

## (Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)(Ti<sub>0.999</sub>Nb<sub>0.001</sub>)O<sub>3</sub> 陶瓷晶粒生长的动力学因子

熊兆贤<sup>1</sup>, 冼定国<sup>2</sup>, Baba - Kishi K Z<sup>2</sup>

(1. 厦门大学材料科学与工程系, 厦门 361005; 2. 香港理工大学应用物理系, 材料研究中心, 香港)

**摘要:**研究了半导化(Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)(Ti<sub>0.999</sub>Nb<sub>0.001</sub>)O<sub>3</sub>陶瓷晶粒生长的动力学因子,采用固相反应法工艺制备该陶瓷样品,化学原材料为纯度高于99%的BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>和Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等,并用微量原料Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和MnSiO<sub>3</sub>以改善陶瓷的电学性能。同样化学配方的8种样品在1300℃中保温时间分别为1, 3, 6, 10, 30, 60, 100和300min,以获得晶粒生长不同程度的块状陶瓷。利用扫描电子显微技术分析发现,随着保温时间的延长样品的平均晶粒尺寸变大。经自动图像处理技术发现,晶粒生长的动力学因子不是常数:在烧结初期大致为1.5,而在烧结后期为3.5。这与大多数报道的实验和模拟结果一致。

**关键词:**陶瓷晶粒生长;动力学因子;固相反应法;图像处理

**中图分类号:**O 781 **文献标识码:**A **文章编号:**0454 - 5648(2001)02 - 0146 - 05

## KINETIC EXPONENTS OF GRAIN GROWTH IN (Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)(Ti<sub>0.999</sub>Nb<sub>0.001</sub>)O<sub>3</sub> CERAMICS

Xiong Zhaoxian<sup>1</sup>, Shin F G<sup>2</sup>, Baba - Kishi K Z<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Xiamen University, Xiamen; 2. Department of Applied Physics, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

**Abstract:** In this work, the kinetic exponents of grain growth in (Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)(Ti<sub>0.999</sub>Nb<sub>0.001</sub>)O<sub>3</sub> ceramics were investigated. The samples of BST ceramics were produced by the conventional ceramic processing, the solid-state reaction method. Raw materials, BaCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, are used, with chemical purity of higher than 99% (in mass). In addition, two minor chemicals, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnSiO<sub>3</sub>, are incorporated to enhance the electrical properties of resulting ceramics. After weighed according to a required composition, the chemicals were ball-milled with purified water for about 20 h and calcined at 1200℃ for 2 h. They are then ground and milled again with polyvinyl alcohol (PVA) solution binder, and spray-dried for granulating. The dried powders are hydro-pressed into pellets and sintered at 1300℃ for different holding times, to obtain bulk ceramics with different degrees of grain growth. It was observed by SEM that the average grain diameters became larger with the increasing of soaking time. It is found that the kinetic exponents, obtained by an automatic image processing technique, are not a constant, about 1.5 at the early stage and 3.5 at the later period of grain growth. This is in good agreement with most of experimental and simulated results reported.

**Key words:** Ceramic grain growth; Kinetic exponent; solid state reaction method; image processing

陶瓷的物理性能与其显微结构有着内在的密切联系<sup>[1-3]</sup>,而显微结构又起源于陶瓷的晶粒生长过程,研究陶瓷中晶粒生长是一个具有重要意义的基礎工作,因此,已进行了包括块体、薄膜陶瓷和金属材料在内的有重要基础意义的晶粒生长动力学研

究<sup>[4,5]</sup>。而半导化(Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>)(Ti<sub>0.999</sub>Nb<sub>0.001</sub>)O<sub>3</sub>陶瓷(以下简称为BST)是一种有广泛应用的热敏材料,诸如温度探测、彩色显示器消磁和自动控温等<sup>[6]</sup>。

在陶瓷中当温度升高到足以使原子发生移动

收稿日期:2000 - 05 - 22.

基金项目:香港 RGC 资助项目(97 - 0235).

作者简介:熊兆贤(1962 -),男,博士,副教授.

Received date: 2000 - 05 - 22.

