

文章编号: 1000-324X(2007)06-1025-07

# 织构化工艺在无铅压电陶瓷中的应用

伍萌佳<sup>1,2</sup>, 杨群保<sup>1</sup>, 李永祥<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 近年来, 织构化工艺作为一种提高无铅陶瓷压电性能的有效方法, 在国内外得到了广泛地研究和关注. 本文综述了几种常用的织构化工艺, 包括热处理技术、非等轴粒子取向固化技术、模板晶粒生长技术、反应模板晶粒生长技术和多层晶粒生长法的发展与应用, 并详细讨论了每一种工艺对陶瓷微结构和织构化生长机制的影响.

**关 键 词:** 织构化工艺; 择优取向; 无铅压电陶瓷

**中图分类号:** TM282 **文献标识码:** A

## Application of Texture Techniques to Enhanced Lead-free Piezoceramics

WU Meng-Jia<sup>1,2</sup>, YANG Qun-Bao<sup>1</sup>, LI Yong-Xiang<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Recently, texture technique, which is an effective method to improve the piezoelectric properties of Lead-free ceramics, has been widely investigated and attracted much attention. In this paper, several texture techniques, such as hot processing, oriented consolidation of anisometric particles, templated grain growth, reactive templated grain growth and multi-layer grain growth techniques, and along with their development and applications to Lead-free piezoceramics, are reviewed. The influences of texture processing on microstructure and grain growth mechanisms of textured ceramics are discussed in detail.

**Key words:** texture techniques; preferential orientation; Lead-free piezoceramics

## 1 引言

陶瓷材料的物理性质不仅由晶体结构和组成决定, 同时也受到材料微结构的影响. 陶瓷的微结构主要包括晶粒、晶界和气孔三部分, 其中晶粒尺寸及其分布, 气孔密度、大小及其位置都会给材料的物性带来很大影响<sup>[1,2]</sup>. 此外, 每一个晶粒中晶轴的取向也是微结构特征之一, 晶轴按一定方向排列的陶瓷称为“织构化”、“晶粒取向”或“结晶学取向”陶瓷.

普通方法制备的陶瓷是由无数无规则排列的晶粒组成, 其压电性能是所有方向性能的平均, 因此性能一般不如相同组分的单晶材料. 但制备压电

单晶成本高, 并且制备大尺寸的单晶非常困难. 织构化工艺通过控制陶瓷的显微结构, 使陶瓷内部晶粒定向排列, 从而可有效地提高材料的铁电压电性能.

1968 年, Okazaki 等人首次利用两步热压法制得了强压电单晶 SbSi, 由此揭开了织构化工艺在压电材料领域应用的序幕<sup>[3]</sup>. 20 世纪 80 年代, 热处理技术和非等轴粒子的取向固化技术已广泛应用于织构化陶瓷的制备, 但它们只适用于铋层状<sup>[4,5]</sup>和钨青铜结构<sup>[6]</sup>等各向异性较大的化合物. 正是由于这种局限性, 在 20 世纪 80 年代后期, 织构化工艺在压电陶瓷中的应用研究并没有取得大的进展. 直到 20 世纪 90 年代后期, 压电陶瓷织构化又

收稿日期: 2006-09-29, 收到修改稿日期: 2006-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50572113)

作者简介: 伍萌佳 (1981-), 女, 博士研究生. E-mail: mjwu@mail.sic.ac.cn

重新引起人们的关注. 两个因素对此起了重要的推动作用. 其一是研究人员采用 RTGG 技术, 实现了钙钛矿结构陶瓷的织构化<sup>[7]</sup>; 其二, 国际上一致呼吁大力发展环境友好型的无铅压电陶瓷<sup>[8]</sup>. 掺杂可以提高无铅陶瓷的压电性能, 但还不足以替代含铅陶瓷<sup>[9-11]</sup>. 织构化被认为是提高无铅陶瓷压电性能的一条有效途径.

织构化工艺主要包括热处理技术、非等轴粒子的取向固化技术、模板晶粒生长技术、反应模板晶粒生长技术和多层晶粒生长技术等. 本文综述了以上几种织构化工艺在无铅压电陶瓷领域的发展和影响, 并重点讨论了其对陶瓷微结构发展的影响.

## 2 取向度

通过对陶瓷材料施加力、热、电、磁等作用, 使陶瓷内部晶粒沿一定方向排列, 陶瓷就会表现出类似单晶的性能, 即陶瓷晶粒的取向生长.

