

## 第二相 $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ 形成动力学的研究\*

胡 金 元

华中理工大学机械工程二系, 武汉, 430074

1990年10月29日收到

本文对添加过量  $\text{TiO}_2$  的  $\text{BaTiO}_3$  中所形成的第二相  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  的动力学进行了高温 X 射线衍射的实验研究, 得到在不同温度下的富钛相  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  形成时的反应曲线, 计算了反应速率常数  $K$  和反应激活能  $Q$ , 并对第二相形成机制和过量钛的影响进行了讨论.

PACC: 6470K; 6110F; 6330H

### 一、引 言

近几年来, 关于  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷的性能研究已有许多论述, 但对于有关  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷中的第二相动力学方面的研究工作至今报道甚少. 由于在  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷的制备过程中, 通常都需要加入少许过量的  $\text{TiO}_2$ , 而这些过量的  $\text{TiO}_2$  在高温过程中会与  $\text{BaTiO}_3$  反应生成第二相  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , 当  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  (简称  $\text{B}_6\text{T}$ ) 从  $\text{BaTiO}_3$  (简称  $\text{BT}$ ) 向晶界中析出时, 则会造成晶界层中钡离子缺位增多<sup>[1]</sup>, 因而  $\text{B}_6\text{T}$  相的形成与变化规律对  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷的电性能的影响至关重要, 故对富钛相  $\text{B}_6\text{T}$  的反应形成动力学的研究是有实际意义的. 反应动力学是确定各种晶体材料的热处理工艺、反应产物与组织性能的依据, 通常在材料研究中均采用金相法、差热分析法及膨胀法来测定各种晶体材料的等温转变曲线和连续加热或冷却转变曲线, 但这些方法均需制备大量的试样, 并且不能直接描述在不同温度时反应的动态过程, 特别是对于类似于  $\text{BaTiO}_3$  半导体陶瓷, 其掺杂量很少, 在各种状态下形成的第二相很少, 用上述方法观测难度很大, 在本文的研究中, 则采用高温 X 射线衍射相分析法, 完成在同一试样上加热、等温保持等过程的直接测定. 由于 X 射线衍射 (XRD) 是在同一试样上进行高温过程的动态测定, 从而具有较高的可靠性.

### 二、实 验 过 程

#### 1. 试样制备

初始原料使用分析纯的  $\text{BaCO}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 按照如下两种试样的比例 (wt%) 称量:

1#  $70.7\text{BaCO}_3 + 29.3\text{TiO}_2$ ; 2#  $70.3\text{BaCO}_3 + 29.7\text{TiO}_2$ .

\* 国家自然科学基金资助的课题.

并分别装入塑料瓶,经 48h 混磨后过 200 目筛,然后取一定量的混合粉料分别制成高温 XRD 用的试样。

## 2. 实验方法

在高温衍射的动态过程中,因为事先既无法取得标准纯相物质,也不便掺入其它参考物质,以避免在高温下发生反应的可能性,故高温 XRD 定量测定采用无标定量相分析最优化计算法<sup>[2]</sup>,其公式虽然较为复杂,对于试样中物相数  $n = 3$  时,可写成如下形式:

$$\begin{aligned} \left( \sum_{j=1}^p H_{1j}H_{1j} - A \right) X_1 + \left( \sum_{j=1}^p H_{1j}H_{2j} - A \right) X_2 &= -A, \\ \left( \sum_{j=1}^p H_{1j}H_{2j} - B \right) X_1 + \left( \sum_{j=1}^p H_{2j}H_{2j} - B \right) X_2 &= -B, \end{aligned} \quad (1)$$

其中

$$H_{ij} = (1 - I_{ij}/I_{is})\mu_i, \quad A = \sum_{j=1}^p H_{1j}H_{1j}, \quad B = \sum_{j=1}^p H_{2j}H_{2j}.$$

