

过量 PbO 对 TGG 法定向生长 PMNT 多晶体动力学影响的研究

Effect of Excess PbO on the Kinetics of the PMNT Polycrystals Growth by Templated Grain Growth Method

赵丽丽^{1,2}, 樊慧庆¹, 高峰¹, 赵鸣¹, 田长生¹
(1 西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072;

2 西北大学电子科学系, 西安 710069)

ZHAO Li-li^{1,2}, FAN Hui-qing¹, GAO Feng¹,

ZHAO Ming¹, TIAN Chang-sheng¹

(1 School of Materials Science and Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China;

2 Department of Electronics, Northwest University, Xi an 710069, China)

摘要: 采用传统陶瓷工艺和添加过量 PbO 的 TGG 方法实现了 PMNT 多晶体沿 $\langle 001 \rangle$ 方向的定向生长, 对多晶体定向生长的动力学进行了详细的研究。结果表明, PMNT 多晶体定向生长的厚度随过量 PbO 的增加而线性增加, 它的生长是热激活扩散与溶解-沉积过程二者综合作用的结果。只要选择适当的生长时间, 在 PMNT 基体中添加过量的 PbO, 不但不会影响陶瓷的组分还可以显著提高多晶体的定向生长速度。而且, PMNT 多晶体定向生长厚度与生长时间的 $1/3$ 方呈线性关系, 属于典型的扩散控制的生长行为。实验表明, 采用添加 20% 过量的 PbO、在 1150 °C 生长 10h 是制备 PMNT 取向多晶体较为合适的工艺条件。

关键词: TGG 法; 动力学; PMNT; 晶体

中图分类号: TN304.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2003) 11-0040-05

Abstract: The oriented 0.67Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 -0.33PbTiO₃ (PMNT67/33) polycrystals were prepared by the conventional ceramic technique and the Templated Grain Growth (TGG) method adding excess PbO. Kinetics of the development of oriented structure was investigated in detail. In the presence of PbO liquid phase, the oriented PMNT polycrystals mainly grew by the dissolution-precipitation mechanism. The diffusion was determined by the sintering temperature and the excess PbO concentration. A thicker oriented crystal layer was obtained if more PbO in the matrix was present. Moreover, the addition of excess PbO in the matrix can hardly affect the composition of ceramics because most of the PbO evaporated after sintered above 1100 °C for 10h. The thickness of oriented PMNT polycrystals displayed a $t^{1/3}$ dependence, which is characteristic of diffusion-controlled growth. For the thicker oriented structure, 20% excess PbO in the PMNT matrix and 1150 °C for 10h were the proper process conditions.

Key words: templated grain growth method; kinetics; PMNT; crystal

近几年, $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (简称为: PMNT) 单晶作为新一代的铁电材料, 引起了人们的广泛关注^[1-3]。由于 $\langle 001 \rangle$ 切片的 PMNT 单晶具有优越的压电性能, 人们对其在传感器、驱动器、换能器等方面的应用前景寄予了极大的期望^[4-6]。但是, 制备 PMNT 单晶常常较费时间、价格昂贵并且可重复性较差。相反, 陶瓷的制备具有工艺简单、耗时短和易重复的特点。因此, 一些材料科学家仍然在致力于 PMNT 陶瓷的研究。然而, 因为陶瓷是由方向各

异的多晶体组成, 极化率远远比不上单晶体, 因此与单晶具有同样组分的普通陶瓷并不具有像 PMNT 单晶那样优异的压电性能。从提高陶瓷的极化率出发, 制备 $\langle 001 \rangle$ 织构的 PMNT 陶瓷显然是一个行之有效的办法。织构陶瓷的制备在 Al_2O_3 ^[7], $\text{Sr}_{0.53}\text{Ba}_{0.47}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ^[8-9], $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ^[10], $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{1-x}\text{K}_x)_{0.5}\text{TiO}_3$ ^[11] 等材料中已经取得了成功, 其性能可以达到单晶的 60% ~ 80%, 有的可以达到 76% ~ 93%^[9]。用 TGG (Templated Grain Growth) 方法制备织构陶瓷是将选好的

各向异性的片状晶或者针状晶作为模板（籽晶）定向地放置在基体中，然后在烧结温度下制备织构陶瓷。针对 PMNT 多晶体的定向生长方面，国外虽有少量研究^[12]，但未见助溶剂影响的报道。本工作研究了添加过量 PbO 助溶剂对 PMNT 多晶体定向生长动力学的影响。

