

# BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷的制备 和微波性能\*

张海军 姚 熹 张良莹  
(同济大学)

**摘 要** 采用柠檬酸 sol-gel 工艺合成了 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷, 研究了 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的含量、Ba/Fe 原子比和热处理温度对体系析出晶相的影响, 以及介电常数和磁导率在 1MHz~6GHz 频率范围内的变化规律. 结果表明, 体系中 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的含量和 Ba/Fe 比越高, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 相的析出越困难, 前驱体合适的热处理温度为 1000 ℃; 介电常数和磁导率基本上随测试频率的增加而下降; 介电损耗的最大值为 0.43, 磁损耗较小.

**关键词** BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷 溶胶-凝胶法 微波性能

**分类号** TM277

**文章编号** 1005-3093(2002)01-0031-06

## PREPARATION AND MICROWAVE PROPERTIES OF BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MICROCRYSTALLITE GLASS CERAMICS

ZHANG Haijun\*\* YAO Xi ZHANG Liangying

(Functional material research laboratory, Tongji University, Shanghai 200092)

\* Supported by national natural science foundation of China No.59995320. Manuscript received Dec 11, 2000; in revised form Jun 27, 2001.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)65980230,  
E-mail:zhanghaijun.tj@263.net

**ABSTRACT** BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystallite glass ceramics was prepared by citrate sol-gel process. The correlation between BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> synthesis and the amount of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ba/Fe ratio and thermal treatment temperature was studied. The relationship between complex dielectric constant and complex permeability dispersion and frequency was investigated in the range of 1MHz~6GHz. Results showed that those conditions such as Ba/Fe, sintering temperature has important effect on the synthesis of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcrystallite glass ceramics, The higher the amount of SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ba/Fe, the more difficult the formation of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>; 900~1000 ℃ was suitable thermal treatment temperature for the formation of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. The complex dielectric constant and complex permeability decrease as the measuring frequency increasing, and the maximum dielectric loss is about 0.43, magnetic loss nearly equals zero.

**KEY WORDS** BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, microcrystallite glass ceramics, sol-gel microwave properties

功能陶瓷经历了由复相向单相发展的历程, 最初的金红石瓷和刚玉瓷便是结晶相含量只有 70%~80% 的玻璃态陶瓷, 而目前的许多铁电或铁磁陶瓷的结晶相含量高达 99% 以上. 复相玻璃陶瓷作为功能陶瓷

\* 国家自然科学基金重大项目资助 59995320. 2000 年 12 月 11 日收到初稿; 2001 年 6 月 27 日收到修改稿.  
本文联系人: 张海军, 上海市 200092, 同济大学功能材料研究所

的一个主要发展方向是姚熹最早提出的<sup>[1~4]</sup>. 复相玻璃陶瓷是将微晶与功能相同的玻璃相复合而获得的一种具有一系列特殊性能的精复合功能材料. 可以单独或者同时改变复相铁磁微晶玻璃陶瓷的介电常数和磁导率, 使其易于与所需吸收的电磁波匹配, 材料的复相结构也易于使各种损耗机制同时发挥作用. 制备铁磁陶瓷材料的方法有溶胶-凝胶法<sup>[5,6]</sup>、混合烧结法和熔融淬冷法<sup>[7~10]</sup>. 本文用柠檬酸盐溶胶-凝胶法合成  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  铁磁微晶玻璃陶瓷, 并研究其性能.