Biography: Xiong Zhaoxian(1962 ~), male, doctor, associate professor.

时, 其平均晶粒大小一般会随时间延长而增大. 其驱动力主要来源于从晶界凹面向凸面迁移的原子所释放的自由能, 并导致晶界朝向其曲率中心移动, 使得单位体积中有更少的晶界, 从而使材料处于更低总自由能的更稳定状态<sup>[7]</sup>.

晶界的移动通常受晶粒大小、温度和杂质等因素的影响. 较小的晶粒对原子跨越晶界提供较大的驱动力, 可采用下式表达为<sup>[7]</sup>

$$dD/dt = k/D \quad (1)$$

式中:  $D$  为时间  $t$  时对应的晶粒直径,  $t$  为时间, 而  $k$  在一定温度下为常数.  $k$  的数值一般是温度的指数函数, 反映原子移动的激活能. 在温度一定时通常可把晶粒生长的表达式写为

$$D^m - D_0^m = 2kt \quad (2)$$

式中的  $D_0$  为初始的晶粒直径, 而参数  $m$  为晶粒生长的动力学因子, 其值大多在 2~4 之间<sup>[8]</sup>. 对于  $D \gg D_0$  时, 上式成为

$$D = Kt^{1/m} \quad (3)$$

式中:  $K$  是一个常数, 而把直径  $D$  换成平均晶粒面积  $A$  后, 则有

$$A = C_0 t^{1/m} \quad (4)$$

式中:  $C_0$  为常数, 当采用双对数坐标作图时有  $\lg A$  与  $\lg t$  的线性关系

$$\lg A = (2/m)\lg t + C \quad (5)$$

式中:  $C$  是一个常数, 其中的斜率  $2/m$  可通过数据点的拟合得到, 从而可以计算出动力学因子  $m$  的数值.

本工作采用扫描电镜显微术 (SEM) 和自动图像处理技术, 得到半导化 BST 陶瓷晶粒生长的动力学因子, 包括样品的制备、扫描电子显微分析、电阻温度特性、晶粒面积分布和晶粒生长的动力学因子等内容.

## 1 实 验

### 1.1 陶瓷样品制备

半导化 BST 陶瓷样品采用传统的电子陶瓷工艺制备, 即固相反应法. 化学原材料有:  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等, 并用到微量原料  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnSiO}_3$ , 纯度高于 99.5%. 按  $(\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1})(\text{Ti}_{0.999}\text{Nb}_{0.001})\text{O}_3$  的化学计量比称量后, 加入适量的去离子水, 球磨 24 h, 然后烘干并在 1 200 °C 煅烧 2 h, 冷却粉碎后加入聚乙烯醇 (PVA) 水溶液再次球磨, 经喷雾干燥造粒后干压成坯片, 在

1 300 °C 中分别保温 1, 3, 6, 10, 30, 60, 100 和 300 min, 样品分别记为 BST-1, BST-2, BST-3, BST-4, BST-5, BST-6, BST-7 和 BST-8. 涂覆银浆后在 700 °C 保温 20 min 制得进行电性能测试用的电极, 而电阻温度特性测量的范围是以 2 °C/s 的升温速率从室温至 320 °C.

### 1.2 电镜样品制备和观察

电镜观察部位分为两类: 一类是未经切割和研磨的陶瓷自然表面 (natural surface); 另一类是经过切割和研磨的陶瓷断面 (cross section), 该断面经切割后用碳化硅砂纸研磨和丝绒布抛光, 再用混合酸 (体积分数为 1.5% HCl, 2.5%  $\text{HNO}_3$  和 1.0% HF 以及 95%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 蚀刻 5 min, 在超声波清洗器中用去离子水清洗, 烘干后在真空中喷上薄层金膜, 制得供扫描电镜观察用的样品. 使用的电镜为 Leica 公司的 Stereoscan 440 型, 加速电压 15 kV. 样品图像存储后采用计算机软件 (Optimas 5.0) 进行自动图像处理, 获得陶瓷的晶粒面积、晶界周长和圆形成度等定量数据.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 BST 陶瓷的电阻温度特性

