

微波快速烧结对弛豫铁电陶瓷 显微结构与性能的改善*

谢志鹏 桂治轮 黄 勇 李龙土

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要 研究了 2.45 GHz 多模腔微波烧结系统对组成为 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-z\text{PbTiO}_3$ 的弛豫铁电陶瓷快速均匀烧结过程. 与常规烧结相比, 微波烧结可显著提高致密化速率. 同时细化晶粒、晶界, 改善材料显微结构, 从而大幅度提高材料的击穿场强和断裂强度, 并达到与常规烧结相近的介电常数. 研究结果表明对于弛豫铁电陶瓷微波烧结比其他陶瓷材料更有利于显微结构和性能改善.

关键词 微波烧结 弛豫铁电陶瓷 显微结构 晶粒细化 机电性能

由于 BaTiO_3 及改性 BaTiO_3 陶瓷的介电常数受到限制及其高的烧结温度和昂贵的内电极. 近 10 年来, 人们倾注大量精力寻找和研究高介电陶瓷材料. 许多钙钛矿型结构的铅系弛豫铁电体陶瓷因具有高介电常数, 宽的介电峰和相对较低的烧成温度而受到广泛重视^[1,2]. 一些弛豫铁电材料如 PMN, PZN-PT-ST 和 PMN-PZN-PT 其介电常数达到 15 000 以上^[3]. 然而这类陶瓷的力学强度及抗击穿场强却较低. 例如一些弛豫铁电体的断裂强度只有改性 BaTiO_3 材料的 50%~80%. 李龙土等人^[4]通过空冷和适当温度下退火处理, 可以细化晶粒和净化晶界, 改善微区组成和改变微区有序结构, 从而明显提高材料的机电性能.

微波烧结是完全不同于普通烧结的一种加热方式^[5]. 它是微波电磁场与陶瓷材料相互作用, 材料通过介电损耗而被体积性加热. 因此这种加热过程可使材料表面和内部同时均匀快速升温, 从而避免普通烧结工艺中因加热过快导致热应力及裂纹缺陷等问题. 同时微波烧结可显著加速陶瓷致密化速率有助于晶粒细化和显微结构改善^[6,7]. 如我们在对 Y-ZrO_2 , TiO_2 的微波烧结过程发现在达到致密化时其晶粒尺寸均小于普通烧结^[8,9]. 此外, 微波烧结无热源污染、无热惯性有利于晶界净化.

陶瓷材料对微波的吸收性能除了与微波频率、电磁场强度有关, 主要取决于材料本身的介电损耗大小. 而这种损耗通常是温度的函数, 随温度变化的典型特征之一是当达到某一临界温度后, 有效损耗急剧增大, 温度在瞬间可上升数百度. 这样就可能会造成低温段加热困难, 高温段产生热失控导致烧结材料的破坏. 然而, 通过在微波烧结腔内设计一种复合式加热结构可解决这一问题. 这种复合式加热结构在许多其他陶瓷烧结中已获得成功应用^[10,11]. 本

研究主要采用这种加热结构来实现弛豫铁电陶瓷快速均匀烧结,从而达到细化晶粒和改善材料机电性能。

1 实验过程

组成为 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-y\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-z\text{PbTiO}_3$ (简称 PMZNT) 的陶瓷粉末通过预先合成铌铁矿法制得,详细过程见文献[12]。粉末通过干压和冷等静压方式成型为下列几种不同形状和尺寸的试样:(1) 直径为 10 mm 厚度 1 mm 的圆片,主要用于介电性能测试。(2) 直径为 15 mm 厚度为 1 mm 的圆片,主要用于击穿场强的测定。(3) $6\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的试条用于断裂强度测试。上述试样成型后素坯密度约为 60%。

试样的微波烧结采用 2.45 GHz 微波装置。该装置主要由功率为 0.5~5 kW 连续可调微波发生器和一自制矩形多模谐振腔($0.78 \times 10^{-2}\text{ m}^3$) 构成^[13]。烧结过程中试样放置于复合式加热结构中,上述装置及加热保温结构可参考已有报道^[14,11]。为了便于比较,试样同时采用普通电热炉进行烧结。烧结后材料的密度采用 Archimedes 法测量,显微结构观察通过 CSM-950 扫描电子显微镜(OPTON German),材料抗弯强度采用三点弯曲法。