评价陶瓷取向度的方法有许多, 如, X 射线衍射法 (Lotgering method), 摇摆曲线法 (Rocking Curve), 定向图像显微法 (Orientation Imaging Microscopy), 中子飞行时间衍射法等. 其中, X 射线衍射法以其简便、快捷的优点获得了广泛的应用. 荷兰科学家 F. K. Lotgering 于 1958 年提出了择优取向度  $f$  的定义和 X 射线测定方法,  $f$  也因此被称为 Lotgering 因子<sup>[12]</sup>. Lotgering 认为, 衍射线的相对强度与织构化方向相关, 因此可以通过测量 X 射线相对强度来计算取向度, 即:

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

其中,  $P_0$  和  $P$  分别对应于无取向材料和织构化材料的 (00 $l$ ) 衍射线强度和与全部衍射线强度和之比, 即

$$P_0 = \frac{\sum_i I_{(00l)}}{\sum_i I_{(hkl)}}, \quad P = \frac{\sum_i I_{(00l)}^*}{\sum_i I_{(hkl)}^*}$$

$I$  和  $I^*$  分别为无取向和晶粒取向样品的衍射峰强度, (00 $l$ ) 和 ( $hkl$ ) 是与衍射峰对应的 Miller 指数. 根据以上定义,  $f$  的值介于 0 (无取向) 和 1 (完全取向) 之间.

通过 Lotgering 方法计算得到的取向度并不是十分准确, 因为  $f$  的值取决于计算中所选取的衍射线数目. 取不同的衍射峰数或  $2\theta$  角范围时,  $P_0$  和  $P$  值不同,  $f$  也就不同. 因此, Lotgering 法只是一种半定量的计算方法<sup>[13,14]</sup>. 由于该方法简便易

行, 国际上均习惯采用  $f$  来描述织构化陶瓷的取向度.

## 3 压电陶瓷织构化工艺

### 3.1 热处理技术

热处理技术是在高温下通过施加外力使晶粒内部位错运动和晶界滑移, 从而实现陶瓷晶粒定向排列, 是应用最早的织构化技术<sup>[15]</sup>. 它主要包括热压<sup>[16]</sup>、热锻<sup>[17]</sup>、热辊等, 其中, 热锻是研究最多、应用最广泛的一种热处理技术.

Gelfuso 等人采用热锻技术制备了取向度  $f$  为 95% 的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷. 图 1 是热锻后的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷与普通烧结和粉末样品的 XRD 图谱<sup>[18]</sup>. 从图中可以看到, 经过热锻的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷的 (00 $l$ ) 方向的衍射峰明显强于普通烧结和粉末样品, 这表明, 热锻后陶瓷显示出了一定的取向性.

图 2 为热锻后的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷与普通烧结和粉末样品的 SEM 图像. 煅烧后的 SBT 晶粒为片状结构, 但普通方法烧结得到的陶瓷晶粒是无规则排列的, 如图 2(A)、2(B). 经过热锻处理的样品, 表现出了高度的织构化特征. 在平行于热锻方向的陶瓷面上, 片状晶粒均沿热锻轴平行排列, 所生成的片状晶粒具有较大的长宽比 ( $\sim 15$ ), 如图 2(C)、2(D) 所示.

尽管热处理技术是应用最早的织构化陶瓷生长技术, 定向效果明显, 但它只适用于钽层状化合

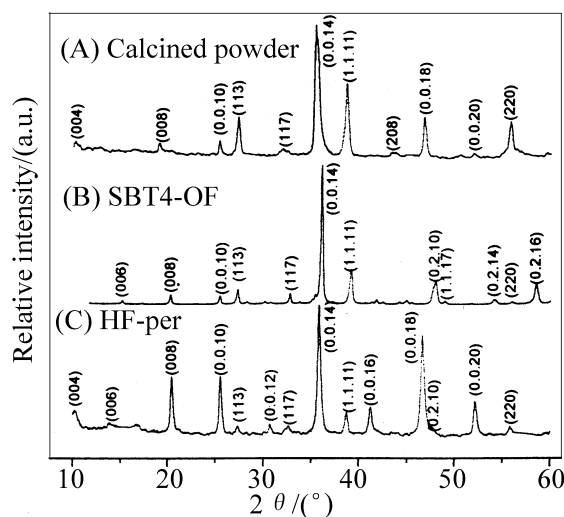


图 1  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  的 XRD 图谱<sup>[18]</sup>

Fig. 1 XRD patterns for  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ <sup>[18]</sup>

(A) Powder; (B) Ordinarily fired; (C) A hot-forged sample in a plane perpendicular to the forging direction

