

(19) 国家知识产权局



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116854472 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 08

(21) 申请号 202311127593.3

C04B 35/626 (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.04

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116854472 A

EP 0945914 A2, 1999.09.29

JP H0733523 A, 1995.02.03

CN 1137679 A, 1996.12.11

CN 105374931 A, 2016.03.02

CN 105624784 A, 2016.06.01

CN 109437899 A, 2019.03.08

CN 110407579 A, 2019.11.05

CN 110483042 A, 2019.11.22

CN 115849905 A, 2023.03.28

CN 1562868 A, 2005.01.12

DE 3372889 D1, 1987.09.10

TW 381067 B, 2000.02.01

WO 0026924 A1, 2000.05.11

WO 2013106118 A2, 2013.07.18

(43) 申请公布日 2023.10.10

(73) 专利权人 中国科学院上海硅酸盐研究所

地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72) 发明人 林慧兴 杨俊杰 姜少虎 赵相毓

姚晓刚 彭海益 任海深 谢天翼

何飞

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所

(普通合伙) 31261

专利代理师 曹芳玲 郑优丽

审查员 许甜

权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(51) Int. Cl.

C04B 35/495 (2006.01)

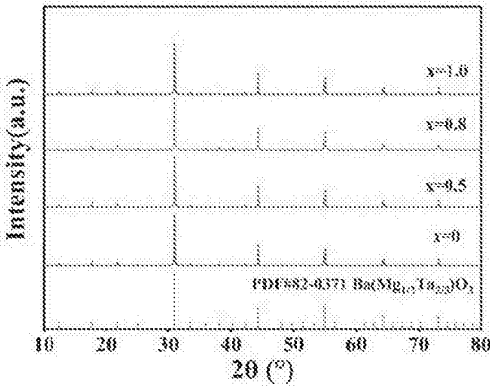
C04B 35/622 (2006.01)

(54) 发明名称

一种微波介质材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种微波介质材料及其制备方法,属于微波介质陶瓷领域。为解决现有Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃陶瓷烧结温度高,添加玻璃导热性能下降等问题,本发明提供微波介质材料的制备方法包括:1)按化学组成Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃+xmol% PbTiO₃称量PbTiO₃粉体、Ba源、Mg源和Ta源并混合,得到混合粉体,0<x≤1.0;2)将所得混合粉体在1150~1300℃下煅烧,得到煅烧粉体;3)将所得煅烧粉体制成坯体后在1600~1700℃下烧结2~6小时,得到所述微波介质材料。本发明陶瓷的Q·f值从未添加的129000GHz提升至137000GHz,且抗弯强度和导热系数得到提升。



CN 116854472 B

1. 一种微波介质材料的制备方法,其特征在于,包括:

(1) 按化学组成 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$,称量 PbTiO_3 粉体、Ba源、Mg源和Ta源并混合,得到混合粉体,其中 $0< x \leq 1.0$;

(2) 将所得混合粉体在 $1150 \sim 1300^\circ\text{C}$ 下煅烧,得到煅烧粉体;

(3) 将所得煅烧粉体制成坯体后,在 $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ 下烧结 $2 \sim 6$ 小时,得到所述微波介质材料;所述微波介质材料为单相固溶体,且为钙钛矿相;

所述微波介质材料的 $Q \cdot f$ 值为 $130000 \sim 137000\text{GHz}$;所述微波介质材料的相对介电常数为 $24.83 \sim 25.13$;所述微波介质材料的抗弯强度为 $130.6 \text{ MPa} \sim 149.8\text{MPa}$;所述微波介质材料的导热系数为 $4.803 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 5.023 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 根据权利要求1所述的微波介质材料的制备方法,其特征在于,当 $0< x \leq 0.5$,所述烧结的温度为 $1650^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$;

当 $0.5< x \leq 0.8$,所述烧结的温度为 $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$;

当 $0.8< x \leq 1.0$,所述烧结的温度为 $1600 \sim 1650^\circ\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的微波介质材料的制备方法,其特征在于,所述Ba源为 BaCO_3 粉体;所述Mg源为 MgO 粉体;所述Ta源为 Ta_2O_5 粉体。

