

# 玻璃陶瓷 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 的制备研究

## Preparation of $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ Glass-ceramics

杨兰贺,刘贵山,马铁成,胡志强,吴凯卓,刘敬肖

(大连工业大学 纺织与材料工程学院,辽宁 大连 116034)

YANG Lan-he, LIU Gui-shan, MA Tie-cheng,

HU Zhi-qiang, WU Kai-zhuo, LIU Jing-xiao

(School of Textile and Material Engineering, Dalian

Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning, China)

**摘要:**  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS)玻璃陶瓷具有压电性、热释电性和非线性光学性能。采用溶胶凝胶法制备了 BTS 玻璃陶瓷,利用差热分析仪(DTA)分析了 BTS 干凝胶在煅烧过程中的化学反应及能量变化;X 射线衍射仪(XRD)研究了 BTS 粉体的物相组成;激光粒度仪分析了 BTS 粉体的颗粒度;扫描电子显微镜(SEM)表征了 BTS 玻璃陶瓷样品断面的微观结构。研究结果表明:合成 BTS 粉体的最佳温度为  $850^\circ\text{C}$ ,所得颗粒的平均粒径为  $1.73\mu\text{m}$ 。 $1250^\circ\text{C}$  烧结制得的 BTS 玻璃陶瓷表现出致密、孔少、均匀的外观性质。

**关键词:**  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ;溶胶凝胶法;烧结;玻璃陶瓷

**中图分类号:** TQ174.75      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-4381(2012)06-0021-03

**Abstract:**  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  (BTS) glass-ceramics have the excellent properties such as piezoelectricity, pyroelectricity, and nonlinear optical properties. BTS glass-ceramics were prepared by sol-gel method. The chemical reactions and energy changes of BTS dry-gel were analyzed by Differential Thermal Analyzer (DTA). The phase composition of BTS powders were tested by X-ray diffraction (XRD). The particle size of BTS powders was measured by laser particle size analyzer. The microstructure of BTS glass-ceramics samples was characterized by Scanning Electron Microscope (SEM). The results showed that the suitable temperature of BTS powders synthesis was  $850^\circ\text{C}$ , and the average size of BTS powders was  $1.73\mu\text{m}$ . The BTS glass-ceramics sintered at  $1250^\circ\text{C}$  have the properties of densification, low porosity and uniformity.

**Key words:**  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ; sol-gel method; sinter; glass-ceramics

玻璃陶瓷又称微晶玻璃,是微晶体与玻璃相均匀分布的复合材料。钡钛硅石 BTS 属  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$  体系,因为具有良好的压电性而备受关注<sup>[1,2]</sup>,其空间点群为  $C_{4v}$ -4mm,晶格常数  $a = b = 0.852\text{nm}$ ,  $c = 0.512\text{nm}$ ,  $c/a = 0.612$ <sup>[3]</sup>。另外,BTS 与常规压电陶瓷相比具有热释电性和非线性光学性能,在水声、超声等领域应用前景广阔<sup>[4]</sup>。

关于玻璃陶瓷的研究已有很多,1982 年, Gardop-ee<sup>[5,6]</sup>通过梯温工艺过程制备出一种具有良好的热释电性能的  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  玻璃陶瓷,即晶粒定向玻璃陶瓷。此后, Halliyal 采用梯温场方法,系统地研究了  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{BaO-TiO}_2\text{-GeO}_2$  等多种极性定向玻璃陶瓷的制备<sup>[7,8]</sup>。它们对应的主晶相分别为 BTS,  $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ 。1992 年 Li 等<sup>[9]</sup>采用射频溅射的方法,在 Si (100) 和 Si (111) 衬底上  $845^\circ\text{C}$  温度下制备了 BTS 薄膜,发现 BTS 薄膜的生长过程呈现出强烈的各

向异性。1994 年,德国 Jena-Schott 大学 Rüsse 向高温时  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  体系玻璃熔体中引入一个 Pt 电极,使熔体在电场作用下进行核化和晶化,得到了具有良好晶粒定向生长的玻璃陶瓷<sup>[2]</sup>。1994 年丁勇系统地研究了超声表面处理对 BTS 玻璃陶瓷微观结构的影响<sup>[10,11]</sup>,发现采用同质材料的颗粒悬浮液对玻璃陶瓷表面进行超声处理,可以提高其晶粒定向程度。1997 年,孙诗兵等采用恒温场工艺成功制备出极性玻璃陶瓷<sup>[12,13]</sup>。通过对玻璃基础组成、热处理工艺等的深入研究,获得了具有良好的晶粒定向结构的极性玻璃陶瓷。