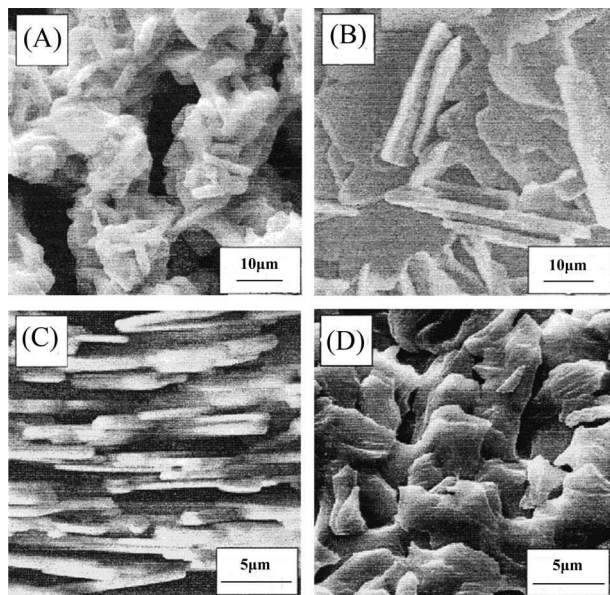


图 2  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷的 SEM 照片<sup>[18]</sup>

Fig. 2 SEM micrographs of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics

(A) Powder; (B) Conventionally sintered ceramics; (C) HF-parallel (HF-par); (D) HF-perpendicular (HF-per) to the hot-forging direction

物和钨青铜结构铌酸盐等具有较大各向异性的材料。另外热处理技术生产规模小、工艺复杂、成本高、易引入缺陷, 这些局限性使热处理技术在压电陶瓷领域的应用受到了限制。

### 3.2 非等轴粒子取向固化技术

非等轴粒子取向固化技术 (Oriented Consolidation of Anisometric Particles, 简称为 OCAP) 是继热处理技术之后发展起来的一种以模板晶粒引导定向的织构化方法。它与传统陶瓷制备工艺极为相似, 其唯一的不同在于: OCAP 技术是利用流延或挤压的方法将非等轴粒子定向排列在陶瓷素坯中。

图 3 是 OCAP 技术的工艺流程图<sup>[19]</sup>, 它使用了具有各向异性特点的粒子作为陶瓷粉体。一般采用熔盐法制得片状或针状晶粒<sup>[20]</sup>, 再利用流延或挤压的方法, 使各向异性粒子在剪切力作用下, 依靠粒子间的相互作用来实现晶粒的定向排列<sup>[21]</sup>。

图 4 是由 OCAP 技术制备的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷的微结构图像<sup>[22]</sup>。从图中可以看到, 片状的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  晶粒定向排列, 取向度为 95%, 但陶瓷体内含有大量的气孔, 其相对密度仅 65%。这些气孔是在烧结初期, 由于晶粒重排而产生的。由于气孔尺寸较大, 在烧结后期很难消除。

同热处理技术一样, OCAP 技术仅适用于钽层状和钨青铜结构的压电材料。对于这两类材料, OCAP 技术可以很容易地制备出高取向度的陶瓷, 然而, 烧结过程中形成的大气孔会降低材料的密

度, 从而严重影响了陶瓷的性能。

### 3.3 模板晶粒生长技术

压电陶瓷织构化的早期工作都是利用热处理技术或 OCAP 技术实现的, 但它们不适用于钙钛矿结构的陶瓷。模板晶粒生长技术成功地解决了这一难题。模板晶粒生长技术 (Templated Grain Growth, 简称为 TGG) 是一类重要的陶瓷织构化技术。其工艺与 OCAP 技术类似, 二者的区别在于: TGG 技术使用的是等轴 (以下称母体) 和非等轴 (以下称模板) 两种粒子的混合物作为陶瓷粉体, 而 OCAP 技术仅使用了后者。

图 5 是采用流延法定向的模板晶粒生长技术的示意图<sup>[23]</sup>。通过流延法, 将少部分具有较大尺寸的模板晶粒均匀分散到相对细小的母体颗粒中, 在剪