1 实验

1.1 样品制备

以分析纯的 PbO、MgO、Nb₂O₅ 和 TiO₂ 为原料，采用二次合成法^[13] 制备组成为：0.67Pb (Mg^{1/3}Nb^{2/3}) O₃-0.33PbTiO₃ (简称为：PMNT67/33) 的粉体。具体工艺流程如下：首先称取等摩尔的 MgO 和 Nb₂O₅ 球磨混料 12h，烘干后在 1000 ℃ 下煅烧 4h，合成 MgNb₂O₆。然后将 MgNb₂O₆、TiO₂、PbO 按事先计算的化学计量比称量后球磨 12h，烘干后 750 ℃ 保温 4h 预烧合成 PMNT 粉体。之后，在 PMNT 粉中，按照质量百分比分别加入 0、5%、10%、15%、20% 不等量的 PbO 助溶剂球磨 12h，然后加 PVA 造粒。籽晶采用钙钛矿相的、与 PMNT 晶胞常数相差不多的、较廉价的 SrTiO₃ 单晶片，其晶片平面为 (001)，尺寸为 3mm × 3mm，以诱发 PMNT 在其上进行优先成核和生长，在 SrTiO₃ 单晶片上下均放入等量的 PMNT 粉体，采用普通油压机压片，选用成型压力 100/

700MPa，于 500 ℃ 保温 1h 除去粘结剂，在 1050 ~ 1250 ℃ 烧结生长 1 ~ 15h，获得圆片状的陶瓷试样。为避免烧结过程中 PbO 挥发，烧结时将圆片放在盛有适量 PbO · ZrO₂ 气氛片的密封的刚玉坩埚中进行。

为观察和分析定向生长层的显微形貌，将陶瓷片从中间一剖两半，对陶瓷断面精细抛光后热腐蚀再进行显微组织观察。

1.2 分析测试

PMNT67/33 粉体和陶瓷晶相的确定均采用 D/max-3c 型日本理学 X 射线衍射仪，用 Cu K 靶和石墨单色器，扫描角度 (2θ) 范围为：20 ~ 60°。材料中各元素的相对含量采用日本理学公司的 RIX2100 型 X 射线荧光分析仪分析。采用日本电子公司的 JSM-5800 型扫描电子显微镜进行显微组织的观察(加速电压：20kV)，获得尽量多的照片后，分别测定定向生长层的厚度并取其平均值进行统计。

2 结果与讨论

2.1 PbO 助溶剂对 PMNT 多晶体定向生长的影响

图 1 为添加不同含量的 PbO 助溶剂并采用 100MPa 压力成型后的试样经 1150 ℃，10h 烧结后的 SEM 微观形貌，由图 1a—e 过量 PbO 的量依次为 0%、5%、10%、15%、20%。从图中可见在 (001) SrTiO₃ 单晶片附近出现了定向生长层，并且 PMNT

