

文章编号: 1000-324X(2006)04-0885-08

V₂O₅-B₂O₃ 掺杂钛酸锌陶瓷的相转变及晶粒生长动力学

刘向春, 赵丽丽, 高峰, 燕小斌, 田长生

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

摘要: 通过化学法结合固相烧结技术制备了钛酸锌陶瓷, 掺杂 V₂O₅ 和 B₂O₃ 降低了陶瓷的烧结温度, 研究了 V₂O₅-B₂O₃ 掺杂钛酸锌陶瓷的低温烧结行为、降温机制、相转变机制以及晶粒生长动力学特性. 结果表明, V₂O₅-B₂O₃ 掺杂有效地将钛酸锌陶瓷烧结温度从 1100°C 降至 900°C 以下; V₂O₅-B₂O₃ 复合掺杂缩小了六方相分解的温度区间; 高 V₂O₅ 含量的复合掺杂试样中, 产生了异常长大的晶粒, 随 B₂O₃ 加入量增加, 晶粒趋于均匀一致; 采用 TPPE (Tradition Phenomenological Rate Equation) 描述晶粒生长机制, 计算得晶粒生长激活能为 315.5 kJ/mol, 晶粒生长表达式为: $G = K_0 \sqrt[3]{\exp(-315.5 \times 10^3/RT)}$.

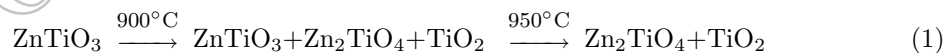
关键词: 钛酸锌; 低温烧结; X 射线衍射; 动力学

中图分类号: TM28 **文献标识码:** A

1 引言

20 世纪 90 年代以来, 通信技术迅猛发展促使微波电路不断向小型化、集成化和低成本方向发展. 多层结构是实现这一目标的主要手段. 在多层结构中, 要求电介质材料具有较低的烧结温度, 以便能够与内置电极层在低于金属导体的熔点温度下达到良好的共烧兼容. 金属银和铜以其导电性能好、价格低廉等优点正在代替价格昂贵的钯、铂等贵金属, 成为制作低温共烧陶瓷 (LTCCs) 内电极的新宠. 但是银和铜的熔点分别为 961 和 1064°C, 而一般陶瓷材料的烧结温度往往高于 1000°C. 因此, 为了使用银、铜内电极, 降低元件制作成本, 低温烧结成为目前微波介质陶瓷研究的主要课题之一.

钛酸锌陶瓷具有优良的微波介电性能, 而且不加入烧结助剂即可于 1100°C 烧结, 因此引起了研究人员广泛关注, 文献报道^[1,2], 不添加其他物质时, 六方相 ZnTiO₃ 会在 945°C 以上分解为立方相 Zn₂TiO₄ 和金红石相; Kim 等^[1,2] 研究表明, 实际的相分解在 900°C 就已经开始, 到 945°C 时完全分解. 这个结果可表述如下:



六方相 ZnTiO₃ 分解产生的立方相 Zn₂TiO₄ 微波介电性能极差, 会严重恶化陶瓷的微波介电性能^[3~5]. 因此, 为实现与银内电极低温共烧并获得具有良好介电性能陶瓷, 必须将钛酸锌陶瓷的烧结温度降低到 900°C 以下.

收稿日期: 2005-07-06, 收到修改稿日期: 2005-09-06

基金项目: 西北工业大学博士论文创新基金 (CX200408); 国家自然科学基金 (60501015)

作者简介: 刘向春 (1975-), 男, 博士研究生. E-mail: liuxc@126.com

本文采用纳米锐钛矿型 TiO_2 、碱式碳酸锌作为原料制备钛酸锌陶瓷, 掺入 V_2O_5 和 B_2O_3 降低陶瓷的烧结温度, 研究 V_2O_5 和 B_2O_3 降温的机理、相转变机制以及晶粒生长动力学特性, 揭示复合掺杂对钛酸锌陶瓷晶粒生长的影响规律.

