

# Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 合成过程及烧结性的研究\*

卞建江 赵梅瑜 殷之文

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

## 摘 要

利用 DTA/TGA、XRD、SEM 等分析手段,研究了不同起始原料制备的 BMT 合成过程及其烧结行为,发现以 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 为起始原料,可减少合成过程中产生的中间相,在较低的温度下合成单相 BMT,改善了其烧结性.

**关键词** 合成过程, 烧结性, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O

**分类号** TB 323

## 1 引言

近年来,由于高功率微波介质谐振器广泛应用于卫星通讯领域,具有高品质因素(低介电损耗)、高介电常数及低谐振频率温度系数介质材料的研究日益受到重视<sup>[1]</sup>,自从 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>(BMT)陶瓷被报道在 X、K 波段具有极高的 Q 值以后,许多学者对此进行了广泛的研究<sup>[2~6]</sup>.由于 BMT 陶瓷具有很高的烧结温度,且其烧结性和微波介电性能强烈依赖于相纯度,因此制备组成均一的单相 BMT 粉体是获得高 Q 值微波介质材料的必要条件<sup>[3]</sup>.有人从制备工艺着手,试图通过用各种湿化学方法来制备单相 BMT<sup>[7~10]</sup>.但因大部分方法均采用钽醇盐为起始原料而难于实际应用.鉴于目前多数 BMT 粉体仍采用固相反应合成法.因而也有学者对其合成过程进行了研究<sup>[5,6]</sup>,以寻求获得单相 BMT 的理想途径.但可能因各种研究实验所用原料来源不同,因此所得结果相差很大.

本工作首次用 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 为起始原料,采用固相反应合成工艺,对 BMT 的反应合成过程及烧结性进行了研究,并与以 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为原料的同组份材料相比较.

## 2 实验

以高纯 BaCO<sub>3</sub>(99.9%)、MgO(99.5%)和自制的 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O(86.3% Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)为起始原料,按 Ba(Mg<sub>1/3</sub>Ta<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> 化学计量比配料.样品编号为 BMT-1.球磨混合 24h,将混合粉料烘干后进行差热(DTA)、热重(TGA)及 SEM 分析,并将混合粉料置于氧化铝坩埚中于 700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400°C 煅烧 5min 后淬冷,对淬冷样品进行 XRD 分析.另将 1250°C/5h 合成粉料压块成型,于 1500~1600°C 烧结,并保温 4h.样品烧结密度用阿基米德排水法测得.起始原料比表面积用 JB-1 型静态比表面仪测得,并用 ZETASIZER4 型粒度分析仪测定其平均粒径  $D_{av}$ .

\* 1997-07-16 收到初稿, 1997-08-11 收到修改稿

为了进行比较,以 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(99.99%)、MgO(99.5%)、BaCO<sub>3</sub>(99.9%) 为起始原料,以同样工艺制备具有相同化学组成的 BMT,样品编号为 BMT-2.

### 3 结果和讨论

#### 3.1 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 粉体的特性表征

表 1 列出了两种不同起始原料的比表面积及其粒径  $D_{\text{BET}}$  和  $D_{\text{av}}$ ,可以看出, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 的比表面积约是 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的三倍,平均粒径和  $D_{\text{BET}}$  约是 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 1/2. 但两种粉体的平均粒径均比由比表面积计算所得的粒径  $D_{\text{BET}}$  大. 说明两种粉体均存在着一定程度的团聚.

表 1 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 用料的比表面积及颗粒直径 ( $D_{\text{BET}} = 6/\rho \cdot S_w$ )

Table 1 Specific surface area and particle size of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O

Samples	$S/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$D_{\text{BET}}/\mu\text{m}$	$D_{\text{av}}/\mu\text{m}$
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6.65	0.11	1.4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·xH <sub>2</sub> O	18.79	0.062	0.713

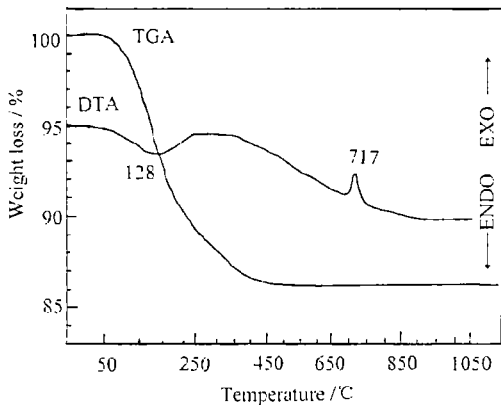


图 1 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 原料的差热及热重分析曲线

Fig. 1 DTA/TAG curves (heating rate 10°C/min) for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O