8 种 BST 陶瓷样品的电阻温度特性如图 1 所示, 具有典型的 PTC (positive temperature coefficient)

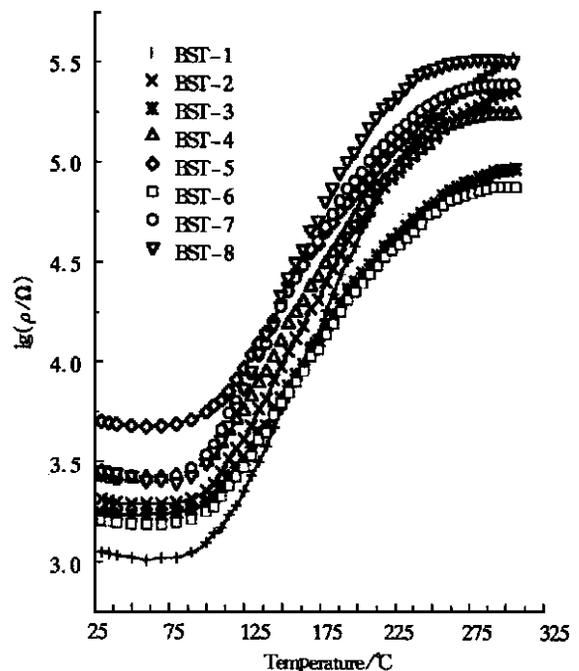


图 1 8 种 BST 陶瓷样品的电阻温度特性

Fig. 1 Temperature dependence of resistivity of BST ceramics

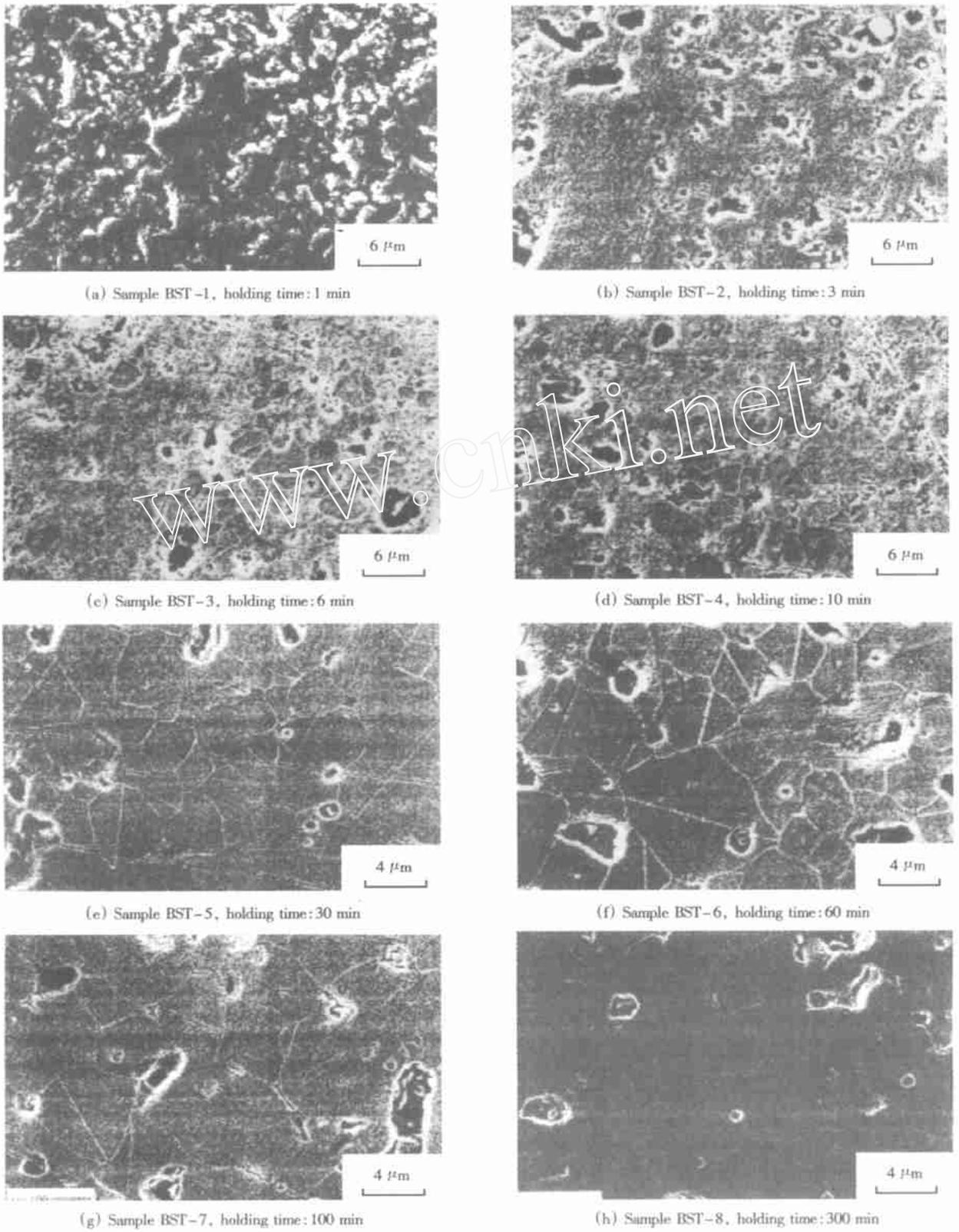


图 2 8 种 BST 陶瓷样品断面的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images of cross sections from BST - 1 to BST - 8 ceramics

cient)热敏陶瓷特征<sup>[8]</sup>,可见样品的电阻率在室温附近随着温度的升高而减小,但在靠近居里温度

( $T_c$ ) 区域电阻率随温度的升高而急剧增大, 而在温度高于 300 后电阻率随着温度的升高又逐渐减小。

从图中还可看出: 不同样品的电阻率在相同的温度下大致有 1 个数量级的差别; 在室温附近样品 BST-1 的电阻率最小, 而样品 BST-4 的电阻率最大; 温度高于 300 时, 最大电阻率的样品为 BST-1。不同保温时间样品的升阻比  $\lg(R_{\max}/R_{\min})$  也各不相同, 这可能与各个陶瓷样品中晶粒的半导体化和晶界的氧化程度等因素都有关系<sup>[9]</sup>。

