

研究与试制

# 球磨时间对低温烧结 BaO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

## 微波陶瓷性能的影响

郭 栋, 凌志远, 胡 星

(华南理工大学 材料学院电子材料系特种功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 为实现 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>18</sub>(BaO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)材料的低温烧结, 添加质量分数为 5%的 ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃作助熔剂, 研究了行星球磨时间对粉料粒径、陶瓷样品的烧结密度、显微结构和介电性能的影响。结果显示: 行星球磨 6 h 的粉料粒径适中(约 90 nm), 用该粉料制备的样品可在 900 °C 致密烧结 (>95%理论密度), 且介电性能优良(1 MHz),  $\epsilon_r$  约为 36,  $\tan \delta$  小于  $4 \times 10^{-4}$ , 电容温度系数为  $(-5 \sim +5) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ; 微波介电性能如下:  $\epsilon_r$  约为 33,  $Q$  为 2380 (5.998 GHz)。

**关键词:** 无机非金属材料; 微波介质材料; 低温烧结; 球磨时间; 玻璃料

中图分类号: TQ174.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2008) 04-0059-03

# Effect of milling time on the properties for low-temperature sintering of BaO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> microwave ceramics

GUO Dong, LING Zhi-yuan, HU Xing

(Department of Electronic Materials Science and Engineering, Institute of Materials, South China University of Technology, Key Lab of Specially Functional Materials of Ministry of Education, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** 5%(mass fraction) ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frit was added to lower the sintering temperature of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>18</sub>(BaO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ceramics. Effects of milling time on the particle size, sintering density, microstructure and dielectric properties were studied. The particle size of starting materials milled for 6 h is moderate (around 90 nm) and ceramic bulks could be densely sintered at 900 °C with good high frequency dielectric properties (at 1 MHz):  $\epsilon_r$  is about 36,  $\tan \delta$  less than  $4 \times 10^{-4}$ , temperature coefficient of capacitance is  $(-5 \sim +5) \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ; the microwave dielectric properties are as follows:  $\epsilon_r$  is about 33,  $Q$  is 2380 (5.998 GHz).

**Key words:** non-metallic inorganic material; microwave dielectrics; low-temperature sintering; milling time; frits

随着现代通讯产业的迅猛发展, 对电子元器件的小型化、集成化、高频化等要求不断提高。低温共烧陶瓷技术 (Low Temperature Cofired Ceramics, LTCC) 具有高集成化、多功能化等优点而被广泛应用于无线通信及微波通讯中。LTCC 技术要求介质陶瓷材料能在 900 °C 下致密烧结, 以实现与银电极的共烧 (银的熔点为 960 °C) [1]。

Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>18</sub> (简称为 BTN) 是 BaO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 体系中一种新型介质材料 [2, 3], 根据笔者前期研究 [4], 该材料微波介电性能优良:  $\epsilon_r \approx 38.1$ ,  $Q \cdot f \approx 14\ 227$  GHz (5.938 GHz), 但其烧结温度过高 (约 1300 °C), 无法与银、铜电极共烧。添加适量的低熔点玻璃是降低介质

陶瓷材料烧结温度最常用、最经济的方法之一。ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (简称为 ZB) 玻璃可在 700 °C 左右形成液相, 能有效促进烧结, 因而被广泛用作低温烧结添加剂 [5]。考虑到玻璃相含量过多会影响瓷体致密度及介电性能, 因此在 BTN 中添加 5% (质量分数, 下同) ZB 玻璃作为助熔剂。降低粉料的初始细度亦可有效降低陶瓷的烧结温度。根据固相烧结理论, 烧结过程是粉体比表面能降低的过程, 因此粉体颗粒越小, 其比表面能越高、越利于烧结过程的进行。笔者研究了行星球磨时间对 BTN (加入 5% ZB) 陶瓷的粉料粒径及液相烧结过程和介电性能的影响, 并结合固、液相烧结原理对实验结果进行了讨论。

收稿日期: 2008-01-14 通讯作者: 凌志远

基金项目: 广东省科技厅工业攻关资助项目 (No. 2001A1060302)

作者简介: 凌志远 (1965-), 男, 江西新余人, 教授, 研究方向为电子材料。Tel: (020)87111224; E-mail: imzyling@scut.edu.cn;