2 结果与讨论

2.1 烧结与致密化过程

微波加热初始功率为 0.5 kW,数分种后逐渐升高到 1 kW,即可达到烧结温度。图 1 示出微波烧结与普通烧结两种条件下典型的烧成曲线。由图可见大约 20 min 后微波加热即可达到致密化温度(960°C),而常规烧结需大约 5 h 或更长。此外由于没有热惯性,微波烧结可较快冷却,整个烧结过程仅为 1 h,普通烧结则需 12 h 以上。实验发现与已研究过的其他陶瓷如 ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 等相比,PMZNT 铁电陶瓷具有更好的加热性能。显然这与其独特的晶体结构

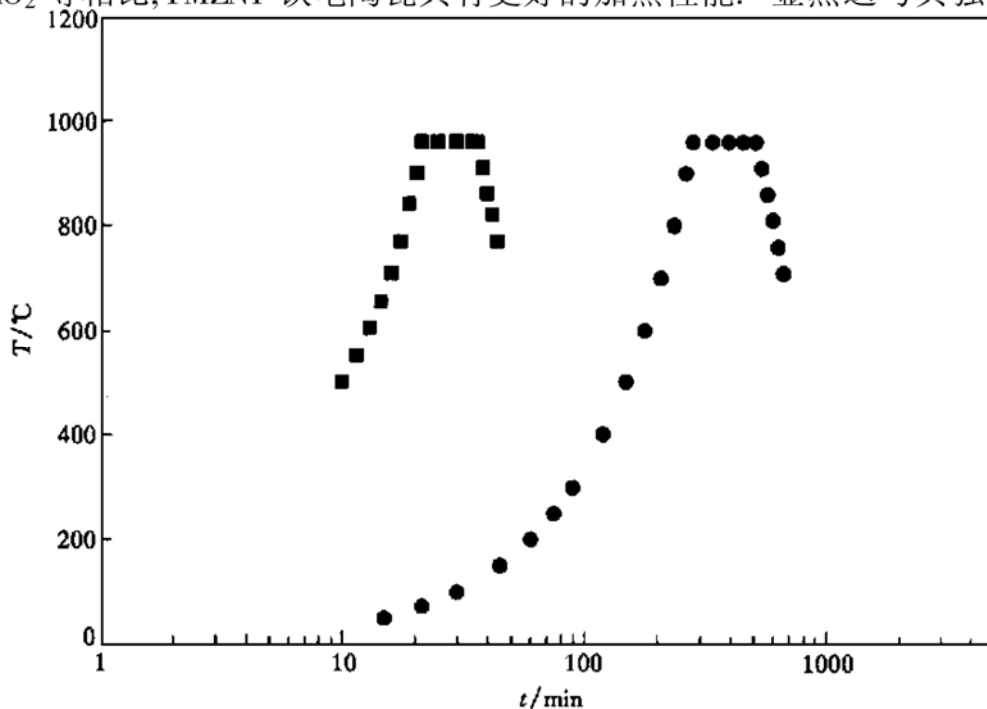


图1 PMZNT 弛豫铁电体陶瓷烧成曲线对比

■为微波加热,●为普通加热

和化学组成有关. 根据材料吸收微波功率的关系式

$$P = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''_{\text{eff}} |E|^2, \quad (1)$$

式中 f 为微波频率 (GHz), ϵ_0 为真空介电常数 ($\epsilon_0 = 8.86 \times 10^{-12}$ F/m), ϵ''_{eff} 为有效损耗因子, E (V/m) 为试样内电场强度. 当 f , ϵ_0 , E 一定时, 材料的加热难易主要决定于 ϵ''_{eff} . 有效损耗因子 ϵ''_{eff} 通常用可测量的损耗角正切值 $\tan \delta$ 来表示,

$$\tan \delta = \epsilon''_{\text{eff}} / \epsilon' = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} + \frac{\sigma}{f \epsilon_0 \epsilon'}, \quad (2)$$