在上述式子中,  $I_{ij}$  或  $I_{is}$  为  $i$  相在  $j$  样品或  $s$  样品中的衍射线强度;  $\mu_i$  为  $i$  相的质量吸收系数;  $X_i$  为所求试样中  $i$  相的重量分数;  $p$  为样品数。如果在各个温度下进行测试的某一个样品中的各相的衍射强度  $I_{ij}$  和  $I_{is}$  已经测得,并且各相的质量吸收系数  $\mu_i$  已知,则通过(1)式可以求出  $s$  试样中  $X_1$  和  $X_2$ ,利用归一化条件又可得第三相的重量分数,即  $X_3 = 1 - (X_1 + X_2)$ 。如令  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  和  $\mu_3$  分别代表  $B_6T$ ,  $BT$  和  $TiO_2$  的质量吸收系数,则  $\mu_1 = 206.31$ ,  $\mu_2 = 255.89$  和  $\mu_3 = 127.39 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

## 3. 动力学模型

对于粉末样品, Carter 提出一个比较满意的动力学模型,其表达式如下<sup>[3]</sup>:

$$\frac{[1 + (Z - 1)\alpha]^{2/3} + (Z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} - Z}{(1 - Z)} = \left( \frac{AD}{r^2} \right) t = Kt, \quad (2)$$

式中  $\alpha$  为反应物经过时间  $t$  反应生成的产物的体积分数,  $Z$  表示消耗主要相单位体积所形成的产物的体积,即等效体积比,  $A$  为比例常数,  $D$  为扩散系数,  $r$  为反应物初始颗粒尺寸,  $K$  为反应速率常数。当由高温衍射测量出第二相  $B_6T$  的重量分数  $X_1$  后,就可换算为体积分数。今设产物  $B_6T$  的体积分数为  $\alpha$ , 则

$$\alpha = \frac{X_1/\rho_1}{X_1/\rho_1 + X_2/\rho_2 + X_3/\rho_3}, \quad (3)$$

式中  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  和  $\rho_3$  分别为  $B_6T$ ,  $BT$  和  $TiO_2$  的密度, 且  $\rho_1 = 7.776$ ,  $\rho_2 = 6.029$  和  $\rho_3 = 3.893 \text{ g/cm}^3$ 。

## 4. 实验条件

实验是在配有高温加热器的 GX-3B 型的 X 射线衍射仪上进行。使用 Ni 片滤波的  $\text{CuK}\alpha$  辐射 (38kV, 25mA)。升温速度为  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , 连续升温到设定的温度后并恒定一段时间,因为在反应初期,第二相  $B_6T$  形成很少,观测比较困难。选择  $B_6T$  的 (251), (600)

和 $(\bar{6}11)$ 晶面,选择 BT 的 $(100)$ 晶面以及  $TiO_2$  的 $(101)$ 晶面进行衍射强度测量,它们的衍射峰的角位置间隔适当,都处在  $2\theta = 21.5^\circ - 29^\circ$  范围内。对于  $B_6T$  相的 $(\bar{2}51)$ , $(600)$ 和 $(\bar{6}11)$ 的衍射峰,要完全分离开比较困难,因为  $B_6T$  属于单斜晶系,衍射峰较多且有所重叠,其最大衍射强度的衍射峰又与 BT 的衍射峰完全重叠在一起。

### 三、实验结果与分析

#### 1. $\alpha$ 与反应温度及反应时间的关系

将 1# 试样分别在 1045, 1070, 1090 $^\circ\text{C}$  的温度下,将 2# 试样分别在 1140, 1150, 1170 $^\circ\text{C}$  的温度下进行 XRD, 测量其在不同反应阶段的衍射强度, 并扣除背底的脉冲数。根据 (1) 和 (3) 式计算出第二相  $B_6T$  在不同反应时间  $t$  所形成的体积分数  $\alpha$ 。并可绘出  $\alpha$  在不同温度下对时间的关系曲线。如图 1 和图 2 所示。由图可以清楚地看出,同一试样在同一温度下,其反应速率随时间而减少;不同温度下反应速率不同,反应温度越高,反应越快,反应程度大,并且在 1100 $^\circ\text{C}$  以下反应非常缓慢,而在 1100 $^\circ\text{C}$  以上,反应速率明显增大。

