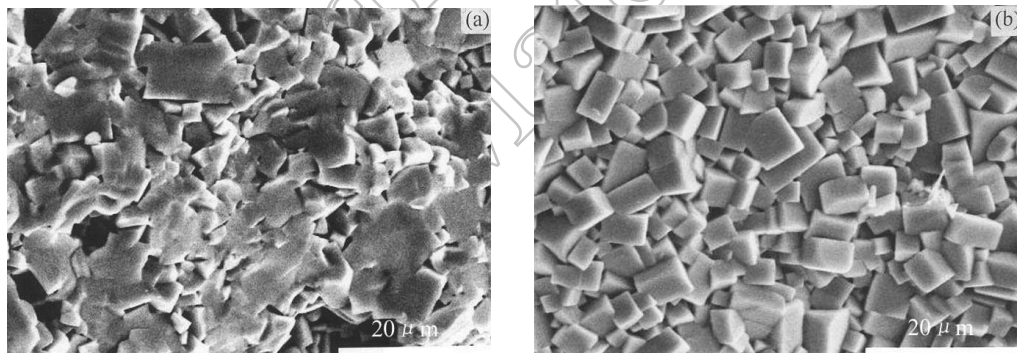


图 1 BNKT1<sup>#</sup> 陶瓷的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM photographs of BNKT1<sup>#</sup> ceramics

(a) Cross section; (b) Surface

显微组织形貌, 从中可见有较多气孔出现, 晶界不清晰, 晶粒棱角不分明, 相比之下, 同一陶瓷试样水平表面的 SEM 形貌则表现出良好的结晶状态, 晶粒棱角突出, 均呈四方结构,

晶界清晰, 结构致密, 气孔少, 晶粒大小均匀, 平均晶粒尺寸为  $2\sim 4\mu\text{m}$ , 如图 1(b) 所示.

对断面晶粒和表面晶粒做 EDS 元素分析, 结果如表 1 所示, 从中可见, 无论是断面还是表面, 晶粒中均含有 Na、K、Bi、Ti 和 O 五种元素, 但断面处和表面处的元素含量有差异. 对于 Ti 元素, 无论是断面还是表面其含量几乎一样, 而且其所占总量百分比也与 BNKT 标准化学计量比一致, 而 O 元素则无论是断面还是表面含量均大于化学计量比, 且断面晶粒中含量高于表面晶粒中含量. 此外, Na、K 和 Bi 元素均比标准化学计量比的含量小, 且断面晶粒中含量小于表面晶粒中含量, 这是由于高温烧结过程中 Na、K 和 Bi 挥发, 造成这三种离子偏离化学计量比所致.

表 1 BNKT1# 不同方向的晶粒 EDS 元素分析结果 (wt%)

Table 1 EDS analysis of BNKT1# grains in different direction (wt%)

| Element          | O     | Na   | K    | Ti    | Bi    | Total |
|------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| Cross section    | 28.27 | 3.67 | 1.06 | 22.71 | 44.29 | 100   |
| Surface          | 24.77 | 4.23 | 1.63 | 22.74 | 46.63 | 100   |
| Standard content | 22.49 | 4.36 | 1.74 | 22.43 | 48.97 | 100   |

将陶瓷试样沿断面和表面打磨抛光腐蚀, 图 2 示出抛光后 BNKT1# 试样的微观形貌, 发现陶瓷由两种晶粒组成: 白色晶粒和黑色晶粒, 此外, 从图 2(a) 可见断面部分抛光后有较大的气孔, 这是由于 BNKT 为  $ABO_3$  型钙钛矿结构, Na、K 和 Bi 均占据晶格中 A 位, 由于挥发造成 A 位空位, 引起晶格畸变, 阻碍了烧结过程中气孔的排除, 导致陶瓷体内产生较多气孔. 而从图 2(b) 可见, 表面的晶粒之间的气孔小于断面部分, 气孔均呈现三角状的晶间气孔形貌, 并可看到明显的黑色晶粒聚集存在于白色晶粒中.

