

添加剂对 La₂Ti₂O₇ 陶瓷性能的影响

Effects of Additives on La₂Ti₂O₇ Ceramic Properties

刘 敏, 朱海奎, 周洪庆

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

LIU Min, ZHU Hai-kui, ZHOU Hong-qing(College of Material

Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

摘要: 研究了 ZnO、Nb₂O₅ 和 H₃BO₃ 的加入对 La₂Ti₂O₇ 陶瓷的烧结和介电性能的影响, 并对影响机理作了初步探讨。结果表明选择合适种类和数量的添加剂能够使 La₂Ti₂O₇ 陶瓷在 1220~1300 之间烧结。添加 1% (质量分数, 下同) ZnO、0.5% Nb₂O₅ 和 3% 的 H₃BO₃ 的 La₂Ti₂O₇ 陶瓷的介电常数分别为 48 和 40, 介电损耗在 10⁻⁴ 数量级; 在 10kHz 下, 介电常数的温度系数分别为 -24 10⁻⁶/ 和 -48 10⁻⁶/ , 是一种性能良好的介质材料。

关键词: La₂Ti₂O₇ 陶瓷; 烧结温度; 介电性能

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)11-0027-03

Abstract: The influence of the additives such as ZnO, Nb₂O₅ and H₃BO₃ on sintering and dielectric properties of La₂Ti₂O₇ ceramic was investigated, and the mechanism also discussed. The results showed that La₂Ti₂O₇ ceramic with proper additives can be sintered between 1220 and 1300 . The dielectric constant of La₂Ti₂O₇ ceramic with 1% ZnO, 0.5% Nb₂O₅ and 3% H₃BO₃ was 48 and 40 respectively, the dielectric loss was about 10⁻⁴. The temperature coefficient of dielectric constant at 10kHz was about -24 10⁻⁶/ and -48 10⁻⁶/ respectively. The material has good dielectric properties, which can be used as dielectric material.

Key words: La₂Ti₂O₇ ceramic; sintering temperature; dielectric properties

近年来微波技术得到了快速的发展, 它在各个领域中都有广泛的应用, 因此开发新型高性能微波介质材料的工作也就越来越受到广大科研人员的重视。镧钛系陶瓷在 150 下仍具有良好的介电性能^[1], 因此它作为一种重要的微波介质材料在国内外成为了研究热点^[2~5]。钛酸镧可用来调节钛酸镁陶瓷的介电常数^[6,7]并且已被广泛作为高温使用的高频电容器材料。

但是 La₂O₃-TiO₂ 系陶瓷材料的烧结温度较高, 在 1400~1675 之间^[4], 因此降低其烧结温度一直是被广泛关注的问题。本实验在钛酸镧陶瓷基础上添加 ZnO、Nb₂O₅ 和 H₃BO₃ 进行掺杂改性, 试图有效降低钛酸镧陶瓷材料的烧结温度, 降低其介电损耗, 提高介电性能, 并对机理作了初步探讨, 获得了性能良好的微波介质材料。

1 实验

1.1 试样制备

实验的主要原料为化学纯氧化镧(La₂O₃)、二氧化钛(TiO₂), 按一定的摩尔配比准确称取原料。称好后的原料采用干法混合, 玛瑙球、原料质量比约为 1

2, 它们所占球磨罐总容积的 40%~60% 左右, 混合 8h 后在 1150 下预烧 2h, 然后球磨 12h 左右(粒径小于 5 μm)出料, 经 XRD 分析主要为 La₂Ti₂O₇。在此原料基础上分别按一定比例添加 ZnO、Nb₂O₅ 和 H₃BO₃ (表 1 所示), 加入 PVA 进行造粒, 在 100MPa 压力下, 压制成 13mm (2~4)mm 的圆片, 经排胶后在 1200~1320 烧成 120min。

表 1 La₂Ti₂O₇ 陶瓷中添加剂的成分及含量

Table 1 Content and amount of the additives in

La ₂ Ti ₂ O ₇ ceramics		
Sample	Kinds of additives	Mass fraction/ %
A0	Undoped	
A1	ZnO	1
	Nb ₂ O ₅	0.5
A2	ZnO	1.5
	Nb ₂ O ₅	1
A3	ZnO	1
	Nb ₂ O ₅	1.5
B1		0.5
B2	H ₃ BO ₃	1
B3		3

