

文章编号: 1005—8893 (2002) 02—0061—04

功能陶瓷晶须的研究进展^{*}

朱 雯

(常州技术师范学院 应用化学系, 江苏 常州 213001)

摘要: 以目前研究比较成功的 BaTiO₃ 晶须为例, 介绍了功能陶瓷晶须的制备方法、晶须定向排布的成型方法和晶须在基体中的定向排布对材料性能的改善, 并展望了今后的研究方向。

关键词: 功能陶瓷晶须; 晶须定向; 性能

中图分类号: TQ 343

文献标识码: A

晶须 (whisker) 是高强度的一维单晶体。具有实用价值的晶须直径大约在 (1~10) μm 之间, 其长度与直径之比在 5~1 000 之间。又由于晶须是高纯材料, 故没有或很少有内部结构缺陷, 因而其强度远高于一般尺寸的同种材料^[1]。

按材料分类, 晶须可分为有机化合物晶须、金属晶须和陶瓷晶须 3 类。由于陶瓷晶须的强度和耐热性能优于其它两类晶须, 故目前绝大多数有工业价值的晶须都是陶瓷晶须。根据晶须在复合材料中的作用, 晶须可分为结构陶瓷晶须和功能陶瓷晶须两类。结构陶瓷晶须的主要用途是作复合材料的增强骨架, 得到晶须补强的复合材料; 功能陶瓷晶须具有特殊的物理性质, 以这些晶须为增强骨架的复合材料变成为具有相应性质的功能材料^[2]。例如, 纯铁和共晶成分的 Fe—Co 合金晶须具有特殊的铁磁性 (比三维材料强的多); BaTiO₃ 晶须具有优良的压电性, 可用作电子材料。

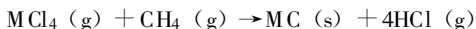
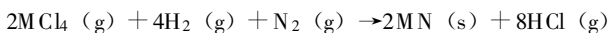
1 功能陶瓷晶须/纤维的制备方法

晶须的制备方法有多种, 下面着重介绍在制备功能陶瓷晶须/纤维中应用较广的几种方法。

1.1 化学气相沉积法 (简称 CVD 法)

CVD 法 (Chemical Vapor Deposition method)

是通过气态原料在高温下反应, 并沉积在衬底上而长成晶须。以国际上新近发展的难熔金属氮化物和碳化物陶瓷晶须的制备为例, 其基本反应式如下:



式中 M 代表难熔金属。

在 CVD 法中影响晶须生长的因素有^[2]: 反应温度, 衬底材料 (或添加剂), 反应气体的成分 (流量比)、总流量和流速。

1.2 水热法

水热法 (Hydrothermal Synthesis Method) 是利用湿化学法直接合成单晶体和高性能金属化合物粉体的先进方法之一^[3], 主要用于电介质、铁电、压电微粉以及功能陶瓷的纤维状粉末和晶体的合成等。水热法制备晶须是一种很有希望的晶须制备新方法, 可以通过改变系统组成和工艺条件制备各种形状的材料 (包括晶须), 工艺简单, 污染很小。以日本清水研究室提出的水热法制备 BaTiO₃ 晶须/纤维为例, 其反应过程如下: 将 KDC 法 (Kneading—Drying—Calcination method) 制备出 K₂Ti₄O₉ 晶须水合 4 天后与 Ba(OH)₂·8H₂O 以 Ba/Ti 比为 1 的比例在 150℃条件下水热反应 24 h, 产物经过滤、水洗、干燥后即可得到淡黄色 BaTiO₃ 晶须, 长度为 100 μm~1 mm, 直径为 (1~10) μm。

* 收稿日期: 2001—09—07

作者简介: 朱雯 (1973—), 女, 江苏常州人, 讲师, 研究生。

在水热法中影响晶须生长的因素为反应溶液的浓度、反应溶液中 pH 值的大小、反应温度、反应时间等。

1.3 溶胶—凝胶法

溶胶—凝胶技术 (Sol—gel Process) 是指金属有机或无机物经过溶液、溶胶、凝胶而固化, 再经热处理而成氧化物或其它化合物固体的方法。制备纤维材料是溶胶—凝胶法的特点之一^[4]。当分子前驱体经化学反应形成类线性无机聚合物或络合物间呈类线性缔合时, 使体系粘度不断提高。当粘度值达 $(10 \sim 100) \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 时, 通过挑丝或漏丝法可从凝胶中制成凝胶纤维, 经热处理后可转变成相应的陶瓷纤维。