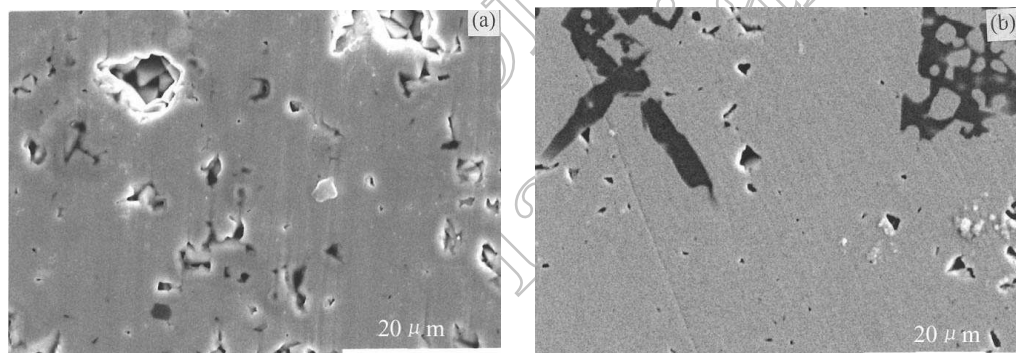


图 2 BNKT1# 陶瓷抛光后的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM photographs of polished BNKT1# ceramics

(a) Cross section; (b) Surface

表 2 BNKT1# 不同晶粒的 EDS 元素分析结果

Table 2 EDS analysis of different BNKT1# grains

| Atomic/%    | O     | Na   | K    | Ti    | Bi    | Total |
|-------------|-------|------|------|-------|-------|-------|
| White grain | 61.77 | 8.11 | 1.21 | 18.78 | 10.13 | 100   |
| Black grain | 67.05 | 2.04 | 6.39 | 23.36 | 1.16  | 100   |

对白色晶粒和黑色晶粒作 EDS 能谱分析如图 3 所示, 可见二者元素含量有明显差异. 与白色晶粒相比, 黑色晶粒中 Na、Bi 含量 (原子比分别为 2.04% 和 1.16%) 远低于白色晶粒 (原子比分别为 8.11% 和 10.13%), 而黑色晶粒中 K 含量 (6.39%) 和 Ti 含量 (23.36%) 则高于白色晶粒中 K 含量 (1.21%) 和 Ti 含量 (18.78%), 如表 2 所示.

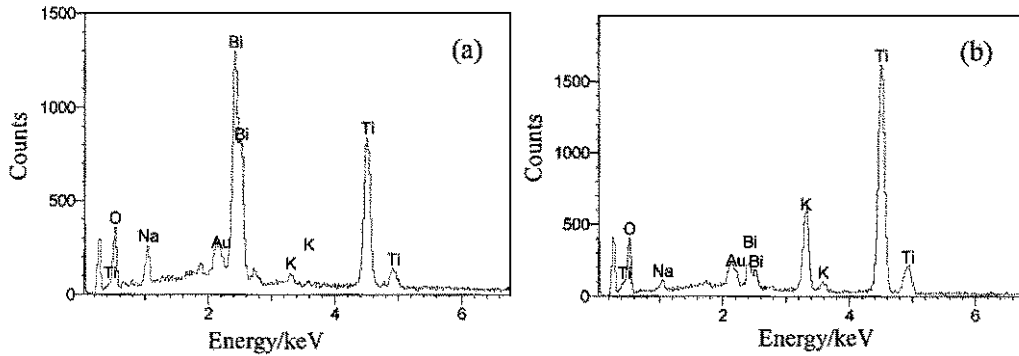


图 3 BNKT1# 不同晶粒的 EDS 图谱

Fig. 3 EDS patterns of BNKT1# grains in different direction

(a) White grain; (b) Black grain

为确定白色晶粒和黑色晶粒对应的物相, 对 BNKT 陶瓷做了粉末 XRD 分析, 图 4 为 BNKT1# 陶瓷试样的 XRD 图谱, 可见采用流延成型工艺制备的 BNKT 陶瓷主晶相为钙钛矿相结构, 最强衍射峰为 (110) 晶面, 此外有少量第二相衍射峰出现, 如图 4 所示, 该衍射峰对应的化合物可能是  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  或  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ .

据文献 [7] 报道,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  与  $\text{TiO}_2$  反应可生成钛酸钾, 它有三个稳定相: 二钛酸钾 ( $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ )、四钛酸钾 ( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ ) 和六钛酸钾 ( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), 均可呈现稳定的晶体状态. 黄继芬等人 [8] 研究了熔融法制备六钛酸钾的合成机理, 表明碳酸钾熔点为  $891^\circ\text{C}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  在  $946^\circ\text{C}$  形成低共熔体, 反应形成  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , 而后于  $1100^\circ\text{C}$  下形成  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . 胡恒瑶等人 [9] 研究了六钛酸钾制备工艺, 原材料为  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 得出制备  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  的最佳工艺条件是 K/Ti 比为 1:5.5, 并发现 K/Ti 比越小越有利于形成  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ . 本文所用原材料中也有  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 且 K/Ti 比为 1:4.5, 因此极易形成  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .