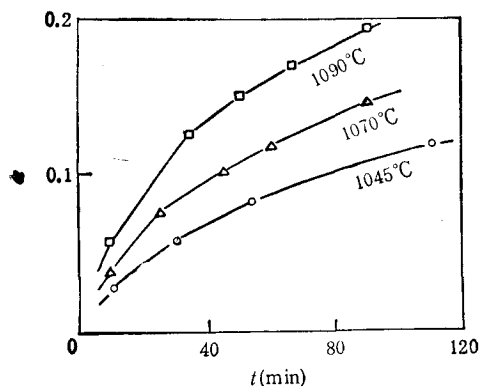


图 1 1# 试样中  $B_6T$  的体积分数  $\alpha$  与时间  $t$  的关系曲线

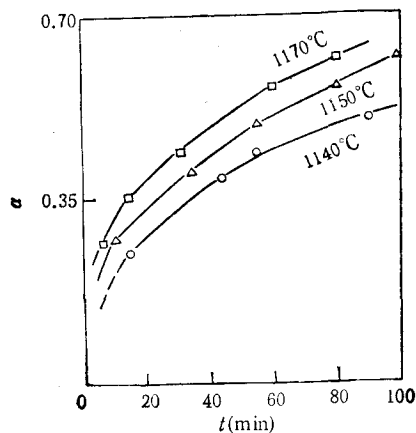


图 2 2# 试样中  $B_6T$  的体积分数  $\alpha$  与时间  $t$  的关系曲线

#### 2. 反应速率常数

应用 Carter 动力学模型,将  $\alpha$  值代入 (2) 式,可以绘制出 Carter 函数

$$f(\alpha) = \{[1 + (Z - 1)\alpha]^{2/3} + (Z - 1)(1 - \alpha)^{2/3} - Z\} / (1 - Z)$$

对时间  $t$  的关系曲线。如图 3 与图 4 所示。(2) 式中  $Z = 1.262$ , 因为  $B_6T$  与 BT 的密度分别为 7.776 与 6.029  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。由图 3 与图 4 看出,它们都给出一个直线关系,这说明第二相  $B_6T$  的形成符合于 Carter 模型。根据图 3 与图 4 的数据,通过最小二乘法可以求出试样在不同温度下的反应速率常数  $K$ 。有关数据列于表 1 中。

#### 3. 反应激活能

由 Carter 模型所得到的反应速率常数  $K$  与温度的关系和扩散系数的温度关系相同,

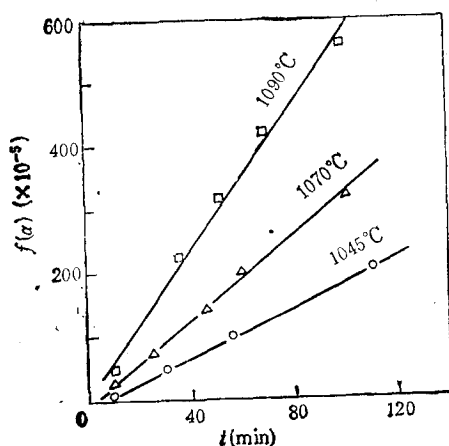


图3 对于1\*试样, Carter 函数  $f(\alpha)$  与时间  $t$  的关系曲线

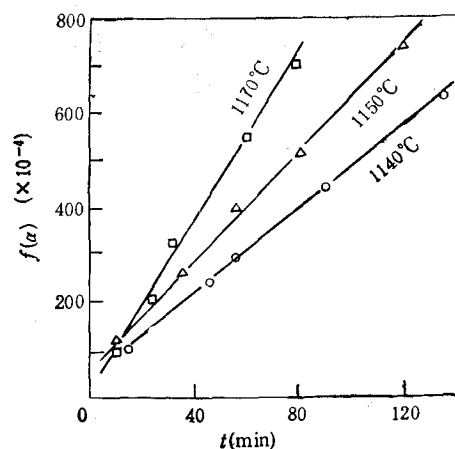


图4 对于2\*试样, Carter 函数  $f(\alpha)$  与时间  $t$  的关系曲线

表1 在各种温度下试样的反应速率常数  $K$

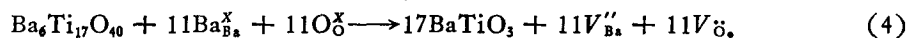
| 1* 试样                 |                                  | 2* 试样                 |                                  |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|
| $T(^{\circ}\text{C})$ | $K(\times 10^{-5}\text{s}^{-1})$ | $T(^{\circ}\text{C})$ | $K(\times 10^{-5}\text{s}^{-1})$ |
| 1045                  | 1.696                            | 1140                  | 44.04                            |
| 1070                  | 3.663                            | 1150                  | 56.77                            |
| 1090                  | 6.425                            | 1170                  | 82.05                            |

