

二氧化钛对镁铝硅微晶玻璃析晶行为与性能的影响

余 炜¹, 梁新辉², 李书志², 高文凯¹, 张占蒙¹, 钟 波², 王 静¹, 韩建军¹

(1. 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 咸宁南玻光电玻璃有限公司, 湖北 咸宁 437100)

摘 要: 堇青石微晶玻璃具有低介电常数、低介电损耗、低热膨胀等优点, 化学计量堇青石 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) 玻璃组成易表面析晶。采用熔融-整体析晶法制备了 MAS 微晶玻璃, 研究了 TiO_2 添加量对 MAS 微晶玻璃析晶行为和性能的影响。随着 TiO_2 添加量的增加, 玻璃化转变温度和第 1 析晶峰温度降低, 说明 TiO_2 能够有效促进析晶。 TiO_2 进入玻璃网络结构中, 促进玻璃中先形成 μ -堇青石和钛酸镁铝相, 在较高温度下转变为 α -堇青石。当 $x(\text{TiO}_2) > 5\%$ (摩尔分数) 时玻璃结晶机制为体析晶。当 TiO_2 含量增加到 10% 时, 经 800 °C 保温 10 h + 1 000 °C 保温 5 h 热处理的微晶玻璃具有高密度 2.95 g/cm³, 高硬度 9.67 GPa, 高热导率 2.13 W/(m·K)。在频率为 8.2~12.4 GHz, 其介电常数为 6.3~6.5, 介电损耗在 10^{-2} ~ 10^{-3} 内波动, 在频率为 1 MHz, 介电常数为 10.8, 介电损耗为 0.024 4。

关键词: 微晶玻璃; 堇青石; 表面析晶; 介电性能; 二氧化钛

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1283-09

网络出版时间: 2022-03-29



Effect of Titanium Dioxide on Crystallization Behavior and Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics

YU Wei¹, LIANG Xinhui², LI Shuzhi², GAO Wenkai¹, ZHANG Zhanmeng¹, ZHONG Bo², WANG Jing¹, HAN Jianjun¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Xianning SG photoelectric glass Co. Ltd., Xianning 437100, Hubei, China)

Abstract: Cordierite glass-ceramics exhibit low dielectric constant, dielectric loss and thermal expansion. The stoichiometric cordierite $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) glass is due to the surface crystallization. In this paper, MAS glass-ceramics with various contents of TiO_2 as a nucleation agent were prepared by a melting method and subsequent heat treatment. The effect of TiO_2 content on the crystallization behavior and properties was investigated. The results show that the glass transition temperature and the first crystallization peak temperature decrease with the increase of TiO_2 content, indicating that TiO_2 can effectively promote the crystallization. TiO_2 enters into the glass network structure, and facilitates the formation of μ -cordierite and magnesium aluminum titanate crystalline phases in the glass, and then form α -cordierite at a higher temperature. The crystallization mechanism of glass with more than 5% (in molar fraction) TiO_2 becomes the bulk crystallization. As TiO_2 content increases to 10%, the glass-ceramics heat-treated at 800 °C for 10 h and 1 000 °C for 5 h have a high density of 2.95 g/cm³, a hardness of 9.67 GPa, and a thermal conductivity of 2.13 W/(m·K). At 8.2~12.4 GHz, its dielectric constant is 6.3~6.5 and the dielectric loss fluctuates from 10^{-2} to 10^{-3} . At 1 MHz, the dielectric constant is 10.8 and the dielectric loss is 0.024 4.

Keywords: glass-ceramics; cordierite; surface crystallization; dielectric properties; titanium dioxide

具有高品质因数 $Q \times f$ 和低介电常数 ϵ_r 的材料可以满足第 5 代(5G)移动通信系统对高速数据传输和低延迟的要求^[1-4]。在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) 体系

中, 堇青石($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)具有较低的 ϵ_r 和较低的热膨胀系数^[5-7], 可广泛应用于微波通信电子材料领域^[3, 7-14]。

收稿日期: 2021-07-01。 修订日期: 2021-09-15。

基金项目: 国家自然科学基金(52072278); 中央高校基础研究经费项目(WUT: 2021ZVA124)。

第一作者: 余 炜(1995—), 男, 硕士。

通信作者: 王 静(1988—), 女, 博士, 副研究员。

Received date: 2021-07-01. Revised date: 2021-09-15.

First author: YU Wei (1995—), male, Master candidate.

E-mail: 1308616969@qq.com

Correspondent author: WANG Jing (1988—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangji@whut.edu.cn

化学计量比堇青石玻璃($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)在热处理后易于表面结晶^[16–17],这是由于玻璃和晶体之间密度不同引起的弹性应变,抑制了整体析晶^[18–19]。在堇青石组成的镁铝硅玻璃中,先会形成石英固溶体或者低温介稳的 μ -堇青石然后转变成低温稳定的 β -堇青石,或者是直接形成 β -堇青石,最后在高温转变为高温稳定的 α -堇青石^[20–22]。杨崔月等^[23]研究了化学计量堇青石玻璃会先形成亚稳 $\text{MgAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 相,然后转变为 α -堇青石,且在 $1\,000 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 内结构和性能保持稳定。堇青石微晶玻璃析晶过程复杂,可以通过添加合适的晶核剂,促进其由表面析晶向体析晶转变^[15]。

TiO_2 是一种铝硅酸盐玻璃有效的晶核剂,在玻璃中也有较高的溶解度^[3, 12, 15, 24]。Zandona等^[25–26]研究了在不含 TiO_2 和含 TiO_2 玻璃的有序化过程和表面效应,结果表明随着 TiO_2 掺杂量的增加,堇青石微晶玻璃逐渐从表面析晶向体析晶转变,具体表现为石英固溶体形成较早且更为明显;而不含 TiO_2 的化学计量堇青石玻璃由于表面结晶的各向异性晶体生长会导致微晶玻璃开裂。Ohsato等^[3, 10, 27]通过添加 TiO_2 作为晶核剂,在MAS微晶玻璃中析出了Indialite、堇青石、 Al_2TiO_5 和金红石晶相,提升了材料的谐振频率温度系数^[3]。Yu等^[31]研究表明,少量 TiO_2 可以有效的促进堇青石玻璃完成“表面–中心”析晶,获得析晶完全的块状微晶玻璃。本工作设计MAS玻璃组成为堇青石化学计量比,引入 $0 \sim 10\%$ (摩尔分数)的 TiO_2 ,研究 TiO_2 含量对堇青石玻璃的析晶行为、显微结构、机械、导热及介电性能的影响。