## 2.2 保温时间对 BST 陶瓷晶粒微观形貌的影响

采用扫描电镜分别观察了陶瓷断面和自然表面的形貌, 图 2 所示为 8 种陶瓷样品断面的 SEM 照片。可见保温时间不同的样品有不同的晶粒大小、晶界形状、气孔和第二相等显微组元; 而且随着保温时间的延长平均晶粒大小逐渐增大, 气孔相应减少, 主要原因在于不同保温时间使得陶瓷样品有不同的晶粒生长程度<sup>[10]</sup>。

## 2.3 BST 陶瓷的晶粒面积分布

由自动图像处理获得的陶瓷断面的晶粒面积分布如图 3 所示, 其中横坐标以晶粒面积 ( $\mu\text{m}^2$ ) 的对数标记, 纵坐标为在各个面积区间出现的频次, 而总晶粒面积 (Area) 和平均晶粒面积 (Center) 则分别标示在各个分布图的右边。可见, 随着保温时间延长, 晶粒面积分布图朝向大的面积方向移动, 样品 BST-8 的平均晶粒面积最大, 原因在于其对应的保温时间最长 (300 min)。可见在化学组分一定时, 保温时间越长则平均晶粒面积越大, 这也是晶粒生长动力学演化的合理结果<sup>[11]</sup>。

## 2.4 BST 陶瓷晶粒生长的动力学因子

为了比较全面地探讨 BST 陶瓷晶粒生长的动力学因子, 分别作出了 8 种样品陶瓷断面和自然表面的平均晶粒面积与保温时间的双对数关系曲线 (图 4 和图 5)。图中的横坐标代表保温时间的对数值, 而纵坐标为各个保温时间 (3, 6, 10, 30, 60, 100 和 300 min) 样品的平均晶粒面积 ( $A$ ) 减去初始点 (1 min) 样品的平均晶粒面积 ( $A_0$ ) 的对数值<sup>[2]</sup>, 从而可由曲线的斜率算出晶粒生长的动力学因子。