表2 第二相  $\text{B}_6\text{T}$  形成的动力学参数值

| 试 样 | $Q(\text{kJ/mol})$ | $C(\text{s}^{-1})$    |
|-----|--------------------|-----------------------|
| 1*  | 441                | $5.68 \times 10^{12}$ |
| 2*  | 390                | $1.19 \times 10^{11}$ |

都遵循 Arrhenius 方程,即  $K = K_0 \exp(-Q/RT)$ 。式中  $K_0$  为常数,  $Q$  为反应激活能,  $R$  为气体常数。使用最小二乘法从  $\ln K$  对  $1/T$  的斜率可以计算出反应激活能  $Q$  (见表2), 其线性相关系数  $|r| > 0.99$ 。

从表2可看出, 2\*试样的激活能  $Q_2$  低于1\*试样的激活能  $Q_1$ , 这可从如下的分析中得到解释: 因为所形成的第二相  $\text{B}_6\text{T}$  总是存在于主晶相 BT 周围, 因而为钡离子扩散创造了一个新环境, 能够引起钡空位。使用 Kröger-Vink 符号来表示钡空位的形成, 即



由于在2\*试样中添加的过量钛多, 形成的  $\text{B}_6\text{T}$  多, 因而所产生的空位也多。由固体物理可知, 空位等缺陷浓度愈大, 其势垒高度愈小, 即激活能愈低, 故  $Q_2 < Q_1$ 。

#### 4. 动力学参数 $C$

方程(2)等号右边又可写成如下形式:

$$(AD/r^2)t = C[\exp(-Q/RT)]t, \quad (5)$$

式中  $C$  为常数, 它决定于扩散路径的长度, 与扩散物质的化学势差及粉末颗粒大小与混合程度有关。它与  $Q$  一样, 是 Carter 模型中一个重要的动力学参数, 所得到的  $C$  值列于表 2 中, 从表 2 可以看出,  $2^\#$  试样的  $C_2$  值低于  $1^\#$  试样的  $C_1$  值, 它的变化与  $Q$  的变化是一致的, 即随着过量钛的增多,  $Q$  值变小,  $C$  值也变小。因为  $C = AD_0/r^2$ ,  $D_0$  为扩散系数公式中指数因数,  $D_0$  的大小又与激活熵的改变有关。由于在  $2^\#$  试样中产生的空位浓度较大, 而空位浓度不同对晶体的晶格振动的频率产生的影响不同, 振动频率的改变, 又对激活熵的改变产生影响, 并且激活熵随浓度变化与激活能随浓度的变化是一致的, 所以  $Q_2 < Q_1$ ,  $C_2 < C_1$ 。

其次, 在高温反应下, 产物形成的初期往往反应速率大, 后期则速率变小(如图 1 与图 2), 这与  $C$  有关, 因为  $C \propto r^{-2}$ , 当反应愈到后期, 形成产物层的厚度愈大, 因而使扩散的路程加长所致。故通常为了提高反应速率, 使粉料颗粒尺寸  $r$  制作愈小, 因为  $r$  小, 比表面积大, 接触面大, 活性大, 因而扩散路程短,  $C$  值增大。这样就便于达到降低反应温度与缩短完全反应时间的目的。

## 5. 第二相 $\text{B}_6\text{T}$ 的形成机制

对于富钛区一侧的物相变化规律已有许多论述, 但都很难得到比较一致的结论<sup>[4]</sup>。图 5 为  $2^\#$  试样在各个温度下的高温 XRD 图谱, 从图 5 中清楚地看出第二相  $\text{B}_6\text{T}$  在  $1100^\circ\text{C}$  以上是稳定的, 并一直到  $1280^\circ\text{C}$  时在其特征衍射峰位置处还可见到微弱而漫散的衍射峰存在, 因为这时接近低共熔线已开始熔融。这与近来的一些实验结果一致<sup>[5-7]</sup>。在各个温

