

闪烧技术制备致密钛酸锶钡基陶瓷的研究

张煜坤, 赵 鹏, 李 卓, 苏兴华, 景明海, 王兆丰

(长安大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710064)

摘 要:通过闪烧法制备 Na 离子掺杂钛酸锶钡基陶瓷,研究了外加不同直流电场强度条件下钛酸锶钡基陶瓷的相结构、微观形貌和快速烧结致密化原因。结果表明,在 330 V/cm、440 V/cm、550 V/cm 和 660 V/cm 不同电场强度下,相结构均为纯钙钛矿结构,平均晶粒尺寸随电场的增加而减小,闪烧起始温度随电场的升高而降低,当电场强度达到 660 V/cm 时,其烧结温度为 800 ℃。

关键词:闪烧;致密;钛酸锶钡;微观结构

中图分类号:TN384;TM28 **文献标识码:**A **DOI:**10.11977/j.issn.1004-2474.2019.06.027

Study on Preparation of Dense Barium Strontium Titanate Based Ceramics by Flash Sintering

ZHANG Yukun, ZHAO Peng, LI Zhuo, SU Xinghua, JING Minghai, WANG Zhaofeng

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The Na doped barium strontium titanate based ceramics was prepared by the flash sintering method. The phase structure, micro-morphology and the rapid sintering densification mechanism of barium strontium titanate based ceramics under different DC electric field intensity were studied. It was found that under different electric field intensities of 330 V/cm, 440 V/cm, 550 V/cm and 660 V/cm, the phase structure is pure perovskite structure, the average grain size decreased with the increase of electric field, and the initial temperature of flash sintering decreased with the increase of electric field. When the electric field intensity reached 660 V/cm, the sintering temperature was 800 ℃.

Key words: flash sintering; dense; barium strontium titanate; microstructures

0 引言

钛酸钡和钛酸锶形成 ABO_3 型钙钛矿结构的完全固溶体钛酸锶钡 ($Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$, BST)^[1], 具有介电常数高, 损耗低, 热释电系数高及介电可谐调性大等优点, 在动态随机存储器、红外探测和介电调谐等领域有广泛的应用潜力^[2-4]。传统固相法制备 BST 陶瓷的烧结温度为 1 360~1 400 ℃, 高烧结温度使试样达到致密过程的同时伴随着晶粒长大, 往往导致其性能下降, 极大地限制了其应用范围。

降低 BST 陶瓷烧结温度一直是人们研究的话题。黄春娥等^[5]采用固相反应法掺杂适量 WO_3 有效降低 BST 陶瓷的烧结温度至 1 280 ℃。Zhang X F 等^[6]研究了采用柠檬酸盐法制备 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ 超细粉体, 陶瓷样品烧结温度降至 1 260 ℃。代广周等^[7]将固相反应后的粉体进行二次球磨, 在

1 250 ℃下进行烧结, 将保温时间延长至 30 h, 得到致密的 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 厚膜陶瓷。通过不同的烧结工艺能有效降低 BST 陶瓷烧结温度, 但烧结温度仍较高, 且长时间的高温加热也导致其烧结致密需要高能耗和高经济成本。

闪烧法作为一种新型的陶瓷烧结工艺, 具有低温快速致密化的优点, 这无疑能有效节约能源和经济成本。Raj 等^[8]发现, 通过外加直流电场, 3YSZ 材料可在 850 ℃及几秒内实现致密化。Cologna 等^[9]在 500 V/cm 电场强度下, 将 Al_2O_3 (含 $w(MgO) = 0.25\%$) 在 1 320 ℃烧结致密。Prette 等^[10]在施加 12.5 V/cm 电场强度下, 在 325 ℃下将 Co_2MnO_4 烧结致密。

因此, 本实验利用闪烧法低温快速制备 Na 离子掺杂 BST 基陶瓷。通过外加不同直流电场, 研究

收稿日期: 2019-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11604022); 中央高校基本科研业务费专项基金资助项目(300102318203)