## 1 实验方法

3 种实验用  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  微晶玻璃陶瓷的组成为 (mol 分数):  $0.60 \text{ BaFe}_{12}\text{O}_{19}0.40 (0.875\text{SiO}_2\text{-}0.125\text{B}_2\text{O}_3)$ ,  $0.40 \text{ BaFe}_{12}\text{O}_{19}0.60(0.875\text{SiO}_2\text{-}0.125\text{B}_2\text{O}_3)$  和  $0.25\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}0.75(0.875\text{SiO}_2\text{-}0.125\text{B}_2\text{O}_3)$ . 实验用化学试剂有柠檬酸铁、碳酸钡、柠檬酸、硼酸三正丁酯和正硅酸乙酯. 按实验用玻璃陶瓷的组成将柠檬酸铁溶于含有配体柠檬酸的水溶液中, 加热使其全部溶解, 然后冷却至室温, 加氨水调节溶液的 pH 值 (小于 7) 使其为弱酸性. 加入  $\text{BaCO}_3$  和预先制得的正硅酸乙酯、硼酸三正丁酯先体溶液, 搅拌均匀后得到透明的溶胶. 将溶胶低温浓缩得到的黄褐色凝胶置于烘箱中低温加热脱水, 再在温度为  $450\text{ }^\circ\text{C}$  的分解炉中热处理 5 h, 得到  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  基微晶玻璃陶瓷粉末. 将该粉末在研钵中磨细, 在 10 MPa 的压力下压制成直径为 10 mm, 厚度为 3 mm 的圆片素坯. 将圆片素坯在空气中烧结 5 h, 在空气中冷却至室温, 升温速度为  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 烧结温度分别为  $900\text{ }^\circ\text{C}$  和  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . 将圆片素坯磨成粉末, 再以 3:1 的体积比将粉料与石蜡混合, 制成外径为 7 mm, 内径为 3 mm 的圆环, 用作性能测量.

$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  微晶玻璃陶瓷的结构在 RAX-10 型 X 射线衍射仪上进行, 采用 Si 标准试样校正. 扫描范围为  $20^\circ\sim 70^\circ$ ; 用 EPMA-8705 电子探针分析材料的显微结构, 加速电压为 20kV. 将微晶玻璃陶瓷试样粗磨、细磨、抛光, 再用 HF 酸腐蚀, 溅金后观察其表面. 在 Perkin-Elmer 7 Series Thermal Analysis System 上进行热失重和差热分析, 以研究前驱体的分解过程, 升温速度  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . 在 HP8753E 网络分析仪上测定其介电常数、磁导率以及相应损耗, 测定范围  $1\text{MHz}\sim 6\text{GHz}$ . 采用计算机数据采集系统对数据进行自动记录, 每次测试前均对仪器进行校正.

## 2 结果与讨论

由图 1 可以看出, DTA 曲线在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  附近有一吸热峰, 并伴随失重现象, 表明样品脱去水分和有机基团. 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  附近的放热峰都是有机物的燃烧分解. 在  $400\text{ }^\circ\text{C}$  附近的放热峰表明  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  与  $\text{BaCO}_3$  的生成. TG 曲线在  $700\text{ }^\circ\text{C}$  附近的小吸热峰表明样品失重, 对应于  $\text{BaCO}_3$  的分解.

由表 1 可见, 在  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  体系中, 析出晶相的种类与  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  玻璃含量、Ba/Fe 以及烧结温度密切相关. 当体系中  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  玻璃含量为 40% 时, Ba/Fe=1:8 或 1:6, 烧结温度为  $900\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$  时可以得到单一  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

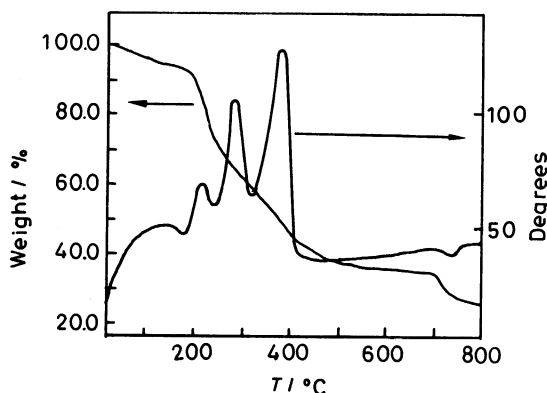


图 1  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  前驱体差热分析及热失重曲线 (5# 试样)

Fig.1 Differential and thermogravimetric analysis of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  precursor

