

# 热锻铁电陶瓷 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 的反极图测定

夏宗宁 和志刚 许平 周志刚

(清华大学工程物理系)

(清华大学化学与化学工程系)

热锻是在高温下使陶瓷产生塑性形变,成为具有择优取向陶瓷的重要手段<sup>[1]</sup>。众所周知,极图是某一晶轴在试样的坐标系中几率分布的极射赤面投影图,反极图则是试样的特定参考方向在晶体坐标系中几率分布的极射赤面投影图。鉴于反极图制作比正极图简便,可作定量处理,并可将织构与物理量的变化密切联系起来,因而本文用X射线衍射仪测定了热锻铁电陶瓷  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  的反极图。

钛酸铋  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (简称 BIT) 是一种层状结构化合物,它由  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  顺电性铋层和  $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$  铁电性(赝)类钙钛矿层相间排列而成。每个单胞有 38 个原子、两个分子。室温时,单斜系铁电相的晶格参数为  $a = 5.411(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.448(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 32.83(1) \text{ \AA}$ , 夹角  $\beta = 90^\circ 1' \pm 1'^{[2-4]}$ 。因  $a \approx b$ , 所以可认为是赝四方晶系<sup>[4]</sup>。

## 1. 试验过程和试样制备

BIT 铁电陶瓷的原料为化学纯,用通常陶瓷工艺制成圆柱形坯体,在高温炉中进行热锻。热锻温度  $T_{\text{hf}} = 1050-1100^\circ\text{C}$ , 热锻压力

$P_{\text{hf}} = 20-200 \text{ kg/cm}^2$ , 变形速率  $\dot{\epsilon} = 0.1-0.5 \text{ mm/min}$ , 热锻时间  $t_{\text{hf}} = 0.5-4 \text{ h}$ , 热锻密度  $\rho = 7.25-7.6 \text{ g/cm}^3$ , 达理论密度的 92-95%<sup>[5]</sup>。在热锻件上分别切取与热锻方向垂直(简称 $\perp$ )以及与热锻方向平行(简称 $\parallel$ )的两种薄片作试样,试样表面用细砂纸磨光。

## 2. 反极图测定及讨论

反极图法的开创性工作见文献[6-8]。我们的实验是在 Hilger X 射线衍射仪上进行的。采用  $\text{CuK}\alpha$  辐射, 24-35kV, 8-16mA; 发散狭缝  $1^\circ$ , 接收狭缝  $0.1^\circ$ ; 扫描速度  $0.25^\circ/\text{min}$ 。对两种试样( $\perp$ 面和 $\parallel$ 面)进行全程 ( $2\theta = 10-85^\circ$ ) 扫描,记录强度  $I_{hkl}$ 。

鉴于 BIT 固有的层状结构特性,无规试样的制作比较困难,虽曾采用几种方法制作,但都不够理想,而 PDF 粉末衍射卡片的数据<sup>[9]</sup>又不敷使用,所以根据 J. F. Dorrian 等以 X 射线和中子衍射方法测定的 BIT 原子坐标数据<sup>[10]</sup>,用计算机算出无规状态下,  $2\theta < 85^\circ$  范围内可能出现的 194 条衍射线强度,并分别标明其衍射指数 ( $hkl$ )、线位  $2\theta$  和未作温度修正的相对