ϵ'' 为介电损耗因子, ϵ' 为相对介电常数, σ 是总的有效电导率 (s/m). 由上式可见材料与微波相互作用产生加热效应主要通过极化介电损耗 (ϵ'') 和电导损耗 (σ). 弛豫铁电陶瓷不但具有一般氧化物陶瓷 (ZrO_2 , TiO_2 等) 的离子电导损耗, 而且其特有钙钛矿结构赋予了较强的极化损耗特性. 这使得其在微波场下显示出良好的加热升温特性. 实验发现这种快速烧结过程同时可显著提高致密化速率. 从材料烧结致密度随保温时间变化 (图 2) 可明显看到, 大约 10 min 微波烧结可达到最高致密度 (98.8%), 而普通烧结致密化速率显然滞后, 大约 2 h 后才能接近上述密度. 快速致密化的主要原因是微波场下材料烧结过程中的扩散系数显著增大. Janney 等人^[15] 采用 ^{18}O 示踪扩散法测量 Al_2O_3 单晶, 亦证明微波加热下的扩散系数高于普通烧结.

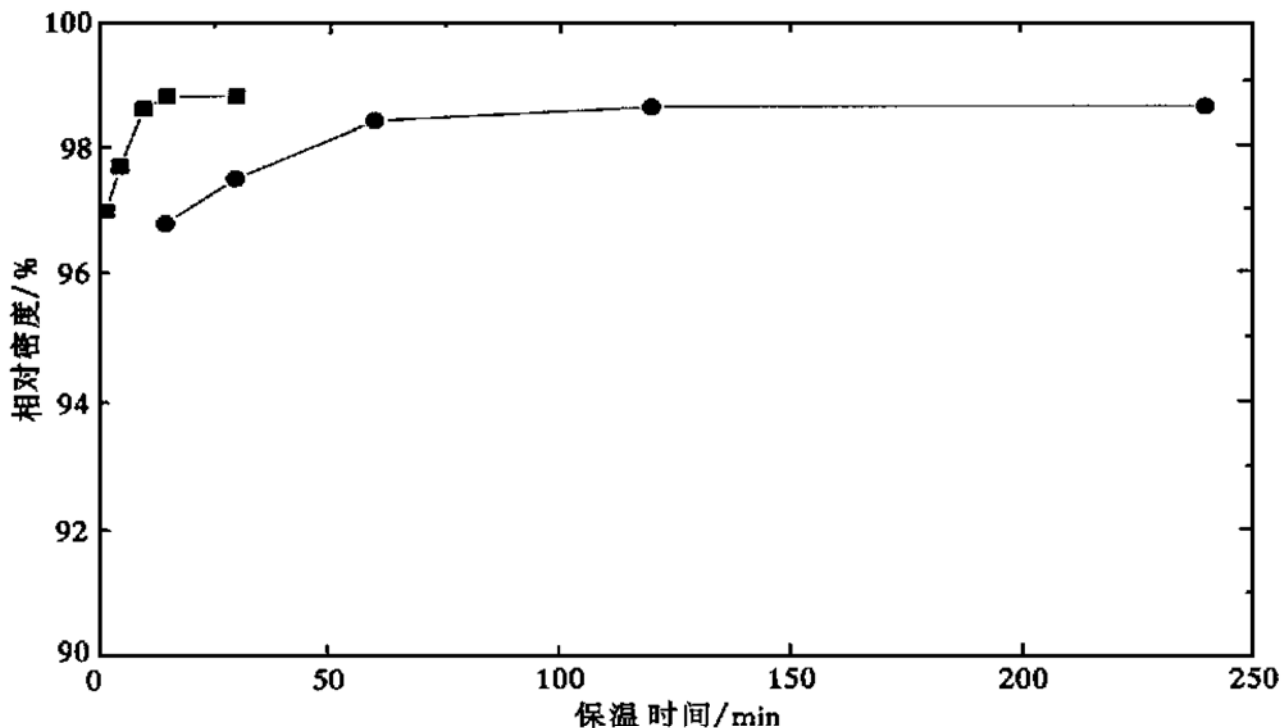


图 2 材料相对密度随保温时间的变化

■为微波加热, ●为普通加热

2.2 晶粒细化与显微结构

图 3 示出两种烧结条件下的材料显微结构. 由图可见对于微波烧结 ($960^\circ\text{C} \times 15 \text{ min}$), 致密度达 98% 以上, 显示出分布均匀、晶粒细小的显微结构, 其平均晶粒尺寸约为 $3.2 \mu\text{m}$. 而普通烧结在同样温度和保温条件下的材料, 其晶粒尺寸远大于微波烧结, 达到 $6 \mu\text{m}$ 以上. 而且显微结构均匀性较差, 在晶界处存在较明显的气孔和较大的第二相析出物. 此外, 致密度也低于微波烧结.