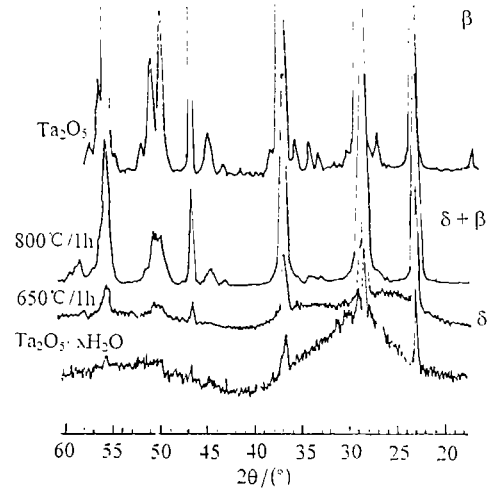


图 2 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 原料及其不同温度煅烧后的粉末 XRD 衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns for Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O powders calcined at different temperatures

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 粉体的差热分析 (DTA) 曲线和热重分析 (TGA) 曲线示于图 1, 可以看出, DTA 曲线上 128°C 处有宽大的吸热峰, 同时伴随着 TGA 曲线上 13.6wt% 的热失重. 显然此吸热峰和热失重同 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 的脱水反应有关. 另外, DTA 曲线上 717°C 处有一放热峰, 而 TGA 曲线上无热失重, 此放热峰可能与脱水 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 的相变有关. 图 2 分别示出了 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 原料及其经 650°C/1h 和 800°C/1h 煅烧后的粉末 XRD 衍射图以及 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的 XRD 衍射图. 由图可以看出, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O 经 650°C/1h 煅烧后呈 δ 相, 800°C 时则为 δ 相和 β 相的混合物, 而 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 则为 β 相. 因此图 1 DTA 曲线上 717°C 处放热峰是 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的

$\delta \rightarrow \beta$  相变反应.

### 3.2 两种不同混合粉料的形貌研究

图 3 所示了两种不同粉料球磨混合 24h 后的 SEM 照片. 由图可以看出, BMT-1 样品粉料混合较为均匀, 而 BMT-2 样品则出现局部不均匀性.

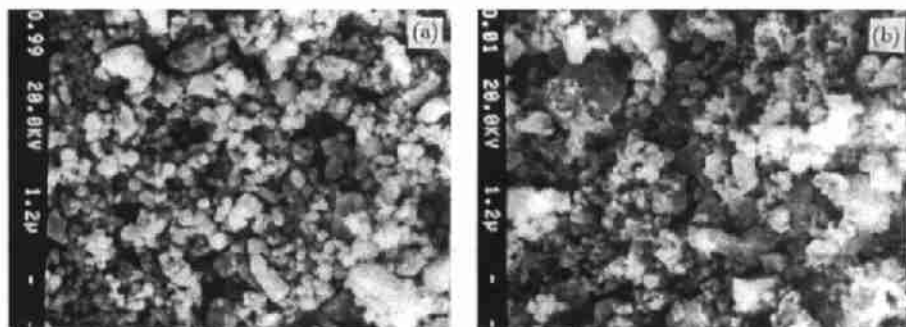


图 3 两种不同样品球磨混合 24h 后粉末的 SEM 照片

Fig. 3 Scanning electron micrographs of ball-mixed powders for BMT-1 and BMT-2

### 3.3 BMT 合成过程的研究

#### 3.3.1 两种不同混合粉料的热分析结果

图 4 示出了两种不同混合粉料的 DTA/TGA 曲线, BMT-1 样品 DTA 曲线上 130°C 处的吸热峰 (对应于 TGA 曲线上约 5.5wt% 的热失重) 是  $Ta_2O_5 \cdot xH_2O$  的脱水反应, 这与图 1