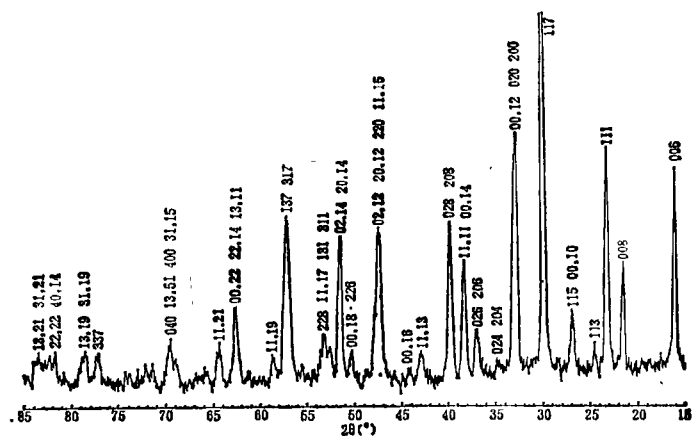


图1 热锻铁电陶瓷 BIT 试样任意一个过轴线纵断面(即 $\parallel$ 面)的X射线衍射图

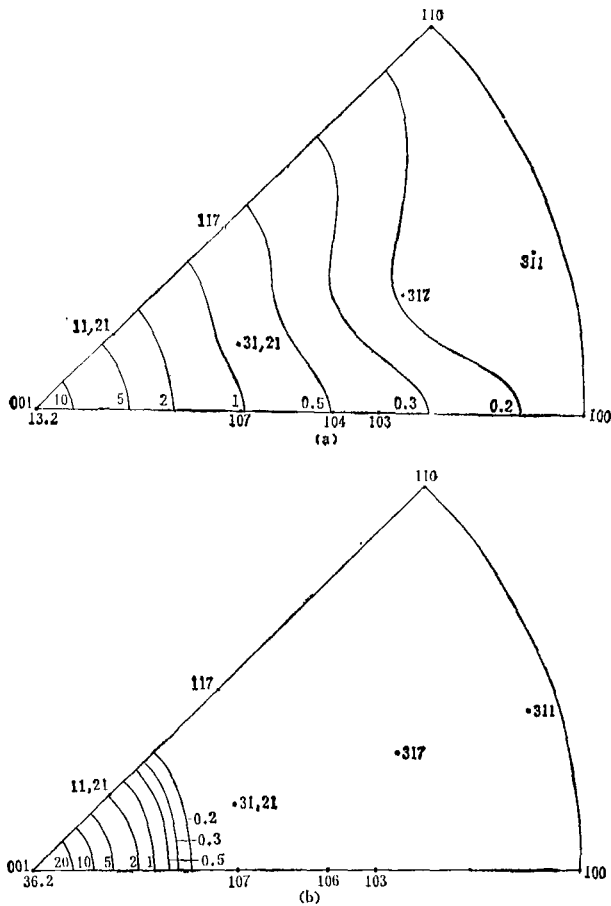


图2 热锻铁电陶瓷 BIT 平行于轴向的反极图 (a) 锻压比  $R_A = 1.63$ ; (b) 锻压比  $R_A = 2.57$  (图中 106 应为 104) 强度  $I_{hkl}/I_{117}$ 。最后, 在 D/max-III A 型衍射仪上用文献 [11] 所提供的方法测定了一系列 (00l) 衍射线的强度, 计算出德拜特征温度, 对理论相对强度 ( $I_{hkl}/I_{117}$ ) 进行温度修正, 作为制作反极图的无规强度  $I_{0hkl}$ 。

反极图取热锻方向为参考方向, 考虑到极点分布的不均匀性, 按照 P.R.Morris<sup>[12]</sup>提出的在参考球面上用面积权重的方法进行修正, 即可计算 X 射线衍射图定量计算取向分布的几率:

$$P_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{0hkl}}{\sum A_{hkl} \cdot I_{hkl}/I_{0hkl}},$$

式中  $I_{hkl}$  和  $I_{0hkl}$  分别为织构陶瓷和无规试样的 ( $hkl$ ) 衍射线强度,  $A_{hkl}$  为 ( $hkl$ ) 晶面的面积权重因子,  $\Sigma$  为对所有衍射线求和。热锻 BIT 试样任意一个过轴线纵断面的 X 射线衍射图列于图 1。

考虑到极射投影的对称性, BIT 属四方晶系, 其反极图可用 1/8 圆表示, 如图 2 所示。

在反极图 (图 2) 上, 取向分布的几率  $P_{hkl}$  值等高线呈现为一系列同心圆, 由此可以判明: 热锻铁电陶瓷 BIT 为丝织构, 丝轴为  $\langle 00l \rangle$ 。与文献 [13] 所得结果一致。

反极图的取向分布几率  $P_{00l}$  与热锻形变密切相关, 从图 2(a) 和 2(b) 可知, 热锻形变越大,  $P_{00l}$  值越大, 反极图  $P$  值的梯度也越大, 实验表明, 热锻铁电陶瓷 BIT 具有形变织构特征, 反极图是表征陶瓷材料织构状态的有效方法。

本文所采用的确定德拜温度的方法<sup>[11]</sup>, 一般只适用于各向同性晶体, 而 BIT 为各向异性晶体, 因而可能有偏差。此外, BIT 的点阵常数大, 衍射线多而密集, 有些重叠的衍射线采用积分强度扣除的方法进行分离, 可能有一定误差。

本实验研究过程中, 曾得到陶琨、尤引娟、陈顺英和陈少荣、董志敏等同志的帮助, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] 周志刚、夏一江、张孝文、陈少荣、周和平、吕允文, 中国硅酸盐学会 1981 年年会学术论文摘要汇编, 259.
- [2] B. Aurivillius, *Arkiv. Kemi.*, **2** (1950), 499.
- [3] S. E. Cummins, L. E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **39** (1968), 2268.
- [4] J. F. Darrian, R. E. Newnham, D. K. Smith, M. I. Kay, *Ferroelectrics*, **3** (1971), 17.
- [5] 周志刚、陈少荣、周和平等, 电子陶瓷, **3**(1980), 1.
- [6] G. B. Harris, *Phil. Mag.*, **43** (1952), 113.
- [7] L. K. Jetter et al., *J. Appl. Phys.* **27**(1956), 368.
- [8] M. H. Mueller et al., *Trans MS-AIME*, **212** (1958), 39.
- [9] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, *Powder Diffraction File Alphabetical Index*, (1980).
- [10] R. E. Newnham et al., *Mat. Res. Bull.*, **6** (1971), 1029.
- [11] 陆学善、梁敬魁, 物理学报, **30**(1981), 1361.
- [12] P. R. Morris, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959), 595.
- [13] 夏一江、张孝文、周志刚, 清华大学学报, **23-2**(1983), 11.