

文章编号: 1000-324X(2006)05-1060-07

Cr₂O₃ 的添加对 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统微晶玻璃析晶行为的影响

董继鹏, 陈 玮, 罗 澜

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 利用 DTA、XRD、SEM 和 TEM 等实验手段, 研究了 Cr₂O₃ 的添加对于 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统微晶玻璃析晶行为的影响. 同时, 通过 Ozawa 和 Kissinger 方法计算出系统中 α -堇青石的析晶活化能 E . 研究表明, 少量 Cr₂O₃ 的添加并不改变 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统玻璃析出的晶相类型, 但是提高了玻璃转化温度 T_g , 降低了 α -堇青石的析晶活化能. 由于析晶活化能的降低, 促进了 α -堇青石的析出, 最终获得了一种有实用价值的微波介质材料. 该材料在微波频率下 (10GHz) 的相对介电常数约 5.5, 介电损耗 $< 7 \times 10^{-4}$.

关键词: α -堇青石; 微晶玻璃; 析晶活化能; 介电性能

中图分类号: TQ171 **文献标识码:** A

1 引言

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系堇青石微晶玻璃具有良好的力学性能、热学性能和介电性能, 作为一种优良的微波介质材料广泛应用于微电子、航空、航天等工业领域^[1,3]. 由于其优良性能主要源于 α -堇青石相, 因此, 研究工作多集中在 α -堇青石主晶相的获得以及微结构的改善. Sung-Bum Sohn 等人发现^[4] 稀土氧化物 CeO₂ 能够抑制 μ -堇青石相的形成, 直接得到以 α -堇青石为主晶相的微晶玻璃材料. Malcolm D. Glendenning 等人以及 Jenn-Ming Wu 等人的研究表明^[5,6], 在该系统玻璃中加入 B₂O₃ 有利于形成具有细小枝晶的 μ -堇青石树枝状结晶, 从而促进 α -堇青石相形成. Linda R. Pinckney 等人通过添加 ZnO 获得了细晶结构^[7], 改善了材料的力学性能.

在本系统微晶玻璃的制备过程中, 常用的晶核剂有 TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃ 等. TiO₂ 是氧化物晶核剂中应用最广泛的一种^[8]. 利用 DTA、XRD、SEM 以及 TEM 等实验手段, 在室温到 1300°C 的温度范围内, 通过对比研究添加 Cr₂O₃ 和未添加 Cr₂O₃ 的 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统微晶玻璃样品, 探讨了 Cr₂O₃ 的添加对于该系统玻璃析晶相变过程的影响. 研究表明, 添加少量的 Cr₂O₃ 与 TiO₂ 一起作为复合晶核剂使用, 会对该系统玻璃的相变动力学产生较大的影响.

2 实验部分

2.1 样品的制备

收稿日期: 2005-11-14, 收到修改稿日期: 2006-01-18

作者简介: 董继鹏 (1980-), 男, 硕士研究生. E-mail: doze@mail.sic.ac.cn

基础玻璃的成分为: MgO 13~18wt%、 Al_2O_3 18~23wt%、 SiO_2 52~57wt%、 TiO_2 6wt%、加入 0.6wt% 的 Cr_2O_3 作为添加剂. 制备玻璃所采用的原料均为相应的化学纯氧化物. 配料混合均匀后, 用铂金坩埚在硅钼棒电炉中熔制玻璃. 熔制温度为 1580°C , 保温 6h. 玻璃熔体在不锈钢板上浇注成型, 在 720°C 下退火保温 2h 后随炉冷却.

2.2 差热分析 (DTA)

将原始玻璃样品研磨成粉, 使用 NetzschSTA449C 型热分析仪分别在 5、10、15 以及 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 四个不同升温速率下测得样品的 DTA 曲线. 参比样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 最高实验温度为 1300°C .

2.3 X 射线衍射分析 (XRD)

将热处理后的样品研磨成粉, 使用 MDI/JADE5 型 X 射线衍射仪测定样品的 X 射线衍射谱. 测试采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 工作电压 40kV, 工作电流 100mA.

2.4 扫描电镜分析 (SEM)

将热处理后的样品表面抛光处理后, 放入 HF 酸中腐蚀, 使用日本电子公司 JSM-6301 型场发射扫描电镜观察样品的显微结构.

