

用粉体颗粒表面改性技术制备 高致密高硬度BaTiO₃基陶瓷的研究*

李承恩** 倪焕尧 赵梅瑜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海, 200050)

摘要 选取用草酞酸钡共沉淀法生产的BaTiO₃粉料为基体原料, 加入5(wt)% MgO进行粉体颗粒表面改性。对粉体的表征及X-射线结构分析结果表明, Mg与基体表面充分反应, 生成MgTiO₃新相, 无游离MgO存在, 一次颗粒形貌为球状, 粒度均在100~300nm范围内, 但颗粒团聚情况仍存在。用获得的粉料进行成瓷试验, 制得细晶(100~300nm), 高致密, 而显微硬度与耐电场击穿强度都较一般的BaTiO₃基陶瓷高的试样。结果表明, 加镁改性有阻止晶粒生长、提高致密度、扩大烧成温度范围和提高硬度的作用。

关键词 颗粒表面改性 包裹 粉体 BaTiO₃基陶瓷

1 引言

超细粉体颗粒表面改性是固体表面改性的延伸与发展^[1]。对于块状固体而言, 由于表面原子、离子或分子处于非对称的电位场中, 因而使表面和内部的结构与化学组成发生差异。若将粉体与块状固体相比, 则粉体是一种表面积非常大的物质状态, 表面与内部差异随着粉体颗粒尺寸的变小, 而变得更大。为了达到可控地再现粉体颗粒表面的影响, 很早以前就出现了表面处理技术, 最早实用化的应推造粒工艺, 进而陆续出现了控制粉体颗粒凝聚与分散, 改善粉体成型与烧结性能的表面处理技术。近年来, 日、美特别是日本, 则开始着手进行目的在于控制晶界机能, 并赋予颗粒新的表面机能的粉体颗粒表面处理技术^[2,3], 我们将这种表面处理技术称为粉体颗粒表面改性技术。对于许多晶界机能起主导作用的功能陶瓷和半导体陶瓷而言, 粉体颗粒表面改性的应用, 将对这类陶瓷的生产, 开发应用和新材料的研究等起极大的推动作用。

本工作选取超细BaTiO₃为基体, 以镁进行粉体颗粒表面改性, 然后对改性的超细BaTiO₃粉体进行粉体特性、烧结以及瓷坯的显微结构及有关性能的研究与测定, 并获得了细晶(100~300nm)、高致密、高硬度的BaTiO₃基陶瓷材料。

2 实验部分

本工作选取邢台有色冶炼厂用草酞酸钡共沉淀法生产的BaTiO₃为基体原料, 加入

* 国家自然科学基金会资助项目。

1991年12月7日收到初稿; 1992年3月4日收到修改稿。

** 本刊通讯编委。

5(wt)%MgO进行颗粒表面改性实验。将MgCO₃先配制成镁的有机盐溶液,并分析其溶液的浓度,再按所需的比例将BaTiO₃与镁的有机盐溶液混合。由于BaTiO₃基体团聚体较多,因而混合是采用湿法球磨与调pH值的方法,使BaTiO₃基体充分地分散,比较均匀的悬浮在镁的溶液中。然后将混合均匀的悬浮液用喷雾干燥的工艺制备成包裹着含镁的有机盐的BaTiO₃团聚体,再经100~150℃低温真空干燥处理,即成白色疏松的前驱体粉料。最后经800℃的分解合成,将包裹在基体颗粒表面的有机物除去,同时也使包裹在基体颗粒表面的镁与基体进行界面反应,便得到了粉体颗粒表面用镁改性的BaTiO₃超细粉体(编号为BTM1)。我们也用固相合成的方法,制备同一组成的含5(wt)%MgO的BaTiO₃(编号为BTM2)。并将以上2种粉体,加上BaTiO₃原料(编号BTO)等3种粉体进行比表面、颗粒分布、ξ-电位、振荡密度等有关粉体特性和粉体的X-射线结构分析。

为了研究粉体颗粒表面改性对烧结和瓷坯性能的影响,以了解粉体颗粒表面改性后的作用,我们将以上3种粉料,用干压的方法,压制成直径15×2mm的试片,进行烧结试验,并对瓷坯的体积密度、介电性能、硬度以及击穿电压和显微结构进行了测定。

