

# 高能球磨法制备 $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ 粉体及其陶瓷性能

付志粉<sup>1</sup>, 马建立<sup>1</sup>, 高娟<sup>1</sup>, 刘鹏<sup>2</sup>

1. 安徽理工大学理学院, 安徽淮南 232001
2. 陕西师范大学物理学与信息技术学院, 西安 710062

**摘要** 采用高能球磨法在 800℃保温 2h 预烧合成  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  粉体, 研究了  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  陶瓷的相结构、显微结构和微波介电性能随烧结温度的变化关系。实验结果表明, 高能球磨法有效促进  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  粉体的低温合成, 降低  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  陶瓷的烧结温度。1220℃保温 2h 烧结  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  陶瓷, 密度为 4.80g/cm<sup>3</sup>, 平均粒径为 3.5μm, 介电常数  $\epsilon_r$  为 19.7, 品质因数 ( $Q \cdot f$ ) 为 29444GHz 的优良微波介电性能,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  粉体有望成为新一代中温烧结高频微波介质基板材料。

**关键词** 高能球磨法;  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ; 微波介质陶瓷

中图分类号 TN304

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.19.010

## Preparation of $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ Powders by Using High-energy Ball-milling Method and the Properties of $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ Ceramics

FU Zhifen<sup>1</sup>, MA Jianli<sup>1</sup>, GAO Juan<sup>1</sup>, LIU Peng<sup>2</sup>

1. School of Science, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui Province, China
2. School of Physics and Information Technology, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China

**Abstract** By using high-energy ball-milling method,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  powders were synthesized at 800℃ for 2h. Meanwhile, phase transition, sintering behavior, microstructures, and microwave dielectric properties of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ceramics changing with sintering temperature were investigated. It is found that the calcining temperature of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  powders and the sintering temperature of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  ceramic are able to be effectively reduced. The pottery of  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  sintered at 1220℃ for 2h possesses the average grain size of 3.5μm,  $\rho = 4.80\text{g/cm}^3$ , and excellent microwave dielectric properties of  $r=19.7$  and quality factor  $Q \cdot f=29444\text{GHz}$ . Therefore,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  pottery obtained by the high energy ball-milling method makes itself become an appropriate candidate for the new generation of middle-temperature sintered high frequency microwave dielectric material.

**Keywords** high-energy ball-milling method;  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ; microwave dielectric pottery

### 0 引言

微波介质陶瓷是指应用于微波频段(0.3~3000GHz)电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷, 它不仅可以作为微波电路中的绝缘基片材料, 也是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料, 已广泛应用于微波和移动通信领域<sup>[1]</sup>。

$\text{MgNb}_2\text{O}_6$ (MN)晶体属于铌铁矿  $\text{AB}_2\text{O}_6$  结构, 它是合成单相弛豫铁电材料  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  的前驱体<sup>[2-4]</sup>, 也可以作为一种参考材料, 检测用作制造波导的  $\text{LiNbO}_3$  基板所产生的缺陷。Lee 等<sup>[5]</sup>报道了  $\text{AB}_2\text{O}_6$  化合物的结构与介电特性, 其中 MN 因其优良的微波介电性能 ( $\epsilon_r=21.4, Q \cdot f=93800\text{GHz}, \tau_f=-7 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$ ) 而

收稿日期: 2012-09-24; 修回日期: 2013-04-14

基金项目: 安徽理工大学博/硕士基金项目

作者简介: 付志粉, 讲师, 研究方向为电介质物理, 电子信箱: fuzhifen80@sina.com

有望成为新一代高  $Q$  值微波基板材料。但是,采用传统固相反应法制备的 MN 陶瓷存在粉体预烧温度高 (1100℃以上),退火时间长 (20h 以上),陶瓷烧结温度高 (1350~1400℃) 等问题。为了解决上述问题,研究人员尝试采用湿化学法合成 MN 粉体,以及添加低熔点化合物等方法来降低陶瓷的烧结温度和提高其烧结特性<sup>[6-10]</sup>。