2.5 透射电镜分析 (TEM)

采用日本 JEOL 公司制造的 JEM-2010 型透射电子显微镜观察玻璃的分相形貌, 加速电压为 20kV.

2.6 介电性能测试

用日本 Agilent 公司的 E8363 型标量网络分析仪按照 GB9633-88 标准第 9 项规定的谐振腔法来测定样品的介电常数和介电损耗. 样品加工成 $\phi 18\text{mm}\times 9\text{mm}$ 的圆柱, 测试频率为 10GHz, 谐振模式为 TE_{011} .

3 结果和讨论

3.1 Cr_2O_3 的添加对玻璃转化温度的影响

图 1 是玻璃样品在四种不同升温速率 (5、10、15、 $20^\circ\text{C}/\text{min}$) 下, 从室温到 1200°C 的差热曲线.

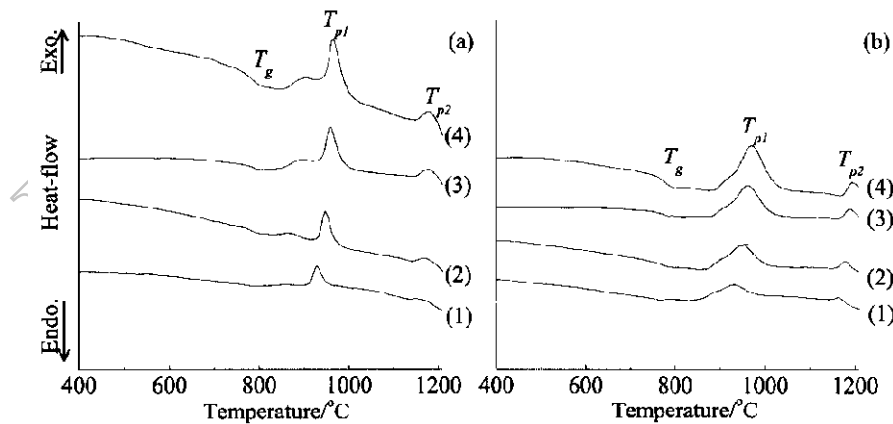


图 1 不同升温速率下玻璃样品的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of the glass samples at different heating rates

(a) With Cr_2O_3 ; (b) Without Cr_2O_3 . (1) $5^\circ\text{C}/\text{min}$; (2) $10^\circ\text{C}/\text{min}$; (3) $15^\circ\text{C}/\text{min}$; (4) $20^\circ\text{C}/\text{min}$

根据不同升温速率下的 DTA 测试结果, 得到两个样品的玻璃转化温度 (T_g), 相应的数值列于表 1 中. 通过表 1 中两组数据比较可以看出, 在不同升温速率下, 添加 Cr_2O_3 的样品的玻璃转化温度 T_g 均高于未添加 Cr_2O_3 的样品. 由此我们可以认为: Cr_2O_3 的添加提高了 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系统的玻璃转化温度 T_g . 这是由于 Cr-O 键能高达 1142kJ/mol , 使得玻璃结构变得更加紧密牢固, 从而导致了 T_g 的升高.

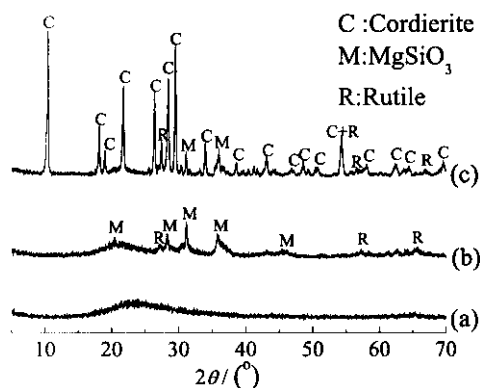


图 2 添加 Cr_2O_3 的玻璃样品在不同温度下保温 2h 后的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the samples with Cr_2O_3 heated at different temperatures for 2h (a) 800°C ; (b) 970°C ; (c) 1180°C