作者简介: 张煜坤(1994-), 男, 山东淄博人, 硕士生, 主要从事功能陶瓷的研究。通信作者: 李卓, 副教授, 博士。

电场强度对 BST 基陶瓷相结构、微观形貌及快速烧结致密化的影响。

1 实验

1.1 样品制备

采用传统固相反应法制备 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Na}_{0.01})_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_{3-\sigma}$ (BNST) 陶瓷。起始粉料 BaCO_3 (分析纯, 质量分数不低于 99.9%)、 SrTiO_3 (分析纯, 质量分数不低于 99.9%)、 TiO_3 (化学纯, 质量分数不低于 98.0%) 和 Na_2CO_3 (分析纯, 质量分数不低于 99.9%)。 Na_2CO_3 在空气中极易潮解而吸水, 将其粉料烘干后, 分别按照分子式进行化学计量比称量; 将称量的原料置于以无水乙醇为介质、玛瑙球为磨球的聚乙烯罐中行星球磨 4 h 进行混料; 烘干后, 将得到的粉体装入磨具中, 压制成柱状块体, 在 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 6 h, 随炉冷却; 将预烧后的块料研磨成细粉二次行星球磨 6 h 细化晶粒。烘干后, 加入质量分数为 5% 的聚乙烯醇 (PVA) 混合均匀造粒, 压制成直径 $\varnothing 6\text{ mm}$ 、厚 4.5 mm 的圆柱状坯体。坯体两面涂制高温导电银浆, 用于改善试样与铂片电接触。在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 60 min 排胶, 随后自然冷却至室温。

1.2 闪烧法

闪烧装置平台如图 1 所示。通过 2 个铂片电极将圆柱形陶瓷坯体夹在中间来施加电场。再由外端的 2 个压头压紧使电极和坯体接触均匀, 外部为刚玉管套, 将其置于管式炉中。外加电源连接到 DC 电源 (HPS0614) 和数字万用表 (DMM 4040)。通过电源将不同的 DC 电场 (330 V/cm 、 440 V/cm 、 550 V/cm 和 660 V/cm) 施加到样品上。

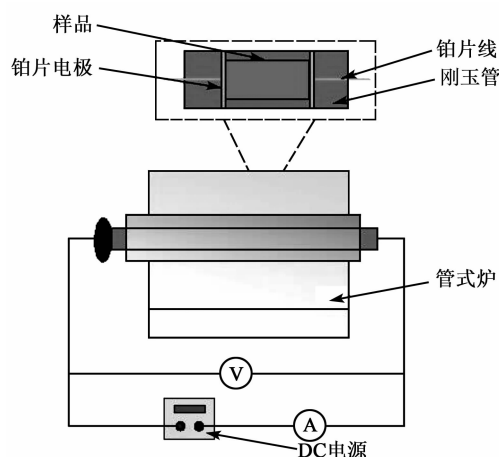


图1 闪烧装置图

闪烧法在加热状态下, 对样品施加电场, 当炉温达到闪烧阈值时, 能够在低温环境下极短时间内使陶瓷生坯迅速致密。一种典型的闪烧实验工艺^[11]: 将陶瓷粉体通过压制成型得到陶瓷坯体, 置于炉内加热, 在坯体上施加电场, 当炉温达到一个阈值时, 坯体中电流瞬间急剧上升, 当达到限定电流后, 电流恒定, 坯体进行烧结直到致密。闪烧过程可分为 3 个阶段^[12], 即

1) 孕育阶段。在炉内温度达到闪烧阈值前, 电压恒定, 电流缓慢增加。

2) 闪烧阶段。在这一阶段电流急剧变化, 样品因焦耳热发生烧结, 试样快速致密化。同时在达到限定电流后, 由恒压状态转变为恒流状态。

3) 稳定阶段。电流达到限定值后稳定不变, 电压基本保持稳定, 整个体系变成电流控制。

本实验采用恒定升温速率 $8\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温直至达到闪烧阈值。升温的同时开启电源对样品施加电场。在试样上施加电场, 当电流达到 300 mA 时, 电源由电压控制切换为电流控制。在电流 300 mA 下试样保存 2 min 后, 关闭电源和管式炉。图 2 为在 660 V/cm 直流电场下、电流限定 300 mA 时, 闪烧过程中样品的电场和电流变化图。

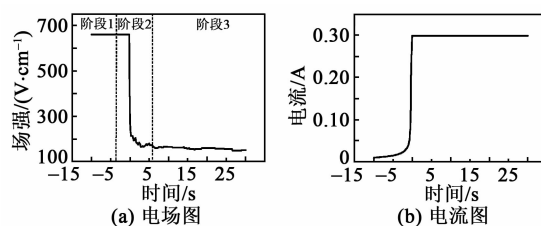


图2 在 660 V/cm 直流电场下, 电流限定为 300 mA 时的样品电场和电流图

1.3 样品表征

采用 X'PertPROX 多功能射线衍射仪分析 BNST 陶瓷的相结构, 放射源采用 $\text{CuK}\alpha$ (波长 $\lambda = 0.154\text{ 2 nm}$), 衍射角 $2\theta = 20^\circ \sim 85^\circ$; 采用 JSM-5610LV 扫描电子显微镜 (SEM) 观察 BNST 陶瓷的微观结构演化, 操作电压为 3 kV 。