郭栋 (1980-), 男, 山东青岛人, 博士研究生, 主要从事电子陶瓷材料的研究。Tel: (020)87111224; E-mail: neal34@163.com。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

采用高纯度原料 (>99%) BaCO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 按配方 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>18</sub> 精确称量; 用行星球磨机湿磨 2 h (400 r/min), 空气气氛 1 200 °C 下预烧 4 h; 粉料过筛后添加 5% ZB 玻璃 (在 1 100 °C 下熔融, 淬入冷水中制取); 装入放置有 ZrO<sub>2</sub> (φ1.5 mm) 小球的尼龙球磨罐中, 用蒸馏水作磨介 [ζ(料: 水: 球) 为 15: 20: 100], 球磨 0.5~36 h (400 r/min); 粉料烘干、过筛后添加石蜡作粘合剂, 在一定压力下压制成 φ15 mm × 1 mm 的圆片; 生坯排胶 [在 450 和 650 °C 各保温 1 h], 然后在 750~950 °C 烧结。陶瓷样品经抛光和热腐蚀后进行显微结构分析, 样品表面涂敷银电极, 测试其介电性能。

### 1.2 性能测试方法

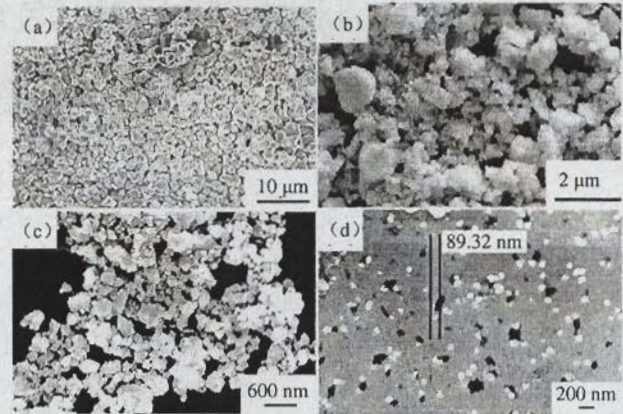
瓷体的体积密度采用阿基米德排水法以高精度电子天平精确称量后计算。介电性能用 Agilent 4288 A 电容表在 1 MHz 室温下测量。粉体粒径分析采用 Horiba LA-950 激光粒度分析仪和 BT-9300S 型激光粒度分布仪测试。X 射线衍射数据由 Rigaku D/max-III A 自动衍射仪采集, 仪器工作条件为: Cu 靶、管压/管流 30 × 10<sup>3</sup> V/30 mA、步长 0.02°。显微结构采用 LEO 1 530 VP 型 SEM 观察。样品经研磨抛光后在低于烧结温度 50 °C 下热腐蚀 10 min 制备。