采用醇化物作为前驱体能制备出 LiNbO_3 、 BaTiO_3 ^[5]、 PbTiO_3 ^[6]、PZT、PLZT 纤维, 这些都是具有吸引力的传感器材料。

2 BaTiO_3 晶须的研究进展

目前常见的功能陶瓷晶须有 TiO_2 、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 等几种。由于 BaTiO_3 晶须结构、组成简单, 相对于其它晶须有很强的借鉴作用, 因此, 我们以此为例来介绍功能陶瓷晶须的研究进展。

2.1 热处理过程中 BaTiO_3 晶须的形貌变化

2.1.1 BaTiO_3 晶须热处理后的形貌变化

BaTiO_3 晶须在 1250°C 以下颜色仍呈浅黄色, 晶须的形态和立方相晶型未发生变化; 加热到 1300°C 后, 晶须的颜色变为浅棕色, 表面的晶粒略有增大, 但晶须的形态没有发生大的变化^[7]。XRD 衍射曲线表明, 1250°C 条件下, BaTiO_3 晶须仍为立方相, 而 1300°C 后转化为四方相。

2.1.2 烧结体中 BaTiO_3 晶须的形貌变化

大原将 BaTiO_3 晶须在 100 MPa 的压力下干压成型, 1400°C 烧结 5 h 后以 300°C/h 的速度冷却, 得到的烧结体密度大约是理论密度的 70%。大原指出: 生坯中 BaTiO_3 晶须分布在与成型压力垂直的面上, 烧结后晶须完全消失, 但 BaTiO_3 粒子的晶轴定向性保持不变^[8]; 干压成型法使 BaTiO_3 晶须在生坯的表面和内部都能部分定向排列。 1250°C 烧结 1 h 后晶须表面的晶粒逐渐减少, 晶须束开始形成。 1300°C 烧结 1 h 后, 晶须表面的

晶粒完全消失, 纤维态 BaTiO_3 粒子开始重排^[9]。在晶须束形成的过程中, 晶须束中的气孔消失; 在晶须束重排的过程中, 晶须束间的气孔收缩。当 1450°C 时, 烧结体的密度最大。晶轴的定向性随着烧结温度的升高而增大。

2.2 BaTiO_3 晶须定向排布的成型方法

晶须杂乱排布不能充分地发挥出晶须的作用。热压烧结可以使晶须在热压面上 (垂直于热压方向) 产生部分二维定向分布, 而且材料的性能也存在着一定的各相异性, 在垂直于热压方向上材料的力学性能和物理性能都明显高于平行于热压的方向。除热压烧结可以使晶须实现部分二维定向以外, 在坯体成型过程中, 还可以采用一些特殊的成型方法使晶须产生定向或部分定向。主要方法有: 抽滤—叠层 (filtering—sheet overlapping)、轧膜成型 (roll compaction)、浇注成型 (slip—casting)、注射成型 (injection moulding)、流延法 (tape—casting 或 doctor—blade)、挤制成型 (extrusion) 等, 也有一些报道采用电磁场来使晶须定向排布。其中以流延法和挤制成型效果最好, 均能使晶须产生很好的一维定向效果^[10]。

2.2.1 挤制成型

将 BaTiO_3 晶须放入含有分散剂 (Ceruna D305) 的水中分散, 然后向水溶液中加入 20% 的甲基纤维素树脂。 BaTiO_3 晶须粒子在此混合物中的体积比为 60%。然后将混合物从带有小孔 (直径为 0.5 mm) 的塞子中挤出, 挤出的棒状物放在玻璃板上, 120°C 条件下干燥 24 h, 然后将其切成 50 mm 长的小棒 (晶须在小棒中沿挤出方向排列)。将棒状物放进模具中 (50 mm 长 $\times 10 \text{ mm}$ 宽 $\times 5 \text{ mm}$ 高), 在 80 MPa 的压力下单轴向压制成型, 压块在 600°C 保温 5 h 以除去黏合剂, 进一步在 1400°C 条件下烧结 3 h, 然后以 300°C 的速度冷却。这样制备的陶瓷中 BaTiO_3 晶须沿挤出方向定向排列的程度高达 76%, 陶瓷的密度可达理论密度的 80% 以上^[11]。