2 结果与讨论

2.1 外加电场强度对烧结温度的影响

图 3(a) 为在不同直流电场强度下, 电流极限 300 mA 时, BNST 陶瓷电流密度随炉温的变化图。由图可知, 当达到闪烧阈值时, 电流密度迅速增加到预设的极限值。研究表明, 当炉温达到闪烧阈值, 电

导率会迅速增加,导致流过试样的电流迅速增加^[8,13](见图 2(b))。因此,BST 基陶瓷闪烧的一个标志是电流密度的快速增加。在电场强度分别为 330 V/cm、440 V/cm、550 V/cm 和 660 V/cm 时,试样的起始闪烧结温度分别为 888 °C、850 °C、813 °C 和 800 °C。研究表明,闪烧的起始温度随着电场强度的增加而降低^[14-16](见图 3(b))。

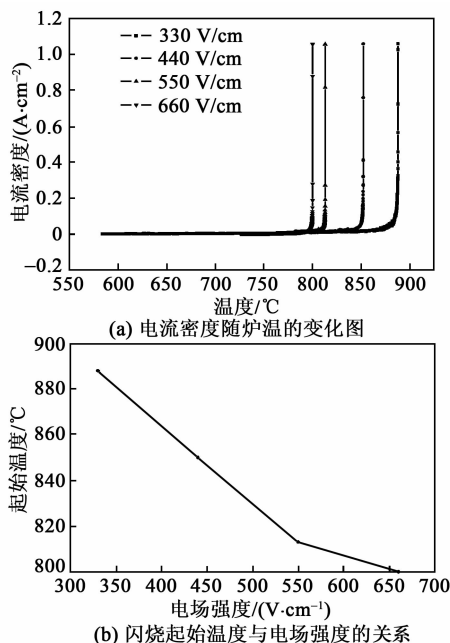


图3 在不同直流电场强度下,电流极限为 300 mA 时, BNST 陶瓷的电流密度随炉温的变化图及 闪烧起始温度与电场强度的关系

2.2 闪烧法过程中样品观察

在烧结过程中,管式炉样品无发光现象(见图 4(a))。当闪烧发生时,可观察到样品在模具中有强烈的发光现象(见图 4(b))。在施加外加直流电场条件下,电源关闭,样品发光现象消失,一旦电源打开,样品发光现象再次出现。BST 基陶瓷闪烧的另一个标志是样品发光现象的发生。研究表明,此发光现象与外加电场/电流有关,为电致发光效应^[17]。Terauds 等^[18]在研究 3YSZ 闪烧实验中得到样品发光现象与电子-空穴对缺陷的重组有关。Raj 等^[19]认为在施加电场下会形成空位和间隙缺陷。在电场作用下,在材料内部实现阴阳离子空位间隙对的形核,其携带相反的电荷,会导致电子-空穴对缺陷的组成。因此,我们认为在 BST 基陶瓷的闪烧过程中也形成了空位和间隙缺陷,从而导致发光现象。

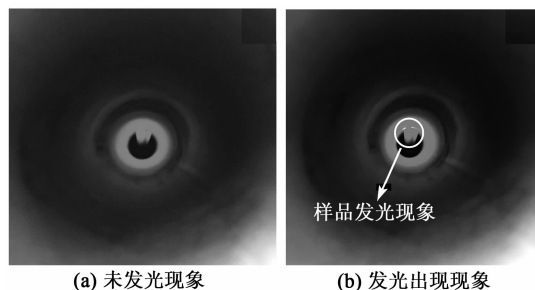


图4 闪烧法过程中样品的未发光现象与发光现象

2.3 闪烧法制备 BNST 陶瓷的相结构分析

图 5 是在电场强度分别为 330 V/cm、440 V/cm、550 V/cm 和 660 V/cm 时闪烧试样的 XRD 图。由图可知,在电流极限为 300 mA,外加 330 V/cm、440 V/cm、550 V/cm 和 660 V/cm 直流电场,试样组成均为纯钙钛矿结构。