从上述两图曲线都可看出, 对应保温时间较短的晶粒生长初期, 曲线的斜率较大, 相应有较小的晶粒生长动力学因子; 而对应保温时间较长的晶粒生长后期, 曲线的斜率较小, 相应有较大的晶粒生长动力学因子。总之, BST 陶瓷晶粒生长的动力学因子在不同的生长时期是变化的, 并不是一个常

数。

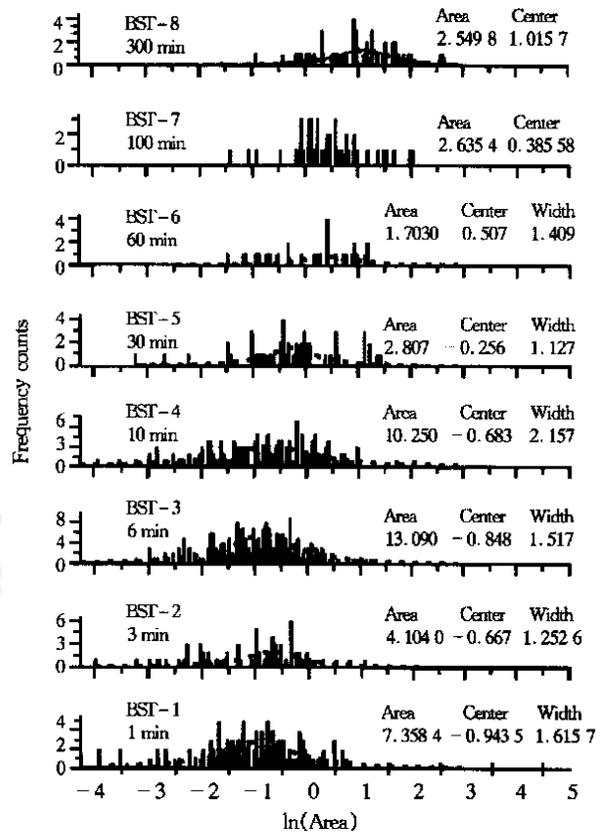


图 3 8 种 BST 陶瓷样品断面的晶粒面积 ( $\mu\text{m}^2$ ) 对数分布图  
Fig. 3 Grain area distributions of BST ceramics for different soaking times

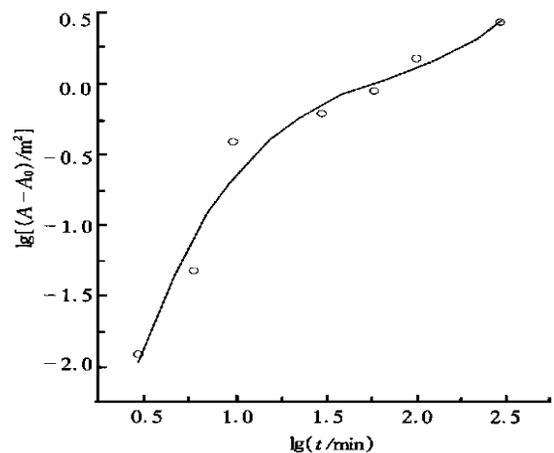


图 4 陶瓷断面的平均晶粒面积与保温时间的双对数关系曲线

Fig. 4 Double logarithm plot of average grain area vs. soaking time for the cross sections of BST ceramics

比较两图曲线可以发现,晶粒生长至某一平均晶粒面积所需的时间在陶瓷断面和自然表面中各不相同,晶粒生长在陶瓷断面比自然表面需要更长,不过两条曲线的趋势还是相同的.原因可能是陶瓷断面不如自然表面受热那样直接,在烧结过程中热量从自然表面传导进入陶瓷体内需要一定的时间.