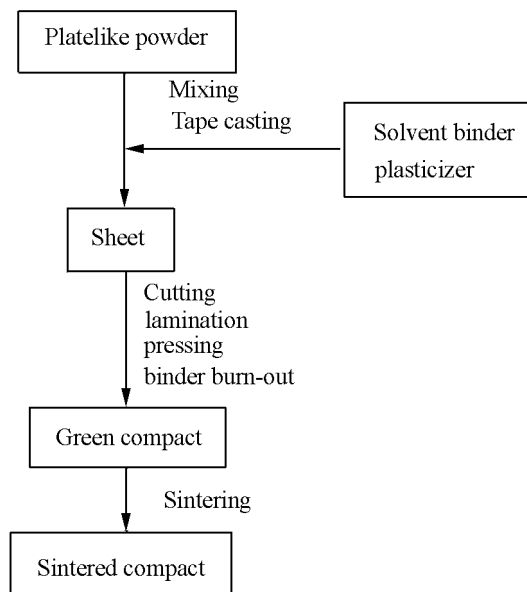


图 3 非等轴粒子取向固化技术的工艺流程图

Fig. 3 Preparation procedure of textured ceramics by OCAP

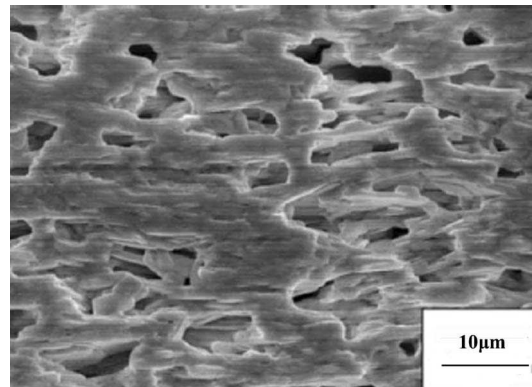


图 4 OCAP 技术制备的  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  陶瓷的微观结构照片<sup>[22]</sup> (1200°C, 2h)

Fig. 4 Microstructure of  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics prepared by OCAP method at 1200°C for 2h<sup>[22]</sup>

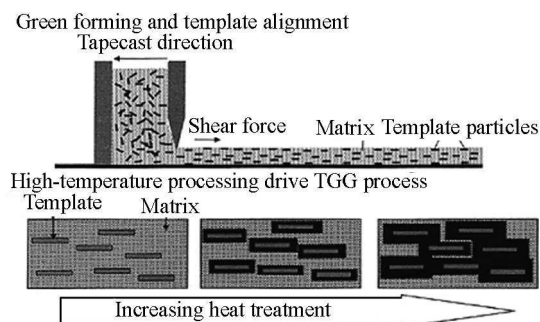


图 5 采用流延法定向的模板晶粒生长技术的示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 5 Schematics of template alignment by tape casting and the texture fraction increase with heating<sup>[23]</sup>

切力作用下,模板晶粒会按一定方向定向排列.在TGG技术中,由于添加了等轴的母体颗粒,可抑制烧结初期形成的大气孔,从而有效地提高了陶瓷体的致密度.

根据模板和母体在成分和结构上的不同,模板晶粒生长技术可分为同性模板晶粒生长技术和异性模板晶粒生长技术(Heterotemplated Grain Growth,简称为HTGG).同性模板晶粒生长技术采用与母体材料具有相同组成和晶体结构的粒子作为模板,是最常用的方法.晶粒的生长方式属于简单的奥斯瓦尔德成熟(Ostwald Ripening),即大晶粒生长的同时将细小的母体晶粒消耗<sup>[24-26]</sup>.异性模板则与母体材料组成不同,但晶体结构相同或晶格常数与母体相近.由于晶格匹配,母体相的成核可以发生在模板表面,并以异质外延的方式生长<sup>[27,28]</sup>.随着母体相的生长,其形貌会逐渐趋于与模板相同,从而达到织构化的目的.相比而言,采用同性模板晶粒生长技术时,由于模板与母体材料组成相同,故制得的陶瓷性能好,取向度高,但是,适合的模板比较少;而异性模板晶粒生长技术对模板晶粒的组成没有要求,可供选择的模板很多,是一种很有发展前景的织构化陶瓷制备技术.

图6是TGG技术制备的压电陶瓷的微观结构照片.图6(A)是添加20vol%的模板制备的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷<sup>[22]</sup>,与图4比较可以看出,由TGG技术制备的 $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$ 陶瓷的气孔减少,相对密度达91%,可同时获得高密度和高取向度的陶瓷.图6(B)是添加5vol% $\text{SrTiO}_3$ 异质模板制备的 $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ -5.5mol% $\text{BaTiO}_3$ 陶瓷<sup>[24]</sup>.图中颜色较深的是 $\text{SrTiO}_3$ 模板,其余部分为NBBT母体相,可以看到,在每一个模板晶粒周围都有一个NBBT相的外延生长区.

对于TGG技术,模板的选择是至关重要的. Messing 课题组的研究表明,模板晶粒的选择应遵

循以下2个原则<sup>[23]</sup>: (1) 相对于母体材料而言,模板晶粒应该具有较为稳定的热学和结晶学性质; (2) 模板晶粒生长过程中需维持一定的热力学和动力学条件.

模板晶粒生长技术不仅仅局限于铋层状和钨青铜结构,也适用于钙钛矿结构的化合物.利用TGG技术可以制得高取向度的致密陶瓷.但是,陶瓷粉体中含有两种不同的晶粒,必然会导致其微观结构上的不均匀,从而造成了物理性质的不均一性.