2 实验

采用分析纯碱式碳酸锌 ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2\cdot(\text{OH})_6$) 和纳米锐钛矿 (TiO_2 ; $>99.0\%$; $d \approx 30\sim 80\text{nm}$) 作为原料, 通过氧化物固相烧结法结合化学法合成 ZnTiO_3 . 将选取的原料按化学计量比配比, 以无水乙醇和锆球为介质, 用行星式球磨机将其混磨 24h. 湿料在 80°C 烘干后, 在 750°C 预烧 2h. 将预烧粉分别加入 1.0wt% 不同配比的 V_2O_5 和 B_2O_3 复合添加剂 (添加剂配比见表 1) 后, 球磨混料 12h. 湿料经烘干, 加入 2wt%PVA 造粒, 干压成型 (120MPa) 制成 $\phi 12\text{mm} \times 1.2\text{mm}$ 圆片, 然后烧结 4h 成瓷.

表 1 氧化物复合掺杂量及陶瓷的烧结温度

Table 1 Sintering temperature and co-doping concentration

Sample	$\text{V}_2\text{O}_5:\text{B}_2\text{O}_3$ (mol ratio)	Doping concentration/wt%	Sintering temperature/ $^\circ\text{C}$
3VB	3:1	1.00	875~1000
VB	1:1		
VB3	1:3		
V0	1:0		

采用荷兰 PHILIP 公司 X'Pert MPD PRO 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 研究烧结样品的相结构; 采用日本 JEOL 公司 JSM-5800 型扫描电镜 (SEM) 和能谱分析仪 (EDS) 观测分析陶瓷的微观形貌和成分分布; 采用日本 HITACHI 公司的 H-800 型透射电镜 (TEM) 观察原料的微观形貌; 采用 Archimedes 法测量陶瓷的体积密度.

3 结果和讨论

3.1 V_2O_5 和 B_2O_3 对陶瓷相结构的影响

图 1 为不同烧结温度的掺杂 3VB 和 V0 试样的 XRD 图谱. 可以看出, 对于 3VB 掺杂样品, 六方相 ZnTiO_3 在 900°C 开始分解, 930°C 时相分解完成, 而文献报道^[3~6] 及 ZnO-TiO_2 系二元相图表明^[7,8], 六方相分解完成于 945°C (见 (1) 式). 对于 V0 掺杂的试样, 六方相分解完成于 950°C , 这说明 3VB 复合掺杂降低了六方相分解的完成温度, 与 V0 掺杂相比, 也缩小了六方相分解的温度区间.

3.2 V_2O_5 和 B_2O_3 对陶瓷密度的影响

图 2 为不同 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 掺杂的钛酸锌陶瓷的体积密度和收缩率与烧结温度的变化关系曲线. 可以看出, 从 $900\sim 950^\circ\text{C}$, 试样密度及收缩率急剧下降, 其原因主要是: ①小密度金红石的出现; ②激烈相分解反应导致瓷体疏松. 900°C 烧结的掺杂 3VB 陶瓷密度为 $4.95\text{g}/\text{cm}^3$, 为理论密度的 95.7%, 说明掺杂 3VB 有效将钛酸锌陶瓷烧结温度降至 900°C .

3.3 V_2O_5 和 B_2O_3 对陶瓷显微组织的影响

图 3 为 900°C 烧结掺杂不同 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ 钛酸锌陶瓷的 SEM 照片 (样品经热腐蚀), 图中

所出现的白色亮条状物为热腐蚀时出现的沉积相. 可见 V_2O_5 含量较多的样品中有异常大晶粒, 随 V_2O_5 含量降低, B_2O_3 含量增加, 颗粒尺寸趋于均匀; 从晶界形貌看, 多呈弯曲