表 1 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷制备工艺条件及 XRD 结果  
 Table 1 Preparation condition and XRD result of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Sample No.	SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol fraction/%)	Ba/Fe (mol ratio)	Calcining condition	Host-crystal/ secondary-crystal
1#	40	1:14	1000 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BM
2#	40	1:14	900 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BM
3#	40	1:12	1000 ℃ /5h	BM/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4#	40	1:12	900 ℃ /5h	BM/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5#	40	1:8	1000 ℃ /5h	BM
6#	40	1:8	900 ℃ /5h	BM
7#	40	1:6	1000 ℃ /5h	BM/little impurity
8#	40	1:6	900 ℃ /5h	BM/very little impurity
9#	60	1:14	1000 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /little BM
10#	60	1:14	900 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
11#	60	1:12	1000 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BM
12#	60	1:12	900 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BM
13#	60	1:8	1000 ℃ /5h	BM/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
14#	60	1:8	900 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BM
15#	60	1:6	1000 ℃ /5h	BM/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
16#	60	1:6	900 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /BM
17#	60	1:4	1000 ℃ /5h	BM/impurity
18#	60	1:4	900 ℃ /5h	BM/impurity
19#	60	1:3	1100 ℃ /5h	BM/impurity
20#	60	1:3	1000 ℃ /5h	BM/impurity
21#	60	1:2	1100 ℃ /5h	BM/impurity
22#	60	1:2	1000 ℃ /5h	BM/impurity
23#	60	1:1	1000 ℃ /5h	BM/impurity
24#	75	1:8	1000 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
25#	75	1:8	900 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
26#	75	1:6	1000 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
25#	75	1:6	900 ℃ /5h	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
26#	75	1:2	1000 ℃ /5h	BM/impurity
25#	75	1:1	1000 ℃ /5h	BM/impurity

(BM:BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>)

晶相或含杂质很少的 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷, 而 Ba/Fe 比高于此值时, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相析出并逐渐在体系中占主导地位 (图 2a); 当 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的含量为 60% 时, 在 Ba/Fe=1:3、热处理温度为 1000 ℃ 的实验条件下, 也可以得到 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 为主晶相的微晶玻璃陶瓷 (图 2b); 当体系中 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃含量为 75% 时, 在所有实验条件下均无法得到杂质相含量相对较少的微晶玻璃陶瓷。这表明在 BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中, BaO 比 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 更易进入玻璃体系, 这是因为 BaO 表现为网络调整氧化物, 其金属阳离子填充在 SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无序网络结构的空洞或间隙中, 其提供给玻璃的氧

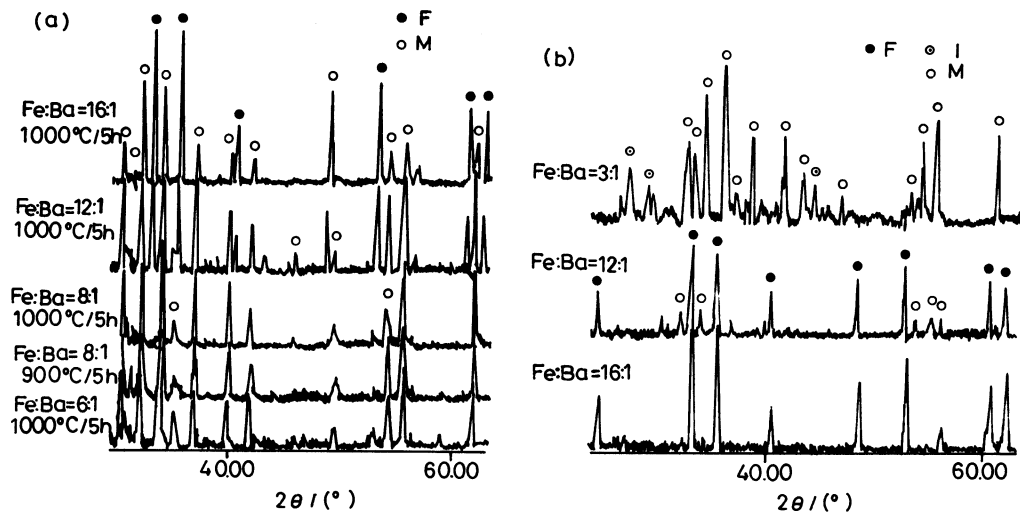


图 2 在不同温度处理后  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  前驱体的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns for the precursor 40%  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (a) and 60%  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  (b) calcined at different temperatures (M  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ; F  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; I Impurity)

离子把网络形成离子连接起来, 每一对非桥氧离子占有一个氧离子, 形成网络结构. 同时体系中玻璃含量越高,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  越易于析出,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  微晶玻璃陶瓷越难以得到.