高能球磨法又称机械合金法,它具有明显降低反应活化能、细化晶粒、极大提高粉体活性和改善颗粒分布均匀性及增强体与基体之间的界面的结合等特点,能促进固态离子扩散,诱发低温化学反应,是一种节能、高效的材料制备技术<sup>[11]</sup>,该方法近年来被成功地用于陶瓷粉体的制备<sup>[12,13]</sup>。本研究以 MgO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为先驱体,利用高能球磨法低温合成 MN 粉体,采用 TG/DTA、XRD、SEM 等对 MN 陶瓷的烧结性能、相结构、显微结构和微波介电性能进行了详细的研究。

## 1 实验研究

### 1.1 原料及制备

原料为 MgO (质量分数为 99.9%) 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (质量分数为 99.5%), 按 Mg:Nb 物质的量之比 1:1 配料。实验用 Pulverisette4 型行星式高能球磨机 (德国), 磨球直径 10mm, 球罐直径 80mm, 转速 300r/min, 球料比 20:1, 少量硬脂酸作为过程控制剂以防止粉末团聚及黏附在磨球和罐壁上, 加适量去离子水湿磨 5h。实验过程中, 每球磨 1h 停机冷却 0.5h, 以防止球磨产生热量使罐内温度过高; 球磨后先驱体用硅碳棒高温电炉分别在 400~800℃ 的温度范围内各保温 2h 预烧, 升温速率 4℃/min, 随炉降温; 800℃ 预烧后粉体二次球磨 10h, 烘干, 加入适量聚乙烯醇, 压制直径 15mm、厚 7.5mm 的圆片。压制成型的样品分别在 1180~1260℃ 温度范围内烧结, 各保温 2h, 升温速率 2℃/min, 随炉降温。

### 1.2 表征

采用 Rigaku D/Max 2550 型 X 射线衍射仪 (日本) (XRD) 分析样品的物相结构, 使用 CuK $\alpha$  射线, 测量用电压/电流: 40kV/50mA, 测试范围从 10°~50° 连续扫描, 速率为 10°/min。用 Archimede 法测定样品体积密度, 用 Quanta200 型环境扫描电子显微镜 (荷兰) (SEM) 分析其显微结构, HP8702ES 网络分析仪 (德国) 测试样品微波介电性能。

## 2 结果与讨论

图 1 为球磨 5h MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合物的 TG/DTA 分析曲线, DTA 曲线上有一吸热峰 A 和 3 个放热峰 B、C 和 D。

图 1 显示, 在温度 50~300℃ 范围内, DTA 曲线 150℃ (点 A) 处有一强烈的吸热峰, 第一次质量损失约为 1%, 归因于粉体中水分的蒸发<sup>[8]</sup>。温度 300~500℃ 范围内, 质量损失约为 3%, DTA 曲线 380℃ (点 B) 处有一强烈的放热峰, 主要是由于 MgO 吸水生成化合物 MgO·xH<sub>2</sub>O 的分解<sup>[14]</sup>。温度继续升高到 1200℃, 没有观察到明显的质量变化, DTA 曲线上两放热峰点

C (约 480℃) 和 D (约 580℃), 归因于 MgO 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 混合物开始反应生成 MN 的过程<sup>[14]</sup>。

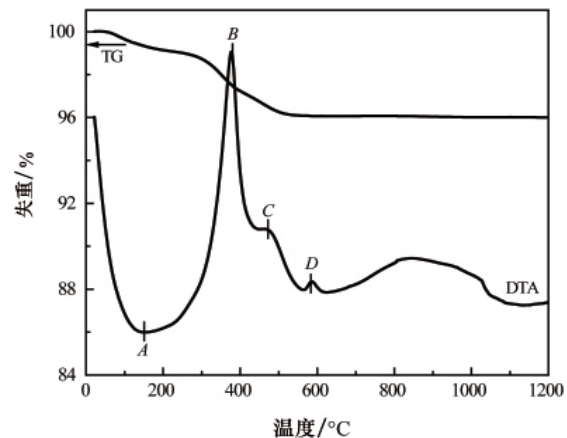


图 1 球磨 5h 粉末的热重/热差分析曲线

Fig. 1 TG/DTA curves of the powders prepared by ball-milling of 5h

图 2 为球磨 5h 前驱粉体在不同温度下预烧后的 XRD 图谱。由图可见, 球磨后未预烧粉体物相主要由 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO 及少量的 MN 相 (由晶面指数 (111) 确定) 组成。随预烧温度从 400℃ 升高到 700℃, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 相峰强逐渐降低, 而 MN 相峰强逐渐升高。800℃ 预烧, 粉体为 MN 纯相。XRD 检测结果表明, 高能球磨法制备 MN 粉体, 有效提高粉体活性, 促进粉体间化学反应, 粉体在 800℃ 保温 2h 合成 MN 纯相。与传统固相反应法相比, 预烧温度降低了近 300℃。