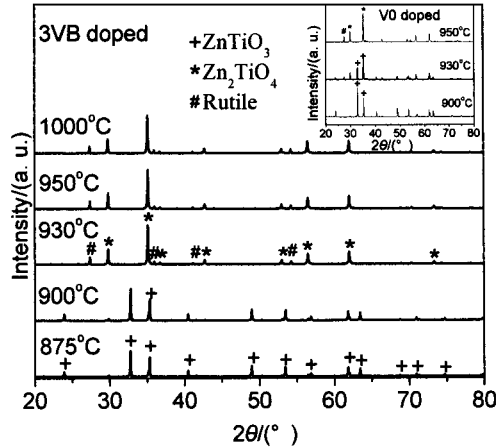


图 1 不同温度下烧结 4h 的掺杂 3VB 和 V0 的钛酸锌陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the zinc titanate ceramics with 3VB and V0 additions sintered at different temperatures for 4h

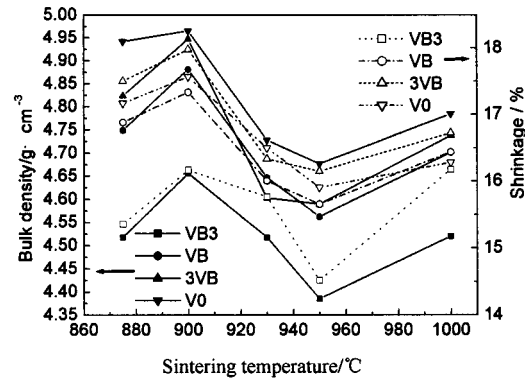


图 2 不同 V_2O_5 - B_2O_3 复合掺杂的钛酸锌陶瓷密度及收缩率与烧结温度的关系曲线

Fig. 2 Bulk density and shrinkage of zinc titanate ceramics with different V_2O_5 - B_2O_3 additives vs sintering temperatures