4. 根据权利要求1所述的微波介质材料的制备方法,其特征在于,所述混合的方式为球磨混合;所述球磨混合的参数包括:球磨介质为去离子水,转速为 $400 \sim 500$ 转/分钟,时间为 $1 \sim 3$ 小时;在球磨混合之后,再经干燥和研磨处理,得到混合粉体。

5. 根据权利要求1所述的微波介质材料的制备方法,其特征在于,所述煅烧的时间为 $2 \sim 6$ 小时。

6. 根据权利要求1所述的微波介质材料的制备方法,其特征在于,所述 PbTiO_3 粉体的粒径为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$;所述 PbTiO_3 粉体的制备方法包含:称量 Pb_3O_4 粉和 TiO_2 粉并混合,再于 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 下煅烧 $3 \sim 5$ 小时,得到 PbTiO_3 粉体。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的微波介质材料的制备方法,其特征在于,将煅烧粉体和粘结剂溶液混合,进行造粒,得到造粒粉体;将所得造粒粉体过筛后干压成型,得到坯体。

8. 根据权利要求7所述的微波介质材料的制备方法,其特征在于,所述粘结剂溶液为浓度为 $3 \sim 5\text{wt}\%$ 的聚乙烯醇溶液;所述过筛为过40目筛;所述干压成型的压力为 $0.5 \sim 2\text{MPa}$ 。

9. 一种根据权利要求1-8中任一项所述制备方法制备的微波介质材料,其特征在于,所述微波介质材料为单相固溶体,且为钙钛矿相。

10. 根据权利要求9所述的微波介质材料,其特征在于, $x=0.5 \sim 1.0$ 。

一种微波介质材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微波介质材料及其制备方法,属于微波介质陶瓷领域。

背景技术

[0002] 微波介质陶瓷是用于制造微波谐振器和滤波器等器件的核心材料,凭借着中高相对介电常数、较低的微波损耗、温度系数小等优点,很好地满足了微波设备小型化、高通量、高稳定性的要求,被广泛用于雷达、卫星导航、微波传输以及移动通讯等领域。近年来,随着5G通讯、物联网等的快速发展,人们对高性能微波介质陶瓷的需求越发迫切,而 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 介质陶瓷性能十分优异,是目前卫星通讯等高频领域所用的主要介质材料。

[0003] 但是该材料存在烧结温度较高(1650℃)、高温下组分挥发易产生第二相(造成性能下降)、烧结制度复杂(为提高 $Q \cdot f$ 值需长时间保温退火)等问题,限制了高性能 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT)陶瓷的快速生产制备。BMT的制备也一般存在两种常用方法,第一种是一步法,直接将氧化物原料混合煅烧合成BMT相,但是该方法由于过程中反应复杂易产生中间产物,导致性能下降;第二种是两步法,先合成前驱体相 MgTa_2O_6 ,再与Ba源混合形成BMT相,该法能够避免副反应的发生,但在工艺的简便性上却不如一步法。之前虽然已有过通过添加玻璃来促进BMT烧结提升性能的方法,但是该方法采用的为两步合成法,并且玻璃的制备需要熔制、淬冷等繁琐的步骤才能制备,在工艺简便性上不如直接添加可简单合成的化合物。并且虽然添加玻璃后介电性能有所提升,但是由于玻璃作为非晶态物质,加入后同样会造成如导热性能的下降。因此寻找一种能促进 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷烧结的化合物,对提升其工艺简便性、进一步扩大应用范围有很大意义。

发明内容

[0004] 为了解决现有 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷烧结温度高,添加玻璃导热性能下降等问题,本发明提供了一种微波介质材料及其制备方法。

[0005] 一方面,本发明提供了一种微波介质材料的制备方法,包括:

[0006] (1) 按化学组成 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + x \text{ mol}\% \text{PbTiO}_3$,称量 PbTiO_3 粉体、Ba源、Mg源和Ta源并混合,得到混合粉体,其中 $0 < x \leq 1.0$;

[0007] (2) 将所得混合粉体在1150~1300℃下煅烧,得到煅烧粉体;

[0008] (3) 将所得煅烧粉体制成坯体后,在1600~1700℃下烧结2~6小时,得到所述微波介质材料;