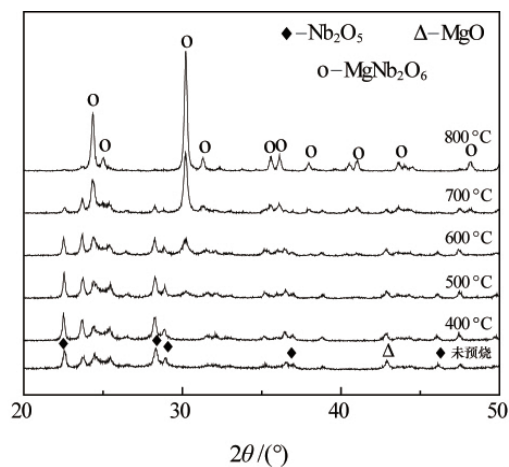


图 2 球磨 5h 粉体不同温度下预烧样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns for powder samples prepared by 5h ball-milling calcined at various temperatures

图 3 为不同温度下烧结 MN 陶瓷的 XRD 图。从图 3 可观察到, 对球磨 5h 粉体制备的陶瓷, 在不同烧结温度下, 样品均为 MN 纯相。

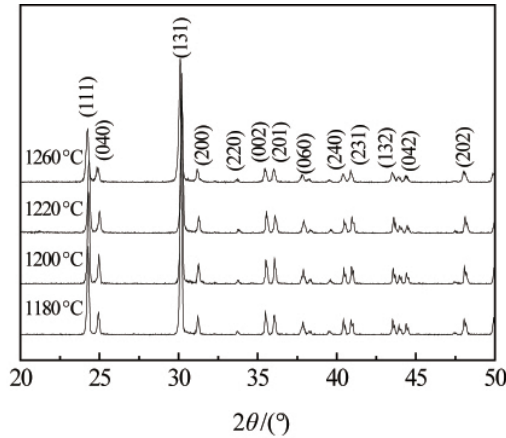


图 3 不同温度下烧结 MN 陶瓷的 XRD 图  
Fig. 3 XRD patterns of MN ceramics sintered at various temperatures

图 4 给出了 MN 陶瓷收缩率和密度随烧结温度变化曲线。由图可见, MN 陶瓷收缩率和密度变化趋势一致, 在 1180~1220°C 温度范围内随着烧结温度的升高曲线迅速升高, 继续升温, 曲线趋于平缓。1180°C 烧结, 收缩率和体密度分别为 10.0, 4.53g/cm<sup>3</sup>。温度升高到 1220°C, 收缩率和体密度分别增大到 12.5, 4.80g/cm<sup>3</sup>。温度继续升高, 收缩率和密度增长缓慢。

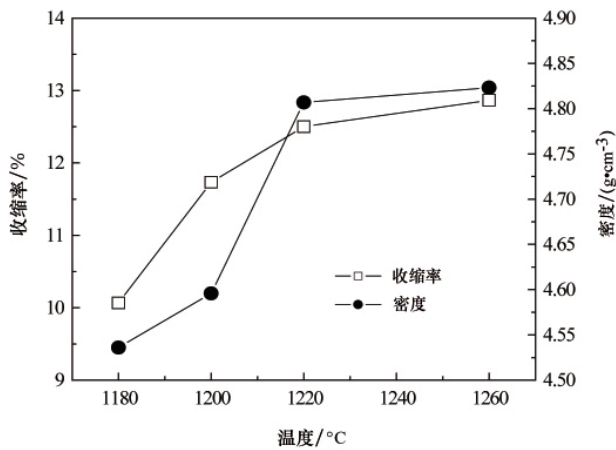


图 4 MN 陶瓷的收缩率和密度随烧结温度变化曲线  
Fig. 4 Shrinkage and bulk density of MN ceramics changing with sintered temperatures