本研究采用溶胶凝胶法成功制备出 BTS 玻璃陶瓷。以醋酸钡、钛酸四丁酯和正硅酸乙酯为原料,按照摩尔比为 2 : 1 : 2 制备成透明、稳定的溶胶,并对溶胶煅烧、球磨得到 BTS 超细粉体,将粉体压制成型,进行烧结,得到质地致密、少孔、均匀的 BTS 玻璃陶瓷。

## 1 实验

### 1.1 样品的制备

按照摩尔比 2 : 1 : 2 分别称取定量的醋酸钡、钛酸四丁酯以及正硅酸乙酯,在加热、搅拌的条件下将醋酸钡溶解于一定量的去离子水中,制得溶液 A;将钛酸四丁酯溶解于乙醇中(体积比为 1 : 5),同时添加少量的冰乙酸抑制钛酸四丁酯水解,搅拌 20min 得到含钛前驱体溶液 B;将正硅酸乙酯溶解于乙醇中(体积比为 1 : 3),同时添加冰乙酸调节 pH 值为 6,搅拌 20min 得到含硅前驱体溶液 C。将溶液 C 缓慢滴加入溶液 B 中,搅拌 30min 得到混合溶液 D;将溶液 D 缓慢滴加入溶液 A 中,50℃ 剧烈搅拌 50min,形成稳定、透明的 BTS 前驱体溶液。将 BTS 前驱体溶液放在 60℃ 水浴锅内静置 30min 得到透明的 BTS 溶胶。溶胶经 100℃ 干燥 20h 得到干凝胶,将干凝胶研磨成粉分别在 600,700,800,850,900℃ 下煅烧得到陶瓷粉体,研磨后进行 XRD 分析,对 850℃ 下煅烧的粉体进行球磨,在 15MPa 压力下称取 1g 粉体压制成直径 15mm 的样片,分别在 1200,1250,1280℃ 下烧结。

### 1.2 样品的表征

通过 WCR-2D 型差热分析仪、D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪分析了 BTS 粉体合成过程的化学反应、能量变化及物相结构;采用 BT-9300Z 型激光粒度分析仪对 BTS 陶瓷粉体进行粒径分析;采用 JEOLJSM-6460LV 型扫描电子显微镜分析了陶瓷断面的显微形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干凝胶的差热分析

在凝胶的煅烧过程中会涉及复杂的物理化学反应及相变过程,包含水、乙醇、冰乙酸的挥发过程;有机物的燃烧分解过程以及 BTS 的晶体合成及生长过程。通过 DTA 分析可以推断出不同温度下的反应过程。

图 1 为干凝胶 BTS 的 DTA 曲线。可以看出样品的热分解分 3 个阶段:第一阶段为 20 ~ 230℃,在 122.0℃ 有一个明显的吸热峰,这主要是冰醋酸、乙醇的挥发造成的;第二阶段为 230 ~ 570℃,在 404.3℃ 和 488.6℃ 存在两个较强的放热峰,这主要是乙氧基和丁氧基的燃烧分解所致<sup>[14]</sup>;第三阶段为 570 ~ 900℃,785.6℃ 有个吸热峰,这主要是 BTS 晶体生长引起。900℃ 以后曲线已趋向于平滑说明反应已基本结束。