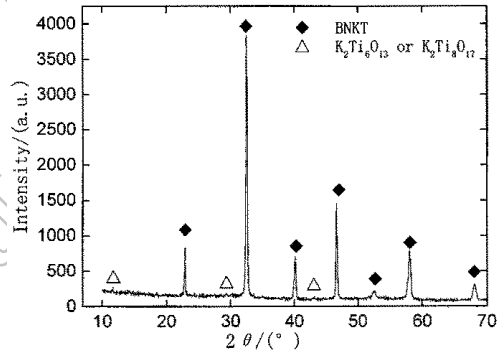


图 4 BNKT1# 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of BNKT1# ceramics

通过计算  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  和  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  的 K、Ti 和 O 原子相对比例发现,  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  的各原子比例与 EDS 结果相符, 因此可以推知, XRD 中的第二相为  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , 并在微观形貌中对应于黑色晶粒, 白色晶粒则对应于 BNKT 钙钛矿相. 黑色晶粒能谱分析结果中的 Na、Bi 含量很少, 则有可能是由于烧结过程中发生离子扩散所致.

仔细观察黑色晶粒区域, 可见在黑色  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  晶粒中夹杂有白色 BNKT 晶粒, 而且白色晶粒的边缘均呈圆弧状, 表现出液相烧结的特征, 这是由于原材料中  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和

$K_2CO_3$  均为低熔点化合物, 因此在烧结温度为  $1200^\circ C$  时极易形成液相, 促进烧结传质. 对其中完全被黑色晶粒包围的白色晶粒作 EDS 分析后发现, 其元素成分与远离黑色晶粒区域的 BNKT 晶粒成分与含量无差别. 如果  $K_2Ti_6O_{13}$  是 BNKT 的中间产物, 则上述两部分区域的晶粒中元素含量应存在差异, 由此可知,  $K_2Ti_6O_{13}$  并非是 BNKT 的中间产物, 而是原材料中  $K_2CO_3$  和  $TiO_2$  直接化合反应而成, 反应式如下:

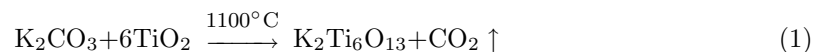


图 5 为存在于 BNKT1# 陶瓷中  $K_2Ti_6O_{13}$  的晶粒形貌,  $K_2Ti_6O_{13}$  紧密结合在一起呈放射状花样(图 5a), 经过放大(图 5(b)) 观察可知,  $K_2Ti_6O_{13}$  单个晶粒呈针状, 清晰可辨. 文献 [10] 报道  $K_2Ti_6O_{13}$  为单斜结构, 形貌呈针状, 由此进一步证实前述分析过程中陶瓷抛光面出现的黑色晶粒为  $K_2Ti_6O_{13}$ . 但是在 SEM 分析过程中, 发现在陶瓷体的中心部分无  $K_2Ti_6O_{13}$  出现, 而  $K_2Ti_6O_{13}$  主要出现在边缘, 越靠近边缘,  $K_2Ti_6O_{13}$  越多, 为何有这一现象产生尚有待于进一步研究.

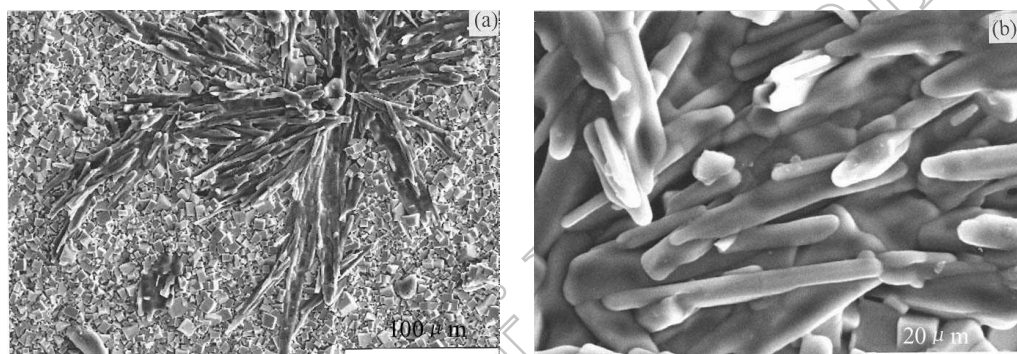


图 5 BNKT1# 陶瓷中  $K_2Ti_6O_{13}$  的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM photographs of  $K_2Ti_6O_{13}$  in BNKT1# ceramics

### 3.2 退火处理对 BNKT 基陶瓷显微结构的影响

如前所述在 BNKT 陶瓷试样中出现了  $K_2Ti_6O_{13}$  相, 为了探询该相是否可通过热处理的方法予以消除, 将 BNKT1# 在  $1200^\circ C$  下保温 6h 进行高温退火处理.