[0009] 所述微波介质材料的 $Q \cdot f$ 值为130000~137000GHz;所述微波介质材料的相对介电常数为24.83~25.13;所述微波介质材料的抗弯强度为130.6 MPa~149.8MPa;所述微波介质材料的导热系数为 $4.803 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ~ $5.023 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

[0010] 优选的,当 $0 < x \leq 0.5$,所述烧结的温度为1650℃~1700℃;

[0011] 优选的,当 $0.5 < x \leq 0.8$,所述烧结的温度为1600~1700℃;

[0012] 优选的,当 $0.8 < x \leq 1.0$,所述烧结的温度为1600~1650℃。

[0013] 本发明中,所用 PbTiO_3 在烧结过程中具有液相助烧的作用,从而实现低温烧结的效果;而且,由于 PbTiO_3 与BMT同为钙钛矿结构晶型,加入后可以很好地固溶在BMT晶格里,从而提升了烧结效果。两方面同时作用提升了BMT陶瓷低温烧结下的致密度,减少了陶瓷结构中的缺陷,从而可以提高 $Q \cdot f$ 值、抗弯强度和导热性能。

[0014] 较佳的,所述Ba源为 BaCO_3 粉体;所述Mg源为 MgO 粉体;所述Ta源为 Ta_2O_5 粉体。

[0015] 较佳的,所述混合的方式为球磨混合;所述球磨混合的参数包括:球磨介质为去离子水,转速为400~500转/分钟,时间为1~3小时;在球磨混合之后,再经干燥和研磨处理,得到混合粉体。

[0016] 较佳的,所述煅烧的时间为2~6小时。

[0017] 较佳的,所述 PbTiO_3 粉体的粒径为 $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$;所述 PbTiO_3 粉体的制备方法包含:称量 Pb_3O_4 粉和 TiO_2 粉并混合,再于800~900℃下煅烧3~5小时,得到 PbTiO_3 粉体。

[0018] 较佳的,将煅烧粉体和粘结剂溶液混合,进行造粒,得到造粒粉体;将所得造粒粉体过筛后干压成型,得到坯体。

[0019] 又,较佳的,所述粘结剂溶液为浓度为3~5wt%的聚乙烯醇溶液。

[0020] 又,较佳的,所述过筛为过40目筛;所述干压成型的压力为0.5~2MPa。

[0021] 本发明中,以 BaCO_3 、 MgO 、 Ta_2O_5 、 Pb_3O_4 和 TiO_2 为原料,制备微波介质材料 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$ 。由于 PbTiO_3 本身熔点较低(1280℃),在烧结的高温下 PbTiO_3 形成液相,能够促进晶粒之间的传质作用,从而促进 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 的烧结,降低烧结温度;而且,由于 PbTiO_3 与BMT同为钙钛矿结构晶型,加入后可以很好地固溶在BMT晶格里,能够帮助BMT相的形成,从而降低了一步法制备过程中副反应的发生可能。两方面同时作用提升了一步法制备所得BMT陶瓷低温烧结下的致密度,减少了陶瓷结构中的缺陷,从而可以提高 $Q \cdot f$ 值、抗弯强度和导热性能。在最佳烧结温度(1600℃)下的 $Q \cdot f$ 值高达137000GHz,具有较高的 $Q \cdot f$ 值,相比于同样一步法制备的添加玻璃的样品,有所提升;抗弯强度和导热系数分别达到149.8MPa、5.023($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),弥补了添加玻璃样品导热性能以及力学性能下降的不足,拓展了一步法制备BMT的应用范围。同时该陶瓷体系制备工艺简单,也无需在烧结结束后进行缓冷处理,就可具有较好的性能,对于进一步扩大 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 陶瓷的应用有良好前景。

[0022] 另一方面,本发明提供了一种根据上述制备方法制备的微波介质材料,所述微波介质材料的化学组成为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$,其中 $0 < x \leq 1.0$ 。

[0023] 在本公开,由于钛酸铅 PbTiO_3 本身相对介电常数较大,介电极化率大于BMT,加入 PbTiO_3 后材料介电极化率增大,导致相对介电常数增大。较佳的, $x=0.5 \sim 1.0$ 。