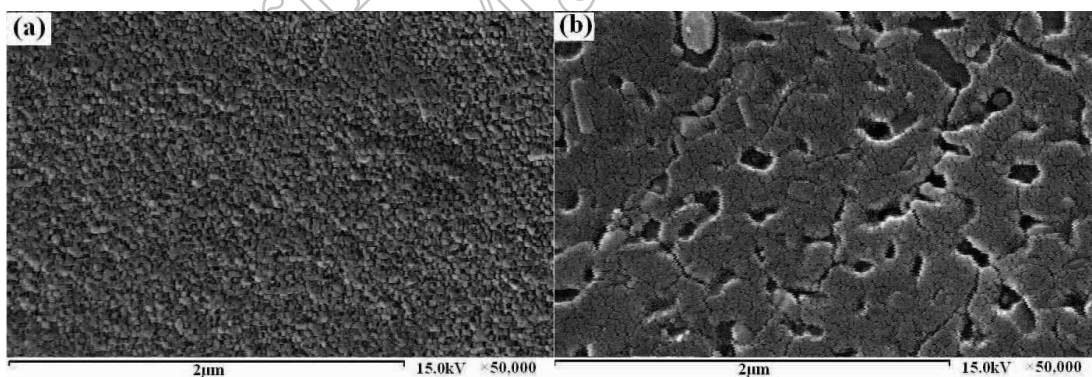


图 3 添加 Cr_2O_3 的玻璃样品在不同温度下保温 2h 后的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of the samples with Cr_2O_3 heated at different temperatures for 2h (a) 800°C ; (b) 1180°C

表 1 两个样品不同升温速率下的 T_g 值 ($^\circ\text{C}$)

Table 1 Values of T_g ($^\circ\text{C}$) at different heating rates		
Heating rate $/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	With Cr_2O_3	Without Cr_2O_3
5	777	756
10	787	772
15	794	782
20	799	786

3.2 Cr_2O_3 的添加对玻璃析晶行为的影响

为了研究 Cr_2O_3 对于 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系统玻璃析晶的影响, 对添加 Cr_2O_3 的玻璃样品进行了热处理: 以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 分别在 800 、 970 以及 1180°C 三个温度下保温 2h 后随炉冷却. 图 2 是样品进行热处理后的 XRD 图谱. 从 XRD 图谱上可以看出, 经过 800°C 热处理后的样品以非晶态为主, 样品的 SEM 照片 (图 3(a)) 表明此时样品以玻璃相为主. 随着温度的升高, 样品在 970°C 时开始析出 MgSiO_3 相以及少量的金红石相. 当热处理温度为 1180°C 时, 从样品的 SEM 照片 (图 3(b)) 中可以看到大量板状晶体颗粒, 结合 XRD 结果, 应为 α -堇青石相. 此时样品晶化已经基本完成, 主要的晶相组成是板状的 α -堇青石相和少量颗粒状的 MgSiO_3 相以及针状的金红石相.

对于未添加 Cr₂O₃ 的 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统玻璃,以 4°C/min 的升温速率,分别在 800、1000 以及 1200°C 三个温度下保温 2h 后随炉冷却.图 4 是样品进行热处理后的 X 射线衍射图谱.图 4 表明,少量 Cr₂O₃ 的加入没有改变 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统玻璃析出晶相的类型.

王艳丽等人的研究表明^[9],MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统玻璃在 800°C 左右首先发生分相,从富 Ti⁴⁺ 区首先析出的晶相是镁铝钛酸盐 (MAT).王乃刚等人也发现在含 TiO₂ 的 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统玻璃中会发生分相^[10].然而从两个玻璃样品的 TEM 形貌可以看出,本文的 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统玻璃(图 5(b))并未发现存在分相,这可能是因为在玻璃中 TiO₂ 的含量较少.通过对比添加了 Cr₂O₃ 的玻璃样品(图 5(a))以及未添加 Cr₂O₃ 的玻璃样品(图 5(b)),我们发现添加少量 Cr₂O₃ 不会使玻璃产生分相.

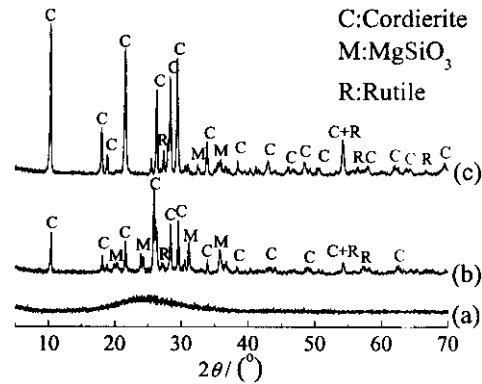


图 4 未添加 Cr₂O₃ 的玻璃样品在不同温度下保温 2h 后的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the samples without Cr₂O₃ heated at different temperatures for 2h (a) 800°C; (b) 1000°C; (c) 1200°C