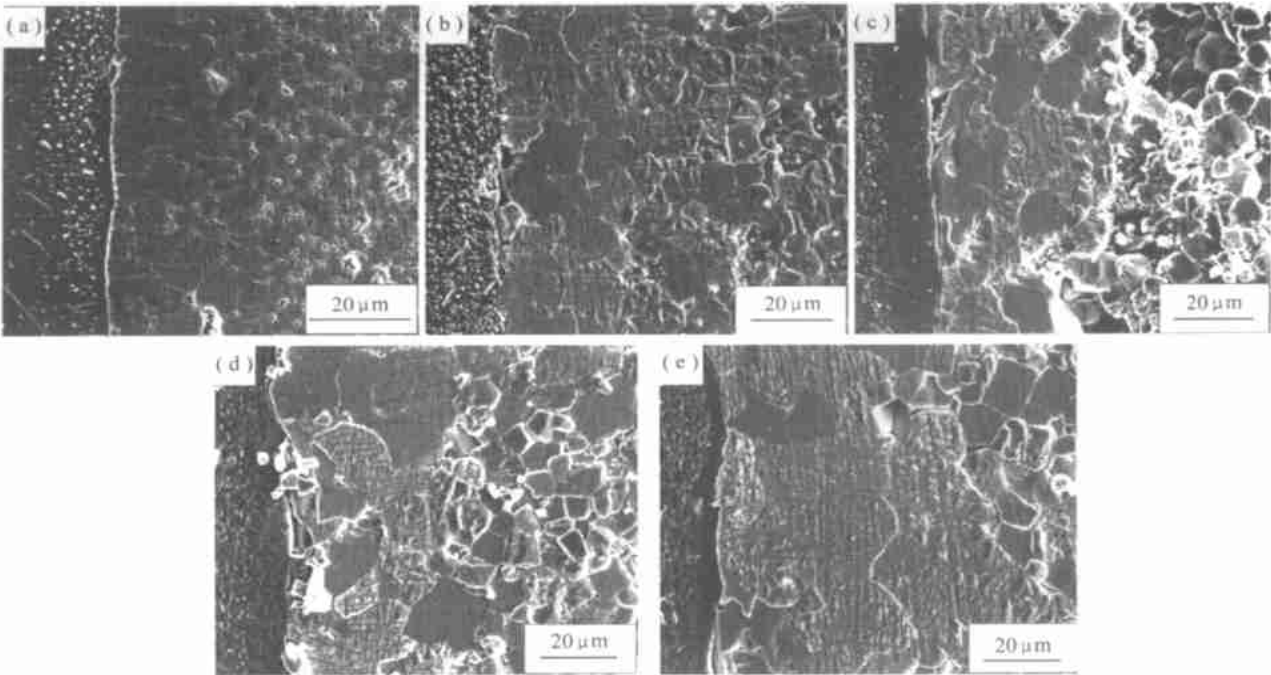


图 1 不同 PbO 含量的 PMNT 多晶体定向生长层的微观形貌

Fig. 1 SEM micrographs of the specimens sintered at 1150 ℃ for 10h from the precursors with (a) 0% excess PbO, (b) 5% excess PbO, (c) 10% excess PbO, (d) 15% excess PbO and (e) 20% excess PbO

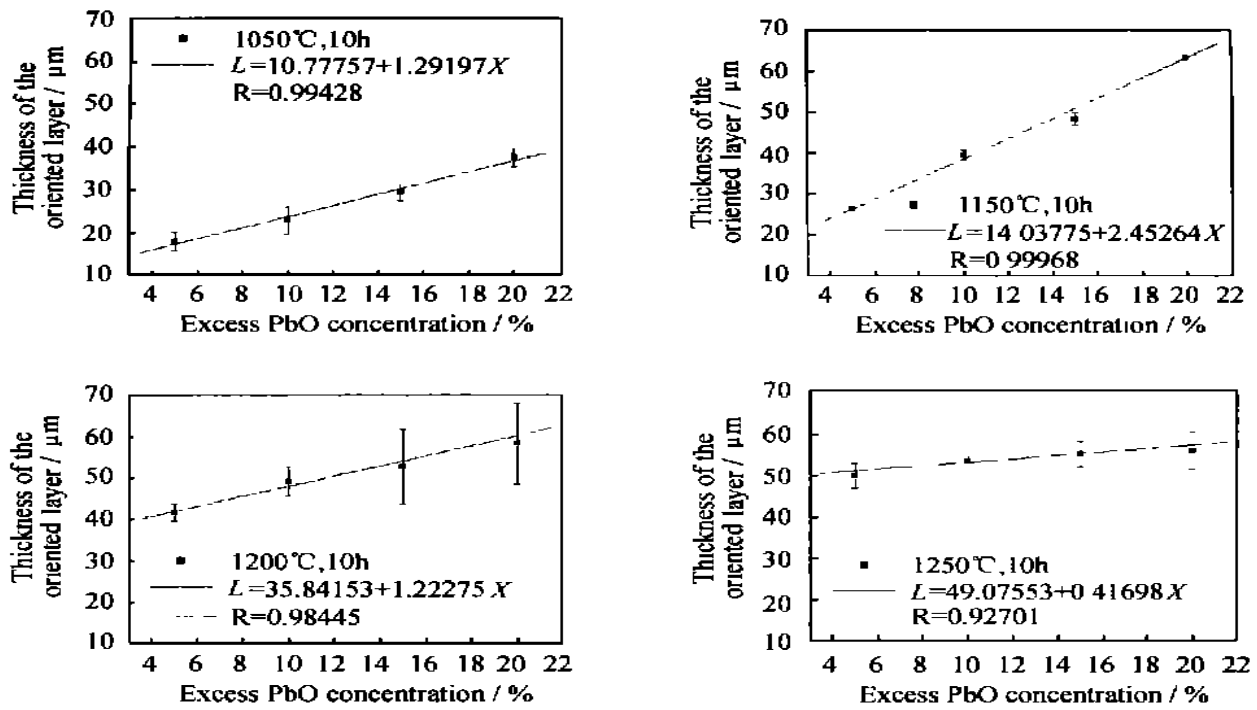


图 2 不同温度下定向生长层的厚度与 PbO 含量的关系

Fig. 2 The relationship between the PbO concentration in the precursor and the thickness of the oriented PMNT polycrystals sintered at different temperature