### 3.4 反应模板晶粒生长技术

反应模板晶粒生长技术(Reactive-templated Grain Growth,简称为RTGG)是日本学者Tani等人在TGG的基础上发展起来的织构化陶瓷制备技术. Tani等人利用这种方法首次成功地制备了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基无铅压电陶瓷<sup>[7]</sup>. 这种方法是以产物的某种前驱体作为模板,并将其与其它原料按产物的化学计量比进行混合,经预烧和烧结而制得织构化陶瓷.

图7是反应模板晶粒生长技术制备织构化陶瓷的示意图<sup>[29]</sup>.从图中可看到,RTGG的工艺流程与OCAP和TGG技术极为相似,其唯一区别在于RTGG的素坯必须经过一个特殊的预烧结过程,

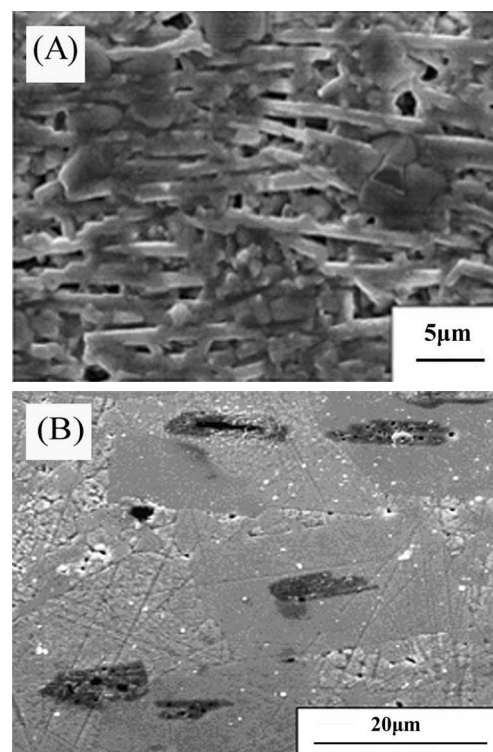


图 6 TGG 技术制备的压电陶瓷的微观结构照片<sup>[24]</sup>

Fig. 6 Microstructures of piezoceramics prepared by TGG method

(A)  $\text{SrBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  ceramics<sup>[22]</sup>; (B)  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$ -5.5mol%  $\text{BaTiO}_3$  ceramics<sup>[24]</sup>

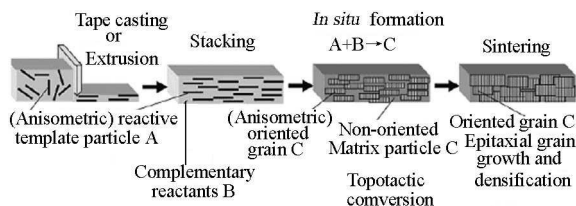


图 7 反应模板晶粒生长技术制备织构化陶瓷的示意图 [29]

Fig. 7 Schematic processing diagram for reactive-templated grain growth [29]

使原料颗粒在反应模板晶粒上发生原位反应 [30,31], 形成具有一定取向的产物晶粒, 这部分晶粒将作为模板, 在烧结过程中引导晶粒定向生长。

下面以  $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ - $\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$  陶瓷为例说明 RTGG 技术在陶瓷织构化发展中所起的作用。在该体系中, 以片状  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  作为反应模板晶粒, 其他原料包括:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{TiO}_2$ , 模板晶粒与原料将发生以下化学反应 [32]:

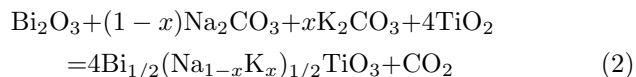
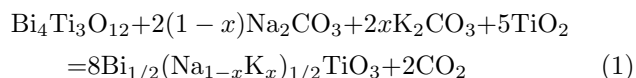


图 8 是原料所发生的化学反应的示意图。通过流延法, 将片状的 BiT 晶粒按一定方向均匀分散到原料中。根据反应 (1), 原料中部分  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  在高温下分解出的  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  将通过扩散进入 BiT 晶格, 形成具有一定尺寸的 BNKT 片状晶粒, 过量的 Bi 将以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的形式扩散出 BiT, 通过反应 (2) 与原料中剩余的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{TiO}_2$  反应生成小的等轴 BNKT 晶粒 [33]。因此, 低温预合成素坯是由两种不同形貌的晶粒所组成。在高温烧结阶段, 片状的 BNKT 晶粒作为模板引导

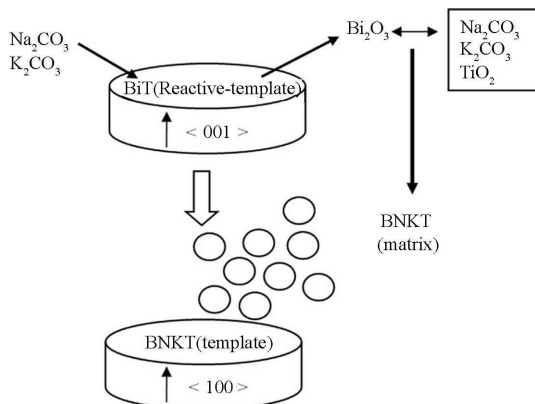


图 8 由 RTGG 技术制备织构化 BNKT 的反应示意图 [19]