[0024] 较佳的,所述微波介质材料为单相固溶体,且为钙钛矿相。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] 1、本发明中,添加的 PbTiO_3 具有较低熔点(1280℃),可在烧结过程中形成液相促进 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 烧结进行,后续烧结实验结果表明添加 PbTiO_3 能有效降低陶瓷烧结致密温度;

[0027] 2、采用本发明制备的陶瓷体系,由于烧结致密度的提升,制得陶瓷的 $Q \cdot f$ 值从未添加的129000GHz提升至137000GHz,且抗弯强度(130.6 MPa~149.8MPa)和导热系数($4.803 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 5.023 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)得到提升;

[0028] 3、本发明方法所用设备简单,工艺简单,烧结时间短,无需长时间保温退火等工艺。

附图说明

[0029] 图1为陶瓷烧结后XRD物相图。

具体实施方式

[0030] 以下通过下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0031] 本公开中,微波介质材料的化学组成为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$,其中 $0 < x \leq 1.0$ 。优选的, $x=0.5 \sim 1.0$ 。

[0032] 以下示例性地说明本发明的微波介质材料的制备方法。

[0033] 将 Pb_3O_4 、 TiO_2 按化学计量式进行配料,和去离子水均匀混合,球磨1小时,120℃烘干,研磨后粉料放入烧结炉中,于850℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到 PbTiO_3 粉体原料。优选,将 PbTiO_3 粉体原料过筛。

[0034] 将 PbTiO_3 粉体原料与 BaCO_3 、 MgO 和 Ta_2O_5 按化学组成 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$, $x=0.5 \sim 1.0$ 进行配料,和去离子水均匀混合,球磨1小时,120℃烘干,研磨后粉料放入烧结炉中,于1150~1300℃下煅烧,保温2~6小时,自然降温后得到煅烧粉体。

[0035] 将煅烧粉料和去离子水均匀混合,球磨1小时,120℃烘干,外加质量百分比为3%的聚乙烯醇溶液作为粘结剂进行造粒,过筛后干压成型得到陶瓷生坯。

[0036] 将生坯于1600~1700℃烧结,保温2~6小时,制成高Q值微波介质材料。陶瓷烧结存在最佳烧结温度,在最佳温度附近, $Q \cdot f$ 值会呈现随温度升高先增后减趋势。而随着低熔点化合物添加浓度增大,陶瓷的最佳烧结温度逐渐降低,浓度达到1.0时,陶瓷在1600℃已达到最佳烧结温度,温度再升高时可能出现晶粒异常长大、挥发加剧等导致致密度降低,从而 $Q \cdot f$ 值降低。

[0037] 本发明中,采用基于Hakki-Coleman方法的TE01δ模式由网络分析仪Agilent E8362B测试所述微波介质材料的 $Q \cdot f$ 值为130000~137000GHz;采用基于Hakki-Coleman方法的TE01δ模式由网络分析仪Agilent E8362B测试所述微波介质材料的相对介电常数为24.83~25.13;XRD图测试采用X射线衍射仪(厂家和型号BRUKER AXS GMBH, Germany)。

[0038] 本发明中,采用材料万能试验机测试所述微波介质材料的抗弯强度为130.6 MPa~149.8MPa;采用激光导热仪测试所述微波介质材料的导热系数为 $4.803 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 5.023 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

[0039] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0040] 实施例1-3

[0041] 一种微波介质材料 $\text{BMT}+x \text{ mol}\%\text{PT}$ 及其制备方法,按以下步骤进行:

[0042] 步骤(1):按通式 PbTiO_3 准确称取纯度大于99%的 Pb_3O_4 、 TiO_2 ,加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中,在850℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到 PbTiO_3 粉体原料;

[0043] 步骤(2): $\text{BMT}+x \text{ mol}\%$ PT陶瓷通式为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$ 。其中 $x=0.5$ 。按通式准确称取纯度大于99.9%的 BaCO_3 55.13g, MgO 3.75g, Ta_2O_5 41.12g和研磨后的 PbTiO_3 0.4231g,加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中,在1300℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到煅烧粉体;

[0044] 步骤(3):将步骤(2)得到的粉料加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。外加质量百分比为3%的聚乙烯醇溶液作为粘结剂进行造粒,以1MPa的压力干压成型得到10mm×5mm陶瓷生坯;