定向生长层的厚度强烈依赖于过量 PbO 的含量。当 PbO 助溶剂含量为 0 时, SrTiO_3 单晶片附近定向生长层非常薄, 而当 PbO 助溶剂含量达到 5% 时定向生长层已经清晰可见, 并且随着助溶剂含量增加, 定向生长层也显著增厚。当基体中 PbO 助溶剂含量达到 20% 时, 定向生长层的厚度已达 63 μm 。这些现象说明在有液相存在的条件下, PMNT 定向生长层的发育主要受热激活扩散和溶解-沉淀过程的影响。在不同温度下的定向生长层厚度如图 2 所示, 图中给出了在不同温度下定向生长层厚度实验数据的线性拟合结果。显然, 在各生长温度下, 均是定向生长层的厚度随 PbO 含量的增加而增加; 此外, 在低 PbO 含量的情况下, 提高生长温度, 定向生长层厚度也在增加。因此, 在有液相存在的条件下, 可以将 PMNT 多晶体的定向生长简单地看成受热激活扩散和 PbO 液相促进生长的加和效应。1050, 1150, 1200, 1250 $^\circ\text{C}$ PMNT 定向生长层厚度与 PbO 含量的线性方程分别为:

1050 $^\circ\text{C}$ $L = 10.77757 + 1.29197x$
线性相关因子 $R = 0.99428$ (1)

1150 $^\circ\text{C}$ $L = 14.03775 + 2.45264x$
线性相关因子 $R = 0.99968$ (2)

1200 $^\circ\text{C}$ $L = 35.84153 + 1.22275x$
线性相关因子 $R = 0.98445$ (3)

1250 $^\circ\text{C}$ $L = 49.07553 + 0.41698x$
线性相关因子 $R = 0.92701$ (4)

线性方程中, L 为多晶体的定向生长厚度 (μm), x 为 PbO 助溶剂的百分含量(%). 可见, 它们均呈现良好的直线关系。外推至 $x = 0$ (它表明试样中不含有过量的 PbO) 时, 可以认为多晶体的定向生长只受到温度的影响, 即线性方程中 y 轴截距实际上就反映了 PMNT 定向生长层受热激活扩散的作用情况。从 1050 ~ 1250 $^\circ\text{C}$, 直线的 y 轴截距分别为: 10.77757, 14.03775, 35.84153, 49.07553 μm 。按此推断, 不含过量 PbO 的试样在 1150 $^\circ\text{C}$ 生长 10h 后的定向生长层厚约 14.04 μm , 与图 1a 比较可见结果较为一致。从热激活扩散来看, 显然, 高于 1150 $^\circ\text{C}$ 更有利于 PMNT 的扩散。然而, PbO 在高于熔点 (880 $^\circ\text{C}$) 时以液相存在并且非常容易挥发, 烧结温度越高挥发就越严重, 这无益于获得更厚的 PMNT 取向多晶体。PbO 含量对定向生长层厚度的影响表现在直线的斜率上。液相的存在非常有利于多晶体的取向生长, 即 PbO 液相含量增加, 由于它对 PMNT 晶粒的润湿作用更好, 使得 PMNT 溶质的淀析速率成比例地加快了, 因此, 适当增加液相含量相当于降低了 PMNT 的扩散激活能, 从而增加了 PMNT 的视扩散系数。在 1150 $^\circ\text{C}$, 直线斜率最大, 说明 1150 $^\circ\text{C}$ 最有利于 PMNT 在 PbO 中溶解-淀析过程的进行。烧结温度再高, PbO 挥发越来越严重, 于是直线斜率又减小了。这就说明添加较多的 PbO 样品在 1150 $^\circ\text{C}$ 烧结可能会获得较厚的定向生长层。为清晰起见, 将从各线性方程中计算出不同 PbO

含量 (0, 5%, 17%, 20%, 25%, 40%) 的 PMNT 多晶体定向生长层厚度列于表 1。

表 1 按线性方程计算出不同 PbO 含量对应的定向生长层厚度/ m

Table 1 The thickness of PMNT oriented polycrystals calculated from the linear equation (1), (2), (3) and (4) / m