图 5 为 MN 陶瓷在不同温度下烧结的 SEM 照片。从图可见, 1180°C 烧结样品中有大量气孔存在, 且可观察到有大量的未成型的小晶粒的存在, 样品平均粒径为 2.5μm。1200°C 烧结样品中气孔相对减少, 晶粒分布相对均匀, 平均粒径增大到 3.0μm。1220°C 烧结, 气孔消失, 晶界清晰, 样品高致密度, 平均粒径 3.5μm, 与常规固相反应法制备的陶瓷 (10μm) 相比粒径

明显减小。烧结温度继续升高, 晶粒长大, 平均尺寸约为 5.0μm。低的气孔率表现为高的致密度, 图 4 的收缩率及密度随烧结温度变化的曲线从宏观上表现了图 5 的显微结构变化特点。

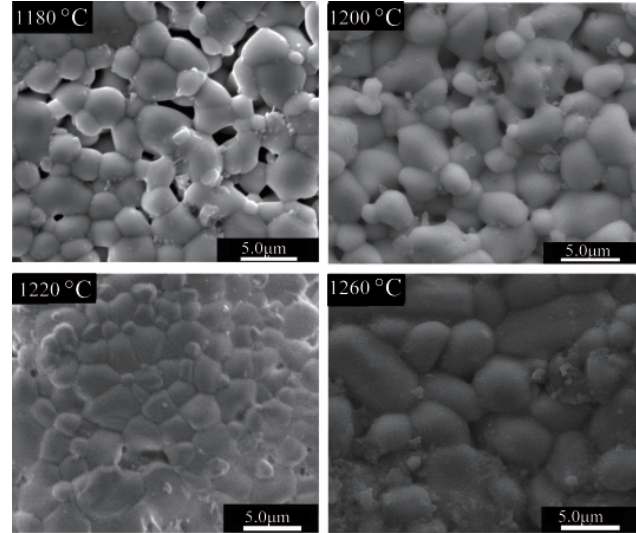


图 5 MN 陶瓷在 1180, 1200, 1220 和 1260°C 烧结的 SEM 照片  
Fig. 5 SEM photographs of MN ceramics sintered at different temperatures

图 6 展示了 MN 陶瓷的介电常数  $\epsilon_r$  和品质因数  $Q \cdot f$  曲线随烧结温度的变化曲线。介电陶瓷的品质因数受第二相、气孔率、结构缺陷以及晶界的影响<sup>[9]</sup>。从图 6 可观察到,  $\epsilon_r$  和  $Q \cdot f$  随烧结温度的变化关系依赖于密度随烧结温度的变化。1180°C 烧结的样品,  $\epsilon_r$  和  $Q \cdot f$  分别为 14.5, 8756GHz。随着烧结温度升高到 1220°C, 样品的  $\epsilon_r$  和  $Q \cdot f$  分别增大到 19.7 和 29444GHz。

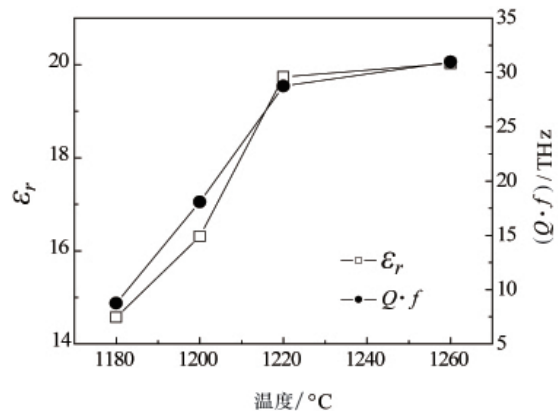


图 6 MN 陶瓷的品质因数  $Q \cdot f$  和介电常数  $\epsilon_r$  曲线  
Fig. 6 Curves of dielectric constant  $\epsilon_r$  and quality factor  $Q \cdot f$  for MN pottery

### 3 结论

采用高能球磨法 800℃低温合成 MN 粉体,并详细研究了 MN 陶瓷的相结构、烧结性能、显微结构和微波介电性能依赖于烧结温度的变化趋势。试验结果表明,高能球磨法制备 MN 粉体,减小了 MN 陶瓷的晶粒尺寸,有效促进 MN 陶瓷的中温(1220℃)致密化烧结。球磨 5h 粉体在 1220℃保温 2h 烧结的 MN 陶瓷平均粒径 3.5 $\mu\text{m}$ ,密度达 4.80g/cm<sup>3</sup>,且具有良好的微波介电性能( $\epsilon_r=19.7$ , $Q\cdot f=29444\text{GHz}$ ),从而有望成为新一代中温烧结基板材料。