Fig. 8 Formation process of textured BNKT prepared by RTGG method [19]

晶粒定向生长, 随着烧结的进行, 陶瓷体不断致密, 织构化也得以发展。

图 9 是不同温度下烧结 2h 得到的 BNKT 陶瓷的微结构照片 [32]。在  $900^\circ\text{C}$  烧结时, 片状的 BiT 已经转变为 BNKT, 坯体由片状和等轴的 BNKT 颗粒组成, 如图 9(A) 所示。随着温度的升高, BNKT 模板的厚度不断增加, 模板晶粒长大的同时逐渐消耗了细小的 BNKT 母体晶粒, 如图 9(B)~(D)。随烧结条件的不同, 陶瓷的取向度  $f$  由 0.18 增加到 0.79。

RTGG 技术的一个突出优点是, 它可以制备多种陶瓷材料, 而这些材料的单晶往往是很难生长的, 从而可通过织构化提高材料性能。Saito 等人采用 RTGG 技术制备了织构化的铌酸盐系压电陶瓷, 其性能可与 PZT 陶瓷相媲美 [34], 这也是迄今为止无铅陶瓷织构化所获得的最佳性能。

### 3.5 多层晶粒生长法

丝网印刷多层晶粒生长法 (Screen-printing Multilayer Grain Growth, 简称为 MLGG) 是由本课题组提出的一种全新的晶粒定向技术。它采用丝网印刷的方法使陶瓷内部晶粒定向排列。目前, 该方法已成功地应用于铋层状和钙钛矿结构的压电陶瓷。

本课题组首次用此方法, 在不添加模板晶粒的条件下, 制备了织构化的  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  (CBT) 和  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (NBBT) 压电陶瓷。图 10 是 MLGG 制备的 CBT 和 NBBT 陶瓷的 XRD 图谱。采用 MLGG 技术制得了沿 (00 $l$ ) 方向取向的 CBT 陶瓷, 如图 10(A) 所示, 其微结构也显示出陶瓷内部晶粒定向排列, 如图 11 [35]。对于 NBBT 陶瓷, 其最强峰为 (110), 而 MLGG 制备的 NBBT 陶

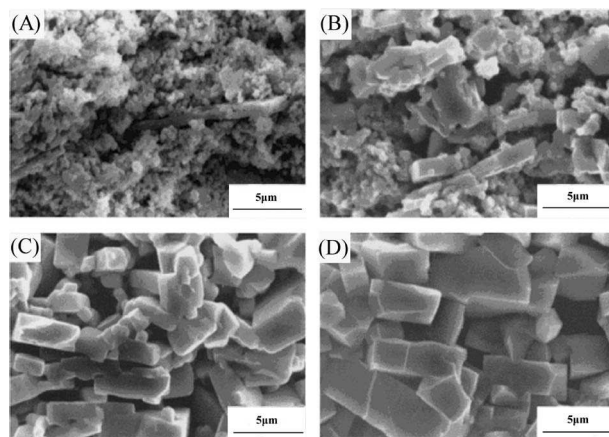


图 9 不同温度下烧结 2h 得到的 BNKT 陶瓷的微观结构图像 [32]

Fig. 9 Microstructures of RTGG-processed BNKT compacts sintered at different temperatures for 2h [32]

(A)  $900^\circ\text{C}$ ; (B)  $1000^\circ\text{C}$ ; (C)  $1100^\circ\text{C}$ ; (D)  $1200^\circ\text{C}$

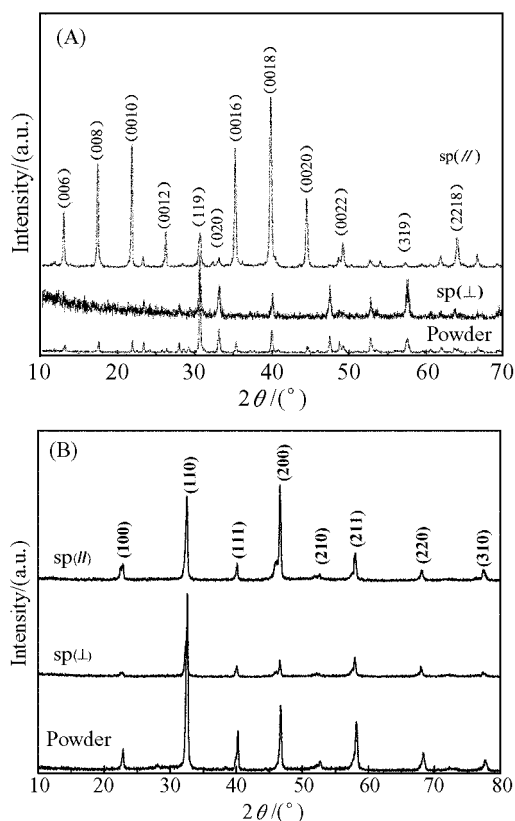


图 10 MLGG 制备的 CBT 和 NBBT 陶瓷的 XRD 图谱 [35]