<i>T</i> /	Excess PbO concentration/ %					
	0	5	17	20	25	40
1050	10. 78	17. 24	32. 74	36. 62	43. 08	62. 46
1150	14. 04	26. 30	55. 73	63. 09	75. 35	112. 14
1200	35. 84	41. 96	56. 63	60. 30	66. 41	84. 75
1250	49. 06	51. 16	56. 16	57. 52	59. 50	65. 75

非常明显, 当增加 PbO 含量时, 选择在 1150 烧结, PMNT 多晶体定向生长得较快。由于晶体生长是依靠 Ostwald 熟化机理进行^[14], 所以事实上生长过程中基体晶粒的大小, 也直接影响着生长驱动力的大小。应该说明的是, 随 PbO 含量的增加, 基体晶粒也会长大; 在 PbO 含量比较多时, 基体中还会出现不同

程度的异常长大的晶粒。比较各实验结果, 认为选用 PbO 过量 20% 的试样在 1150 进行烧结生长实验是比较理想的条件。

2.2 PMNT 多晶体定向生长动力学

由溶解-沉积机理决定的扩散与物质的扩散距离直接相关, 晶粒接触越紧密, 扩散的距离越短, 多晶体就可能定向生长得越快。提高生坯的成型压力就会缩短 PMNT 的扩散距离, 可能获得更厚的取向多晶体。为此, 选用 700M Pa 压片成型后的含有 20% PbO 的试样来研究生长时间的影响规律, 各试样分别在 1150 生长 1, 2, 5, 10h, 15h 后其生长形貌如图 3 所示。由图可见, 随生长时间的延长, 多晶体定向生长层逐渐长厚; 并且其形貌具有优先按照< 001> 方向排列的外形特点 (即优先按照立方晶体的包络面 (001) 面进行平面堆积)。将多晶体定向生长层厚度对生长时间的 1/3 次方作图, 结果如图 4 所示; 它呈现出良好的直线关系, 线性方程为:

$$L_t = 4. 4339 + 2. 00965t^{1/3}$$

(线性相关系数 R= 0. 99581)

(5)