### 2.2 BTS 粉体及陶瓷的 XRD 分析

图 2 是 BTS 干凝胶在五个不同温度煅烧后的 BTS 粉末以及 BTS 样片在 1250℃ 温度下烧结后的

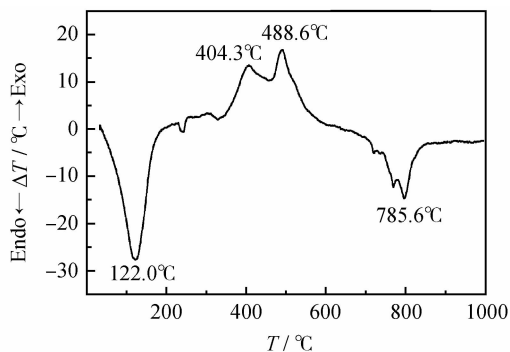


图 1 BTS 干凝胶的差热分析

Fig. 1 DTA curve of BTS dry-gel

XRD 谱图。如图所示在 600℃ 条件下煅烧 BTS 干凝胶时,出现了少量较弱的 BTS 晶体特征峰,说明此时干凝胶中 BTS 晶体开始生成;当煅烧温度达到 800℃ 时,大量的较完整 BTS 晶体特征峰开始出现,说明 BTS 干凝胶基本完成了向 BTS 晶体的转换;当煅烧温度为 850℃ 时,其特征峰更加尖锐,说明 BTS 晶体得到了进一步的生长,晶体尺寸变大。观察煅烧温度为 900℃ 的 XRD 谱图可以发现与热处理温度为 850℃ 时的 XRD 谱图的结构基本相同,说明 BTS 的最佳烧结温度为 850℃,这与 DTA 分析结论基本一致;1250℃ 烧结的 BTS 玻璃陶瓷未向其他晶相转变,与 BTS 粉末相比衍射峰更加尖锐,晶相生长的更加完整。

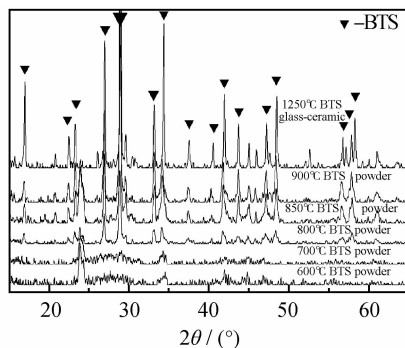


图 2 不同温度下烧制的 BTS 粉体及玻璃陶瓷的 XRD 图

Fig. 2 The X-ray diffraction diagram of BTS powders at various temperatures and BTS glass-ceramics

### 2.3 BTS 粉体的粒径分析

图 3 是 BTS 玻璃陶瓷的干凝胶煅烧后所得粉体的颗粒度分布情况。可以看出 BTS 陶瓷粉体粒径主要分布在 0.2 ~ 8.9 μm 之间,平均粒径为 1.73 μm。小的粉体颗粒,具有较大的表面能和活性,有利于各组分间化学反应的充分进行,降低烧成温度,提高 BTS 陶瓷的致密性。对 BTS 粉体粒径的控制有利于制备出高性能的 BTS 陶瓷材料。

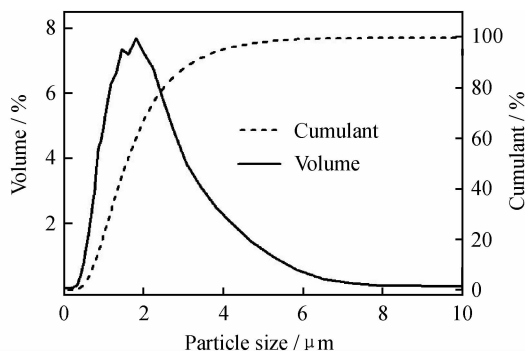


图3 BTS粉体粒度分析

Fig. 3 Particle size analysis curve of BTS powders

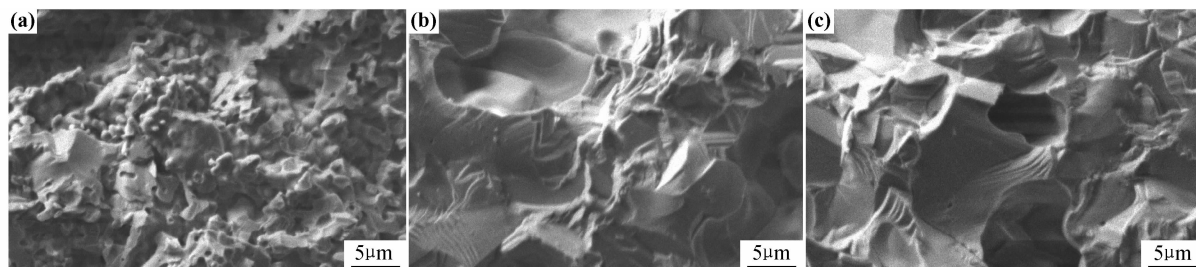


图4 BTS玻璃陶瓷不同烧结温度下的SEM照片 (a)1200℃;(b)1250℃;(c)1280℃

Fig. 4 SEM images of BTS glass-ceramics sintering at different temperatures (a)1200℃;(b)1250℃;(c)1280℃