[0045] 步骤(4):将步骤(3)中得到的生坯分别于1700℃、1650℃和1600℃下烧结,保温4小时,制成微波介质材料,性能见表1。

[0046] 实施例4-6

[0047] 一种微波介质材料 $\text{BMT}+x \text{ mol}\%$ PT及其制备方法,按以下步骤进行:

[0048] 步骤(1):按通式 PbTiO_3 准确称取纯度大于99%的 Pb_3O_4 、 TiO_2 ,加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中,在850℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到 PbTiO_3 粉体原料;

[0049] 步骤(2): $\text{BMT}+x \text{ mol}\%$ PT陶瓷通式为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$ 。其中 $x=0.8$ 。按通式准确称取纯度大于99.9%的 BaCO_3 55.13g, MgO 3.75g, Ta_2O_5 41.12g和研磨后的 PbTiO_3 0.6771g,加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中,在1300℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到煅烧粉体;

[0050] 步骤(3):将步骤(2)得到的粉料加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。外加质量百分比为3%的聚乙烯醇溶液作为粘结剂进行造粒,以1MPa的压力干压成型得到10mm×5mm陶瓷生坯;

[0051] 步骤(4):将步骤(3)中得到的生坯分别于1700℃、1650℃、1600℃下烧结保温4小时,制成微波介质材料,性能见表1。

[0052] 实施例7-9

[0053] 一种微波介质材料 $\text{BMT}+x \text{ mol}\%$ PT及其制备方法,按以下步骤进行:

[0054] 步骤(1):按通式 PbTiO_3 准确称取纯度大于99%的 Pb_3O_4 、 TiO_2 ,加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中,在850℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到 PbTiO_3 粉体原料;

[0055] 步骤(2): $\text{BMT}+x \text{ mol}\%$ PT陶瓷通式为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\%\text{PbTiO}_3$ 。其中 $x=1.0$ 。按

通式准确称取纯度大于99.9%的 BaCO_3 55.13g, MgO 3.75g, Ta_2O_5 41.12g和研磨后的 PbTiO_3 0.8464g, 加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中, 倒入去离子水, 其重量比为料:球:水=1:5:1.5, 球磨1小时, 转速为451转/分。球磨后放入烘箱, 在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中, 在1300℃下煅烧, 保温4小时, 自然降温后得到煅烧粉体;

[0056] 步骤(3): 将步骤(2)得到的粉料加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中, 倒入去离子水, 其重量比为料:球:水=1:5:1.5, 球磨1小时, 转速为451转/分。球磨后放入烘箱, 在120℃温度下烘干8小时。外加质量百分比为3%的聚乙烯醇溶液作为粘结剂进行造粒, 以1MPa的压力干压成型得到10mm×5mm陶瓷生坯;

[0057] 步骤(4): 将步骤(3)中得到的生坯分别于1700℃、1650℃和1600℃下烧结, 保温4小时, 制成微波介质材料, 性能见表1。

[0058] 对比例1

[0059] 步骤(1): 准确称取纯度大于99%的硼酸 H_3BO_3 147.65g, MgO 14.96g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 3.56g, 把所有称好的玻璃原料混合均匀, 加入铂金坩埚中, 于1350℃熔制2hr, 倒入水中淬冷, 碎玻璃 加入超细球磨机中, 用无水乙醇作为介质, 球磨浆料粒度D90为0.59μm, 烘干玻璃浆料, 制得K玻璃添加剂;

[0060] 步骤(2): 准确称取纯度大于99.9%的碱式 $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 27.65g、 Ta_2O_5 69.96g, K玻璃添加剂1.18g (即, K玻璃添加剂的添加量为最终BMT陶瓷的0.8wt%), 加入尼龙球磨罐中, 倒入去离子水和直径10mm氧化锆球, 其重量比为料:球:水=1:2:1; 球磨时间为2hr, 球磨浆料粒度D50为1.62μm, 球磨结束后将浆料倒入搪瓷盘中, 放入烘箱, 在130℃温度下烘干。将烘干的粉料装入匣钵中, 在1100℃下煅烧3hr后, 随炉冷却, 制得MT合成粉料;

