

KSr₂Nb₅O₁₅基微晶粉体及其陶瓷的制备研究

张拯, 刘亮亮

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

摘要:提出一种新的陶瓷掺杂稀有金属元素的制备方法,即首先合成掺杂稀有金属元素的微晶粉体,然后采用该粉体为原料完成陶瓷的制备。该文采用此法研究了 Bi₂O₃ 含量对 KSr₂Nb₅O₁₅ 微晶形貌和陶瓷微观结构的影响,通过实验结果分析证实, Bi³⁺ 进入 KSr₂Nb₅O₁₅ 微晶晶格中,合成了掺 Bi 的 KSr₂Nb₅O₁₅ 微晶粉体; Bi³⁺ 的掺杂减弱 KSr₂Nb₅O₁₅ 陶瓷晶粒晶界的各向异性,成功抑制了晶粒的异常生长。

关键词: KSr₂Nb₅O₁₅; 熔盐法; 铁电陶瓷; 铌酸盐; 微晶

中图分类号: TM282; TN384

文献标识码: A

Preparation of KSr₂Nb₅O₁₅-based Microcrystalline Powder and Ceramics

ZHANG Zheng, LIU Liangliang

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: A new method was proposed to prepare the ceramics with doping rare metal element, e. g. the microcrystalline powder with doping rare metal element was first fabricated, and then the ceramics was prepared by using these powders as raw materials. In this paper, the effects of Bi₂O₃ content on the morphology of KSr₂Nb₅O₁₅ microcrystal and microstructure of KSr₂Nb₅O₁₅ ceramics were investigated by this way. The experimental results suggested that the KSr₂Nb₅O₁₅ microcrystal with doping Bi was fabricated by Bi³⁺ entering the KSr₂Nb₅O₁₅ crystal lattice. The dopant of Bi element into KSr₂Nb₅O₁₅ ceramics caused the reduction of grain boundary energy anisotropy and inhibition of abnormal grain growth.

Key words: KSr₂Nb₅O₁₅; molten salt synthesis; ferroelectric ceramics; niobates; microcrystalline

0 引言

铌青铜型材料在铁电、压电、热释电、非线性光学等方面具有独特而优异的性能,从而得到广泛关注。由于针状 KSr₂Nb₅O₁₅ (简称 KSN) 微晶相比其他铌青铜结构材料更易合成^[1], 因而 KSN 织构陶瓷得到了快速发展^[2]。但是,在高温条件下 KSN 陶瓷晶粒易发生异常生长从而导致密度下降,限制了其电性能的开发。本课题组前期采用熔盐法合成的微晶粉体作原料, Bi₂O₃ 为烧结助剂制备出了致密的 KSN 基陶瓷^[3]。研究表明: Bi³⁺ 进入 KSN 晶格中减弱了晶界能的各向异性,成功抑制了晶粒的异常生长。然而,由于晶界处 Bi₂O₃ 的残留,施主掺杂的作用不仅没有发挥,反而使得 KSN 陶瓷的电性能下降。

本文将改变工艺过程,进行探索性研究。首先通过熔盐法尝试合成掺 Bi³⁺ 的 KSN 微晶粉体,然后再采用传统固相合成法制备 KSN 基陶瓷。

1 实验

1.1 KSN 基微晶粉体的合成

首先根据 KSN 材料的化学组成,称量 Bi₂O₃ (摩尔分数 $x=0.01, 0.02, 0.03$ 和 0.04),按化学计量比称量 SrCO₃ 和 Nb₂O₅, KCl 的质量为其他所有原料质量的 1.5 倍。将称量好的原料(均为分析纯)以无水乙醇为介质球磨混料 12 h,烘干后经 1150 °C 煅烧 6 h,冷却到室温后,在磁力搅拌机上用去离子水反复清洗,直到洗涤液中不含 Cl⁻ (用 AgNO₃ 滴定检测)。洗涤后的粉料烘干后获得 KSN 基微晶粉体。