1 实验

1.1 玻璃及微晶玻璃的制备

基础玻璃组分中,其中 $\text{MgO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ 按照堇青石化学计量比作为定值,加入 $0 \sim 10\%$ (摩尔分数)的 TiO_2 ,即 $(100-x)(2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2) \cdot x\text{TiO}_2$ ($x=0$ 、 2.5% 、 5.0% 、 7.5% 、 10%),分别命名为Ti0、Ti2.5、Ti5、Ti7.5和Ti10,具体化学组成见表1。另外,引入 1% (质量分数)的 Sb_2O_3 作为澄清剂。按照表1上述配方称取 120 g 原料,原料的引入为化学纯的 MgO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 和 TiO_2 ,国药集团化学试剂有限公司。称取的原料研磨 30 min 后,加入铂铑坩埚中,在 $1\,620\text{ }^\circ\text{C}$ 熔制 3 h 。熔制好的玻璃液倒入预热的石墨模具中成型,然后在 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 3 h 以消除热应力。将基础玻璃切割及抛光加工至所需的形

状,用于后续测试。

根据热分析结果,确定热处理制度制备微晶玻璃。核化温度选择为 $800\text{ }^\circ\text{C}$,核化时间为 10 h ,选择晶化温度的范围较宽($850 \sim 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$),晶化时间为 5 h 。热处理过程,将基础玻璃放置在热处理炉中,随炉从室温升至热处理温度,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

表1 基础玻璃化学组成

Table 1 Chemical compositions of parent glasses

Sample No.	Mole fraction/%			
	MgO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2
Ti10	20.0	20.0	50.0	10.0
Ti7.5	20.6	20.6	51.4	7.5
Ti5	21.1	21.1	52.8	5.0
Ti2.5	21.7	21.7	54.2	2.5
Ti0	22.2	22.2	55.6	0.0

1.2 结构与性能表征

取玻璃粉($\leq 75\text{ }\mu\text{m}$)在刚玉坩埚中,在空气气氛,用 $10 \sim 15\text{ mg}$ 的样品进行差式扫描量热(DSC)(德国NETZSCH, STA449F3)测试。通过X射线衍射仪(美国Bruker, D8 discover)表征微晶玻璃材料的物相、结构等,实验中选用的射线波长为 $0.154\,18\text{ nm}$, $2\theta=5^\circ \sim 70^\circ$,扫描速率 $8(^\circ)/\text{min}$ 。为了观察微晶玻璃的微观形貌选用美国Zeiss Ultra Plus场发射扫描电子显微镜附加X-max50X型能谱仪。选择测试样品断面表面形貌,样品需要经过 4% (体积分数)的氢氟酸溶液侵蚀 15 s ,并喷铂处理。使用激光共聚焦显微Raman光谱仪(LabRam HR Evolution, HORIBA JOBIN, YVON, 法国)分析玻璃结构,使用的光源是 532 nm 的激光器,测试范围为 $100 \sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$,功率为 100 mW 。

选取无肉眼可见气泡的玻璃及微晶玻璃,利用Archimedes原理进行密度测试,测试前需用酒精擦拭去除表面杂质等,实验中使用的天平由瑞士METTLER TOLEDO公司生产,型号为XS205DU。将玻璃和微晶玻璃样品抛光至镜面效果,使用显微硬度计(dhv-1000,北京莱州华银实验仪器公司)测试Vickers硬度,每个样品至少测试 5 次以减小误差,施加的载荷为 200 g ,加载荷时间为 10 s 。将制备的玻璃及微晶玻璃样品加工成 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ 的玻璃条,使用德国NETZSCH公司的型号为DIL402SE热膨胀仪进行热膨胀性能测试,升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试范围为室温至 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 。在 1 MHz 测试玻璃及微晶玻璃介电性能,选用美国AGILENT公司4294A型阻抗分析仪,多次测量后取平均值。

使用美国 AGILENT 公司 PNA-N5244A 型矢量网络分析仪在 8.2~12.4 GHz 的频率下测试玻璃及微晶玻璃介电常数, 测试样品尺寸为 22.9 mm×10.2 mm×2.0 mm。使用德国耐驰 LFA457 型激光导热仪测试微晶玻璃导热系数, 试样尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm, 测试温度均为 40 °C。

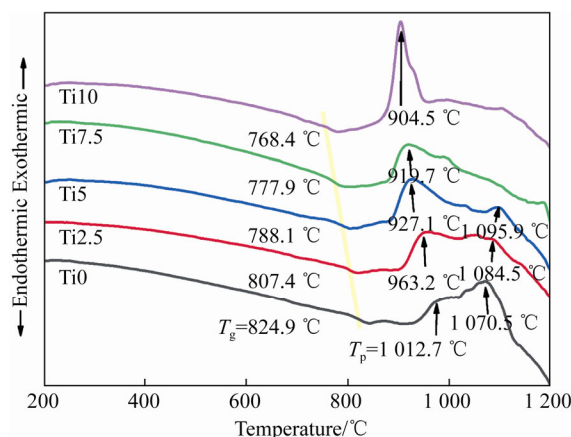
2 结果与讨论

2.1 基础玻璃热性能及结构

图 1 为基础玻璃在 10 °C/min 升温速率下的差示扫描量热法(DSC)曲线。每个样品的玻璃转变温度(T_g)和析晶峰温度(T_p)已标记。样品 Ti0~Ti10 基础玻璃的 T_g 随 TiO_2 含量的增加呈现降低的趋势。样品 Ti0~Ti5 观察到范围较宽的 2 个析晶峰。样品 Ti7.5~样品 Ti10 只观察到 1 个尖锐的析晶峰, T_p 分别为 919.7 °C 和 904.5 °C。从样品 Ti0 到样品 Ti10 其对应的第 1 个析晶峰随 TiO_2 含量的增加逐渐降低, 说明 TiO_2 作为有效的晶核剂能够明显的促进析晶。