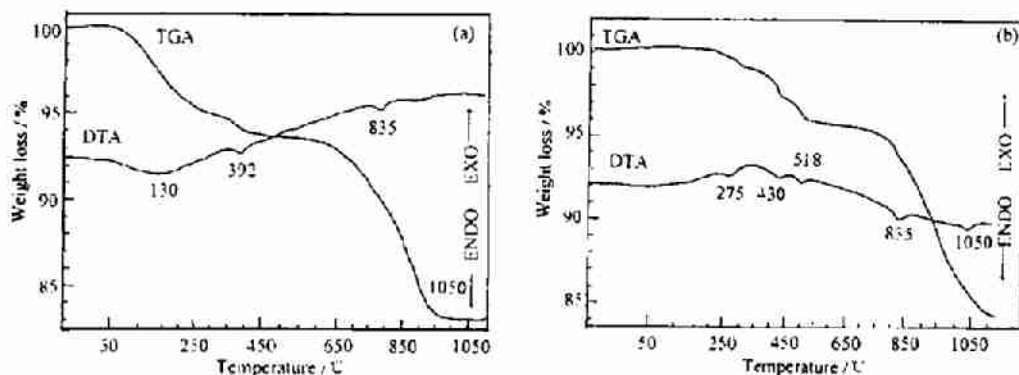


图 4 (a) BMT-1, (b) BMT-2 两种不同混合料的热分析及热重分析曲线

Fig. 4 DTA/TGA curves (heating rate 10°C/min) for (a) BMT-1 and (b) BMT-2

$Ta_2O_5 \cdot xH_2O$  的 DTA 曲线上 128°C 处脱水吸热峰相一致. 随着温度的升高, TGA 曲线上从 700°C 左右开始逐渐出现热失重, 并在 DTA 曲线上 835°C 处形成一吸热峰, 对应于 BMT 的合成和  $BaCO_3$  的分解反应. 随着温度的进一步升高, DTA 曲线上不再有其反应峰, 而且 1050°C 以后, TGA 曲线上也不再热失重. BMT-2 样品的 TGA 曲线上从 700°C 开始出现热失重, 而 DTA 曲线上 835°C 处的吸热峰同样是  $BaCO_3$  的分解和 BMT 的合成反应. 值得注意的是, 在 DTA 曲线上, 1050°C 处又出现一吸热峰, 且此时 TGA 曲线上仍然有热

失重, 直至 1200°C.

### 3.3.2 两种不同混合粉料合成过程的 XRD 分析

图 5 示出了两种不同粉料的合成反应顺序, BMT-1 样品从 700°C 开始出现 BMT 相, 同时 BaCO<sub>3</sub> 开始分解, 在 800°C 附近发生 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的  $\delta \rightarrow \beta$  相变. 至 835°C 时的反应速率迅

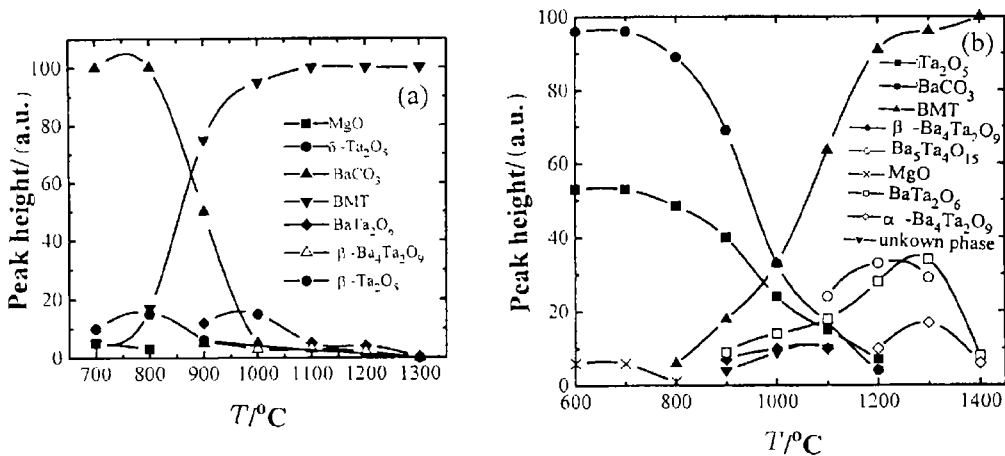


图 5 (a) BMT-1, (b) BMT-2 样品反应合成过程图

Fig. 5 Reaction sequence for (a) BMT-1 and (b) BMT-2 samples

速增加. 同时开始形成 BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和  $\beta$ -Ba<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 相, 1050°C 时, BaCO<sub>3</sub> 基本分解完全, 随着反应温度的进一步提高, BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和  $\beta$ -Ba<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 逐渐减少, 致 1300°C 时已完全合成单相 BMT. 而 BMT-2 样品同样中 700°C 左右, BaCO<sub>3</sub> 开始分解, 并出现 BMT 相, 但反应速度明显要比 BMT-1 样品慢, 直至 1200°C, 还有少量 BaCO<sub>3</sub> 和 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 存在. 随着反应的进一步进行, 除开始出现 BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和  $\beta$ -Ba<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 外, 还出现少量未知相, 在 1100°C 时未知相消失, 但随之又出现了 Ba<sub>5</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>15</sub> 相, 至 1400°C 时, 除 BMT 相外还有少量 BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 和  $\alpha$ -Ba<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> 存在.