[0061] 步骤(3): 准确称取纯度大于99.9%的 BaCO_3 62.54g、MT合成料51.68g, 加入尼龙球磨罐中, 倒入去离子水和直径10mm氧化锆球, 其重量比为料:球:水=1:2:2; 球磨时间为2hr, 球磨浆料粒度D50为1.6μm, 球磨结束后将浆料倒入搪瓷盘中, 放入烘箱, 在130℃温度下烘干。将烘干的粉料装入匣钵中, 在1200℃下煅烧4hr后, 随炉冷却, 制得BMT合成粉料;

[0062] 步骤(4): 将制得的BMT合成料, 加入尼龙球磨罐中, 倒入去离子水和直径10mm氧化锆球, 其重量比为料:球:水=1:2:1; 球磨时间为2hr, 球磨浆料粒度D50为2.2μm, 球磨结束后将浆料倒入搪瓷盘中, 放入烘箱, 在130℃温度下烘干。用PVA水溶液造粒, 于直径6mm的模具中100MPa的压力下成型, 成型样品高度为4mm, 放入马弗炉中, 按8℃/min升温至1600℃, 保温4hr, 再按1℃/min降至1200℃结束, 制得微波介质材料; 其中, 微波介质材料的组成为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + x\text{wt}\%$ K玻璃添加剂, $x=0.8$, 性能见表1。

[0063] 对比例2

[0064] 步骤(1): 本对比例2中玻璃制备步骤同对比例1中步骤(1);

[0065] 步骤(2): 微波介质材料的组成为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3 + x\text{wt}\%$ K玻璃添加剂, $x=0.8$ 。按通式准确称取纯度大于99.9%的 BaCO_3 55.13g, MgO 3.75g, Ta_2O_5 41.12g和K玻璃添加剂0.70g (所述K玻璃添加剂的添加量为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ 的0.8wt%), 加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中, 倒入去离子水, 其重量比为料:球:水=1:5:1.5, 球磨1小时, 转速为451转/分。球磨后放入烘箱, 在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中, 在1300℃下煅烧, 保温4小时, 自然降温后得到煅烧粉体;

[0066] 步骤(3): 将步骤(2)得到的粉料加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中, 倒入去离子

水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。外加质量百分比为3%的聚乙烯醇溶液作为粘结剂进行造粒,以1MPa的压力干压成型得到10mm×5mm陶瓷生坯;

[0067] 步骤(4):将步骤(3)中得到的生坯于1600℃下烧结保温4小时,制成微波介质材料,性能见表1。

[0068] 对比例3-5

[0069] 一种微波介质材料BMT+x mol%PT及其制备方法,按以下步骤进行:

[0070] 步骤(1):按通式 PbTiO_3 准确称取纯度大于99%的 Pb_3O_4 、 TiO_2 ,加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中,在850℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到 PbTiO_3 粉体原料;

[0071] 步骤(2):BMT+x mol%PT陶瓷通式为 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3+x \text{ mol}\% \text{PbTiO}_3$ 。其中x=0。按通式准确称取纯度大于99.9%的 BaCO_3 55.13g, MgO 3.75g, Ta_2O_5 41.12g,加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。将烘干的粉料装入氧化铝坩埚中,在1300℃下煅烧,保温4小时,自然降温后得到煅烧粉体;

[0072] 步骤(3):将步骤(2)得到的粉料加入预先添加氧化锆球的尼龙罐中,倒入去离子水,其重量比为料:球:水=1:5:1.5,球磨1小时,转速为451转/分。球磨后放入烘箱,在120℃温度下烘干8小时。外加质量百分比为3%的聚乙烯醇溶液作为粘结剂进行造粒,以1MPa的压力干压成型得到10mm×5mm陶瓷生坯;

[0073] 步骤(4):将步骤(3)中得到的生坯分别于1700℃、1650℃和1600℃下烧结,保温4小时,制成微波介质材料,性能见表1。

[0074] 表1:

[0075]

	x	烧结温度 (℃)	致密度 /%	微波介电性能		抗弯强度 (MPa)	导热性能 (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
				相对介电常数 ϵ_r	$Q \cdot f$ (GHz)		
实施例 1	0.5	1700	98.51%	24.83	135000	143.4	4.830
实施例 2		1650	98.33%	24.51	130000	130.6	4.825
实施例 3		1600	89.67%	21.32	38000	105.4	3.925
实施例 4	0.8	1700	97.61%	24.92	132000	138.1	4.803
实施例 5		1650	98.29%	24.95	133000	144.2	4.850
实施例 6		1600	96.24%	24.50	130000	139.8	4.821
实施例 7	1.0	1700	97.46%	25.13	115000	138.1	4.873
实施例 8		1650	98.24%	25.08	123000	145.3	4.982
实施例 9		1600	98.51%	25.13	137000	149.8	5.023
对比例 1	0.8	1600	98.50%	24.60	195000	130.2	4.235
对比例 2	0.8	1600	93.25%	24.21	115000	94.4	3.464
对比例 3	0	1700	97.93%	24.03	129000	120.2	4.768
对比例 4		1650	85.12%	18.99	25000	85.2	3.012
对比例 5		1600	59.89%	9.79	8000	40.3	2.016

[0076] 本发明中,实施例1-9为一步法制备BMT+x mol%PT陶瓷的各种性能,对比例1为两步法制备BMT陶瓷添加K玻璃添加剂的各种性能,对比例2为一步法制备BMT添加K玻璃添加剂的各种性能。从实施例和对比例可以看出:虽然两步法制备的BMT的 $Q \cdot f$ 值比一步法高,但是两步法添加玻璃会造成抗弯强度和导热性能的下降。而本发明中添加PT后不仅可以降低最佳烧结温度范围,通过一步法提升BMT的介电性能的同时,其抗弯强度和导热系数也有所提高。

[0077] 图1为陶瓷烧结后XRD物相图,从图中可知添加 PbTiO_3 后陶瓷仍为单相BMT结构,且添加的 PbTiO_3 已经固溶进入晶格钙钛矿(其中x=0为对比例3,x=0.5为实施例2,x=0.8为实施例5,x=1.0为实施例9)。本发明提供的微波介质材料 $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ +x mol% PbTiO_3 ,添加 PbTiO_3 可有效降低陶瓷烧结致密温度,材料烧结温度范围1600~1700℃,最终获得的陶瓷体系具有优异的微波介电性能,优选性能如下: $Q \cdot f$ 值:130000~137000GHz;相对介电常数:24.83~25.13;抗弯强度:143.4~149.8MPa;导热系数:4.803~5.023 W·m⁻¹·K⁻¹。

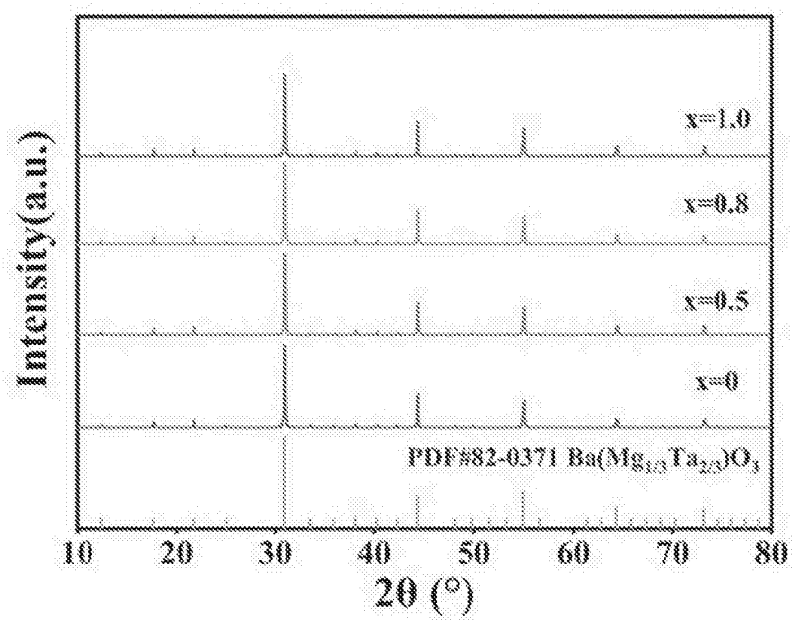


图 1