图 2 为含 0~10% TiO_2 基础玻璃的 Raman 光谱, 其具有典型的玻璃化特征, 且各谱带的位置相近。含 0~10% TiO_2 基础玻璃的高频区(850~1 200 cm^{-1})以 950 cm^{-1} 为中心的宽带见图 2b, 从样品 Ti0~样品 Ti10 随着 TiO_2 含量的增加, 峰的强度也逐渐增强且向低波数偏移, 这应该是 $[TiO_4]$ 四面体进入硅酸

盐网络致使结构发生变化所导致的^[32-33]。在图 2b 中, 含 0~10% TiO_2 基础玻璃可以观察到的 800 cm^{-1} 附近有 1 个较弱的谱带, 随着 TiO_2 含量的增加, 峰的强度也逐渐增加, 这个峰可归因于 $[TiO_4]$ 四面体中 Ti—O 键的弯曲振动^[33-34]。在图 2a 中, 含 0~10% TiO_2 基础玻璃在低频区(400~630 cm^{-1})以 510 cm^{-1} 为中心的宽带归因于 T—O—T 键(T=Si, Al)中桥氧的振动^[35-36]。



T_g is glass transition temperature; T_p is crystallization peak temperature.

图 1 不同 TiO_2 含量玻璃在 10 °C/min 升温速率的 DSC 曲线
Fig. 1 Differential scanning calorimetry (DSC) curves of glasses with different molar fraction of TiO_2 at heating rates of 10 °C/min

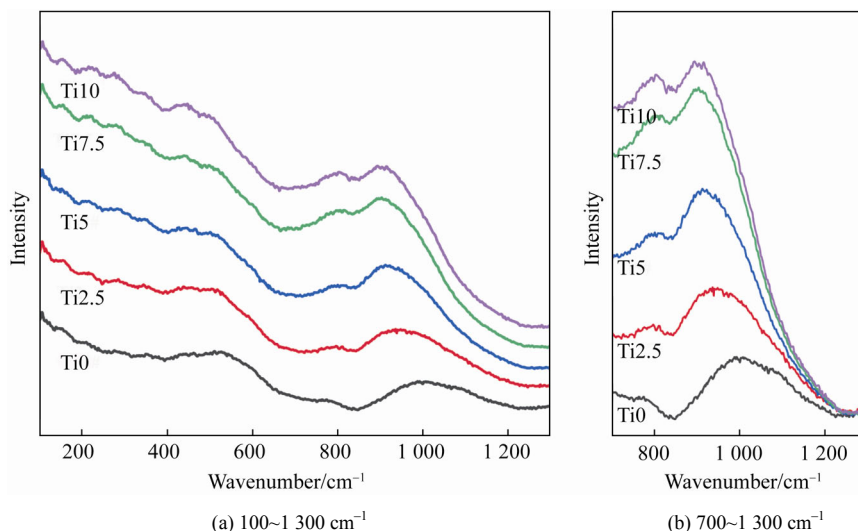


图 2 不同 TiO_2 含量玻璃的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of glasses containing different mole fraction of TiO_2

2.2 微晶玻璃的析晶行为

为了研究不同含量 TiO_2 对 MAS 玻璃的析晶行为的影响, 对制备的微晶玻璃进行了晶相分析。

图 3 为含 0~10% TiO_2 的 MAS 玻璃在 800 °C 保温 10 h+(800~1 100) °C 保温 5 h 热处理得到的微晶玻璃表面抛光后的 XRD 谱。