1.2 性能测试

用 Agilent 4294A + 16047E 阻抗分析仪测试烧结体的介电性能; ARL X TRA 型 X 衍射仪对材料进行物相分析; JSM-5900 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样断面的晶粒形貌。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对钛酸铌陶瓷烧结性能的影响

图 1、表 2 分别描述了 ZnO 、 Nb_2O_5 和 H_3BO_3 的添加对钛酸铌陶瓷烧结密度的影响。可以看出添加一定量的 ZnO 、 Nb_2O_5 和 H_3BO_3 可以降低钛酸铌陶瓷的烧结温度、提高烧结密度,并在一定程度上拓宽了其烧结范围。图 1 中的 A0 号试样在 1320 时的体积密度只有 $4.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,加入适量的 ZnO 、 Nb_2O_5 后,在 1260 时密度就可达到 $5.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,这是因为添加剂的引入使烧结过程中出现了液相,使颗粒之间更加粘贴、拉紧,晶料表面得到活化,自由能升高,烧结机理从固相烧结变为液相烧结,增加了表面扩散,使烧结速度加快、烧结温度降低。其中 A1 在 1240~1300 之间的体积密度为最大,且都在 $5.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右, A2 体积密度在 1260 达到最大,随后降低到 $4.8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右。添加适量的 H_3BO_3 后,在 1220 时密度就可达到 $5.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,且随着 H_3BO_3 的增加,钛酸铌陶瓷的烧结密度增加。

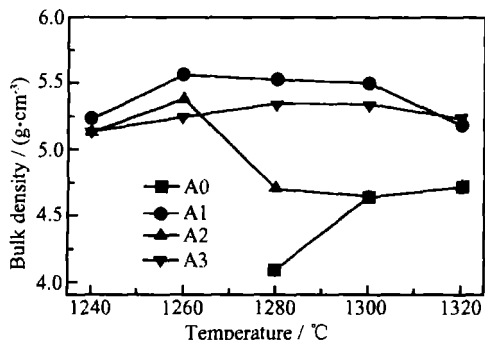


图 1 体积密度随烧成温度的变化曲线

Fig. 1 Relation between bulk density and sintering temperature

2.2 钛酸铌陶瓷的微观结构

图 2 是在 1260 下烧成的钛酸铌陶瓷的 XRD 图谱,从图 2 中可以看出烧结后的样品以 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 的晶相为主,少量的添加剂并不会使钛酸铌陶瓷主晶相发生变化。图 3a、b 分别是在 1260 烧结的添加 3% (质量分数,下同) H_3BO_3 和 1% ZnO 、0.5% Nb_2O_5 的 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷试样断面的扫描电镜照片,从照片上可以看出添加 3% H_3BO_3 的试样的晶粒形状基本上为

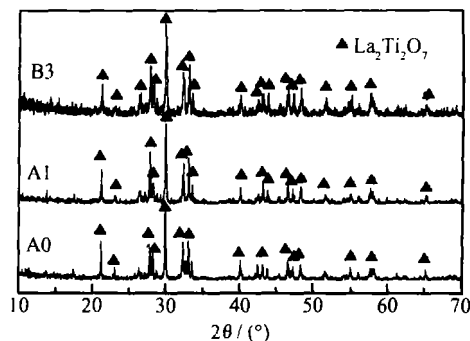


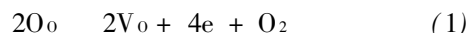
图 2 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ceramics

长柱状,晶粒细小,发育较完整,晶粒大小在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 之间,无明显晶粒长大,晶粒结合紧密,晶粒之间的晶界清晰。而添加 ZnO 、 Nb_2O_5 的钛酸铌陶瓷中产生的液相较多,晶粒被液相量所包围。

2.3 添加剂对钛酸铌陶瓷介电性能的影响

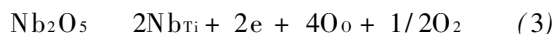
从表 2 中可以看出随着 H_3BO_3 的增加,介电常数降低。这是因为 H_3BO_3 本身的相对介电常数就较小,根据介电常数的混合法则,随着 H_3BO_3 量的增加,整体的介电常数必然降低。图 4 是添加 ZnO 、 Nb_2O_5 的钛酸铌陶瓷的介电性能与烧成温度的关系。A1 的介电常数变化不大,都在 48 左右,而 A2 在 1260 时介电常数达到最大,随后降低,这与图 1 中 A2 在 1260 时密度达最大随后降低是一致的。随着 Nb_2O_5 的含量从 0.5% 增加到 1.5% 时,试样的介电损耗也随之增大。这可能是因为含钛陶瓷在空气中烧结时,由于氧供给的不足可能产生氧空位^[8-10]:



这些氧空位可能引起损耗增加,而少量 Nb^{5+} 离子的加入可以抑制这种损耗的增加,其反应如下:



当添加 0.5% Nb_2O_5 时,根据公式 (2),添加的 Nb^{5+} 离子扩散到晶格中,取代了 Ti^{4+} 离子的位置,从而减少了氧空位的浓度,减少了晶格缺陷,引起损耗的下降,但当 Nb_2O_5 的添加量超过 0.5% 时, Nb^{5+} 离子的增多使电子浓度增加,从而导致损耗上升,其反应为:



Nb^{5+} 由于其高电价特点会优先进入晶格,但是 Zn^{2+} 离子半径 (0.074nm)、 Nb^{5+} 离子半径 (0.064nm) 与 Ti 离子半径 (0.0605nm) 相近,当 Zn^{2+} 离子浓度不断增加时, Zn^{2+} 离子又会抑制 Nb^{5+} 离子进入晶格。高温时,部分 Zn^{2+} 离子可能会取代 Nb^{5+} 扩散进入晶格内固溶,造成晶格畸变,影响显微结构和一致性,因而增加了损耗。所以 A3 试样的介电损耗比 A2 试样小。

表 2 H₃BO₃ 添加量对 La₂Ti₂O₇ 陶瓷性能的影响
Table 2 Properties of La₂Ti₂O₇ ceramic with H₃BO₃

Sample	B1			B2			B3		
Temperature/	1220	1240	1260	1220	1240	1260	1200	1220	1240
Bulk density/(g cm ⁻³)	4.93	4.97	5.19	5.17	5.24	5.56	5.27	5.34	5.33
Dielectric constant / 10MHz	43.8	44.3	43.1	41.9	42.8	41.8	40.6	40.0	41.8
Dielectric loss/ 10 ⁻⁴	5.1	2.6	1.2	7.9	2.3	1.3	1.0	1.1	1.7

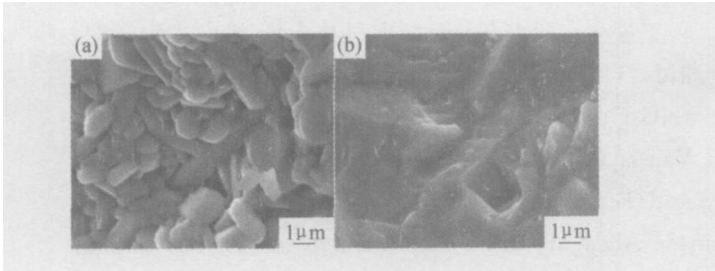


图 3 La₂Ti₂O₇ 陶瓷断面的 SEM 照片

(a) 3% H₃BO₃; (b) 1% ZnO, 0.5% Nb₂O₅

Fig. 3 SEM photographs of the La₂Ti₂O₇ ceramics section (a) 3% H₃BO₃; (b) 1% ZnO, 0.5% Nb₂O₅

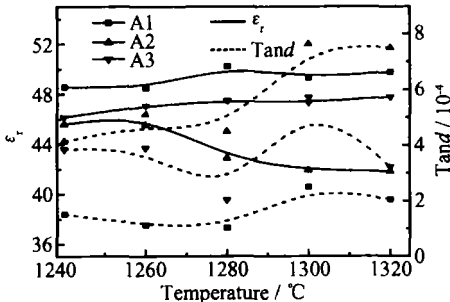


图 4 介电性能与烧结温度的关系

Fig. 4 Relation between dielectric constant and sintering temperature

图 5 为 1260 ℃ 烧结的钛酸镧陶瓷的介电常数与频率的关系。从图中可看出随着频率的变化, 钛酸镧陶瓷的介电常数几乎未发生变化, 介电损耗虽然略有变化, 但也都在 10⁻⁴ 数量级上。