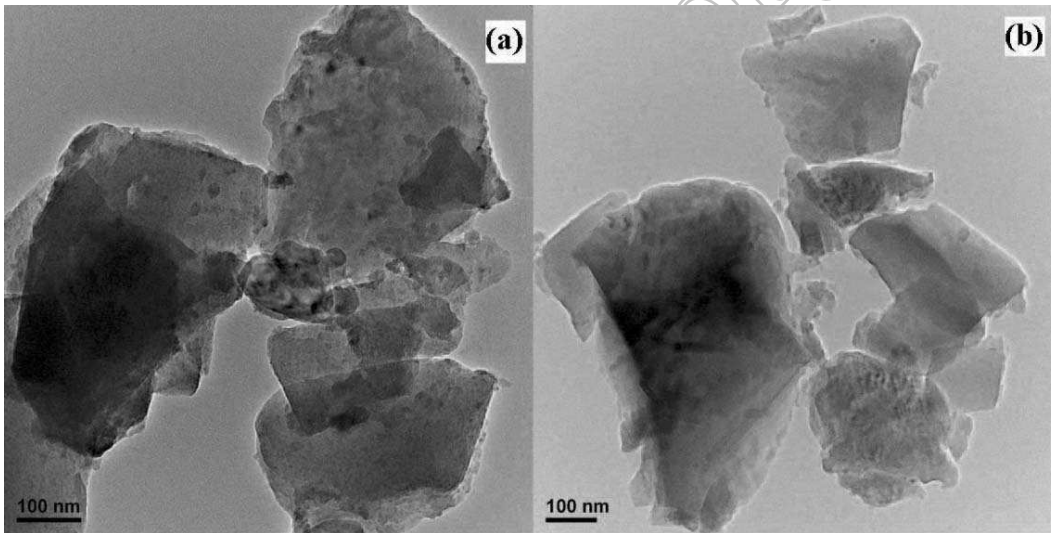


图 5 两个玻璃样品在 800°C 下保温 2h 后的 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of the glass samples heated at 800°C for 2h

(a) With Cr₂O₃; (b) Without Cr₂O₃

3.3 Cr₂O₃ 的添加对玻璃析晶动力学的影响

通过图 1 中同一样品的四个不同升温速率的 DTA 曲线,可以研究玻璃的析晶活化能.对于非等温结晶过程,可以用 Ozawa 法和 Kissinger 法来描述.升温速率 α 与析晶活化能 E 的关系可以用 Ozawa 方法描述^[11]:

$$\ln \alpha = -\frac{E}{RT_p} + C_1 \quad (1)$$

式中 R 是摩尔气体常数, T_p 是析晶放热曲线峰值的绝对温度, C_1 是常数. 从 (1) 式可以看出, 如果对 $\ln\alpha - \frac{1}{T_p}$ 作图, 应该得到一条直线, 通过计算直线的斜率 k , 便可以算出该析晶放热峰对应的 E 值.

表 2 样品在不同升温速率下的 T_{p2} 值 (K)
Table 2 Values of T_{p2} (K) at different heating rates

Heating rate/K·min ⁻¹	With Cr ₂ O ₃	Without Cr ₂ O ₃
5	1422	1438
10	1440	1452
15	1449	1462
20	1455	1467

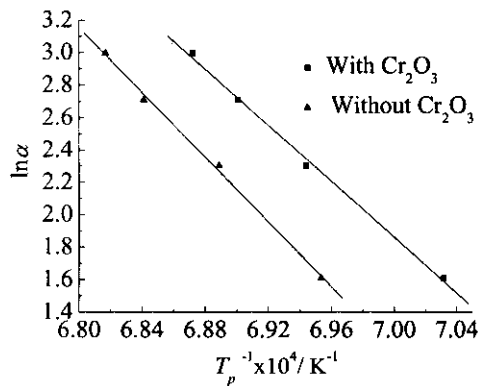


图 6 两个样品的 $\ln\alpha - 1/T_p$ 图
Fig. 6 Plots of $\ln\alpha$ vs $1/T_p$ for the glass samples

Kissinger 方法所描述的升温速率 α 与析晶活化能 E 的关系如 (2) 式^[12]:

$$\ln \frac{T_p^2}{\alpha} = \frac{E}{RT_p} + \ln \frac{E}{R} - \ln \nu \quad (2)$$

同样, 若对 $\ln \frac{T_p^2}{\alpha} - \frac{1}{T_p}$ 作图, 也应得到一条直线, 并且由直线的斜率 k 可以计算出 E 值.