3 实验结果与讨论

加5(wt)%MgO颗粒表面改性的BaTiO₃基陶瓷粉料的X射线结构分析、粉料特性的测定及形貌观察等结果分别列于图1、图2、图3和表1。从图1X射线衍射图可以认为,加入的MgO已与BaTiO₃基体的颗粒表面发生界面反应,反应进行得比较充分,因而图中无MgO的衍射线条。而反应的结果,生成了MgTiO₃新的相。图3和表1表明,BaTiO₃颗粒表面改性后,颗粒度比较小,我们认为这与改性本身无关,主要与在制备过程中分散得比较好有关,同时也表明,加镁改性并没有引起一次颗粒的增大。但用离心沉降测得的平均粒径与用比表面计算得的平均粒径相差甚远,这充分说明团聚的情况还是比较严重的,有待于更进一步的分散。图2的照片也表明团聚体的存在,而一次颗粒还是比较小的,约100~300nm,同时也可以看到Mg是包裹在BaTiO₃颗粒的四周,但在团聚体内的颗粒之间,由于毛细管力

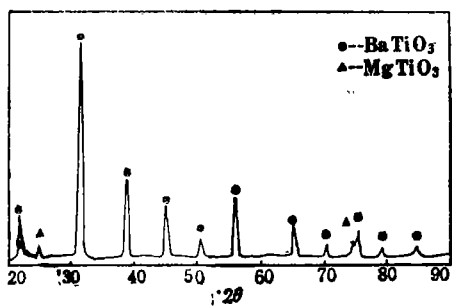


图1 加镁颗粒表面改性后BaTiO₃基陶瓷粉料的X-射线图

Fig 1 X-ray diffraction patterns of the Powder of BaTiO₃ based ceramic with magnesia doped by surface treatment

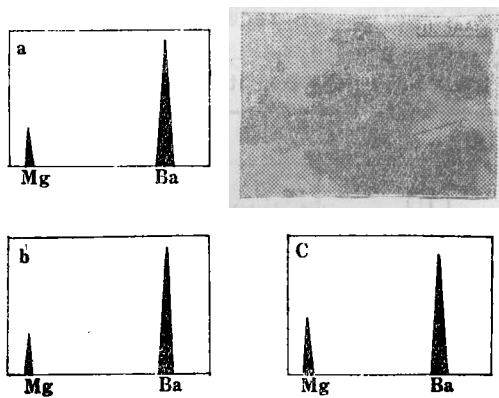


图2 加镁颗粒表面改性后BaTiO₃基陶瓷粉料的电镜显微照片及微区元素能谱分析

Fig2 TEM photographs and EDAX spectra of the powder of BaTiO₃ based ceramic with magnesia doped by surface treatment

的作用，Mg较富集些。

加镁颗粒表面改性的BaTiO₃基陶瓷的密度、介电特性、硬度及电场击穿强度等列于表2、3。从实验结果可以看到，加镁颗粒表面改性后烧成温度变宽了，同样比加镁固相反应的烧成温度也宽，体积密度也比后者高，介电损耗也比BTO和BTM2低，而介电系数也比较高。特别是加镁颗粒表面改性BaTiO₃基陶瓷具有比BTO和BTM2更高的硬度和电场击穿强度。

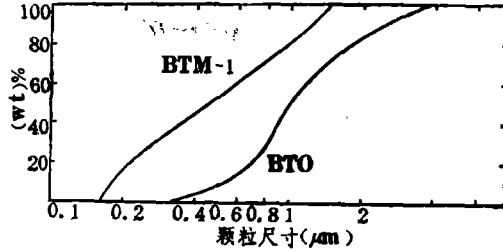


图3 加镁颗粒表面改性后BaTiO₃基陶瓷粉料及基料的颗粒分布曲线
Fig3 Particle distribution curves of the powders of BTO and BTM-1

表1 BaTiO₃基改性陶瓷粉料的特性

Table1 Particle properties of BaTiO₃ powder

		BTO	BTM-1	BTM-2
颗粒度 (μm)	D50	1.05	0.48	0.52
	Ds	0.23	0.16	0.17
比表面 S_w (m ² /g)		4.26	6.31	5.85
振实密度 Pt (g/cm ³)		0.73	0.38	0.52
ξ -电位 (mV)		-25.23	-24.64	-24.98