图 6 中的介电常数是从 -50~ 100 ℃ 的温度范围在 10kHz 下测得的。随着温度的升高, 试样的介电常数变化很小; 试样 A1、B1、B3 的介电常数的温度系数分别为 -24 × 10⁻⁶/℃, -25 × 10⁻⁶/℃ 和 -48 × 10⁻⁶/℃。

3 结论

(1) ZnO、Nb₂O₅ 和 H₃BO₃ 的添加使钛酸镧陶瓷能在 1220~ 1300 ℃ 之间烧结, 其中以复合添加 1%

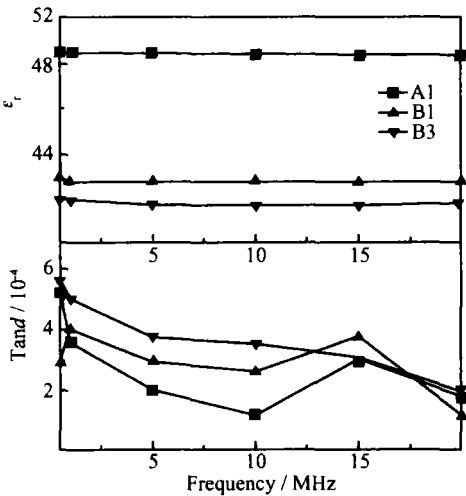


图 5 介电性能与频率的关系

Fig. 5 Relation between dielectric properties and frequency

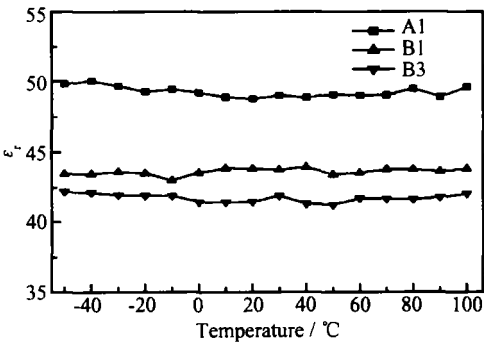


图 6 介电常数与温度的关系

Fig. 6 Relation between dielectric constant and temperature

ZnO、0.5% Nb₂O₅ 或添加 3% 的 H₃BO₃ 的试样性能最好。

(2) 在 1~ 20MHz 下介电常数分别为 48 和 40, 介电损耗都在 10⁻⁴ 数量级, 10kHz 下介电常数的温度系数分别为 -24 × 10⁻⁶/℃ 和 -48 × 10⁻⁶/℃, 适合用于介质材料领域。

[2] DAROLIA R, LAHRMAN D, FIELD R D. The effect of iron, gallium and molybdenum on the room temperature tensile ductility of NiAl[J]. Scr Metall Mater, 1992, 26: 1007– 1012.

[3] YANG R, LEAKE JA, CAHN RW. Three phase (γ + β + ϵ) Ni–Al–Ti+(Cr, Fe) alloy for high temperature use[J]. Mater Sci Eng, 1992, 152A: 227– 236.

[4] YANG R , SAUNDERS N , LEAKE J A, et al. Equilibria and microstructural evolution in the γ/β region of Ni–Al–Ti system: modeling and experiment[J]. Acta Metall mater, 1992, 40: 1553– 1562.

[5] 崔传勇. 定向凝固 NiAl 基合金的组织与力学性能研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2003.

[6] ZEUMER B, SAUTHOFF G. Intermetallic Ni–Al–Ta alloys with strengthening laves phase for high temperature applications I–basic properties[J]. Intermetallics, 1997, 5: 563– 577.

[7] ZEUMER B, SAUTHOFF G. Deformation behavior of intermetallic Ni–Al–Ta alloys with strengthening laves phase for high – temperature applications II–effects of alloying with Nb and other elements[J]. Intermetallics, 1997, 5: 641– 649.

[8] RAJ S V, LOCCI I E. Microstructural characterization of a directionally solidified Ni–33(at. %) Al–31Cr–3Mo eutectic alloy as a function of withdrawal rate[J]. Intermetallics, 2001, 9: 217– 227.

[9] CLINE H E, WALTER J L. The effect of alloy additions on the rod–plate transition in the eutectic NiAl–Cr[J]. Metall Trans, 1970, 1: 2907– 2917.