## 2 结果与讨论

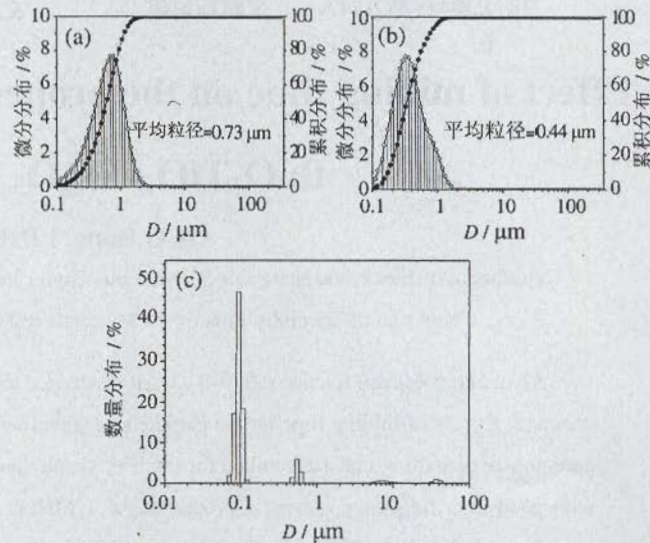
### 2.1 球磨时间对粉料初始粒径的影响

在预烧后的 BTN 材料中添加 5% 的 ZB 玻璃, 对该瓷料进行行星球磨, 球磨后的粉体 SEM 照片如图 1 所示。随着行星球磨时间的增加, 粉料的粒径不断减小: 行星球磨 30 min (如图 1a 所示) 的粉体颗粒清晰无团聚, 且粒径分布均匀, 粒度分析结果如图 2a, 平均粒径为 0.7 μm, 比表面积 4 104 m<sup>2</sup>/kg; 行星球磨 2 h 的颗粒粒径分布不均匀 (见图 1b), 且有明显的团聚现象, 粒径尺寸在几百 nm 到 1 μm 之间, 粒度分析结果表明, 平均粒径约为 0.44 μm (如图 2b), 比表面积 6 513 m<sup>2</sup>/kg; 行星球磨 6 h (如图 1c) 的粒径更小且均匀性高, 粒度分析 (图 2c) 与 SEM 观察的结果一致 (如图 1d 所示), 颗粒尺寸约为 0.09 μm (即 90 nm); 行星球磨 12~28 h 的粉料颗粒在酒精中超声分散时团聚严重, 无法有效分散和测试 (粒径远小于 0.1 μm 时, 超出了粒径分析仪的精度范围)。因此, 在行星球磨作用下, 粉料粒径不断减小, 机械能有效转化为粉体颗粒的比表面能。当粉粒细化到一定程度后, 表面出现不饱和力场及带电结构单元, 使颗粒处于不稳定的高

能态, 在较弱的引力作用下就产生团聚, 使颗粒变粗, 当颗粒的细化与团聚过程达到平衡时, 粉料颗粒尺寸不再随行星球磨时间的延长而变化<sup>[6]</sup>。

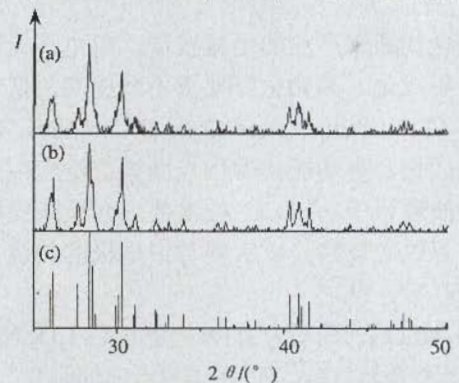


(a)30 min; (b)2 h; (c)、(d) 6 h  
图 1 行星球磨后粉粒的 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of powder milled



(a)30 min; (b)2 h; (c) 6 h  
图 2 行星球磨后粉体的粒径分析

Fig. 2 Distribution of particles size of powder milled



(a)4 h; (b)28 h; (c) JCPD 标准谱 77—1205

图 3 行星球磨后粉体的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of powder milled

图 3 给出了行星球磨 4 h 和 28 h 的粉料 XRD 谱。如图 3 所示, 行星球磨 4 h 和 28 h 的粉料都呈现单一 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>18</sub> 相, 说明球磨并没有改变粉料的相组成。行星球磨 28 h 的粉体的峰强度略微降低, 结晶度降低,

说明延长球磨时间, 粉料在球磨过程中晶体结构遭到了一定程度的破坏, 粉体表面缺陷增加, 从而增加了粉体的活性和表面能。

## 2.2 行星球磨时间对样品烧结致密度的影响

图4给出了行星球磨0.5~36.0 h的粉体制备的生坯样品在不同烧结温度下的体积密度。由图4可见, 在750~850 °C烧结, 行星球磨12~36 h的样品密度增加最快, 850 °C烧结已达到理论密度(5.27 g/cm<sup>3</sup>)的90%, 但随着烧结温度继续升高, 行星球磨12~36 h的样品密度在880 °C达到峰值后开始下降。行星球磨4~8 h的样品密度随着烧结温度增加不断升高, 并在900 °C时达到理论密度的95%以上。行星球磨2 h以下的样品致密度增加较慢, 在900 °C以内无法致密烧结。900 °C烧结时, 球磨6 h的样品致密度最高( $\rho_v = 5.05 \text{ g/cm}^3$ )。