表2 BaTiO₃基陶瓷密度及介电特性

Table2 Density and dielectric properties of BaTiO₃ based ceramics

温 度 (°C)	BTO			BTM-2			BTM-1		
	ρ (g/cm ³)	ϵ	$tg\delta$ (%)	ρ (g/cm ³)	ϵ	$tg\delta$ (%)	ρ (g/cm ³)	ϵ	$tg\delta$ (%)
1300	5.90	1942	1.25	5.48	1588	3.33	5.60	1970	0.58
1310	5.89	1608	2.57	5.58	1737	1.0	5.65	1962	0.57
1320	5.82	1402	4.10	5.59	1782	0.43	5.64	1952	0.44

度。这些试验结果可以从图4得到解释，因为加镁颗粒表面改性BaTiO₃基陶瓷，其瓷坯由100~300nm的小晶粒组成，显微结构非常致密，从而提高其介电系数、硬度和电场击穿强度等。这里还需说明一下，我们从显微结构和一些性能上可以得出，经过加镁颗粒表面改性的BaTiO₃基陶瓷具有细晶、致密的特点，而其瓷坯密度却比纯BaTiO₃低，这主要是由于有5(wt)%MgO的加入，以镁取代了钡，而镁的原子量比钡小了许多，故引起了瓷坯密度的下降。

加镁颗粒表面改性BaTiO₃基陶瓷粉体的颗粒直径在100~300nm左右，而烧结后，从

表3 BaTiO₃基陶瓷的硬度及耐压强度

Table3 Hardness and breakdown voltage of BaTiO₃-based ceramics

编号	烧结温度 (°C)	显微硬度 (kg/cm ²)	耐压强度 (kV/mm)
BTO	1300	407	6.5
BTM-1	1300	628	8.0
BTM-2	1320	589	6.9

显微照片可以看到,晶粒仍保持在100~300 nm左右,这表明在烧结过程中,瓷坯虽已经致密化了,但由于镁的加入,有助于阻止晶粒的长大。根据不同衬度晶粒的元素能谱分析可以看出,衬度偏灰或偏暗的晶粒为贫镁的BaTiO₃或纯BaTiO₃,在这种晶粒上可以看到清晰的电畴,而白色的晶粒为富镁的BaTiO₃,这些含有镁的小晶粒夹杂在纯BaTiO₃晶粒中。这种情况的产生有两种原因:一是由于镁的加入量只有5(wt)%,不足以将所有的BaTiO₃颗粒表面完全包裹,因而造成只有部分的晶粒含有镁,而且含镁量也有所不同,有的少一些,有的多一些;其次是在制备电镜试样时,经过冷加工及离子减薄,从一个截面看,有的晶粒可能被拦腰截断,因而显示出其组成为纯BaTiO₃,在离子减薄时,由于离子的轰击而引起富镁层不同程度的剥落。

4 结 论

以草钛酸钡共沉淀法生产的纯BaTiO₃为基体,采用镁的有机盐溶液的形式,加5(wt)% MgO进行粉体颗粒表面改性,可以获得分散性较好、颗粒细度100~300nm、镁与基体表面充分反应的超细BaTiO₃基陶瓷粉料。用这种陶瓷粉料制备成陶瓷试样,可以获得细晶、高致密、高硬度的BaTiO₃基陶瓷材料,这种材料有可能作为磁头的衬底材料,经进一步的改进,可获得作为高压电容器的陶瓷材料。

参 考 文 献

- 1 陈拱诗. 材料工程与科学, 1986, (2): 18~27.
- 2 角田光雄. セテシツクス, 1984, 18(2): 151~160.
- 3 角田光雄. セテシツクス, 1984, 19(6): 500~508.

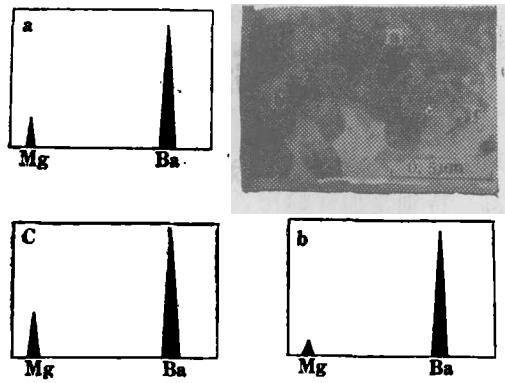


图4 加镁颗粒表面改性BaTiO₃陶瓷电镜显微照片及微区元素能谱分析

Fig4 TEM photographs and EDAX spectra of BaTiO₃ based ceramics prepared from the powder by magnasic by surface treatment