显然, 它属于液相促进下的典型的扩散控制生长

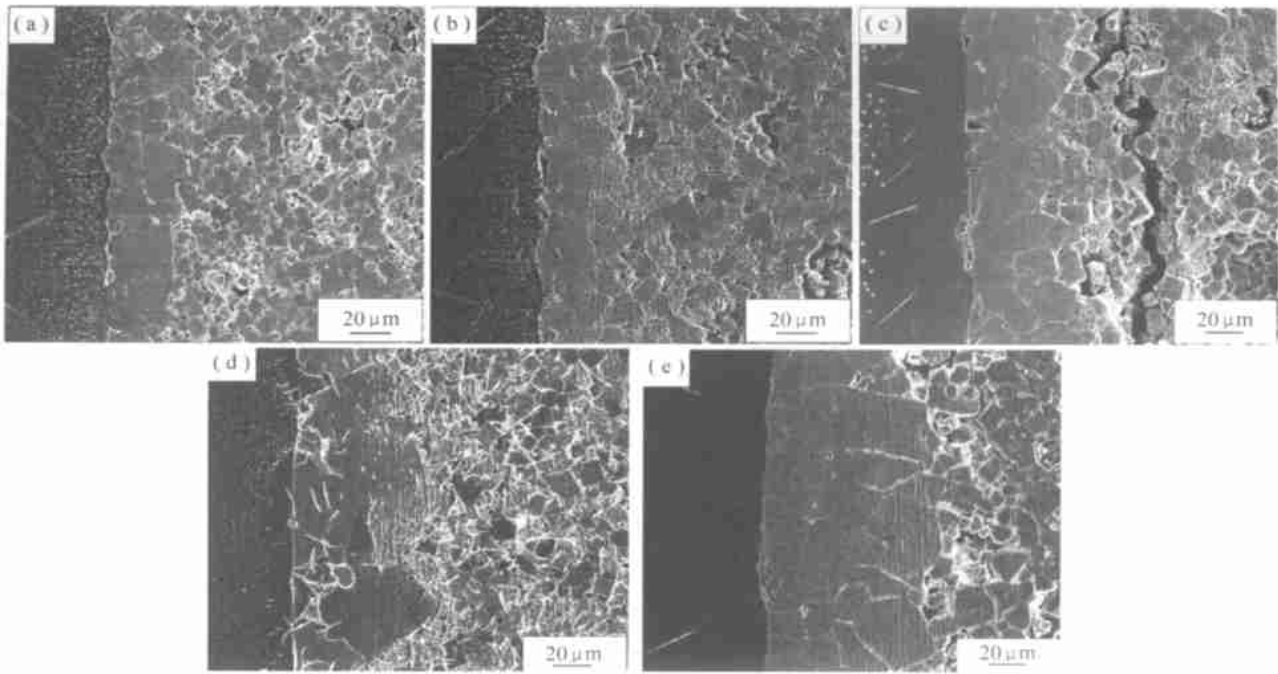


图 3 在 1150 生长不同时间后获得 PMNT 取向多晶体的 SEM 形貌图
(a—e 依次对应的生长时间为 1h, 2h, 5h, 10h, 15h)

Fig. 3 SEM micrographs of PMNT oriented polycrystals sintered at 1150 for different hours
(a) 1h; (b) 2h; (c) 5h; (d) 10h; (e) 15h

过程。在这一过程中, PMNT 多晶体的定向生长可以分解为两个过程: (1) 低于生长温度的升温阶段; (2) 在生长温度的保温阶段。显然, 其中, 过程 (1) 与在生长温度的保温时间长短无关。线性方程中, $t =$

0 时的 L_0 (4. 4339 m) 表明当从室温升到预定生长温度 (1150) 的过程中, 取向多晶体厚度已经长到 4. 4339 m 厚。该结果在形式上与 Edward M. sabol-sky 等人分析的采用 TGG 法生长 PMNT 单晶的结果

一致^[15]。

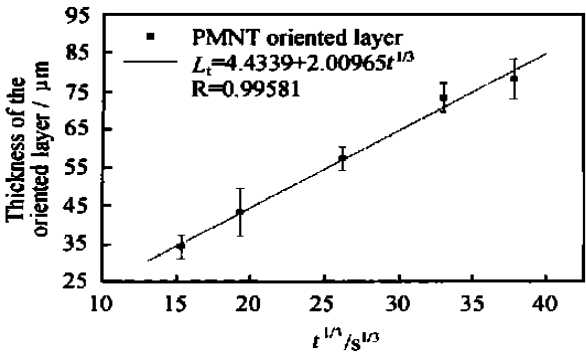


图 4 定向生长层厚度随生长时间的变化

Fig.4 The trend of the thickness of oriented polycrystals varying with the sintering time

同样, 为进一步分析方便, 将从线性方程 (5) 中计算出不同生长时间对应的定向生长层厚度列于表 2。

表 2 不同时间的定向生长层厚度计算值
Table 2 the thickness of PMNT oriented polycrystals calculated from the equation (5)

t/h	1	2	3	4	5	6	7	8
L_t/m	35.23	43.24	48.86	53.33	57.10	60.40	63.35	66.03
t/h	9	10	11	12	13	14	15	16
L_t/m	68.50	70.79	72.93	74.95	76.86	78.67	80.39	82.05

由上表可见, 生长主要发生在保温的第 1h 以内, 5h 后生长速度已经十分缓慢, 这可能与氧化铅的挥发量有关。从生长速率来考虑, 1h 内生长速率较高, 但是获得的取向多晶体中会含有少量的 PbO 第二相。通过烧前与烧后对样品质量的称量来粗略衡量 PbO 的损失情况, 实验结果如图 5 所示。

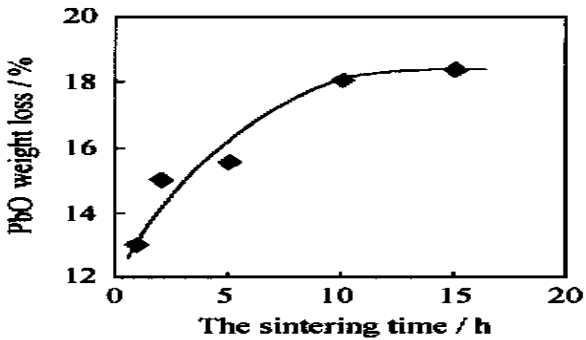


图 5 实验中 PbO 的损失量

Fig.5 The weight loss of PbO

由图 5 可见, 当生长时间大于 10h 时, PbO 失重量基本恒定, 表明这时在基体试样中掺入的过量 PbO

挥发量已经不变了, 因而在 1150℃ 选择不少于 10h 生长就可以基本保证将在陶瓷基体中残留最少的 PbO 的第二相。XRD 结果 (图 6) 和 XRF 结果 (表 3) 证明了这一点。因此, 从减少 PbO 第二相出发, 适当的烧结时间应该选在 10h 左右。