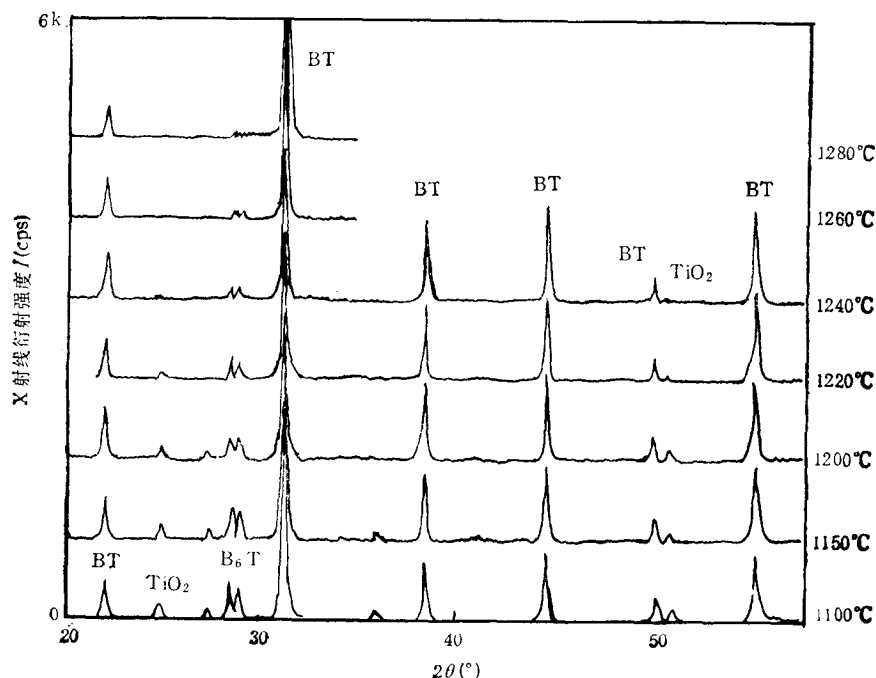


图 5  $2^\#$  试样的高温 XRD 图谱

度下进行 XRD 过程中,分别选  $B_6T$  的  $(\bar{6}11)$  与  $(113)$  晶面,  $BT$  的  $(100)$  晶面和  $TiO_2$  的  $(101)$  晶面的衍射峰,测定其相对积分强度,因而得到这三种物相的衍射强度的温度曲线,如图 6 所示。从图 6 中可看到,第二相  $B_6T$  的衍射强度随温度的变化曲线是一个不对称的峰形,其最高衍射强度在  $1150^\circ\text{C}$  附近。由于试样中两物相的衍射强度比正比于其含量比,故也代表着物相之相对含量随温度的变化情况。

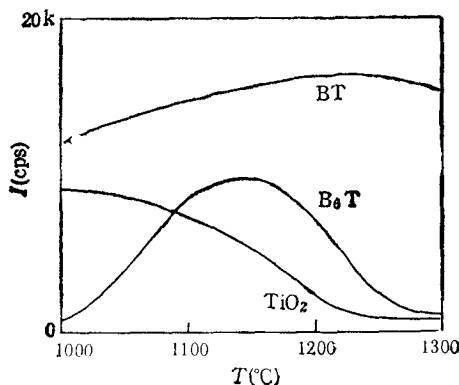
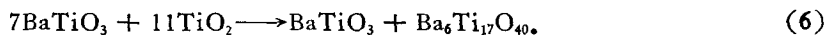


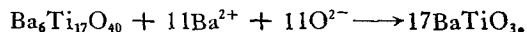
图 6 在 2# 试样中  $B_6T$ ,  $BT$  和  $TiO_2$  的衍射强度与温度的关系曲线

根据固态反应动力学模型,物质的传递是通过接触点以表面扩散的途径进行相互扩散,由于  $Ti^{4+}$  离子在氧八面体中被强烈地束缚着<sup>[6]</sup>,故  $Ba^{2+}$  离子的扩散在整个反应过程中控制着反应速率,即由  $Ba^{2+}$  离子向  $TiO_2$  颗粒内部扩散,并首先在  $TiO_2$  表面上形成  $B_6T$  产物层,然后  $Ba^{2+}$  又继续通过产物层扩散到  $B_6T$  与  $TiO_2$  的界面上与  $TiO_2$  反应生成  $B_6T$ ,这时可用如下的反应方程表示:



即  $TiO_2$  逐步消耗,而  $B_6T$  明显增多。这种情况与图 6 中在  $1150^\circ\text{C}$  以前的曲线情况符合。在这段温度区间,形成  $B_6T$  的反应速率随温度升高而增大。

当  $T > 1150^\circ\text{C}$  时,随着温度继续升高,一方面由于  $B_6T$  产物层继续加厚或者过量  $TiO_2$  已基本耗尽,因而使得  $Ba^{2+}$  的扩散难以与  $TiO_2$  反应再形成  $B_6T$ ;而另一方面,在反应的后期生成的产物只有两相,  $B_6T$  属于次相,主晶相是  $BT$ ,并且  $B_6T$  无序地分布于主晶相各晶粒之间,从而为  $Ba^{2+}$  的扩散提供新的环境,如方程(4)所表示的那样<sup>[1]</sup>



所以  $B_6T$  有所降低,这与图 6 中在  $1150^\circ\text{C}$  以后的曲线情况是符合的。在这段温度区间,随着温度的升高形成  $B_6T$  的反应速率逐步减小,或者说随着温度升高形成  $B_6T$  的相对含量愈来愈少。这就是第二相  $B_6T$  形成机制的特征,它既区别于单一的  $BT$  或单一的  $B_6T$  的形成机制,又对在  $BaTiO_3-TiO_2$  系了解其它第二相的形成机制时有一定的帮助。

#### 四、结 论

1. 添加微量过量钛的  $BaCO_3-TiO_2$  系通过高温固相反应可以形成第二相  $B_6T$ ,并且在

1100℃ 以上是稳定的。

2.  $\text{B}_6\text{T}$  形成动力学符合扩散控制过程的 Carter 模型。在 1150℃ 附近,  $\text{B}_6\text{T}$  形成时的反应速度最快。

3. 1<sup>#</sup> 与 2<sup>#</sup> 试样的反应激活能分别为  $Q_1 = 441$  和  $Q_2 = 390\text{kJ/mol}$ 。

4. 第二相  $\text{B}_6\text{T}$  的衍射强度与温度的关系曲线为一个不对称的峰形。

5. 第二相  $\text{B}_6\text{T}$  是以  $\text{Ba}^{2+}$  向  $\text{TiO}_2$  颗粒内部扩散的机制形成的。但在  $T > 1150^\circ\text{C}$  后,  $\text{Ba}^{2+}$  则向  $\text{B}_6\text{T}$  扩散, 影响了  $\text{B}_6\text{T}$  的形成。这时形成  $\text{B}_6\text{T}$  的反应速率随温度升高而减小。

- [ 1 ] J. Daniels, and R. Wernicke, *Philips Res. Rep.*, **31**(1976), 538.
- [ 2 ] L. Jinsheng *et al.*, *Adv. in X-ray Analysis*, **32**(1989), 515.
- [ 3 ] R. E. Carter, *J. Chem. Phys.*, **34**(1960), 2010.
- [ 4 ] J. Javadpour and N. G. Eror, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**(1988), 206.
- [ 5 ] R. S. Rot *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(1986), 155.
- [ 6 ] P. PP. Phule and S. H. Risbud, *J. Mater. Sci.*, **25**(1990), 1169.
- [ 7 ] F. S. Stone and R. J. D. Tilley, in F. R. S. Anderson, *Reactivity of Solid*, Chapman and Hall Ltd., (1972), p. 262.

## KINETICS OF SECOND PHASE $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ FORMATION

HU JIN-YUAN

2nd Department of Mechanical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074

(Received 29 October 1990)

### ABSTRACT

Kinetics of second phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  formation in the mixture of  $\text{BaTiO}_3$  and excess  $\text{TiO}_2$  were studied by high-temperature X-ray diffraction method. The reaction curves were obtained at various temperatures for the formation of Ti-rich phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ , and the reaction rate constant  $K$  and the activation energy  $Q$  were calculated. Finally, the mechanism of second phase  $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$  formation and the effect of excess  $\text{TiO}_2$  are discussed.

**PACC:** 6470K; 6110F; 6330H