2.2.2 流延法

将 BaTiO_3 晶须、粘结剂 PVB、增塑剂甘油和邻苯二甲酸二辛酯、乙醇溶剂混合后球磨 36 h, 浆料超声波分散 5 min 后真空脱气, 即可用于流延成型。实验中用玻璃做衬底, 浆料在空气中自然干燥成膜, 厚度为 $200 \mu\text{m}$ 左右, 剥离后, 将膜裁成 $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 的方块, 经叠层 (60 ~ 80 层), 预

压, 即可得层状素坯。素坯经真空脱粘结剂, 在 1 400 ℃, 35 MPa 下热压烧结后获得样品。

在流延法中影响晶须定向的因素很多^[12], 主要有浆料的粘度、刮刀的运动速率、晶须的长径比等。为了提高烧结体的密度, 将 BaTiO₃ 晶须和普通 BaTiO₃ 粉体混合压制成型^[13]。这种陶瓷生坯和烧结体的密度随着粉体加入量的增加而增大, 并且掺入的普通 BaTiO₃ 粉体 (至少达 50%) 的晶粒大小在烧结后没有显著的变化。

2.3 BaTiO₃ 晶须定向度的表征方法

晶须定向度的表征方法有很多种, 可以采用形貌观察法对晶须定向排布情况进行定性地评价, 也可以通过 X 射线衍射对晶须定向度进行定量地评价。BaTiO₃ 晶须定向度的表征方法采用 Lotgering 于 1959 年在研究铁氧体的择优取向时提出的 *f* 取向因子法^[14]:

$$f = (P - P_v) / (1 - P_v)$$

$$P = \sum (I_{h00} + I_{00l}) / \sum I_{total}$$

式中: $\sum (I_{h00} + I_{00l})$ 为 (h00) 和 (00l) 衍射峰的叠加强度; $\sum I_{total}$ 为 (hkl) 衍射峰的整体强度; *P_v* 为 BaTiO₃ 粉体的强度值。

BaTiO₃ 晶须挤制成型后烧结的试样的晶轴定向度值如表 1 所示^[15]。可见, BaTiO₃ 四方晶胞的 *c* 轴和 *a* 轴是沿挤出方向定向的。另外, 生坯中晶须的定向是平行于挤出方向的, 烧结后, BaTiO₃ 晶粒的晶轴定向性保持不变。

表 1 试样的晶轴定向度值

试样	晶轴定向度
From fibrous BaTiO ₃	XZ—plane 1. 2
	XY—plane 3. 2
From commercial powder	XZ or XY—plane 1. 0

2.4 BaTiO₃ 晶须陶瓷的压电性研究

发展晶粒取向压电陶瓷, 其目的是使径向振动机电耦合系数 *K_P* ≈ 0, 提高材料厚度振动的机电耦合系数 *K_t*, 使 *K_t* 与 *K_P* 的比值保持尽可能大, 以满足高频领域应用需要, 如 B 超探头等。

将 BaTiO₃ 晶须在 100 MPa 的压力下干压成型, 1 400 ℃烧结 5 h 后以 300 ℃/h 的速度冷却。这样得到的烧结体在不同方向上的介电常数是不同的^[16]。即: 在平行压力方向上介电常数为 550, 在垂直压力方向上介电常数为 2 008。据报道: BaTiO₃ 单晶 *c* 轴方向上介电常数为 168, *a* 轴方向介