### 3 结论

(1)利用溶胶-凝胶法制备了BTS玻璃陶瓷,BTS玻璃陶瓷干凝胶的最佳煅烧温度为850℃。

(2)BTS粉体的平均粒径为1.73μm。

(3)BTS玻璃陶瓷的最佳烧结温度为1250℃,此温度烧结的玻璃陶瓷质地致密、气孔少且均匀。

#### 参考文献

- [1] WANG S H, ZHOU H P. Densification and dielectric properties of  $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  system glass ceramics[J]. Materials Science & Engineering B, 2003, 99(1-2):597-600.
- [2] RÜSSEL C. Oriented crystallization of glass, A review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 219:212-218.
- [3] KMURA M, FUINO Y, KAWAMURA T. New piezoelectric crystal: Synthetic Fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) [J]. Applied Physics Letters, 1976, 29(4):227-228.
- [4] 丁振亚, 赵怡溪, 王为, 等.  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  压电微晶玻璃的研究[J]. 中国建筑材料科学研究院学报, 1991, 3(1):14-19.
- [5] GARDOPEE G J, NEWNHAM R E, CROSS L E. Polar glass ceramics in a temperature gradient[J]. Appl Phys Lett, 1980, 36(2):293-294.
- [6] GARDOPEE G J, NEWNHAM R E, BHALLA B S. Pyroelectric  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  glass ceramics[J]. Ferroelectrics, 1981, 33(1):155-157.
- [7] HALLIYAL A, BHALLA A S, MARKGRAF S A, et al. Unusual pyroelectric and piezoelectric properties of fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) single crystal and polar glass-ceramics[J]. Ferroelectrics, 1985, 62(1-2):27-38.
- [8] HALLIYAL A, BHALLA A S, NEWNHAM R E, et al.

### 2.4 BTS玻璃陶瓷的显微结构

图4为1200,1250,1280℃分别保温3h烧结而成的BTS陶瓷断面的SEM照片,由图4可以看出,经1200℃烧结的BTS玻璃陶瓷晶体颗粒较小,且有少量玻璃相存在,颗粒间气孔较多,致密性差;经1250℃烧结的BTS玻璃陶瓷断面看不到小的晶粒存在,气孔较少,并呈现出玻璃态纹理,形成质地致密、少孔、均匀的玻璃陶瓷;经1280℃烧结的BTS陶瓷样品同样表现出比较密实的状态,且与图4(b)相比没有明显变化,说明1250℃已经达到BTS玻璃陶瓷烧结温度。

$\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$  and  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  glass ceramics[J]. Mater Sci, 1981, 16(4):1023-1028.

- [9] LI Y, CHAO B S, YAMAUCHI H. The growth-kinetics of rf-sputtered  $\text{BaSiTiO}$  thin-films[J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71:4903-4909.
- [10] DING Y, OSAKA A, MIURA Y. Stimulated surface crystallization of lithium-niobate on tellurite glass due to ultrasonic treatment[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 178(1):103-108.
- [11] DING Y, OSAKA A, MIURA Y. Surface crystallization of lead titanate from glass enhanced by ultrasonic treatment with suspension. [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1994, 176(2):200-207.
- [12] 孙诗兵. 梯温场中玻璃陶瓷定向析晶的过程及工艺[J]. 山东建材学院学报, 1997, 11(3):197-201.
- [13] 谢为民, 方承平. 极性微晶玻璃的恒温定向析晶[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(1):115-118.
- [14] 曾亦可, 刘梅冬, 姜胜林, 等. BST溶胶-凝胶的化学与热反应过程研究[J]. 华中科技大学学报, 2003, 31(11):38-40.

基金项目:辽宁省教育厅重点实验室科技项目(2008S017);大连科技平台建设项目(2010-354)

收稿日期:2011-08-25;修订日期:2012-03-25

作者简介:杨兰贺(1987-),男,硕士研究生,主要从事功能陶瓷材料的制备与性能研究,联系地址:辽宁省大连市大连工业大学纺织与材料工程学院(116034),E-mail:yanglanhe2008@163.com

通讯作者:刘贵山(1970-),男,副教授,主要从事功能陶瓷及光伏材料的合成与性能研究,联系地址:辽宁省大连市大连工业大学纺织与材料工程学院无机教研室(116034),E-mail:gshanliu@dlpu.edu.cn