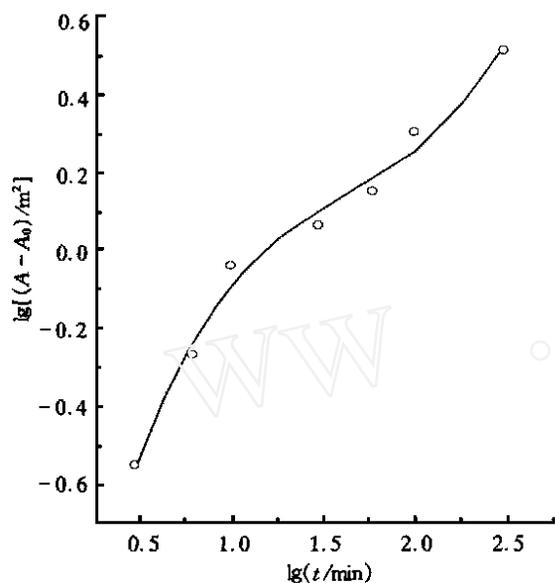


图 5 陶瓷自然表面的平均晶粒面积与保温时间的双对数关系曲线

Fig. 5 Double logarithm plot of average grain area vs. soaking time for the natural surfaces of BST ceramics

两图曲线可大致分成两部分,前半部分对应陶瓷烧结的初期,其相应的动力学因子为 1~2;后半部分对应陶瓷烧结的后期,动力学因子为 3~4,该数值与多种文献报道结果相符<sup>[12~15]</sup>,也与晶粒生长的计算机模拟结果一致<sup>[16]</sup>.当然,在晶粒生长的初期和后期之间还可考虑分出一个中间阶段,但不容易确定具体的分界点,有待今后进一步深入研究.

### 3 结 论

半导化 BST 陶瓷具有典型的 PTC 热敏特性,采用扫描电子显微术获得了 8 种陶瓷样品的显微形貌,根据自动图像处理得到陶瓷平均晶粒大小随保温时间延长而增大的定量数据,晶粒生长的动力学因子由生长初期的较小值(1~2)变到生长后期的较大值(3~4).

#### 参考文献:

- [1] Chiang Y M, Birnie D, Kingery W D. Physical Ceramics [M]. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- [2] Atkinson H V. Current opinion in solid state & materials science [J]. Acta Metall, 1988, 36: 469—476.
- [3] Gilmer G H. Computer models of crystal growth [J]. Science, 1980, 208: 355.
- [4] Brook R J. Ceramic Fabrication Process [M]. New York: Academic Press, 1976.
- [5] Ma Kee R A, Walker F J, Chisholm. Crystalline oxides on silicon [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81: 3 014—3 018.
- [6] Xu Y H. Ferroelectric Materials and Applications [M]. Amsterdam, Elsevier, 1991.
- [7] Kingery W D. Introduction to Ceramics [M]. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [8] Heywang W. Bariumtitanat als sperrschicht Halbleiter [J]. Solid State Electron, 1961, 3: 51—58.
- [9] Heywang W, Thomann H. Electronic Ceramics [M], In: Steele B C H, ed. London: Elsevier Applied Science, 1991.
- [10] Rahaman M N. Ceramic Processing and Sintering [M]. New York: Marcel Dekker, 1995.
- [11] Kingery W D, Berg M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion [J]. J Appl Phys, 1955, 26: 1 205—1 209.
- [12] Feltham P. Grain growth in metals [J]. Acta Metall, 1957, 5: 97—104.
- [13] Coble R L. Initial sintering of alumina [J]. J Am Ceram Soc, 1958, 41: 55—63.
- [14] Hillert M. On the theory of normal and abnormal grain growth [J]. Acta Metall, 1965, 13: 227—234.
- [15] Greskovich C, Lay K W. Grain growth in very porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compacts [J]. J Am Ceram Soc, 1972, 55: 142—148.
- [16] Xiong Z X. Proc Am Ceram Soc 102nd Annual Meeting [C], St. Louis, USA. 30 April - 3 May, 2000.