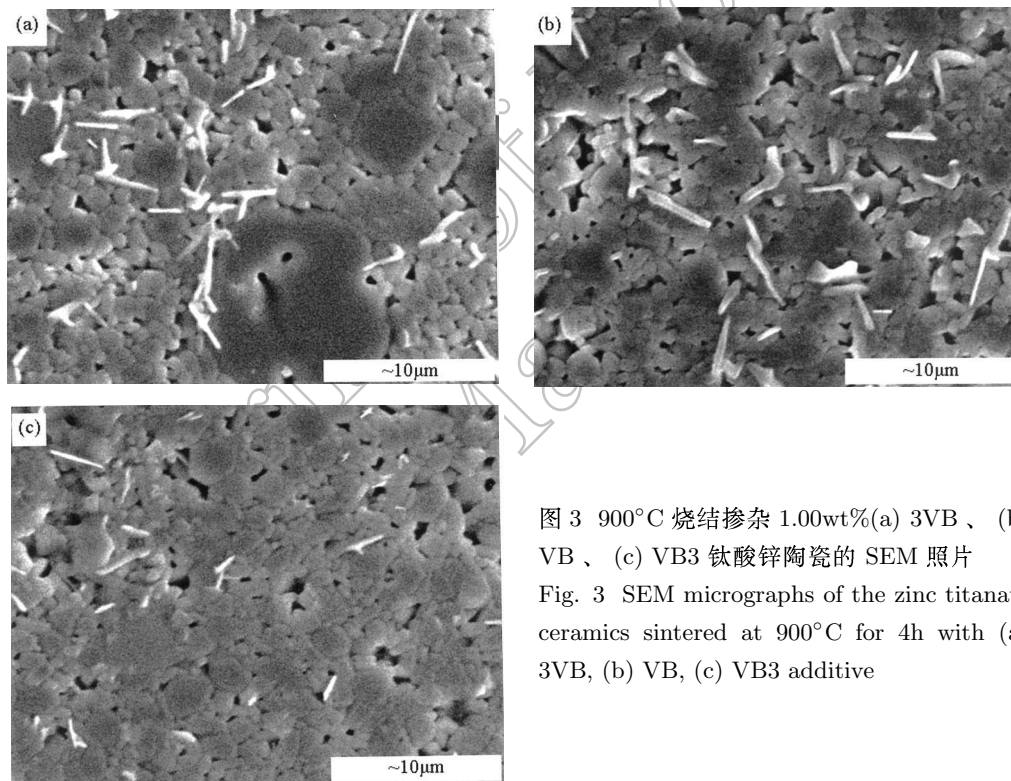


图 3 900°C 烧结掺杂 1.00wt%(a) 3VB、(b) VB、(c) VB3 钛酸锌陶瓷的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of the zinc titanate ceramics sintered at 900°C for 4h with (a) 3VB, (b) VB, (c) VB3 additive

状, 说明烧结过程中可能出现了液相. 因此 V_2O_5 促进陶瓷烧结和晶粒异常长大, 而 B_2O_3 有助于晶粒均匀细化.

3.4 V_2O_5 和 B_2O_3 掺杂陶瓷的相转变及低温烧结机理

为探讨 V_2O_5 - B_2O_3 掺杂钛酸锌的相转变和低烧机理, 我们分别选取 900 和 930°C 烧结的样品进行了 EDS 分析, 结果见图 4、5 和表 2、3. 从图 4 和表 2(表格中所出现的 C 是由

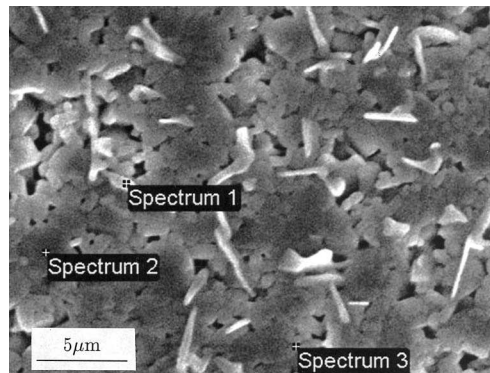


图 4 900°C 烧结的 1.00wt%VB 掺杂钛酸锌陶瓷的 EDS 图谱

Fig. 4 EDS analysis of zinc titanate ceramics with 1.00wt% VB sintered at 900°C

表 2 900°C 烧结的 1.00wt%VB 掺杂钛酸锌陶瓷的 EDS 量化分析*

Table 2 EDS quantum analysis of zinc titanate ceramics with 1.00wt% VB sintered at 900°C*

Spectrum	In stats.	C	O	Ti	V	Zn
1	Yes	11.2	31.9	16.1	4.8	36.0
2	Yes	12.5	29.3	23.7	/	34.5
3	Yes	/	35.6	26.3	/	38.1

* All results are in weight%

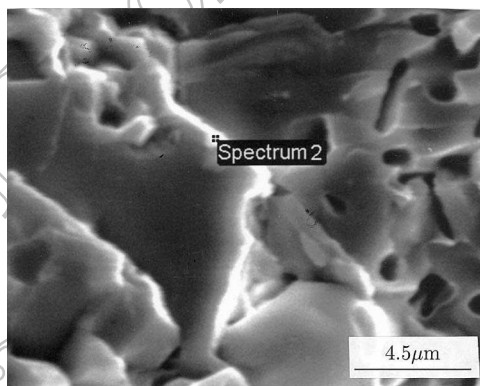
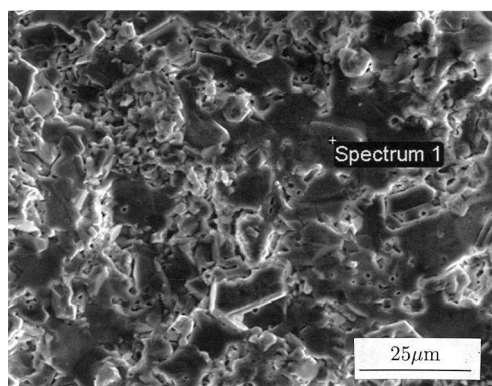


