

高频微晶玻璃介质材料的晶化研究*

赵 强 罗 澜 张干城 王文华 沈崇德

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

利用堇青石为主晶相的微晶玻璃,高频损耗小,成功地研制了一种介电常数 $\epsilon=7.2\pm0.2$,介电损耗 $\tan\delta<1.5\times10^{-4}$ (测试频率 $>1\text{GHz}$)的微波材料.采用X射线衍射分析、扫描电镜、物理性能和电性能测试等技术,研究了该种玻璃晶化过程中的密度变化、晶相转变、以及电性能与晶相组成和结构的关系.

关键词 微晶玻璃, 晶化, 介电性能

1 引言

以堇青石($2\text{MgO}\cdot2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot5\text{SiO}_2$)为主晶相的微晶玻璃耐热性高,电绝缘性好,高频损耗小.但在高频($>1\text{GHz}$)下的介电常数较低, $\epsilon=5.0\sim5.5^{[1]}$,限制了它的应用.一种介电常数高于前者的低损耗微波材料研制成功,在微波领域具有实用价值.目前,国内外未有这方面的报道.

本工作采用X射线衍射分析、扫描电镜等技术并结合材料的物理性能、电性能测试,对晶化过程中的一系列问题进行了研究.探讨了玻璃在晶化过程中密度变化、晶相转变等规律,以及其介电性能与晶相组成和结构的关系.

2 实验

在 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 四元系统中,选定一玻璃组成,按一定配比如配制的配合料经 $1450\pm20^\circ\text{C}$ 熔制,退火,得到透明、无析晶的原始玻璃.取上述原始玻璃作梯温度炉热处理析晶试验,并测定了玻璃在热处理过程中的膨胀-收缩率和密度的变化,鉴定晶相.最后,对典型微晶玻璃样品测试其介电性能.并采用X射线衍射分析和扫描电镜技术数据讨论介电性能与晶相组成和结构的关系.X射线衍射实验在日本理工RAX-10 X射线衍射仪上进行,Cu靶, $\text{K}\alpha$ 线辐射,测量范围为 $2\theta=6\sim70^\circ$.为了便于作相对比较,所有衍射实验保持相同条件($40\text{kV}, 50\text{mA}$),取样量尽量保持一致.晶化热处理的样品,切取端面,磨平,抛光, $1\%\sim2\%\text{HF}$ 溶液腐蚀 $60\sim90\text{s}$,表面蒸金,借助扫描电镜观察晶相形貌.膨胀-收缩率在百分表膨胀仪上进行动态测定.根据阿基米德原理,采用称重法测定密度.介电常数测定采用波导截止法,测试频率 $>1\text{GHz}$,再在上述频率范围内测损耗(以损耗最小点为准).

3 实验结果和讨论

3.1 梯温析晶外貌

试样经梯温度炉晶化处理后的结果见图1.

* 1996年8月19日收到初稿,9月27日收到修改稿

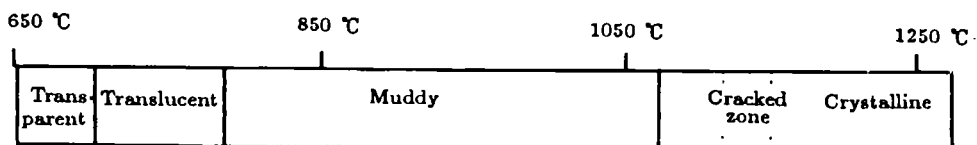


图 1 不同温度处理下的析晶情况

Fig.1 The result of gradient temperature heat treatment

梯度温度炉晶化处理的样品外貌, 可以看到从透明到完全晶化的全过程, 而且在 $1150 \pm 20^\circ\text{C}$ 的温度区间内样品发生开裂现象。