若考察同一烧成温度 (960°C) 不同保温时间下, 两种烧结方式得到材料的晶粒尺寸变化规

律(如表 1 所示). 在达到 98% 以上相对密度时,微波烧结需 10~ 20 min, 相应晶粒尺寸为 3.2~ 3.4 μm ; 而常规烧结需 60~ 240 min, 相应晶粒尺寸为 6.4~ 7.5 μm , 即后者比前者大了 1 倍左右.

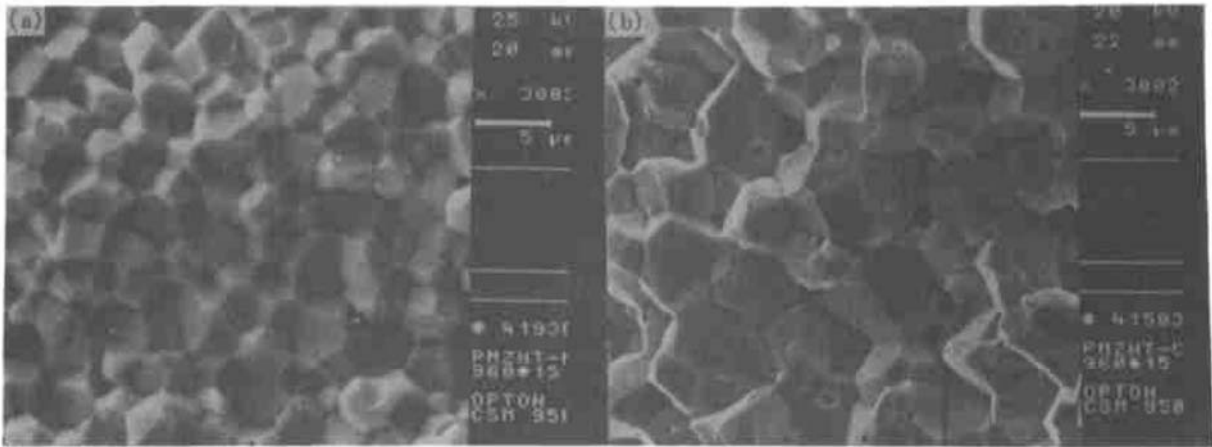


图 3 微波烧结(a)和普通烧结(b)形成的显微结构

表 1 两种烧结模式下晶粒尺寸的差异

保温时间/min	5	10	15	20	30	60	120	240
晶粒尺寸/ μm								
微波烧结	2.8	3.2	3.4	3.5	3.8			
普通烧结			5.6		6.0	6.4	7.0	7.5

尽管过去对氧化物陶瓷微波烧结的研究也有一些细化晶粒的报道, 但该效应远不如弛豫铁电陶瓷这样显著. 如 Patterson 等人^[16]将 Al_2O_3 烧结到 98% 以上相对密度, 微波与常规烧结的晶粒尺寸分别为 3.19 μm 和 4.38 μm . 我们在研究高纯亚微米的 Al_2O_3 两种烧结过程中致密化与晶粒生长关系时则表明, 在烧结密度达到 99% 时所得晶粒尺寸几乎相近^[17]. 这表明弛豫铁电陶瓷微波烧结快速致密化过程中可更有效的抑制晶粒长大. 这与其特有组成和晶体结构以及同时具有极化损耗和电导损耗这一特性有关.