图 5 930°C 烧结的 1.00wt%V0 掺杂钛酸锌陶瓷的 EDS 图谱

Fig. 5 EDS analysis of zinc titanate ceramics with 1.00wt% V0 sintered at 930°C

表 3 930°C 烧结的 1.00wt%V0 掺杂钛酸锌陶瓷的 EDS 量化分析*

Table 3 EDS quantum analysis of zinc titanate ceramics with 1.00wt% V0 sintered at 930°C*

Spectrum	In stats.	O	Ti	V	Zn
1	Yes	37.7	20.5	/	41.8
2	Yes	45.9	18.2	2.0	34.0

* All results are in weight%

(Spectrum 3) 中, 均未发现 V, 量化分析表明这两种晶粒均为 $ZnTiO_3$. 由于 B 的含量较少, 不能从 EDS 分析来确定其具体位置. 从以上分析知, 在 V 富集之处, 六方相最早发生分解, 说

明 V 有助于促进六方相的分解. 比较阳离子的半径, $V^{5+}=0.59\text{\AA}$, $Zn^{2+}=0.74\text{\AA}$, $Ti^{4+}=0.68\text{\AA}$, V 可以进入到 $ZnTiO_3$ 晶格中取代 Zn 或 / 和 Ti; 从 ZnO 和 V_2O_5 二元系相图, 两者能在低温下发生固相反应生成 $Zn_3V_2O_8$. V 在进入到 $ZnTiO_3$ 晶格中取代 Ti 后, 引起晶格畸变, 导致晶格活化能增大, 本来六方相在 900°C 就已经处于亚稳状态, 因此活化能增大更加速结构从亚稳状态向能量较低稳定状态转变, 致使六方相在较低温度下 (930°C) 就完全分解.

从图 5 和表 3 可以看出, 在 V0 掺杂试样中, V 富积于大晶粒的晶界处, 而在大晶粒的内部并没有检测到 V 的存在. 在烧结过程中, 由于 V_2O_5 熔点很低 (680°C), 在 V 富集区会产生较多液相, 促进了其周围颗粒的溶解、扩散和沉析过程, 使得周围晶粒生长速度大于远离富 V 区的晶粒生长速度, 因此产生了异常大晶粒. 而 B_2O_3 加入后, 一般钉扎在钛酸锌陶瓷的晶界处, 抑制晶粒的长大.

3.5 V_2O_5 和 B_2O_3 对陶瓷晶粒生长的影响

高 V_2O_5 含量的复合掺杂试样中产生异常长大晶粒, 随着 B_2O_3 含量增加, 颗粒趋于均匀一致. 为揭示复合掺杂对钛酸锌陶瓷晶粒生长的影响规律, 我们建立了晶粒生长表达式, 计算了晶粒生长指数和晶粒生长激活能.

对经不同温度 ($875\sim 930^\circ\text{C}$) 烧结及 900°C 烧结, 不同保温时间的试样经研磨、抛光及腐蚀后, 根据式 (2) 计算晶粒平均直径 $G(\mu\text{m})$ ^[9], 结果如表 4 和 5 所示.

$$G = D/\sqrt{N} \quad (2)$$

表 4 900°C 烧结试样的平均晶粒尺寸

Table 4 Average grain sizes of the ceramics sintered at 900°C for different time

Sintering time/h	$\ln t$	$G/\mu\text{m}$
1	0	1.06
2	0.69	1.16
3	1.10	1.23

表 5 不同温度烧结试样的平均晶粒尺寸

Table 5 Average grain sizes of the ceramics sintered at different temperatures

Sintering temperature/K	$T^{-1}/10^{-4}\text{K}^{-1}$	$G/\mu\text{m}$
1148	8.71	0.60
1173	8.53	1.19
1203	8.31	3.63