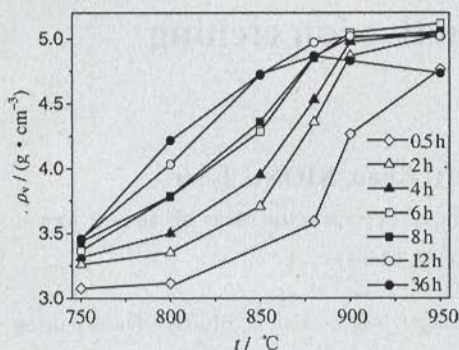
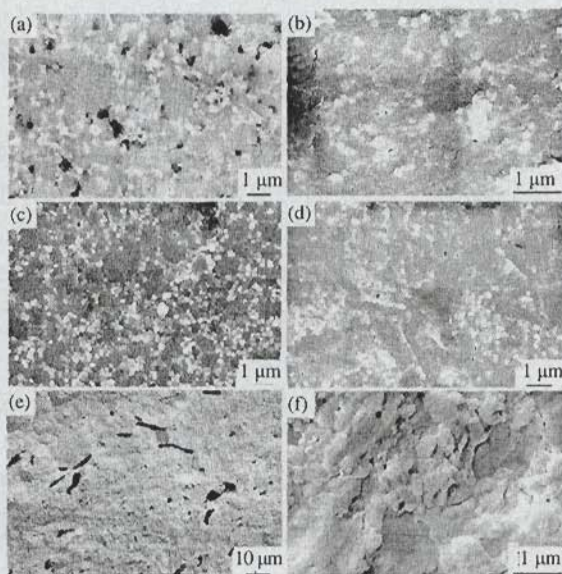


图4 行星球磨时间对样品烧结致密度的影响

Fig. 4 Effects of milling time on the sintering densities of ceramics

## 2.3 样品显微结构分析

图5给出了900 °C烧结的陶瓷样品表面的SEM照片。粉料经2 h和4 h球磨的样品烧结后晶粒尺寸1~2 μm, 晶界处有不规则的亮颗粒析出(如图5a、b);



(a)2 h; (b)4 h; (c)6 h; (d)8 h; (e) 36 h; (f)36 h

图5 行星球磨粉体在900 °C烧结的样品的SEM照片

Fig. 5 SEM images of ceramics prepared by powder milled and sintered at 900 °C

行星球磨6 h的样品烧结致密、气孔率低, 晶粒尺寸为1 μm左右且晶界处亮颗粒数量增加, 如图5c所示; 球磨8 h的样品中有长条形晶粒出现(如图5d), 长条形晶粒可能是二次相 Ba<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>21</sub>, 这是因为 Ba<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>21</sub> 相长条形晶粒容易出现在高温烧结的 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>18</sub> 相中<sup>[4]</sup>; 球磨36 h的陶瓷样品气孔率较高, 1 000倍下, 看不到明显的晶粒与晶界(图5e), 10 000倍下可观察到晶粒生长不均匀(图5f), 大晶粒尺寸约1 μm, 小晶粒尺寸只有20~30 nm。

用EDX对样品晶界处的不规则亮颗粒进行了成分分析, 行星球磨6 h, 900 °C烧结的样品, 其主晶相成分为 r(Ba : Ti : Nb) = 2.000 : 2.997 : 3.967 即 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>18</sub> 相, 而晶界处的Zn含量远高于晶粒处(摩尔比达3.12 : 1.00)。这是由于在烧结后期的降温过程中, ZB玻璃形成的液相在晶界处析出所致。

综上所述, 烧结过程中, 从室温至700 °C, 首先发生固相反应传质, 球磨时间较长的粉料粒径小, 比表面能高、粉体活性强, 因而最先开始致密化进程。当温度升至700 °C左右, ZB玻璃形成液相, 开始以液相烧结为主导的烧结过程, 该过程中粉料粒径愈小愈利于颗粒重排和溶入析出过程的进行<sup>[7]</sup>, 但考虑到配方中ZB玻璃的添加量是固定的(5%), 因而粉料粒径过小则颗粒表面积太大, 致使ZB玻璃形成的有限的液相量不能充分浸润粉料颗粒, 降低了液相烧结效率, 并造成局部的烧结不均匀和二次相形成<sup>[8]</sup>。行星球磨6 h的粉料粒径适中, 具有较高的表面能并利于液相烧结中颗粒重排和溶入析出过程的进行, 因此烧结致密度最高。球磨时间过短, 则粉体颗粒较大, 比表面能低而无法在低温区进行固相反应传质。球磨时间过长, 在液相烧结阶段, ZB玻璃形成的液相量无法充分浸润粉体颗粒, 导致液相烧结效率低, 烧结不均匀, 局部晶粒异常长大。