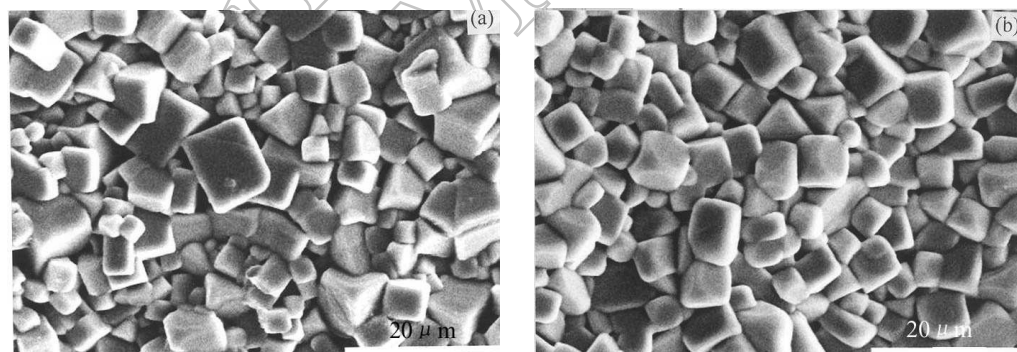


图 6 BNKT2# 陶瓷的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM photographs of BNKT2# ceramics

(a) Cross section; (b) Surface

图6为1200°C高温退火处理后的BNKT2#陶瓷的显微组织形貌,从中可见,无论断面部分还是表面部分都形成了立方状的晶粒,晶粒之间结合紧密.对断面部分晶粒和表面部分晶粒做EDS元素分析表明,BNKT2#陶瓷晶粒中氧含量(26.79wt%)仍多于标准的化学计量比(22.49wt%),但少于BNKT1#陶瓷晶粒的氧含量(28.27wt%).其余各元素的相对含量与退火前差异不大.

与前述未经退火处理的BNKT1#相比可知,经过退火处理后,断面部分的晶粒形貌有很大改善,气孔减少,晶粒发育良好,而且表面部分的立方状晶粒棱角变得光滑,如图1(b)和图6(b)所示.其原因可能在于晶粒中氧含量变少,从能谱分析结果可知,BNKT1#和BNKT2#晶粒中无论断面部分还是表面部分的氧含量均大于标准成分,在此水平上,实际氧含量越少则越接近标准成分,越容易形成致密有形的晶粒.此外,观察BNKT2#陶瓷试样抛光腐蚀后的形貌,仍然有黑色的花纹状 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶粒存在,表明 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 稳定地存在于体系中,无法通过退火热处理予以消除.

测试了BNKT1#与BNKT2#的压电性能如表3所示,结果表明经过退火热处理后,陶瓷的机电耦合系数 $K_p$ 和机械品质因数 $Q_m$ 基本无变化,而压电常数 $d_{33}$ 、介电常数 $\epsilon$ 与介电损耗 $\tan\delta$ 均变小.图7为BNKT1#与BNKT2#无铅压电陶瓷试样的电滞回线,陶瓷表现出明显铁电体的特征,BNKT1#的矫顽场为2680V/mm,剩余极化强度 $P_r$ 达 $36.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,饱和极化强度 $P_s$ 为 $41.3\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .此外,可明显看到退火热处理会增大陶瓷的矫顽场 $E_c$ ,减小剩余极化强度 $P_r$ ,并导致介电常数 $\epsilon$ 与介电损耗 $\tan\delta$ 变小.