对表 4 和 5 中数据进行拟合, 结果表明 Tradition Phenomenological Rate Equation (TPRE) 模型^[10,11] 最适用. 该式为:

$$G^n - G_0^n = Kt\exp(-Q/RT) \quad (3)$$

式中: G, G_0 为经 $T(\text{K})$ 温度下烧成 $t(\text{h})$ 时间保温处理后的平均晶粒尺寸及初始晶粒尺寸; n 为晶粒生长指数; R, T 代表气体常数和绝对温度; K 是一常数; Q 为晶粒生长激活能. 一般情况下 $G_0 \ll G$, 故有:

$$G^n = Kt\exp(-Q/RT) \quad (4)$$

利用上式处理表 4 的数据, 得图 6 所示的 $\ln G - \ln t$ 关系曲线, 求得其斜率 $1/n$, 从而可以计算出晶粒生长指数 n 为 7.

晶粒生长指数 n 值的大小一定程度上反映了晶粒生长过程中的传质机理, 在这里 $n=7$ 反映了富含 V 和 B 的颗粒钉扎在陶瓷的晶界处, 通过颗粒阻滞机理抑制晶粒生长^[12], 而 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 是通过晶界颗粒在钉扎过程中进行扩散传质的^[13]. 烧成温度间隔小, 烧成过程中的传质机理几乎不随温度变化, 因此, n 值不随温度变化. 在此基础上, 用 (4) 式来处理表 5 中的数据, 可得 $\ln(G^n/t) - 1/T$ 关系曲线, 结果如图 7 所示, 由其斜率 $(-Q/R)$ 求得

晶粒生长激活能为 315.5kJ/mol. 因此, 可以建立 V_2O_5 - B_2O_3 复合掺杂钛酸锌陶瓷的晶粒生长表达式为:

$$G = K_0 \sqrt[3]{\text{texp}(-315.5 \times 10^3/RT)} \quad (5)$$

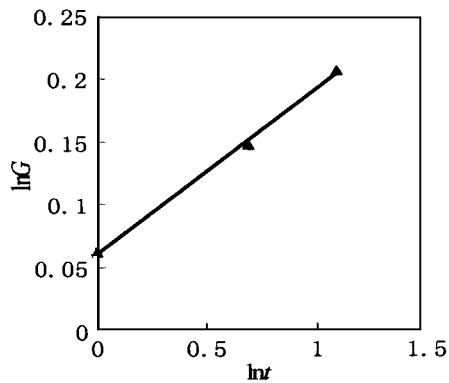


图 6 $\ln G$ - $\ln t$ 关系曲线

Fig. 6 Plot of $\ln G$ versus $\ln t$

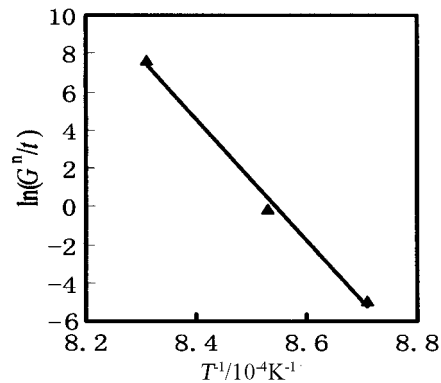


图 7 $\ln(G^n/t) - (1/T)$ 关系曲线

Fig. 7 Plot of $\ln(G^n/t)$ versus $(1/T)$

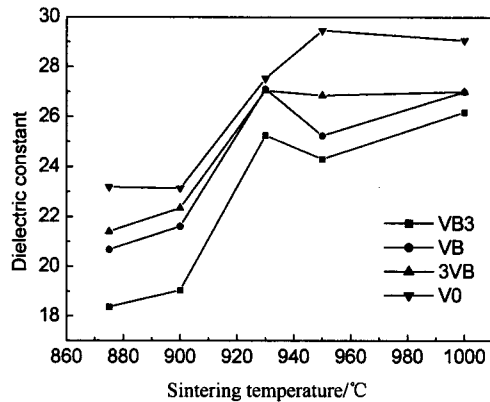


图 8 V_2O_5 - B_2O_3 掺杂样品的介电常数与温度的关系曲线

Fig. 8 Dielectric constant of samples with different V-B additives vs sintering temperatures