[10] NOEBE R D , BOWMAN R R, NATHAL M V. Physical and mechanical properties of the B2 compound NiAl[J]. Inter Mater Rev, 1993, 38(4) : 193– 232.

[11] JOHNSON D R , CHEN X F , OLIVER B F, et al. Processing and mechanical properties of *in situ* composites from the NiAl–Cr and the NiAl–Cr(Mo) eutectic system[J]. Intermetallics, 1995,

3: 99– 113.

[12] NOEBE R D, MISRA A, GIBALA R. Plastic flow and fracture of B₂ NiAl–based intermetallic alloys containing a ductile second phase[J]. ISIJ international, 1991, 31 (10) : 1172– 1185.

[13] CHEN R S, GUO J T, WANG S H, et al. Influence of strain rate and temperature on tensile ductility of a multiphase Ni–25Al–15Cr intermetallic alloy[J]. Materials Letters, 1999, 39: 200– 205.

[14] CUI C Y, GUO J T, QI Y H, et al. Effect of Hf on microstructure and high temperature strength of cast NiAl/Cr(Mo) alloy[J]. Mater Trans, 2001, 42(8) : 1700– 1704.

[15] CUI C Y, GUO J T, QI Y H, et al. High temperature embrittlement of NiAl alloy induced by hot isostatic pressing(HIPing) and aging[J]. Scripta Mater, 2001, 44(10) : 2437– 2441.

[16] NARDONE V C, STRIFE J R. NiAl–based microstructurally toughened composites[J]. Metall Trans, 1991, 22A: 183– 189.

[17] YANG J M, JENG S M, BAIN K, et al. Microstructure and mechanical behavior of *in situ* directional solidified NiAl/Cr(Mo) eutectic composite[J]. Acta Materialia, 1997, 45: 295– 308.

[18] ZHAO Hong-bin, XIONG Guo-xing, GU Jing-hua, et al. Preparation and characterization of novel porous metal/ ceramic catalytic membrane materials[J]. Catalysis Today, 1995, 25: 237– 240.

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(59895152); 863 高技术资助项目(863-715-005-0030)

收稿日期: 2005-01-31; 修订日期: 2005-12-20

作者简介: 张光业(1974–), 男, 博士, 主要从事高温结构材料与金属间化合物研究, 联系地址: 湖南科技大学机电工程学院(411201)。

(上接第 29 页)

参考文献

[1] 曲远方. 功能陶瓷及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 295.

[2] SALAK A N, SEABRA M P, FERREIRA V M. La(Mg_{1/2}Ti_{1/2}) O₃–La_{2/3}TiO₃ microwave dielectric ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2003, 23: 2409– 2412.

[3] 大内宏. 波誘電体の動向[J]. 日本セラミックス協会誌, 1988, (3) : 9– 19.

[4] MACCHESNEY J B, SAUER H A. The system La₂O₃–TiO₂ phase equilibria and electrical properties[J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45 (9) : 416– 422.

[5] HOUIVET D, EL FALLAH J, BERNARD J, et al. Microwave properties of La_{2/3}TiO₃ stabilized with NiO[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 1715– 1718.

[6] 加藤純一. 最近の波誘電体[J]. 日本セラミックス協会誌, 1992, (5) : 5– 11.

[7] 加藤純一. 波誘電体の動向[J]. 日本セラミックス協会誌,

1992, 27(8) : 728– 733.

[8] 吴顺华, 王国庆, 陈力颖. 添加 Sb₂O₅, ZnO 和玻璃对(Zr_{0.7}Sn_{0.3}) TiO₄ 陶瓷调频介电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31: 300– 303.

[9] TEMPLETON A, WANG XIAORU, PENN S J, et al. Microwave dielectric loss of titanium oxide[J]. J Am Ceram Soc, 2003, 83 (1) : 95– 100.

[10] MICHUURA N, TATEKAWA T, HIGUCHI Y, et al. Role of donor and acceptor ions in the dielectric loss tangent of (Zr_{0.8}Sn_{0.2}) TiO₄ dielectric resonator material[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (3) : 793– 796.

收稿日期: 2006-01-24; 修订日期: 2006-04-15

作者简介: 刘敏(1952–), 女, 副教授, 主要从事功能陶瓷及复合材料研究, 联系地址: 南京新模范马路 5 号南京工业大学材料学院(210009)。