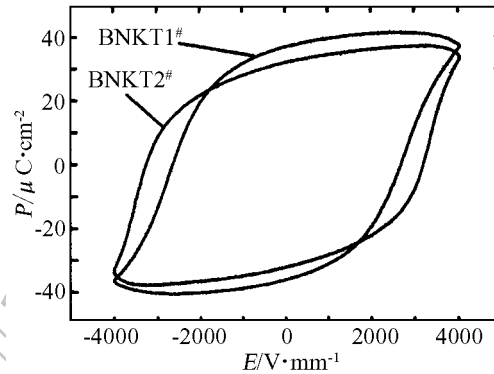


图7 BNKT1#的电滞回线

Fig. 7. Hysteresis loop of BNKT1# ceramics

表3 BNKT陶瓷的压电性能

Table 3 Piezoelectric properties of BNKT ceramics

| Samples | $d_{33}/\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$ | $K_p$ | $Q_m$ | $\epsilon$ | $\tan\delta$ | $E_c/\text{V}\cdot\text{mm}^{-1}$ | $P_r/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ | $P_s/\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ |
|---------|--------------------------------------|-------|-------|------------|--------------|-----------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| BNKT1#  | 113                                  | 0.27  | 154   | 640        | 0.047        | 2680                              | 36.6                                 | 41.3                                 |
| BNKT2#  | 104                                  | 0.27  | 160   | 552        | 0.026        | 3230                              | 31.8                                 | 37.3                                 |

#### 4 结论

采用流延成型工艺制备了 $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 无铅压电陶瓷,陶瓷主晶相为钙钛矿相结构,并伴随有形貌呈针状的第二相 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 出现;陶瓷试样沿横断面方向和水平表面的晶粒形貌有差别,采用退火处理无法消除第二相 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ,但可有效改善BNKT1#陶瓷试样沿横断面方向的晶粒形貌,减少气孔,同时减小材料的剩余极化强度 $P_r$ 、压电常数 $d_{33}$ 、介电常数 $\epsilon$ 与介电损耗 $\tan\delta$ ,增大矫顽场。 $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ 无铅压电陶瓷的电滞回线表现出明显的铁电体特征,其矫顽场为2680V/mm,剩余极化强度 $P_r$ 达 $36.6\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

## 参考文献

- [1] 电子信息材料咨询研究组. 电子信息材料咨询报告. 北京: 电子工业出版社, 2000.
- [2] 黎辉东, 冯楚德, 向平华 (LI Hui-Dong, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2004, **19** (3): 579–585.
- [3] Hosono Y, Harada K, Yamashita Y. *Ferroelectrics*, 1999, **229**: 273–278.
- [4] 初宝进, 李国荣, 江向平, 等 (CHU Bao-Jin, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15** (5): 815–821.
- [5] 王天宝, 高敏, 王列娥, 等 (WANG Tian-Bao, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1987, **2** (3): 223–231.
- [6] Andreas Roosen. *Ceramic Transactions*, 1999, **97**: 103–121.
- [7] 戚玉敏, 崔春翔, 申玉田, 等 (QI Yu-Min, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2004, **32** (6): 743–746.
- [8] 黄继芬, 金作美. 盐湖研究, 1994, **2** (1): 67–73.
- [9] 胡恒瑶, 古宏晨, 程存康, 等. 中国有色金属学报, 2004, **14** (1): 363–368.
- [10] Li G L, Wan G H, Hong J M. *Materials Research Bulletin*, 1999, **34**: 2341–2349.

## Microstructure and Piezoelectric Properties of $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ Lead-free Ceramics Prepared by Tape Casting Processing

GAO Feng, ZHANG Chang-Song, ZHAO Ming, WANG Wei-Min, TIAN Chang-Sheng

(College of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:**  $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics were prepared by tape casting process. The effects of heat-treatment on the microstructure and piezoelectric properties of ceramics were investigated. The results show that the ceramics with densified microstructure can be prepared by tape casting process. The microstructure of cross section is not the same dense as that of surface. There are two phases coexist in the ceramics: perovskite phase and  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  phase whose appearance is whisker shape. It is difficult to eliminate  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  by heat-treatment process. But heat-treatment will improve the microstructure of cross section effectively and decrease piezoelectric constant  $d_{33}$ , dielectric constant  $\epsilon$  and dielectric loss  $\tan\delta$ .  $(\text{Na}_{0.85}\text{K}_{0.15})_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  lead-free piezoelectric ceramics show obvious characteristic of ferroelectrics with coercive electric field  $E_c$  2680V/mm and remnant polarization  $P_r$  36.6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ,  $d_{33}$ ,  $K_p$  and  $Q_m$  of ceramics are 113pC/N, 0.27 and 154 respectively.

**Key words** lead-free piezoelectric ceramics; microstructure; tape casting; piezoelectric properties