以上分析表明, 高 V 含量试样中, 在 V 富集处产生晶粒异常生长, 加入 B_2O_3 后, 富含 V 和 B 的颗粒钉扎在陶瓷的晶界处, 通过颗粒阻滞机理抑制晶粒异常生长, 同时 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 通过晶界颗粒在钉扎过程中进行扩散传质, 特别由于 V^{5+} 半径与 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 半径相近, 故能与它们发生不等价取代, 致使晶格畸变, 导致阳离子空位增加, 这有助于阳离子结构基元的移动, 而且阳离子空位浓度的增大, 必将促进 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 的扩散, 从而提高了晶粒生长速度. 所以在 V_2O_5 - B_2O_3 掺杂钛酸锌中, 主要是 Zn^{2+} 和 Ti^{4+} 的扩散控制着其中的晶粒生长, 而 V_2O_5 促进了这一过程.

表 6 单相 $ZnTiO_3$ 陶瓷、 Zn_2TiO_4 陶瓷及 V0 掺杂钛酸锌陶瓷的介电性能 (8.2GHz)

Table 6 Dielectric properties of single-phase $ZnTiO_3$ ceramics, Zn_2TiO_4 ceramics and $ZnTiO_3$ ceramics with V0 additive (8.2GHz)

Composition	Sintering temp./°C	Density/g·cm ⁻³	ϵ_r	$Q \times f$ /GHz	τ_f /(ppm·°C ⁻¹)
$ZnTiO_3$ [5]	920	4.39	19	33000	-55
Zn_2TiO_4 [5]	1100	5.00	15	2200	-28
$ZnTiO_3$ +V0	900	4.97	21.3	8061	/

3.6 V_2O_5 和 B_2O_3 对陶瓷介电性能的影响

图 8 为 V_2O_5 - B_2O_3 掺杂样品的介电常数 (1MHz) 与温度的关系曲线. 可以看出对有 B_2O_3 掺杂的样品, 介电常数在 930°C 达到最大值, 而 V0 样品, 却在 950°C 取得最大值, 这是因

为前者相分解完成于 930°C , 金红石含量同时达到最大, 而后者是在 950°C .

表 6 是单相 $ZnTiO_3$ 陶瓷、 Zn_2TiO_4 陶瓷及掺杂 V0 钛酸锌陶瓷的微波介电性能. 可以看出, 相对于单相 $ZnTiO_3$ 陶瓷, V0 掺杂钛酸锌陶瓷的介电常数有所增大, 但是 $Q \times f$ 却下降较多, 从前面分析可知, 微波介电性能很差的 Zn_2TiO_4 相以及不等价取代所导致的晶格畸变是微波介电性能下降的主要原因.

4 结论

1. V_2O_5 - B_2O_3 复合掺杂将钛酸锌陶瓷烧结温度从 1100°C 降至 900°C 以下, 900°C 烧结的掺杂 3VB 陶瓷的相对密度达 95.7%.

2. 掺杂 3VB 钛酸锌陶瓷从 900°C 开始发生六方相分解, 930°C 相分解完成, 复合掺杂降低了六方相分解的完成温度, 缩小了六方相分解的温度区间.

3. 高 V 含量的 V_2O_5 - B_2O_3 复合掺杂试样中出现异常长大的晶粒, 随 B_2O_3 含量的增加, 异常长大的晶粒消失, 晶粒趋于细小均匀; 烧结过程中, 低熔点的 V_2O_5 和 B_2O_3 产生液相, 促进了陶瓷烧结, 同时, V 进入到 $ZnTiO_3$ 晶格中引起晶格畸变, 导致晶格活化能增大, 促进了六方相分解, 也活化了烧结.