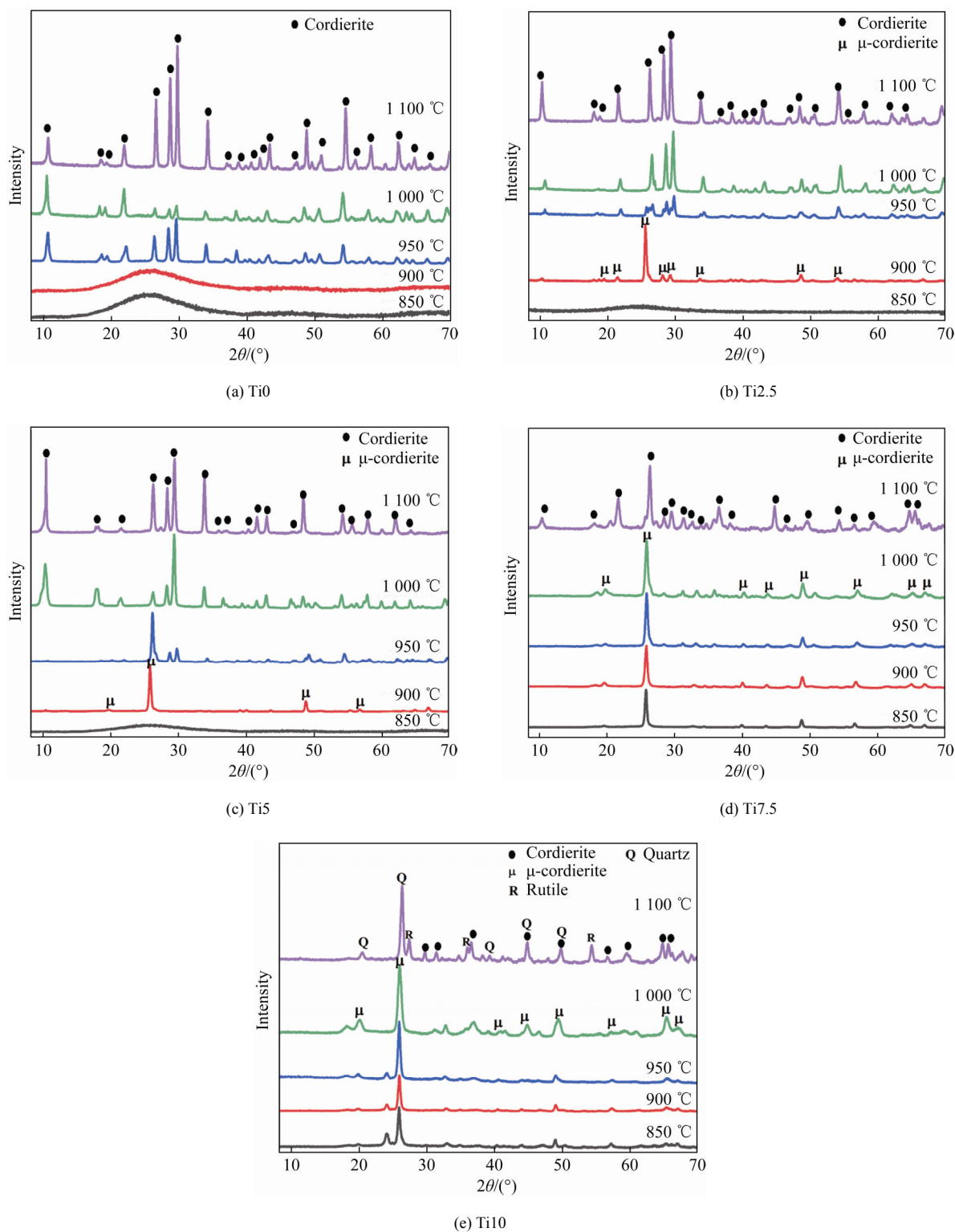


图3 不同TiO₂含量微晶玻璃在800 °C保温10 h+(850~1100) °C保温5 h热处理后的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of glass-ceramics containing different molar fraction of TiO₂ with the heat treatments of 800 °C for 10 h+(850~1100) °C for 5 h

在样品 Ti0 中, 只含有 MgO、Al₂O₃ 和 SiO₂, 没有其他氧化物影响其析晶过程, 晶化温度低于 950 °C 时仍保持非晶态, 当晶化温度高于 950 °C, 检测到 α-堇青石(Mg₂Al₄Si₅O₁₈, ICSD 75635)相。在

样品 Ti2.5 中, 晶化温度为 850 °C 时仍为非晶态, 晶化温度在 900 °C 时开始有 μ-堇青石[(MgAl₂Si₃O₁₀)_{0.6}, ICSD 24899]开始出现, 温度继续升高至 950 °C 时, μ-堇青石开始向 α-堇青石转变, 温度升高至 1100 °C

时, 主晶相变为 α -堇青石。样品 Ti5 结晶过程与样品 Ti2.5 相似, 但是其由 μ -堇青石向 α -堇青石转变温度升高。样品 Ti7.5 在 850 °C 至 1 000 °C 晶化处理, μ -堇青石均为主晶相, 同时出现钛酸镁铝相 ($\text{Mg}_3\text{Al}_4\text{Ti}_3\text{O}_{25}$); 温度升高至 1 100 °C 时, α -堇青石才开始出现, 至 1 150 °C 时主晶相转变为 α -堇青石。样品 Ti10 在 850 °C 至 1 000 °C 晶化, 同样以 μ -堇青石为主晶相; 温度升高至 1 100 °C 时, 开始析出石英固溶体 (SiO_2 , ICSD 27745), 同时伴随着金红石 (TiO_2 , ICSD 9161) 的析出, 直至晶化温度升高至 1 150 °C 时, 主晶相才转变为 α -堇青石。 TiO_2 的加入使 MAS 玻璃在较低温度先析出 μ -堇青石和钛酸镁铝相, 然后转变为 α -堇青石, 而 TiO_2 加入量过高则需要更高的温度下转变成为 α -堇青石, 这也与 DSC 结果相符合。

图 4a~图 4c 为样品 Ti2.5 在 800 °C/10 h+900 °C/5 h 热处理微晶玻璃的断面 SEM 照片, 其表现出了表面析晶的特点, 析晶层及内部玻璃相晶粒十分复杂。析晶层平均厚度为 46.2 μm , 图 4b 为结晶层内部的微观形貌类似板状晶。图 4c 为内部玻璃相处部分, 放大后发现许多尺寸在 200 nm 以内且分布较宽的球形晶粒团聚在一起, 根据 XRD 结果和文献[31], 可以断定这种球形晶粒为 α -堇青石。

图 4d~图 4g 为样品 Ti5~样品 Ti10 在 800 °C/10 h+900 °C/5 h 热处理的断面形貌, 其中图 4d 和图 4e 为样品 Ti5 的断面形貌, 可以看出样品 Ti5 也发生了表面析晶, 表面晶体也呈放射状向内部生长, 结晶层中的放大图见图 4e, 在结晶层中分布着大量的蠕虫状的晶粒, 结合 XRD 结果可以推断其为 μ -堇青石。图 4f 为样品 Ti7.5 微晶玻璃的微观形