Fig. 10 XRD patterns of CBT and NBBT ceramics prepared by MLGG method [35]

(A) CBT; (B) NBBT

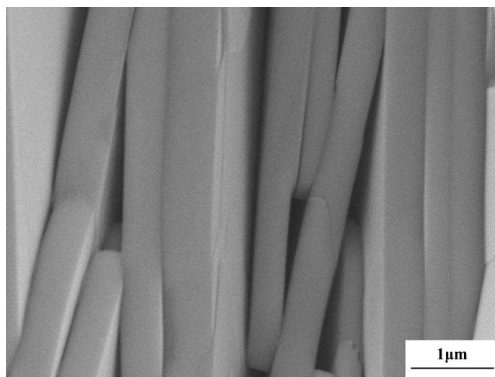


图 11 MLGG 制备的 CBT 陶瓷的 SEM 照片 [35]

Fig. 11 SEM micrograph of CBT ceramic prepared by MLGG method [35]

瓷在两个方向上的衍射峰出现了明显的不同, 如图 10(B) 所示. 在平行于丝网印刷的方向上, (200) 峰成为最强峰, (110) 峰强度减弱. 而在与此垂直的方向上, ( $h00$ ) 峰强度大大削弱. 两种材料的取向度分别为 94%(CBT) 和 35%(NBBT).

MLGG 技术利用了丝网印刷所形成的层与层之间的界面来实现晶粒定向排列 [36]. 界面的存在将晶粒生长限制在单层内部. 当原料粉体通过反应

生成所需化合物时, 各晶粒无规则取向. 在随后的晶粒生长过程中, 平行于界面方向的晶粒, 由于不受界面限制, 其尺寸迅速增大, 其他方向的晶粒由于界面作用而限制了生长. 随烧结温度升高, 晶粒尺寸差别进一步增大, 小晶粒逐渐被与界面平行的大晶粒消耗, 使得大部分晶粒都沿着与界面平行方向排列.

与上述织构化技术相比, 多层晶粒生长法无需添加模板晶粒, 采用普通烧结工艺即可制得织构化陶瓷, 具有工艺简单, 成本低的优点. 目前, 该技术尚处于发展初期, 有必要进一步深入研究其工艺和定向机理, 使之发展成熟. 表 1 概括了这几种技术的特点 [37].

表 1 几种织构化工艺的特点比较

Table 1 Comparison of characteristics of several texture processing

Texture processing	Orientation degree	Cost	Application
Hot processing	High	High	BLS, TBS
OCAP	High	High	BLS, TBS
TGG	High	Low	BLS, TBS, PS
RTGG	High	Low	BLS, TBS, PS
MLGG	High	Low	BLS, PS
DS	Low	High	PS

BLS: Bismuth layer structure; TBS: Tungsten bronze structure; PS: Perovskite structure

## 4 结束语

本文介绍了几种常用的织构化技术, 以及这些技术在无铅压电陶瓷领域的发展和应用, 不同的织构化技术在各自的应用领域都能制备出高取向度的陶瓷. 热处理技术和 OCAP 技术虽然可以制得高取向度的陶瓷, 但成本高, 也不适用于钙钛矿结构的材料. TGG 和 RTGG 技术具有生产成本低, 制备的样品取向度高, 应用范围广等优点, 近年来被广泛应用于制备织构化的压电陶瓷. 但模板晶粒对陶瓷定向的微观机制尚不清楚, 这将是下一步研究的重点. MLGG 技术是一种新的织构化陶瓷制备技术, 它可在无模板的条件下, 制备晶粒定向生长的压电陶瓷. 目前, 该技术仅在铋层状和钙钛矿结构的陶瓷中有所应用, 需进一步扩展其应用范围. 另外, 陶瓷织构化还可以通过定向凝固法 (Directional Solidification, 简称为 DS) 以及在材料制备过程中施加机械力、电场、磁场或利用温度梯度来实现 [38–40].

随着社会可持续发展进程的加快和人类环保意识的提高, 材料的无铅化发展已是必然趋势. 现有的无铅压电陶瓷体系的压电性能远低于含铅陶瓷, 这极大地限制了无铅陶瓷的应用. 在当前没有发现新的无铅陶瓷体系的情况下, 织构化将是提高无铅陶瓷压电性能的一个重要突破口. 毫无疑问, 织构化工艺在无铅压电陶瓷领域的应用将成为下一阶段的研究热点.