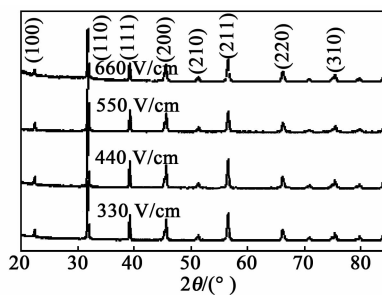


图5 电流极限为 300 mA 时,在不同直流电场下 闪烧试样的 XRD 图

2.4 闪烧法制备 BNST 陶瓷的显微结构观察

图 6 为在 330 V/cm、440 V/cm、550 V/cm 和 660 V/cm 电场强度下闪烧试样的 SEM 图。由图可知,电流极限为 300 mA 的不同直流电场保温时间为 2 min,所有试样均烧结至致密。在 330 V/cm、440 V/cm、550 V/cm 和 660 V/cm 电场强度下,试样的平均粒径分别为 $\varnothing 0.76 \mu\text{m}$ 、 $\varnothing 0.69 \mu\text{m}$ 、

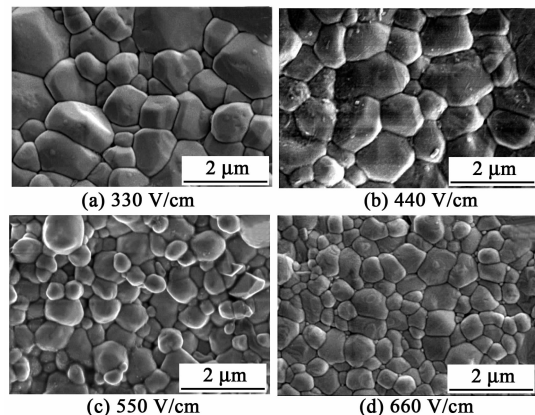


图6 电流极限为 300 mA 时,在不同直流电场下 闪烧试样的 SEM 图

Ø0.43 μm 和 Ø0.41 μm。由图 6 可知,当电流一定时,随电场强度的增大,平均晶粒尺寸略有减小。说明电场的应用,对晶粒尺寸有影响。研究表明,电场的应用可以降低烧结过程中的晶粒生长,从而提高烧结速度^[16,20]。

2.5 焦耳热估计

焦耳热效应是陶瓷闪烧的一个重要影响因素^[21-22]。假设消耗的功率全部转化为热,从而引起试样温度的上升,可以用黑体辐射模型估算闪烧试样的实际温度。基于以下方程式计算^[21]:

$$T = \left(T_0^4 + \frac{W}{A\epsilon\sigma} \right)^{1/4} \tag{1}$$

式中: T_0 为炉体温度; T 为实际样品温度; $\epsilon=1$ 为发射率; $A=1.413 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 为样品的总表面积; W 为作用在样品上的功率; $\sigma=5.67 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K}^4)$ 为黑体辐射常数。

表 1 为根据黑体辐射模型计算的电场、稳定功耗、闪烧起始炉温和试样温度,电流限制为 300 mA。

表 1 根据黑体辐射模型计算的电场、稳定功耗、闪烧起始炉温和试样温度

电场强度/ (V · cm ⁻¹)	稳定阶段消耗功率/ (mW · mm ⁻³)	闪烧起始 炉温/℃	闪烧试样实 际温度/℃
330	151	888	1 162
440	147	850	1 135
550	153	813	1 124
660	158	800	1 126

研究表明,闪烧阶段中试样的实际温度,会高于闪烧起始炉温^[23]。由表 1 可知,焦耳热估计实际的闪烧试样温度仍低于烧结致密的 BST 基陶瓷所需温度。因此,BST 基陶瓷的低温快速致密不能单纯地用焦耳热效应进行全面解释。

闪烧法是一种低温节能的烧结技术,具有许多优点及潜在应用。然而,导致低温下快速致密化的机理尚不完全清楚。目前机理主要包括焦耳热效应理论^[8,23]、晶界局部热效应理论^[19]和缺陷作用理论^[24]等。研究表明^[24],在外加电场和较高的试样温度协同作用下导致缺陷崩塌效应,如空位和间隙对,可以提高质量传递的速率,对快速致密化有贡献。通过对 BST 基陶瓷的闪烧实验,焦耳热效应理论和缺陷作用理论几乎会解释闪烧过程中存在的现象。同时,需对 BST 基陶瓷在闪烧过程中的发光现

象机理进行进一步的研究。

3 结论

本实验采用闪烧法制备 Na 离子掺杂改性钛酸锶钡基陶瓷,研究了外加不同直流电场强度下钛酸锶钡基陶瓷的制备。实验发现:

1) 在 330 V/cm、440 V/cm、550 V/cm 和 660 V/cm 电场强度下,试样的闪烧起始温度分别为 888 ℃、850 ℃、813 ℃和 800 ℃。

2) BST 基陶瓷闪烧的特征是电流密度的快速增加和样品发光现象的出现。

3) 在外加电场的作用下,焦耳热效应理论和缺陷作用理论会导致 BST 基陶瓷的低温快速致密烧结。

参考文献:

[1] SHIROKOV V B, TORGASHEV V I, BAKIROV A A, et al. Concentration phase diagram of Ba_xSr_{1-x}TiO₃ solid solutions[J]. Physical Review B, 2006, 73(10): 104116.