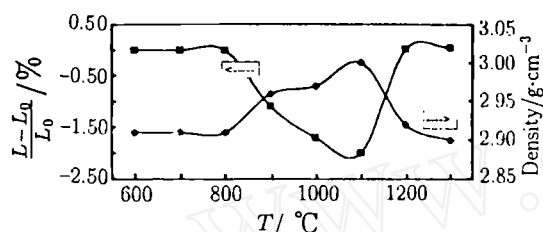


图 2 不同热处理温度下样品长度和密度的变化

Fig.2 Length and density change during heat treated process

在热处理过程中, 样品的密度同样随处理温度的不同而发生变化. 密度的变化趋势与膨胀-收缩曲线是一致的. 膨胀-收缩曲线上收缩最大 A 点和膨胀终点 B 点与密度变化曲线中密度最大 A 点和最小 B 点对应。

3.3 晶相的鉴定和晶化过程

晶相鉴定结果见表 1.

表 1 晶相鉴定结果

Table 1 The determined result of crystal phase

The condition of heat treatment/ $^\circ\text{C}$, 2h	Crystal Phase
800	MAT(small)
950	MAT
1100	MAT, α - cordierite(small)
1150	α - cordierite, MAT, rutile(small), MS(small)
1200	α - cordierite, MAT, rutile(small), MS(small)
1300	α - cordierite, MAT, rutile(small), MS(small)

Note: MAT: $\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{Ti}_9\text{O}_{25}$; α - cordierite: $\alpha\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$; MS: MgSiO_3

从上表可以粗略地归纳该玻璃的晶化过程. 当处理温度为 800°C 时, 只有少量的镁铝钛酸盐析出, 其余都是无定形的玻璃相. 当处理温度达到 950°C 时, 镁铝钛酸盐大量析出. 在 1100°C 处理时, 镁铝钛酸盐相仍是最多的晶相, α - 堇青石相开始出现, 另外还有少量的金红石. 当处理温度为 1150°C 时, α - 堇青石相大量析出. 经 1300°C 处理后, 该材料主晶相为 α - 堇青石相、镁铝钛酸盐相以及少量其它晶相和玻璃相. 典型的 X 射线衍射图谱

如图 3 所示.

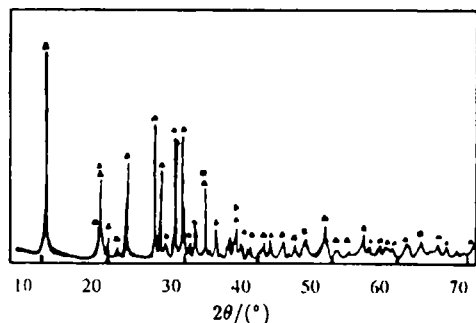


图 3 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD of the glass ceramic

▲ α -cordierite; \triangle MAT; \circ MS; \square TiO_2

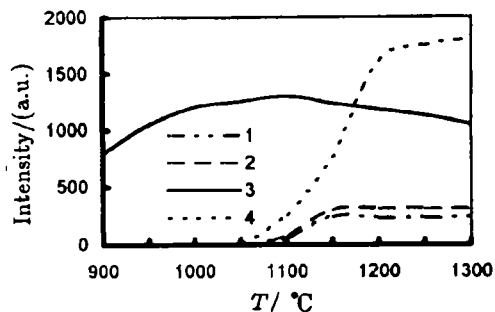


图 4 各晶相的相对强度随晶化温度的变化

Fig.4 The variation of relative intensity of crystallization phases with crystallization temperature