电常数是 2 920。这说明在 BaTiO₃ 晶须陶瓷中存在着 *c* 轴优先定向性。BaTiO₃ 晶须陶瓷的压电常数 *d₃₃* 也非常大, 约为 270 pc/N, 而普通的 BaTiO₃ 陶瓷的 *d₃₃* 值只有 191 pc/N。这说明高度的晶轴定向有利于压电性能的改善。

挤制法成型后烧结成的 BaTiO₃ 晶须陶瓷的介电常数也随着定向程度的升高而急剧增大。例如: 当 BaTiO₃ 晶须陶瓷的定向程度 *f* = 76. 4 % 时, 介电常数是 2 700, 这是粉状 BaTiO₃ 陶瓷介电常数 ($\epsilon_r = 1\ 800$) 的 1. 5 倍。

将挤制法成型后烧结成的 BaTiO₃ 晶须陶瓷试样分别沿平行 (XZ—plane) 和垂直 (XY—plane) 挤出方向切片, 以便研究晶轴定向性对压电性的影响。表 2 是 BaTiO₃ 晶须和 BaTiO₃ 粉烧结试样的压电性参数。XY 面和 XZ 面的介电常数在极化后降低, 而由 BaTiO₃ 粉烧结成的试样的介电常数保持不变。这一结果与 BaTiO₃ 晶须沿挤出方向上 *c* 轴定向的结论是一致的。在 BaTiO₃ 晶须晶轴定向方向上, *g₃₃* 和 *g₃₁* 值大幅度提高, 而 *K₃₃* 和 *K₃₁* 值几乎不变。

另外, 研究了 BaTiO₃ 晶须/粉体复相陶瓷的晶轴定向性的变化及对压电性的影响。发现随着粉体掺入量的增加, 晶须的定向程度迅速降低。当粉体加入量超过 50% 后, 烧结体中晶须的定向性趋于消失。BaTiO₃ 晶须陶瓷仅在径向方向上存在谐振, 随着粉体的加入, 晶须定向程度降低, 在厚度方向也出现了谐振现象^[13]。

表 2 试样的压电性

极化后	具有定向性的 BaTiO ₃ 晶须陶瓷		普通 BaTiO ₃ 粉陶瓷
	XY (<i>P</i> // <i>Z</i>)	XZ (<i>P</i> ⊥ <i>Z</i>)	
ϵ / ϵ_0	1 050	900	1 800
$\epsilon_{33} / \epsilon_0$	630	750	1 700
<i>K₃₃</i> %	31	—	2
<i>g₃₃</i> (mV mN ⁻¹)	18	—	11
<i>K₃₁</i> %	—	19	20
<i>g₃₁</i> (mV mN ⁻¹)	—	8	4

说明: *P* 和 *Z* 分别代表极化方向和挤出方向。

3 功能陶瓷晶须的研究展望

虽然功能陶瓷晶须的研究和应用已经取得了较大的进展, 但是距晶须材料的大规模工业化应用还有一定的距离。1996 年沈阳立昂新材料有限责任公司开发生产了 CaSO₄ 晶须, 价格很低 (10 元/kg ~ 12 元/kg), 使晶须的扩大应用成为可能。1997 年 ~ 1998 年, 西南交通大学和青岛化工学院开发

成功 ZnO 晶须生产技术。当前, 世界各国对晶须的研究开发非常活跃, 生产规模日益扩大, 应用领域不断拓宽, 展示了十分广阔的前景。今后的研究工作应从理论和应用两方面同时进行。

从理论方面, 深入研究功能陶瓷晶须的生长机理、纤维结构及相关的应用基础理论, 以及晶须与基体界面的结构和性能的关系, 界面结构的影响因素等等。

从应用方面, 晶须作为一种新颖的增强材料具有高强、坚韧、耐热、耐磨、防腐、绝缘、导电、减振、阻尼、阻燃、吸波等许多特殊功能, 继续开发各种具有优异性能的低成本的功能陶瓷晶须材料, 广泛应用于航空、航天、舰艇、汽车、机械、电子、仪表、医疗、交通、化工等诸多领域; 重视晶须的后续研究, 如表面处理和分散工艺; 加强功能陶瓷晶须的产业化研究, 包括改进制备工艺、提高产率、降低成本, 改进晶须与基体材料复合技术等。