根据本工作的实验结果, 如果将一定数量的 (001) SrTiO₃ 晶片定向排列于 PMNT 基体中, 就可以获得 <001> 取向的织构陶瓷。关于如何进一步减少和消除第二相及其对材料性能的影响正在做进一步的研究工作。

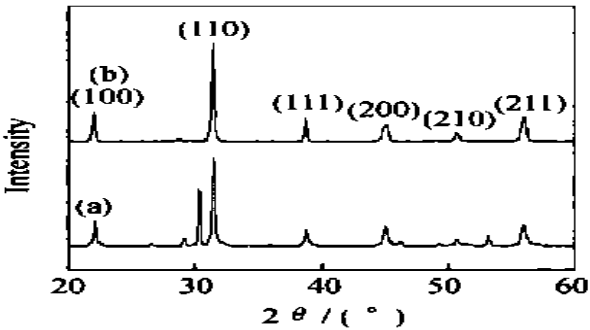


图 6 含有 20% 过量 PbO 的 PMNT 试样烧结前后的 XRD 图 (a) 烧前; (b) 烧后

Fig.6 The XRD patterns of specimens
(a) PMNT powders mixed with 20% PbO;
(b) ceramic powders sintered at 1150℃ for 10h

表 3 不同 PbO 烧结试样的 XRF 结果
Table 3 The PbO compositions in the ceramics analyzed by XRF

Theoretical value in PMNT 67/33	The specimen with 0% excess PbO	The specimen with 5% excess PbO	The specimen with 20% excess PbO
70.2%	70.5%	70.3%	70.8%

3 结论

采用传统陶瓷工艺和添加过量 PbO 的 TGG 方法实现了 PMNT 多晶体的取向生长, PMNT 多晶体定向生长的厚度随过量 PbO 含量的增加而线性增加, 多晶体的定向生长是热激活扩散和溶解-沉积过程二者综合作用的结果。添加 20% PbO 在 1150℃ 生长具有较大的驱动力可以获得较厚的 PMNT 取向多晶体, 是比较合适的生长条件。PMNT 多晶体在 PbO 液相中的定向生长遵循扩散控制的生长动力学方程, 生长主要发生在在预定生长温度保温的第 1h 以内, 但是为消除 (或减少) PbO 第二相, 生长时间应该选择不少于 10h。

(下转第 48 页)

增加无明显影响。

表 3 不同氩氮混合比下涂层硬度值

Table 3 Hardness of coatings under different Ar-N₂ mixture ratios

Ar	N ₂	Hardness of the points (HV)					Average
1	0	611.6	603.0	579.5	599.4	623.0	603.3
1	0.1	698.1	604.2	646.2	660.0	683.0	658.3
1	0.35	657.5	693.5	713.5	719.8	673.0	691.5
1	0.55	725.3	747.5	689.1	660.3	678.8	700.2

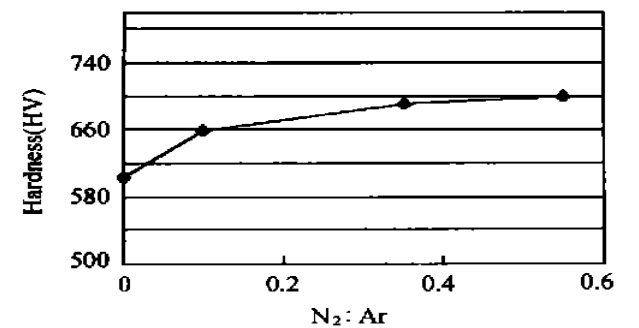


图 4 不同氩氮体积比下涂层硬度曲线

Fig. 4 Hardness curves of coatings under different Ar-N₂ volume mixture ratios

3 结论

(1) 在氩氮比为 1 0, 1 0.1, 1 0.35, 1 0.55 的四组条件中, 随着氮气含量的增加, 射流逐渐变得狭长, 紊动度逐渐降低, 温度场温度逐渐升高。在氩氮比为 1 0.35 之后, 射流质量最好, 中心高温区温度下降平缓, 有利于基体表面处理和粉末的熔融。

(2) 随着氮气含量增加, 涂层组织变得均匀致密, 涂层硬度也随之增加。在氩氮比为 1 0.35 之后, 硬度变化不大, 涂层组织达到最好。

(3) 氩氮比为 1 0.35 至 1 0.55 范围内的氩氮气体混合比条件最适合等离子喷涂工艺, 对这四组混合比条件下的涂层及射流特性的测量和诊断, 有助于制定合理的等离子喷涂工艺参数。

参考文献

[1] 徐滨士, 刘世参. 等离子喷涂及堆焊 [M]. 北京: 中国铁道出版社, 1986. 10.