2.3 介电特性及力学性能

普通烧结的铅系弛豫铁电陶瓷存在机、电强度低的问题, 这主要与其粗化的显微结构有关. 如上讨论, 微波烧结可显著改善显微结构从而可能提高这些性能. 表 2 示出两种烧结条件下材料性能对比: 对于微波烧结 $960\text{ }^{\circ}\text{C} \times 15\text{ min}$ 样品, 其击穿场强达到 10.5 kV/mm, 而普通烧结仅有 6.2 kV/mm. 同样材料的抗弯强度也由普通烧结的 65 MPa 提高到 89 MPa. 我们知道材料的击穿场强与断裂强度主要受材料内部缺陷及尺寸大小的影响. 这些缺陷通常包括气孔, 晶界夹杂物, 微细裂纹等. 而某些缺陷(如交叉晶界气孔)与晶粒生长及烧结过程有关. 微波烧结试样的晶粒细小有利于减小缺陷尺寸, 是提高抗击穿场强和断裂强度的主要原因之一. 此外, 微波烧结因无热源污染、无热惯性、可快速冷却, 短时间完成烧结及减少铅蒸发, 从而有利于晶界净化和保持微区组成稳定. 这对材料机、电强度提高也有贡献. 值得注意的是: 尽管微波烧结提高了抗击穿场强和断裂强度, 但保持了 PMZNT 材料的高介电常数. 图 4 示出在一宽广温度范围内材料介电常数和损耗角的变化情况. 显然, 当微波烧结保温时间为 10~ 30 min, 均可获得较高的介电常数, 尤其是保温 15 min, 其介电常数达到 20 000 以上, 这与普通烧

结保温 2 h 样品的介电常数相当.

表 2 微波与普通烧结的试样的性能对比

加热模式	烧结条件	密度/% TD	晶粒尺寸/ μm	介电常数 / ϵ_{max}	击穿场强 / $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$	抗弯强度 /MPa
微波烧结	$960\text{ }^{\circ}\text{C}\times 15\text{ min}$	98.9	3.2	20 100	10.5	89
普通烧结	$960\text{ }^{\circ}\text{C}\times 2\text{ h}$	98.7	7.0	20 180	6.2	65