#### 参考文献 (References)

- [1] Wakino K, Nishikawa T, Ishikawa Y, et al. Dielectric resonator materials and their applications for mobile communication systems [J]. British Ceramics Transactions, 1990, 89(2): 39-43.
- [2] Swartz S L, ShROUT T R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate [J]. Materials Research Bulletin, 1982, 17(10): 1245-1250.
- [3] Polgar K, Peter A, Paiz J, et al. Crystal growth and preparation of colourless MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 151(3-4): 365-368.
- [4] You Y C, Park H L, Song Y G, et al. Stable phases in the MgO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system at 1250℃ [J]. Journal of Material Science Letters, 1994, 13: 1487-1499.
- [5] Lee H J, Kim I T, Hong K S. Dielectric properties of AB<sub>2</sub>O<sub>6</sub> compounds at microwave frequencies (A=Ca,Mg,Mn,Co,Ni,Zn and B=Nb,Ta) [J]. The Japan Society of Applied Physics, 1997, 36: L1318-L1320.
- [6] Srisombat L, Ananta S, Phanichphant S. Chemical synthesis of magnesium niobate powders[J]. Materials Letters, 2004, 58(6): 853-858.
- [7] Pasricha R, Ravi V. Preparation of nanocrystalline MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by citrate gel method[J]. Materials Letters, 2005, 59(17): 2146-2148.
- [8] Santos L P S, Camargo E R, Fabbro M T, et al. Wet-chemical synthesis of magnesium niobate nanoparticles powders [J]. Ceramics International, 2007, 33(7): 1205-1209.
- [9] Liou Y C, Sung Y L. Preparation of columbite MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics by reaction-sintering [J]. Ceramics International, 2008, 34(2): 371-377.
- [10] Hsu C S, Huang C L, Tseng J F, et al. Improved high-Q microwave dielectric resonator using CuO-doped MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics [J]. Materials Research Bulletin. 2003, 38(6): 1091-1099.
- [11] 吴其胜, 张少明. 机械力化学合成 CaTiO<sub>3</sub> 纳米晶的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(5): 479-483.  
Wu Qisheng, Zhang Shaoming. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2001, 29(5): 479-483.
- [12] 付志粉, 刘鹏, 马建立, 等. 高能球磨法制备 Mg<sub>0.8</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 微波介质陶瓷及其表征[J]. 科技导报, 2009, 27(9): 73-76.  
Fu Zhifen, Liu Peng, Ma Jianli, et al, Science and Technology Review, 2009, 27(9): 73-76.
- [13] Davaadorj B E, Jeon H, Lee J. Mechanochemical synthesis of manganocolumbite (MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) from manganese (II) oxide and niobium pentoxide [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 527(25): 122-126.
- [14] Ananta S. Phase and morphology evolution of magnesium niobate powders synthesized by solid-state reaction [J]. Materials Letters, 2004, 58(22-23): 2781-2786.
- [15] 张迎春. 铌钽酸盐微波介质陶瓷材料[M]. 北京: 科学出版社, 2005.  
Zhang Yingchun. Niobate tantalate microwave dielectric ceramic material [M]. Beijing: Science Press, 2005.

(责任编辑 岳臣)

#### · 学术动态 ·



### 中国科学家资料整理与研究中心成立

2013年6月20日,中国科协调研宣传部与中国科学院自然科学史研究所合作建设的“中国科学家资料整理与研究中心”正式成立。中国科协党组成员、书记处书记、调宣部部长王春法出席成立仪式并讲话。

“老科学家学术成长资料采集工程”是国务院责成中国科协牵头,联合中组部、教育部、科技部等相关部门共同组织实施的对老科学家学术成长资料进行“抢救性”采集整理的工程。2010年启动以来,已采集到247位老科学家丰富宝贵的个人资料。截至2013年3月,入藏资料原件2万余件,数字化资料8万多件,音视频资料3万多小时。

详见中国科协网 <http://www.cast.org.cn/n35081/n35473/n35518/14822068.html>。