图 7 是根据表 2 中数据所作的 $\ln \frac{T_p^2}{\alpha} - \frac{1}{T_p}$ 图. 表 3 中列出了相应的 E 值的计算结果.

从表 3 中两种方法的计算结果可以看出, 仅 0.6wt% 的 Cr₂O₃ 的添加使得 α -堇青石的析晶活化能降低约 100kJ/mol. 因此我们可以认为 Cr₂O₃ 的加入, 强烈影响 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统玻璃的析晶动力学, 促进 α -堇青石相的析出.

3.4 Cr₂O₃ 的添加量对材料介电性能的影响

对样品的晶化采用两步晶化法: 在 800°C 保温 2h 进行核化, 在 1200°C 保温 2h 进行晶

由前面得出的结论, 添加了 Cr₂O₃ 的样品, 其高温放热峰 (T_{p2}) 对应的是 α -堇青石相的析晶过程. 而未添加 Cr₂O₃ 的样品, 其高温放热峰 (T_{p2}) 对应的也是 α -堇青石相的析晶过程. 因此, 我们可以利用 Ozawa 方法, 根据表 2 列出的不同升温速率下样品的析晶放热峰温度 (T_{p2}) 计算出两个样品中 α -堇青石相的析晶活化能 E . 相应计算结果见表 3. 计算依据为 $\ln\alpha - \frac{1}{T_p}$, 如图 6 所示.

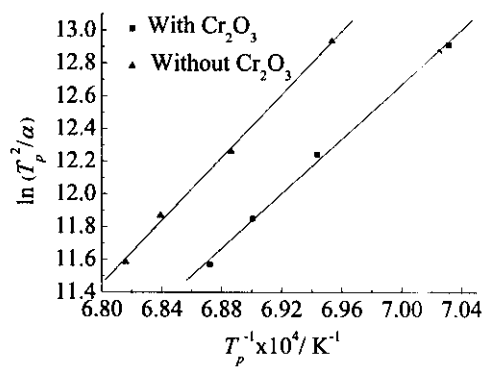


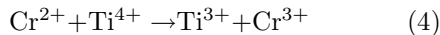
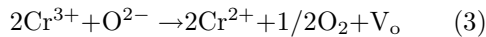
图 7 两个样品的 $\ln(T_p^2/\alpha) - 1/T_p$ 图
Fig. 7 Plots of $\ln(T_p^2/\alpha)$ vs $1/T_p$ for the glass samples

表 3 α -堇青石析晶活化能 E (kJ/mol)
Table 3 Values of crystallization activation energy E (kJ/mol)

	With Cr ₂ O ₃	Without Cr ₂ O ₃
Ozawa method	716.8	829.3
Kissinger method	692.9	798.7

化,升温速率为 4°C/min. 不同 Cr₂O₃ 含量的玻璃样品晶化后的介电常数和介电损耗的变化情况见图 8. 由图 8 可知,与未添加 Cr₂O₃ 的样品相比,添加了 Cr₂O₃ 的样品介电常数明显降低. 此外,随着 Cr₂O₃ 含量的增加,材料的介电损耗逐渐降低,在 Cr₂O₃ 含量为 0.2wt% 附近出现极小值. 这是因为 Cr₂O₃ 的加入,降低了 α- 堇青石相的析晶活化能,促进了 α- 堇青石相的析出,减少了残余玻璃相. 玻璃相的大量存在是引起微晶玻璃介电损耗的主要原因之一^[13],而 α- 堇青石相则具有优良的介电性能^[1],因此,添加 Cr₂O₃,有降低材料介电常数和介电损耗的作用.

另一方面,我们发现当 Cr₂O₃ 的含量超过 0.3wt% 时,晶化后的样品开始出现明显的“黑心”现象. 这是由于 Cr³⁺ 与 Ti⁴⁺ 都是变价的阳离子,会产生晶格中的氧化还原反应:



反应 (3) 产生一个氧空位,反应 (4) 则产生一个三价的间隙钛, Ti³⁺ 是引起“黑心”的原因. 而空位与间隙离子的存在,会增大材料的介电损耗^[13],所以 Cr₂O₃ 的添加增大了材料的介电损耗.