从上述实验结果可看出, (1) 虽然两种样品在合成过程中都出现了中间相. 但 BMT-2 样品合成过程中产生的中间相种类和数量要比 BMT-1 样品多, 且过程更为复杂. (2) 单相 BMT 的合成温度要比 BMT-1 样品高得多. 这主要归因于两种样品所用 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 原料表性特征和反应活性 (见表 1), 以及混合粉料的均匀性不同 (图 3). BMT-1 样品所用原料 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O 颗粒较细、混合粉料组份均匀, 且由 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · xH<sub>2</sub>O 刚分解的  $\delta$ -Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在合成温度时, 发生  $\delta \rightarrow \beta$  相变 (图 5), 促进了 BMT

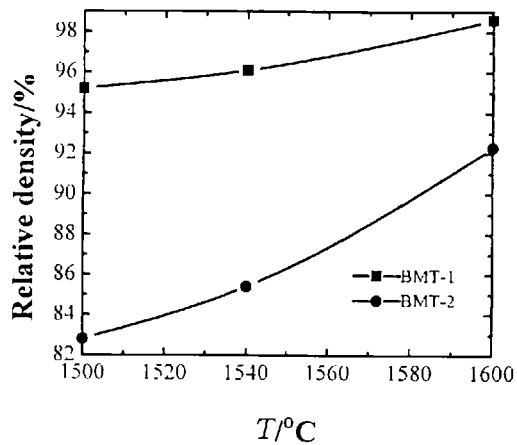


图 6 样品相对密度随烧结温度的变化曲线

Fig. 6 Changes of relative density with the sintering temperatures

的合成和  $\text{BaCO}_3$  的分解, 减少了合成过程中产生的中间相, 在较低的温度下容易合成单相 BMT.

### 3.4 对烧结性的影响

两种不同样品的体密度随烧结温度的变化曲线示于图 6, 由图可以看出, 在同一烧成条件下, BMT-1 样品体密度要比 BMT-2 样品为高, 并在  $1600^\circ\text{C}$  达到理论密度的 98.6%. 这可能同合成过程中产生的中间相种类和数量明显减少有关, 从而可以认为: 对于 BMT 材料来说, 相组成的单一性有助于烧结的进行, 并提高其致密度.

## 4 结论

以  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  为其始原料可减少合成过程产生的中间相, 能在较低温度下合成单相 BMT, 因而能明显改善其烧结性.

## 参 考 文 献

- 1 Hiromu O. セラミックス, 1995, **30** (4): 294
- 2 Matsumoto K, Hiuga T, Ichimma H. *Proc. IEEE Int. Symp. Appl. Ferroelectrics*, 6th, 1986. 118-121
- 3 Cheng X M, Suzuke Y. *J. Mater. Electronics*, 1994, **5**: 244-247
- 4 Tochi Kunio, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1982, **100** (12): 1464-1466
- 5 Kakegawa Kazuyuki. *The Chemical Society of Japan*, 1988, **1**: 25-31
- 6 Lu Chung-hsin, Tsai Chen Cheng. *J. Mater. Res.*, 1996, **11** (5): 1219-1227
- 7 Renoult Oliver. *J. Am. ceram. Soc.*, 1992, **75** (12): 3337-3340
- 8 Ravichandran D Jr, Meyer R. *Materials Research Bulletin*, 1996, **31** (7): 817-825
- 9 Shingo Katayama. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (8): 2059-2064
- 10 Bian Jianjiang, Zhao Meiyu, Yin Zhiwen. *Material Letters*, (accepted)

## Synthesizing Process and sinterability of $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$

BIAN Jian-Jiang ZHAO Mei-Yu YIN Zhi-Wen

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

### Abstract

$\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  solid-state formation reactions and its sinterability were studied in relation with different raw materials,  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{T}_2\text{O}_5$  raw materials with different phase structure and grain size were employed as the source  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , along with  $\text{BCO}_3$  and  $\text{MgO}$ . The experiment results indicated that the adoption of  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  can retard the intermediate phase and leads to more complete reaction at lower temperature than that with  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , which is due to the local stoichiometric homogeneities of the mixed powder and the phase transformation  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  from  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . The sinterability of the powder prepared from  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  is much better than that of the powder from  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

**Key words** reaction process, sinterability,  $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$