## 2.4 介电特性

图6给出了陶瓷样品在900 °C下烧结的介电性能(1 MHz下测试)。如图所示, 随着行星球磨时间的增加, 陶瓷样品的 tan δ 先减小后升高, ε<sub>r</sub> 先升高后降低。介质陶瓷的 tan δ 和 ε<sub>r</sub> 主要与样品的相组成及烧结状况有关, 样品烧结愈致密则气孔率和缺陷愈少, tan δ 愈小, ε<sub>r</sub> 愈高。由之前的分析可知, 900 °C烧结时, 行星球磨6 h的样品致密度最高, 因此 tan δ 最低 (<5 × 10<sup>-4</sup>)。行星球磨8~12 h的样品 ε<sub>r</sub> 最高, 是由于球磨8~12 h的样品中出现了具有较高 ε<sub>r</sub> 的二次相 Ba<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>21</sub> 相所致(ε<sub>r</sub> = 57)<sup>[8]</sup>。行星球磨20 h以上的样品 ε<sub>r</sub> 较低且 tan δ 偏高, 因为瓷体致密度最低, 气孔和缺陷较多(如图6d)。

(上接第 61 页)

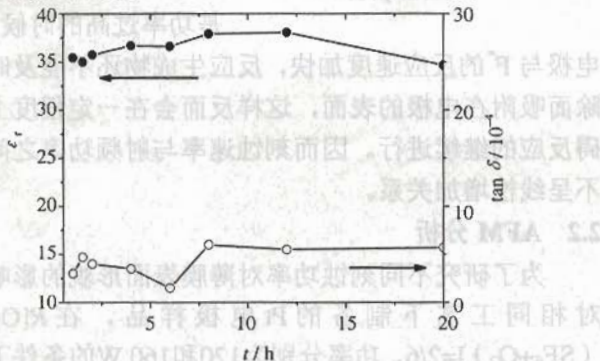


图 6 不同行星球磨时间的陶瓷样品的介电性能 (900 °C 烧结)

Fig. 6 Dielectric properties of ceramic samples with different milling time sintered at 900 °C

行星球磨 6 h, 900 °C 下烧结的陶瓷样品的微波介电性能如下:  $\epsilon_r \approx 33$ ,  $Q = 2\,380$  (5.998 GHz)。

### 3 结论

在 BTN 中添加 5%ZB 玻璃作低温烧结助熔剂, 行星球磨时间对粉料颗粒和液相烧结过程影响显著: 行星球磨 6 h 的粉料颗粒粒径适中 (约 90 nm), 可在

900 °C 下致密烧结 (>95% 理论密度)。球磨时间过短, 则粉体粒径较大、比表面能低而不利于固相烧结阶段的烧结致密化; 球磨时间过长, 粉料颗粒过小, 液相浸润不充分而降低烧结效率, 造成烧结不均匀, 部分瓷体未能致密化且易形成二次相。

行星球磨 6 h 的粉体制备的陶瓷样品在 900 °C 下烧结的  $\rho_v$  为 5.05 g/cm<sup>3</sup>, 微波介电性能:  $\epsilon_r \approx 33$ ,  $Q = 2\,380$  (5.998 GHz), 可作为 LTCC 介质材料应用。

### 参考文献:

- [1] 丁士华, 姚喜, 张良莹, 等. 低温共烧陶瓷片式微波谐振器的研究 [J]. 同济大学学报(自然科学版), 2004, 8: 1024-1026.
- [2] Millet J M, Roth R S. Phase equilibria and crystal chemistry in the ternary system BaO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. J Solid State Chem, 1987, 67: 259-270.
- [3] Roth R S, Ettliger L D. Phase equilibria and crystal chemistry in the ternary system BaO-TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> II. New barium polytitanates with <5mole% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [J]. J Solid State Chem, 1987, 68: 330-339.
- [4] 董盛, 凌志远. 高频电介质新材料 Ba<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>18</sub> 陶瓷 [J]. 电子元件与材料, 2007, 26(7): 42-45.
- [5] Kim D W, Lee D G, Hong K S. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> with Zn-B-O glass system [J]. Mater Res Bull, 2001, 36: 585-595.
- [6] 李标容. 电子陶瓷工艺原理 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1994. 110-113.
- [7] Randall M. Sintering theory and practice [M]. New York: John Wiley & Sons INC., 1996. 227-229.
- [8] Roberts G L, Cava R J, Peck W F, et al. Dielectric properties of barium titanium niobates [J]. J Mater Res, 1997, 12: 526-530.

(编辑: 曾革)