李承恩 福建莆田人。1937年10月21日生。1960年南京化工学院本科毕业。现在中国科学院上海硅酸盐研究所工作,任副研究员。主要论著有《静水压成型》、《Preparation of Active Powder for Electronic Ceramics by Alcohol Dehydration of Citrate Solutions》、《掺银对TiBaCaCuO系超导体性能的影响》和《BaTiO₃微粉加镁颗粒表面改性的研究》等,《五百瓦级压电超声乳化装置及高稳定发射型锆钛酸铅压电陶瓷材料》获中国科学院科技成果一等奖。

SnO₂ conducting powder with adjustable resistance is prepared by two methods. The firing temperature has been determined and the impurities, the affecting factors of resistance on conducting powder have been discussed.

Study of BaTiO₃-based Ceramics with High Density and High Hardness Prepared by Particle Surface Treatment Technique/Li Cheng-en, Ni Huan-yao, Zhao Mei-yu, Yin Zhi-wen (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China) // Gongneng Cailiao, 1992, 23(5): 294~297

BaTiO₃ powder prepared by coprecipitation of barium oxalic titanate was chosen as matrix material and a magnesian organic salt solution containing 5wt% MgO was added for coating MgO on particle surface of the powder. Magnesian organic salt solution was synthesized by MgCO₃. The solution was completely dispersed in BaTiO₃ matrix in proportion by ball milling or high-speed stirring or ultrasonic dispersing. As a result, magnesian organic salt solution was uniformly coated on particle surface of the powder. The coated powder was sprayed and completely dried in vacuum oven at low temperature, then the white and loose precursor was obtained. After calcining at 800℃, BaTiO₃ superfine powder coated by MgO was obtained. Its average particle size is of 0.48μm(D₅₀) and 0.17μm(D₁₀), respectively. By characterizing the matrix, MgTiO₃ phase is formed and MgO nonexisted. The morphology of particles is spheroidal. The particle size is within 1000~3000Å, but, a part of particles of the prepared powder is agglomerated. The ceramic material sintered by this kind of powder possesses finer grain (0.1~0.3μm), higher density and hardness as well as breaking voltage in compared with those prepared by conventional methods. It has also indicated that it is beneficial to prevent grain growth, enhance density and hardness of the sintered material and enlarge its sintering temperature range.

C **Surface Modification of PLZT Ceramic by Vapour Phase Diffusion/Liu Yun, Xu Heng-**

sheng, Wu Ming-tang, Yao Xi (EMRL Electronic Dept., Xian Jiaotong University, Xian 710049, China) // Gongneng Cailiao, 1992, 23(5): 298~300

Vapour phase diffusion method on surface modification for PLZT ceramics was presented. The PLZT-7/65/35 ceramic was modified by box-type diffusion. Experimental results indicated that The surface-modified PLZT has an increasing photosensitivity of two orders, and is sensitive to visible light and flat in light response. The method has lower cost and convenience. It is potential in practical development of transparent FE PLZT ceramics.

Influence of Factors on Temperature Stability of Mn-Zn Ferrites/Chen Ya-jie, Ye Chao, Dou Wei-li, Feng Jun, Huang Rui (Dept. of Physics, Suzhou University, Suzhou 215006, China) // Gongneng Cailiao, 1992, 23(5): 301~306

Various factors affecting the initial permeability of Mn-Zn ferrites substituted with some ions and sintered in different scheme have been investigated systematically. The experiments showed that it can improve temperature stability and reduce temperature coefficient of initial permeability in a wide temperature range that the samples are doped respectively in various concentrations of Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ ions and prepared by certain sintering process and heat treatment.

Effect of La Doping on Humidity Sensitivity of LiCrTiO₄ Ceramic/Cong Xiu-yun, Liu Bohua, Yuan Jiang-ying, Yin Wei-hua, Chang Ai-min (Xinjiang Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Urumqi 830011, China) // Gongneng Cailiao, 1992, 23(5): 307~308

The appropriate doping of rare-earth La can remarkably affect the character of impedance-humidity of LiCrTiO₄ ceramic, increase its intrinsic conductance, and improve linearity of impedance-humidity. The result showed that electron exchange between the La²⁺ and basic crystal phase is the main reason which affect the conductance of material.

Mechanical Behaviour of CuAlNiMnTi Shape Memory Alloys/Du Yi-jun, Chen Fei-xia,