## 参考文献

- [1] 李家驹主编. 陶瓷工艺学 (上册), 第一版. 北京: 中国轻工业出版社, 2001. 212-220.
- [2] 黄忠良编译. 精密陶瓷材料概论. 台湾: 复汉出版社, 1987. 28-39.
- [3] Okazaki K, Narushima S. *J. Ceram. Soc. Japan*, 1968, **76**: 19-25.
- [4] Igarashi H, Matsunaga K, Taniai T, *et al. Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1978, **57 (9)**: 815-817.
- [5] Swartz S, Schulze W A, Biggers J V. *Ferroelectrics*, 1981, **38**: 765-768.
- [6] Nagata K, Uchida Y, Okazaki K, *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, 1985, **24**: 100-102.
- [7] Tani T. *J. Korean Phys. Soc.*, 1998, **32**: S1217-S1220.
- [8] Takenaka T. *Ceramics Japan*, 2005, **40**: 586-595.
- [9] Hollenstein E, Davis M, Damjanovic D, *et al. Appl. Phys. Lett.*, 2005, **87 (18)**: 182905-182907.
- [10] Wang X X, Chan H L W, Choy C L. *Solid State Commun.*, 2003, **125**: 395-399.
- [11] Lin D M, Xiao D Q, Zhu J G, *et al. Mater. Lett.*, 2004, **58**: 615-618.
- [12] Lotgering F K. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, **9**: 113-123.
- [13] Jones J L, Vogel S C, Slamovich E B, *et al. Script. Mater.*, 2004, **51**: 1123-1127.
- [14] 郭常霖, 吴毓琴. 物理学报, 1980, **29 (12)**: 1640-1644.
- [15] 晏海学, 李承恩, 周家光, 等 (YAN Hai-Xue, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **15 (4)**: 209-220.
- [16] Kimura T, Yoshimoto T, Lida N, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72 (1)**: 85-89.
- [17] Takenaka T, Sakata K. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1980, **19**: 31-39.
- [18] Gelfuso M V, Thomazini D, Eiras J A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82 (9)**: 2368-2372.
- [19] Kimura T. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2006, **114 (1)**: 15-25.
- [20] Kimura T, Yamaguchi T. *Ceram. Int.*, 1983, **9**: 13-17.
- [21] Holmes M, Newnham R E, Cross L E. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1979, **58**: 872-872.
- [22] Kimura T, Takahashi T, Tani T, *et al. Ceram. Int.*, 2004, **30**: 1161-1167.
- [23] Messing G L, Mckinstry S T, Sabolsky E M, *et al. Crit. Rev. Solid State*, 2004, **29**: 45-96.
- [24] Yilmaz H, Messing G L, Mckinstry S T. *J. Electroceramics*, 2003, **11**: 207-215.
- [25] Bao Q X, Zhu L H, Huang Q W, *et al. Ceram. Int.*, 2006, **32 (7)**: 745-749.
- [26] Horn J A, Zhang S Z, Selvaraj U, *et al. J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82 (4)**: 921-926.
- [27] Kimura T, Sakuma Y, Murata M. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**: 2227-2230.
- [28] Yilmaz H, Messing G L, Mckinstry S T. *IEEE*, 2001. 405-408.
- [29] Tani T, Kimura T. *Adv. Appl. Ceram.*, 2006, **105 (1)**: 55-63.
- [30] Takeuchi T, Tani T, Saito Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**: 5553-5556.
- [31] Takeuchi T, Tani T, Saito Y. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2000, **39**: 5577-5580.
- [32] Tani T, Takeuchi T, Saito Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85 (6)**: 1461-1466.
- [33] Kimura T, Fukuchi E, Tani T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44 (11)**: 8055-8061.
- [34] Saito Y, Takao H, Tani T, *et al. Nature*, 2004, **432 (7013)**: 84-87.
- [35] Zeng J T, Li Y X, Yang Q B, *et al. J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**: 2727-2730.
- [36] 曾江涛. 铋层状结构压电陶瓷的掺杂改性及晶粒定向研究. 博士论文. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2005.
- [37] 曾江涛, 李永祥, 杨群保, 等. 电子元件与材料, 2004, **11**: 66-70.
- [38] Sun S W, Pan X M, Wang P C. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **84**: 574-576.
- [39] Fuierer P A, Nichtawitz A. the 9th IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, 1994. 126-129.
- [40] Bedoya C, Muller Ch, Jacob F, *et al. J. Phys: Condens. Mater.*, 2002, **14**: 11849-11857.