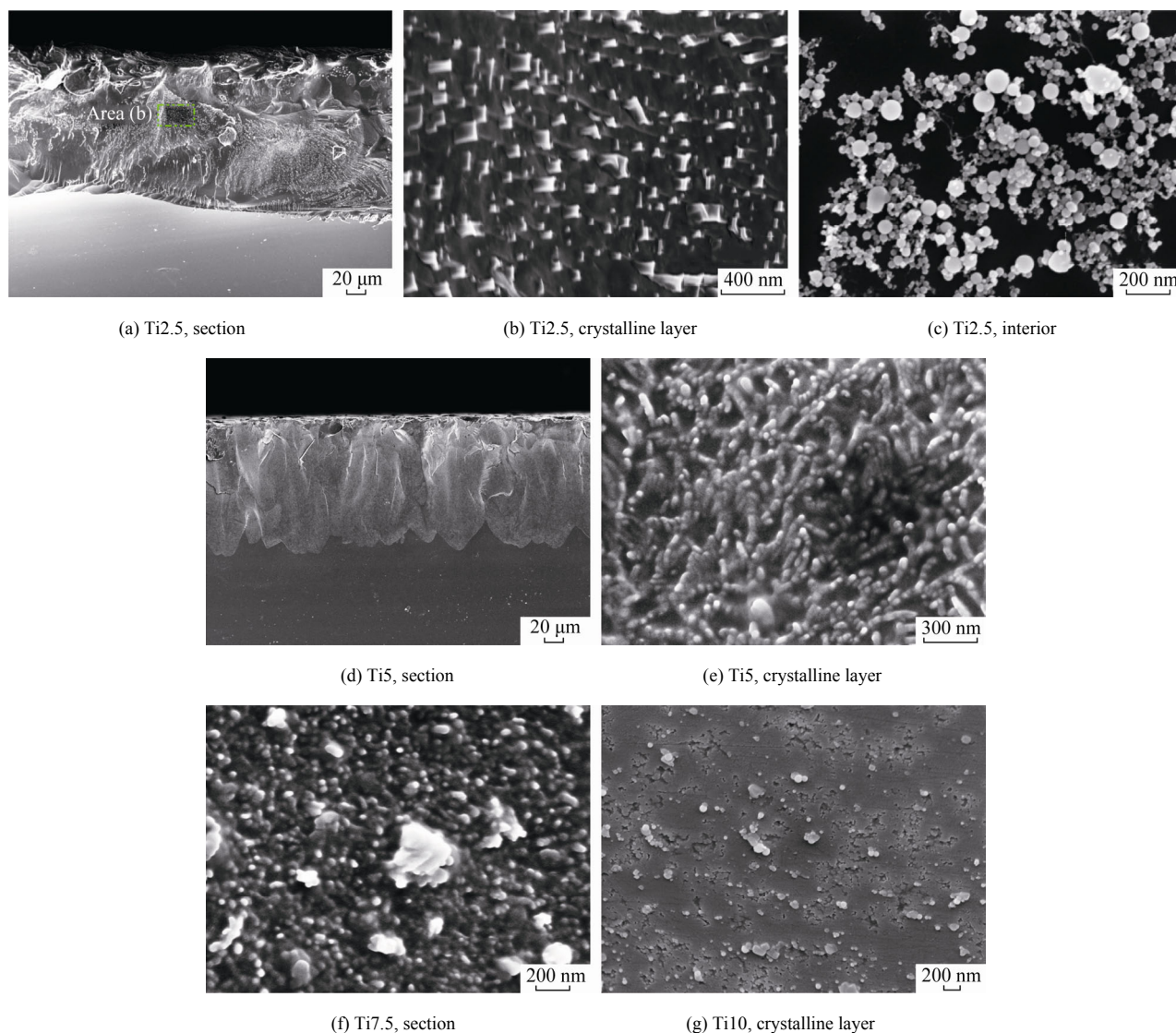


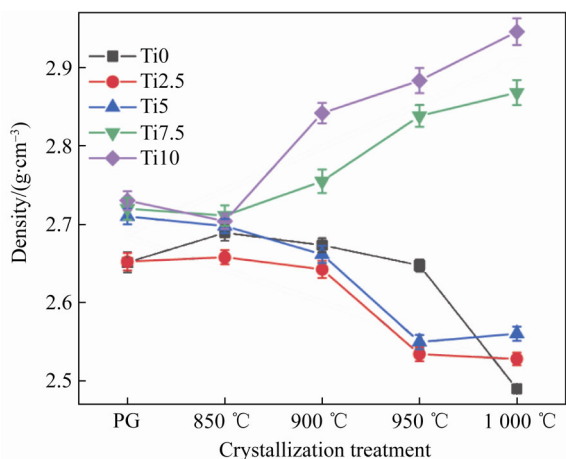
图 4 在 800 °C/10 h+900 °C/5 h 热处理的不同含量 TiO_2 微晶玻璃的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of glass-ceramics containing different molar fraction of TiO_2 heat treated at 800 °C for 10 h+900 °C for 5 h

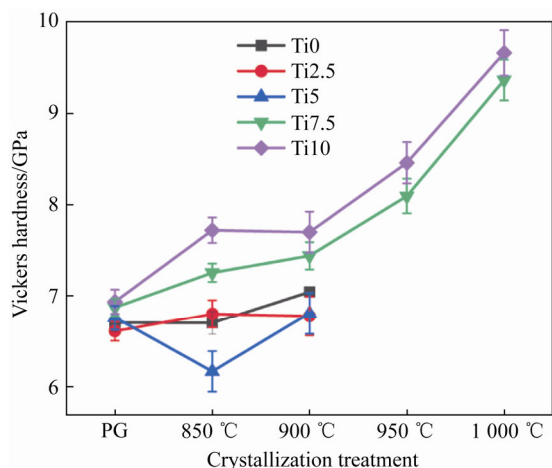
貌, 根据断面外观形貌和对应微观形貌断定其为体析晶, 断面内微观形貌保持均一, 内部均为蠕虫状晶粒, 也可以断定为 μ -堇青石。图 4g 为 Ti10 微晶玻璃微观形貌, 也表现出内部结构均匀的体析晶现象。TiO₂ 含量大于 5% 时, 会形成钛酸镁铝相和金红石作为晶核, 引起玻璃整体成核诱导 μ -堇青石析晶。

2.3 玻璃及微晶玻璃的性能

图 5 为基础玻璃和微晶玻璃的密度、显微硬度随 TiO₂ 的含量及晶化温度的变化趋势。图 5a 中, 样品 Ti0~样品 Ti5 随着晶化温度的升高密度呈现降低的趋势, 因为其先析出 μ -堇青石在高温下逐渐转变为 α -堇青石, 伴随较大的体积膨胀, 使其密度逐渐降低。对于样品 Ti7.5 和样品 Ti10, 其主晶相为 μ -堇青石和钛酸镁铝相, 故其密度逐渐增加。样



(a) Density



(b) Hardness

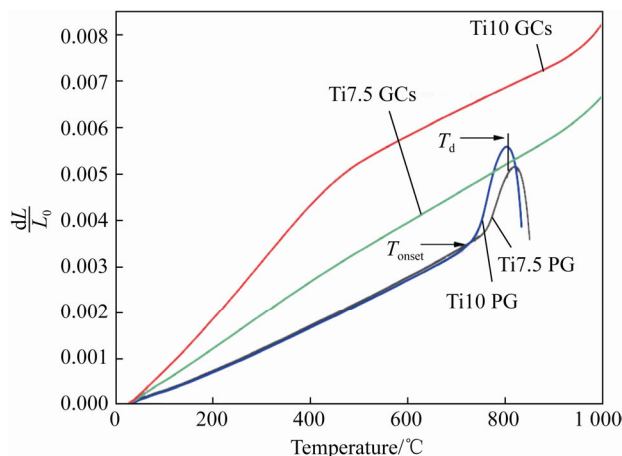
PG is parent glass.