[2] 姚中兴,黄立伟,微波技术与天线[M]. 西安:西安电子科技大学出版社,1993.

[3] LIU S, LIU M, JIANG S, et al. Fabrication of SiO₂-doped Ba_{0.85}Sr_{0.15}TiO₃ glass-ceramic films and the measurement of their pyroelectric coefficient[J]. Materials Science and Engineering: B, 2003, 99(1/3): 511-515.

[4] 秦杨晓,李卓,梁文学,等. 钛酸锶钡铁电陶瓷介电调谐性能研究进展[J]. 压电与声光, 2018, 40(1): 100-105.

QIN Yangxiao, LI Zhuo, LIANG Wenxue, et al. Progress in dielectric tunability of barium strontium titanate ferroelectric ceramics [J]. Piezoelectrics & Acoustooptics, 2018, 40(1): 100-105.

[5] 黄春娥,王超,陆小荣,等. WO₃ 掺杂对 BST 微波介质陶瓷性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2017(4): 728-732.

HUANG Chunye, WANG Chao, LU Xiaorong, et al. Effects of WO₃ doping on the properties of BST microwave dielectric ceramics[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2017(4): 728-732.

[6] ZHANG X F, XU Q, HUANG Y H, et al. Low-temperature synthesis of superfine barium strontium titanate powder by the citrate method[J]. Ceramics International, 2010, 36(4): 1405-1409.

[7] 代广周,路标,李丹丹,等. 钛酸锶钡(Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃)厚膜陶瓷的大电卡效应和储能密度[J]. 硅酸盐学报,

- 2018,46(6):801-806.
- DAI Guangzhou, LU Biao, LI Dandan, et al. Large electric field effect and energy storage density of barium strontium titanate ($\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$) thick film ceramics [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2018, 46(6):801-806.
- [8] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(11): 3556-3559.
- [9] COLOGNA M, FRANCIS J S C, RAJ R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(15): 2827-2837.
- [10] PRETTE A L G, COLOGNA M, SGLAVO V, et al. Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(4): 2061-2065.
- [11] 傅正义, 季伟, 王为民. 陶瓷材料闪烧技术研究进展 [J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1211-1219.
- FU Zhengyi, JI Wei, WANG Weimin. Research progress in flash firing technology of ceramic materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2017, 45(9): 1211-1219.
- [12] JHA S K, RAJ R. Electric fields obviate constrained sintering [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 97(10): 3103-3109.
- [13] TODD R I, ZAPATA-SOLVAS E, BONILLA R S, et al. Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35(6): 1865-1877.
- [14] DOWNS J A, SGLAVO V M. Electric field assisted sintering of cubic zirconia at 390°C [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(5): 1342-1344.
- [15] FRANCIS J S C, RAJ R. Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96(9): 2754-2758.
- [16] YANG D, RAJ R, CONRAD H. Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93(10): 2935-2937.
- [17] SUX, JIA Y, HAN C, et al. Flash sintering of lead zirconate titanate ceramics under an alternating current electrical field [J]. Ceramics International, 2019, 45(4): 5168-5173.
- [18] TERAUDS K, LEBRUN J M, LEE H H, et al. Electroluminescence and the measurement of temperature during stage III of flash sintering experiments [J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35: 3195-3199.
- [19] RAJ R, COLOGNA M, FRANCIS J S C. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(7): 1941-1965.
- [20] GHOSH S, CHOKSHI A H, LEE P, et al. A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2009, 92(8): 1856-1859.
- [21] GRASSO S, SAKKA Y, RENDTORFF N, et al. Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2011, 119(1386): 144-146.
- [22] SU X, GE B, JING Z, et al. Preparation and flash sintering of MgTiO_3 nanopowders obtained by the polyacrylamide gel method [J]. Applied Surface Science, 2018, 442: 12-19.
- [23] DU Y, STEVENSON A J, VERNAT D, et al. Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3): 749-759.
- [24] RAJ R. Joule heating during flash-sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(10): 2293-2301.