综合两方面因素, Cr₂O₃ 的添加量存在着最佳值. 根据不同 Cr₂O₃ 含量的样品介电性能测试结果,在本文研究的玻璃系统中,最佳的 Cr₂O₃ 添加量应在 0.1~0.3wt% 之间.

当 Cr₂O₃ 的添加量为 0.2wt% 时,晶化后的样品在微波频率下 (10GHz) 的介电常数 $\epsilon_r=5.52$,介电损耗 $\tan\delta = 6.22 \times 10^{-4}$,是一种具有实用价值的微波介质材料.

4 结论

1. Cr₂O₃ 的添加,提高了 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统的玻璃转化温度 T_g ,降低了析晶温度 T_p ,削弱了该系统的玻璃形成能力.
2. 少量 Cr₂O₃ 的添加,对 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 玻璃析出的晶相类型没有影响,最终的晶相组成为大量的 α- 堇青石相、少量的 MgSiO₃ 和金红石相.
3. Cr₂O₃ 强烈影响 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ 系统玻璃的析晶动力学,大幅度降低 α- 堇青石相的析晶活化能 E . 0.6wt% 的 Cr₂O₃ 使该系统中 α- 堇青石相的析晶活化能 E 降低了约 100kJ/mol.
4. 当 Cr₂O₃ 的添加量为 0.2wt%,得到一种具有实用价值的 MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Cr₂O₃ 系统微晶玻璃材料. 在微波频率下 (10GHz),其相对介电常数 ~5.5,介电损耗 $< 7 \times 10^{-4}$.

参考文献

- [1] Knickerbocker S H, Kumar A H, Herron L W. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1993, **72**: 90-95.
- [2] Sales M, Alarcon J. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30**: 2341-2347.
- [3] Tummala R R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 895-908.
- [4] Sohn Sung-Bum, Choi Se-Young. *J. Non-Cryst. Solids.*, 2001, **282**: 221-227.
- [5] Glendenning Malcolm D, Lee William E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79** (3): 705-713.

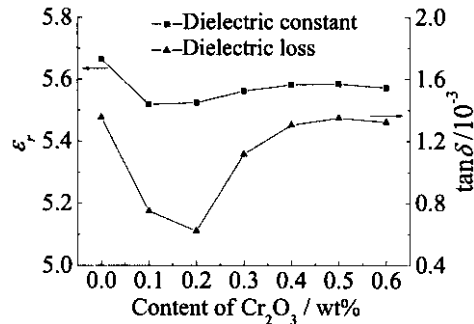


图 8 介电常数与介电损耗随 Cr₂O₃ 含量的变化

Fig. 8 Changes of dielectric constant and dielectric loss with the content of Cr₂O₃

- [6] Wu Jenn-Ming, Hwuang Shiang-Po. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (5): 1259–1265.
- [7] Pinckney Linda R, George H. Beall. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1997, **219**: 219–227.
- [8] 干福熹. 现代玻璃科学技术, 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 91.
- [9] 王艳丽, 等. 玻璃与搪瓷, 2000 **28** (2): 21–25.
- [10] 王乃刚, 罗 澜, 陈 玮, 等 (WANG Nai-Gang, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (3): 547–552.
- [11] Ozawa T. *Polymer*, 1971, **12**: 150–158.
- [12] Kissinger H E. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 1956, **57**: 217–221.
- [13] 关振铎, 等. 无机材料物理性能, 北京: 清华大学出版社, 1992. 329–331.

Effects of Cr₂O₃ Additive on Crystallization Behavior of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ Glass-ceramics

DONG Ji-Peng, CHEN Wei, LUO Lan

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

Abstract: The crystallization behavior of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ glasses containing Cr₂O₃ was investigated by means of differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The crystallization activation energy (E) was also calculated by Ozawa and Kissinger methods. The results show that the initial precipitated phase and the main crystal phase are not changed by the Cr₂O₃ addition. Meanwhile, the glass transition temperature (T_g) increases and the crystallization apparent activation energy decreases. As a result the E values of cordierite is decreased, the formation of cordierite crystals is promoted. The glass-ceramic obtained by crystallization of the glass has dielectric constant around 5.5, and dielectric loss less than 7×10^{-4} .

Key words α -cordierite; glass-ceramics; crystallization activation energy; dielectric property