1. TiO_2 ; 2. MS; 3. MAT; 4. MAS

在热处理过程中, 玻璃的密度和体积(长度)发生不规则的变化. 此变化是由内部结构变化所引起的(见图 4). 根据文献资料, 镁铝钛酸盐是一种较致密的、高膨胀性($100 \sim 110 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)的晶相, 而 α -堇青石与其相反, 是一种较疏松、低膨胀性($6 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)的晶相. 因此, 低温处理时析出以镁铝钛酸盐为主的晶相, 样品的体积(长度)收缩, 密度变大. 经高温处理, 随 α -堇青石的大量析出, 样品的体积(长度)表现为膨胀, 密度则变小. 在 1150°C 左右, α -堇青石相生成速度很快, 玻璃相大大减少, 同时部分镁铝钛酸盐要转化为 α -堇青石, 此时样品的体积由收缩至最小开始膨胀, 密度相反由最大开始变小, 出现前面描述的体积(长度)、密度的不规则变化. 又正由于玻璃在热处理过程中先后析出两种热膨胀性能差异很大的晶相, 造成较大的内应力^[3], 当内应力无法被玻璃相的流动所化解的情况下, 遂造成样品的开裂.

3.4 晶相组成和结构与介电性能的关系

该微晶玻璃突出的优点是其高频介电性能好. 因此研究晶相的组成和结构与介电性能的关系成为一个十分重要的内容.

根据 XRD, 在多相体系中, 衍射强度公式表示为:

$$I_A = K_A \cdot f_A / U_{mA}^{[4]} \quad (1)$$

式中 I_A : A 相的衍射强度, K_A : 衍射参数(定值), f_A : A 相的体积分数, U_{mA} : A 相的吸收系数.

根据 X 射线衍射数据, α -堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 的三个强峰的 d 值分别为 8.48 、 3.027 、 3.138\AA , 镁铝钛酸盐 ($4\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$) 的三个强峰 d 值分别为 3.45 、 2.73 、 1.854\AA . α -堇青石的第二、三强峰和镁铝钛酸盐的第一、二强峰分布在 $2\theta = 25 \sim 35^\circ$ 范围内, 为了减少实验误差, 所以分别以 $I_{3.02\text{\AA}} + I_{3.138\text{\AA}}$ 的强度和代替 α -堇青石的累积强度 (I_{MAT}), 以 $I_{3.45\text{\AA}} + I_{2.73\text{\AA}}$ 的强度和代替镁铝钛酸盐的累积强度 (I_{MAS}).

根据公式 (1), 经计算得: $I_{\text{MAT}}/I_{\text{MAS}} = f_{\text{MAT}}/f_{\text{MAS}}$. 由此通过 X 射线衍射数据判断二

晶相的占比对介电常数的影响. 结果见图 5.

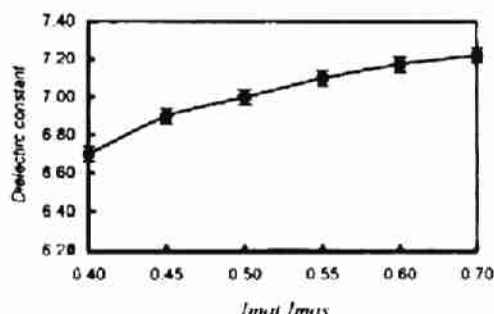


图 5 介电常数与两晶相比例的关系曲线

Fig.5 Relationship between ratio of crystal phases and dielectric constant

从图 5 可看出, 主晶相 α -堇青石和镁铝钛酸盐的占比不同影响材料的介电常数. 随镁铝钛酸盐相相对比例的增加, 材料的介电常数呈上升的趋势. 众所周知, α -堇青石具有较低的介电常数, 而富钛的晶相如钛酸镁、钛酸铝等介电常数均大于 α -堇青石. 而具有多相组成的陶瓷材料(微晶玻璃)的介电常数取决于各相的介电常数和体积浓度^[5]. 所以, 材料介电常数上升的原因是具有较高介电常数的晶相 (MAT) 含量的增加, 上述实验数据亦证明了这一点.

另外, 样品在同一温度下保温不同时间进行热处理, 观察晶粒发育状况与介电性能的关系. 晶相形貌 SEM 照片见图 6.