图 5 含 0~10% TiO₂ 玻璃及微晶玻璃的密度和硬度

Fig. 5 Density and hardness values of glasses and glass-ceramics containing 0–10% TiO₂ heat treated at 800 °C for 10 h and 850–1 000 °C for 5 h

品 Ti0~样品 Ti5 超过 900 °C 晶化后开始出现破裂的现象, 当从不同表面生长的晶体相遇时, 由于其不同的热膨胀性能而发生破裂^[3, 10], 因此只对样品 Ti7.5 和样品 Ti10 进行硬度测试。样品 Ti7.5 和样品 Ti10 随着晶化温度的增加, 硬度也呈现增加的趋势, 这得益于微晶玻璃中结晶度的提高从而使致密度增加, 进而导致密度和硬度的增加。当晶化温度为 1 000 °C 时, 样品 Ti7.5 和样品 Ti10 微晶玻璃的硬度分别为 9.37 GPa 和 9.67 GPa。

选择了样品 Ti7.5 和样品 Ti10 在 800 °C/10 h+1 000 °C/5 h 热处理的微晶玻璃进行了热导率的测试, 这 2 个样品的热导率分别为 1.99 W/(m·K) 和 2.13 W/(m·K), 其热导率明显高于基础玻璃, 这是由于 μ -堇青石的析出有助于提升微晶玻璃的热导率。图 6 为样品 Ti7.5 和样品 Ti10 玻璃和微晶玻璃在升温速率为 5 °C/min 时的热膨胀曲线, 并标出了特征温度点, 由热膨胀曲线确定的玻璃化转变温度要略低于由 DSC 确定的玻璃化转变温度。低于 400 °C, 样品 Ti10 微晶玻璃热膨胀曲线同基础玻璃一样保持线性, 但在 500~700 °C 发生了非线性转变, 这可能是由于微晶玻璃中存在的石英固溶体晶相发生相转变引起的。样品 Ti7.5 和样品 Ti10 微晶玻璃的热膨胀系数明显高于 α -堇青石和先前研究的微晶玻璃的热膨胀系数^[31], 具体数值列在表 2 中, 这是由于微晶玻璃中主晶相为亚稳的 μ -堇青石, 相比 α -堇青石晶体热膨胀系数更大^[37]。



T_{onset} is initial expansion temperature; T_d is dilatometric softening temperature.

图 6 Ti7.5~Ti10 玻璃和在 800 °C/10 h+1 000 °C/5 h 热处理微晶玻璃的热膨胀曲线

Fig. 6 Dilatometric curves of Ti7.5–Ti10 glasses and glass-ceramics (GCs) heat treated at 800 °C for 10 h+1 000 °C for 5 h

表 2 样品 Ti7.5~样品 Ti10 基础玻璃和微晶玻璃的特征温度及热膨胀系数(α)

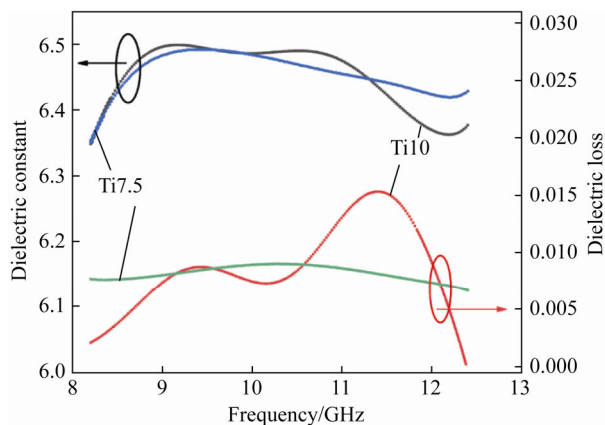
Table 2 Characterization temperatures and thermal expansion coefficients (α) of Ti7.5 and Ti10 glasses and glass-ceramics

Sample No.	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\alpha(20\sim 300^\circ\text{C}) \times 10^6/^\circ\text{C}^{-1}$	
			Parent glass	Glass-ceramic
Ti7.5	761.4	819.8	4.30	7.01
Ti10	741.4	803.2	4.11	11.19

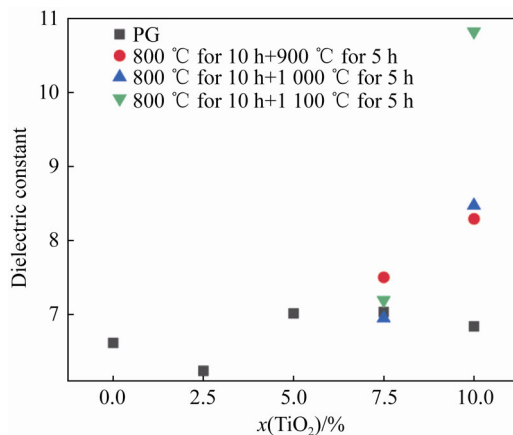
图 7a 为在 8.2~12.4 GHz 样品 Ti7.5 和 Ti10 在 800 °C/10 h+1000 °C/5 h 热处理的微晶玻璃的介电性能。样品 Ti7.5 和样品 Ti10 微晶玻璃的介电常数相差不大, 介于 6.3~6.5。同样因为样品 Ti7.5 和样品 Ti10 中 TiO_2 含量均较高, Ti^{4+} 比 Al^{3+} 和 Si^{4+} 具有更强的极化力, 很容易在平衡位置振动并产生偶极子^[38-40], 且易形成高介电常数晶相金红石, 因此, 介电常数高于先前研究的微晶玻璃样品^[31]。样品 Ti10 微晶玻璃的介电损耗在 8.2~12.4 GHz 有很大的波动, 但样品 Ti7.5 微晶玻璃的介电损耗保持平稳且低于 8×10^{-3} 。结合 XRD 结果, 样品 Ti7.5 和样品 Ti10 微晶玻璃晶相为 μ -堇青石、钛酸镁铝相和金红石, μ -堇青石这种低温非稳定的堇青石晶型和钛酸盐易引起介电损耗的增加。图 7b 和图 7c 为在 1 MHz 下基础玻璃和样品 Ti7.5~样品 Ti10 微晶玻璃的介电性能。由图 7b 和图 7c 可见, 析晶后样品 Ti7.5 和样品 Ti10 微晶玻璃的介电常数和损耗均明显增加, 其中样品 Ti10 在 800 °C/10 h+1 100 °C/5 h 热处理微晶玻璃的介电常数最高为 10.8。因为样品 Ti7.5 和样品 Ti10 中 TiO_2 含量均较高, 且易形成高介电常数晶相金红石。样品 Ti7.5 和样品 Ti10 在 800 °C/10 h+1 100 °C/5 h 热处理微晶玻璃的介电损耗也呈现数量级式的增加。结合 XRD 结果, 样品 Ti7.5 和样品 Ti10 微晶玻璃主晶相为 μ -堇青石和钛酸镁铝相, μ -堇青石和钛酸盐引起介电损耗的增加。