由图 3 可见, 烧结样品的晶粒大小比较均匀, 平均晶粒尺寸在  $0.3\ \mu\text{m}$  左右, 晶粒发育不充分, 基本呈现球形, 表明体系中的玻璃相有效的抑制了晶粒的异常生长.

图 4 表明, 在测试频段内,  $\text{Ba}/\text{Fe}$  比为 1:8 的微晶玻璃陶瓷其介电常数实部  $\epsilon'$ 、虚部  $\epsilon''$  及介电损耗都高于  $\text{Ba}/\text{Fe}$  为 1:6 (mol 比) 的微晶玻璃陶瓷, 同时热处理温度高, 其相应的  $\epsilon'$ 、 $\epsilon''$  及  $\epsilon''/\epsilon'$  也越大. 这是因为随着  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的增多和热处理温度的提高,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  微晶玻璃陶瓷中会出现  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 使铁离子的价态不稳定, 即二

价铁离子与三价铁离子之间由于热运动出现电子迁移, 使材料的电导率增加, 相当于在材料中弥散有高电导率的相, 导致介电损耗增大;  $\text{Ba}^{2+}$  的电价相对较高, 半径较大, 质量也较大, 因而其活化能很大, 极难跃迁, 因此随着  $\text{BaO}$  含量的提高,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  微晶玻璃陶瓷的电导率下降, 介电损耗变小. 材料的介电损耗在 1.3 GHz 之间达到最大, 最大值在 0.43 左右.

由图 5 可见,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  微晶玻璃陶瓷的磁导率实部  $\mu'$  在 1.2~1.6 之间变化, 表明材料具有一定的磁性. 其变化规律为随测试频率的增加而逐渐下降, 最终在 6GHz 左右达到 1.2 左右. 其磁导率虚部  $\mu''$  随测试频率的变化几乎保持不变, 其值在 0 左右波动. 材料的磁损耗  $\mu''/\mu'$  随频率变

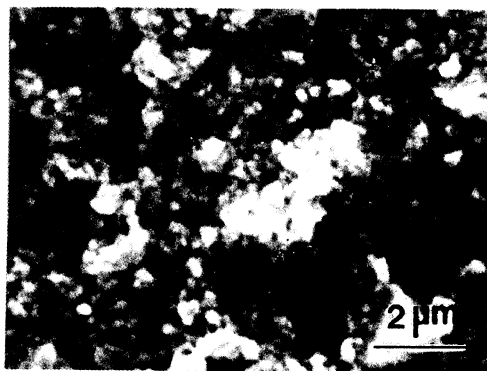


图 3 烧结试样经 HF 腐蚀后表面的 SEM 照片

Fig.3 SEM photograph of eroded surface by HF of as-fired sample

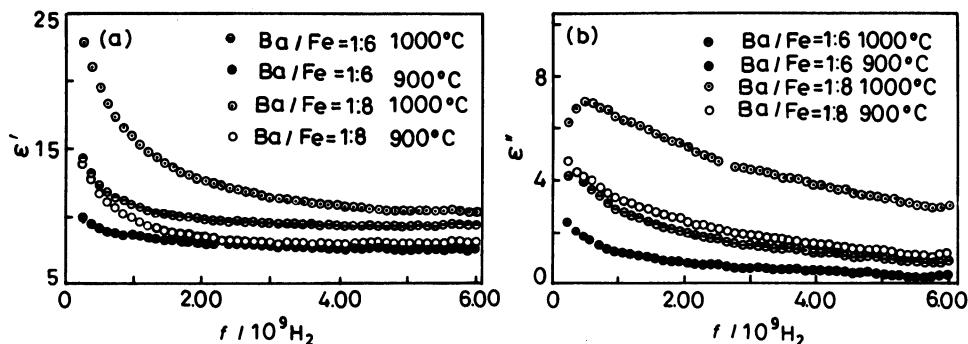


图 4 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷 (40%SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的介电常数与微波频率的关系  
Fig.4 Frequency dependence of complex dielectric constant for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