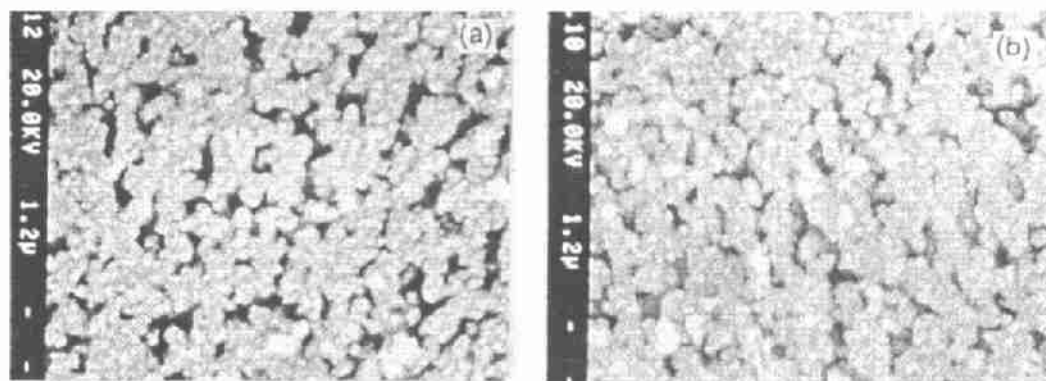


图 6 保温不同时间样品的 SEM 照片

Fig.6 SEM photograph for sample after heating different time

(a) 0.5h; (b) 3h

从 SEM 照片可以明显看出该材料的两种主晶相. 呈板条状的 α -堇青石相和呈粒状的镁铝钛酸盐相. 保温时间较短的样品中晶粒较小, 晶粒之间孔隙较多; 保温时间较长的样品中晶粒较大, 晶粒之间孔隙较少. 在介电性能方面保温时间长的样品介电常数略高于保温时间短的样品.

4 结论

1. 该玻璃在晶化过程中出现密度、长度(体积)等有规律的变化. 此变化是与微晶玻璃内部结构、晶相转变密切相关的, 并且在转折区存在开裂现象.

2. 该微晶玻璃中 α -堇青石相和镁铝钛酸盐相的相对含量影响材料的介电性能. 镁铝钛酸盐相占比增加, 介电常数上升; 反之, 则下降. 同时, 晶体颗粒完整、发育完全, 亦对介电常数增加有利.

参 考 文 献

- 1 U.S.Pat. 2920971
- 2 Zdaniewski W. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1975, **58** (5-6): 163.
- 3 Kumar S, Nag B B. *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 1963, **22** (1): 30.
- 4 黄文山, 李坤龙. 玻璃与搪瓷, 1985, **13** (4): 31.
- 5 华南工学院等. 陶瓷材料物理性能. 北京: 中国建材工业出版社. 第五章, 144.

Study on the Crystallization of Glass-Ceramics For Microwave Substrates at High Frequency

ZHAO Qiang LUO Lan ZHANG Gancheng WANG Wenhua SHEN Chongde
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Glass ceramics with α -cordierite($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) as main crystal phase, having low dissipation factor in high frequency range, are excellent materials for microwave substrates. However, the dielectric constant of the material is not high enough for some applications. Recently, a novel glass ceramic with dielectric constant higher than 7.0 and dissipation factor lower than 1.5×10^{-4} (in the frequency range $>1\text{GHz}$) was developed. The density changes and the expansion-shrinkage behaviour during crystallization process of the material were measured. The relationship between electric properties and composition and micro-structure of the glass-ceramics was studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and electric property testing. The results show that: (1) The changes of the density and volume of the materials during heat-treatment are caused by crystal phase transition. It's possible to avoid the sample from cracking during heat-treatment by selecting suitable heat-treated cycle. (2) The volume ratio of α -cordierite to MAT, the two main crystal phases in the glass-ceramic, influence the dielectric constant of the material. Furthermore, the more developed crystal grain is of benefit to increasing of dielectric constant.

Key words glass-ceramics, crystallization process, dielectric property