收稿日期: 2015-04-12

基金项目: 太原理工大学青年基金资助项目(2014QN008), 国家青年基金资助项目(51502191)

作者简介: 张拯(1970-),男,山西大同人,工程师,主要从事无机非金属材料的研究。通信作者: 刘亮亮(1985-),男,山西大同人,讲师,博士,主要从事铁电、压电陶瓷的制备及性能的研究。

1.2 KSN 基陶瓷的制备

采用传统陶瓷制备工艺,以 KSN 基微晶粉体为原料,球磨 12 h 烘干后,经造粒、干压成型制成圆片状素坯试样。然后在 500 °C 下排胶,于 1 350 °C 烧结成瓷。

2 实验结果与讨论

图 1 为 KSN 基微晶粉体的 XRD 图。由图可看出,合成的微晶粉体均为四方钨青铜结构,没有出现第二相。随着 Bi_2O_3 添加量的增加,图中无明显变化。由图可发现,当 $x=0.04$ 时,谱线峰位向大角度方向发生偏移,该现象说明半径较小的 Bi^{3+} (96 pm) 进入了 KSN 晶格中,并占据了部分大离子半径的 K^+ (133 pm) 或 Sr^{2+} (113 pm) 位置。

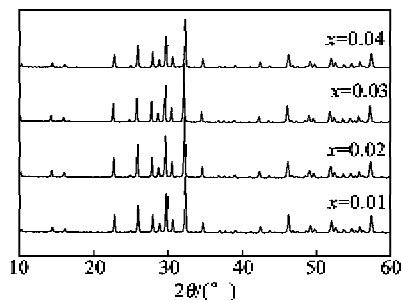


图 1 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 基微晶粉体的 XRD 图谱

图 2 为 KSN 基微晶粉体的 SEM 照片。由图可看出, Bi_2O_3 的添加量明显影响着微晶尺寸和形状。当 $x=0.01$ 时,一些长纤维状颗粒分散在短的针状颗粒中;随着 Bi_2O_3 的添加,即 $x=0.02$ 时,长纤维颗粒的数量增多;当 $x>0.03$ 时,长纤维颗粒几乎消失,并且颗粒的尺寸分布较均匀,长度为 3~12 μm 。与不添加 Bi_2O_3 的实验结果^[1]对比可见,

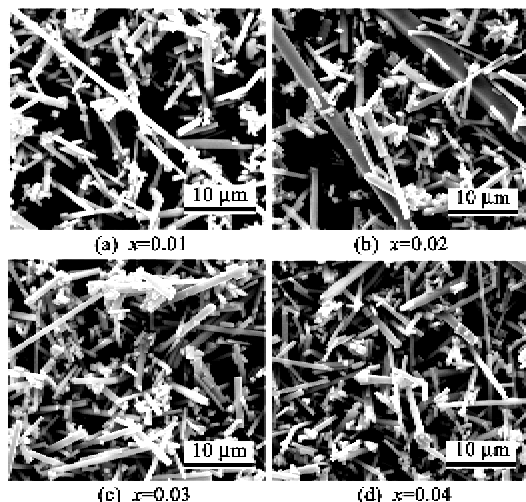


图 2 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 基微晶粉体的 SEM 照片

Bi^{3+} 扩散到 KSN 晶格中消弱了晶面能各向异性,特别是降低了 (00 l) 的晶面能,抑制了微晶沿 c 轴方向的生长,因此, $x>0.03$ 时,合成的微晶颗粒尺寸相对较小。