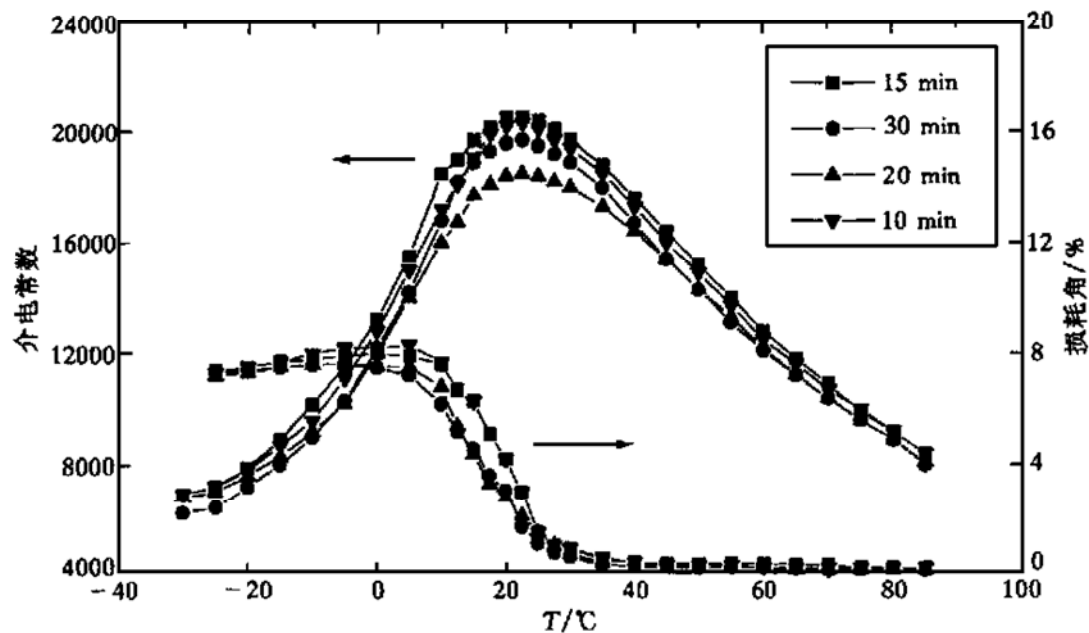


图 4 不同保温时间微波烧结试样的介电特性

3 结论

采用 2.45 GHz 微波烧结系统和复合式加热结构对 PMZNT 弛豫铁电陶瓷可实现快速均匀烧结, 烧结时间由普通烧结数小时减少至 10~ 20 min. 微波烧结的突出优点主要有以下两点: (1) 在达到快速致密化(98.8% TD) 以上时, 可获得细小均匀显微结构, 晶粒尺寸由常规烧结的 7 μm 左右减少至 3.4 μm , 同时各种缺陷尺寸显著减小. (2) 显著提高材料的抗击穿场强和断裂强度, 分别由普通烧结的 6.2 kV/mm 和 65 MPa 提高到 10.5 kV/mm 和 89 MPa, 并且保持高的介电常数($\sim 20\,000$).

参 考 文 献

- 1 Shrout T R, Halliyal A. Preparation of lead-based ferroelectric relaxors for capacitors. Am Ceram Soc Bull, 1987, 66(4): 704
- 2 Wang Y, Gui Z L, Li L T, et al. Dielectric constant versus ageing time for the doped PMN-PZN-PT ferroelectric relaxor ceramic of ZSU MLCs. J Mater Sci Lett, 1995, 14: 695
- 3 Sheppard L. Progress continues in capacitor technology. Am Ceram Soc Bull, 1993, 73(3): 39
- 4 李龙土. 弛豫铁电陶瓷研究进展. 硅酸盐学报, 1992, 20(5): 476
- 5 Sutton W H. Microwave processing of ceramic materials. Am Ceram Soc Bull, 1989, 68(2): 376
- 6 Fang Y, Agrawal D K, Roy D M, et al. Microwave sintering of hydroxyapatite ceramics. J Mater Res, 1994, 9(1): 180
- 7 Binner J G P, Hassine N A, Cross T E. The possible role of the pre-exponential factor in explaining the increased reaction rates observed during the microwave synthesis of titanium carbide. J Meter Sci, 1995, 30: 5 389

- 8 Xie Z P, Li J B, Huang Y, et al. Microwave sintering behaviour of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ with agglomerate. *J Mater Sci Lett*, 1996, 15: 1 158
- 9 Xie Z P, Fan X D, Huang Y. Accelerated sintering and phase transformation of TiO_2 in microwave radiation. *J Mater Res*, 1998, 13 (12): 3 166
- 10 Clark D E, Folz D C, Schulz R L, et al. Recent developments in the microwave processing of ceramics. *Materials Research Society Bulletin*, 1993, XV III(11): 41
- 11 Xie Z P, Huang Y, Zhang R, et al. Microwave sintering of Ce-Y-ZTA composites. *Am Ceram Soc Bull*, 1997, 76(11): 46
- 12 Gui Z L, Cui P S, Wang Y, et al. Effect of processing on properties of PMN-based ferroelectric relaxor ceramics. In: Han Y, ed. *Advanced Structural Materials*, Vol 2. Amsterdam: Elsevier Science Publisher, 1991. 463
- 13 谢志鹏, 郑隆烈, 黄 勇, 等. 矩形多模谐振式高温微波加热腔. 中国专利, 专利号: ZL 94 2 00011.0
- 14 Xie Z P, Huang Y, Wu J G, et al. Microwave debinding of a Ceramic injection moulded body. *J Mater Sci Lett*, 1995, 14: 794
- 15 Janney M A, Calhoun C L, Kimrey H D. Diffusion controlled processes in microwave-fired oxide ceramics. In: Snyder W B, Sutton W H, Johnson D L, eds. *Microwave Processing of Materials II*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol 189. Pittsburgh: Materials Research Society, 1991. 215
- 16 Patterson M C L, Kimber R M, Apte P S. The properties of alumina sintered in 2.45 GHz microwave field. In: Snyder W B, Sutton W H, Johnson D L, eds. *Microwave Processing of Materials II*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol 189. Pittsburgh: Materials Research Society, 1991. 257
- 17 Xie Z P, Yang J L, Huang X D, et al. Densification and grain growth of alumina by 2.45 GHz microwave processing. *Materials Letters*, 1998, 37: 215