4. V_2O_5 - B_2O_3 掺杂钛酸锌晶粒生长机制可以用 TPPE 模型来描述, 计算得晶粒生长激活能为 315.5kJ/mol , 其晶粒生长表达式为: $G = K_0 \sqrt[3]{t \exp(-315.5 \times 10^3/RT)}$.

5. V_2O_5 - B_2O_3 掺杂钛酸锌的介电性能相对于单相 $ZnTiO_3$ 陶瓷有所下降, 900°C 烧结的 V0 掺杂样品的微波介电性能为 $\epsilon_r = 21.3$, $Q \times f = 8061\text{GHz}$.

参考文献

- [1] Kim H T, Hwang J C, NAM J H, *et al.* *J Mater Res.*, 2003, **18** (5): 1067-1072.
- [2] Kim H T, Lanagan M T. *J Am Ceram Soc.*, 2003, **86** (11): 1874-1878.
- [3] Kim H T, Byun J D, Kim Y H. *Mater. Res. Bull.*, 1998, **33** (6) Part 1: 963-973.
- [4] Kim H T, Byun J D, Kim Y H. *Mater. Res. Bull.*, 1998, **33** (6) Part 2: 975-986.
- [5] Golovchansk A, Kim H T, Kim Y H. *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, **32** (2): S1167-S1169.
- [6] Kim H T, Kim S H, Nahm S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82** (11): 3043-3048.
- [7] Dulin F H, Rase D E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1960, **43** (3): 125-131.
- [8] Yang J, Swisher J H. *Materials Characterization.*, 1996, **37**: 153-159.
- [9] 候育冬. 博士学位论文. 西安: 西北工业大学, 2002.
- [10] Baldo J B, Bradt R R. *J. Am. Ceram.*, 1988, **71** (9): 720-725.
- [11] Hillert M. *Acta metall.*, 1965, **13** (3): 227-238.
- [12] 肖明. 湖北大学学报(自然科学版), 2001, **23** (2): 134-138.
- [13] 章天金, 周东祥, 姜胜林. 功能材料, 2000, **31** (5): 519-521.

Phase Transition and Grain Growth Kinetics of V_2O_5 and B_2O_3 Doped Zinc Titanate Ceramics

LIU Xiang-Chun, ZHAO Li-Li, GAO Feng, YAN Xiao-Bin, TIAN Chang-Sheng

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Zinc titanate ceramics were prepared by the conventional mixed-oxide method combined with a chemical processing. The effects of V_2O_5 - B_2O_3 additives on the low-temperature sintering behavior and phase structures of zinc titanate ceramics were investigated; and phase transition mechanism and grain growth kinetics were discussed. The results show that the densification temperature of zinc titanate ceramics can be reduced from 1100 to below 900°C by V_2O_5 - B_2O_3 addition. The temperature of complete phase transition from hexagonal $ZnTiO_3$ phase to cubic Zn_2TiO_4 is lowered from 945 to 930°C for V_2O_5 - B_2O_3 co-doped samples. Exaggerated grain growth found is in V-rich region in high-V content samples and disappeared with B_2O_3 content increasing, at the same time, the grains become uniform. V_2O_5 - B_2O_3 additive increases the diffusion rate of structure unit and accelerates grains growth. The Tradition Phenomenological Rate Equation (TPRE) model is well fit for characterizing the grain growth kinetics of V_2O_5 - B_2O_3 co-doped zinc titanate ceramics. According to TPRE, the grain growth activation energy calculated is 315.5kJ/mol, the grain growth expression is shown as $G = K_0 \sqrt[3]{\exp(-315.5 \times 10^3/RT)}$. The Q value decreases for V0-doped zinc metatitanate-based ceramics in microwave region as compared to single-phase hexagonal $ZnTiO_3$ ceramics. The value of dielectric constant depends on the amount of rutile phase from the decomposition of hexagonal $ZnTiO_3$ phase and the bulk density of ceramics.

Key words zinc titanate; low-temperature sintering; XRD; kinetics