前期开展了大量熔盐法合成大长径比 KSN 微晶粉体的相关实验^[4-5],并推断出 KSN 微晶的生长机制,即缺陷反应生长机制。KSN 微晶成核后,核点的 (00 l) 面偏离了化学组成, A 位阳离子减少,此时称为缺陷 1;在自由能向最低方向发展的推动力作用下, A 位离子 (Sr^{2+} 和 K^+) 将扩散到 (00 l) 面上形成新的缺陷 2;随后 Nb_2O_5 沉积到缺陷 2 处,完成微晶生长的同时又形成了缺陷 1;缺陷 1,2 重复交替形成促进了 KSN 微晶颗粒的生长,并形成了针状形貌^[4]。在本实验过程中,当熔盐中 Bi_2O_3 含量较少时,一部分 KSN 成核点附近存在 Bi^{3+} ,生长受到抑制,发展成为短的针状颗粒;而少量核点附近因没有 Bi^{3+} 而迅速生长,最终形成长纤维;但当 Bi_2O_3 含量增多后, KSN 成核点周围均存在足够多的 Bi^{3+} 抑制其生长,导致形成尺寸分布均匀的短针状微晶粉体(见图 2(d))。

将以上获得的微晶粉体为原料,通过传统固相合成法制备出 KSN 基陶瓷。 $x=0.01$ 时的陶瓷试样表面出现宏观裂纹,机械强度较低,随着 x 值的升高,陶瓷试样的强度逐渐提升,且裂纹消失。陶瓷试样的密度随着 Bi_2O_3 含量的增加而逐渐升高,但均不超过 85%。

图 3 为 KSN 基陶瓷粉体的 XRD 图。由图可看出,所有试样的谱线均与 KSN 标准卡片 (PDF # 01-074-7178) 吻合,未发现任何第二相,说明掺杂 Bi 的微晶在 1 350 °C 高温条件下未破坏 KSN 四方钨青铜结构,且相结构较稳定。由图可发现, 22.5° 和 46.0° 对应的 (001) 和 (002) 峰值随着 Bi_2O_3 含量的增加,呈先增强后减弱的趋势,与图 2 中长纤维颗粒

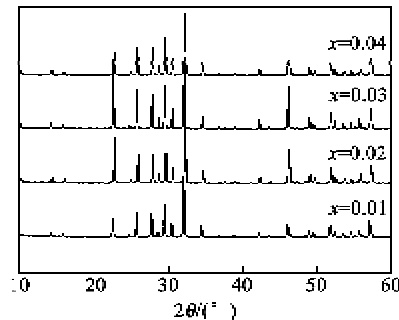


图 3 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 基陶瓷粉体的 XRD 图谱

含量的变化规律相似。这是因为长纤维颗粒的存在导致陶瓷晶粒生长具有一定的取向度所致。

图4为KSN基陶瓷的SEM照片。由图可看出,本实验制备的陶瓷气孔较多。当 $x=0.01$ 时,试样的微观组织呈“双晶结构”,即除了“巨型晶”只剩下小晶粒,而没有其他中间尺寸晶粒;当 $x>0.02$ 时,试样的晶粒尺寸细小,呈正态分布,且大量的气孔残留在晶界处。结合微晶粉体的实验结果可以推测,巨型晶可能是由长纤维颗粒发展而成的。当 Bi_2O_3 含量少时($x=0.01$),晶格中A位未被 Bi^{3+} 占据的微晶颗粒相对较多,因而在晶界能向最低方向发展的推动力作用下,大颗粒将吞并小颗粒形成“巨型晶”;当 Bi_2O_3 含量增加后,尽管长纤维的数量增多,但未被 Bi^{3+} 占据晶格中A位的颗粒减少,因此大颗粒仍不能直接吞并小颗粒,即不再有巨型晶出现。