3 结论

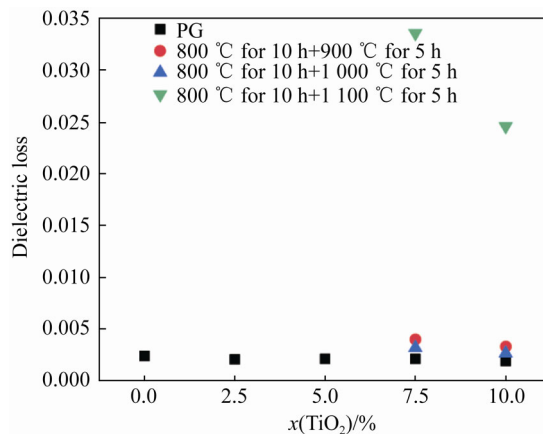
采用熔融法制备了含 0~10% TiO_2 的堇青石化学计量 MAS 玻璃, 系统研究了 TiO_2 含量对 MAS 系微晶玻璃析晶行为、显微结构和性能的影响。 TiO_2 可形成 $[\text{TiO}_4]$ 四面体进入硅酸盐网络结构中, 影响 MAS 微晶玻璃晶相析出过程并有效促进析晶。不含 TiO_2 的 MAS 玻璃在 950 °C 开始析晶, 且随晶化温度提高只有 α -堇青石析出; 当 TiO_2 含量 $\geq 2.5\%$ (摩



(a) Dielectric constant and dielectric loss of Ti10 and Ti7.5 heat treated at 800 °C for 10 h and 1 000 °C for 5 h at frequency ranges of 8.2~12.4 GHz



(b) Dielectric loss at 1 MHz



(c) Dielectric constant at 1 MHz

图 7 含 0~10% TiO_2 微晶玻璃的介电常数和介电损耗
Fig. 7 Dielectric constant and dielectric loss of glass-ceramics containing 0~10% TiO_2

尔分数)时, 玻璃中会在低温晶化时先形成 μ -堇青石, 然后在更高的晶化温度下转变为 α -堇青石。 TiO_2 含量 $\leq 5\%$ 的 MAS 微晶玻璃在高于 950 °C 晶化时, 容易发生变形破裂, 且只产生表面析晶; TiO_2 含量 $> 5\%$ 时玻璃能够完成均匀的整体析晶。 TiO_2 含量

为 7.5% 和 10.0% 的玻璃在 800 °C/10 h+1 000 °C/5 h 热处理后, 综合性能较好, 其密度分别为 2.87 g/cm³ 和 2.95 g/cm³; 硬度为 9.37 GPa 和 9.67 GPa; 热导率为 1.99 W/(m·K) 和 2.13 W/(m·K); 热膨胀系数为 α (20~300 °C) 为 $7.01 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 和 $11.09 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; 在 8.2~12.4 GHz, 介电常数为 6.3~6.5, 介电损耗在 10^{-2} ~ 10^{-3} 内波动; 在 1 MHz, 介电常数为 7.2 和 10.8, 介电损耗为 0.033 3 和 0.024 4。

参考文献:

- [1] LIN Q, SONG K, LIU B, et al. Vibrational spectroscopy and microwave dielectric properties of $\text{AY}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ (A=Sr, Ba) ceramics for 5G applications[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(1): 1171–1177.
- [2] TAN Z, SONG K, BAFROEI H B, et al. The effects of TiO_2 addition on microwave dielectric properties of $\text{Y}_3\text{MgAl}_3\text{SiO}_{12}$ ceramic for 5G application[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 15665–15669.
- [3] OHSATO H, VARGHESE J, KAN A, et al. Volume crystallization and microwave dielectric properties of indialite/cordierite glass by TiO_2 addition[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(2): 2735–2742.
- [4] REDA A E, ABD-EL-RAOOF F, AHMED S E, et al. Sintering and dielectric behavior for doped cordierite by $x\text{CuO}$ within $\text{MgO}_{(1-x)}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ceramics[J]. *Mater Chem Phys*, 2020, 243: 1–7.
- [5] AHMED S. Refractory oxide ceramics within the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system from recycled materials[D]. Cairo: Helwan University, 2005.
- [6] SERRY M, AWAAD M, EL-RAOOF F A. Magnesia-and alumina-based refractory ceramics within the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system[J]. *Ind Ceram*, 2011, 31(1): 43–52.
- [7] TERADA M, KAWAMURA K, KAGOMIYA I, et al. Effect of Ni substitution on the microwave dielectric properties of cordierite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(8/9): 3045–3048.
- [8] OHSATO H, KIM J-S, CHEON C-I, et al. Crystallization of indialite/cordierite glass ceramics for millimeter-wave dielectrics[J]. *Ceram Int*, 2015, 41: S588–S593.
- [9] OHSATO H, TERADA M, KAGOMIYA I, et al. Sintering conditions of cordierite for microwave/millimeterwave dielectrics[J]. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control*, 2008, 55(5): 1081–1085.
- [10] OHSATO H, VARGHESE J, VAHERA T, et al. Micro/millimeter-wave dielectric indialite/cordierite glass-ceramics applied as LTCC and direct casting substrates: Current Status and prospects[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2019, 56(6): 526–533.
- [11] OKAMURA T, KISHINO T. Dielectric properties of rare-earth-added cordierite at microwave and millimeter wave frequencies[J]. *Jpn J Appl Phys*, 1998, 37: 5364–5366.
- [12] 王慧娟, 李泊涛, 林慧兴, 等. TiO_2 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 系微晶玻璃相变和微波介电性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(4): 498–503.
WANG Huijuan, LI Baitao, LIN Huixing, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2015, 43(4): 498–503.
- [13] 于永生, 郝小非, 彭琪, 等. 珍珠岩制备单一 α -堇青石微晶玻璃及其性能[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(3): 770–777.
YU Yongsheng, HAO Xiaofei, PENG Qi, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2017, 36(3): 770–777.
- [14] 吴钟晴, 成茵, 周伟伟, 等. 镁铝硅系堇青石基微晶玻璃的制备及性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2014, 33(1): 191–196.
WU Zhongqing, CHENG Yin, ZHOU Weiwei, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2014, 33(1): 191–196.
- [15] WEAVER D T, VAN AKEN D C, SMITH J D. The role of TiO_2 and composition in the devitrification of near-stoichiometric cordierite[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(1): 51–59.
- [16] HEIDE K, VÖLKESCH G, HANAY C. The influence of minor components on the structural reorganization in glassforming materials[J]. *J Therm Anal*, 1993, 40(1): 171–180.
- [17] ZANOTTO E D. Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses[J]. *Non-Cryst Solids*, 1991, 129(1–3): 183–190.
- [18] GUTZOW I, SCHMELZER J. *The Vitreous State*[M]. Springer, 1995.
- [19] WISNIEWSKI W, BAPTISTA C A, MÜLLER M, et al. Surface crystallization of cordierite from glass studied by high-temperature X-ray diffraction and electron backscatter diffraction (EBSD)[J]. *Cryst Growth Des*, 2011, 11(10): 4660–4666.
- [20] SONG L, WU J, LI Z, et al. Crystallization mechanisms and properties of α -cordierite glass-ceramics from $\text{K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2015, 419: 16–26.
- [21] 罗薇, 包镇红, 江伟辉, 等. SiO_2/MgO 摩尔比对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃析晶和晶相转变的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(5): 713–718.
LUO Wei, BAO Zhenjiang, JIANG Weihui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(5): 713–718.
- [22] 包镇红, 罗薇, 江伟辉, 等. 组成对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统分相析晶的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(2): 490–495.
BAO Zhenjiang, LUO Wei, JIANG Weihui, et al. *Bull Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2018, 37(2): 490–495.
- [23] 杨崔月, 赵彦钊, 贺云鹏, 等. 晶化处理对堇青石微晶玻璃晶相及其性能影响的研究[J]. *中国陶瓷*, 2020, 56(8): 33–38.
YANG Cuiyue, ZHAO Yanzhao, HE Yunpeng, et al. *Chin Ceram (in Chinese)*, 2020, 56(8): 33–38.
- [24] 吴建锋, 张亚涛, 徐晓虹, 等. TiO_2 对堇青石微晶玻璃结构及性能的影响[J]. *武汉理工大学学报*, 2006, 28(6): 10–13.
WU Jianfeng, ZHANG Yatao, XU Xiaohong, et al. *J Wuhan Univ Technol (in Chinese)*, 2006, 28(6): 10–13.
- [25] ZANDONA A, RÜDINGER B, HOCHREIN O, et al. Crystallization and Si/Al ordering in cordierite glass-ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2018, 498: 160–166.
- [26] ZANDONA A, RÜDINGER B, HOCHREIN O, et al. Chemical gradients at the surface of TiO_2 -doped cordierite glass-ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 547: 1–8.
- [27] HITOSHI O, KIM J, CHEON C, et al. Millimeter-wave dielectrics of indialite/cordierite glass ceramics: Estimating Si/Al ordering by volume and covalency of Si/Al octahedron[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2013, 121(1416): 649–654.
- [28] 陈益坤, 罗澜, 陈玮, 等. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ 微晶玻璃的相转变[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(7): 707–710, 720.
CHEN Yikun, LUO Lan, CHEN Wei, et al. *J Chin Ceram Soc (in Chinese)*, 2003, 31(7): 707–710, 720.
- [29] 王乃刚, 罗澜, 陈玮, 等. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ 系统微晶玻璃的析晶过程与微波介电性能[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(3): 547–552.
WANG Naigang, LUO Lan, CHEN Wei, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2003, 18(3): 547–552.
- [30] 董继鹏, 陈玮, 罗澜. Cr_2O_3 的添加对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 系统微晶玻璃析晶行为的影响[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(5): 1060–1066.
DONG Jipeng, CHEN Wei, LUO Lan. *J Inorg Mater (in Chinese)*,

- 2006, 21(5): 1060–1066.
- [31] YU W, CAO S, WANG J, et al. Crystallization mechanisms of cordierite glass–ceramics with “surface-center” crystallization behavior[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(13): 6708–6721.
- [32] GOLUBKOV V V, DYMSHITS O S, PETROV V I, et al. Small-angle X-ray scattering and low-frequency Raman scattering study of liquid phase separation and crystallization in titania-containing glasses of the $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2005, 351(8/9): 711–721.
- [33] CHUVAEVAA T I, DYMSHITS O S, PETROV V I, et al. Low-frequency Raman scattering of magnesium aluminosilicate glasses and glass–ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids* 2001, 282(2/3): 306–316.
- [34] ALEKSEEVA I, DYMSHITS O, ERMAKOV V, et al. Raman spectroscopy quantifying the composition of stuffed β -quartz derivative phases in lithium aluminosilicate glass–ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2008, 354(45/46): 4932–4939.
- [35] MCMILLAN P, PIRIOU B, NAVROTSKY A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, and silica-potassium aluminate[J]. *Geochimi Cosmochim Ac*, 1982, 46(11): 2021–2037.
- [36] YADAV A K, SINGH P. A review of the structures of oxide glasses by Raman spectroscopy[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(83): 67583–67609.
- [37] 骆杰耀, 周雪琴, 李家治. 堇青石基微晶玻璃的热膨胀行为[J]. *硅酸盐学报*, 1979, 7(3): 232–237, 293.
- LUO Jieyao, ZHOU Xueqin, LI Jiazhi. *J Chin Ceram Soc*, 1979, 7(3): 232–237, 293.
- [38] WU S, SONG K, LIU P, et al. Effect of TiO_2 -doping on the structure and microwave dielectric properties of cordierite ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(6): 1842–1847.
- [39] SHANNON R D. Dielectric polarizabilities of ions in oxides and fluorides[J]. *J Appl Phys*, 1993, 73(1): 348–366.
- [40] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallogr A*, 1976, 32(5): 751–767.