[2] 蒋驰, 周晋林, 等. 等离子喷涂参数对钼涂层组织及性能的影响 [J]. 材料保护, 2002, (8): 27—31.

[3] 周静, 曹兴进, 等. 等离子喷涂 NiCr 合金基复合梯度润滑涂层的组织与力学性能研究 [J]. 表面技术, 2002, (3): 17—20.

[4] 曹毅, 张叶方, 等. 等离子喷涂工艺参数对 B4C 涂层性能的影响 [J]. 山东陶瓷, 1998, (4): 16—19.

[5] 高阳, 史雅琴, 等. 等离子喷涂碳化钨涂层组织与喷涂条件的关系 [J]. 机械工程材料, 2002, (8): 25—31.

[6] 李长久, 孙波. 微束等离子喷涂工艺条件对 Cu 涂层组织和性能的影响 [J]. 西安交通大学学报, 2002, (8): 25—31.

[7] 张海鸥, 刘丹, 王桂兰. 面向 RPST 的氩氮等离子射流温度分布的测量 [J]. 机械科学与技术 (已录用) .

[8] 胡槐林, 李志信. 等离子体的温度测量与光谱测温仪 [J]. 清华大学学报, 1990, 30 (2): 100—104.

[9] 过增元, 赵文化. 电弧和热等离子体 [M]. 北京: 科学出版社, 1986. 1—18.

[10] 王汗功. 超音速电弧喷涂技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999. 9.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50075032); 国家十五 863 机器人主题项目 (2001AA421150)

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-08-02

作者简介: 刘丹 (1978—), 男, 硕士研究生, 联系地址: 湖北省武汉市华中科技大学东 12 舍 427 室 (430074)。

* * * * *

(上接第 44 页)

参考文献

[1] Luo Haosu, Xu Guisheng, Xu Haiqing, et al. Jpn J Appl Phys, 2000, 39 (9B): 5581—5585.

[2] Dong M and Ye Z G. J Cryst Growth, 2000, 209: 81—90.

[3] Tu Chi-Shun, Tsai C L, Hugo Schmidt V, et al. J Appl Phys, 2000, 89 (12): 7908—7916.

[4] Park S E, Shrout T R. IEEE Trans Ultras, Ferroelectr Freq Control, 1997, 44 (5): 1140—1147.

[5] Park S E, Shrout T R. J Appl Phys, 1997, 82(4): 1804—1811.

[6] 李文卓, 赵万生, 詹涵菁, 等. 压电与声光, 2001, 23 (4): 259.

[7] Seabaugh M M, Kerscht I H and Messing G L. J Am Ceram Soc, 1997, 80 (5): 1181—1188.

[8] Duran C, Trolrier-McKinstre S and Messing G L. J Am Ceram Soc, 2000, 83 (9): 2203—2213.

[9] Duran C, Trolrier-McKinstre S and Messing G L. J Mater Res, 2003, 18 (1): 228—238.

[10] Horn J A, Zhang S C, Selvaraj U, et al. J Am Ceram Soc, 1999, 82 (4): 921—926.

[11] Fukuchi E and Kimura T. J Am Ceram Soc, 2002, 85 (6): 1461—1466.

[12] Sabolsky E M, James A R, Kwon S, et al. Appl. Phys. Letters, 2001, 78 (17), 2551—2553.

[13] Swartz S L and Shrout T R. Mater Res Bull, 1982, 17 (10): 1245—1250.

[14] Kingery W D 等著, 清华大学无机非金属材料教研组译. 陶瓷导论 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982. 427.

[15] Sabolsky E M, Messing G L and Trolrier-McKinstre S. J Am Ceram Soc, 2001, 84 (11): 2507—2513.

基金项目: 西北工业大学博士生创新基金 (200207); 国家自然科学基金基金 (50002009)

收稿日期: 2003-05-26; 修订日期: 2003-09-08

作者简介: 赵丽丽 (1972—), 女, 博士生, 讲师, 从事信息功能材料的研究, 联系地址: 西北大学电子科学系 (710069)。