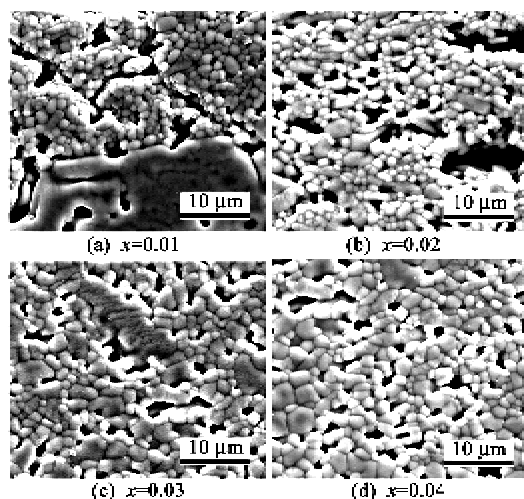


图4 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 基陶瓷的SEM照片

不添加 Bi_2O_3 ,采用熔盐法合成的KSN微晶为原料,制备的纯KSN陶瓷微观结构如图5所示。图中呈“双晶结构”,大晶粒尺寸达 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。对比图4,5的实验结果可得出,在熔盐法合成微晶粉体时添加的Bi元素可扩散到KSN晶格中,形成针状的掺Bi微晶粉体; Bi^{3+} 的存在减弱了KSN晶界能的各向异性,降低了晶界的扩散速度。

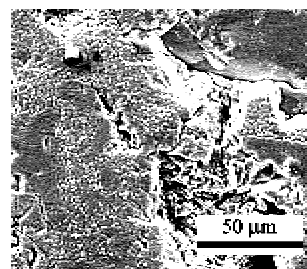


图5 纯 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 陶瓷的SEM照片

3 结束语

采用熔盐法合成了掺Bi的针状 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 微晶粉体,并以此粉体为原料采用传统的陶瓷工艺制备了 $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 基陶瓷,研究了 Bi_2O_3 含量对微晶颗粒形貌和陶瓷微观组织结构的影响。当 $x<0.03$ 时,合成的微晶粉体中出现长纤维颗粒; $x>0.03$ 时,长纤维颗粒消失,且长纤维颗粒的数量随着 Bi_2O_3 含量的增加先增多后减少。KSN基陶瓷晶粒的尺寸随着 Bi_2O_3 含量的增加渐趋均匀。掺Bi微晶粉体的使用有效控制了KSN晶粒的异常生长,但同时也造成晶界迁移较慢,大量气孔残留致密性较差的问题。

参考文献:

- [1] ZHAO Lili, GAO Feng, ZHANG Changsheng, et al. Molten salt synthesis of anisometric $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ particles[J]. J Cryst Growth, 2005, 276(3/4): 446-452.
- [2] ALKOY S, DURAN C. Electrical properties of textured potassium strontium niobate ($\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$) ceramics fabrication by reactive templated grain growth[J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(5): 1597-1602.
- [3] LIU Liangliang, GAO Feng, ZHANG Yong, et al. Dense $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ ceramics with uniform grain size prepared by molten salt synthesis[J]. J Alloys Comp, 2014, 616: 293-299.
- [4] LIU Liangliang, GAO Feng, HU Guoxin, et al. Effect of excess Nb_2O_5 on the growth behavior of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ particles by molten salt synthesis[J]. Powder Technol, 2013, 235: 806-813.
- [5] LIU Liangliang, GAO Feng, GUO Xin, et al. Fabrication of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ particles with high aspect ratio by two-step molten salt synthesis[J]. Adv Powder Technol, 2014, 25(1): 219-225.
- [6] HARRIS, FREDRIC J. Multirate signal processing for communication systems[M]. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall PTR, 2004.
- [7] JENSEN J A. Field, a program for simulating ultrasound systems[J]. Proceedings of the 10th Nordic-Baltic Conference on Biomedical Imaging, 1996, 4(1): 351-355.
- [8] 张碧星, 陆铭慧, 汪承灏. 用时间反转法在水下波导介质中实现自适应聚焦的研究[J]. 声学学报, 2002, 27(6): 541-548.
- [9] LYNCH P. The Dolph-Chebyshev window: a simple optimal filter[J]. Monthly Weather Review, 1997, 125(4): 655-660.

(上接第74页)