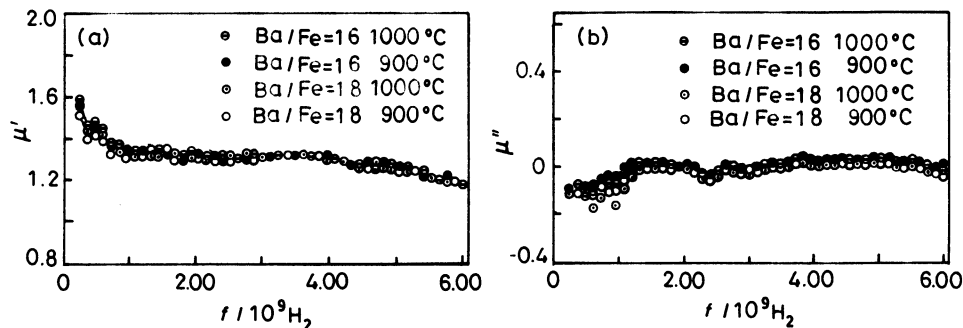


图 5 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷 (40%SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的磁导率与微波频率的关系  
Fig.5 Effect of frequency on complex permeability for BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

化趋势与  $\mu''$  相近, 数值很小, 这是由于在 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷体系中, SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃的存在抑制了 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 晶粒的发育长大, 而使其大小都在单畴临界尺寸以下, 均以单畴形式存在. 晶粒细小, 不存在畴壁, 畴壁共振不能产生, 也不存在由于畴壁共振引起的损耗, 因此其磁损耗较小.

### 3 结 论

用柠檬酸铁溶胶-凝胶法合成 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷的最佳成分是 Ba 与 Fe 的摩尔比为 1:6~1:8, 最佳烧结温度为 900~1000 °C. 得到的微晶玻璃陶瓷中 BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> 的晶粒细小, 大都为单畴. BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶玻璃陶瓷在微波频段的介电损耗在 1.3GHz 附近达到最大值 0.43, 磁损耗  $\mu''/\mu'$  基本上不随微波的频率变化.

### 参 考 文 献

- 1 Y.Kui, Y.Xi, Z.Weiguang, Z.Liangying, Japanese Journal of Applied Physics, **36**(7A J), 4369(1997)
- 2 BAO Dinghua(包定华), ZHANG Liangying(张良莹), YAO Xi(姚 焘), Chinese Journal of Materials (材料研究学报), **13**(1), 22(1999)

- 3 Y.Kui, Y.Xi, Z.Weiguang, Z.Liangying, *Journal of Materials Science*, **32**(14), 3659(1997)
- 4 Y.Kui, Y.Xi, Z.Weiguang, Z.Liangying, *Journal of Materials Research*, **12**(4), 1131(1997)
- 5 Wei Zhong, Weiping Ding, Yumei Jiang, *Journal American Ceramic Society*, **80**(12), 3258(1997)
- 6 R.P.R.C Aiyar, *Microwave and Optical Technology Letters*, **23**(5), 321(1999)
- 7 L.Chung-kook, B.Yolande, F.Robert, *Journal American Ceramic Society*, **79**(1), 183(1996)
- 8 Th.Klupsch, E.Steinbeiss, R.Müller, *Journal Magnetic and Magnetism Materials*, **196**, 264(1999)
- 9 C.K.Lee, R.F.Speyer, *Journal of Materials Science*, **29**, 1348(1994)
- 10 R.Müller, C.Ulbrich, W.Schüppel, *Journal Europe Ceramic Society*, **19**, 1547(1999)

### 《2000年材料科学与工程新进展》出版

《2000年材料科学与工程新进展》已于2001年9月出版,本书收入了在“2000年中国材料研讨会”上发表的论文400余篇,反映了我国当前材料领域的最新研究热点、学科前沿的研究动态、新进展和研究成果的产业化。研究内容涉及20多个领域,所研究的材料包括超导材料、磁性材料,生物医用材料、环境能源材料以及其它材料。其中有的属于智能材料,有的为纳米材料。本书内容新颖,学术水平先进。全书260万字,分上、下两册,邮购价299元。相关书籍《中国材料产品目录》(上、下册)邮购价410元。感兴趣者可与金莉联系(电话:010-83154081)。

刘景扬