参考文献:

- [1] 袁建君, 方琪, 刘智恩, 等. 晶须的研究进展 [J]. 材料科学与工程, 1996, 14 (4): 1—7.
- [2] 潘金生, 陈永华. 晶须及其应用 [J]. 复合材料学报, 1995, 12 (4): 1—7.
- [3] Dawson W S. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders [J]. Am Ceram Soc Bull, 1988, 67 (10): 1 673—1681.
- [4] 丁子上, 翁文剑. 溶胶—凝胶技术制备材料的进展 [J]. 硅酸盐学报, 1993, 21 (5): 443—449.
- [5] Yoko T, Kamiya K, Tanaka K. Preparation of Multiple Oxide

- BaTiO₃ Fibers by the Sol—gel Method [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 3 922—3 229.
- [6] Kim C E, Park Y I, Lee H W. Preparation of PbTiO₃ Fibers Using Triethanolamine—complexed Alkoxide [J]. J Mat Sci Lett, 1997, 16: 96—100.
- [7] Yoshinobu Ohara, Masaru Miyayama, Tadao Shimizu, et al. Barium Titanate Fabricated from Fur—fibers [J]. J Mater Sci: Mater in elec, 1996, 7: 27—33.
- [8] Yoshinobu Ohara, Kunihiro Koumoto, Kiroaki Yanagida. Effect of Crystal—Axis Orientation on Dielectric Properties of Ceramics Prepared from Fibrous Barium Titanate [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77 (9): 2 327—2 331.
- [9] Yoshinobu Ohara, Takeohi Taki, Masaru Miyayama, et al. Sintering of Barium Titanate Powder Compacts with Preferred Orientation [J]. J Mater Sci, 1996, 31: 5 327—5 332.
- [10] 汪长安, 黄勇, 郭海, 等. 定向排布的 SiC 晶须补强 Si₃N₄ 复合材料的制备 [J]. 硅酸盐学报, 1997, 25 (1): 54—60.
- [11] 汪长安, 黄勇. 复合材料挤制成型过程中晶须的定向排布 [J]. 硅酸盐通报, 1999, (1): 48—51.
- [12] 曾宇平, 江东亮, 谭寿洪, 等. 定向排布层状 SiC 晶须补强 Al₂O₃ 复相陶瓷的制备及其性能 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26 (5): 558—564.
- [13] Ohara Y, Koumoto K, Yanagida H. Effect of Crystal—Axis Orientation on Resonance Mode of BaTiO₃ Ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (6): 1 674—1 677.
- [14] 黄勇, 汪长安, 李建保, 等. 定向排布的晶须复合材料中晶须定向度的表征方法 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26 (1): 75—80.
- [15] Ohara Y, Kaki T, Koumoto K, et al. Crystal—axis Oriented Ceramics Prepared from Fibrous Barium Titanate [J]. J Mater Sci Lett, 1992, 11: 1 327—1 329.
- [16] Ohara Y, Koumoto K, Yanagida H. Barium Titanate Ceramics with High Piezoelectricity Fabricated from Fibrous Particles [J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68 (4): C108—C109.

Progress of Research on Functional Ceramic Whiskers

ZHU Wen

(Department of Applied Chemistry, Changzhou Teachers College of Technology, Changzhou 213001, China)

Abstract: Taking for example BaTiO₃ whiskers which are successfully developed, we introduced the fabrication methods, whisker orientation methods and the degree of crystal—axis orientation. Chemical Vapor Deposition method, Hydrothermal Synthesis method and Sol—Gel process are popularized on fabricating functional ceramic whiskers. Extrusion, Tape—casting, Slip—casting, injection moulding and roll compaction are whisker orientation methods; they can effectuate whiskers' low dimensions of one dimension or two dimensions.

The improvement of material properties by whiskers orientated in the matrix is also introduced, such as piezoelectric properties. Future research directions of functional ceramic whiskers are suggested and it is shown that whisker is a new kind of reinforcing, toughening, heat—resisting materials and is suitable for engineering plastics and composite materials, especially for thermosetting resins.

Key words: functional ceramic whiskers; whisker orientation; properties